

溶融塩

1965. 2 Vol. 8 No. 1

溶融塩委員会



の S S A 磁 器



SSA アルミナ磁器

SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器ジンテルコルンドを目標として、当社で研究、製造した特殊磁器であり、高純度な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微結晶を主体に高温焼結した緻密なコランダム結晶質であります。アルミナ磁器の特性である、高温耐熱性・化学的抵抗性・機械的強度・耐磨耗性等の諸性質を利用して各種用途に応じ、H・G・Sの三種類の素地に区分して製作を致しております。



SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。

SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。

SSA-S 完全なコランダム結晶を呈し化学的抵抗性がSSA-Hより優秀である。

特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	-	2000
機 械 的 強 度 kg/cm^2	7000	7000	-
熱 膨 胀 係 数 (20-1000°C)	7.8×10^{-6}	-	8.1×10^{-6}
硬 度	-	モース9	-
用 途	金属熔解冶金研究用坩埚 アルカリ熔融用坩埚 硝子研究用坩埚 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・その他	乳鉢・ポットミル及ボーラー・人糞用糞道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩埚・ポート アルカリ熔融用坩埚
摘 要	1600°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい	特に耐磨耗に優れてい る。	耐酸・耐アルカリ性が H素地より優秀である

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

	塩 酸 35%	硫 酸 96%	硝 酸 63%	苛 性 ソーダー 20%	クローム酸 ソーダー 20%
減 量 率 %	0.03	0.02	0.04	0.10	0.04

上記試験は、SSA-H 素地を (20-40mesh/inch) の粉末となし温度50°Cで50時間浸漬した時の減量率であります。

日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 (23) 1414

第28回 溶融塩委員会

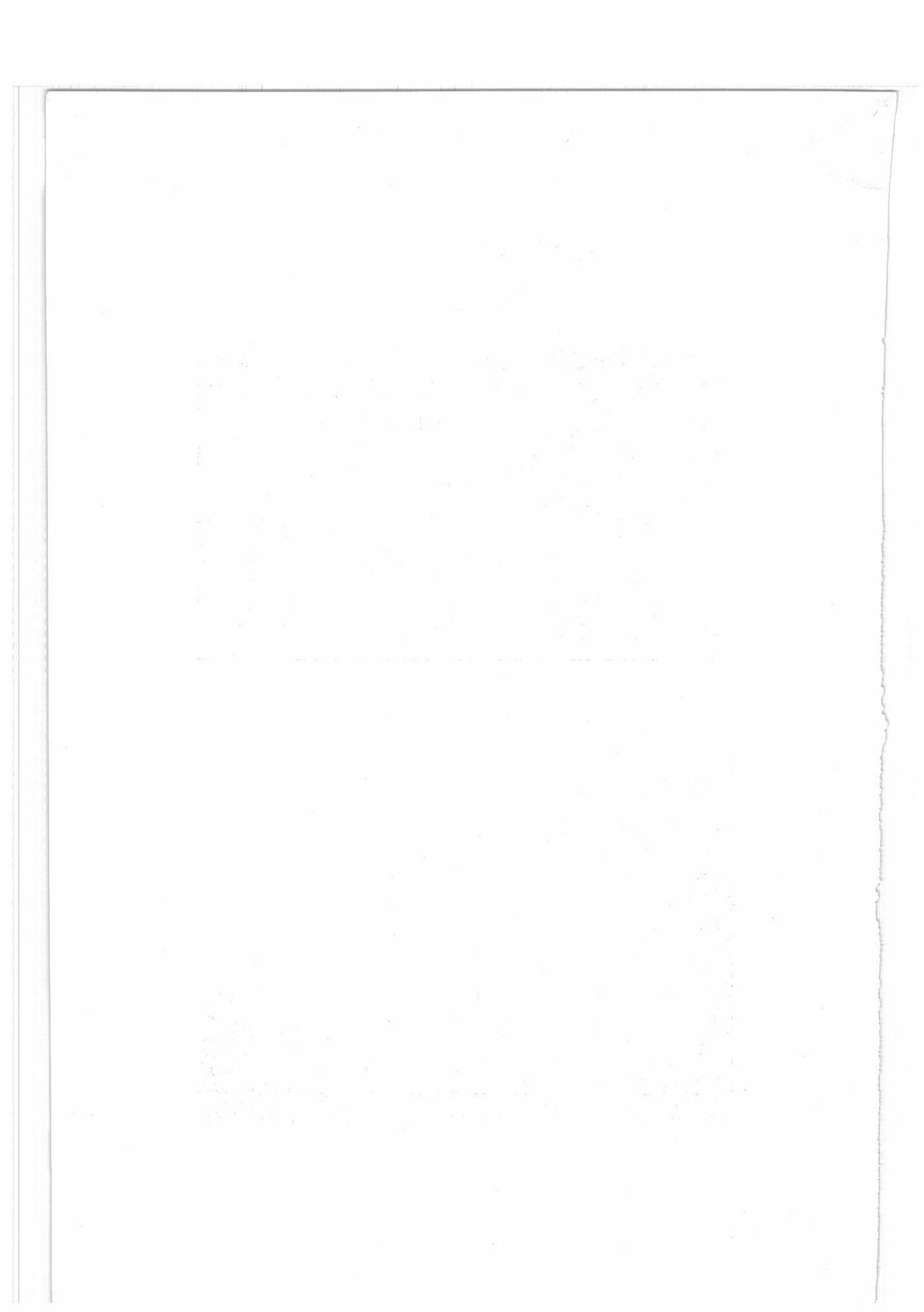
(昭和39年11月20日、21日)



(於 富士製鉄株 広畠製鉄所)



(会 場 風 景)



目 次

○ Chemical Abstract 1964年 Vol.61 №1~7	
までの抄録	5
○ 研究報告，特別講演，講義	65
○ 文献紹介	151
○ 溶融塩委員会記	189



第29回 溶融塩委員会プログラム

[期日] 昭和40年2月12日(金), 13日(土)

[会場] 大阪大学工学部 大会議室 (Tel 351-6351)

2月12日(金) 午前 実行抄録合同委員会

午後 研究発表討論会

2月13日(土) 午前 研究発表討論会

午後 工場見学

[申込〆切日] 昭和40年2月6日

[参加費] 業界 1,500円 学界 800円

2月12日(金)

於：阪大工 大会議室

実行、抄録合同委員会

午前 10時～12時 於：阪大工 中会議室

総会

13:00～13:10 於：阪大工 大会議室

研究発表討論会

13:10～13:40 溶融金属と溶融スラグ間の界面張力の測定

阪大工 足立 彰, 荻野和己, 末瀬哲郎

13:50～14:20 溶融塩の粘性に関する研究

京大工 西原清廉, 松村嘉高

14:30～15:00 溶融塩電解に於ける過電圧測定Ⅱ

名大工 桐原朝夫, 坂倉富良

講義

15:10～16:10 還元反応(非鉄金属酸化物)の速度論的取扱について

京大工 森山徐一郎, 山口昭雄

特別講演

16:20～17:20 ロンドンのCITCEその他に出席して

京大教授 吉沢四郎

懇親会

17:40～19:00

2月13日(土)

研究発表討論会

10:00~10:50 溶融塩化ランタンの分解電圧

(その1) 理論分解電圧の熱力学的計算

(その2) 2極法による分解電圧の測定

阪大工 石野俊夫，塩川二朗

特別講演

11:00~12:00 MHD (magnetogasdynamical engine) の話

阪大教授 石谷清幹

昼 食

12:00~13:00

工 場 見 学

13:00~16:00 三菱金属鉱業株式会社大阪製煉所

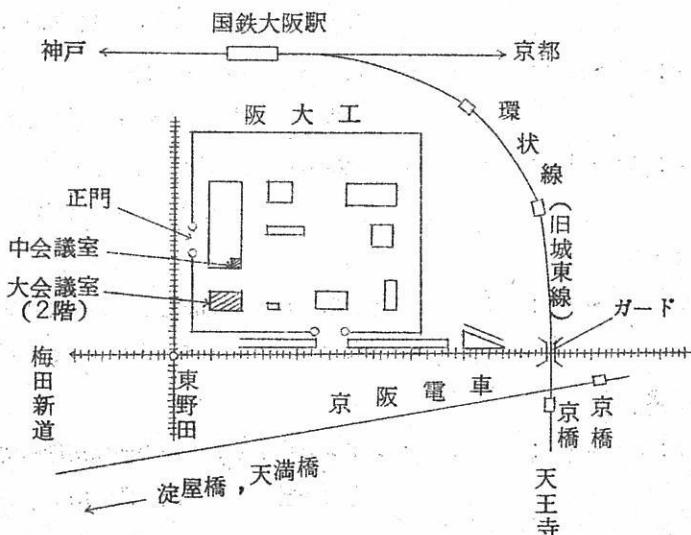
〔送金方法〕 三和銀行・網島支店 普通預金帖 № 1172

溶融塩委員会 塩川二朗

(大阪市都島区東野田町九丁目)

大阪大学工学部応用化学教室内

電気化学協会 溶融塩委員会



Chemical Abstract 1964年 Vol. 61

No. 1~7までの抄録

抄 錄 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	7
2. アルミニウム	25
3. アルカリ, アルカリ土類	30
4. Be, Ti, Zr, Hf	36
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	39
6. RE, Th, U	43
7. ハロゲン	51
8. 耐火物, 硝子, Slag	51
9. その他	59

A : 研究抄録

B : 特許抄録

[注]

本抄録は Chemical Abstract の次の分類項目から溶融塩に関係ある項目を約 30 項 1 号の割で選出し, 要訳したものである。

3. General Physical Chemistry.
4. Surface Chemistry and Colloids.
6. Phase Equilibriums, Chemical Equilibriums and Solutions.
7. Thermoynamics, Thermochemistry, and Thermal Properties.
8. Crystallization and Crystal Structure.
9. Electric and Magnetic Phenomena.
10. Spectra and Some Other Optical Properties.
11. Radiation Chemistry and Photochemistry.
13. Nuclear Technology.
14. Inorganic Chemicals and Reactions.
15. Electrochemistry.
16. Apparatus, Plant Equipment, and Unit Operations and Processes.
17. Industrial Inorganic Chemicals.
18. Extractive Metallurgy.
20. Nonferrous Metals and alloys.
21. Ceramics.
25. Mineralogical and Geological Chemistry.

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス=特性及用途

特性;

- 1 溶融点 1750°C
- 2 耐酸性最も優秀、温度に関係なく耐える
- 3 紫外線透過大、赤外線透過良好

用途;

熱天秤用スプリング、光学用角槽、プリズム、レンズ、窓用板
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投射ヒーター
透明石英タンクステン電球、電気絶縁体、合成塩酸装置
石英ウール、理化学実験器具各種

テレックス(超硬質ガラス)普通ガラス及石英ガラス加工一式
チタン磁器特性及用途

特性;

- 1 衝撃強度 $8.8 \text{ cm}^{\frac{kg}{cm^2}}$
- 2 膨張係数 6.60×10^{-5} (室温800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途;

小型電気用炉体、熱板、発熱用ボビン、ルツボ針金用糸道
ガイドローラー、ノッズル、紡績用糸道絶縁用碍子
高周波絶縁物、耐酸アルカリ容器

天然マイカ (印度産)

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塙小路石井町壱番地

電話 下(37) 1119番

1. 理論，物性，測定法

A

溶融に関する研究。古典的概念に対する批判。新理論についての記述

(C.A. 49 b)

Georges petit; J.Chim.Phys. 61(3), 429-50 (1964)

引用文献 53 を含む総説。

V_2O_5 -BaO および V_2O_5 -MgO 系における液-固平衡

(C.A. 75 g)

Robert Kohlmüller 外 1 名; Bull.Soc.Chim.France 1964 (3),
642-5

V_2O_5 -BaO および V_2O_5 -MgO 系の液-固平衡状態図から相合融点
(congruent m.p.) を有するバナデート ($V_2O_5 \cdot BaO$) と 3 種の非相合バ
ナデート ($V_2O_5 \cdot 2 BaO$, $V_2O_5 \cdot MgO$ および $V_2O_5 \cdot 2 MgO$) の存在する。
これ以外にもなおアルカリ酸化物の含有量の多い 2 種のバナデートが存在する。

X線回折スペクトルから $V_2O_5 \cdot 2 BaO$ なる組成のバナデートには 2 種の結晶形
が存在すると云う根拠があたえられる。

$CsNO_3$ 融液中および $CsNO_3$ または $LiNO_3$ と KNO_3 の溶融混合物中に
おける Ag(I) と 塩化物との会合 (C.A. 87 d)

C.Thomas 外 1 名; J.Phys.Chem. 68(4), 957~9 (1964)

起電力測定から Ag(I) と Cl^- との会合恒数 K (moles/mole solvent)
は溶媒 I ($100\% CsNO_3$) において 713° で 506 ± 20 であり, 溶媒 II ($33CsNO_3$
 $+ 67\text{mole\% }KNO_3$) において 658° で 530 ± 10 であり, 溶媒 III ($33LiNO_3$
 $+ 67\text{mole\% }KNO_3$) において 664° で 380 ± 25 であることが示される。

溶融塩の構造に関する回折法に基く研究 (C.A. 87 f)

H.A.Levy 外1名; Molten Salt Chem. 1964, 109~25

引用文献 13

純粹溶融塩の平衡理論 (C.A. 87 f)

Frank H.Stillinger; Molten Salt Chem. 1964, 1~108

引用文献 72

溶融塩融液の熱力学的性質 (C.A. 87 f)

Milton Blander; Molten Salt Chem. 1964, 127~237

C.A. 59, 75 g 参照 引用文献 133

溶融塩の電子吸収スペクトル (C.A. 87 g)

G.Pedro Smith; Molten Salt Chem. 1964, 427~505

C.A. 59, 12315 b 参照 引用文献 160

溶融塩の相図 (C.A. 87 g.)

John E.Ricci; Molten Salt Chem. 1964, 239~365

引用文献 317

溶融塩と金属との混合物 (C.A. 87 g.)

M.A.Bredig; Molten Salt Chem. 1964, 367~425

引用文献 129

溶融塩の振動スペクトル (C.A. 87 g.)

David W.James; Molten Salt Chem. 1964, 507~533

C.A. 59, 12308 a 参照 引用文献 61

溶融塩の輸送的性質 (Transport Properties) (C.A. 87 g.)

A.Klemm; Molten Salt Chem. 1964, 535~606

引用文献 多数

溶融塩の電気分析化学

(C.A. 88 a)

C.H.Liu 外2名; Molten Salt Chem. 1964, 681~733

引用文献211

Bi 融液-溶融塩系における二三の元素の挙動。

I. Bi 融液と LiCl-KCl 共融混合物融液との間における二三の元素の分布について (C.A. 88 a)

Shigeru Yamagishi 外1名; Nippon Genshiryoku Gakkaishi 5 (March), 210-18 (1963)

Bi 融液と溶融 LiCl-KCl 共融物との間における各種金属-Mg, Sr, Sc, La, Gd, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Fe, Co, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Te および Po の分布を 550°, アルゴン雰囲気中で調べた。

純 Bi の 20 g に 上記金属元素の痕跡を含む溶融塩 20 g を加えた。塩を Bi を 4 時間, 1 日, 2 日および 4 日間 550° で接触させた後, 各層から約 1 g の試料を採取し, 分配係数を計算した。

溶融塩電気伝導度の直流による測定: 硝酸塩融液 (C.A. 88 d)

Lowell A.King 外1名; J.Electrochem.Soc. 111(6), 712-16 (1964)

溶融塩の比電気伝導度の測定に対する直流法の実用性が論証された。導電用セルの設計が簡単でありまた回路も簡単なので交流を用いて行なわれる測定操作に伴なわれる幾多の問題点を最小にすることができる。

溶融塩を含む相平衡関係における熱力学的計算

III 重合イオンへの応用

(C.A. 88 h)

R.S.Bradley; Am.J.Sci. 262, 541-4 (1964)

CA 58, 978 a 参照。ポリアニオンは溶融塩系の融点をほとんど低下させない。

Diopside- α -CaSiO₃ はほとんど完全な溶液を形成する。

融解熱は α -CaSiO₃ と diopside についてそれぞれ 14 および 22 Kcal/mole である。 α -CaSiO₃ と CaF₂ からは不完全塩溶液が形成される。

溶融塩電解における陽極効果

(C.A. 310 a)

Conrad Krohn ; Tidsskr.Kjemi, Bergvesen Met. 21, 62-8 (1961)

多数のハライド融液 (KF, KCl, KBr, KI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, LiF, LiCl, LiBr, LiI, CsF, CsCl, CsBr, CaCl₂, SrCl₂, BaF₂, BaCl₂, BaBr₂, PbCl₂, PbBr₂, KHF) における陽極効果を調べた。またグラファイトおよびシリコンカーバイト陽極についての限界電流密度を求めた。

金属および合金融液の高温度における比容：ⅠおよびⅡ (C.A. 395 h)

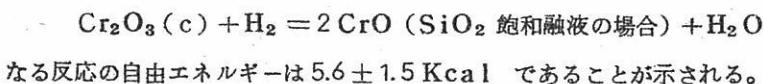
L.D.Lucas : Mem.Sc.Rev.Met. 61, 1-24 および 97-116 (1964)

アルゴンガスを用い、最大泡圧を測定すると云う方法により、高温度における金属融液の密度を計算した。測定装置に用いた炉および圧力計の部分ならびにその操作法について述べる。融点における各種金属の密度は次のようにある。Ag : 9.33, Cu : 8.03, Zn : 6.57, Sn : 6.978, Si : 2.52, Ge : 5.49, Sb : 6.465, Bi : 10.06, Te : 5.797, Fe : 7.01, CO : 7.657, Ni : 7.72, Pb : 10.49 および Pt : 18.90。

低酸素圧雰囲気における Cr₂O₃ - SiO₂ 系 (C.A. 411 h)

G.W.Healy 外1名; Trans.AIME 230 (3), 420-5 (1964)

Cr-Si-O 系において 1450° 以上で溶融珪酸塩が存在する。SiO₂ が存在する場合、1700° では Cr₂O₃ から容易に酸素の一原子が放出され、珪酸塩融液を生ずる。この温度で水蒸気と水素の比率を測定することにより



第4族および第5族の元素の炭化物の高温熱膨脹 (C.A. 417 d)

C.R.Houska ; NASA (Nat'l.Aeron.Space Admin.), Doc. N 64-14017 7 pp. (1963)

X線的方法により 2000° 以上の温度で HfC, NbC および TaC の熱膨脹を測定

した。HfC, NbCおよびTaCについて平均線膨張係数はそれぞれ

$$6.38 \times 10^{-6} + 38 \times 10^{-10} (T - 25)$$

$$6.35 \times 10^{-6} + 5.2 \times 10^{-10} (T - 25)$$

および $6.00 \times 10^{-6} + 5.6 \times 10^{-10} (T - 25)$ である。

X線による液体構造の研究

(C.A. 1291)

Hubert Curien; J.Chim.Phys. 61 (1-2), 92-6 (1964)

X-線回析法により液体構造を研究する各種の方法を総説した。X線回析の最も大きな価値は構造のモデルの妥当性を検討することにある。低角度による回析が最もすぐれた方法である。

塩類の融点と沸点

(C.A. 1295)

O.K.Sokolov.; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met.i Gorn.Delo
1964 (2), 58-62

塩類の融点と沸点はいずれも融解あるいは沸騰の際にイオンの配位間の距離が増大することに関係する。

硫酸-, セレン酸-, テルル酸- 塩の結晶格子エネルギー

(C.A. 1332)

N.M.Selivanova 外1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,
Khim.i Khim.Tekhnol 6 (6), 891-5 (1963)

Li, Na, K, Pb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg⁺,
Hg⁺⁺, Pb, Mn, Fe⁺⁺, Co, Ni, Cu⁺, Cu⁺⁺, Ag および Tl の硫酸-, セ
レン酸-, テルル酸-の塩類および Na2TeO4 の塩の結晶格子エネルギーを 1~6
の各種の方法で計算した。その計算値を比較検討して適當と思われる数値を撰択した。
この計算方法には結晶の形成熱による推定, Yatsimirskii および Kapustinskii (CA 51 1685 c) あるいは Karape'tyants (CA 53, 17625 g)
の式による結晶構造のデータ, あるいは結晶化学の電気的陰性度から計算する方法な
どが採用されている。参考文献 30

溶融および結晶過程の研究用顕微鏡測定法 (C.A. 1335)

R.Mitsche 外3名; Intern.Giesserei-Kongr.Kongr.Vortr.

28, Vienna 1961, 183-9.

高温顕微鏡について述べている。試料は 1800° まで微小加熱炉中で、真空あるいはガス圧をかけて加熱できる。球状の黒鉛の形成について研究した。

エレクトロデイクス (Electrodics) (C.A. 1346)

J.O'M. Bockris 外1名; Record Chem.Progr. 25(1), 31-53 (1964)

エレクトロデイクスとは溶液と接した状態で電子の導体の表面で起る反応の研究である。エレクトロデイクスの利用範囲は広い。エレクトロニクスの知識と同様に、抽出冶金学や海水からの有価物質の抽出などの分野で有用な知識を与えるものである。エレクトロデイクスは安定な表面を維持する点において生物学的機構に対するモデルの基礎である。また表面の安定性を管理するための基礎的指針を与えるものであり、したがつて材料に関する安定性を論ずることにもなる。また有機合成の有用な方法となるような問題も提起する。化学反応から電力を直接取出すユニークな方法をも提起するものである。

融解塩の熱力学に関する問題

(C.A. 2506 a)

Andrzej Block-Bolten; Freiberger Forschungsh. B 12, 221-2 (1960)

ガス相と融解塩相との間での反応 $\text{Cl}^- + \text{HBr}^- + \text{HCl}$ について実験的に調査された。

融解塩相には K, Na, Li, Mg, Ca の塩化物、臭化物が使用され、ガス相 ($\text{HCl}-\text{HBr}$ 混合気体)との間に平衡を達せしむる。その結果、融解塩中の陽イオンが上記反応に強く影響を及ぼし、系の静電気的エネルギーは陰陽イオン間に逆比例する。

融解塩・固体塩中の輸送過程に対する活性化エネルギーの概念

(C.A. 2509 b)

A.Luden : Z.Naturforsch. 19a, 400 (1964) (in English)

電気伝導度、自己拡散や粘度についての実験結果はしばしば次式で表わされる

$$A = A_0 \exp \left(-\frac{B}{T} \right)$$

ここでBは輸送過程の活性化エネルギーに比例するものである。

もしも塩がその1つに2価イオンから構成されている場合にはその活性化エネルギーは必ずしもRB (Rは気体定数) であるとは限らない。

MC₁-CrCl₃系 (M=アルカリ金属) 中での錯形成 (C.A. 2533 a)

I.V.Vasil'kova外2名 : Zh.Naorgan.Khim. 9, 900~4 (1964)

MC₁-CrCl₃系についてそれらの共融混合物について調べられ、その結果より M₃CrCl₆なる化合物の存在が明らかとなつた。これらの系は、丁度 TiCl₃, TiBr₃, VCl₃等の系の場合と類似しており、これらの化合物の熱安定性は次の順序に減少する。



M₃CrCl₆では次の順序に増加する。 Rb, Cs > K > Na > Li

ケイ酸塩融体中に分散する微細結晶の生成に関する理論

(C.A. 2547 b)

A.I.Augustinik : Epitoanyag 13, 54 (1961)

ケイ酸塩融体の結晶化の過程に形成される一次生成物は3つの化学量論的な化合物に分けられる。

これらの間には界面は存在せず、従つて相としての存在は考えられない。著者はこれらを "P growps" と呼んだ。この化学的成分は反応の最終生成物に依存している。

"P growps" の生成は赤外線分光法により測定した。

結晶-融体界面のアンチピリンの界面エネルギーの測定

(C.A. 2551 f)

A.S.Mikulich; Kristallizatsiya Zhidkosti, Sb.Statei
No.2, 7-17 (1963)

アンチピリンの結晶-融体界面の界面エネルギー (σ_{S1}) が次式より求められた。

$$\sigma_S = \sigma_{S1} + \sigma_1 \cos \theta$$

ここで σ_S , S_1 は固, 液相の表面エネルギーであり, θ は単結晶の表面と融体の滴との境界に生ずる角度である。その結果求められた値 $\sigma_{S1} = 9.6 \text{ ergs/cm}^2$ は他の実験値 8.89 ergs/cm^2 とよい一致を示した。

錯体の生成定数の決定

(C.A. 2690 f)

Sture Fronaeus; Tech.Inorg.Chem. 1, 1~36 (1963)

文献 84 を含む総説。

溶融塩技術

(C.A. 2690 f)

J.D.Corbett 他1名; Tech.Inorg.Chem. 1, 103~56 (1963)

文献 216 を含む総説。

Li, Na, K-フッ化物混合融体中でのNiのボルタンメトリー

(C.A. 2723 b)

D.L.Manning; J.Electroanal Chem., 7, 302-6 (1964)

融解 LiF-NaF-KF 中の Ni についてオシロポーラログラフ法やアノディックボルタンメトリー法行なつた。

その結果 1 p.p.m. の Ni は検出可能であり, Ni(11) → Ni(0) に対する半波電位は約 -0.2 V (us. 偽白金照合電極) であつた。

その 500°C での拡散係数は $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s ec.}$

濃淡電池の起電力測定法による融解塩溶液の熱力学的研究。

PbCl₂-KCl 系

(C.A. 2726 b)

Janusz Terpilowski, 他1名; Roczniki Chem. 38, 97~103 (1964)

アルゴン雰囲気中で液体 Pb , $PbCl_2$, KCl 系につき, $PbCl_2$ の 15 点の濃度につき, その起電力を測定した。測定温度は 510~620 であつた。
その結果 $PbCl_2$ は会合して $(PbCl_2)_x$ を作り, KCl の添加によつて分解し $[PbCl_4]^{-2}$ が形成されると考えられた。

電気二重層容量の測定による二成分系塩の研究 (C.A. 2726 e)

E.A.Ukrhe, 他 1 名; Zh.Neorgan.Khim. 9, 944-8 (1964)

鉛電極の電気二重層容量が 820° に於いて, $KCl-NaCl$, $KCl-MgCl_2$, $NaCl-MgCl_2$ 等の電解質の成分の関数として求められた。電位 (φ) に対する容量 (c) は極小値 (C_{min}) を示し, $KCl-NaCl$ 系では C_{min} は $NaCl$ 成分の増加に伴ない増大する。その他の系についても検討されている。

高温 (500) 高圧 (20 kg/cm^2) 下での液体の粘度測定用装置

(C.A. 2738 c)

R.Bessouat 他 1 名; J.Phys.(Paris), Suppl. 25, 23A~30A (1964)

記述された装置は落下円筒型粘度計 (Falling cylinder viscometer) の原理に基づいたものである。

原子炉の冷却剤であるポリエチレンを用いて測定が行なわれた。

ナトリウム-カリウム熱交換流体の粘度 (C.A. 2740 f)

V.B.Zenkevich, 他 1 名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Energ. 6, 91~7 (1963)

(CA. 55, 25202 i) と同様な方法を, 純粋な Na と K の混合液体の粘性と温度との関係の調査に適用した。

測定温度範囲は 100~700°。この方法により, 任意の割合の Na-K 混合液体の粘度が与えられた数値と, 温度, 密度, 粘度, 組成等との関係式から計算できる。

液体金属への表面活性の添加

(C.A. 2787 e)

V.I.Nizhenko 他 1 名; Poroshkovaya Met., Akad Nauk Ukr.

SSR. 4, 11~8 (1964)

液体金属への表面活性剤の添加について、融体中の粒子間の附着エネルギーにより説明がなされた。

附着エネルギー (energy of cohesion) が大きければ大きい程、融体中から表面への粒子の移動に要する仕事量も大きくなり自由表面エネルギーも増加する。これらの仮定を証明するために約 100 種の金属系について実験が行なわれた。

BaO-SiO₂-Al₂O₃ 系融体の粘度

(C.A. 3712 a)

E.V.Glik 他 2 名; Tr.Leningr.Politekhn.Inst.No.225,
136~42 (1964)

45~75% BaO, 25~50% SiO₂, 0~25% Al₂O₃ を電磁振動動粘度計で測定し、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系と比較した。 (*)

溶融酸化物系の構造変化、酸化鉛-酸化ゲルマニウム系 (C.A. 3712 g)

E.F.Riebling; Inorg.Chem. 3 (7), 958~62 (1964)

PbO から 65 mole % PbO のゲルマン酸鉛までの組成について粘度、密度を 1000~1500°C で測定した。GeO₂ の network に 2 個の Pb が如何に影響するかを考察した。 (*)

AgCl+KCl 混合溶融塩の蒸気圧と活量

(C.A. 3714 b)

I.G.Murgulescu 他 1 名; Rev.Chim., Acad.Rep.Populaire Roumanie 7 (2), 1103~7 (1962)

AgCl+KCl 中の KCl の活量を蒸気圧測定から求めた。1200°C の測定で理想溶液にくらべて負にかたより、500~600° の起電力からの活量の測定値を 1200° に外挿したものとよく一致している。 (*)

溶融塩電解の結晶化過電圧

(C.A. 3926 d)

A.N.Baraboshkin 他 2 名; Dokl.Akad.SSSR 155 (4),
880-2 (1964)

$\eta = a + b \log i$ で表わされ、硝酸塩から Pt 上に Ag を電着する場合、

$a = 100 \sim 40 \text{ mV}$, $b = 25 \sim 30 \text{ mV}$. Pt を陽分極して厚い酸化被膜を生成させ
ておき、その上に電着させると過電圧は大きい。(*)

AlCl₃, NaCl, KCl 共晶溶融塩中のポーラログラフィ

(C.A. 3928 a)

Rene Martin de Fremont 他2名; Bull. Soc. Chim. France

1964 (4), 706~12

Hg 滴下電極を用いて Hg₂²⁺, Ag⁺, Cu⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺,
Cr²⁺, Fe³⁺ を研究した。(*)

酸化物溶融物の表面層の構造 (C.A. 4990 h)

V.G.Korpachev 外2名; Poverkhn. Yavleniya v Rasplavakh
i Prosesakh Poroshkovoi Met. Akad. Nauk Ukr. SSR,
Inst. Metallokeram. i Spets. Splavov 1963, 356~63.

それぞれ次の組成からなっている標準溶融塩の表面電位を 1350°で測定した。

25% Na₂O + 75% SiO₂, 20% K₂O + 80% SiO₂, 20% Cs₂O + 80% SiO₂
など。

溶融ケイ酸塩中のカリウムイオンの自己拡散係数の測定

(C.A. 5010 g)

V.I.Malkin 外1名; Fiz-Khim. Osnovy Proizv. Stali, Akad.
Nauk SSSR, Inst. Met., Tr. 6-Oi [Shestoi] Konf., Moscow
1961, 154~7 (Pub. 1964)

⁴²K を用いて、溶融状態の K₂O · 2SiO₂, K₂O · Li₂O · 4SiO₂, K₂O ·
Na₂O · 4SiO₂, K₂O · MgO · 4SiO₂, K₂O · CaO · 4SiO₂, K₂O ·
SrO · 4SiO₂, および K₂O · BaO · 4SiO₂ 中での自己拡散係数を測定した。

溶融塩導電率の直流測定 II. KCl-LiCl (C.A. 5015 c)

F.R.Duke 外1名; J. Electrochem. Soc. 111(6), 717~19
(1964)

溶融KCl-LiCl系の導電率を直流測定によつて行なつた。純粋塩およびそれらの5種類の混合物の比導電率を温度変化に対して測定した。KClの測定値は他の研究者のそれとよく一致した。乾燥したLiClに水を加えると比導電率は低下した。

溶融塩における複分解と自由エネルギー変化 (C.A. 5189 a)

E.K.Akopov.; Dokl.Akad.Nauk SSSR 156 (3), 598-600
(1964)

即存の文献値を用いて42組の溶融塩の反応における自由エネルギー変化の計算を行なつた。例えば $2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons{837\text{K}} 2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Fritted SnO_2 電極による溶融水晶石中の酸化物の熱力学的および電気化学的性質 (C.A. 5201 f)

Maurice Rolin 外1名; Bull.Soc.Chim.France 1964 (4), 790-4

I. 電極の製法と性質。チツ素雰囲気中でタンゲステンの補助電極を用いて測定した。

II. 溶解酸化物の電位測定による活量の測定。

1298 °K でAlの存在する場合と存在しない場合についてタンゲステン補助電極と SnO_2 電極を用いて電位曲線を溶解酸化物の関数として求めた。

溶融塩のポーラログラフ

V. 蒼鉛滴下電極によるポーラログラフ (C.A. 5203 a)

I.I.Naryshkin 外1名; Zh.Prikl.Khim.37 (5), 1130-2 (1964)
Zn およびPbの塩化物のポーラログラフをZn電極の代りにBiを用いて研究した。支持浴として $\text{LiCl} + \text{KCl}$ を用い450°Cで行なつた。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素の自己拡散 (C.A. 6449 h)

P.J.Koros 外1名; Fiz-Khim.Osnovy Proizv.Stali Akad.Nauk.SSSR, Inst.Met.Tr.b-oi [Shestoi] Konf.Moscow, 1961 130-40

約 CaO 40% , SiO_2 40% , Al_2O_3 20% を含む珪酸塩スラグ中の O の拡散係数は $D_0 17 = 1.21 \times 10^6 \exp. (-87.900/RT)$ $D_0 18 = 0.93 \times 10^6 \exp. (-87.900/RT)$ で表わされる。酸素拡散の比較的高い速度は結合した陰イオン間の O^{2-} イオンの交換によるものだろう。

NaF - Na_2BeF_4 - Na_3ZrF_7 系の研究 (C.A. 6451 a)

Ngomai Ch'ang 外 1 名 ; Vestn. Mosk. Univ., Ser. II Khim. 19 (3) 37-9 (1964)

題名の系と 3 つの可能な二元系が示差熱分析により研究された。 Na_3ZrF_7 (I) と Na_2BF_4 (II) の融点はそれぞれ $840 \pm 10^\circ$ と $610 \pm 10^\circ$ である。どの系においてもただ一つ簡単な共晶がある。(系, 共晶温度, 重量パーセントが与えられている。) : NaF - II, $574 \pm 10^\circ$, 90% II; NaF - I, $740 \pm 10^\circ$, 88% I; I - II, $570 \pm 10^\circ$, 69% II; NaF - I - II, $545 \pm 10^\circ$, 71% II, 4% NaF, 25% I。

溶融中の塩化亜鉛の熱力学的性質 (C.A. 6466 f)

B.F. Markov 外 1 名 ; Uker. Khim. Zh. 30 (4) 341-7 (1964)

(黒鉛) 液状 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (n) + \text{LiCl} (1-x) | \text{Cl}_2$ (黒鉛) なる電池のボテンシヤルが $550 \sim 600^\circ\text{C}$, x (モル分率) = $1 - 0.0237$ で定められた。 419.5° に於いて, ΔF° , ΔS° , ΔH° (ZnCl_2 の生成) はそれぞれ -7485 kcal/mol , $-34.4 \text{ cal/degree, mol}$, -98.68 kcal/mol であつた。
(*)

溶融水酸化物中で役立つ照合電極 (C.A. 6623 h)

Gilhert Kern ; Compt. Kend. 258 (22) 5431-4 (1964)

可逆で再生可能な照合電極が溶融水酸化物中で使用するため作られた。一方の端が炭素の栓で閉じたアルミナの管に溶融した水酸化物を入れ, その中に金の線をつける。照合電極を完成するため溶融物中へ適当量の金が陽極反応により溶融する。

溶融した金属-有機物錯塩中における電解製錬からの高純度金属

(C.A. 6632 f)

R.Doetzer 外3名; Chem-Ingr.-Tech. 36 (6) 616-37 (1964)

Al.Ga.In の電解精錬に関する総説 (文献 70)

溶融炭酸塩からの炭素陰極での遊離

(C.A. 6637 b)

Yu.K. Deli marškii 外2名; Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 156 (3)
650-1 (1964)

Li_2CO_3 と K_3CO_3 の等モル混合物の電解が Pt と Au 電極間の開かれたカーボランダム電池内で, 2.5 ~ 4.5 V, 580 ~ 600°C で研究された。陰極では 100% の炭素が生成し, CO_2 と O が陽極で生成した。ガス分析から O と CO_2 を生成する陽極反応の他に, 陰極で生じた O^- は陽極の方へ移動して酸素ガスとして放出される。

溶融物のポーラログラフ的研究 (II)

(C.A. 6640 b)

S.S.Ognyaih; Ukv.Khim.Zh. 30 (4) 337-41 (1964) (ロシア語)

SnO_2 の陽極ポーラログラフィクボテンシャルと CeO_2 と CuO の陰極ポーラログラフィクボテンシャルはナトリウムボロシリケート中で 1000°C に於いてすべて $\log [i/(id - i)]$ と共に変化する。id はどの場合も濃度に比例する。 SnO_2 は Sn^{4+} に還元され Ce^{4+} は Ce^{6+} に酸化される。 CuO の場合の酸化は熱分解により生じた Cu_2O の酸化である。次の $E_{1/2}$ と活性化のエネルギーが報告されている。
 SnO_2 0.55 ~ 0.60, 152 CeO_2 0.15 ~ 0.195, 12.2 CuO 0.30 ~ 0.335 V
11.8 kcal/mol.

高圧下の溶融塩 (NaNO_3) 中の拡散係数の測定装置 (C.A. 7727 b)

S.B.Tricklebank 他2名; Rev.Sci.Justr. 35 (7), 807-10
(1964)

350°Cにおける NaNO_3 中の ^{22}Na の自己拡散係数を求め $(2.10 \pm 0.09) \times 10^{-5}$ cm^2/sec at bar, $(1.90 \pm 0.05) \times 10^{-5}$ cm^2/sec at 400 bars,
 $(1.77 \pm 0.05) \times 10^{-5}$ cm^2/sec at 800 barsなる値を得た。

activation vol. は $10.7 \pm 1.4 \text{ cc/mole}$ であつた。19 references.

相平衡及び相図の熱力学

(C.A. 7758 h)

R.P.Rastogi ; J.Chem.Educ. 41(8), 443-8 (1964)

16 references.

溶融塩からの溶媒抽出 I HgCl₂, HgBr₂, HgI₂ (C.A. 7767 c)

M.Zangen 他1名; Israel J.Chem. 2(2), 49-55 (1964)

LiNO₃とKNO₃の混合溶融塩とpoly phenyl pbase(biphenyl
37, o-terphenyl 48, m-terphenyl 15 mole %)との間における

HgCl₂, HgBr₂, HgI₂ の分配比Dを radiometrically に求めた。

150-200°Cでは log D は 1/Tとともに直線的に増大した。K/Li のモル比
は 1.00 と 1.86 (共融点=1.33) では D にかなり大きい変化を与えた。

溶融物にK-ハロゲン化物の添加した際のDの減少は抽出され難い anionic
complexes (HgX₃⁻, HgX₄²⁻) の生成による。これらの complex の生成
定数も与えられている。

溶融塩-溶融金属系の物理化学的性質

(C.A. 7767 d)

M.M.Vetyukov 他2名; Tr.Leningr.Politekhn.Inst.No.223,
35-42 (1963)

Pb 及び Cd とそれらの塩化物の溶融液, Al と cryolite-Al₂O₃ 溶融液に
ついて研究されている。Pb in PbCl₂ 溶液の 5-600°C における粘度及び電導
度は純 PbCl₂ のそれらと殆ど同じ値を示し, Pb はその塩化物中にはんの僅か
に溶解しないことを示している。Cd in CdCl₂ 溶液の場合には密度, 粘度及蒸
気圧がかなり増大し, 電導度は低下する。CdCl₂-Cd 系における Cd の蒸気圧と,
純 CdCl₂ 及び金属 Cd の蒸気圧とを比較すると, Cd の subchloride の存在
が推定される。Al in cryolite-Al₂O₃ 溶液の全蒸気圧の増加は, volatile
Al subchloride の生成を暗示している。

溶融混合硝酸塩の分子容

(C.A. 7768 b)

A.A.K.Al.Mahdi ; J.Appl.Chem.(London) 14(7), 269-70
(1964)

0.1～0.4 mole fract im の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を含む KNO_3 の密白を manometric densitometer で測定した。測定温度は 160～400°C でこれ以上では分解の危険がある。分子容と組成の間には直線関係が認められた。熱膨脹係数も計算されている。

共融系の熱力学

(C.A. 7772 b)

V.K. Grigorovich ; Fiz-Khim.Osnovy Met. Protsessov, Komis. po Fiz.-Khim.Osnovam Proizv.Stali, Sb.Statistika, 1964, 170-8

A review with 14 references.

溶融塩の蒸発熱と表面エネルギー

(C.A. 7776 c)

V.I. Rykov 他 1 名; Uch.Zap.Kishinevsk.Gos.Univ. 63, 41-4 (1963)

アルカリ金属の b.p. における蒸発熱は表面エネルギー (total + free) の総計に比例する。その係数は一定である。また蒸発熱は total sanface energy に比例し、密度の影響を受ける。

溶融 KCN 中における遷移金属の cyano complexes の反応 (C.A. 7927 b)

Winifred Lane Magnuson ; Univ.Microfilm(Ann Arbor, Mich.) Order No.64-6842, 126pp.; Dissertation Abstr. 24 (12), 4982-3 (1964)

溶融塩中で Ca を用いる還元

(C.A. 7931 b)

H.Bloom ; u.s At.Energy Comm. UCRL-11205, 6 pp (1963)
KI-CaI₂ 共融溶融塩中に過剰の Ca を溶解させ、これと SiO₂ を 350～550°C で反応させた。H₂ を用いたときと用いない場合について検討した。H₂ 存在下では、反応生成物は CaSiO₂ と H₂O であった。H₂ を用いない場合には Ca₂Si が生成した。

溶融塩電解中に発生するガスの赤外線分析 (C.A. 7946 g)

J.L.Johnson 他2名; U.S.Bur.Mines, Rept.Invest.No.6476,
11pp. (1964)

種々の電解質中の酸化物からU, Th, R.E.を電解によって得る最適条件を研究した。代表的操作法としては、たとえば UO_2 を黒鉛容器中の $\text{UF}_2-\text{BaF}_2-\text{LiF}$ 電解質中に供給し、電気化学的に酸化物を金属に還元する。操作は密閉器中でHeまたはAr気流中で行なわれる。赤外線吸収装置として、Perkin-Elmer 137 double beam recording spectrophotometer を用い、波長範囲は2.5~15μであつた。陽極ガスからは CO , CO_2 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , COS , CS_2 及び SiF_4 が検出された。

溶融 BiCl_3 におけるBiの溶解度 (C.A. 7947 b)

Yu K.Delimarski 他1名; Ukr.Khim.Zh. 30(5), 457-60
(1964) (in Russian)

電池 graphite | Bi varied concn. in BiCl_3 | const.concn. Bi in BiCl_3 | Biのp.d.と濃度とを軸としてプロットし、その傾斜からこの電極反応は4 electron反応であることがわかつた。このことから、 Bi_2^{2+} が存在し、Biと BiCl_3 の反応は $4 \text{Bi} + 2 \text{Bi}^{3+} \rightleftharpoons 3 \text{Bi}_2^{2+}$ であると推定された。

溶融塩の分解電圧の測定法 (C.A. 7947 d)

A.A.Kolotii; Zh.Fiz.Khim. 38(5), 1370-1 (1964)

溶融塩の分解電圧測定実験において、glass diagrams (Na glassの場合にはNa電極として作用させる)によつて生ずる影響について論議されている。

溶融塩のポーラログラフィー (C.A. 7950 a)

H.C.Gaur 他1名; J.Electroanal.Chem. 7(6), 474-86 (1964)
A review with 100 references.

高温における溶融金属の密度の測定装置 (C.A. 7958 c)

N.A.Vatolin 他1名; Zavodsk.Lab. 30(5), 631-2 (1964)

溶融体のレベルの高さを正確に求めるための装置の設計が詳細に述べられている。レベルの高さは screw micrometer で測定され、これには 2 本の Mo 線が取付けられ、Ohmmeter に接続されている。Mo 線の温度が正確に分らないことからくる誤差を除くために、ルツボもまた同じ Mo 線で吊している。線のルツボの浴に浸つた部分は溶融体と同温度であり、またルツボの膨脹は容易に求めることができる。溶融物の密度は、一定のルツボの断面積と溶融物のレベルの高さの変化から体積を求め知ることができる。文献値とよく一致した測定値が得られた。

光電 温 度 計 (C.A. 7960 h)

B.A.Goryachev : Zavodsk Lab. 28 (9), 1131-2 (1962)

光電温度計 FP - 18 についての配線図が記述提示されている。測定温度範囲は 350 - 600, 600 - 800, 700 - 1300°C で、誤差は 1.5 % であつた。

金属還元法における溶融物についての物質収支及び熱収支

(C.A. 7990 g)

V.A.Bogolyubov : Fiz-Khim.Osnovy Met.Protsessov,Komis po Fiz-Khim. Osnovam Proizv.Stali, Sb.Statei 1964, 72 - 6

Cr, Ti, Nb, V, Zr 及び Ce の Al, Si による還元について計算がなされており、また、スラグ中に金属粒が存在する場合にも言及されている。これは Fe または Cu などのような容易に還元され得る酸化物についての収支から計算することができる。

2. アルミニウム

A.

Alの製造用電解液へのNaClの添加 (C.A. 310 d)

K.Matiasovsky 外1名; *Hutnicke Listy* 19(1), 37-40 (1964)

電解浴中にNaClを添加することにより、結晶の一次晶出温度は低下し、密度も低下する。しかしNaClの使用量には限度があり、多量のNaClを用いた場合には電解浴中における Al_2O_3 の溶解度およびグラファイト電極の濡れ現象に対して逆効果をおよぼす。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$ 系溶融塩の電気伝導度

(C.A. 1351)

K.Matiasovsky 外2名; *Chem.Zvesti* 18, 140-3 (1964)

NaClの添加は種々のクライオライトの比をもつた $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$ 系の溶融塩の電気伝導度を増加する。

NaClの添加はその低濃度 ($\leq 10\%$ NaCl) のところで最も効果的である。

有機アルミニウム電解質からのアルミニウムの電解精製

(C.A. 2719 f)

A.Boehm,他2名; *Aluminium* 37, 267-73 (1961)

最も緻密沈積は電解質の比が $\text{NaF} : \text{AlEt}_3 = 1 : 1.25 \sim 1.5$ のときに得られた。

電解質はトルエンで1:1に希釈された。この希釈を行なわぬ場合には樹枝状の沈殿しか得られない。

この方法によつて得られたAlの純度は99.9999%であつた。

融解アルミニウム鉱石の電解時における電流効率，電解質の組成，陽極電流密度等の相関々係 (C.A. 2726 h)

S.M.Balanina ; Tr.Sev-Kavkazsk.Gornomet.Inst. 1961 (17)
73~7

電解における主なパラメーター（アルミニウムの電流効率，電解浴の組成，陽極電流密度等）間の相関々係が研究された。高電流密度では電流効率は電解浴中の鉱石の割合の減少によつて，又， Al_2O_3 の割合の増加によつて増大する。

CaF_2 , MgF_2 の 3 重量パーセント以下のお添加は電流効率を増す。

1 水塩ボーキサイトの連続抽出 (C.A. 3956 g)

J.Regnier : Ext.Met.Aluminum 1, 251-64 (1964)

140°C, 4~5 kg/cm のアメリカ式バイヤー法と 20~50 kg/cm のヨーロッパ式を比較し，連続抽出方式の改良が検討されている。 (*)

ボーキサイトの高温抽出 (C.A. 3956 g)

P.Lecis 他 1 名 : Ext.Met.Aluminum 1, 231-49 (1963)

低品位ボーキサイトを用い，12,000~15,000 t/年 のパイロット試験。 (*)

400A アルミニウム電解炉の廃ガス (C.A. 3958 d)

Olav Bowitz : Tidsskr.Kjemi, Bergvesen Met. 23 (1), 15-18 (1963)

CO_2 含量と電流効率は Pearson の式で予想されるより遙かに複雑である。

Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - $NaCl$ 系の溶融浴の導電率 (C.A. 4985 d)

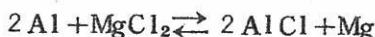
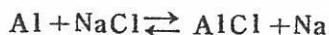
K.Matiasovksy 外 2 名 : J.Electrochem.Soc. 111 (8), 973-6 (1964)

永晶石濃度が高い場合の Na_3AlF_6 - Al_2O_3 , Na_3AlF_6 - $NaCl$, および Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - $NaCl$ 系の溶融浴の比電導度を測定した。 $NaCl$ を添加すると比電導度は上昇する。 Al 製造技術の面から見ると, Al_2O_3 濃度が比較的高く, $NaCl$ 濃度が低い場合に, $NaCl$ の影響が顕著であることが重要である。

塩化物を助剤とするアルミニウムの真空蒸留 (C.A. 5170 h)

Ya.M.Pinchuk 外1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,
Tsvetn.Met. 7(1), 108-11 (1964)

1173-1373°KでAlはNaClおよびMgCl₂と反応して次のようにAlClの
みを生じる。



アルミニウム電解での陽極過電圧 (C.A. 5191)

Jomar Thonstad and Eirik Hove; Can.J.Chem.42(7),
1542-50 (1964)

炭素陽極での過電圧をCO₂/C 照合電極に対して測定した。始めにこの照合電極
をAl陰極に対して検討した。この電池は安定な1.15Vの電位を示した。この値は
Al電解の可逆電位にきわめて近い値である。同様の測定をCO/CおよびCO₂,
CO/C電極についても行なつた。

アルミニウム電解における陽極ガスの反応

I. NaF-AlF₃-Al₂O₃浴に溶解したAlの反応性 (C.A. 5199)

Jomar Thonstad; J.Electrochem.Soc.111(8), 955-9
(1964)

表記の浴に溶解したAlとCO₂, CO, およびCO₂とCOの混合ガスとの反
応についてガス分析によって研究した。CO₂はCOに還元されるばかりでなく, こ
のCOはさらにCにまで還元される。この両反応の程度はNaF/AlF₃の比によつ
て大きく支配される。

NaF-AlF₃の液-気平衡 I 全圧の平衡図 (C.A. 7756 d)

Maurice Rolin 他1名; Bull.Soc.Chim.France 1964(5),
891-7

NaF-AlF₃系の種々の化合物の全蒸気圧がb.p.methodで測定されている。
一定温度ではAlF₃の濃度の増加とともに蒸気圧も増大する。分子蒸発熱と組成の

関係から $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ のような heavy mols の存在が推察された

II. 凝縮物の分析 Ibid. 897-900
凝縮物を化学的方法で分析した。 $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ の場合は溶融物と蒸気の組成は同一であつたが、他の場合は蒸気の方が AlF_3 に富んでいた。 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 \sim \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ の組成範囲では 1100°C 以下の蒸気組成は一定 ($\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) であつた。

III. 蒸気の molar mass diagram Ibid. 900-5
transport method で $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ 混合物の蒸気の molar mass を融体組成と対比させて測定した。温度の上昇と共に molar mass が減少することは heavy mols の解離を暗示していた。

NaF と AlF_3 の固相反応 (C.A. 7926 c)

F.Gozzo 他2名; Chim. Ind. (Milan) 46 (7), 768-74 (1964)

NaF と AlF_3 の反応によって生成する主なものは cryolite (Na_3AlF_6) である。反応を進めると少量の chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) が生成する。反応は 450°C で開始し、温度の上昇とともに反応速度は早くなり、 500°C で急激な上昇を示す。また反応速度は 2つの固体の接触の度合によつても影響を受け、粒度を小さくしたり、混合物を加圧成型したりすることによって反応速度は上昇する。雰囲気の圧力 (1気圧 $\sim 10^{-5} \text{ mmHg}$) は反応速度に影響しない。 700°C までは固相反応である。

Cryolite-alumina 溶融体に対する NaCl の添加の影響

(C.A. 7990 h)

K.Matiasovsky 他1名; Izv. Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn. Met. 7 (3), 87-92 (1964)

NaCl の添加によって、溶融 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{NaCl}$ 系は溶融温度及び密度を低くし、電導度をよくし、電解時の電流の増大を可能にする。NaCl の添加量の制約は技術的観点 (Al_2O_3 の溶解度の低下) から受ける。 Al_2O_3 の連続供給によつて電解浴中の Al_2O_3 の濃度を一定 (5-8 wt.%) にすることができ、かかる場合の NaCl の添加は電流効率をよくし、また F の消費を低下する。

B.

電解に用いるアルミナの物理的性質の最適条件 (C.A. 312 aP)

Swiss Aluminium Ltd.; Brit. 948,418, Feb.5, 1964;

Swiss Appl. Apr.13, 1961

溶融塩に溶解させた Al_2O_3 の電解により Al を製造する場合に最良の結果が得られるのは炉内に供給される Al_2O_3 が十分高い温度で焼成され、そのほとんどが α - Al_2O_3 となり真比重が 3.8 以上になる場合である。

アルミニウムの電解製造 (C.A. 312 cP)

V.V.Stender 外1名; U.S.S.R. 161,126, Mar.9, 1964, Appl.

Apr.9, 1962

電解過程は燃料ガスの供給通路となる多孔性物質からなる陽極を備えた電解浴中で行なわれる。陽極の酸化を防ぐために燃料ガスは最初熱処理され、ついで金属または金属酸化物の多孔質陽極を通して吹きこまれる。

アルミニウムメッキ (C.A. 3933 bP)

Edwin J.Smith 他2名; U.S. 3,136,709. June 9, 1964

AlCl_3 682, KCl 159, NaCl 159, 350°F で行なう煙の出ないメッキ法。 (*)

3. アルカリ，アルカリ土類

A.

$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ 共融混合物融液の電気伝導度

(C.A. 88 c)

Lowell A.King 外2名; J.Electrochem.Soc. 111 (6),
720-1 (1964)

溶融塩の電気伝導度の直流による測定を行なうに際しての照合電極について述べる。

照合電極は銀線であつて被験溶融塩中に浸され，非常に希薄な Ag^+ 溶液となる。

LiNO_3 , NaNO_3 および KNO_3 からなる三元共融物は測定技術の説明用として選ばれたものである。

LiCl 融液および $\text{LiCl}-\text{LiF}$ 融液中における金属間化合物 Li_3Bi の溶解

(C.A. 398 f)

M.S.Foster 外3名; J.Phys.Chem. 68 (4), 980-1 (1964)

高純度リチウムにビスマスを加えて得られる合金 (Li 原子% : 70) を 600 ~ 1000° で溶融 $\text{LiCl}-\text{LiF}$ 共融物と平衡させると濃赤色の融液を生ずるが恐らくこれは Li_3Bi によるものと考えられる。

二, 三のアルカリ造塩化物の二元系の構造と顕微鏡組織 (C.A. 1313)

J.G.Loxham 外1名; J.Am.Ceram.Soc. 47 (4) 184-8 (1964)

LiF , LiCl , LiBr , NaF , NaCl , NaBr , KF , KCl および KBr の 36 の組合せで出来る全二元系の構造について研究した。これらの系の半数は完全な二元系混合物となり，普通のイオンをもつている。たとえば $\text{NaCl}-\text{NaBr}$ ，又は $\text{LiF}-\text{NaF}$ の如きである。他の 18 の系は擬二元系混合物で，二段解離し，2つの塩の対を生ずる ($\text{LiF}+\text{KCl} \rightleftharpoons \text{LiCl}+\text{KF}$)。この研究により，液相線と擬二元系における不变線 (水平な温度) を決定し，四元系の平衡関係を解析する資料を得た。

(Li,K) - (Cl,NO₃) 系融体の容積的性質 (C.A. 1313)

G.Pedro Smith 外1名; J.Chem.Eng.Data 6, 493-6 (1961)

(Li,K) - (Cl,NO₃) および (Na,K) - (Cl,I) 系のアルカリ金属の溶融塩は大略完全溶液の挙動を示し、容積の加成性、準線形の加成性がある。

buoyancy 法によつて (Li,K) - (NO₃), LiNO₃-LiCl, KNO₃-KCl および (Li,K) - (Cl,NO₃) 系についての理想溶液からの偏差を決定した。

(Li,K) - (Cl,NO₃) 系に対しては準線形的加成性からすれば、N_K = 0.41 および N_{Cl} = 0.50 の場合 ~ 0.9 % であつたが、他のすべての組成においては < 0.5 % であつた。 (Na,K) - (Cl,I) の擬二元系における分子容は 700°において 準線形的加成性から最大 + (0.6 ± 0.2) % の偏差があつた。

Cs-Pb 塩化物の正方晶から立方晶への転位に関する電気化学的研究

(C.A. 1331)

Chr.Kn.Moeller; Kgl.Danske Videnskab.Selskab.Mat., Fys, Medd.32(15), 21pp. (1960) (in English).

Cs₄PbX₆ = CsPbX₃ + 3 CsX (aq.) (X=Cl,Br) 系の結晶の温度による変態を CsPbX₃ と Cs₄PbX₆ の結晶をおいた孔に顕微鏡の焦点を合わせて観察した。 Br 塩では CsPbBr₃ (オレンジ色) から CsPbBr₆ (無色) に色の変化がある。

Pt | Pb(Hg) | CsPbCl₃ || CsCl(aq) || Hg₂Cl₂ | Hg | Pt なる電池の e.m.f. の測定値から Pb(Hg) + Hg₂Cl₂ + CsCl(aq) = 2Hg + CsPbCl₃ の反応に対するエントロピー変化 ΔS は 4.0 cal/mole degree と計算された。 所定の温度では e.m.f. は log X_C に直線的に比例した。 (*)

高純度アルカリ土金属酸化物の製造法 (C.A. 1485)

H.Witzmann 外2名; Reinststoffe Wiss.Tech.Intern.Symp., 1, Dresden 1961, 199-205

Ca(NO₃)₂ と (NH₄)₂CO₃ 溶液の浄化法について抽出法および吸収法について述べている。

鉄以外の重金属は 4.NaNO₃ 溶液からジチゾン-C₆HCl₃ 溶液で抽出し、 pH 7 でその溶液を陽イオン交換樹脂 wafatit CP 又は F を通す。 Fe は還元し

たのち，2,2'-ビピリシンで錯化し， Et_2O でキュベロン溶液によつてpH 4~7で抽出するか，上と同様の交換樹脂で吸着せしめる (CA 53,9519 i) (*)

MgO 単結晶の製造

(C.A. 3757 e)

A.Rabenan : Chem.Ingr.Tech. 36 (5), 542-5 (1964)

焼結したMgOをCのアーク中で溶融し，1 cmの長さの単結晶を製造した。 Fe_2O_3 ， MnCO_3 ， Li_2CO_3 を適量加え，電氣的性質，光学的性質を調節した。

液体金属の循環による原子炉の冷却

(C.A. 5159 a)

Ann Nicholson Hird : Genie Cini 140 (21), 410-13

(1963)

融点19°，沸点825°のNa-Kおよび融点98°，沸点883°のNaが冷却材として用いられ，電磁ポンプを用いた場合の写真とスケッチが掲載されている。

水酸化セシウム-炭酸セシウム系

(C.A. 6448 b)

Compt.Rend. 258 (25) 6163-6 (1964)

$\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 系の固相-液相平衡状態図が作成された。 Cs_2CO_3 (100 g) を24時間電解し得られた溶液は20%の CsOH を含んでいた。20%炭酸塩について共融点は292°で明らかであつた。 CsOH は215°Cで変態し，346°で溶融する。 Cs_2CO_3 の融点は794°であつた。 (*)

溶融アルカリ硝酸塩中のアルカリイオンのイオン易動度とトレーサー拡散係数

(C.A. 6462 f)

J.A.A.Ketelaar 外1名; J.Phys.Chem. 68 (6) 1596-7 (1964)

Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ のイオン易動度 μ とトレーサー拡散係数(自己拡散係数) D が NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 溶融塩中で450°で測定された。どの溶融塩中においてもその溶融塩の陽イオンが μ と D について最も高い値を持つていたが，例外は RbNO_3 中の Rb^+ の D は RbNO_3 中の Cs^+ の D よりわずかに小さい。 $(\text{R}^{\text{T}}/\text{F})(\mu/D)$ はつねに1より小さかつた。(通常~2/3)

溶融水酸化アルカリ中の化学及び電気化学反応 (C.A. 6462 h)

Jean Goret ; Bull.Soc.Chim.France 1964 (5) 1074-81

溶融水酸化アルカリは水の様に ($2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ という平衡がある) 溶媒系として取扱い得る。酸-塩基反応において H_2O は最も強い酸であり, O^{2-} は最も強い塩基である。溶融物の酸性度は $\text{pH}_2\text{O} = -\log [\text{H}_2\text{O}]$ で表わされる。

酸化-還元反応が溶媒中で起る。

イオン半径の関数としての溶融アルカリ硝酸塩混合物の電気伝導度

(C.A. 6463 a)

B.de Noorjer 外1名; Rec.Trav.Chim. 83 (6) 573-5 (1964)

(英語)

溶融アルカリ金属硝酸塩の混合物の比伝導度と AgNO_3 -アルカリ金属硝酸塩混合物の比伝導度が測定されている。 (*)

アルカリーハライド結晶の固液体の生成熱の近似計算 (C.A. 6466 g)

B.S.Tawbi ew; Uch,Zap.Kabardino-Balkark Unw.1962 (16)

263-7

Zadeem kin の式 (C.A. 55 20865 f) により, ハロゲン化アルカリの結晶の二元固溶体の生成熱 $q(x)$ が $\text{Ac}-\text{Bc}$ 型, $\text{Ac}-\text{Ao}$ 型, $\text{Ac}-\text{BD}$ 型の混晶について計算された。(A, B は陽イオン; C, D が陰イオン)。 $q(x)$ の計算値は他の著者等の理論的あるいは実験的データとよく一致している。

分散相を含むホットプレスされた MgO の機械的挙動 (C.A. 6758 d)

R.D.Carnahan; J.Am.Ceram.Soc. 47 (6) 305~6 (1964)

ホットプレスと焼純の前に MgO 粉末に 1~2% の W 粉末を加えると, 何も加えない MgO と比較して粒子の成長が遅れる様になる。

$\text{BaO}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{SrO}-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 系

(C.A. 7716 f)

B.S.Brcis 他1名; Vestn.Solven.Kem.Drustva 9, 65 (1962)

BaO-Ba(NO₃)₂, Ba(OH)₂-Ba(NO₃)₂, SrO-Sr(NO₃)₂系の
融点を測定した。Sr(OH)₂は498°Cで溶融した。

(From CZ 1964 (10), Abstr. No. 378)

MgF₂ の蒸気圧

(C.A. 7731 h)

Reuben R.Hammer 他1名; J.Am.Ceram.Soc. 47 (6), 264-7
(1964)

1413-1614°CにおけるMgF₂の蒸気圧をKnudsen effusion and torsion-effusion methodsで測定した。MgF₂の蒸気は本質的に monomericであることがわかつた。またMgF₂の平均蒸発熱は88.0±1.0 kcal/mole at 298°Cであった。

溶融塩及びその混合系の熱力学及び電導度 III. 少量の水及び他の物質を含む溶融Li-chlorateの密度、分子容、粘度及び表面張力

(C.A. 7767 f)

A.N.Campbell 他1名; Can.J.Chem. 42 (8), 1778-87 (1964);
cf. 61, 5019 g

Li-chlorateの131.8°Cにおける密度、粘度を求め、またLi-chlorateに少量の水の含有された場合についても同様の測定を行なつた。Li-chlorate, Li-chlorate-water, Li-chlorate-Li-nitrateについての表面張力を測定した。またこれらについての温度係数をも求めた。

MgCl₂-LiCl系

(C.A. 7925 h)

E.A.Ukshe 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 9 (7), 1766-7 (1964)

MgCl₂-LiCl系については、この溶融系(720°C)中のPb-electrodeのcapacitanceの測定によつて既に研究された(CA. 58, 13426 g; 61, 2726 e)。これらのデータから、この系の中ではcomplexの形成は認められず、すべてMg²⁺, Li⁺およびCl⁻として存在している。また、これらのデータは2重層のcapacitanceは溶融電解質の構造とイオンのsurface activityに関係すると云う既報の結論を支持している。

液態 Pb 陰極による Ba 及び Na の溶融塩化物からの電析

(C.A. 7947 e)

Leszek Suski 他1名; Arch.Hutnictwa 5, 345-61 (1960)

溶融 Pb 陰極による BaCl_2 , NaCl , KCl の溶融電解を 650°C , $0.03 \sim 1.0 \text{ A/cm}^2$ で行なつた。陰極生成合金は Na , Ba , Pb 及び極少量の K を含んでいた。 KCl は flux として働き, 電流効率を上昇せしめた。合金の組成は溶融塩系の equil state には無関係であつて, 陰極反応の kinetic condition 及び 2 次的化学反応に依存した。

上記混合塩化物を Na-Pb 合金で還元して得た Na-Ba-Pb 合金は, 電解によつて得た合金と同じ化学組成を有していた。

アルカリ金属の熱物理的性質についての最近のデータ (C.A. 8022 a)

W.D.Weatherford, Jr.; Proc. USAF (U.S. Air Force)

Aerospace Fluids Lubricants Conf., San Antonio 1963,
388-97

27 references.

B.

マグネシウム合金から金属マグネシウムの回収 (C.A. 1520)

O.A.Lebedev 外3名; U.S.S.R. 148, 525, Mar. 9, 1964, Appl.
Apr. 24, 1961.

三層一溶融塩電解によりマグネシウム合金に比重を増すために Cu 又は Zn を加えた合金陽極を用いて陰極に Mg を回収する方法。

電流効率ならびに Mg の純度を高めるため, NaCl - 40~50, KCl 10~60, BaCl_2 10~40 および MgCl_2 10% の浴を保持する。粗マグネシウム合金に対して 25~35% Zn 又は 20~30% Cu を加える。

Byue. Izobret i Tovarnykh Znakov 1964 (6), 110 より

4. Be, Ti, Zr, He

A.

溶融塩中の Be による Cu の電解被覆 (C.A. 309 f)

A.I.Anfinogenov 外2名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No.4, 47-53 (1963)

710~835°において銅の上に折出したBeの表面層の組成を調べた。陽極および照合電極はBe製である。陰極はCu製シリンダーであつて、500°で3時間焼鍊し研磨した。金属Be中にはFe 0.15, Si 0.1, Al 0.025, Ca 0.020, Cu 0.015, Cr 0.005, Mn 0.004およびMg 0.002%を含む。

アルカリ金属の塩化物融液中における Cu および Ti の溶解 (C.A. 309 h)

Shui-Wu Peng 外1名; Sci. Sinica (Peking) 13 (1), 100-2 (1964)

予め脱水精製した塩化物融液中への金属の溶解現象をアルゴン雰囲気のもとで調べた。起電力の測定を行なうことにより, Ag | AgCl (16%), LiCl-KCl || LiCl-KCl | Cu またはTiなる電池 (I) の起電力は時間とともに増大することが示される。またポーラログラフによる測定からこの電池 (I) における終末電流 I_α も時間とともに増加することが示される。

固体ベリリウムの蒸気圧 (C.A. 1574)

G.P.Kovtun 外2名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. i Gorn. Delo 1964 (2) 177-9.

99.95% 純度のBeで, Fe, Si, Al, CrおよびNiを夫々<0.001%含むものを用いてKnudsen法により905~1100°における蒸気圧を測定した。また二三の測定はLangmuir法を用いて行ない比較した。

この二つの方法から得られた結果はいずれも $\log P = 11.607 - 19,370/T$ なる直線に合致した。昇華熱は88.62 kcal/moleである。

ベリリウム含有融体中の結晶化の速度依存 (C.A. 2547 g)

R.P.Miller 他1名; Nature 202, 581~3 (1964)

高温顕微鏡を用いる新熱分析法により、 BeAl_2O_4 と Be_2SiO_4 との等モル混合融体中で形成される結晶の結晶構造中に含まれる Be^{+2} と Al^{+3} の分布状態のその冷却速度の依存性が検討された。

$\text{SrO}-\text{BeO}$, $\text{CaO}-\text{BeO}$ 系の場合も又冷却速度依存性がみられる。

弗化物と酸化物を含むジルコニアとボロン溶融物の電解分解

(C.A. 6637 h)

P.A.Polish chuk; Uker, Khim. Zh. 30 (5) 469~74 (1964)

(ロシア語)

溶解弗化アルカリ中の $\text{K}_2\text{ZrF}_6 - \text{B}_2\text{O}_3$ 混合物の電気分解において主な陰極反応は B と Zr の陽イオンを含んだ酸素と不溶性の沈殿と共に ZrF_6^{4-} の還元である。

ZrBr_2 は 3~5 mol% 以下の酸素を含む閉じられた電池中で生成していた。 (*)

溶融ジルコニア耐火物

II. 溶融ジルコニア中の CaO の挙動

(C.A. 6758 h)

Hiroshi Hayashi 外5名; Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku 13 238~48 (1964)

高純度 (> 99.9%) ZrO_2 に 0, 2.3, 3.5, 4.31, 4.72, 6.2, 7.5% の CaO を安定剤として加えたものをアーケ炉で溶かした。

X-線解析により溶融 ZrO_2 に単斜と立方晶が見出された。また電子顕微鏡により (CaO の量により) 単斜, 正方, 斜方, 六方, 立方晶が見出された。 CaO 4.31% 含んでいる ZrO_2 は斜方晶のみであつた。

化学装置用材料としての Ti

(C.A. 8012 e)

H.B.Bomberger; Ind. Eng. Chem. 56 (8), 55~8 (1964)

A review with many references.

原子炉用金属と耐火金属 — Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W

(C.A. 8013 f)

H.W.Wagener ; Metall 18, 718-25 (1964)

これらの金属についての資源、製法、精製法、性質、応用などについての総説。

35 references.

B.

溶融ハロゲン化物中の塩化チタンより金属チタンの電解製造

(C.A. 5208 e)

Harvey L.Slatin ; U.S. 3,137,641

TiCl₄ を金属Ti により 400-500° で加熱還元し、生成した TiCl₃ を KCl あるいは Li, Na, K, Ca などの混合塩化物に溶解し、TiCl₃ 濃度を重量%で 20-30 %として 700-850° で電解する。

5. B, Si, Nb, Ta, V, In

A.

KCl-NaCl 融体中の V_2O_3 の溶解度 (C.A. 1315)

S.A.Amirova 外2名; Zh.Neorgan.Khim. 9 (5), 1229-31
(1964).

700~950°でNaClおよびKCl 溶融体中への V_2O_3 の溶解度を求めた。溶解度は温度が上昇するにつれて増す。また融体の組成によつて異なる。850°での溶解度はNaCl 中で 0.19 w/o, KCl 中で 0.21 w/o であるがNaCl-KClの等モル混合融体では 0.005 % である。

1100~2850 Kにおける SiCと12%遊離炭素との混合物のエンタルピーおよび熱容量 (C.A. 1324)

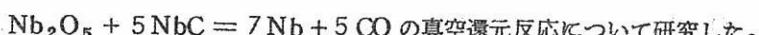
V.A.Kirillin 外3名; Teplofiz Vysokikh Temperatur, Akad. Nauk SSSR 2 (1), 9-15 (1964)

$$H_T - H_{27315} = 1.5729T - 700.2 \log T + 1276.4 \text{ kJ/kg.}$$

$$C_p = 1.5729 - 304.1/T \text{ kJ/kg.degree}$$

Nb_2O_5 の NbC による真空還元法 (C.A. 1545)

Hirozo Kimura 外1名; Nippon Kinzoku Gakkaishi 26, 695-9 (1962)

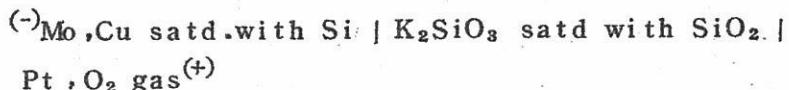


Nb_2O_5/NbC の混合比は 33/67 から 45/55 に変えた。1700°以上になると反応が速かに進行する。96~97%Nb の粗 Nb はこの反応により容易に製造しうる。粗 Nb 中の C, O および Ni は真空精製を 2150°で 10^{-5} mmHg で行なえば可成り低下し、99.7% 以上の Nb を含むものが得られる。このものの冷間圧延を試みた。試料の Vickers 硬度は 200 以下であつた。

起電力測定法による二酸化ケイ素の生成熱の決定 (C.A. 2540 e)

L.A.Reznikkii ; Zh.Fiz.Khim. 38, 760-2 (1964)

SiO_2 の生成自由エネルギー (ΔE) が $1150 \sim 1420^\circ\text{K}$ において次のようなセルの起電力測定から求められた。



セル内で反応 $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ が起り

$$\Delta H_{298} = -213.1 \pm 1.5 \text{ Kcal/mole.}$$

($\Delta F = -214.5 + 43.7 \text{ TKcal/mole}$) であつた。

TaCl_4 とルビジウム、セリウム塩化物の反応 (C.A. 5188 d)

V.V.Satonov, 他2名 ; Zh.Neorgan.Khim. 9 (6), 1406-10 (1964)

示差熱分析により, $\text{TaCl}_4-\text{RbCl}$ 系において融点 756°C Rb_2TaCl_6 , 322°C で異量体を形成することが解つた。 RbCl と TaCl_4 の共融化合物 617, 284°C の RbCl の含有量はそれぞれ 82, 53 モル% であつた。

$\text{TaCl}_4-\text{CsCl}$ 系においては融点 796°C Cs_2TaCl_6 , 352°C で異量体を形成する。共融化合物の 592, 255°C での CsCl の含有量はそれぞれ 90, 52 % であつた。両化合物共光学的等方性で $n = 1.789$, TaCl_4 , Rb_2 , TaCl_6 , Cs_2TaCl_6 の比重測定の結果は, それぞれ 3,895, 3,568, 3,807 であつた。Nb については, 3,083, 3,041, 3,392 であつた。 $\text{TaCl}_4-\text{RbCl}$ or CsCl 系において $[\text{TaCl}_6]^{--}$ の形成を認めた。

アルカリ土金属による Nb-O 固溶体の還元 (C.A. 6624 b)

O.Kubaschewski ; J.Inst.Metals 89 (April) 295~6 (1961)

V-O, Ti-O, Zr-O 系について行われた以前の研究の続きとして, アルカリ土金属により Nb-O が実際どの程度まで還元されるか調べている。

非水溶液中における NbCl_5 の電気化学的性質 (C.A. 7765 b)

A.M.Golub 他1名 ; Latvijas PSR Zinatnu Akad.Vestis, Kim.Ser. 1963 (6), 647-53 (in Russian)

Nb 金属粉を塩素化して得た NbCl₅ は MeOH, BuOH, dioxane, HCONMe₂ に溶解する。各濃度の各種溶液について, spectrophotometry, potentiometry, conductimetry によつて検討された。

V₂O₅ と溶融 KNO₃ との間の反応 (C.A. 7932 c)

A.M.Shams El Din 他1名; J.Electroanal.Chem. 7 (6), 464-73 (1964)

溶融 KNO₃ と V₂O₅ との反応を potentiometric acid-base titrations によつて研究した。この際, 酸素電極を指示電極として用いた。滴定曲線は3つの顕著な drop を示した。第1の drop は V₂O₅ の metavanadate への転移によるものであつて, これはすぐに V₂O₅ と反応し pyrovanadate となり, また nitrate complex (多分 VO₃-O-NO₂)²⁻ となる。両化分物は中和によつて滴定曲線の第2, 第3の段階を経て orthovanadate となる。温度, 溶融時間, V₂O₅ の濃度, NaVO₃, Na₄V₂O₇ の添加量増加などの滴定曲線に及ぼす影響を研究した。V₂O₅ と KNO₃ の反応は V₂O₅ について 0 次反応である。

真空中での C による V₂O₃ の還元 (C.A. 7988 f)

M.S.Makunin 他1名; Fiz-Khim.Osnovy Met.Protsessov, Komis. po Fiz-Khim. Osnovam Proizv.Stali, Sb.Statei 1964, 66-71

V₂O₃ に計算量の lamp black を加えてブリケットとし, 900~1600°C, 0.001~400 mHg で 2 時間加熱した。還元の程度はブリケットの減量で求めた。還元反応は 900°C から開始し, 1000~1300°C で急激となつた。0.001~0.02 mm までは圧力の増加は還元率に影響を与えたが, それ以上 400 mm までは圧力の増加とともに還元率は減少した。X-ray による検討の結果 VO, VC および V₂C の生成が認められた。> 1300° では VO は VC, V₂C と反応して V となつた。1600°C, 0.001 mHg では, 1% C, 1% O を含む solid soln of V のみが得られた。更に低真空にしても, C と O は減少しなかつた。> 1600° ではブリケットは焼結し, 反応は進まなかつた。この焼結物を粉碎し, 再びブリケットとし, 1700°, 0.0005~0.001 mHg で加熱したところ, C, O の含量は減少し,

ductile な生成物が得られた。

B.

ホウ素とケイ酸を含む原子炉用コンクリート (C.A. 1483)

Karl H.Lucke 外2名; Ger (East) 26,267 (Cl.CO 4 b),
Nov. 18, 1963, Appl. June 9, 1961

中性子に対して吸収力を増すため 10~15% B と B_2O_3 30.0, SiO_2 25.8,
 Al_2O_3 21.9, Na_2O 13.3, BaO 6.6 および CaO 2.4% を最高 1200 °C で
溶融して得た。

その水に対する溶解度は <0.4% であつて、セメントを固める段階では問題はない。
Fe がないことが重要である。

金属硼化物 (C.A. 1537)

Mine Safety Appliances. Co.; Brit. 955,730 (Cl.CO 16),
Apr. 22, 1964.

金属硼化物およびそれらの混合物を製造する方法。

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm,
Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np,
Pu, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, W などの硼化物の製造、これらの金属を溶融した
Na 又は K 中に B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$ 又は B 塩化物又は水酸化物を溶かしたものに
不活性気流中で 1600 °F で加える。たとえば 10 部の TiO_2 , 60 部の B_2O_3 ,
および 120 部の Na を混合しアルゴン中で 1600 °F で混合し 4 時間加熱する。その
後、これを濾過し、MeOH で Ar 気流中で洗う。しかるのち、空気中で温水を加えて
とりだす。 TiB_2 の收量は 90% であつた。その粒度は <1.5 μ 以下であつた。

6. RE , Th , U

A.

塩化物融液からの Pu の連続電気的抽出 (C.A. 345 d)

Martin H. Curtis : U.S. At. Energy Comm. HW-SA-3046 ,
20 pp (1963)

核安全装置において, PuCl_3 から Pu 金属を電気的に連続抽出できることが論証される。核安全性は系を直径 57 mm の密閉容器に封入することによつて達成される。融液系の組成は PuCl_3 30, BaCl_2 28 および KCl 42 重量%である。

電弧溶融によるウラニウムカルボナイトライドの製造

(C.A. 381 f)

W.Chubb 外1名 : U.S. At. Energy Comm. BMI-X-258 , 10 pp.
(1963)

1~5 重量%の C を含むウラニウム合金を窒素圧 0.33 気圧のもとで溶融する。生成物中の C および N を分析することにより, この圧のもとで, 最初 C の重量%が 4.2 %よりわずかに少ない合金を用いれば化学量論的な U (C, N) が得られることが示される。最終組成は 95 U, 4.1 C, 0.9 N 重量%である。

高温度における UF_6 による金属の腐食 (C.A. 406 e)

G.Langlois : Comm.Energie At. (France), Rappt. M 2385
62 pp (1963)

300~1000 °C の範囲にわたつて UF_6 による Ni, モネル, インコネル, 金, 白金および不銹鋼の腐食を調べた。

プラセオジウムおよびネオジウムの蒸気圧 (C.A. 1294)

J.F.Nachman. 外2名 : Proc. Conf. Rare Earth Res., 2nd

Glenwood Springs, Colo. 1961, 163-73 (Pub. 1962)

PrおよびNdの蒸気圧をKnudsen法によつて1638~1874°Kの範囲で測定した。

$$\text{Pr} \text{については} \quad \log_{10} P = [(-18,453 \pm 424)/T] + 8.34 \pm 0.24$$

$$\text{Nd} \text{については} \quad \log_{10} P = [(-18,373 \pm 482)/T] + 9.57 \pm 0.28$$

蒸発熱 ΔH_v° は

Prについては 84.42 ± 1.94 , Ndについては $84.04 \pm 2.21 \text{ kcal/mol}$,

Ndに対する ΔH_{298}° は 76.4 kcal/mol であつた。

U-FeおよびU-Alの状態図より計算したUの活動度

(C.A. 1313)

A.J. Jacobs; U.S. At. Energy Comm. 1A-627, 12 pp. (1961)

Uの活動度および活動度係数をU-FeおよびU-Al系について計算した。

希土類炭化物の蒸発 (C.A. 1465)

Donald D. Jackson 外2名; U.S. At. Energy Comm. UCRL-7362-T 18 pp. (1963)

質量分析法により, 黒鉛フライメントを抵抗加熱して固体の希土類炭化物の Langmuir 蒸発において生ずる蒸気の種についてしらべた。ガス状の金属原子の他に MC_2 のガス状分子が存在した。この現象について LaC_2 の場合のデータを詳細に分析して検討した。

$\text{LaC}_2(s)$ から $\text{LaC}_2(g)$ への昇華のエンタルピーは 161 kcal/g. 分子量 ; であり, $\text{LaC}_2 \rightarrow \text{La}(g)$ は 130 kcal/g. 分子量 である。生成のエンタルピーは2つの方法に求めた結果 -29 および -25 kcal/g. 分子量 となつた。測定した温度範囲は $1966 \sim 2424 \text{ }^{\circ}\text{K}$ で, この間の LaC_2/L_2 の比は 0.17 から 0.45 に増加した。Nucl. Sci. Abstr. 17 (23) Abst. #39027 (1963) より

高温における UO_2 の熱伝導度 (C.A. 1467)

M.F. Lyons 外4名; U.S. At. Energy Comm. CONF-39-88,

6 pp. (1963)

UO_2 の多結晶の熱伝導度を $1900\sim2450^\circ$ において測定した。その結果を温度と熱伝導度との関係グラフを得、文献の低温度における値と比較した。

$1900\sim2450^\circ$ における伝導度の値は、ほとんど $0.018 \text{ W/cm.degree}$ で一定で 2450° では少し上昇した。NuCl. Sci Abst. 17 (21), Abstr.

No. 36291 (1963) より

稀土類酸化物の系について (C.A. 1485)

L.Eyring. : Proc. Conf. Rare Earth Res. 2nd., Glenwood Springs, Colo. 1961, 339-54 pub (1962)

最近の稀土類酸化物に対する研究を総括している。(*)

稀土類金属の還元 (C.A. 1501)

N.M.Dyatlova 外1名; Tr.Vses.Nauchn.-Issled.Inst.Khim. Reaktivov № 25, 289-302 (1963)

稀土類金属イオンの水銀滴下極における還元の問題を総括している。

参考文献 - 33

電気化学的方法による稀土類金属の水酸化物の製造

(C.A. 1510)
S.I.Sklyarenko 外1名; Zh.Prikl.Khim. 37 (3), 557-67 (1964)

(I) 濾過隔膜法と Li 水酸化物製造への利用

(II) 濾過隔膜を備えた電槽中で塩化リチウムの電解により固体陰極上に水酸化リチウムを製造する方法 (*)

稀土類金属の蒸留 (C.A. 1567)

A.H.Daane 外3名; Proc. Conf. Rare Earth Res., 2nd, Glenwood Springs, Colo. 1961, 175-84

夫々の稀土類金属の蒸溜について、次の種々の場合の性質について述べている。

1. 稀土類金属以外の金属と共に存する場合 2. よく似た稀土類金属と混つてゐる場合
3. 他の二三の稀土類金属と共に存する場合
蒸溜温度、凝縮器の温度、蒸溜速度等の真空蒸溜を行なう場合の装置についてものべ
ている。

ウラニウム、ネプツニウム、プルトニウムの異方性熱膨脹と構造との関
係 (C.A. 2552 b)

N.T.Chebotarev; J.Nucl.Energy Pt. AB 16 (11/12)
555~60 (1962)

α -U, α -Np, α , γ -Pu の異方性熱膨脹係数を各々の結晶構造の特性から
説明することが試みられた。

この目的のために、ある原子のその隣りの全ての原子との距離が、簡単な幾何学的
関係にあるとして、格子定数の関数として示される。もしも格子定数が原子間距離を
示す式に温度の関数として挿入されれば、原子間距離も又、温度の関数として与えら
れる。

低濃縮原子炉燃料のフッ化物再処理法 (C.A. 2671 c)

A.A.Jonke, 他2名; U.S.At.Energy Comm. TID-13765
7 pp (1961)

最も広く用いられている動力炉に使用される低濃縮のセラミック燃料のフッ素化
(フルオリネーション)による再処理法の原理について詳しく論じている。

照射ウラン燃料は少量の Pu を含んでおり Pu の化合物は高温化でフッ素と反応さ
せ PuF_6 を形成させる。

アルカリ塩化物融体中の四塩化トリウムの電極電位 (C.A. 2722 e)

R.Srinivasan, 他1名; Can.J.Chem. 42, 1315~22 (1964)

$Ag/AgCl$ 参照電極を用いて $Th/ThCl_4$ 系の電位が融解 $NaCl$, KCl 中で
670~850 °C で $ThCl_4$ の各濃度で測定された。

これらの結果から KCl , $NaCl$ 等モル混合物中における $ThCl_4$ 溶液の活量係数
等のパラメーターが計算された。

融解塩化物の電解による緻密二酸化ウランの製造 (C.A. 2726 a)

G.Chauvin, 他1名; Netanx 39, 45~54 (1964)

NaCl-KCl-UO₂Cl₂系 (800~900°) の代りにLiCl-KCl-ClO₂Cl₂系 (450~550°) を用いて, 良い結果を得た。

文献16を含む。

フツ化物融体中の二酸化ウランの金属ウランへの直接電解

(C.A. 2726 d)

D.G.Kesterke, 他1名; U.S., Bur. Mines, Rept. Invest. 6436 (4), 12 pp. (1964)

UF₄:LiF:BaF₂ = 35:5:60% 電解質中にUO₂を溶解しその融液を電解することにより金属ウラン(純度99.8%)が得られた。1250°における融液へのUO₂の溶解度は約4%で, 沸は深さ5インチのグラファイトルツボ中に12~15Kg程入れている。

混合溶融塩電解による高純度ウラニウムの製造 (C.A. 3925 h)

G.Chauvin 他3名; J.Nucl.Mater. 11 (2), 183~92 (1964)

LiCl-KCl中に30wt% UCl₃をとかし, Ar気流中で電解する。51~10Kgの析出物を65~70%の電流効率で得られ, 不純物は検知できぬ程度である。

UC単結晶の製造 (C.A. 5024 e)

H.Nadler; U.S. At.Energy Comm. NAA-SR-7465, 62 PP. (1964)

化学量論的(炭素4.8wt%) 準化学量論的, 超化学量論的なUCの化合物から二段階の製造過程を経て径0.25インチ, 長さ2インチのUC単結晶が得られた。最初にアーカ溶解を行なつて製造したUCの棒をエレクトロンビーム炉によりフローティングゾーンをほどこした。ここで得られるものはUC, UC₂の二相からなるものである。次にUC₂を水素還元して化学量論的組成のUC単結晶のみにする。化学量的組成のUC単結晶は直接フローティングゾーンにより得られるが, UとCが化学量論的な割合で蒸発しないため, 上記のように二段階の工程をとる方が得策である。

溶融フッ化物の蒸発法による U-Zr 合金の核燃料のパイロットプラント
工程 (C.A. 5161 a)

W.H.Carr ; J.Tenn.Acad.Sci. 39 (2), 44-9 (1964)

溶融フッ化物の蒸発法による核燃料 U-Zr 合金より U を回収するパイロットプラントについて要約されている。燃焼済み核燃料を溶融 LiF-NaF-ZrF₄ (37.5-37.5-25 モル%) に溶解させ、フッ素蒸気流により UF₆ として蒸発させ、U を回収する。* 本法のパイロットプラントの図解説明と操作法が述べられている。

主としてトリウム、トリウム合金よりアクチナイドの分離

(C.A. 5170 a)

Harry Pearlman 他 1 名; U.S.At.Energy Comm. Belg. 633, 323, 16 V. 4, 1963.

Th-Mg, Th-Zn, U-Zn 合金を温度 400~600 °C, He 霧囲気中で溶融 LiCl 溶解し、アクチナイドを回収する。不溶性アクチナイドを 10-60 μ の細孔のステンレス鋼で濾過する。残留 Li, および非アクチナイドを真空中で加熱して除く。*

本法は増殖炉に使用する Th および V の回収に対して有効である。

Na, K, Rb, Cs 塩化物と SmCl₃ の反応 (C.A. 5188 f)

B.G.Korshunov 他 3 名; Zh.Neorgan.Khim. 9 (6), 1427-30 (1964)

SmCl₃-MCl (M=Na, K, Rb, Cs) 系について示差熱測定を行なつた。

SmCl₃-NaCl 系では m.425 °C で Na₂SmCl₅ の溶融塩、共晶点 390 °C

SmCl₃-KCl 系 m.570 °C で K₂SmCl₅ の溶融塩、共晶点 545 °C

SmCl₃-RbCl 系 RbSm₂Cl₇ (m.480 °C), Rb₃SmCl₆ (m.832 °C)

SmCl₃-CsCl 系 Csm₂Cl₇ (m.440 °C), Cs₃SmCl₆ (m.410 °C)

SmCl₃-MCl 系において NaCl-SmCl₃ では [SmCl₅]⁺⁺, 他の系では

[SmCl₆]⁺⁺ であつた。

溶融塩電解による金属ウラニウムとベリリウムの製造 (C.A. 5201 c)

Tadashi Kuroda 外 3 名; Bull.Tokyo Inst.Technol. 1962 195-203

デンドライト状 U および Be を中間試験の規模で製造した。

溶融ウランの熱含量 (C.A. 6468 b)

L.S.Leinson ; J.Chem.Phys. 40 (12) 3584-5 (1964)

γ 相のウラン (1205 °C ~ 1394 °K) について, H_T-H₃₁₀ °K = 9.581 T - 1757 cal/mol, C_P = 9.58 cal/mol °K (1327 °まで) 関係は直線関係であ

る。溶融ウラン ($1415^{\circ}\text{C} \sim 1579^{\circ}\text{K}$) については $H_T - H_310^{\circ}\text{K} = 11.45 T - 2395 \text{ cal/mol}$, $C_P = 11.45 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K}$, γ 相 ($1205^{\circ}\text{C} \sim 1327^{\circ}\text{K}$) と溶融ウランの両方の沸点までの直線の外挿により計算された溶融熱は $1990 \pm 130 \text{ cal/mol}$ であつた。

有機溶媒の存在下におけるイオン交換平衡 II. Sc-ion の分配係数の変動 (C.A. 7743 f)

Carmen Grigorescu-Sabau 他1名; Rev.Roumaine Chim. 9 (4), 289-98 (1964) (in English)
cf. C.A. 59, 5813 d, See CA. 58, 3927 a

沃化希土溶液と有機溶媒との間のヨウ素の分配 (C.A. 7757 e)

I.P.Gorelov 他1名; Tr.Tomskogo Gas.Univ., Ser.Khim. 157, 69-72 (1963)

他の有機溶媒 (CA. 59, 5846 g) の他に di-Et oxalate を加えたデータが示されている。

希土類元素の低級ハロゲン化物 (C.A. 7918 e)

G.I.Novikov 他1名; Usp.Khim. 33 (6), 732-47 (1964)
A review with 86 references

溶融 KC1-LiCl 中での2価の希土の第3次のディスプロポーショネーション (C.A. 7928 b)

George Melvin Campbell; Univ.Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Order #64-4739, 131 pp.; Dissertation Abstr. 24 (12), 4948-9 (1964)

NaUF_2 及び NH_4UF_2 の脱水 NH_4UF_5 から UF_4 の製造

(C.A. 7928 b)

Jozsef Lovasi; Kobasz Lapok 96, 41-4 (1963)

NaUF_5 の脱水は $130-50^{\circ}\text{C}$, open air で可能である。予備乾燥した

NH_4UF_5 (0.2-0.3% 水分含有) を $340-70^\circ\text{C}$ で Ar または N₂ 気流中で処理して UF_4 を得ることができた。

他の酸化物の存在下における U_3O_8 の還元 (C.A. 7931 c)

V.G.Vlasov 他1名; Tr. Inst. Khim., Akad. Nauk SSSR, Uralik. Filial 1963 (7), 181-6; cf. CA 58, 1941 b

U_3O_8 を $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ 混合ガスで還元する際, U_3O_8 に対する MoO_3 , V_2O_5 , ThO_2 , Cr_2O_3 , NiO の添加効果を検討しているすべての添加酸化物は U_3O_8 に対し 0.5% mole ratio であつた。また, 混合ガスは NH_3 を Ni 触媒上で 900°C で分解させて得, 実験には $\text{P}_{\text{H}_2+\text{N}_2} = 200 \text{ mmHg}$, 600°C とした。

溶融せる 2 金属間への希土の分配 (C.A. 8018 d)

A.P.Bayanov 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (7), 1658-61 (1964)

希土類元素 (M) の 2 つの溶融金属への分配係数 K_d が次のとく求められた。
($K_d = [M]_{\text{上層}} / [M]_{\text{下層}}$)。Zn と Pb (80% Pb) 間への La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y の $K_d \times 10^{-3}$ の値は 500°C で 5, 4, 6, 4, 3.1, ~2.8 であつた。Al-Cd, Al-Pb, Al-Bi, Zn-Pb (それぞれ 50 at.%) (700°C) 系における Ce の $K_d \times 10^{-2}$ はそれぞれ 1.9, 1.7, 0.0015 及び 15 であつた。

B.

電解による高純度 Th (C.A. 7956 f P)

Research Institute for Iron, Steel and Other Metals; Japan 15457 ('63), Aug. 21, Appl Mar. 7, 1958, 3 pp.

高純度 Th は次のとく電解して得た。陽極: 粗金属 Th, 電解浴: アルカリ + アルカリ土類塩化物 (10-40% の Th halide を含む); 電解温度: $700 \sim 850^\circ\text{C}$; 陰極電流: $10 \sim 300 \text{ A/dm}^2$, 電解電圧: $0.3 \sim 3 \text{ V}$ 。Th は陰極にのみ析出する。

7. ハロゲン

A.

溶融硝酸塩溶媒中への塩化銀と臭化タリウムの溶解度に及ぼす通常のイオン効果 (C.A. 6462 g)

Ralph. P. Semard 外1名; J.Phys.Chem. 68 (6) 1611~13
(1964)

600 °Kで NaNO_3 (AgNO_3 と NaCl が加えられている)への AgCl の溶解度と
660 °で KNO_3 (TeNO_3 と KBr が加えられている)への TeBr の溶解度についての
実験値が計算値と比較された。後者はよく一致したが前者は一致しなかつた。

8. 耐火物, 硝子, Slag

A.

ライム-酸化鉄-シリカ系融液の密度 (C.A. 379 h)

J.Henderson; Trans.AIME 230 (3), 501~4 (1964)

固体の鉄と接触している上記系融液の密度を最大泡圧法により, 1250~1440 °の温度で CaO 0~40モル%, 酸化鉄15~100モル%および SiO_2 0~55モル%の組成範囲にわたつて測定した。密度変化はWustiteの1440 °における4.65 g/ccからライム30, 酸化鉄20, シリカ50モル%から成る融液の1350 °における2.75 g/ccに及んでいる。

ゲルマニウムガラスの物理化学的性質 (C.A. 413 a)

K.S.Evstropév 外1名; Tech.Papers Intern.Congr.Glass,
6 th, Wash., D.C., 1962 2, 79~85

アルカリゲルマネートや鉛ゲルマネートなどの簡単なガラスは密度屈折率および電気伝導度の測定に基けば類似の珪酸塩と比べて異なつた構造を有する。GeO₂にアルカリを加えた場合に認められる性質の変化はほう酸にアルカリを加えた場合と対応する。すなわちゲルマネートガラスに見られる構造変化はGeO₄群とGeO₆群との間の平衡に基いて説明される。

珪酸塩の熱化学 (C.A. 414 f)

Karl H. Karsh 外1名; Glas-Emaill-Keramo-Tech. 15 (2),
33-6 (1964)

珪酸塩の熱化学に関する総説であつて、その特性値および熱力学的測定法とその実際的応用ならびに実例について詳述する。

高周波炉で特殊金属を溶融するための、マグネサイト製高級耐火るつぼ

(C.A. 417 f)

P.S.Mamykin 外1名; Tr.Vost.Inst.Ogenuporov №4,
127-30 (1963)

安定性の大きい重質耐火るつぼをSiO₂ 3.7, Al₂O₃ 1.1, Fe₂O₃ 1.94, CaO 1.6 およびMgO 91.6 % からなるマグネサイトとH₂O 1ℓ に対してデキストリン粉末300 g を含む溶液から製造した。るつぼの焼結は誘導炉中 2300~2500 °C で3.5~4.0時間 加熱することによって行なわれる。このるつぼでとかした融液はスケールを含まず、るつぼの寿命については平均 150~200回の溶融が可能である。

MgO-Al₂O₃ 系の溶融温度図 (C.A. 1313)

A.S.Berezhnoi 外1名; Dopovidi Akad Nauk Ukr., RSR
1964 (4), 506-8

新しい実験データにもとづいて、MgO-Al₂O₃ 系の溶融温度図を作成し、境界

線の位置を実験的に決定した。Sal'dauとZhirnova (CA 42, 16072 b) の結果とは反対に, ZrO_2 と $Mg-Al_2O_4$ は単純な擬二元系を形成し, 約 52 w/o の ZrO_2 を含み融点 1860° の共晶をもつている。この系には二つの三元共晶点がある。(1) $Al_2O_3 - ZrO_2 - MgAl_2O_4$; 1830° (融点), MgO 7, Al_2O_3 43 および ZrO_2 50% (2) $MgO - ZrO_2 - MgAl_2O_4$; 組成 MgO 20, Al_2O_3 20 および ZrO_2 60%。

$CaO - CaF_2 - 2 CaO \cdot SiO_2$ の平衡状態図の研究に用いた示差熱分析法
(C.A. 1313)

Joydeb Mukerji; Central Glass Ceram.Res.Inst.Bull.
(India) 10 (3), 78-81 (1963)

試料を白金製カプセル中に封込み, そのカプセル自身の1部が Pt-Pt/Rh の熱電対となるようにした。サンプルの大きさは 100~150 mg で 1700°までの温度で行なつた。1500°以上では Pt-20% Rh 製のカプセルを用いた。

錯ケイ酸塩融体と結晶溶液との間の平衡に関する理論

(C.A. 1315)

Robert F.Mueller; Am.J.Sci. 262, 643-52 (1964)

$NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8 - CaMgSi_2O_6$ (albite-anorthite-diopside) と $MgO - FeO - SiO_2$ との系の溶液組成の活量の統計的な求め方を述べた。*

溶融塩電解による結晶成長用セラミック製二重電解槽

(C.A. 1326)

W.Kunzmann 外1名; Rev.Sci.Instr. 35 (4), 465-6
(1964)

単結晶を電解的に成長させるためのセラミック製の二重電解槽を設計した。これは容易に廉価に組立てられることができる。

スラッグ中の金属の存在状態 (C.A. 1546)

A.V.Vanyukov 外3名; Tsvetn Metal. 37 (1), 21-8 (1964)

NiやCuは冶金スラッグ中に主としてこまかく機械的に分散した形で入つて廃却される。スラッグ中のNiの溶解量はほとんどなく、Cuは約0.1%であるが、この量はスラッグ中の Fe_3O_4 の量にいちじるしく影響される。またCoやPbも溶解した形で存在する。スラッグ中の非鉄金属の溶解機構を明らかにするのに熱力学的データが役立つ。Coは主として FeO と二重解離することによつてとけ、NiやCuはスラッグ中に陽イオンおよび陰イオンの移動によつて硫化物として存在する。Pbは Fe_2O_3 で酸化された状態で存在する。スラッグ中の金属の溶解度に及ぼす種々の因子について述べている。温度の上昇やガス相の酸化力の増加は金属の溶解量を増加する。表面活性物質の添加の影響も述べている。(*)

鉄を含むガラス中の酸化-還元平衡 (C.A. 1581)

W.D.Johnston; J.Am.Ceram.Soc. 47 (4), 198-201 (1964)

溶融した $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラス中のFeに対する酸化-還元平衡は、拡散律速であり、 $2\text{O}^{2-} + 4\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ で表わされる。この平衡反応は温度が上昇すれば右へ進行する。

合成鎔鉱炉スラッグの粘性におよぼすバリウムの酸化物、硫化物の影響

(C.A. 2770 e)

Kh.Popov; Tr.Leningr.Politekhn.Inst. №225, 102-35
(1964)

1350~1550°における種々の組成のスラッグの粘度におよぼすBaOの影響について研究された。その組成は次のようなものである。 SiO_2 : 22~46, Al_2O_3 : 10~20, CaO : 29~50, MgO : 0~3, BaO : 0~20, BaS : 0~14%

高温でのケイ酸マグネシウム (C.A. 5174 h)

Manfred Koltermann; Naturwissenschaften 51 (12),
287 (1964)

じや紋石は700°でX線的に非結晶質のMgSiO₃を生成する。enstatiteは1300°でforsteriteに変る。protoenstatiteは1400°でclinoenstatiteを生じる。滑石は1400°でprotoenstatiteあるいはcristobaliteを生じる。Sepioliteは700°で,MgSiO₃を生じ1250°でclinoenstatiteを生じる。

希土類(III)の珪酸塩ガラスのFaraday回転 (C.A. 6530 e)

C.B.Rubinstein外3名; J.Appl.Phys. 35 (8) 2338~40
(1964)

希土類(II)の珪酸塩ガラスの光学的Faraday回転が室温に於て研究された。回転は実効転移波長(effective transition wave length) λ_t の項に記述される。 λ_t は主として回転による $4f^n - 4f^{n-1} 5d$ のスペクトル範囲のインジケータ(indicator)である。 (*)

シリカ, 酸化硼素-シリカ, 酸化ナトリウム-酸化硼素系における相関係 (C.A. 6620 b)

Thomas John Rockett; (Ohio State Univ Columbus)
Univ.Microfilms Order #64-7046 111 pp.

溶融スラッグ中のイオン (C.A. 6638 a)

E.A.Pastukhov外2名; Zh.Fiz.Khim, 38 (5) 1306~10 (1964)
溶融スラッグ中で陽イオンあるいは陰イオンの優先的吸着により零ポテンシャルが正または負になる。溶融スラッグ中に存在するいろいろの酸化物の形をきめるため, 陽極で白金, キヤビラリーを通して送り込まれた窒素中で圧力の極下が特別の装置により零ポテンシャルが関数として測定された (*)

溶融した冶金的スラッグ中の硫黄イオンの移動 (C.A. 6638 c)

S.E.Lyunkis外1名; Izv.Vysshikh Uchebn Zavedenii
Tsveln.Met. 7 (2) 49~55 (1964)

液状スラッグ中に溶けた硫化鉄の形をきめるため, 実験が行われた。実験の結果,

負に荷電した S イオン即ち FeS の電解生成物が溶融物中に存在するという理論は正しい。(*)

石英ガラス中の或る不均一性の性質とそれが生成する理由

(C.A. 6752 c)

N.I.Min'ko ; Steklo i Keram 21 (5) 11-14 (1964)

欠陥の六つの型が述べられている。顕微鏡と X-線により調べられている。

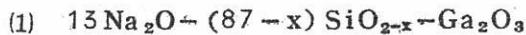
珪酸塩ガラスと硼珪酸塩ガラス中のガリウムの配位数

(C.A. 6752 c)

E.I.Galant ; Khim.Redkikh Elementov, Leniugor.Gos.

Univ 1964 86-90

Ga と Al が珪酸塩ガラス及び硼珪酸塩ガラス中で同じような挙動をするという仮定が次の組成について確かめられた。



Ga と Al が同じ様にふるまうのは二つとも 4 と 6 という配位数をもつているからであろう。(*)

石英ークリストバライト変態 (C.A. 6753 a)

F.J.Kuehlmer 外 1 名 ; J.Am.Ceram.Soc. 47 (6) 311-12
(1964)

Chaklader により見出された無晶形の中間相は石英ークリストバライト変態では見出されなかつた。

ガラス中のイオンの交換及び拡散 (C.A. 7726 h)

R.H.Doremus ; J.Phys.Chem. 68 (8), 2212-18 (1964)

ガラス中の 2 つのイオンの相互拡散についての種々の要因間の関係を求め、それから導き出された推論を提示している。実験は soda-lime glass 中の Ag ion の交換と拡散の測定がなされている。

スラツグの電解による鋳鉄の脱硫 (C.A. 7950 b)
A.A.Dobryden 他2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenu,
Chern.Met. 7 (6), 11-16 (1964)
cf. CA 58, 7650 b

科学と工芸におけるガラスの新しい可能性 (C.A. 8035 b)
Vittorio Gottardi; Chim.Ind. (Milan) 46 (7), 789-92
(1964)

ガラスについての研究の最近の進歩についての総説
ガラス工業炉におけるマグネシアレンガの腐食 (C.A. 8038 g)
V.Gottardi 他1名; Silicates Ind. 29 (4), 129-31
(1964)
市販マグネシアレンガの腐食について, microscopic, microhardaess, X-ray 及び示差熱分析等により系統的に研究している。

高温における物質 (C.A. 8039 a)
L.G.Carpenter; Brit.J.Appl.Phys. 15 (8), 871-82
(1964)
温度による固体の物理的性質の一般的な変化の傾向が示されている。主たる対象として, 一般に用いられている ceramics, C, 黒鉛の $\geq 1500^{\circ}\text{C}$ での性質を取り上げている。

絶縁用耐火材料 (C.A. 8039 b)
A.C.Macdonald; Refractories J. 40 (2), 61-2, 64, 66, 68, 70-1, 73-4, 76 (1964)
製造法及び応用についての総説

Plasma-jet: ceramicsに対する新らしい道具 (C.A. 8040 c)
Alfred C. Allen; Ceram.Ind. 82 (4), 112-15 (1964)

powder-fed plasma torch によって他のいかなるO-fuel flameよりも早く黒鉛や他の基体を噴霧被覆することができる。Rocket nozzleは ZrO_2 , W によって安定化されたCaOで被覆されていた。

B.

強度の温度変化に耐えるセラミック (C.A. 1590)

VEB Keramische Werke Hermsdorf; Fr. 1,349,020 (Cl. Co 4 b), Jan. 10, 1964, Appl. Hav. 4, 1963; 8 pp.

石英の膨脹係数よりも小さい値をもつセラミックが $MgO-Al_2O_3-TiO_2$ 三元系または $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ 四元系から得られた。その組成は, 15~75 TiO₂, 70~25 Al₂O₃, 0~40 SiO₂および $\leq 20\%$ MgOである。このセラミックの塊は電気炉の内張り, 耐火レンガ, 原子炉用材料, またSiCの代りに用いることができる。焼結温度によつて膨脹係数の極めて小さいものを得ることが出来る。またアルカリ土または金属の化合物を少量添加することによつて機械的性質も改善できる。

高温用軽量耐火物 (C.A. 8042 cP)

Lewis J. Dreyling 他1名; U.S. 3,141,781 (Cl. 106-41), July 21, 1964, Appl. May 6, 1960

9. そ の 他

A.

非水溶液中におけるアルミニウム化合物の電気化学的および物理化学的性質 (C.A. 279 d)

Yu M.Kessler 外1名; Usp .Khim. 33 (3), 261-95 (1964)

引用文献 236 を含む総説

溶融アルカリ中における粗 Pb の陽極精製 (C.A. 348 b)

G.B.Irgalieb 外3名; Met .i Khim.Prom.Kazakkstan,

Nauchno - Tekhn .Sb .1962 (5), 48~52

NaOH 融液中において Pb を陽極精製し Sb , Sn , As および Zn を除去するとの可能性が示される。

Cu , Bi および Ag は Pb 中に残存し , 電解浴中に移行しない。

これらの不純物は陰極には折出することなく , 電解浴に 0.5 ~ 1 重量 % の微粉末炭素を加えることにより Pb の酸化がすくなくなり , 酸化に伴なう損失が減少した。

高温度における材料の挙動 (C.A. 415 h)

C.D.Pears ; Metals Eng . Quart ., 3 (1) 31-43 (1963)

耐火物の性質に及ぼす高温度の影響について論述する。

難還元酸化物のテルミット還元 (C.A. 1544)

G.N.Kozhevnikov. 外2名; Tsvetn.Metal . 37 , (1) , 75

(1964)

ZrO₂ , ThO₂ および BeO の真空中でのテルミット還元は , 挥発性の Al₂O および AlO が生成することによって行なわれることを論じている。

実験室的規模で 1350 ~ 1450 °, 10⁻² ~ 10⁻³ mm で BeO を還元し 2 % の Be

を含むアルミニウム合金を得た。

硫黄の物理化学的性質

I. 液状硫黄の粘性に及ぼす圧力の影響 (C.A. 2506 c)
Tsunesuke Doi; Rev. phys. chem. Japan 33, 41-52 (1963)

純粋な液状硫黄についての粘度が温度 $130 \sim 230^\circ\text{C}$ 圧力 $1 \sim 100$ 気圧下で測定された。

粘度への圧力の影響については 160°C 以上について調べ、 $160 \sim 230^\circ\text{C}$ での影響は液状硫黄の温度が低い程大きい。

160°C 以下では圧力の影響は小さい。

三酸化タンクステンの製造、高温下での性質及び分析的使用法

(C.A. 2688 h)
Mark A. Careg 他2名; Anal. Chem., 36, 1166~7 (1964)

三酸化タンクステンの熱的性質が熱天秤を用いて調べられた。

三酸化タンクステンは約 100°C で無水物となり、 650°C で減量を始め 1200°C で減量速度が急に増加する。

酸素の存在する雰囲気下では 1000°C までその化学的組成は変化しない。

非水溶媒技術 (C.A. 2690 f)

Alexander I. Popov; Tech. Inorg. Chem. 1, 37~102 (1963)
文献 164 を含む総説

融解塩からカドミウムの電着 (C.A. 2726 f)

O.V. Gorodis'kii 他1名; Zh. Prikl. Khim. 37, 899~901
(1964)

塩化物融体中でスチール上にカドミウムを電着させる方法が改良された。スチールに対するカドミウムの附着力は AlCl_3 の添加によつて増加した。電解質等の組成の最適条件は次のようであつた。

無水 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CdCl}_2 \ 67\% \\ \text{KCl} \ 33\% \end{array} \right.$ 陽極の組成 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cd} \ 90\sim92\% \\ \text{Al} \ 10\sim8\% \end{array} \right.$ 溫度 $420\sim50^\circ$
 電流密度 $100 \text{ A}/\text{dm}^2$

固体炭素による融体中の銅，亜鉛の酸化物の還元速度

(C.A. 2770 b)

G.B.Grigor'yan, 他1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,
 Tsvetn. Met 7, 65~75 (1964)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$, $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 融体中の炭素による Cu および
 亜鉛酸化物の還元反応は一次反応の式に従つて進行し次式で表わされる。

$$x = a (1 - e^{-RT})$$

1200~1350°での見掛け上の活性化エネルギーは Zn および Cu につきそれぞれ 16.4, 6.9 Kcal/mol。速度の温度係数は 1.04 および 1.01 であった。

溶融塩電解による金属モリブデンの製造 (C.A. 3925 h)

A.L.Grigoryan; Poroshkovaya Met. i Metalloobrabotka,
 Erevan, Sb. 1963, 33~67

1~10% の MoO_3 を含む $\text{MoO}_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{MoO}_3$ およびこれらの混合塩の溶融塩電解 [*]

溶融アルカリ浴から結晶性金属酸化物の製造 (C.A. 5171 c)

K.Th.Wilke; Z.Anorg.Allgem.Chem. 330 (3-4), 164-9
 (1964)

シウ酸塩, 硝酸塩および硫酸塩などのような溶融アルカリ塩中で不安定な金属化合物から高融点の金属酸化物を製造する方法を述べている。金属酸化物として CeO_2 , CoO , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO , TiO_2 , ZrO_2 などが得られている。収率は 60~90% である。

溶融アルカリ液より結晶性金属酸化物の合成 (C.A. 5171 d)

K.Th.Wilke; Z.Anorg.Allgem.Chem. 330 (3-4), 164-9
 (1964)

本法は、アルカリハライド溶融塩中で不安定で分解しやすい化合物、例えばシユウ酸塩、硝酸塩、硫酸塩等から高融点の金属酸化物の結晶を得る方法に関するものである。合成した酸化物は、 CeO_2 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 、 ZrO_2 である。

出発物質、溶融アルカリ塩、混合物の割合を表示した。酸化物の収率は、60～90%であった。

溶融電解浴から金属モリブデンの電着 (C.A. 5201 a)

H.J.Heinen 外1名; U.S.Bur., Mines, Rept. Invest. 6444
(5), 17 pp. (1964)

種々のモリブデン酸化物から99.5%純度の金属モリブデンを得た。最適浴組成は NaCl 23 (%重量)、 NaF 15、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 54、 MoO_3 8である。電着条件は浴温1000°、初期 D_K $80 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、 D_A は $15 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以下である。

Sb のゾーン精製 (C.A. 5305 g)

Yoshiya chiba 他2名; Tohoku Daigaku Senko Seiren
Kenkyusho Iho 16(1), 21-5 (1961)

Sb棒のゾン精製(35, 70 m/hr)でFe, Pb, CuはSb棒の一端に濃縮されるが、Asの除去は困難である。偏析係数は次の通り。

$$K_{\text{As}} 0.32_3 ; K_{\text{Fe}} 0.20_2 ; K_{\text{Pb}} 0.09_2 ; K_{\text{Cu}} 0.06_1 .$$

ニッケルの電解精錬 (C.A. 6632 g)

L.S.Renzoni 外1名; Chem-Ingr-Tech. 36(6) 660-6
(1964)

考 察

MnO (FeO) MgO (CaO) 系と液体マンガンと鉄マンガン合金との分布平衡 (C.A. 6720 g)

Hermann Schenk 外3名; Arch.Eisen huettenw. 35(4)
269-77 (1964)

MnO-MgO, MnO-CaO, MnO-MgO-CaO系が電子線回折とX線回折により研究された。MnOの融点は1842 IO°と再確認され, ΔH_f は10.5 kcal/molであつた。これから液相線が計算された。種々の組成のMnOスラッグのもとで液体Mnと溶解したFe-Mn中への酸素の溶解度がきめられ, その結果が温度とMn量の関数としてグラフで与えられている。

液態アンモニア中のNaの活量

(C.A. 7763 f)

James L.Dye 他3名; Metal-Ammonia Solns., Physicochem. Properties Colloq.Weyl,Lille 1963, 92-6 (Pub. 1964)
(in French)

Na-NH₃溶液のactivitiesは濃厚溶液では蒸気圧から, また希薄溶液では電気化学的データ(例えば濃淡電池のe.m.f.や輸率など)から計算できる。蒸気圧のデータはMarshall(CA, 57, 11919 g)によつて与えられており, また著者(CA, 55, 4128 f)によつて補正して内挿値を求める試みがなされている。activitiesの計算値が示されている。

methanol-butanol混合溶液中(25°C)におけるKClの電導度

(C.A. 7765 d)

Manlio Battistini; SIPS(Soc. Ital. Progr. Sci.), Sci. Tec. 5(3-4), 117-24 (1961)
MeOHとBuOHの混合液(5.26, 9.01, 19.91, 29.76% BuOH)中のKClのequiv conductance(A) (at 25°C)が測定された。

Ga

(C.A. 7917 c)

Pierre de la Breteque; Ind. Eng. Chem. 56(6), 54-5
(1964)

A review with 12 references

金属－アンモニア溶液の電気化学的性質：e.m.f.と輸率

(C.A. 7933 f)

J.L.Dye : Metal-Ammonia Soln., Physicochem. Properties

Colloq.Weyl, Lille 1963, 137-44, discussion 144-5

(Pub. 1964)

A review with 14 references

高純度鉛の製造

(C.A. 7991 e)

V.V.Sokolovskii 他1名; Tsvetn.Metal. 37(6), 76-8

(1964)

0.0048-0.0062% Biを含むPbをselective pyrometallurgical method によつて処理し高純度Pbを得た。0.2% (Ca+Mg) (Ca:Mg=1.5:1) 加え360°に加熱して，Biを0.0021%に減少させ，更に360°で0.035% Sb, 330°で0.035% Sを加えて1時間加熱し，Biを0.0004%にまで減少させた。大規模実験では6 ton のPbを2段階で処理し，99.99907% の純度のPbを得た。Ca, Mg, Sb, Zn, S, NaNO₃, Na₂CO₃の消費量はそれぞれ10.5, 25.5, 9.6, 85, 102, 22.0, 12.0Kgで酸素10Kgを費やした。

反応装置用材料としてのless common metals (C.A. 8011 c)

E.M.Sherwood : Ind.Eng.Chem., 56(8), 59-64 (1964)

A review with many references.

研 究 報 告

溶融金属と溶融スラグ間の界面張力の測定 67

(阪大工) 足立 彰・荻野和己・末瀬哲郎

溶融塩の粘性に関する研究 (第2報) 77

(京大工) 西原清廉・松村嘉高

溶融塩電解に於ける過電圧測定 (II) 90

(名大工) 桐原朝夫・坂倉富良・永田興三

溶融塩化ランタンの分解電圧 115

(I) 理論分解電圧の熱力学的計算

(阪大工) 石野俊夫・塩川二朗

溶融塩化ランタンの分解電圧 121

(II) 2極法による分解電圧の測定

(阪大工) 石野俊夫・塩川二朗

特 別 講 演

ロンドンのCITCEに出席して 137

(京大工) 吉沢四郎

講 義

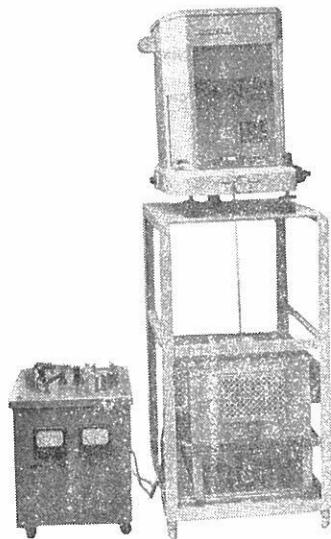
気固相反応の速度論的取扱い 149

(非鉄金属酸化物のガス還元)

(京大工) 森山徐一郎・山口昭雄

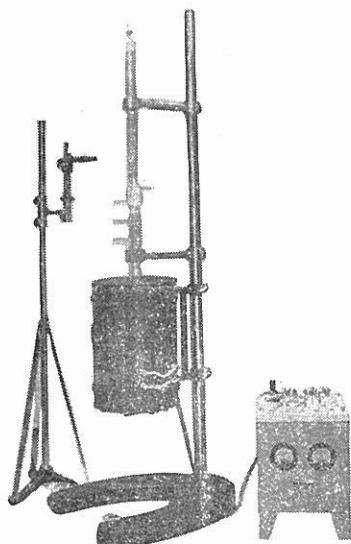
高温における物質の化学構造の変化、反応メカニズムの追求に

長計量器の各種簡易型熱天びん



直示天びん型熱天びん

	ひょう量	実感量	炉の最 高温度
床下ひょう量用の直示天 びんと特別に設計された 電気炉、天びん用架台を くみ合せて、天びんから 炉の中につり下げられた 試料の重量変化を測定し ます。	100g 200g 100g 200g	0.1mg 0.1mg 0.1mg 0.1mg	1000°C 1000°C 1500°C 1500°C



石英スプリング式熱天びん

	ひょう量	実感量	炉の最 高温度
試料の重量が比較的小さ くてしかもガスの入れか えや、真空中での測定が 必要な場合この熱天びん を使用します。	5g 1g	2mg 0.5mg	1000°C 1000°C
試料の重量変化によるス プリングの伸びをカセット メーターでよみとります。			

株式会社

長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル 電話 (44) 4463 (45) 4401・8521

東京営業所 東京都千代田区神田神保町2の4 電話(262)5797・5719

溶融金属と溶融スラグ間の界面張力の測定

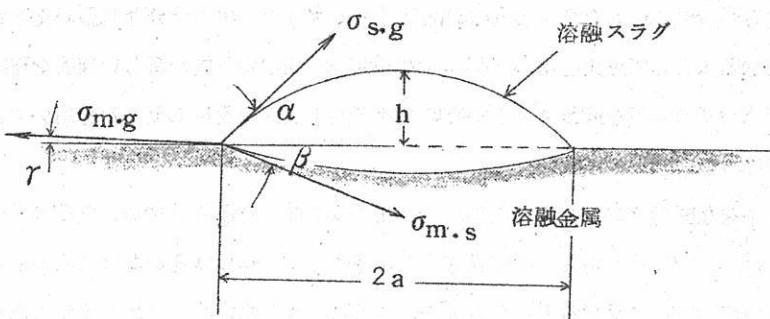
阪大工 足立 彰・荻野和己・末瀬哲郎

1. 緒 言

金属製錆、溶接、溶融金属メッキなどにおいては融体の表面又は界面に関する現象はきわめて多い。金属製錆では、溶融スラグの泡立ち、脱酸生成物の凝集、耐火物と融体との“ぬれ”，など、溶接、メッキにおいてはビードの形状、溶融金属の拡がりなどである。また、製錆反応は種々な界面反応を含み反応過程の解析には界面の構造上に関する知識が必要である。しかるに、これら界面現象に関する研究はきわめて少ない。そこで著者らは界面現象の基礎的研究として溶融金属と溶融スラグ間の界面張力を測定を試み、すでに炭素飽和鉄と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグ間の界面張力を溶融金属表面上における溶融スラグの形状より求める装置の試作と若干の測定結果について報告した。⁽¹⁾ その装置は発熱体がエレマを用いたため 1450°C 以上における測定が困難であるので鉄鋼製錆温度、約 1600°C で測定できる新しい装置を作成し、それによって鉄冶金スラグの基本系である $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶融金属（炭素飽和鉄、ニッケル）間の界面張力を測定した。

2. 測定方法および原理

異相融体間の界面張力の測定方法には、二、三の方法があるが溶鉄-溶融スラグ間のような高温における測定には静滴法が最良と考えられる。静滴法には静滴に金属をえらぶ場合とスラグをえらぶ場合がある。著者らは溶融金属表面上にある溶融スラグの静滴の形状より界面張力を求める方法を採用した。



第1図 溶融金属上のスラグの形と各張力間の関係

溶融金属上に溶融スラグ滴をのせた場合、スラグ滴にはその表面張力、界面張力が作用し、溶融金属の表面張力と力学的平衡を保つてスラグ滴はレンズ状になると考えられる。

(第1図)

このときレンズに働く力の間には次の関係式が成立する。²⁾³⁾

$$\sigma_{m\cdot g} \cos \gamma = \sigma_{s\cdot g} \cos \alpha + \sigma_{m\cdot s} \cos \beta \quad (1)$$

$$\sigma_{m\cdot g} \sin \gamma = \sigma_{s\cdot g} \sin \alpha = \sigma_{m\cdot s} \sin \beta \quad (2)$$

こゝに $\sigma_{m\cdot g}$; 溶融金属の表面張力 (dyne/cm)

$\sigma_{s\cdot g}$; 溶融スラグの表面張力 (dyne/cm)

$\sigma_{m\cdot s}$; 溶融金属と溶融スラグ間の界面張力 (dyne/cm)

α, β, γ ; 接触角

しかし、 γ は無視できるから。²⁾ (1), (2)式より、 $\sigma_{m\cdot s}$ は(3)で示される。

$$\sigma_{m\cdot s}^2 = \sigma_{m\cdot g}^2 + \sigma_{s\cdot g}^2 - 2\sigma_{m\cdot g} \cdot \sigma_{s\cdot g} \cos \alpha \quad (3)$$

スラグの重量の少ないときには溶融金属表面上のスラグ滴の表面は球面の一部と考えられるので、⁴⁾撮影されたスラグ滴の形状より(4)式によって接触角 α を求めることができる。

$$\cos \alpha = \frac{a^2 - h^2}{a^2 + h^2} \quad (4)$$

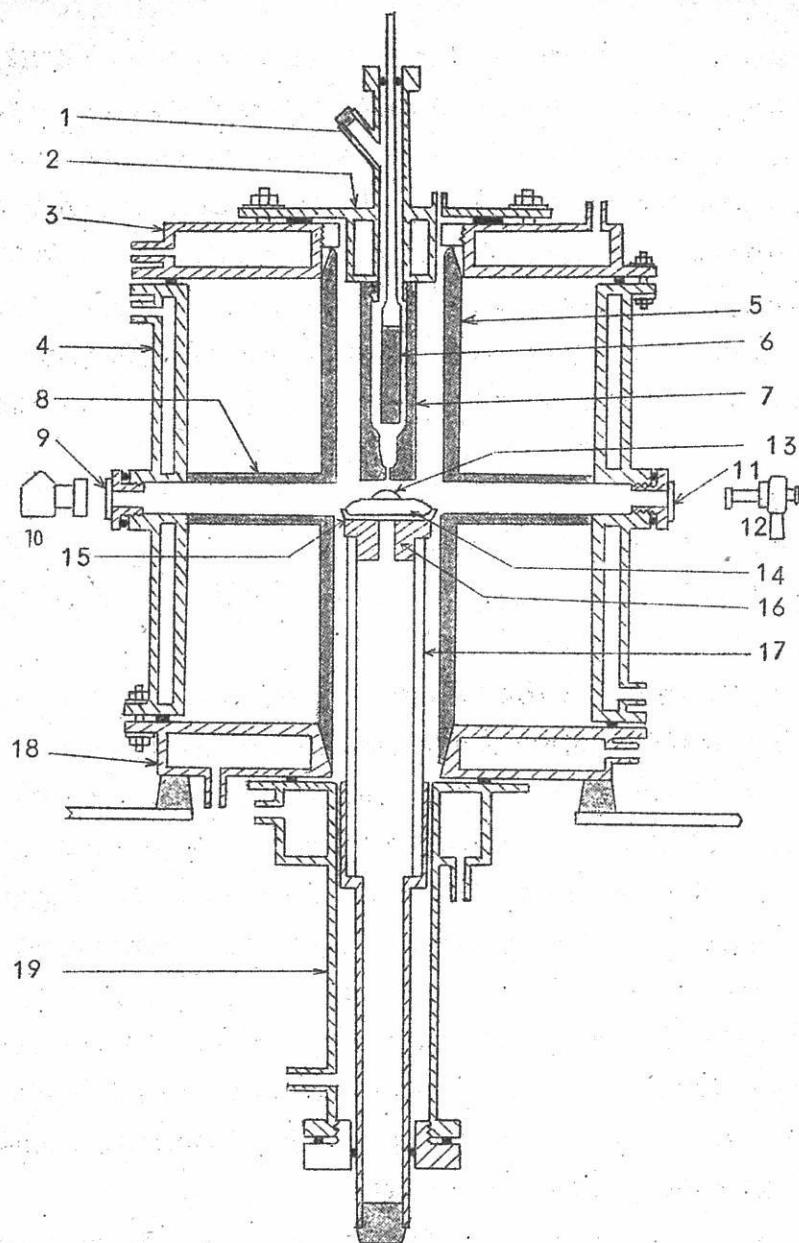
3. 実験装置と実験方法

3.1 実験装置

著者らが以前作成した測定装置は発熱体(エレマ)の関係上十分な高温がえられない。そこで発熱体として黒鉛を用い1600°C附近における測定可能な新しい装置を作成したさらにスラグの滴下を適確にするためにスラグ滴下装置を改良したものを用いた。この装置の概略を第2図に示す。

炉は特殊な縦型タンマン炉で発熱体は外径73mmφ、内径60mmφ、全長300mmの黒鉛管⑤であり、その中央部に直径方向に貫通する20mmφの孔があけてある。これは発熱体内におけるスラグの形状を撮影し、さらに温度を測定するためのものである。

炉体は上、下の蓋③、⑩および炉胴④よりなり、いづれも水冷可能で特に炉胴に直径方向に貫通する孔があり、発熱体の孔と黒鉛管⑧とで連絡している。一方は覗き



第2図 実験装置

- | | | | |
|------------|------------|------------|-----------|
| 1. スラグ装入装置 | 2. スラグ滴下装置 | 3. 上蓋 | 4. 炉胴 |
| 5. 黒鉛発熱体 | 6. 黒鉛ピストン | 7. 黒鉛ホッパー | 8. 黒鉛管 |
| 9. 窓 | 10. カメラ | 11. 窓 | 12. 光高温計 |
| 13. 溶融スラグ | 14. 溶鉄 | 15. アルミナ皿 | 16. アルミナ台 |
| 17. アルミナ管 | 18. 下蓋 | 19. 試料移動装置 | |

窓(撮影用)。(9)他方は温度測定用(11)である。上蓋にはスラグ装入滴下装置(2)が取付けである。この装置は水冷可能な銅製の装入部と黒鉛製の滴下部とよりなっている。滴下部は先端に1.5mmの孔を有するホッパーよりスラグ滴を押出す黒鉛ピストン(6)よりなっている。下蓋には測定されるスラグ滴の位置を調整する試料移動装置(19)がある。この装置にはアルミナ質の管(17)が固定され、その上部にはアルミナ質の台(16)がさらにその台上には溶融金属の入ったアルミナの皿(14)(直径50mm高さ8mm)がおかれれる。この移動装置によって撮影に適当な位置に試料を上下移動、回転が可能である。実験装置の結合部はすべてOリングおよびパッキングによって完全に気密に保つ事ができる。

3.2 実験方法

スラグ装入装置をとりはずし、炉の上部より緻密なアルミナ質の皿に金属試料8.0~8.5gを入れアルミナの台上におき、試料移動装置によって測定に都合の良い位置に固定する。

スラグ滴下装置を取付けたのち真空ポンプで炉内を排気し、清浄にしたアルゴンを充填し、その後約500cc/minで流通する。次に温度を上昇、金属材料を溶解し、測定温度に保持する。スラグ試料粉末をスラグ装入口より約500mg装入し、ホッパー内で約1min保持し完全に溶解してのち黒鉛製ピストンで溶融スラグを押し出し、溶融金属表面上に滴下させ、その形状を覗き窓より望遠写真機で撮影する。スラグ滴は溶融金属表面にしばらく留ってのち皿のへりに移動する。撮影終了後は金属試料を石英管で吸引採取し分析に供した。

金属試料としてFe-C(約4.3%)合金、純ニッケルを用いた。Fe-C合金は電解鉄を黒鉛ルツボ中で溶解し約5mmに凝固せしめ、細かく、くだいたものを用いた。スラグ試料は水晶粉末と炭酸カルシウム粉末を適量配合し、黒鉛ルツボ中で溶解し、水中に投入し、乾燥、粉細溶解をくり返して均一な組成にしたもの用いた。

温度は覗き窓より、標準のPt-Pt·Rh熱電対によって補正した光高温計で溶融金属の側面を測定した。

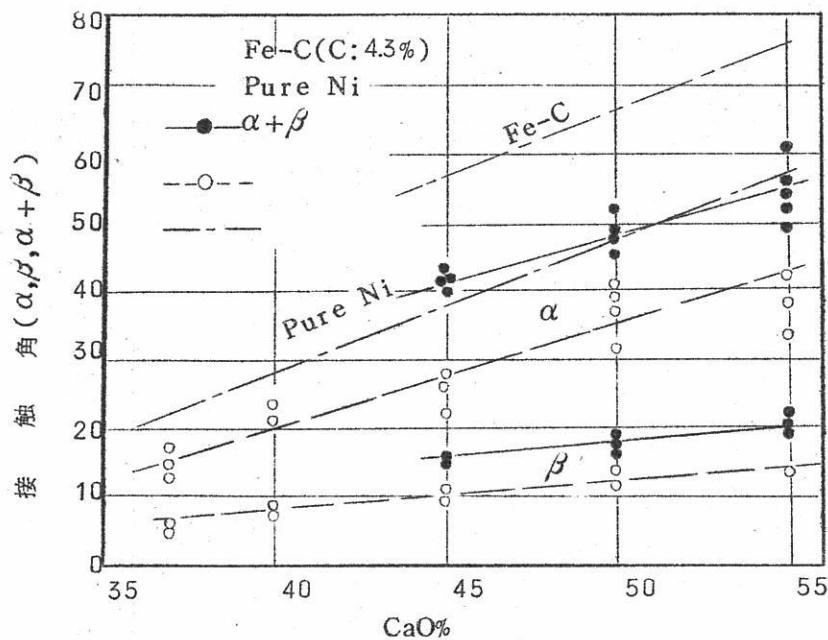
4. 実験結果と考察

界面張力の計算には溶融金属、スラグの表面張力の値が必要である。本実験においては文献の値を引用した。Fe-C(4.3%)合金として1200dyne/cm(1600°C)、純ニッ

ケルとして 1300 dyne/cm (1600°C) CaO-SiO_2 系スラグの値として T.B.King⁵⁾ を用い、これらの値と測定した溶融角 α とより(3)を用いて界面張力を求めた。

4.1 界面張力とスラグ組成の関係

実測した接触角 α とスラグ組成との関係を第3図に示す。 α は CaO の増加と共に大きくなり、スラグ滴の高さが高くなる。Fe-C合金の場合、酸性のスラグではホッパー中および、金属表面でスラグ中の SiO_2 の還元が顕著で測定値が大きく変動するためここには、はぶいた。測定は α のみであるが、計算で求めた β および溶融金属とスラグとの接触角 ($\alpha + \beta$) も CaO の増加と共に増加している。接触角 α については本実験に用いた金属-スラグ系については他に報告はないが、 $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと炭素飽和鉄との値を比較してみると、著者らの値が $40\sim55^\circ$ に対して $43\sim48^\circ$ であり、ほど近い値を示している。



第3図 溶融金属と CaO-SiO_2 系スラグとの間の
接触角のスラグ組成による変化 (1570°C)

今、これら金属上のスラグの滴の形状および、滴の各寸法、界面張力を示すと第1表のごとくである。この場合、スラグの滴の体積は同じとし各寸法は塩基性スラグの $a =$

1として求めてある。これからあきらかなように、接触角は塩基性の方がかなり大きい。それに対応して滴の高さは高い。しかし、金属表面での拡がり、および金属表面下に沈んでいる滴の体積の割合は酸性の方が大きいことがわかる。

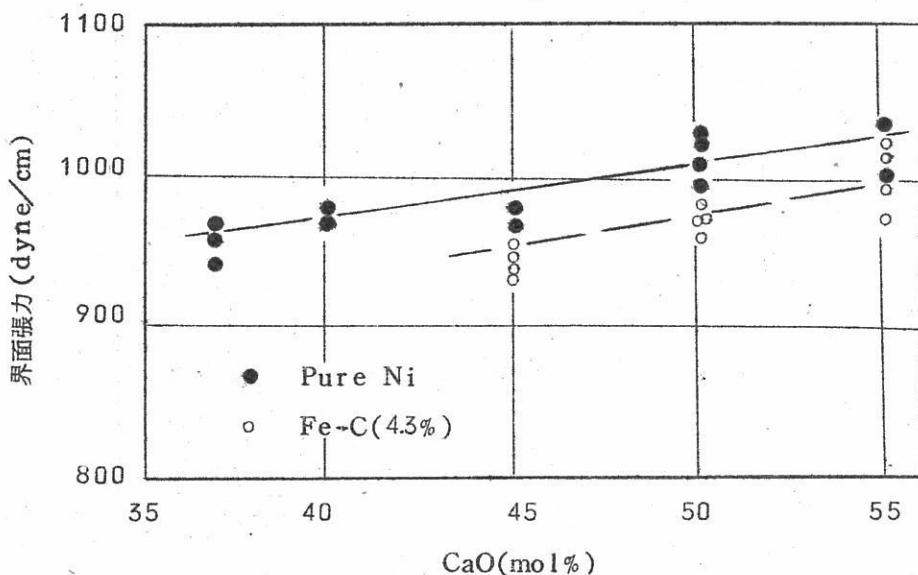
第1表 Fe-C(4.3%)融体表面上のCaO-SiO₂系
融体の滴の形状と界面張力

	塩 基 性	酸 性
α	55°	41°
β	20°	15.5°
$\alpha + \beta$	75°	56.5°
h_1	0.52	0.42
h_2	0.18	0.15
$h_1 + h_2$	0.70	0.57
V_1	0.284π	0.28π
V_2	0.093π	0.098π
$V_2/V_1 + V_2(\%)$	24.6	26.0
a	1	1.13
a^2	1	1.26
$\sigma_m(\text{dgne/cm})$	1200	1200
σ_s	431	390
$\sigma_{m-s}(\text{"})$	998	945
$\sigma_{m-s}^*(\text{"})$	953	906



$$* \quad \sigma_{m-s} = \sigma_m - \sigma_s \cos \alpha$$

界面張力は(3)式より求めてあるが、Samarin らが行っている計算方法⁴⁾すなわち金属表面以下の体積を無視した場合には約4%小さく算出される。



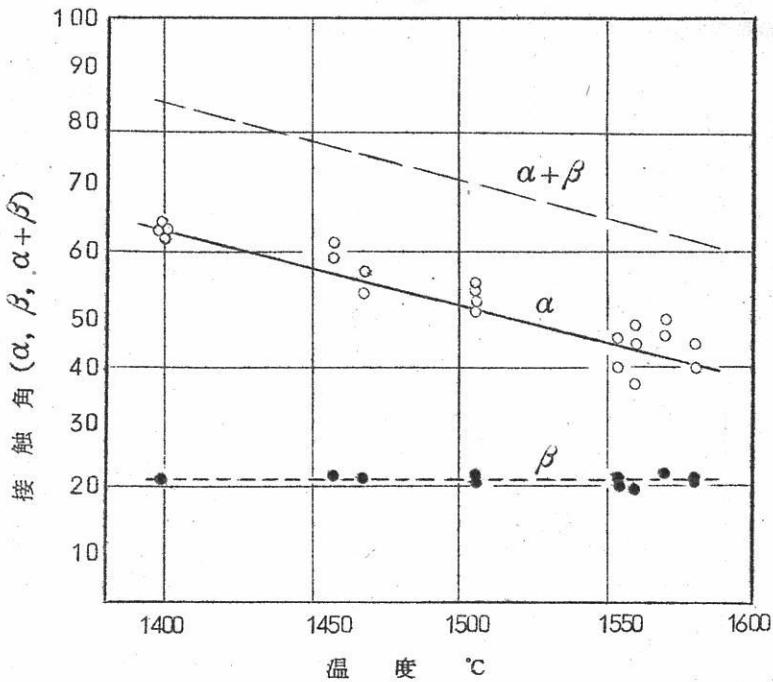
第4図 溶融金属とCaO-SiO₂系スラグ間の
界面張力のスラグ組成による変化(1570°C)

計算によって求めた界面張力とスラグ組成の関係を第4図に示す。その結果、Fe-C合金、Niともにスラグ中のCaOの増加と共に界面張力は増加する。このことは硅酸アニオンが界面に押出されることを示している。このようにスラグ中のSiO₂の増加と共に界面張力の減少するのは他の系においてもみられる。⁶⁾⁷⁾

このようにCaO-SiO₂系スラグと金属の間では塩基性なほど金属へのスラグの溶解ではなく、かつスラグと金属間の相互作用が少ないことを示している。

4.2 界面張力と温度の関係

溶融金属、スラグの表面張力は温度の増加と共に減少する。そのため界面張力も減少することが予想される。CaO-SiO₂系では十分な温度範囲がえられないで、CaO:45% Al₂O₃15% SiO₂40%の三元素スラグを用いてFe-C(4.3%)合金との間の界面張力を1400~1570°Cにわたって求めた。

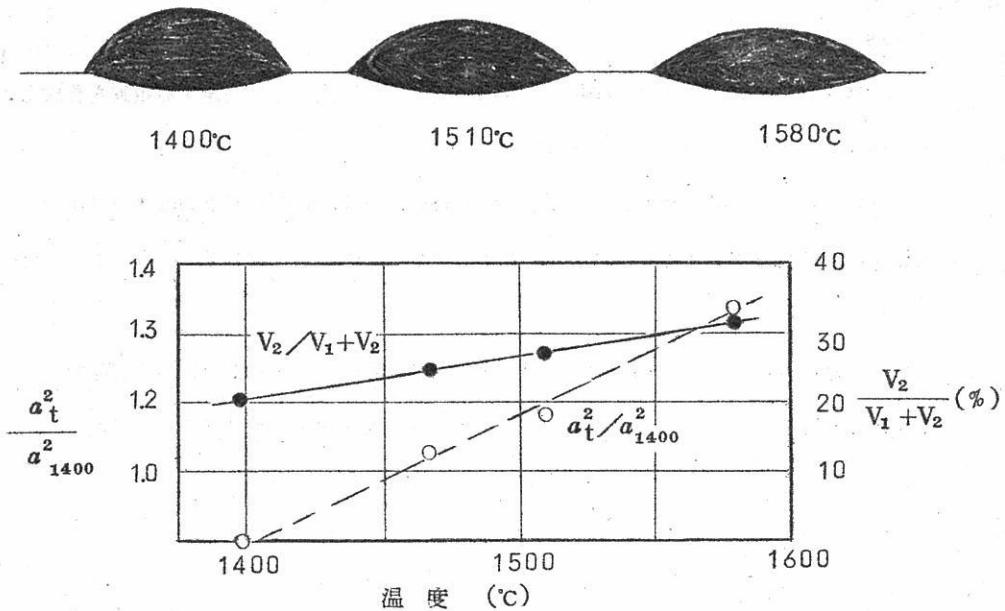


第5図 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと炭素飽和溶鉄間の
界面張力の温度による変化

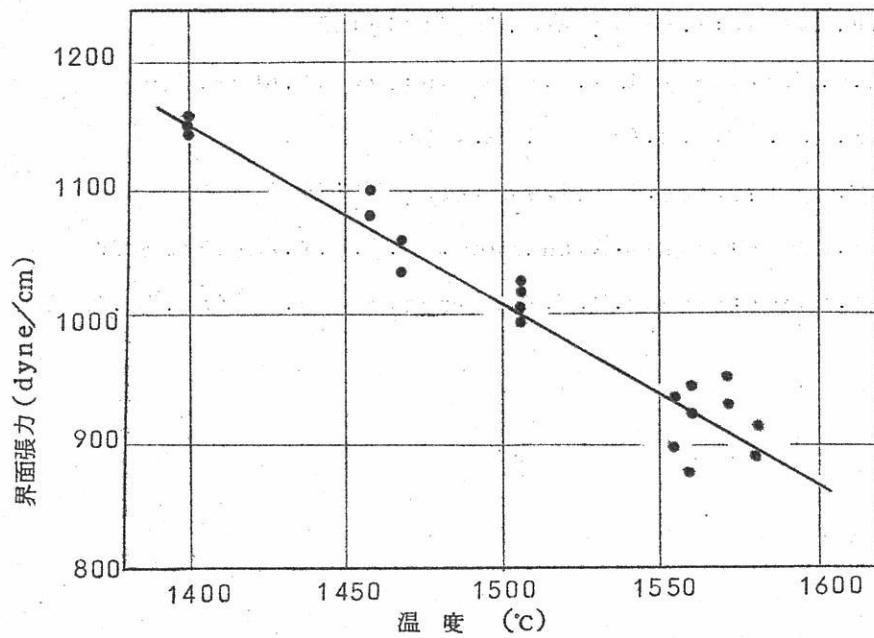
測定によって求めた接触角 α と温度の関係を第5図に示す。この測定値は、各温度においてスラグを別々に滴下して求めたもので、一回の測定において温度を変化して求めたものでない。 α は温度の上昇と共に減少を示す。1500°C以下では α は、ばらつきは少ないが、1550°Cをこえると大きく変化する。これはスラグ中の SiO_2 の還元によるものと考えられる。一方、 β は温度によって変化はみられない。

今これらの測定値より金属表面上でのスラグ滴の形を考えてみるとスラグが同一体積の場合、その形状、拡がりは第6図のようになり、温度の上昇と共に滴は拡がりかつ金属表面より沈むことを示している。

一方、計算で求めた界面張力と温度の関係を第7図に示す。界面張力の温度による変化は表面張力のそれより大きい。これは温度の上昇と共にスラグと金属との粘着力の増大を意味する。



第6図 溶融金属上のスラグ滴の形状と温度の関係



第7図 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと炭素飽和溶鉄との間の界面張力の温度による変化

5. 結 言

1. 高温(約1600°C)で溶融金属と溶融スラグ間の界面張力を測定する装置を作成し、溶融金属上のスラグ滴の形状より両融体間の界面張力を求めた。
2. CaO-SiO₂系スラグとFe-C(43%)合金、Ni、間の界面張力はスラグ中のSiO₂の含有量と共に増加する。これは界面に珪酸アニオンが押出されるものと考えられる。
3. CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグとFe-C(43%)合金との界面張力は温度でかなり大きく変化した。

(昭和40年1月7日 受理)

文 献

- 1) 足立、荻野、西脇、井上、鉄と鋼 49(1963)1331
- 2) S.I.Popel; Izvest. V.U.Z.Chernaia.met.(1962)No.2, 9,
- 3) N.F.Miller; J.Phys.chem.45(1941)1025,
- 4) Sh.M.Miklashvili, A.M.Samarin; Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R. O.T.H.(1957).No.4 53
- 5) T.B.Knig; J.Soc.of glass Tech.35(1950)241
- 6) S.I.Popel; Doklad.Akad.NauK. S.S.S.R.75(1950)227
- 7) S.I.Popel; Izvest.V.U.Z.chernaia met.(1963).No.12, 5

溶融塩の粘性に関する研究(第2報)

京大工 西原清廉 松村嘉高

1. 緒言

アルミニウムの電解浴である $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 沸について融点¹⁾、密度²⁾あるいは電気伝導度³⁾等の研究報告があり、さらに浴の解離機構も研究されているが、粘度に関する研究は極めて少ない。

本報においては $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 沸に AlF_3 あるいは CaF_2 等を添加した浴の粘性が、浴の温度および組成によっていかに変化するかを検討することとした。

2. 測定方法

i) 粘度の測定⁶⁾⁷⁾

粘度の測定には第1報⁸⁾で報告した白金円板を回転体とする減衰振動法を採用した。

白金円板の始動角 θ_1 を 90° 、最終角 θ_n を 10° として、この間の振動数 n を測定して次式⁹⁾により粘度 η を算出した。

$$\frac{2.198}{n-1} = 5.1 \times 10^{-3} (\eta \rho)^{1/2} + 1.7 \times 10^{-3} (\eta \rho) - 5.6 \times 10^{-5} (\eta \rho)^{3/2} \quad \dots(1)$$

ρ : 密度, n : 振動数

η : 粘度

i) 式を用いて粘度を算出するには浴の密度の値を必要とするので、白金球を沈下させる方法を採用した。コイル状のバネに、直径 1.0 mm 、重さ 11.4987 g の白金球を直径 0.6 mm 、長さ 20.0 cm の白金線および直径 0.3 mm 、長さ 500 mm のステンレス鋼線にて釣り下げて密度を測定した。

ii) 粘度の活性化エネルギーの算出

液体の粘度と温度との関係については、C. Andrade,¹⁰⁾ S. Glasstone, H. Eyring¹¹⁾あるいは J. Frenkel¹²⁾ 等によって種々研究され粘度と温度との関係式として H. Eyring により 2) 式が、J. Frenkel により 3) 式が与えられている。

$$\eta = A \exp(E_{vis}/RT) \quad \dots(2)$$

$$\eta = A' T \exp(E_{vis}/RT)$$

E_{vis} : 粘性の活性化エネルギー

R: 気体恒数

A, A': 常数

粘度と温度との関係式としては、測定温度範囲が広い場合には3)式を適用する方が好ましく、H.Schenck,¹³⁾ H.D.SaxtonおよびD.Sherby¹⁴⁾等も3)式を用いているので本研究においても3)式を用いて活性化エネルギーを算出することとした。

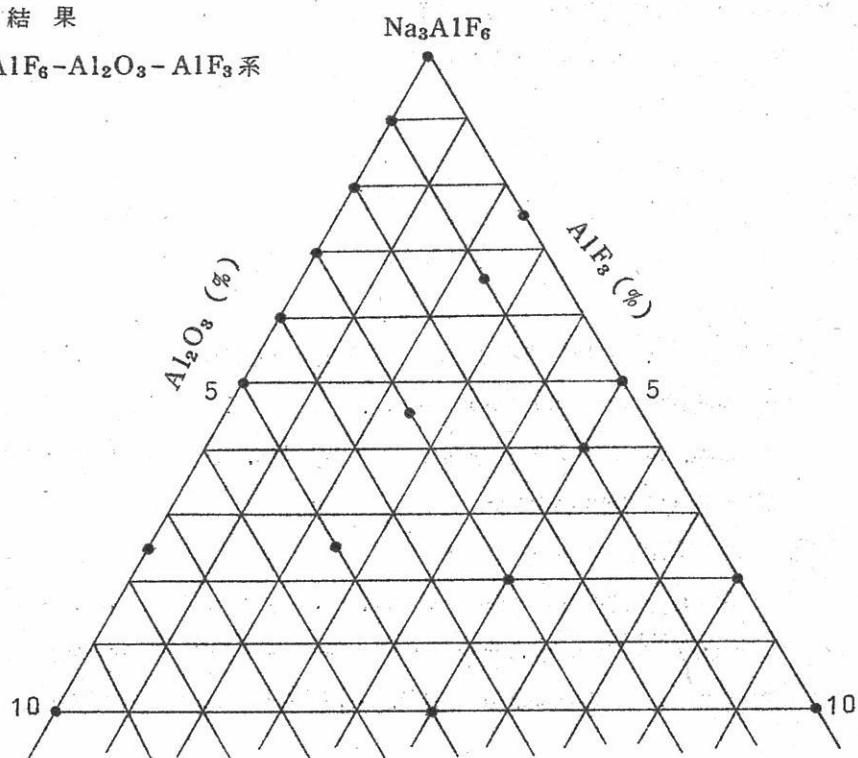
3)式より

$$\ln(\eta/T) = \frac{1}{R} E_{vis} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A' \quad (4)$$

4)式の関係から、 $\ln(\eta/T) - \frac{1}{T}$ 図を作製して得られた直線の勾配から活性化エネルギーを求ることとした。

3. 測定結果

1) $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3$ 系



第1図 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3$ 浴の組成

Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - AlF_3 浴において振動数 n および密度を測定した各試料の組成を第1図に示す。

a) Na_3AlF_6 - Al_2O_3 浴

Na_3AlF_6 および Na_3AlF_6 に 1~10 wt % の Al_2O_3 添加した各組成の試料について、1,010~1,100°Cにおいて振動数 n および密度を測定して、その結果を用いて実験式 I) により粘度 η を算出した。測定によって得られた結果の一部を第1表に示す。

第1表 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 浴の密度* および粘度**

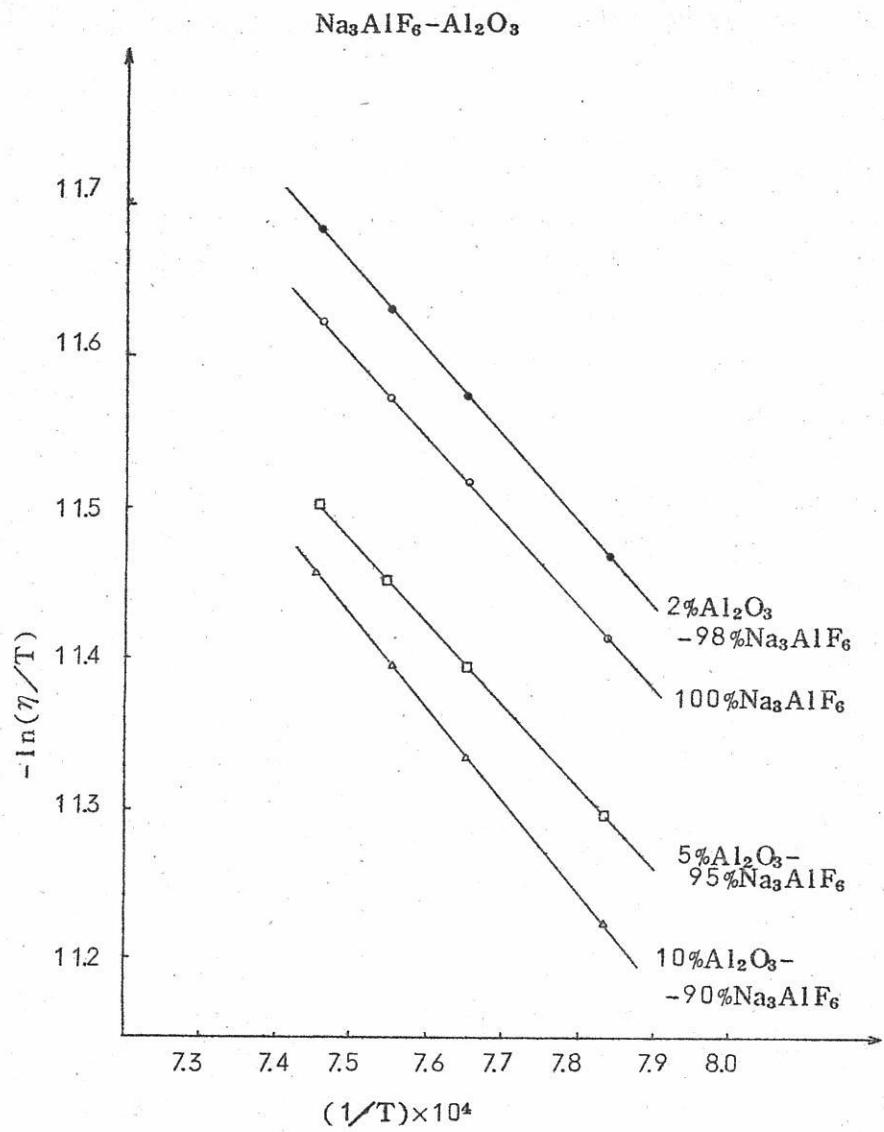
温 度 (°C)	1,030		1,050		1,080	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η
Na_3AlF_6 のみ	2.067	1.26	2.048	1.23	2.029	1.19
1% Al_2O_3	2.054	1.22	2.038	1.18	2.022	1.15
2% Al_2O_3	2.087	1.20	2.074	1.17	2.061	1.13
3% Al_2O_3	2.089	1.29	2.049	1.27	2.009	1.25
5% Al_2O_3	2.036	1.38	2.018	1.36	2.000	1.30
7.5% Al_2O_3	2.029	1.45	2.012	1.41	1.995	1.35
10% Al_2O_3	2.018	1.58	2.002	1.53	1.985	1.48

*、単位 ρ : g/cm³, η : centi poise 以下同じ

第1表を見ると、浴の密度は同一温度においては浴中の Al_2O_3 含有量が 2~3 % の領域において最大となる。浴の粘度は同一組成のものについては温度の上昇と共に減少する。同一温度においては、浴中の Al_2O_3 の含有量が 1~2 % の領域で粘度は最少となる。

Na_3AlF_6 - Al_2O_3 浴における粘性の活性化エネルギーの値を求めるために測定結果より $\ln \eta/T$ を計算しこれを $\ln \eta/T - 1/T$ 図に記入して第2図に示す。

第2図を見ると各測定値による $\ln \eta/T$ と $1/T$ との関係は各組成の浴においてよく直線関係にある。



第2図 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶の $\ln \eta/T - 1/T$ 図

第2図のそれぞれの直線の計算式および E_{vis} を算出した結果の数例を第2表に示す。

第2表では、活性化エネルギーの値は Na_3AlF_6 に Al_2O_3 が添加されるにしたがって増大することが判る。

第2表 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 溶の粘度の計算式およびEvis

組成 (wt%)	計算式	Evis (Kcal/mol)
100% Na_3AlF_6	$\ln \eta/T = 0.552(10^4/T) - 15.74$	11.0
98% $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\%\text{Al}_2\text{O}_3$	$\ln \eta/T = 0.564(10^4/T) - 15.89$	11.2
95% $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 5\%\text{Al}_2\text{O}_3$	$\ln \eta/T = 0.569(10^4/T) - 15.79$	11.3
90% $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 10\%\text{Al}_2\text{O}_3$	$\ln \eta/T = 0.621(10^4/T) - 16.05$	12.4

b) Na_3AlF_6 - AlF_3 溶

Na_3AlF_6 に AlF_3 を 2.5~10 % 添加した各組成の浴について 1,010~1,100°C において振動数 n および密度を測定し、この結果を用いて実験式 1) により粘度 η を算出した。測定結果の一部を第3表に示す。

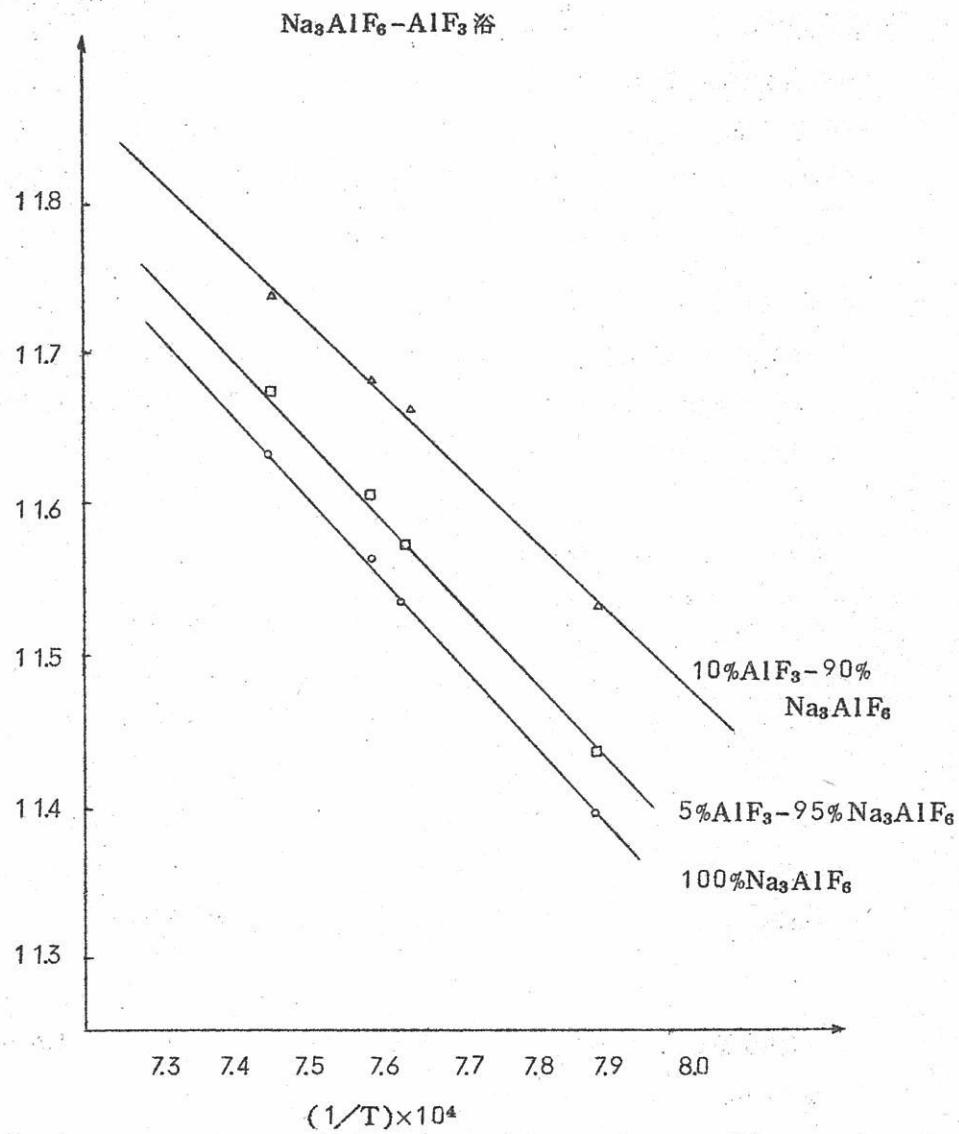
第3表 Na_3AlF_6 - AlF_3 溶の密度および粘度

温度 (C)	1,030		1,050		1,070	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η
Na_3AlF_6 のみ	2.067	1.26	2.048	1.22	2.029	1.18
2.5% AlF_3	2.061	1.24	2.043	1.20	2.025	1.14
5% AlF_3	2.049	1.22	2.031	1.18	2.012	1.12
8% AlF_3	2.034	1.19	2.016	1.15	1.997	1.09
10% AlF_3	2.023	1.15	2.004	1.12	1.986	1.06

第3表を見ると、浴の密度および粘度は浴中の AlF_3 含有量が増加するにしたがって減少する。

Na_3AlF_6 - AlF_3 溶における $\ln \eta/T - 1/T$ 図を第3図に示す。第3図より求めた粘度の計算式および活性化エネルギーを第4表に示す。

第4表では、 Na_3AlF_6 - AlF_3 溶の活性化エネルギーは浴中の AlF_3 含有量が増加するとともに減少することが判る。



第3図 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 溶液の $\ln \eta/T - 1/T$ 図

第4表 Na_3AlF_6 - AlF_3 浴の粘度の計算式およびEvis

組成 (wt%)	計算式	Evis (Kcal/mol)
110% Na_3AlF_6	$\ln \eta/T = 0.552(10^4/T) - 15.74$	11.0
95% Na_3AlF_6 - 5% AlF_3	$\ln \eta/T = 0.534(10^4/T) - 15.64$	10.6
90% Na_3AlF_6 - 10% AlF_3	$\ln \eta/T = 0.483(10^4/T) - 15.33$	9.6

c) 2.5% AlF_3 - Na_3AlF_6 - Al_2O_3 浴

Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - AlF_3 浴において、浴中の AlF_3 含有量を 2.5% に一定し、 Al_2O_3 を 1~5% 添加した各組成の試料について、1,010~1,100°Cにおける振動数 n および密度を測定し、この結果を用いて実験式 1) により粘度 η を算出した。これらの結果を第 5 表に示す。

第5表 2.5% AlF_3 - Na_3AlF_6 - Al_2O_3 浴の密度および粘度

温度 (°C)	1.030		1.050		1.070	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η
0% Al_2O_3	2.061	1.24	2.043	1.20	2.025	1.14
1% Al_2O_3	2.052	1.27	2.034	1.23	2.015	1.16
3% Al_2O_3	2.057	1.31	2.034	1.28	2.011	1.20
5% Al_2O_3	2.039	1.33	2.018	1.29	1.997	1.26

2.5% AlF_3 - Na_3AlF_6 - Al_2O_3 浴においては浴の密度は Al_2O_3 含有量 1~3% の領域においてほとんど変化がなく、さらに Al_2O_3 含有量が増加すると密度は減少する傾向を示す。浴の粘度は浴中の Al_2O_3 含有量の増加と共に増加する傾向を示す。

d) 5% AlF_3 - Na_3AlF_6 - Al_2O_3 浴

浴中の AlF_3 の含有量を 5% に一定とし、 Al_2O_3 を 1~5% 添加した各組成の試料について、1,010~1,100°Cの各温度において振動数 n および密度を測定した結果を第 6 表に示す。

第6表 5% AlF₃-Na₃AlF₆-Al₂O₃浴の密度および粘度

温 度 (C)	1.030		1.050		1.070	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η
0% Al ₂ O ₃	2.049	1.22	2.031	1.19	2.012	1.12
1% Al ₂ O ₃	2.045	1.23	2.024	1.19	2.003	1.16
3% Al ₂ O ₃	2.049	1.27	2.030	1.24	2.009	1.20
5% Al ₂ O ₃	2.024	1.38	2.007	1.25	1.990	1.21

5% AlF₃-Na₃AlF₆-Al₂O₃浴においては浴中のAl₂O₃含有量0~3%の領域において浴の密度は殆んど変化せずさらにAl₂O₃含有量が増加するにしたがって減少する。浴の粘度は浴中のAl₂O₃含有量が増加すると共に徐々に増加する傾向がある。Na₃AlF₆-Al₂O₃-AlF₃浴においては第1表のNa₃AlF₆-Al₂O₃浴で認められた。Al₂O₃1~3%領域における密度の最大点および粘度の最小点は認められなくなる。

jj) Na₃AlF₆-Al₂O₃-CaF₂浴

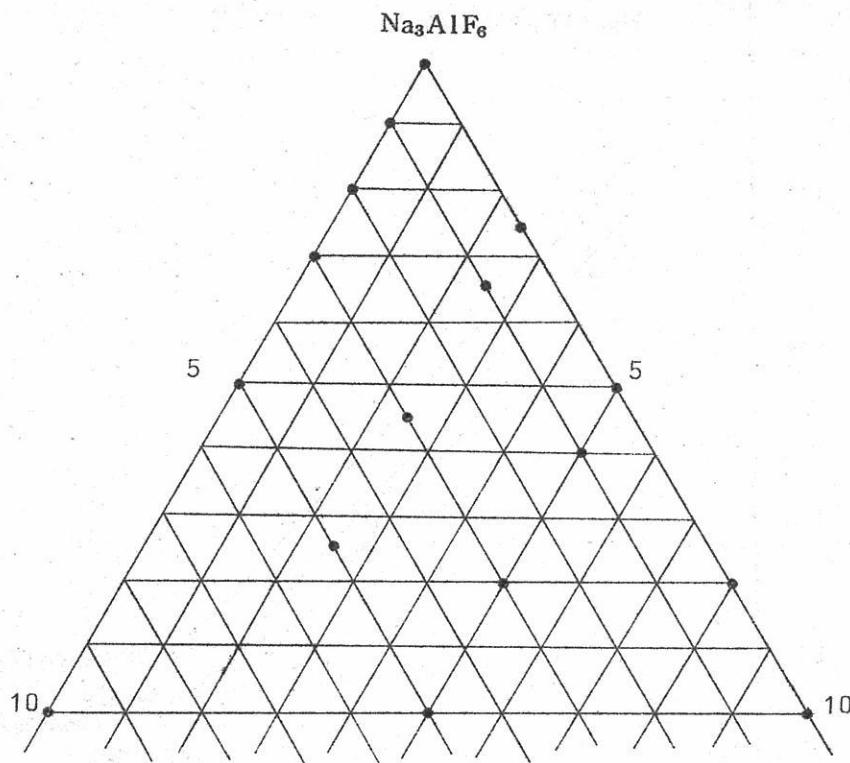
Na₃AlF₆-Al₂O₃-CaF₂浴において振動数nおよび密度を測定した各組成の試料を第4図に示す。

a) Na₃AlF₆-CaF₂浴

Na₃AlF₆にCaF₂を2.5~10%添加した各試料の浴について1,010~1,100°Cにおいて振動数nおよび密度を測定し、これらの結果を用いて実験式1)を用いて粘度を算出した。これらの結果を第7表に示す。

第7表 Na₃AlF₆-CaF₂浴の密度および粘度

温 度 (C)	1.030		1.050		1.070	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η
Na ₃ AlF ₆ のみ	2.067	1.26	2.048	1.23	2.029	1.19
2.5% CaF ₂	2.076	1.30	2.058	1.26	2.040	1.19
5% CaF ₂	2.096	1.32	2.078	1.28	2.060	1.19
10% CaF ₂	2.131	1.34	2.114	1.29	2.097	1.20



第4図 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 溶の組成

第7表を見ると、浴の密度は浴中の CaF_2 の増加と共に増大する。

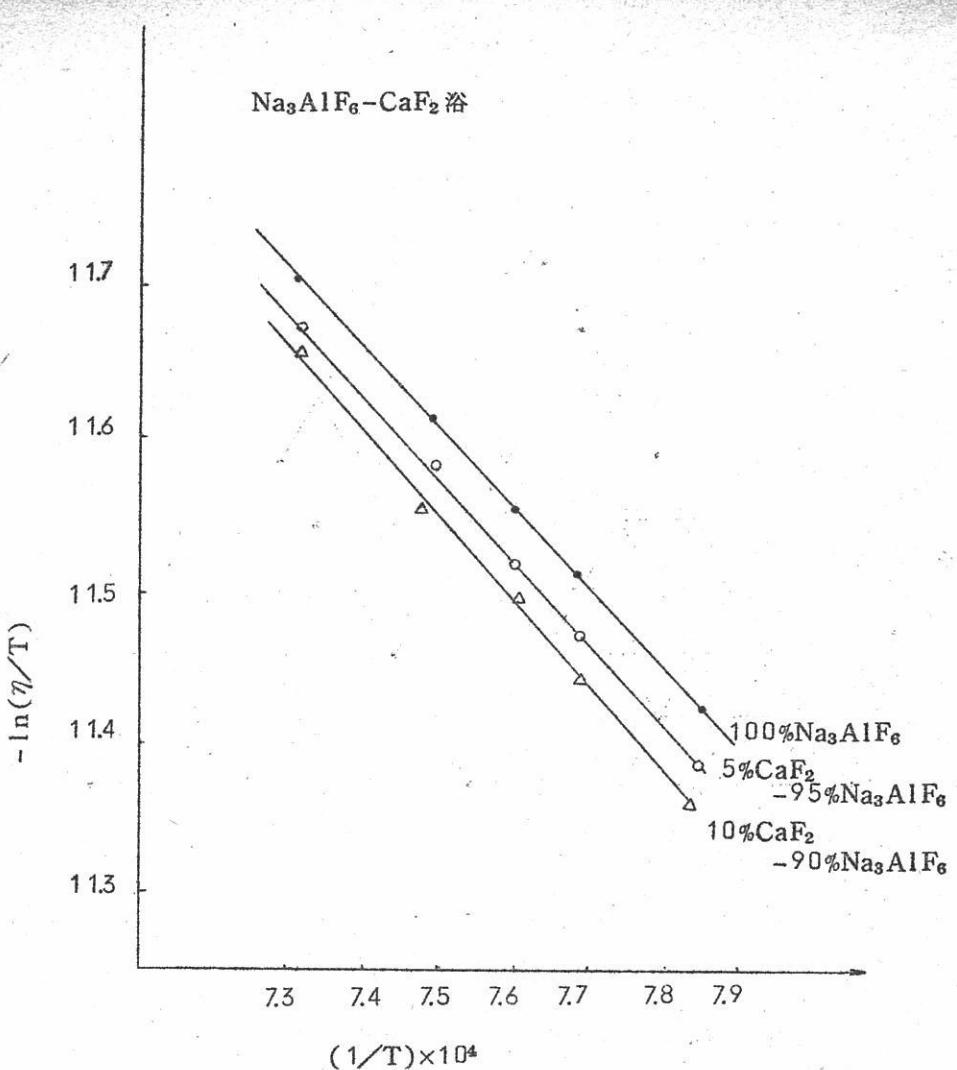
浴の粘度は $1,030, 1,050^\circ\text{C}$ においては CaF_2 の増加と共に若干増大する。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 溶における $\ln \eta/T - 1/T$ 図を第5図に示す。第5図より

求めた各組成における粘度の計算式および粘性の活性化エネルギーを第8表に示す。

第8表 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 溶の粘度の計算式および E_{vis}

組 成 (wt%)	計 算 式	E_{vis} (Kcal/mol)
100% Na_3AlF_6	$\ln \eta/T = 0.552(10^4/T) - 15.74$	11.0
95% $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 5\% \text{CaF}_2$	$\ln \eta/T = 0.552(10^4/T) - 15.33$	11.0
90% $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 10\% \text{CaF}_2$	$\ln \eta/T = 0.569(10^4/T) - 15.80$	11.3



第5図 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 溶の $\ln \eta/T - 1/T$ 図

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 溶の粘性の活性化エネルギーは 第8表に示すように、ほとんど変化なく CaF_2 含有量が 10 % の浴では僅かに増加する。

b) 2.5 % $\text{CaF}_2-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 溶において、浴中の CaF_2 含有量を 2.5 % に一定とし、 Al_2O_3 を 1 ~ 5 % 添加した浴について 1,010 ~ 1,100°C において振動数 n および密度を測定した。これらの結果を用いて粘度を算出した。これらの結果を第9表に示す。

第9表 2.5% CaF₂-Na₃AlF₆-Al₂O₃浴の密度および粘度

温 度 (°C)	1.030		1.050		1.070	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η
0% Al ₂ O ₃	2.076	1.30	2.058	1.26	2.040	1.19
1% Al ₂ O ₃	2.072	1.30	2.055	1.26	2.036	1.23
3% Al ₂ O ₃	2.054	1.37	2.032	1.33	2.011	1.24
5% Al ₂ O ₃	2.046	1.38	2.024	1.34	2.002	1.25

2.5% CaF₂-Na₃AlF₆-Al₂O₃浴の密度は、浴中のAl₂O₃含有量が増加すると共に減少し、粘度はAl₂O₃含有量の増加と共に増大する傾向を示す。

c) 5% CaF₂-Na₃AlF₆-Al₂O₃浴

浴中のCaF₂含有量を5%に一定とし、Al₂O₃を1~5%添加した各組成の浴について、1,010~1,100°Cにおける振動数nおよび密度を測定して粘度を算出した。これらの結果を第10表に示す。

第10表 5% CaF₂-Na₃AlF₆-Al₂O₃浴の密度および粘度

温 度 (°C)	1.030		1.050		1.070	
	ρ	η	ρ	η	ρ	η
0% Al ₂ O ₃	2.096	1.32	2.078	1.28	2.060	1.19
1% Al ₂ O ₃	2.092	1.35	2.074	1.26	2.056	1.22
3% Al ₂ O ₃	2.072	1.42	2.051	1.31	2.030	1.27
5% Al ₂ O ₃	2.056	1.63	2.040	1.57	2.024	1.45

5% CaF₂-Na₃AlF₆-Al₂O₃浴においても、浴の密度は浴中のAl₂O₃含有量の増加と共に減少し、浴の粘度はAl₂O₃含有量の増加と共に増大する。Na₃AlF₆-Al₂O₃-CaF₂浴においても、Na₃AlF₆-Al₂O₃において認められたAl₂O₃含有量1~3%の領域における密度の最大および粘度の最小点は認められなくなる。

4. 総 括

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3$ 溶および $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 溶について、浴組織および温度の変化に伴なう浴の密度および粘度の変化について検討した。

1) 同一組成の浴については浴の密度および粘度は浴温度が上昇するにしたがって減少する。

2) 同一温度においては、浴の組成を変化させると浴の密度および粘度は次のように変化する。

i) $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶では、浴中の Al_2O_3 含有量 1~3 % の領域において浴の密度は最大となり、粘度は最小となる。

粘性の活性化エネルギーは Na_3AlF_6 のみのときは 11.0 Kcal/mol であり、浴中の Al_2O_3 含有量が増加すると共に増大する。

ii) $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 溶では浴中の AlF_3 の含有量が増加すると共に浴の密度および粘度は減少する。粘度の活性化エネルギーは浴中の AlF_3 の増加と共に減少する。

iii) $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3$ 溶では、密度は浴中の Al_2O_3 含有量が 3 % まではほとんど変化なく、さらに Al_2O_3 含有量が増加すると次第に減少する。また浴中の AlF_3 含有量が増加すると共に減少する。浴の粘度は浴中の Al_2O_3 含有量の増加と共に増大する。浴中の AlF_3 含有量が増加するにしたがって、 Al_2O_3 含有量の増加に伴なう粘度の増大の割合は小さくなる。

iv) $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 溶では浴の密度および粘度は浴中の CaF_2 の増加にしたがって増大する。粘性の活性化エネルギーは CaF_2 の含有量が 5 % まではほとんど変化なく、10 % になると僅かに増大する。

v) $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 溶では浴の密度は、浴中の Al_2O_3 含有量の増加と共に減少し、 CaF_2 の増加と共に増大する。浴の粘度は Al_2O_3 および CaF_2 の増加と共に増大する傾向を示す。

本研究は文部省科学研究費および軽金属奨学金の御援助により行なったものである。厚く感謝の意を表します。

(昭和 40 年 1 月 16 日受理)

参 考 文 献

- 1) P.P.Fedotieff & W.P.Iljinskü; Z.anorg.Chem., 80(1913)121
- 2) J.D.Edwards & C.S.Taylor; J.Electrochem.Soc., 100(1953)508
- 3) Bloom & E.eymann Prcc.Roy.Soc. 188(1947)392
- 4) W.B.Frank & L.M.Foster; J.Phys.chem., 64(1960)95
- 5) K.Grjothlim U.J.Brynestad; Z.Elektrochem., 63(1959)707
- 6) H.Thielman u A.Wimmer; Stahl u Eisen, 47(1927)389
- 7) H.R.Thresh; Trans.Am.Soc.Metals, 55(1962)790
- 8) 西原, 松村, 朝木, 溶融塩 5(1962)1128
- 9) 西原, 松村, 朝木; 水曜会誌 15(1963)307
- 10) C.Andrade; Phil.Mag., 17(1934)497
- 11) S.Glassstone, H.Eyring etal, "The Theory of Rate Process" Mc Graw-Hill (1941)477
- 12) J.Frenkel; Trans.Taraday Soc., 33(1937)58
- 13) H.Schenck u K.Hoff; Arch.Eisenhütte es., 34(1963)93
- 14) H.J.Sahton u O.D.Sherby; Trans.Am.Soc.Metals, 55(1962)826

溶融塩電解に於ける過電圧測定(Ⅱ)

名古屋大学工学部 桐原朝夫
坂倉富良
永田興三

I 緒 言

我々は融解塩からの金属の電解採用、精製の基礎として定常状態に於ける電析溶出の機構⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾を明らかにするため、単純塩からの電析溶出に対して塩化銀からの銀の電析を取りあげ⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、工業的に問題となっている遷移金属のハフニウム、ジルコニウム等をとりあげ研究を進めている。

本報に於ては単純塩からの金属の析出溶出の過電圧測定について前報で概説した点を詳細に検討し、Back side型の照合電極(P)と極間に置いた照合電極の比較、抵抗補正の問題、照合電極の位置による電位電流曲線の変化、電極の形状による過電圧係数、実験結果の計算法及び考察について述べた。

また前報までに口述及び別刷により訂正した点を再記する。

II 実 験

2.1 実験方法

2.1.1 試料及び槽

浴塩AgCl-KCl(70:30モル比)はTable 1に示す純度のAgCl及び関東化学製(1級品)KClを実験に先だって塩素ガスにて精製を行った。

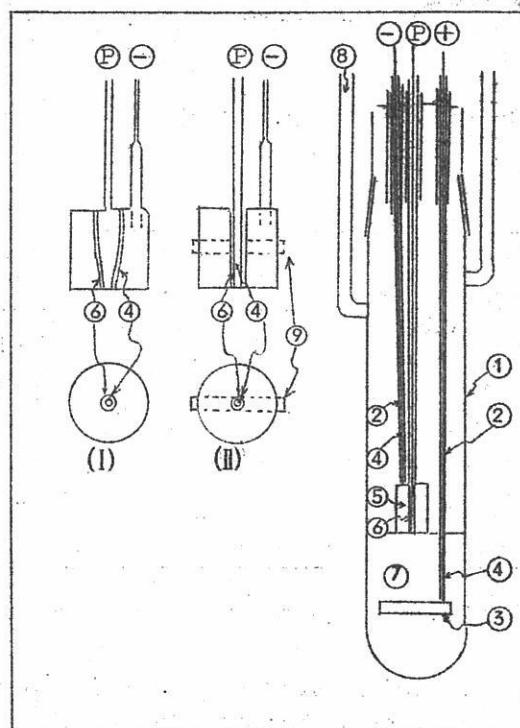
Table 1 塩化銀の分析表

外観	アンモニア水溶液	乾燥減量	硝酸塩	硫酸塩	AgCl含量
白色無定形粗塊状	無色透明	0.05%	限度内	0.008%	99.6%

電極銀は99.9%以上(石福金属製)を使用した。

測定槽及び測定極をFig. 1に示す。図の左側に使用した2種の測定極を示す。測定

に用いた電極は Back side 型を用い、(I)極は前報で述べた埋込型電極で(II)本報で使用したものである。(I)の電極は製作がなかなか困難で且測定中破損し易い欠点があるが(II)の電極は製作も割合簡単であり、測定中破損しない利点があるが P 極の位置は後述する如く、極めて重要であるから注意を要する。



- | | |
|-----------------------------|--------------------|
| ① 反応管(ペイレックス) $\phi 50\%$ | ⑥ 絶縁体(ペイレックス) |
| ② 保護管(ペイレックス) | ⑦ 浴 塩 |
| ③ 対極(銀) 950×5 | ⑧ アルゴンガス入口 |
| ④ 導線(銀) $\phi 0.8\%$ | ⑨ P 極支持用ネジ |
| ⑤ 陰極 陽極(銀)
$\phi 12.5\%$ | ⑩ 照合極 $\phi 1.2\%$ |

Fig. 1 測定槽及極
(AgCl-KCl 70:30 mol. ratio)

尚、本実験に使用したBack side型の作り方を述べるとFig. 1に示した図で先づ銀塊に穴をあけ絶縁体に密着させるようにP極を入れ（出来るだけ間隙を少くする）
P極支持用ネジで固定し、電極面を研磨して平滑にし前報⁽¹⁾で述べた方法で清浄にする。

2.1.2. 浴抵抗測定

2.1.2.1. 交流による方法

浴抵抗の測定は前報と同一の方法で行った。尚、浴の温度調節は±1°Cの範囲で行つた。

浴抵抗測定のブロック図をFig. 2に示す。

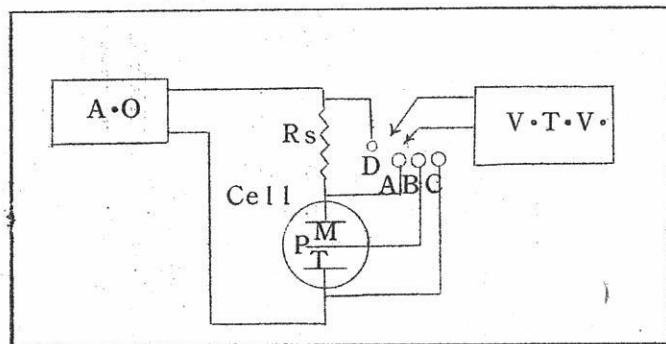


Fig.2 浴抵抗測定ブロック図

A・O : Audio Oscillator, Type OV-21A(YEW)

Rs : 4ダイヤル型加減抵抗器 REC-401型 (YEW)

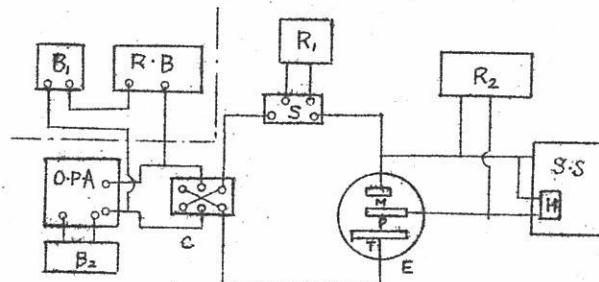
V・T・V: 真空管電圧計 MV-951A型 (松下)

先ずA.O.から一定の周波数の交流を定抵抗(Rs)を用いてV.T.Mにて電位を測定し電流値(i)を求め、ついで V_{TM} , V_{PM} をV.T.Vにて測定し、 R_{TM} , R_{PM} を求める。その求めた一例をTable 2に示す。表はAg-CI-KCl(70:30mol比)に於ける450°Cの結果であり、周波数の依存性を詳細に求めた。

Table 2 AgCl-KCl(70:30mol比)に於けるtの変化
による抵抗値の変化(450°C)

f(cycle)	$1/\sqrt{f} \times 10^2$	V _s	i	V _{TM} ($\times 10^2$)	R _{TM}	V _{PM} ($\times 10^3$)	R _{PM} ($\times 10^2$)
10	31.62	0.124	0.248	4.63	0.187	5.56	2.24
20	22.36	0.124	0.248	4.66	0.188	5.58	2.25
50	14.14	0.124	0.248	4.66	0.188	5.58	2.25
100	10	0.124	0.248	4.66	0.188	5.58	2.25
200	7.07	0.123	0.246	4.62	0.188	5.54	2.25
500	4.47	0.123	0.246	4.62	0.188	5.56	2.26
1000	3.16	0.122	0.244	4.61	0.189	5.76	2.36
2000	2.236	0.120	0.240	4.58	0.191	6.55	2.73
5000	1.414	0.112	0.224	4.57	0.204	10.8	4.81
10000	1.000	0.087	0.174	4.02	0.231	18.3	10.5

2.1.2.2 直流による方法



B_1 : 鉛蓄電池(P-6)	E : セル
O.P.A. : 過電圧装置	M : カソード(Ag)
B_2 : 蓄電池(PYB-6)	T : アノード(Ag)
C : 切換スイッチ	P : 照合極(Ag)
S : シャント(1A-100mV)	$R_1 R_2$: レコーダー
R.B : 抵抗箱	S.S : シンクロスコープ(岩崎) DS-5015

Fig.3 S.Sによる抵抗測定及過電圧測定のブロックダイヤグラム

抵抗測定法としてBockris et al⁽⁹⁾が行っているシンクロスープによる方法がある。そのブロック図をFig.3に示す。図に於て B_1 , $R \cdot B$, による定電流電源より $T - M$, $P - M$ に加電し、これを $S \cdot S$ で観測すると最初 iR に相当する電位の立ち上ったところから過電圧の変化が表れる。若し $P - M$ 間に起電力 V_{PM} が存在する場合は最初の立ち上り電位は $V_{PM} + iR$ となる。その一例を Fig.4 に示す。

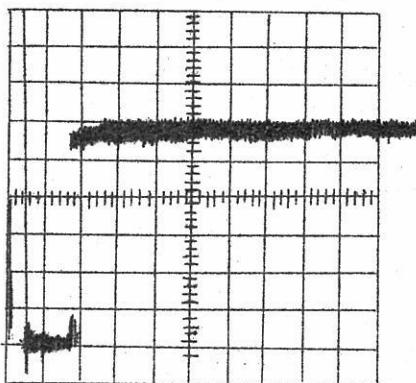


Fig.4 シンクロスープに於ける加電による電位変化(400°C)
AgCl-KCl(70:30 mol ratio)

Condition:

Sensitivity(vert.)	0.2 mV/DiV
Horiz.	2 m sec/DiV
V_{PM}	1.08 mV
J	47.5 mA
RPM	0.0227 Ω

2.1.3 過電圧測定

過電圧測定のブロック図をFig.5に示す。図中 r は 2Ω 程度で、 R は 2Ω でスライダックを便法上使用し電源としては定電位である。電流記録としては 1 Amper 50 mV のシヤント (Yws) にて記録計で測定した。記録計としては 0~10 mV, 10mV ~ 20 mV の北辰製 (I-012F) を使用した。又電位の記録は柳本製 (2, 5, 10,

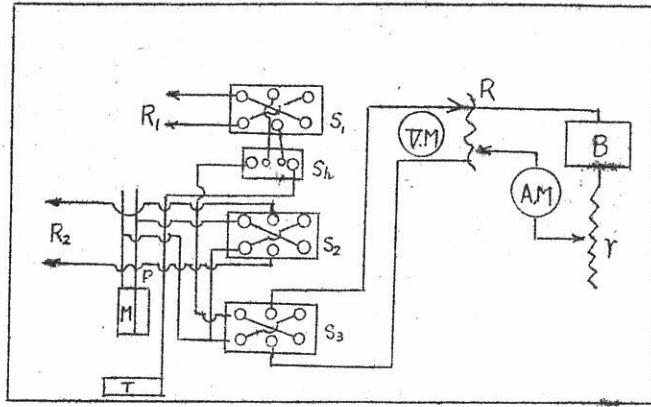


Fig.5 過電圧測定回路ブロック図

AgCl-KCl(70:30 mol ratio)

B : バッテリ(6V)	A・M : 電流計
Sh : シヤント	R ₁ , R ₂ : レコーダー
r : 単心摺動抵抗器(YWS)	VM : ボルトメーター
R : スライダック(IKVA)	S ₁ S ₂ S ₃ : 切換スイッチ

20, 50mV切換, GR-1000型改良)を使用した。電極及びその配置はFig.1で示した通りで、照合電極(P)と陰極(M)間の電位E_{PC}を測定し、この間の抵抗値RによるIRを補正し、過電圧η_{PC}を求める。ついで電極の極性を逆にしてP極付きの陽極と対極(T)との間で電解し照合電極(P)と陽極(M)間の電位E_{PA}を測定し、IRの補正を行い、溶出過電圧η_{PA}を求める。このE_{PC}, E_{PA}の測定の場合、照合電極の位置が極めて顕著に電位-電流曲線に現れる。その位置の変化による電位-電流曲線をFig.6, Fig.7, Fig.8に示す。Fig.6はM極とP極とが水平即ち正常にある場合で、450°Cでは電流密度350mA/cm²迄は析出溶出共に電流曲線、電位曲線が一定値を示すがそれ以上では電流曲線、過電圧曲線共時間的に変化して正確な過電圧値は得られない。この限界電流密度は低温では更に小さくなる。此の範囲では他方顕微鏡観察でDendriteの生成が起つて居る。Fig.7, Fig.8, は照合極(P)が突き出している場合で何れも一定の正確な過電圧値は得られない。此の様な場合は濃度変化、温度差、

Fig. 6 照合電極が正常なる場合

AgCl-KCl(70:30mol ratis) 450°C

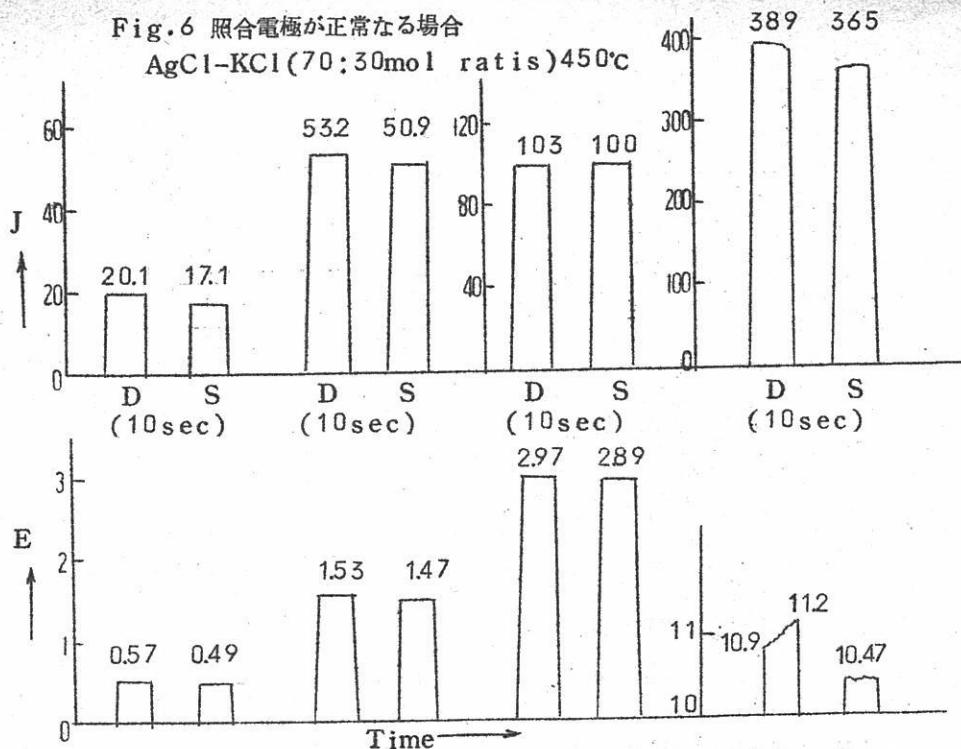
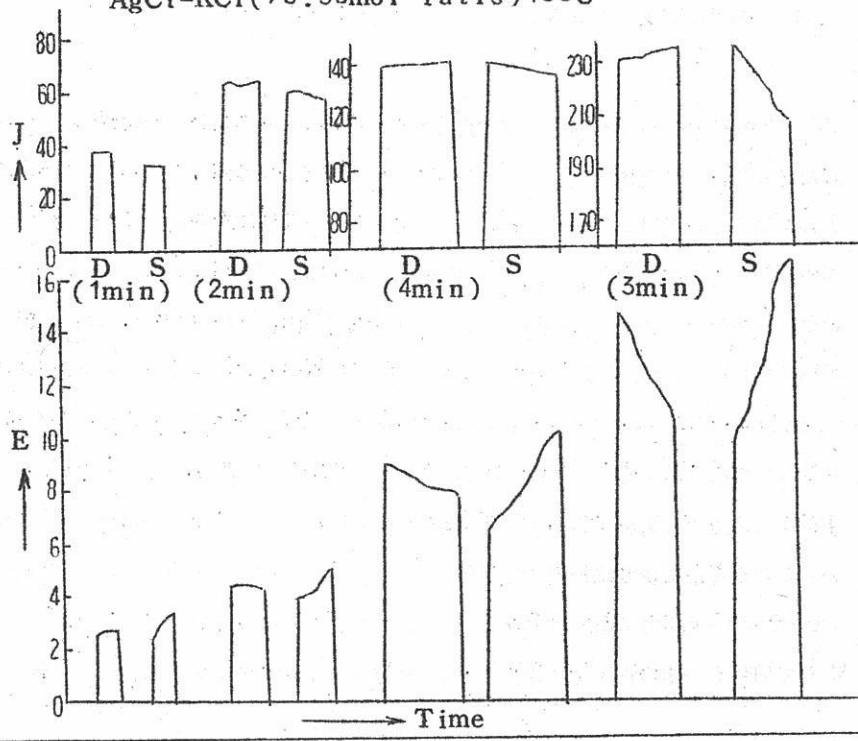
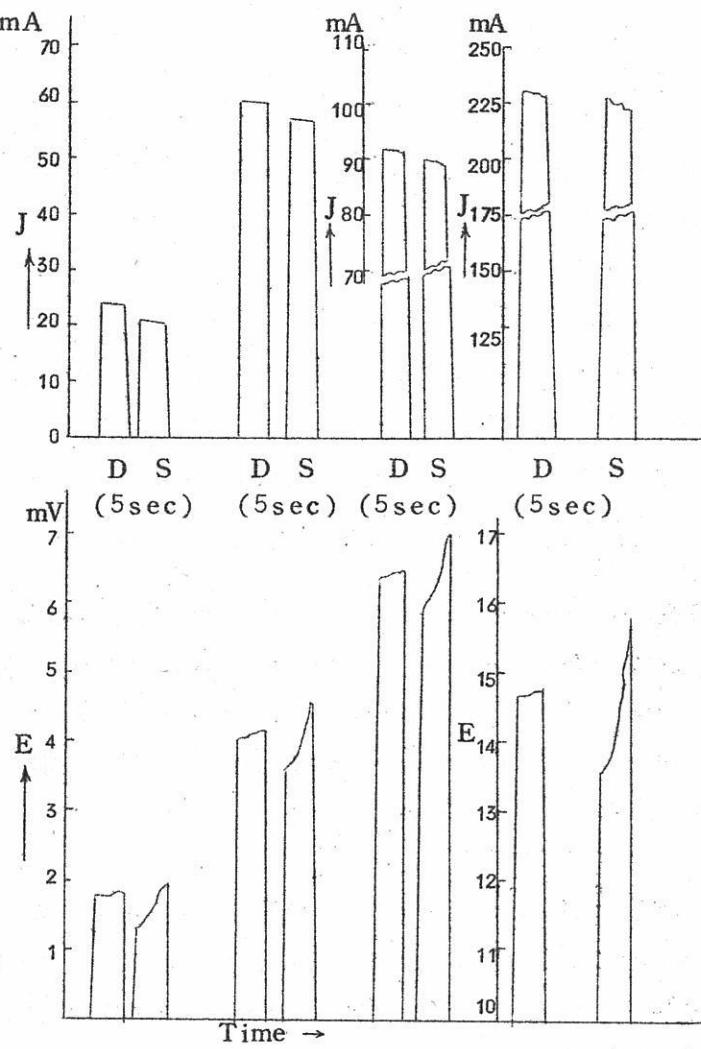


Fig. 7 照合極が1%突き出ている場合

AgCl-KCl(70:30mol ratis) 450°C





D:析出 S:溶出

Fig. 8 照合電極が2mm突き出している場合の電流電位曲線
AgCl-KCl(70:30 mol ratio) 450°C

対流のために電位の変動電流値の変化が現れるものと考へられる。今先づ濃度変化の場合について考へると Fig. 9 の如き濃度勾配が考えられ時間的変化は $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3$ になると考えられる。Fig. 7 に於て析出過電圧曲線は時間と共に減少して居り Fig. 9 に於て 1 mm の線で示す濃度勾配にある場合であり、Fig. 8 は逆に増加して居り、Fig. 9 に於て 2% の線で示す濃度勾配にあると考へられる。

溶出過電圧は Fig. 7, Fig. 8 共に時間と共に増加して居り、この場合には濃度勾配が共に A 点より右側 (2 mm の線で示した位置) にあると考へられる。

次いで電流曲線の変化であるがこれは電極近傍に於て上述の濃度変化及び温度差にもとづく M 極と P 極間に電位差を生じる。即ち局部電池が生成し、P - M 間で局部電流が流れる場合は電流曲線は析出では Fig. 7 の如く時間的に増加し溶出では減少する。又 P 極内で局部電流が流れる場合は Fig. 8 の如く電流曲線は析出溶出共に減少する。

2.2 測定結果

2.2.1 浴 抵 抗

2.1.2 で述べた測定方法に於て、各周波数、各温度に於て測定した。その結果を各温度に於て抵抗値と周波数の逆数を取って示したのが Fig. 10 である。この図に於て、周波数が 1000 サイクルを越えると抵抗値が急激に増加し、普通の場合⁽¹⁰⁾とは逆の結果を示す。この原因については今後更に検討する予定である。尚この影響は電極間の距離の短い RPM に於て殊に顕著である。Fig. 10 に於ける直線の部分は 50 ~ 500 cycle の範囲で、周波数を無限大に外挿した抵抗値は他方、2.1.2.2 で述べた直流定電流電源によるシンクロスコープ観測による抵抗値とも又交流ブリッジで測定した抵抗値とも良く一致した。

又シンクロスコープで交流の位相差を観測した所 100 c/c/e が最少であった。

それ故図に於て求めた外挿値を Table. 3 に示す。

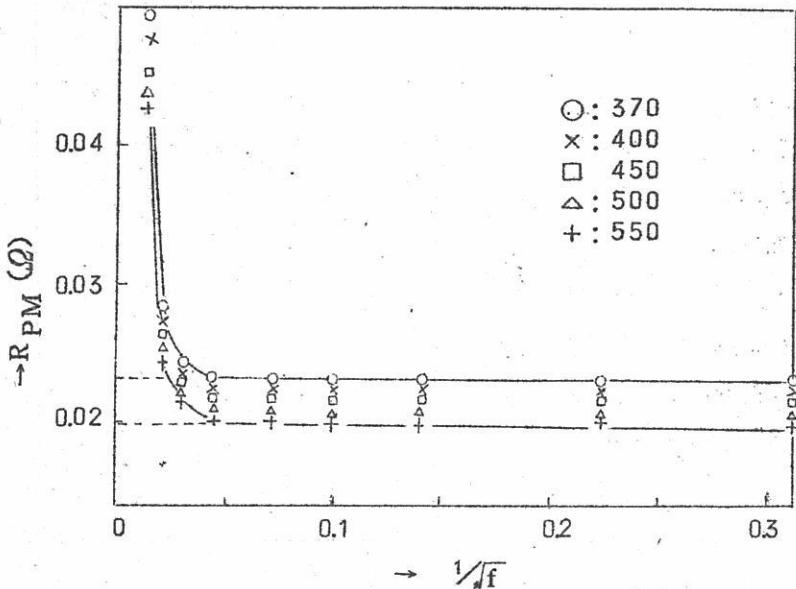


Fig. 10 $\text{AgCl-KCl}(70:30\text{mol ratio})$ 系に於ける
 $R_{PM}-1/\sqrt{f}$ の関係

Table.3 $\text{AgCl-KCl}(70:30\text{mol 比})$ 融解塩に於ける抵抗値

Temp (°C)	$R_{PM} (\Omega)$	$R_{TM} (\Omega)$	R_{PM}/R_{TM}
370	0.0233	0.205	0.114
400	0.0226	0.189	0.112
450	0.0216	0.170	0.127
500	0.0208	0.154	0.135
550	0.0199	0.145	0.145

表中 R_{PM}/R_{TM} は各測定に於て多少変化をしていることを示している。これは大電流密度の測定（過電圧の不整を来たしている範囲）に於て極が変化した為である。
精度的に交流法の方が良好であるが直流法の方が簡便である。

2.2.2 過電圧測定結果

2.1.3 で述べた測定方法で過電圧 η_{PC} , η_{PA} を求めた所、各温度に於て η_{PC} と η_{PA} とは近い値を示した。その 400°C の結果を Fig. 11 に示す。

Tafel 関係の成立する部分から $\eta \rightarrow 0$ に外挿した電流密度即ち交換電流密度 (J_0) を求めることも可能であるが Table. 4 の数値は $\eta - \log J$ 曲線に於て直線部分の数点を取って、後述する式によって求めた方が精度的に良効でその結果を Table 4 に示す。

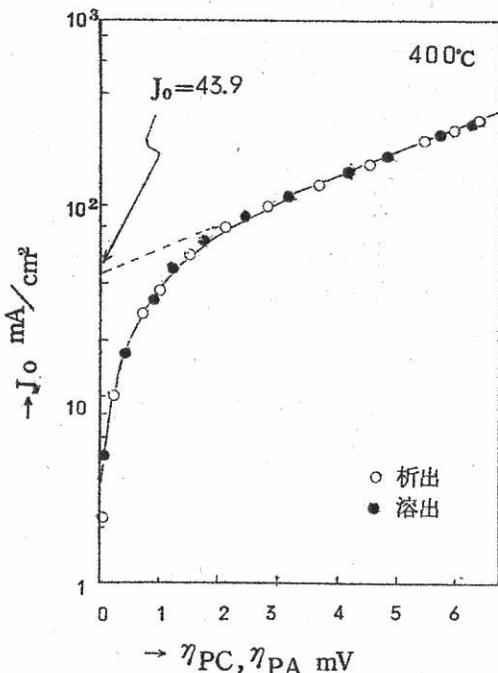


Fig. 11 70:30モルAgCl-KCl系に於けるAgの析出溶出過電圧と電流密度との関係(400°C)

Table. 4

AgCl-KCl(70:30mol ratio)に於ける各温度の交換

電流密度

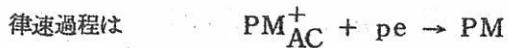
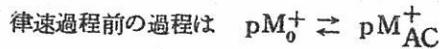
Temp (°C)	370	400	450	500	550
J_0 (mA/cm²)	$4.1.1 \pm 0.5$	$4.4.0 \pm 0.5$	$4.8.5 \pm 0.5$	$5.2.8 \pm 0.5$	$5.7.1 \pm 0.5$

III 考察及び結果

3.1 銀の如き単純塩からの定常状態に於ける金属析出溶出過電圧と電流密度、遷移係数の関係⁽¹⁾⁽⁴⁾

一般に金属放電反応については $M^+ + e \rightarrow M$ なる形にて表現されるが之には種々な素反応を含んでいる。 M^+ が P 個活性化されて PM^{+}_{AC} になり、此の p 個が放電して金属にな

り、後者が律速段階とすると。



律速過程前の過程に於ては

$$-nFE = -nFE'_0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_{AC}^+}}{a_{M_0^+}} \right)^P \quad (1)$$

$$-nFE_e = -nFE'_0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_{AC_0}^+}}{a_{M_0^+}} \right)^P \quad (2)$$

ここで E'_0 : M_0^+ , M_{AC}^+ 間の標準電位

E_e : 平衡電位, E : 起電力

$$(1)-(2) -nF(E - E_e) = RT \ln \left(\frac{a_{M_{AC}^+}}{a_{M_{AC_0}^+}} \right)^P$$

$$a_{M_{AC}^+} = a_{M_{AC_0}^+} e^{-n(\frac{1}{P})\eta F/RT} = a_{M_{AC_0}^+} e^{-nA\eta F/RT} \quad (3)$$

但し $A = \frac{1}{P}$, $E - E_e = \eta$

(2)より

$$a_{M_{AC_0}^+} = a_{M_0^+} e^{-nFA(E_e + E'_0)/RT}$$

これを(3)に代入すると

$$a_{M_{AC}^+} = a_{M_0^+} e^{-nFA(\eta + E_e + E'_0)/RT} \quad (4)$$

律速過程については平衡の場合

$$E = E_e = 0, a_{M_{AC_0}^+} k_c^0 = k_a^0$$

電流が流れ定常状態に達した状態では平衡状態に対して、 η の過電圧が存在するとする

と

$$RT \ln \frac{a_{M+AC} k_c^0}{k_a} = -nFE = -nF\eta \quad (5)$$

$$(4) \text{より } a_{M+AC} k_c^0 = a_{M+0} k_c^0 e^{-nFAE_0'/RT} \cdot e^{-nFA\eta/RT} \quad (6)$$

$$(5) \text{より } k_a = a_{M+AC} k_c^0 e^{nF\eta/RT}$$

(6)に代入すると

$$k_a = a_{M+0} k_c^0 e^{-nFAE_0'/RT} e^{nF(1-A)\eta/RT} \quad (7)$$

(6)(7)より

$$\begin{aligned} J_C &= (i_C - i_A) = nF(a_{M+AC} k_c^0 - k_a) \\ &= nFa_{M+0} k_c^0 e^{-nFAE_0'/RT} \{ e^{-nFA\eta/RT} - e^{nF(1-A)\eta/RT} \} \\ &= J_0 \{ e^{-nFA\eta/RT} - e^{nF(1-A)\eta/RT} \} \end{aligned} \quad (8)$$

$$J_0 = nFa_{M+0} k_c^0 e^{-nFAE_0'/RT} \quad (9)$$

溶出の場合についても同様にして

律速過程前の過程は $PM \rightleftharpoons PM_{AC}$

律速過程は $PM_{AC} \rightarrow PM^+ + Pe$

と考えて析出の場と同様に導くと

$$J_A = J_0 \{ e^{nFA\eta/RT} - e^{-nF(1-A)\eta/RT} \} \quad (10)$$

(8)(10)から析出溶出の交換電流密度 (J_0)と遷移係数は同一となる。

今こゝに過電圧係数 α_0 , β_0^* を導入し、実測過電圧 η_p (η_{PC} , η_{PA}) と電流密度との間に

$$J_C = \left\{ e^{\mp nF\alpha_0\eta_p/RT} - e^{\pm nF\beta_0\eta_p/RT} \right\} \quad (11)$$

が成立すれば

前述の遷移係数 A と α_0 , β_0 の間には次の関係が成立する

* 前報迄の過電圧係数 α , β を α_0 , β_0 で示すこととする。

$$A = \frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \beta_0} \quad (13)$$

$$\eta = (\alpha_0 + \beta_0) \eta_p \quad (14)$$

3.2 過電圧係数の求める方法

3.2.1 α の求める方法

3.1項で述べた α_0, β_0 を導入し析出の場合、溶出の場合を次の如く表すと

$$\left. \begin{aligned} J_C &= J_O (e^{-nF\alpha_0 \eta_{PC}/RT} - e^{nF\beta_0 \eta_{PC}/RT}) \\ J_A &= J_O (e^{nF\alpha'_0 \eta_{PA}/RT} - e^{-nF\beta'_0 \eta_{PA}/RT}) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

(15)式に於て η_{PC} が増大して第二項が無視し得る範囲では

$$\left. \begin{aligned} J_C &= J_O e^{-nF\alpha_0 \eta_{PC}/RT} \\ \ln J_C &= \ln J_O - nF\alpha_0 \eta_{PC}/RT \\ \log J_C &= \log J_O - nF\alpha_0 \eta_{PC}/2303RT \\ \log J_A &= \log J_O + nF\alpha'_0 \eta_{PA}/2303RT \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

となり(16)式が示すように直線関係が成り立ちその直線の勾配即ち

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= - \frac{\log J_C - \log J_O}{\eta_{PC}} \times \frac{2,303 RT}{F} \\ \alpha'_0 &= \frac{\log J_A - \log J_O}{\eta_{PA}} \times \frac{2,303 RT}{F} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

(17)の関係から α_0, α'_0 が求め得る。

3.2.2 β_0, β'_0 の求める方法

この α_0, α'_0 の値を用いて η_p の小なる範囲 (Tafel 関係の成立しない範囲) に於で(15)式より β_0, β'_0 が求まる。

或いは η_p が減少し 0 に近づき $(n\alpha_0 \eta_p F)^2/2!, (n\beta_0 \eta_0 F)^2/2!$ が共に無視出

来る範囲に於ては(15)式は

$$J = J_o \{ (1 + nF\alpha_o \eta_p / RT) - (1 - nF\beta_o \eta_o / RT) \}$$

$$= J_o n (\alpha_o + \beta_o) \eta_p F / RT$$

$$\left. \begin{aligned} \text{即ち } \alpha_o + \beta_o &= - \frac{J_c RT}{J_o \eta_{pc} F} \\ \alpha'_o + \beta'_o &= \frac{J_A RT}{J_O \eta_{PA} F} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

より $\alpha_o + \beta_o, \alpha'_o + \beta'_o$ を求め。先に求めた α, α' より β, β' が求まる筈である。

3.2.3 α_o, β_o の計算結果

3.1項で述べた方法で実験で求めた Table.4 の交換電流密度を用いて過電圧係数 $\alpha_o, \beta_o, \alpha'_o, \beta'_o$ 及び遷移係数 A, A' を求める。その求めた計算結果の 500°C における一例を Table.5 に示す。尚 β_o, β'_o は (18) 式によったものでなく (15) 式から求めたものである。Table.5 のようにして求めた値を各温度について示したもののが Table.6 である。

Table.5 の β_o, β'_o を見ると電流密度によって相当異った値が出て来て居り、一定値が得られない。電流密度の小さい範囲では次項 3.2.4 で述べる理由によって β_o, β'_o は小さくなつて来る。又電流密度が大きくなつて Tafel の関係が成立する近くでは誤差的に精度が落ちる難点がある。

β_o mean は上述の 2 つの理由による影響の最も少い交換電流密度近傍の過電圧、交換電流密度を入れて計算した β_o, β'_o の数個の値の平均を意味して居る。

3.2.4 $\alpha_o + \beta_o$ と電流密度との関係

3.2.3 項の Table.5 に於て電流密度が減少すると β_o, β'_o の計算値が減少することを述べた。今電極表面の銀イオンの活量を $(a_{Ag^+})_E$ 、P 極での活量を $(a_{Ag^+})_P$ とすると

析出の場合 $(a_{Ag^+})_P > (a_{Ag^+})_E$ であり、P-M 間の濃度過電圧 η_{conc} は

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ag^+})_E}{(a_{Ag^+})_P} < 0 \quad \eta_{pc} = \eta_{dep} + \eta_{conc}$$

Table.5 AgCl-KCl(70:30mol比)に於けるAg析出溶出のTransfer coefficientの算出例(500°C)

	J (mA/ $\sqrt{cm^2}$)	η_c (mV)	β_0	$\alpha_0 + \beta_0$	A	$P = 1/A$
$J_0 = 5.2.8 \pm 0.5$ $\text{mA}/\sqrt{cm^2}$	1.18 ± 0.5	0.17 ± 0.02	5.87 ± 3.2	9.0.1 ± 4.2	0.349 ± 0.014	2.86 ± 0.19
	2.0.6 ± 0.5	0.32 ± 0.02	5.44 ± 2.6	8.5.5 ± 3.6	0.366 ± 0.013	2.73 ± 0.10
	3.0.2 ± 0.5	0.46 ± 0.02	5.79 ± 2.4	8.9.3 ± 3.4	0.352 ± 0.012	2.84 ± 0.11
	4.1.7 ± 0.5	0.66 ± 0.02	5.60 ± 1.7	8.7.3 ± 2.7	0.359 ± 0.011	2.78 ± 0.10
	4.9.3 ± 1.3	0.77 ± 0.04	5.84 ± 2.5	8.9.7 ± 3.5	0.350 ± 0.072	2.86 ± 0.11
	5.4.2 ± 1.3	0.83 ± 0.04	6.37 ± 3.2	9.5.1 ± 4.2	0.330 ± 0.012	3.03 ± 0.12
	6.3.9 ± 1.3	0.97 ± 0.04	6.85 ± 6.9	9.9.8 ± 7.9	0.314 ± 0.016	3.18 ± 0.18
	7.0.1 ± 1.3	1.03 ± 0.04	7.29 ± 7.5	1.1.1.3 ± 8.7	0.282 ± 0.015	3.54 ± 0.17
	J' (mA/ $\sqrt{cm^2}$)	η_A (mV)	β'_0	$\alpha' + \beta'_0$	A'	$P' = 1/A'$
$J_0 = 5.2.8 \pm 0.5$ $\text{mA}/\sqrt{cm^2}$	1.7.2 ± 0.5	0.27 ± 0.02	5.25 ± 3.1	8.4.2 ± 4.3	0.377 ± 0.016	2.66 ± 0.12
	2.8.3 ± 0.5	0.44 ± 0.02	5.46 ± 2.2	8.6.3 ± 3.4	0.367 ± 0.014	2.72 ± 0.11
	3.6.5 ± 0.5	0.56 ± 0.02	5.73 ± 1.3	8.9.0 ± 2.5	0.356 ± 0.012	2.81 ± 0.10
	4.7.9 ± 1.3	0.74 ± 0.04	6.03 ± 2.6	9.2.0 ± 3.8	0.345 ± 0.013	2.90 ± 0.12
	5.2.5 ± 1.3	0.82 ± 0.04	6.01 ± 3.4	9.1.8 ± 4.6	0.345 ± 0.015	2.90 ± 0.13
	6.8.4 ± 1.3	1.05 ± 0.04	6.69 ± 3.8	9.8.5 ± 5.0	0.322 ± 0.014	3.11 ± 0.15
	8.3.6 ± 1.3	1.23 ± 0.04	8.3.9 ± 6.1	1.1.5.6 ± 7.3	0.274 ± 0.015	3.65 ± 0.19

Table. 6 AgCl-KCl (70:30mol比) 融解塩に於けるAgの
析出溶出に於けるKintic Parameters

Temp (°C)	370	400	450	500	550
α_0	47.5 ± 1.5	41.9 ± 1.2	36.9 ± 1.0	31.4 ± 1.0	26.4 ± 1.2
β_0 mean *	83.0 ± 4.3	76.6 ± 2.8	75.5 ± 2.1	59.4 ± 1.3	53.1 ± 0.9
$\alpha'_0 + \beta'_0$ mean *	130.8 ± 5.8	118.5 ± 4.0	112.4 ± 3.1	90.8 ± 2.3	79.5 ± 2.1
A	0.365 ± 0.014	0.354 ± 0.011	0.328 ± 0.009	0.346 ± 0.010	0.332 ± 0.012
P	2.74 ± 0.17	2.83 ± 0.09	3.05 ± 0.08	2.89 ± 0.09	3.01 ± 0.10
α'_0	49.5 ± 1.2	43.1 ± 1.3	37.1 ± 1.2	31.7 ± 1.2	26.7 ± 1.0
β'_0 mean *	92.0 ± 3.5	81.4 ± 2.6	71.9 ± 2.1	59.2 ± 1.5	51.0 ± 0.9
$\alpha'_0 + \beta'_0$ mean	141.5 ± 4.7	124.5 ± 3.9	109.0 ± 3.3	90.9 ± 2.7	77.7 ± 1.9
A'	0.350 ± 0.010	0.346 ± 0.010	0.340 ± 0.010	0.349 ± 0.012	0.348 ± 0.012
P'	2.86 ± 0.08	2.89 ± 0.08	2.94 ± 0.08	2.89 ± 0.11	2.88 ± 0.10

* Probable error採用

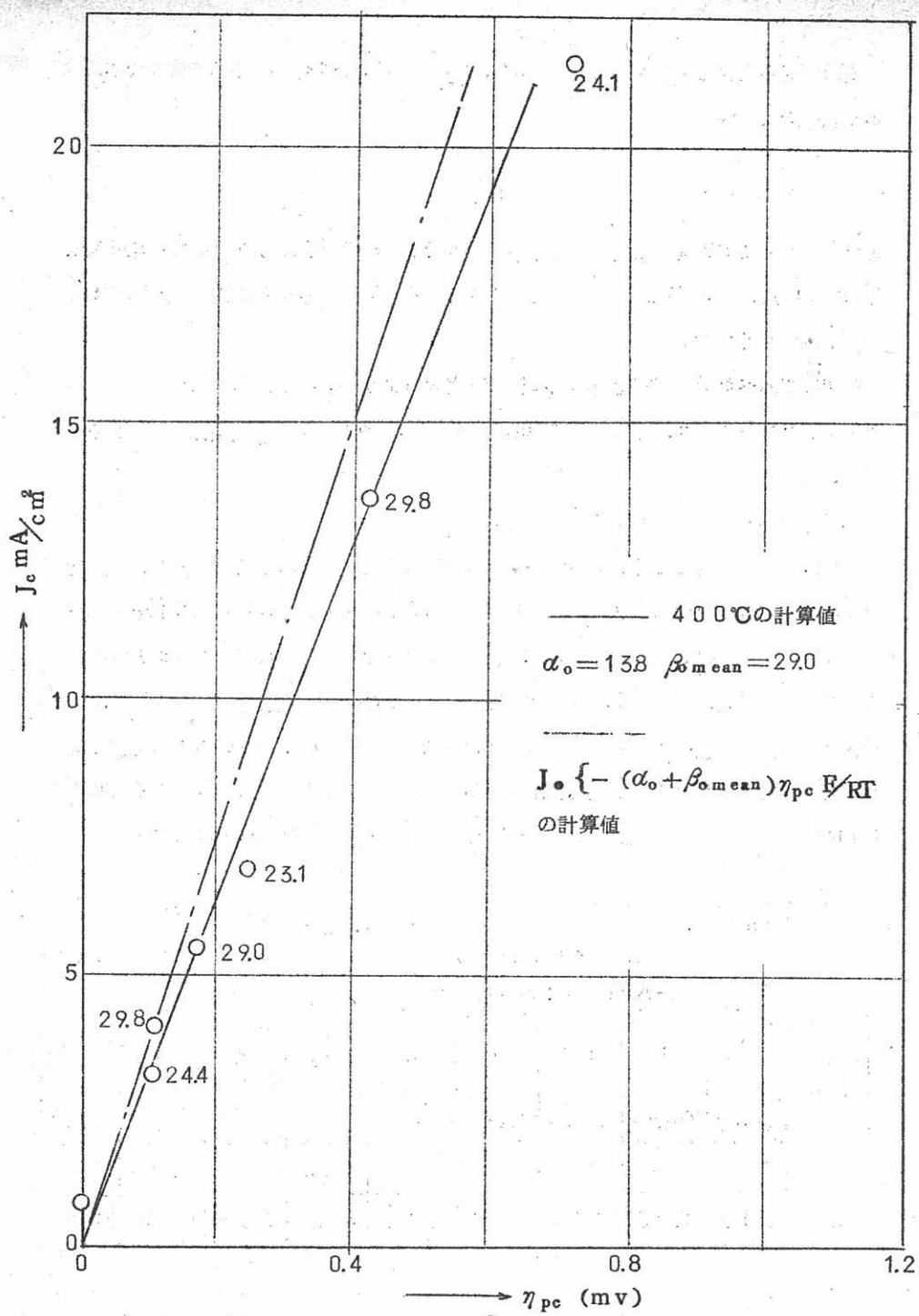


Fig. 12 低電流密度に於ける β と理論値の比較 (400°C)

(AgCl-KCl 70:30 mol ratio)

電流密度の大きな場合は $(a_{Ag^+})_P$ は $(a_{Ag^+})_E$ に近づくから電流密度の大小による η_{conc} の大小は

$$(\eta_{conc})_{J\text{小}} > (\eta_{conc})_{J\text{大}}$$

となる。従って実測過電圧 η_{PC} は η_{conc} の影響で電流密度の小なる所で大きく実測され、従って(15)式から計算した $\alpha_0 + \beta_0$ は小さくなる。溶出の場合も同様に考えれば $\alpha'_0 + \beta'_0$ が小さくなる。

(1) 前報にて述べた低電流密度の範囲に於ける実測値より β_0 を求めると Fig. 12 の図中に示した数値になり、得られた β_0 値即ち $\alpha_0 + \beta_0$ 値は $\alpha_0 + \beta_0 \text{ mean}$ より小さく出ている。

3.2.5 測定極の大きさと過電圧係数の関係

Fig. 12 に付記した過電圧係数の値は本報の過電圧係数値に比較して小さい。前報の測定極では電極面積 0.7 cm^2 に対して本報では 1.8 cm^2 を使用して居る。此の場合電極表面と照合電極との濃度差を考えた場合、P 極の大きさを一定とすれば大きな測定極を使用した場合は η_{conc} は小さく、小さな測定極を使用した場合は η_{conc} は大きくなり、 $\eta_{pc} = \eta_{dep} + \eta_{conc}$ より測定過電圧は大きな極では小さくなり、小さい極では大きくなる。従ってこれより計算した α_0, β_0 値は大極では大きく、小極では小さくなる。しかし(14)式から算出した全過電圧値は全く一致する。一例を Table. 7 に示す。

Table. 7 測定極の差による過電圧係数、遷移係数

過電圧の関係 (400°C)
AgCl-KCl 70:30 mol 比

測定極面積 (cm^2)	E_{pc} (mV)	I (mA)	IR (mV)	J (mA/cm ²)	η_{pc} (mV)	α_0	β_0	A	η_c (mV)
0.7	3.8	67	1.00	9.48	2.8	13.8	29	0.332	120
1.8	5.12	176.5	4.00	9.81	1.12	41.9	76.6	0.354	133

3.3 過電圧係数と遷移係数

実測過電圧 η_{PC}, η_{PA} に(14)式の関係を入れると η_c, η_A が求まる。その算出例を Table 8 に示す。

500°Cの場合についてTable.8に示す。

Table.8 AgCl-KCl(70:30mol比)融解塩に於けるAg
の析出溶出過電圧値(500°C)

J (mA/cm ²)	η_{PC}	$\alpha_o + \beta_o$	$\eta'_C = \eta_{PC}(\alpha_o + \beta_o)$
* 9.3 ± 0.5	0.12 ± 0.02	110.6 ± 10.4	12.2 ± 3.3
11.8 ± 0.5	0.17 ± 0.02	90.1 ± 4.2	15.3 ± 2.5
20.6 ± 0.5	0.32 ± 0.02	85.5 ± 3.6	27.2 ± 2.8
30.2 ± 0.5	0.46 ± 0.02	89.3 ± 3.4	41.1 ± 3.3
41.7 ± 0.5	0.66 ± 0.02	87.3 ± 2.7	57.6 ± 3.5
49.3 ± 1.3	0.77 ± 0.04	89.7 ± 3.5	69.5 ± 6.3
54.2 ± 1.3	0.83 ± 0.04	95.1 ± 4.2	78.9 ± 7.3
63.9 ± 1.3	0.97 ± 0.04	99.8 ± 7.9	96.8 ± 11.6
70.1 ± 1.3	1.03 ± 0.04	111.3 ± 5.9	114.1 ± 10.5
J' (mA/cm ²)	η_{PA}	$\alpha'_o + \beta'_o$	$\eta'_A = \eta_{PA}(\alpha'_o + \beta'_o)$
* 9.4 ± 0.5	0.14 ± 0.02	87.9 ± 7.2	12.1 ± 2.7
17.2 ± 0.5	0.27 ± 0.02	84.2 ± 4.3	22.5 ± 2.8
28.3 ± 0.5	0.44 ± 0.02	86.3 ± 3.4	40.0 ± 3.2
36.5 ± 0.5	0.56 ± 0.02	89.0 ± 2.5	50.1 ± 3.2
47.9 ± 1.3	0.74 ± 0.04	92.0 ± 3.8	67.8 ± 6.4
52.5 ± 1.3	0.82 ± 0.04	91.8 ± 4.6	74.8 ± 7.4
68.4 ± 1.3	1.05 ± 0.04	98.5 ± 5.0	103.1 ± 9.2
83.6 ± 1.3	1.23 ± 0.04	115.6 ± 7.3	142.2 ± 13.7

$$\alpha + \beta \text{mean} = 90.8 \pm 2.3$$

$$\alpha' + \beta' \text{mean} = 90.9 \pm 2.7$$

* 3.2.4項で述べたとは逆の結果であるがこれは誤差の為と考へられる

(4) 前報に於て銀の析出溶出が平均3個の原子によって起ることを $\alpha_0 + \beta_{\text{mean}}$ から推算したが、本報では η_C , η_A から遷移係数を求めP(電析結晶に於ける成長核の平均原子数)の値を検討した。

Table.8の方法で各温度について η -log J曲線を求めA=0.5, 0.33, 0.25 即ち

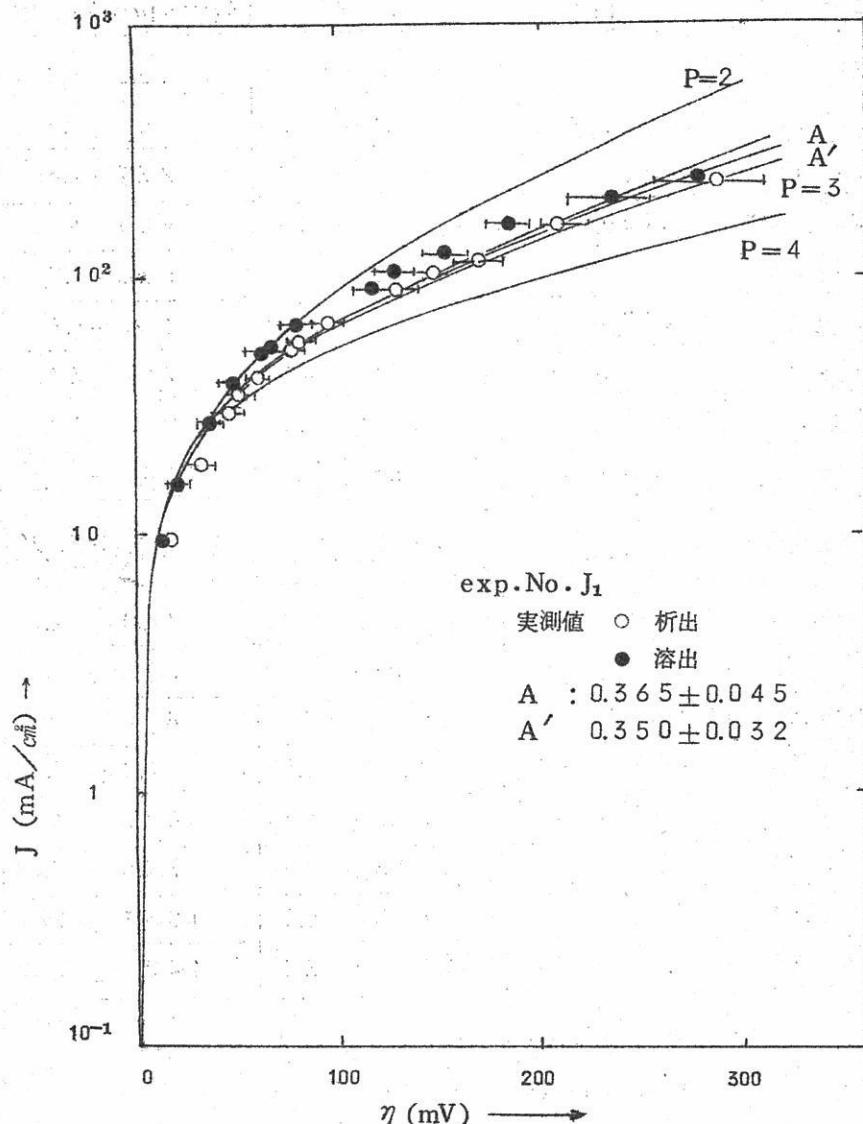


Fig. 13 AgCl-KCl(70:30mol比)系に於ける
Agの析出溶出過電圧の測定値と理論値(370°C)

$P^*=2,3,4$ の理論値と比較をした。ここに差異の顕著な370°C(Fig.13), 550°C

(Fig.14)との場合の例を示す。

この場合電流密度の小さい場合は明瞭でないが370°Cの場合 η の小さい範囲では $P=2$ の線上にあり、 η が増すにつれて $P=3$ の線上に移ることを示して居り、400°Cの場合

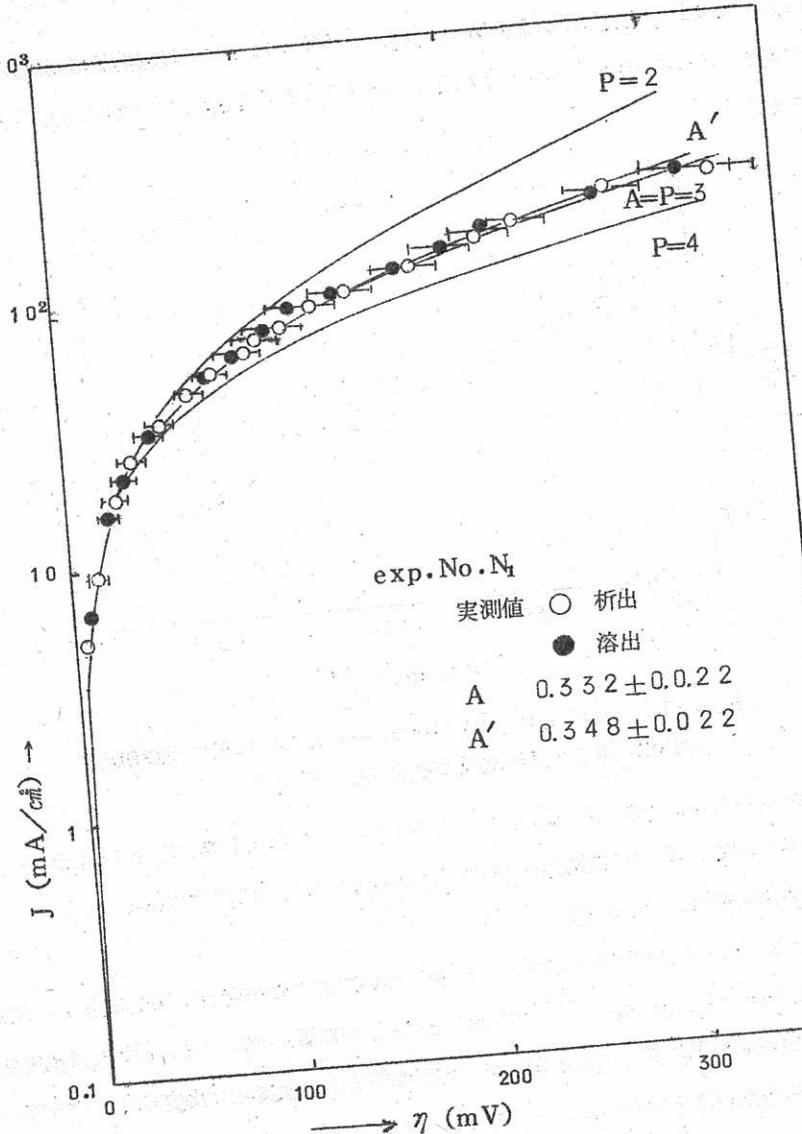


Fig. 14 AgCl-KCl(70:30 mol ratio)系に於ける
Agの析出溶出過電圧と電流との関係(550°C)

は370°Cとよく似た傾向を示す。550°Cの場合は図に示す如く η の小なる部分でも $P=3$ の線上にある。450°C以上の場合は平均として $P=3$ の如き過程が支配的になっていることを示した。

析出原子数と結晶方位、電流密度の関係については今後検討を行う予定である。

3.4 活性化エネルギー

Table.4に示した交換電流密度の対数は $1/T$ に対して直線関係が得られるから、その勾配から活性化エネルギーを求めることが出来る。Fig.15は $\log J_0 - 1/T$ のグラフを示す。

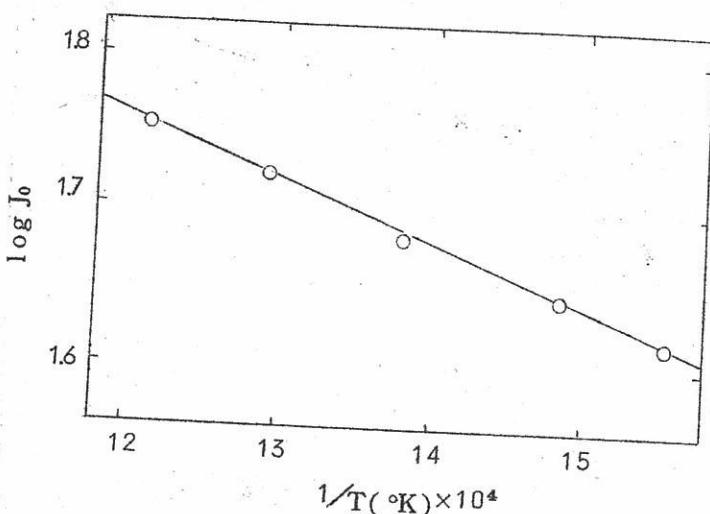


Fig.15 AgCl-KCl(70-30モル比)系に於ける銀析出溶出に伴う交換電流と絶対温度との関係

此の勾配から求めた活性化エネルギーは $1.95 \pm 0.03 \text{ Kcal}$ で前報で求めた活性化エネルギーは $450^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}$ の抵抗値を推算によって求めたもので誤りである。

3.5 過電圧測定極に対する提案

以上 Back Side型の照合極を用いた場合について述べたが全過電圧を測定する方法について試案を述べる。前報^{(1),(5)}で論じた如く極間に置いた照合電極(R)では濃度変化の無い無限遠の位置に置くべきであるが、実際問題として濃度変化、温度変化等の影響のため定常値が得られなかつた。そのため上述の変化の少い位置に置いて高精度の測定が出来れば Back Side型よりも高精度な全過電圧の測定が可能である。そこでR型照合極として Fig.16 に示す電極を考案した。この様な極を用いれば、抵抗補正による

誤差、温度変化、対流等の影響が少く、高精度の結果が得られると考えられる。

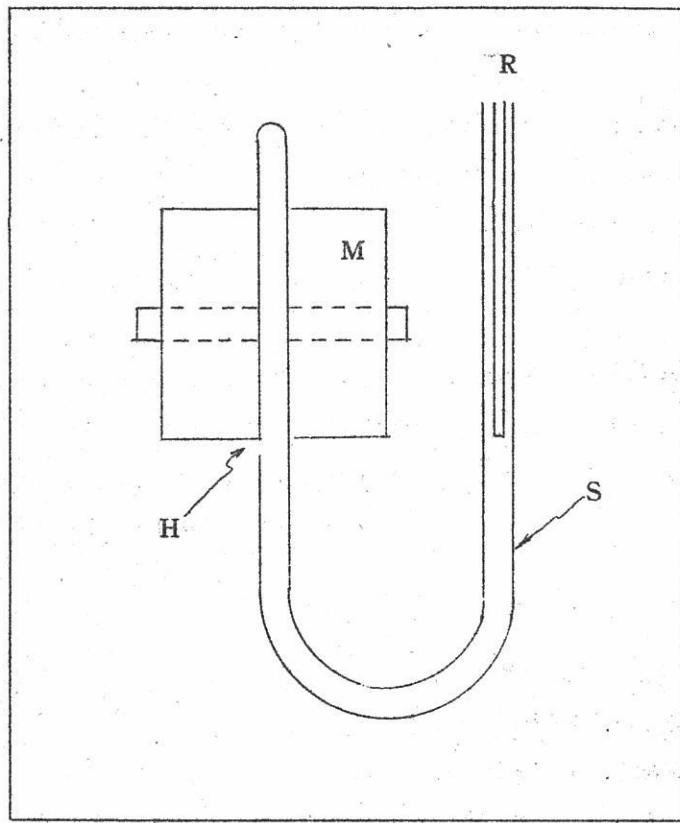


Fig. 16 R 型 電 極

M : 測定極 (M), R : 照合極

H : HoleにSilicafiberをつめる。

S : 石英 or パイレックス

IV 総 括

AgCl-KCl(70:30モル比)を用いて、370°C~550°C間の定電位法による過電圧と電流密度との測定を行い、次の様な結果を得た。

1. 埋込型電極は破損し易い難点があったが、この難点を解決した新しいBack Side

型電極を用いて銀の析出溶出過電圧を詳細に検討し良好な結果を得た。

2. 電極として Back Side 型を使用する場合には極近傍に照合電極があるため、濃度、温度、対流の影響が少く、測定値が一定であるが、この場合抵抗測定の精度が極めて重要である。この点について交流法、直流法等検討し、交流法によって 1%以上の精度を得た。
3. 過電圧係数 α_0, β_0 について電極の大小、電流密度の影響について検討し、電極の大小、電流密度の大小によって過電圧係数は変化することを示した。
4. 銀の析出溶出過電圧値は大略等しい。
5. 遷移係数を求め、電析結晶に於ける成長核の平均原子数 ($370^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$) についても検討した。
6. 活性化エネルギーを計算し $1.95 \pm 0.03 \text{ Kcal}$ なる値を得た。

本研究は科研総合研究「溶融塩の物性測定法に関する研究」(昭37年)の分担として行った。代表者の石野俊夫先生はじめ本研究を御援助下さった諸先生に感謝の意を表します。

(昭和40年1月20日受理)

参考文献

- (1) 桐原, 溶融塩, 3 (1960) 162
- (2) 桐原, 溶融塩, 3 (1960) 164
- (3) 桐原, 溶融塩, 3 (1960) 164
- (4) 桐原, 溶融塩, 4 (1961) 161
- (5) 桐原, 溶融塩, 5 (1962) 163
- (6) 桐原, 坂倉, 大野, 日本国金属学会発表 (1963. 10)
- (7) 桐原, 坂倉, 井関, 日本国金属学会発表 (1964. 10)
- (8) 桐原, 坂倉 日本国金属学会発表予定 (1965. 4)
- (9) Bockris et al, Can. J. chem., 37, 190-204 (1959)
- (10) 例えば前田正雄, 電極の化学

溶融塩化ランタンの分解電圧

(I) 理論分解電圧の熱力学的計算

阪大工 石野俊夫、塩川二朗

1. 緒 言

希土類元素金属の製造には溶融塩电解法が広く用いられている。そして、その电解浴の分解電圧は溶融塩电解における重要な特性の一つである。

筆者らは希土類元素を分離精製し、得られた純粋塩を原料とし、無水塩化物—塩化カリウム系溶融塩の电解によって高純度金属を收得する実験を行なっている。

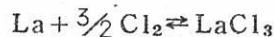
本報では希土類元素の代表的な元素の一つであるランタンを取りあげ、その塩化物系溶融塩の分解電圧の測定を行なった。

LaCl_3 または $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 系の分解電圧の測定例はきわめて少なく、わずかに B.Neumann & H.Richter¹⁾、黒田正²⁾らの報告があるにすぎず、それらの間にかなりの差異がみられる。したがって、本報ではまず最近の信頼し得る測熱値に基づいて熱力学的に理論分解電圧を算出した。

つぎに、理論分解電圧の計算法および得られた結果について述べる。

2. 理論分解電圧の熱力学的計算

いま、 $\text{La}^{3+} \mid \text{LaCl}_3 \mid \text{Cl}_2$ なる可逆電池の起電反応



を考え。この反応の $T^{\circ}\text{K}$ における遊離エネルギーの変化 ΔF_T を求めると、この電池の $T^{\circ}\text{K}$ における起電力 E_T 、すなわち LaCl_3 の分解電圧が算出できる。

$$E_T = -\Delta F_T / nF$$

$$n = 3$$

$$F = 23062.4 \text{ cal/abo.V} \text{ (フアラデー定数)}$$

しかるに ΔF_T は次式によって求められる。

$$-\Delta F_T = -\Delta H_T + T \cdot \Delta S$$

ここで

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT + \sum \Delta H_m$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p / T \cdot dT + \sum (\Delta H_m / T_m)$$

$$\Delta C_p = C_{PLaCl_3} - \frac{3}{2} C_{pCl_2} - C_{PLa}$$

$$\Delta S_{298} = S_{LaCl_3 \cdot 298} - \frac{3}{2} S_{Cl_2 \cdot 298} - S_{La \cdot 298}$$

$$\sum \Delta H_m = \Delta H_{mLaCl_3} - \Delta H_{mLa}$$

$$\sum (\Delta H_m / T_m) = \Delta H_{mLaCl_3} / T_{mLaCl_3} - \Delta H_{mLa} / T_{mLa}$$

したがって、これらの式に既知の測熱値を代入して ΔF_T が求められ、 E_T が算出できる。

本計算に用いた測熱値を表 1 に示した。

$CaCl_3$, La の C_p は高温域の数値は示されていないが、この計算の温度範囲で上記の比熱式があてはまるものとして簡略化した。また、 $LaCl_3$, La の融点 T_m はそれぞれ $1132^\circ K$, $1193^\circ K$ であるので、これらの融点以下では溶融潜熱 ΔH_m は 0 として計算した。

計算結果を表 2 に示した。

$CaCl_3$ の分解電圧の熱力学的計算は次の 2 者によつてもなされている。すなわち、黒田正²⁾ は $900^\circ C$: 3.01V, $950^\circ C$: 2.98V, $1000^\circ C$: 2.95V, $1050^\circ C$: 2.92V なる結果³⁾ を得ている。また、W. J. Hamer, M. S. Malmborg & B. Rubin は多くの金属塩化物について分解電圧の計算を行ない、 $LaCl_3$ については $600^\circ C$: 3.134V, $800^\circ C$: 2.997V, $1000^\circ C$: 2.876V と計算している。

これらの結果を筆者らの計算値との間に差が認められるが、 E_T の計算に際して表 1 に示した各項目の測熱値の採択によって計算結果に差が生じ、この中、 ΔH_{298} の値が最も大きな影響を与える。

黒田正は C. A. Matignon⁴⁾ の測定値 $\Delta H_{298} = -263 \text{ kcal/mol}$ を用い ($S_{LaCl_3 \cdot 298}$, ΔH_{mLaCl_3} は推定値を使用), また W. J. Hamer らは Circular of Natl. Bur. of Standards 500⁵⁾ から ΔH_{298} を採択しているが、

表1 LaCl₃理論分解電圧の算出に用いたデータ

記号	数	値	文献
ΔH_{298}	-255.91	kcal/mol	(1)
S _{LaCl₃} ·298	34.5	cal/mol·deg	(2)
S _{La} ·298	13.7	cal/mol·deg	(3)
S _{Cl₂} ·298	53.9	cal/mol·deg	(4)
C _p LaCl ₃	1854 + 0.01172T	cal/mol·deg	(5)
C _p La	5.91 + 0.00100T	cal/mol·deg	(6)
C _p Cl ₂	8.79 + 0.00022T - 66000/T ²	cal/mol·deg	(7)
ΔH_m LaCl ₃	9.0	kcal/mol	(3)
ΔH_m La	24	kcal/mol	(8)
T _m LaCl ₃	1132	°K	(9)
T _m La	1193	°K	(8)

- (1) F.H.Spedding, J.P.Flynn, J.Am.Soc., 76, 1474(1954)
- (2) F.D.Rossini, D.D.Wagman, W.H.Evans, S.Levine, I.Jaffe,
"Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties",
Circular of the National Bureau of Standards 500, 1952,
U.S.Government Printing Office, Washington, D.C.
- (3) L.Brewer, "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous
Materials, Thermodynamics," 1950, L.L.Quill, Editor,
McGraw Hill Book Co. Inc., New York
- (4) G.N.Lewis, M.Randall, "Thermodynamics", 2nd ed., P137
(1961), McGraw Hill Book Co. Inc., New York
- (5) 黒田正, 電気試験所彙報, 17, 403(1953)
- (6) K.K.Kelley, U.S.Bur.Mines, Bulletins, 371(1934)
- (7) W.J.Hamer, M.S.Malmberg, B.Rnbin, J.Electrochem Soc.,
103, 8(1956)
- (8) F.H.Spedding, A.H.Daane, "Progress in Nuclear Energy,"
Series 5, chap. 5, 413~432(1956), H.M.Finniston, J.P.Howe,
Editor, Pergamon Press Ltd., Oxford
- (9) 塩川二朗, 石野俊夫, 電化, 32, 109(1964)

表2 热力学的計算による LaCl_3 の理論分解電圧の算出

温 度		$\int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT$	$\sum \Delta H_m$	$\int_{298}^T \Delta C_p / T \cdot dT$	$\sum \Delta H_m / T_m$
(°C)	(°K)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(cal/mol·deg)	(cal/mol·deg)
793	1066	5.255	0	7.786	0
825	1098	5.600	0	8.104	0
868	1141	6.080	9.000	8.533	7.951
907	1180	6.531	9.000	8.922	7.951
948	1221	7.022	6.600	9.331	5.939

これはH.Bommer & E.Hohmann⁶⁾の測熱値 $\Delta H_{298} = -263.7 \text{ kcal/mol}$ である。

最近の希土塩化物についての ΔH_{298} の測定値をみるとH.Bommerらの値よりも低い値が確からしい。たとえば、F.H.Spedding & C.F.Miller⁷⁾の CeCl_3 および NdCl_3 についての値はH.Bommer らのそれより8~10 kcal低く、またH.R.Lohr & B.B.Cunningham⁸⁾の LaCl_3 および PrCl_3 についてのそれは約10 kcalほど小さい値を示している。H.R.Lohr らの実験はAmについての反応熱の測定が主眼であって、La, Prについては「ノート」として報じているものである。表1に示した値はF.H.Spedding & J.P.Flynn⁹⁾がLa, Pr, Gd, Er, Yについての測定値である。かかる事実から、筆者らはこの値を採択した。

図1に理論分解電圧の熱力学計算値を温度に対しプロットした。 $E_T - t$ の間には直線関係が認められたので、最小2乗法で計算した結果、次の計算式を得た。

$$E_T = 3.339 - 0.000668 t \\ = 2.759 - 0.000668 (t - 900)$$

なお、図1に参考までにW.J.Hamerら、黒田の計算値をも付記した。

(昭和40年1月14日受理)

$-\Delta H_T$ (kcal/mol)	ΔS_T (cal/mol·deg)	$T \cdot \Delta S_T$ (kcal/mol)	$-\Delta F_T$ (kcal/mol)	E (abs. V)
250.655	-51.349	-54.738	195.917	2.832
250.310	-51.031	-56.032	194.278	2.808
240.830	-42.651	-48.665	192.165	2.777
240.379	-42.262	-49.869	190.510	2.754
242.288	-43.865	-53.559	188.729	2.728

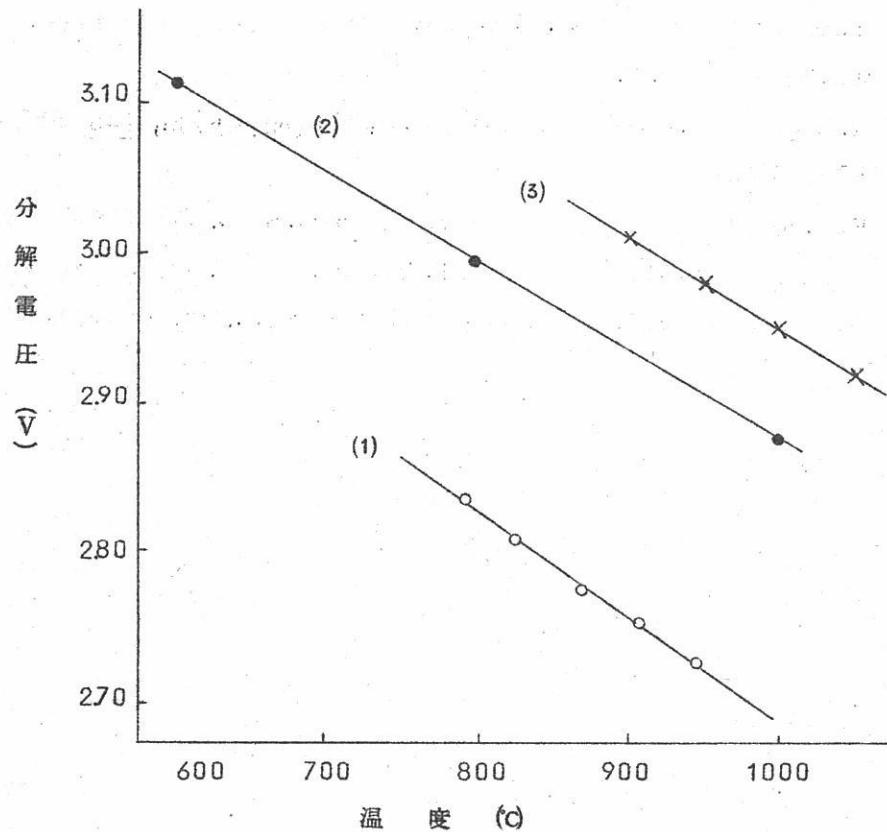


図1 理論分解電圧の熱力学的計算値

- (1) 石野俊夫、塩川二朗の計算値
- (2) W. J. Hamer, M. S. Malmberg, B. Rubin の計算値
- (3) 黒田正の計算値

文 献

- 1) B.Neumann ,H.Richter,Z.Elektrochem., 31, 296(1925)
- 2) 黒田正, 電氣試驗所彙報, 17, 403, 602, 609(1953); 電氣試驗研究報告, No.561, p35(1957); 電化, 31, 111(1963)
- 3) W.J.Hamer,M.S.Malmberg,B.Rubin,J.Electrochem.Soc., 103, 8(1956)
- 4) C.A.Matignon,Compt.rend., 133, 289(1901), 142, 276(1906)
- 5) F.D.Rossini,D.D.Wagman,W.H.Evans,S.Levine,I.Jaffe, "Selectes Values of Chemical Thermodynamic Properties",Circular of The National Bureau of Standards 500, 1952,U.S.Goverment Printing Office, Washington,D.C.
- 6) H.Bommer,E.Hohmann,Z.anorg.u.allgem.Chem., 248, 357, 373,(1941)
- 7) F.H.Spedding,C.F.Miller.J.Am Chem.Soc., 74, 4195(1952)
- 8) H.R.Lohr,B.B.Cunningham,J.Am.Chem.Soc., 73, 2025(1951)
- 9) F.H.Spedding,J.P.Flynn,J.Am.Chem.Soc., 76, 1474,(1954)

溶融塩化ランタンの分解電圧

(Ⅱ) 2極法による分解電圧の測定

阪大工 石野俊夫、塙川二朗

1. 緒 言

溶融塩電解法による金属ランタンの製造に際しては、塩化ランタン—塩化カリウム系電解浴が広く使われている。したがって、本報では溶融塩化ランタンの分解電圧の測定を行なうとともに、塩化ランタン—塩化カリウム系混合塩および塩化カリウムの溶融塩の分解電圧をも求めた。

測定は2極法によって行ない、得られた結果について理論値¹⁾ および文献値^{2),3)} との比較検討を行なった。

2. 実 験 法

2.1 ランタン塩の精製および無水塩化物の製造

モナズ石から得た希土混合酸化物を原料とし。⁴⁾ これからランタン塩を分離精製した。その大部分は硝酸マグネシウム複塩および硝酸アンモニウム複塩による分別結晶法によって分離精製した。⁵⁾ また、一部のランタン塩は0.1%クエン酸溶液を溶離剤とするイオン交換法によって精製した。⁶⁾

精製して得たLa₂O₃はいずれも高純度のもので、大型水晶分光写真器（島津製作所製QL-170型）で定性分析を行なった結果、他の希土の存在は認められなかった。

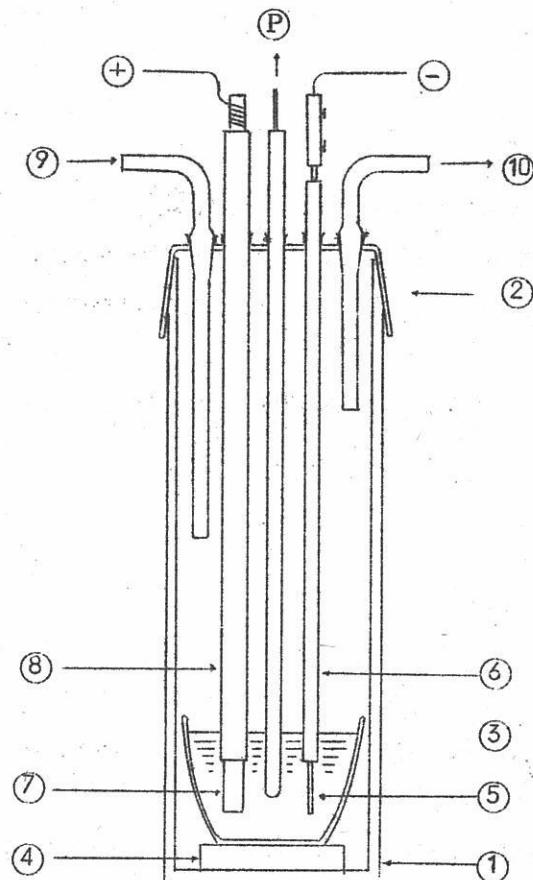
無水塩化物の製造は、上記の精製La₂O₃を用い既報⁷⁾のNH₄Cl添加による含水塩化物の脱水法によって行ない、また、LaCl₃-KCl系塩を調整するときは、LaCl₃の溶液にNH₄Clを添加する際に計算量のKClを同時に加えて行なった。

2.2 分解電圧測定装置

分解電圧の測定装置は図1に示すように不透明石英製容器（内径7.4cm、高さ24cm）とこれとスリ合せになっている透明石英製蓋とからなり、蓋には図2のように6ヶ所に孔を開けた。

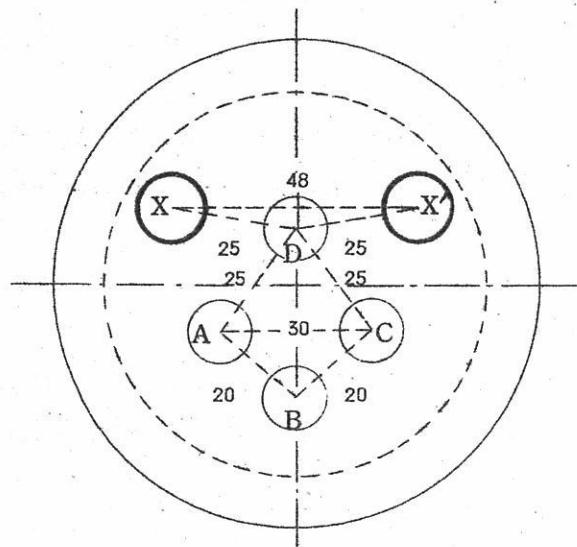
図2のX、X'にはCl₂ガスの入口、出口用の石英管をスリ合せて取付け、A、Cは陽、陰極棒の挿入固定孔とし、Bには溶融塩の温度測定用熱電対を、Dには温度調節用

熱電対を挿入した。



- | | |
|---------------|-------------------|
| (1) 不透明石英製容器 | (7) 陽極(黒鉛棒) |
| (2) 透明石英製蓋 | (8) 石英保護管 |
| (3) アルミナルツボ | (9) 塩素ガス送入口 |
| (4) イソライトレンガ台 | (10) 塩素ガス排出口 |
| (5) 陰極(Mo棒) | (P) 热電対(Pt-Pt·Rh) |
| (6) アルミナ保護管 | |

図1 分解電圧測定装置



- A: 陽極挿入口
- C: 陰極挿入口
- B: 溶融塩温度測定用熱電対挿入口
- D: 自動温度調節器用熱電対挿入口
- X: 塩素ガス送入管挿入口
- X': 塩素ガス排出管挿入口

図2 石英製蓋の鎖孔配置図
(点線の円は不透明石英容器の内径を示す)

陽極には黒鉛棒(日本カーボン(株)製、AD質)を用いた。黒鉛棒の溶融塩に浸漬する尖端露出部は $\phi 8 \times 15\text{mm}$ で、その上部は $\phi 7 \times 300\text{mm}$ とし、燃焼を防ぐため石英管(内径7mm、長さ25mm、肉厚1mm)の中に密着させていた。上端には数条の細い溝をきり、これに $\phi 0.6\text{mm}$ の白金線を巻きつけ、その先にワッシャーで銅線を接続した。黒鉛棒は濃フッ酸および濃塩酸にそれぞれ1週間づつ浸漬処理し、水洗、乾燥後 Cl_2 ガス気流中で約2週間おいてできるだけ Cl_2 を飽和させて使用した。このような処理によって、かなり再現性のある安定した陽極黒鉛棒として用いることができた。

陰極にはM₀棒を用い、アルミナ管で保護した。陰極はφ3×300mmで、溶融塩浸漬部は15mmであった。M₀棒は使用前に研磨し、濃塩酸中で1時間煮沸後水洗、乾燥させた。陰極上端はターミナルで銅線と接続した。

熱電対はPt-Pt·Rh(φ0.5×500mm)を用い、Zn, Al, Agで温度補正を行なった。熱電対の保護管にはアルミナ管(日本化学陶業(株)SSA, No.4a, 300mm)を用いた。

不透明石英容器内には溶融塩容器としてアルミナルツボ(日本化学陶業(株)SSA, B3)を図のように設置した。

測定装置は電気炉(抵抗体:ニクロム線, 1KW)(内径10cm, 深さ20cmの内容積)にいれ加熱した。炉内の温度分布および温度上昇の調子などを予め測定しておき、温度分布の均一となる域に溶融塩容器のアルミナルツボが設置されるようにした。

Cl₂ガスは市販品を用い、濃硫酸で乾燥して装置内へ送入した。

2.3 実験操作法

実験にはLaCl₃またはLaCl₃·nKClとして約120gずつ使用した。LaCl₃·nKCl(n=0~30)に相当するLa₂O₃を最小量の濃塩酸にとかし、これにKClの計算量(n=0のときは不要)とNH₄Cl(La₂O₃に対し20~30wt%)を添加。この溶液をよく攪拌しながら蒸発乾固し、固化物を粉碎してアルミナルツボに充てん。石英容器底部に静置し蓋をした。蓋ははじめA, B, Cを黒鉛製の栓でつめておいた。Cl₂ガスをやや強く通じながら電気炉を加熱し、約2時間内で350°Cまで上昇させ。水分と大部分のNH₄Clを蒸発、昇華させたのち、希望する測定温度よりも50~1100°C高温になるように電気炉の加熱を調整し、LaCl₃·nKClをできるだけ速やかに溶融した。溶融後黒鉛栓をぬきとり、電極および熱電対を手早く所定の深さまで挿入し固定した。Cl₂ガスの流速を毎分5バルブ位の一定流速とし、溶融塩の温度が測定温度になり。しかも温度調節が順調に行なわれていることを確認してから、両極を鉛蓄電池に接続。通電し、電流-電圧曲線(i-V曲線と略す)を求めて分解電圧の測定を行なった。

測定に用いた計器などをつぎに記す

電 流 計: 横河電機製作所製、MPF型、0.5級

電 圧 計: 横河電機製作所製、MPF型、0.5級

温 度 計: 千野製作所製、201型(懸垂型)

自動温度調節計：千野製作所製。E-660型、1.0級

鉛蓄電池：日本電池(株)製。P3-6型、6V、36AH

3. 実験結果および考察

2極法では陰陽両極間に所定の電圧を加えてそのときの通電量を求め、順次加電圧を増しながらそれに対応する電流を読みとり、 $i-V$ 曲線を求めた。 $i-V$ 曲線の急変部を過ぎて以後、電圧に比例して電流が流れようになる3点以上を求め、これらの点を結ぶ直線を零電流に補外して分解電圧を測定した。

測定例として図3に907°Cにおける LaCl_3 についての結果を示した。

図3の〔I〕は典型的な $i-V$ 曲線であって、電圧と電流の比例する直線部を外挿して電流0すなわち横軸との交点を分解電圧とした。この場合2.64Vなる値を得た。

図3の〔II〕では $i-V$ 曲線に3急変部が認められた。この中、最初の急変部における直線部と横軸との交点Aを求めると1.55Vであった。かかる急変部は他の $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ についても認められ、Aの値は1.5~1.7Vの間の値を示した。分解電圧の測定に先立ち、1.5~2.0V、0.01~0.08Aで約20~30分間予備電解すると、この急変部は消失する。このような現象は MgCl_2 の分解電圧測定に際して生源寺、坂井、奥野⁸⁾も認められているものであって、溶融塩中に極微量残存した水分によって生じたものと考えられる。第2の変曲部は LaCl_3 のほか $4\text{LaCl}_3 \cdot \text{KC1}$, $2\text{LaCl}_3 \cdot \text{KC1}$ など LaCl_3 の高濃度の場合にあらわれやすく、ことに第1の急変部が出現するときによく認められた。直線部と横軸との交点Bは大体2.0~2.3Vを示し、この場合2.16Vであった。測定前に予備電解を行なうことによって第1変曲部とともに消滅する傾向を示した。第2変曲部のあらわれた測定後の溶融塩を冷却し、水抽出したところ5~10%の不溶解残渣を含んでいた。不溶解残渣は淡紫色を帯び、白色沈殿と紫色沈殿が混合していた。かかる残渣の生成率の多かったときほど上記の急変部は顕著にあらわれた。この急変部は LaOC1 , La_2O_3 などの LaCl_3 の水分による分解生成物または電解によるLaの低級塩の生成によって出現するものと思われる。第3の急変部は LaCl_3 の分解電圧を示すもので、前述の〔I〕に対応するものである。この部分から2.64Vなる分解電圧の値が得られた。なお、〔I〕は170V, 0.006Aで30分間予備電解した後に測定したものである。

また、溶融塩 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ 調整時に脱水が順調に行なわれず、分解生成物が多量生じたときは、第2の変曲部のみが顕著となり、第3の急変部はあらわれなかつた。

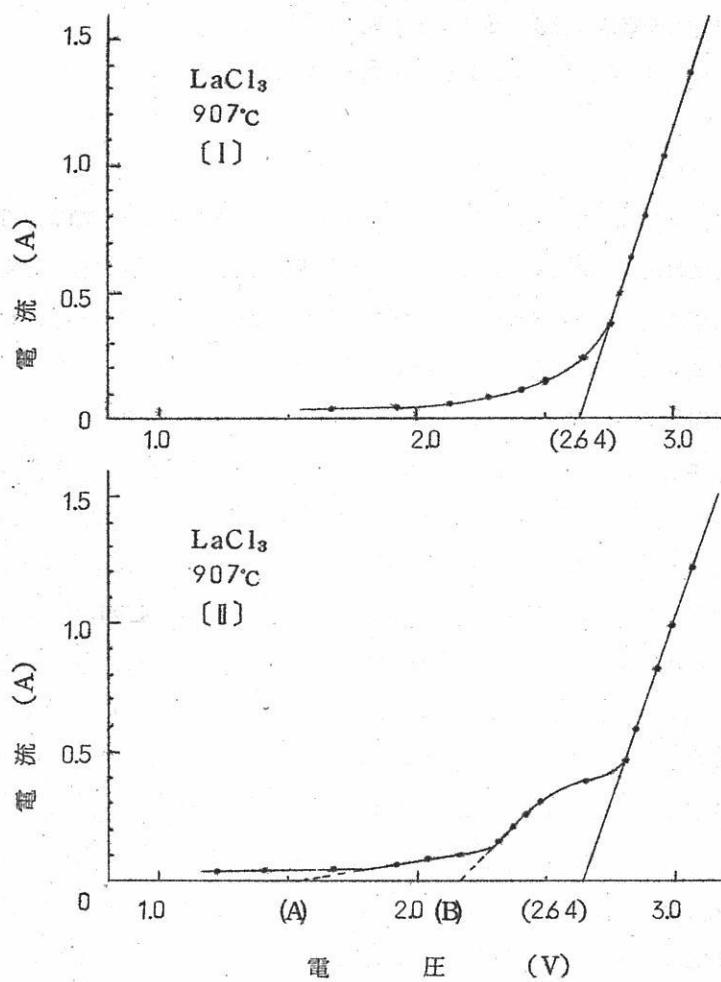
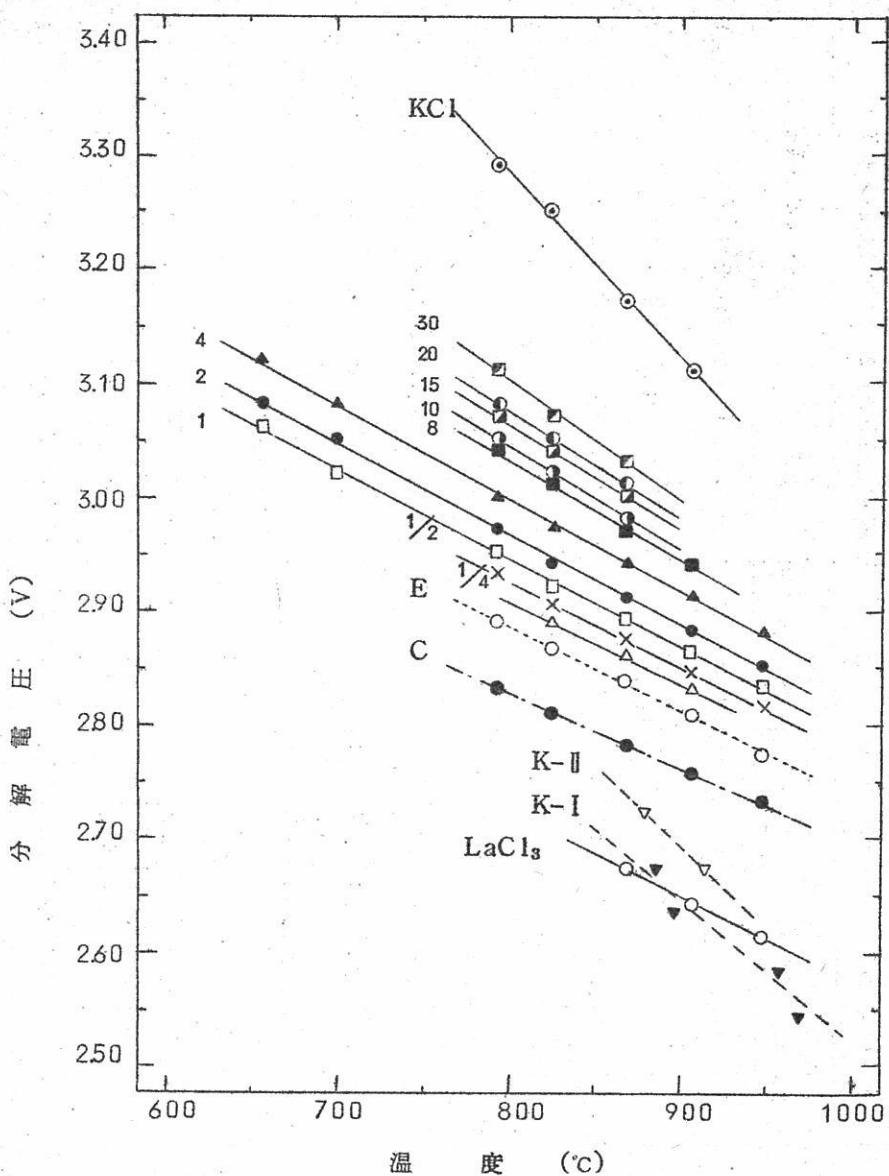


図3 2極法による分解電圧測定時の電流-電圧曲線
([I] 予備電解実施。[II] 予備電解実施せず)

$i - V$ 曲線を求める際の各点における電流。電圧の変動状態を観察すると、図3([II])の各点においては、ある電圧に設定して数分後に水分の影響によると考えられる準平衡状態⁸⁾を示し、この状態を10分間ほど保ったのち平衡がくずれ、その後2~3分経過して真の平衡状態となった。予備電解を行なったときの測定では、かかる準平衡状態はあらわらず、5~10分で真の平衡状態となった。したがって、測定に際しては予備電解を必ず実施し、平衡状態を5分間以上保ったときの電流、電圧の値を読みとった。

表1 LaCl₃, LaCl₃・nKClおよびKClの分解電圧の測定結果（2極法）

LaCl ₃ モル分率 N ₁	融点 (°C)	分解電圧 (V)						分解電圧 (E _t) と温度 (t°C) の関係		
		657 °C	700 °C	793 °C	825 °C	868 °C	907 °C	948 °C	実測点数	実測温湿度
LaCl ₃	1.000	859				2.67	2.64	2.61	3	868~948 E _t =2.646-0.000750 (t-900)
4LaCl ₃ ・KC1	0.800	808			2.89	2.86	2.83		3	825~907 E _t =2.836-0.000731 (t-900)
2LaCl ₃ ・KC1	0.667	661		2.93	2.90	2.87	2.84	2.81	5	793~948 E _t =2.922-0.000764 (t-800)
LaCl ₃ ・KC1	0.500	579	3.06	3.02	2.95	2.92	2.89	2.86	7	657~948 E _t =2.944-0.000787 (t-800)
LaCl ₃ ・2KC1	0.333	632	3.08	3.05	2.97	2.94	2.91	2.88	7	657~948 E _t =2.966-0.000803 (t-800)
LaCl ₃ ・4KC1	0.200	629	3.12	3.08	3.00	2.97	2.94	2.91	7	657~948 E _t =2.997-0.000827 (t-800)
LaCl ₃ ・8KC1	0.111	701			3.04	3.01	2.97	2.94	4	793~907 E _t =3.029-0.000882 (t-800)
LaCl ₃ ・10KC1	0.091	709			3.05	3.02	2.98		3	793~868 E _t =3.043-0.000933 (t-800)
LaCl ₃ ・15KC1	0.063	732			3.07	3.04	3.00		3	793~868 E _t =3.063-0.000933 (t-800)
LaCl ₃ ・20KC1	0.048	744			3.08	3.05	3.01		3	793~868 E _t =3.073-0.000933 (t-800)
LaCl ₃ ・30KC1	0.032	755			3.11	3.07	3.03		3	793~868 E _t =3.100-0.001059 (t-800)
KC1	0	776			3.29	3.25	3.17	3.11	4	793~907 E _t =3.283-0.0001616 (t-800)



直線に付した符号

数字 : $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ の n の数

C : LaCl_3 の分解電圧の計算値

E : 外挿値 (表2参照)

K-I, K-II : 黒田正の LaCl_3 の分解電圧測定値 (文献3) 参照

(I : 2極法, II : $\text{La}/\text{LaCl}_3/\text{Cl}_2$ の起電力測定法)

図4 2極法による LaCl_3 , $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ および KCl の分解電圧の測定結果

電圧測定に電圧計の入力抵抗 ($10^3 \Omega$) の影響をみるため、この値の大きい真空管電位差計 ($10^{11} \Omega$) を併用して測定したが、大体読みとりの誤差範囲内で両者の値が一致した。以後の実験で真空管電位差計を上記のチェック用に時折使用した。

表1に LaCl_3 , $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ および KCl について $657 \sim 948^\circ\text{C}$ の範囲における分解電圧の測定結果をまとめた。 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ については、 n が大きくなるにつれて $i - V$ 曲線の変曲部は急激な変化をみせて顕著となり、分解電圧の測定は容易であった。

図4はこれらの値と、 LaCl_3 の分解電圧の計算値、外挿値（後述）および黒田正³⁾ の測定値を併せて図示したものである。この図からわかるように、分解電圧と温度との間には顕著な直線関係のあることが認められたので、最小2乗法によって $E_t - t$ 関係式を算出し、これを表1右半に記した。

LaCl_3 の分解電圧の実測値を計算値と比較すると約 0.11V 低いが、本実験のようなどうしても消極作用を完全に消滅することのできない条件下では、かなりよい近似を得ているものと考えられる。黒田正³⁾ の測定値 K-I, K-II の中 K-I は本実験と同様 2 極法による測定結果 ($E_t = 2.69 - 1.21 \times 10^{-3} (t - 860^\circ\text{C})$) であって、筆者らの実測値とよき一致をみている。K-II は可逆電池 $\text{La}/\text{LaCl}_3/\text{Cl}_2$ の起電力測定結果 (880°C : 2.72V, 915°C : 2.67V) で、計算値により近似した値を示している。ただ、K-I, II の直線の傾斜は筆者らの測定結果および計算値のそれよりもやや急勾配を示している。B. Neumann & H. Richter²⁾ は LaCl_3 と KCl の混合塩浴について 2 極法でその分解電圧を測定し、 783°C : 1.65V, 827°C : 1.57V, 863°C : 1.50V, 916°C : 1.40V なる値を報告しているが、 LaCl_3 についてのものはない。これらの値は試料の純度、測定条件などの明記がなく、その詳細は不明であるが、あまりにも低い値を示し、計算値からはずれた値である。この値は、あるいは本実験における図3-[II]の A (あるいは B) の測定値を誤認して分解電圧としたものかも知れない。

図5は $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ の分解電圧と LaCl_3 のモル分率 N_1 の関係を図示したものであって、 N_1 の減少するにつれて分解電圧は急激に上昇し、次第に KCl の分解電圧に近づくことがわかる。 N_1 の $0.333 \sim 0.800$ の範囲では直線的な関係が認められるので、その関係式を求めるとき表2のようである。この直線性が LaCl_3 単味にまで外挿できるものと仮定して $N_1 = 1.000$ に補外した値が表2の最後列の外挿値であって、図4にも図示した。

もし、上記の仮定が正しいならば、この外挿値は LaCl_3 の分解電圧の値を示すべきであって、 LaCl_3 よりも測定の容易な $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ についての分解電圧の測定値から

LaCl_3 のそれを求めることになる。上記の外挿値を LaCl_3 の分解電圧の計算値と比較するとやや高い値を示しているが、50~60mVの範囲でよく一致している。

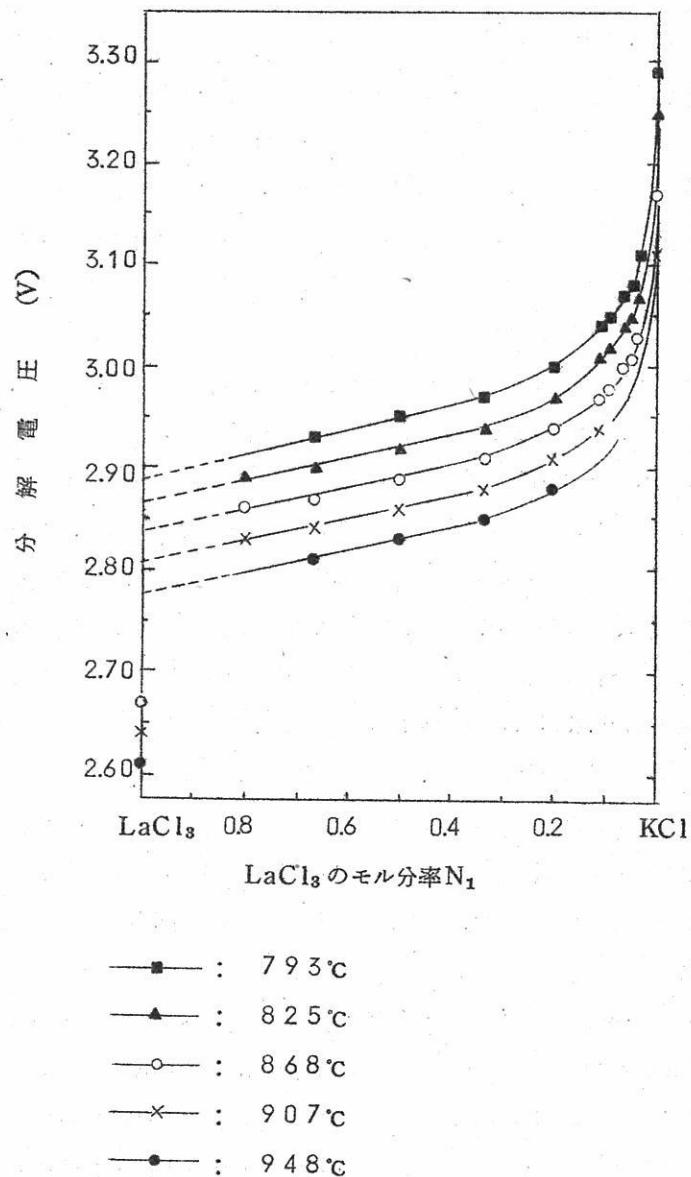


図5 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ の分解電圧と LaCl_3 のモル分率 N_1 との関係

表2 LaCl₃・nKClの分解電圧とLaCl₃のモル分率との関係式およびその外挿値

LaCl ₃ モル分率 (N ₁) 範囲	実測点数	温 度 (°C)	E _N - N ₁ の 関 係 式	N ₁ =1.000への外挿値(V)
0.667 ~ 0.333	3	793	E _N = 3.010 - 0.120N ₁	2.890
0.800 ~ 0.333	4	825	E _N = 2.975 - 0.109N ₁	2.866
0.800 ~ 0.333	4	868	E _N = 2.945 - 0.109N ₁	2.836
0.800 ~ 0.333	4	907	E _N = 2.915 - 0.109N ₁	2.806
0.667 ~ 0.333	3	948	E _N = 2.890 - 0.109N ₁	2.770

$\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ の分解電圧の実測値と $\log(1/N_1)$ との関係を求めるとき図6のようである。各温度におけるこれらの間には明らかに正の相関が認められる。その関係式を表3に示した。^a表中の外挿値は、前表と同じような考え方で、直線関係における $\log(1/N_1) = 0$ への外挿値であって、表2のそれとよく一致した値を示している。

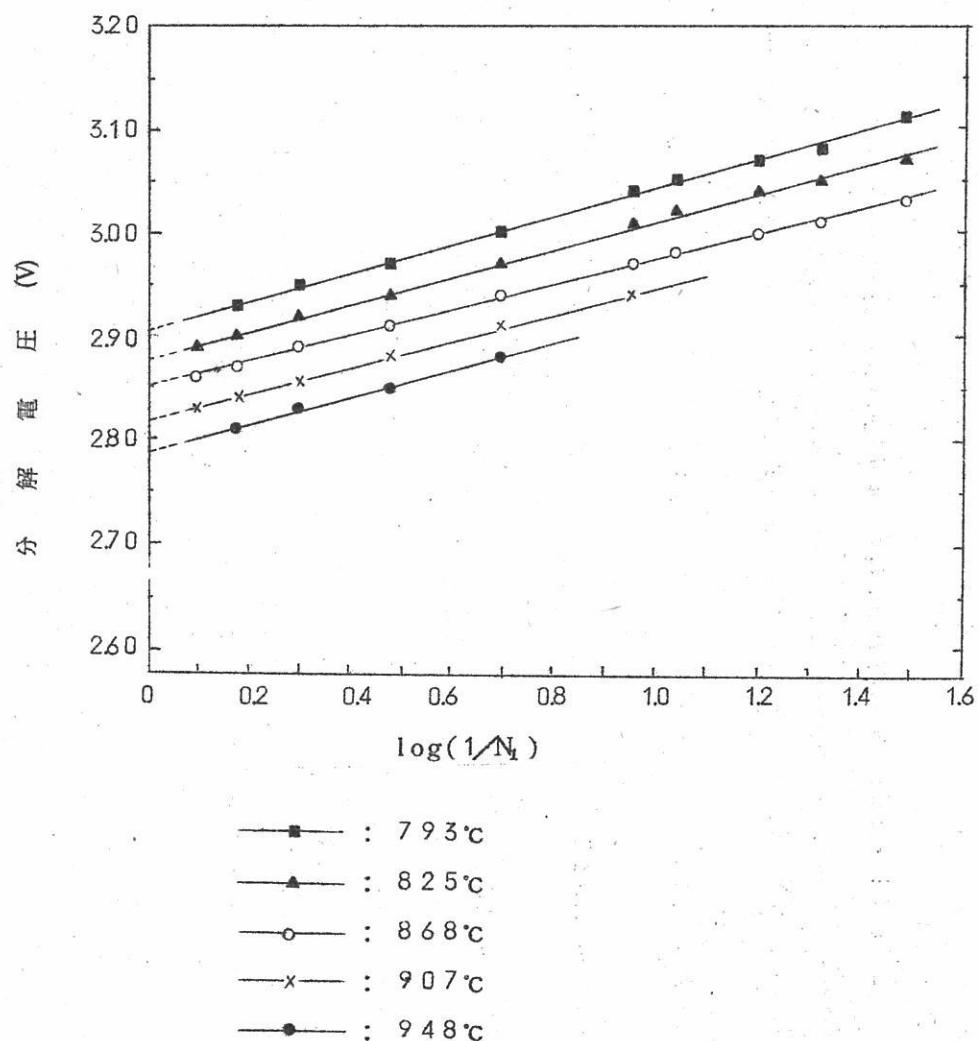


図6 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ の分解電圧と $\log(1/N_1)$ との関係

表3 LaCl₃・nKClの分解電圧と $\log(1/N_1)$ との関係式およびその外挿値

N_1	範 囲	実測点数	温 度 (°C)	$E_N' = \log(1/N_1)$ の関係式	$\log(1/N_1) = 0$ への外挿値(V)	$2.303RT/3F$
0.667～0.032		9	793	$E_N' = 2.907 + 0.135 \log(1/N_1)$	2.907	0.0705
0.800～0.032		10	825	$E_N' = 2.879 + 0.132 \log(1/N_1)$	2.879	0.0726
0.800～0.032		10	868	$E_N' = 2.851 + 0.122 \log(1/N_1)$	2.851	0.0755
0.800～0.111		6	907	$E_N' = 2.819 + 0.129 \log(1/N_1)$	2.819	0.07805
0.667～0.200		4	948	$E_N' = 2.788 + 0.131 \log(1/N_1)$	2.788	0.0806

表4 LaCl₃の分解電圧の実測値、外挿値および計算値の比較
(付 KCl の実測値と計算値)

		分 解 電 壓 (V)				E _t - t の 関 係 式	
		793°C	825°C	868°C	907°C	948°C	
LaCl ₃	実 測 値	-	-	2.67	2.64	2.61	E _t = 2.646 - 0.000750 (t - 900)
	外挿 値	(1) 2.890	2.866	2.836	2.806	2.770	E _t = 2.809 - 0.000766 (t - 900)
	(2) 2.907	2.879	2.851	2.819	2.788	E _t = 2.825 - 0.000759 (t - 900)	
KCl	計 算 値	2.832	2.808	2.777	2.754	2.728	E _t = 2.759 - 0.000668 (t - 900)
	実 測 値	3.29	3.25	3.17	3.11	-	E _t = 3.283 - 0.001616 (t - 800)
	計 算 値	600°C: 3.658 ; 800°C: 3.441 ; 1000°C: 3.155					E _t = 3.418 - 0.001258 (t - 800)

[注] 1) LaCl₃ の外挿値(1)は E_N - N₁ の関係式から(表4参照)。 (2)は E_N' - log(1/N₁)の関係式(表5参照)から求めたもの。

2) KCl の計算値は W. J. Hamer & (文献9) の計算になるもの

いま、 LaCl_3 の活量係数を1と仮定し、理想溶液に対する式

$$E_1^i = E^\circ - (RT/nF) \ln N_1 = E^\circ + (2.303RT/nF) \log(1/N_1)$$
$$n = 3$$

を考えるとき、 E_1^i と $\log(1/N_1)$ は正相関を示し、その直線の傾斜は $2.303RT/3F$ となる。表3の最後列にその値を示した。

各温度における分解電圧の実測値と $\log(1/N_1)$ との関係式における $\log(1/N_1)$ の係数（図6における直線の傾斜）をこれらの値と比較すると約1.6～1.9倍である。このことは電池の起電反応が $\text{LaCl}_3 \rightleftharpoons \text{La} + \frac{2}{3}\text{Cl}_2$ という3電子反応であることと矛盾を来すが、これはLaの錯塩形成または低級塩の生成などの可能性も考えられ。その詳細については可逆電池構成による精密な測定によって起電力を求め、これより LaCl_3 の活量、活量係数などを求めて論ぜられるべきであると考え、こゝでは表3のような関係式が得られ、その外挿値が表2の外挿値と近似した値を示すことをのべるにとどめる。

表4は LaCl_3 の分解電圧の実測値、外挿値および計算値をまとめたものであって、 KCl についての実測値、計算値^{1), 9)}をも参考まで付記した。

4. 総括

溶融塩化ランタンおよび塩化ランタン-塩化カリウム系の分解電圧の測定を2極法によって行なった。測定装置には石英製容器を用い、測定はすべて塩素ガス気流中で行なった。得られた結果をつぎに要約する。

1) 2極法（陽極：黒鉛棒（Φ8mm）、陰極： M_0 棒（Φ3mm））により LaCl_3 、 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ および KCl の657～948°Cにおける分解電圧を測定し、分解電圧と温度との間に直線関係の成立することを認め、最小2乗法によってその関係式を求めた。これらの結果を表1に総合して示した。 LaCl_3 の分解電圧の実測値は計算値に対し0.1～0.2V低い値を示したが、消極作用を完全に消滅し得ない条件下の2極法としてはよき近似が得られた。

2) $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ の分解電圧と LaCl_3 のモル分率 N_1 との間には $N_1 : 0.333 \sim 0.800$ の範囲において直線関係が認められ、この関係を利用して $N_1 = 1.000$ に外挿することによって LaCl_3 の理論分解電圧を推定し、表2のような結果を得た。これらの値は LaCl_3 の分解電圧の計算値とよく一致した。

3) $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{KCl}$ の分解電圧と $\log(1/N_1)$ との間にも直線関係が認められ、
 $\log(1/N_1)=0$ への外挿値(表3)をもって LaCl_3 の理論分解電圧を推定し、表4の
外挿値および LaCl_3 の分解電圧の計算値とよく一致することを認めた。

4) これら LaCl_3 の分解電圧の実測値、外挿値、計算値の比較のため表4にまとめて
示し、また図3に図示した。

(昭和40年1月14日受理)

文 献

- 1) 石野俊夫、塙川二郎、溶融 塩、8, 115(1965)
- 2) B.Neumann, H.Richter, Z.Elektrochem., 31, 296(1925)
- 3) 黒田正、電気試験所彙報、17, 403, 602, 609 (1953); 電気試験所研究報告
A6561, P.35(1957); 電化、31, 111(1963)
- 4) 塙川二郎、工化、65, 524(1962)
- 5) 塙川二郎、工化、66, 962, 965(1963)
- 6) 塙川二郎、土井利一、島野僚祐、石野俊夫、電化、32, 823(1964); 塙川二郎、
米林外茂男、石野俊夫、電化、投稿中
- 7) 塙川二郎、石野俊夫、電化、32, 109(1964)
- 8) 生源寺延、坂井渡、奥野俊郎、電化、9, 400(1941)
- 9) W.J.Hamer, M.S.Malmborg, B.Rubin, J.Electrochem.Soc.,
103, 8(1956)

特 別 講 演

ロンドンのCITCEに出席して

京都大学工学部 吉沢 四郎

1964年9月19日日本を出発、20日夜から開かれたレセプションに始まった第15回国際電気化学会議(CITCE)に出席した。

正式には Comite International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques London-Cauebridge Meeting で 21~24日は London, Imperial College で研究発表、討論会、25日は Cambridge, Newcastle-upon-Tyne の二班班に分れそれぞれ大学を訪問。非公式の討論、26日には Stratford-on-Avon への一日旅行があるという日程であった。

この会議には予め二つの主題、すなわち

- | | |
|-----------------------|------------|
| (a) 溶融塩および固体電解質における測定 | (報告提出は39件) |
| (b) 電気化学測定法 | (報告提出は21件) |
| でこれらのはか、3部門が行なわれ、 | |
| (c) 電池関係 | 23件 |
| (d) 電極反応速度論 | 22件 |
| (e) 腐食 | 18件 |

の発表があった。また発表されたものに共通に関連をもつつきの3つのテーマについて討論会が催された。

- (a) 溶融塩およびこれを溶媒とする場合のイオンその他の物質の存在形決定の方法
(The proof of the existence of specific entities in fused salts and fused salt solutions)
- (b) 迅速に進む電極反応と溶液中での反応の速度定数の誘導とその説明 (The derivation and interpretation of the rate constant of fast electrode reactions and of fast reactions in solution)
- (c) 燃料電池研究の状況 (The state of research into fuel cell)

これらの討論会はいずれも報告提出はせずに、自發的な発言者のみがあらかじめ座長に申し出るという形式で準備されたものである。

以上の詳細について述べる時間はないと思うので、印象に残ったこと、重要なこと、とくに溶融塩に関係するものについてお話をしたい。

前述主題(a)に示されていたので溶融塩関係は発表件数が多く、

Commission 3：電気化学実験保

Chairman N. Ibl Co-chairman I. Epelboim

W. Tomassi

Commission 6：電極反応速度論

Chairman H. Fiscler Co-chairman A.N. Frumkin

J. Koryta

Commission 8：高温の電気化学

Chairman H. Coriou

の3委員会が運営に当り以上の各教授がこもごも司会に当った。この委員会名がそのまま溶融塩関係の現在の問題点を物語っていると思った。この関係では多くの方法による研究が発表された。直接法ではX線、分光、ラマンスペクトル、間接法では熱力学的計算、圧縮率、粘度、自己拡散、導電率、起電力測定、クロノボテンショメトリーなどのいずれもが用いられていた。それだけにどれがよいかについて前述の討論会(a)が、別に9月22日午前中を費して催された。結局は極めて常識のことだと思うが、直接法にしてもデータの解釈には間接法の力を借りなければ不可能であり、出来るだけ多くの方法の組合せが必要であるということになった。しかしこの結論とは別にA.N. Frumkinの錯イオン形成を検出できる電気二重層容量の測定は有効であるとの発言は印象に残った。

この関係で私は電解フッ素製造に伴なう陽極効果について報告したが嬉しくも予想以上に反響があり、アルミニウム電解の際の陽極効果について研究しているLaboratoire de Physique-Enseignement, SorbonneのPierre Mergault教授ならびにその門下のRomain Jacoud博士とも話が出来た。彼等は電極界面における炭素-フッ素化合物生成について極めて興味を示し、多くの質問をし、ついにはJacoud氏の方はわれわれの研究室への留学を希望し教授もそれとすゝめるといった具合に話がはずんだ。現在その実現に努力している。その他アルゼンチンのA.T. Arvia博士も電極反応速度論の立場から仲々シャープな質問をし、またR. Pioutelli教授

らはアルミニウムの際のこの効果について報告をするなど溶融塩電解におけるこの問題の重要性を再認識した次第である。

電池関係はとくに主題として示されはしなかつたが、申込件数は非常に多く、したがつてこの傾向に答えて“燃料電池研究の状況”について意見交換の討論会がとくに催されたほどであつた。

燃料電池 42% 2次電池 35% 1次電池 19% 標準電池 4% のような割合で、燃料電池関係の研究が活潑なのはわが国も同様であるが、従来からの1次、2次電池の方も仲々盛で、研究の層の深さをしみじみと感じた次第である。

この関係で溶融塩にも関係するものではまず第一にはやはり炭化水素を用いる燃料電池であるが、討論会の方でかなり議論された。なかでも U.S.Army Engineer Research and Development Laboratories の G.R.Frysinger 博士の発言によれば、直接酸化は目下研究段階で途述しの感じで多くの問題が山積している。外部での燃料変性はかなり望みをもてるが内部での変性は低温で有効な変性触媒の開発が問題である。さらに部分酸化～溶融塩の組合せは広い範囲に燃料の使用の可能性があるが、電極の寿命によるとのことで目下進行中の同所での並行的な試験研究の成果に期待したい感じであった。この部で筆者は約 10 年前から燃料電池を化学工業と結合して開発すべきだと考えていた意見を、塩酸合成電池、ナトリウム・アマルガム～O₂ 燃料電池などを例にあげ主張し、とくに塩酸合成には溶融塩 (KCl～LiCl) を用いた場合に可能性があるデータを示した。これに対してはイタリー Bianchi 教授、オランダ Ketelaar 教授などが興味を示し、それぞれ意見を述べた。

その他、電気化学測定法の部門では迅速な電極反応速度に関する問題が多く、前述討論会(b)がもたらされたわけである。小生直接加わる機会がなかったが、矩形波適用の方法論について活潑な議論が展開されたとのことである。また、腐食に關係しても C I T C E 毎回のことながら報告は多く、名古屋工業大学山田保教授は同大学スタッフによる微小水銀電量計による迷走電流の測定について、電食に関する重要な問題を報告された。

このような報告、討論が行なわれている間に役員会、理事会が開かれ、C I T C E 運営上の諸問題が議論され、決定された。

9月 21 日の役員会 (Board meetuig ……会長、前会長、副会長、事務局長、会員代表) の審議をへて翌 22 日理事会 (Council meeting ……前述役員会メンバーに加えて各国代表委員) にかけられた。1965 年度役員、1965 年 C I T C E 開催予定 (ブダペストで 9 月 5～10 日) が決められた後、1966 年 C I T C E 開催が付

議された。

その結果、主として東京で一部京都で行なわれることに決定、その際の主題に燃料電池および有機電気化学を加えることなどが決められた。

その他有機電気化学委員会設立準備、会費値上、IUPACへの連絡委員選出、会議英訳名の採択 (International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics)など決定あるいは承認された。

このようにして24日で公式行事は終り25日はCambridge, Newcastle upon Tyneの両大学を訪問する二班にわかった。私はNewcastleの方を選びWynne-Jones教授の研究室を見学。Stadler, Harker, Marshなどの炭素関係の学者と大学院学生を混えた小討論会で HSO_4^- と黒鉛との反応、フッ化黒鉛生成、黒鉛化触媒の機構など議論した。

これでCITCE出席のプランを終り、次の各所を訪問した。

9月27~28日 University College of North Wales,

主として炭素関係研究、とくに酸化反応の方向性とdislocationとの関係について。

9月29日~10月1日 第4回国際電池シンポジウムに出席、Inter-Departmental Committee on Batteries主催、Brightonで行われた。

10月5日 Badische Anilin Soda Fabrik (Ludwigshafen) 見学、主として食塩電解関係

10月7日 München工科大学 P. Drossbach教授訪問、主として溶融塩電極反応速度論、とくに陽極効果について

10月9日 Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie
とくに C.Wagner教授について、固体物性の電気化学的研究の方法論を勉強
最後にCITCEで溶融塩関係の報告の題目、発表者を掲げる。

Complex Ion Formation and Non-Random Mixing in Molten Reciprocal Salt Solutions

M. Blander and L. E. Topol

North American Aviation Science Center, 1049 Camino Dos
Rois, Thousand Oaks, California

Determination of Heat of Mixing of Molten Sodium/Cadmium Halide Mixtures by emf Measurements

C. G. M. Dijikhuis and J. A. A. Ketelaar

Laboratory for Electrochemistry, University of Amsterdam

Thermodynamic and Structural Properties of Some Mixtures of Molten Fluorides

J. L. Holm

Institute of Inorganic Chemistry, The Technical University of Norway, Trondheim, Norway

L'Etude Potentiométrique du Mélange Fondu AgI+KI

S. Sternberg, I. Adorian et M. Galasiu

Institute Politehnique, Laboratoire de Electrochimie et de Chimie Physique, Bucharest, Roumanie

A Potentiometric Study of the Thermodynamics of Molten Sodium-Silver-Nitrate Mixtures

Y. Marcus and M. Liquornik

Radiochemistry Department, Soreq Research Establishment,
Israel Atomic Energy Commission, Yavneh, Israel

Propriétés Thermodynamiques des Mélanges Nitrate
d'Argent-Nitrates des Métaux des Groupes I et II
M. Bakes, J. Guion et J. P. Brenet
Laboratoire d'Electrochimie et Chimie physique du Corps
solide Faculté des Sciences, Université de Strasbourg (France)

Evidence for Complex Ions in Molten Salts from Colours
and Absorption Spectra
K. E. Johnson
Sir John Cass College, London E.C.3

Co-ordination of some Transition Metal Ions in Molten
Sulphates
R. Palmer and T. S. Piper
William Albert Noyes Laboratory of Chemistry, University
of Illinois, Urbana, Illinois, U.S.A.
and K. E. Johnson
Sir John Cass College, London E.C.3, England

Direct Spectrophotometric Studies of Redox Reactions
in Molten Fluoride Salts: Electrochemical Implications
J. P. Young
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.

Influence Relative de la Température et de l'Interface
sur le Pouvoir Thermoélectrique des Milieux Fondus
J. Dupuy et J. P. Brenet
Laboratoire d'Electrochimie et Chimie physique du Corps
solide, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg
(France)

Contribution à l'Etude de l'Electrode de Référence
Ag/AgCl dans l'Eutectique LiCl-KCl Fondu
G. Chauvin, H. Coriou et P. Jarny
C.E.A., Service d'Etude de la Corrosion Aqueuse et
d'Electrochimie, Cen-Salay, Seine et Oise, France

Diagramme Potentiel-PO²⁻ de Différents Systèmes
Métalliques dans les Carbonates Fondus
J. Dubois et R. Buvet
Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France,
17 Avénue de la Libération, Clamart, Seine, France

Domaines d'Acidité et d'Electroactivité dans les
Hydroxydes Fondus
R. Barde, R. Buvet, Mme Jacquin et J. Millet
Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France,
17 Avénue de la Libération, Clamart, Seine, France

Eine Galvanische Kette mit Festem Elektrolyten zur
Messung des H₂S/H₂ Verhältnisses in Gasmischungen
H. Rickert, Y. V. P. R. Row and K. H. Tostmann
Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule, Karlsruhe

Structure and Capacity of the Metal-Molten Salt
Interface Y. Chismadzev and R. Dogonadse
Institute of Electrochemistry, Academy of Sciences,
U.S.S.R.

Polarisationsmessungen an Galvanischen Ketten mit
Festelektrolyten

H. Ricket

Institut fur physikalische Chmie und Electrochemie der
Technischen Hochschule, Karlsruhe

Recherches sur le Comportement Electrochimique des
Mélanges de Chlorures Fondus

G. Coccia et G. Serravalle

Laboratori di Electrochimica di Chimica Fisica e di
Metallurgia del Politecnico di Milano, Milano

The Evolution of Hydrogen on Platinum Electrodes during
the Electrolysis of Molten Potassium Bisulphate

A. J. Arvia and H. A. Videla

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Quimica y
Universidad Nacional de La Plato, Argentina

Oxygen and Hydrogen Electrodes in Molten Fluorides
S. Pizzini and R. Morlotti
Euratom CCR Ispra Centre, Italy

Kinetics and Mechanism of the Oxygen Electrode Reaction
In Oxide/Chloride Melts at 450°C

D. Inman and N. S. Wrench

Northampton College of Advanced Technology, St. John Street,
London, E.C.1

The Electrolysis of Molten Nitrates. Study of the
Anodic Reaction

A. J. Arvia and W. E. Triaca

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Quimica
y Farmacia, Universidad de La Plata, La Plata, Argentina

The Oscillopolarography of Oxygen Ion in Molten Nitrates

M. Francini and S. Martini-Francini

Euratom CCR, Ispra Centre, Italy

Cathodic Reduction of Halogens in Fused Salts under
Conditions of Convective Diffusion

J. K. Delimarsky and G. V. Shilina

Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy
of Sciences of Ukr. S.S.R., Kiev

Kinetics and Mechanisms of Metal/Metal-Ion Electrode
Reactions in Chloride Melts at 450°C

D. Imman and A. D. Graves

Northampton College of Advanced Technology, St. John Street,
London, E.C.1

Polarographie mit intermittierend polarisierten
Electroden in KCl-LiCl-Eutiktikum

E. Schmidt, H. Pfander und H. F. Siegenthaler

Institut für anorganische Chemie, Universität Bern,
Freiestrasse 3, Bern, Schweiz

Complex Ions in Mixed Ionic Melts

E. R. Buckle

Department of Chemical Engineering and Chemical Technology,
Imperial College, London, S.W.7

Mobility and Diffusion of Ions in Fused Alkali Nitrates

J. A. A. Ketelaar and E. P. Honig

Laboratory for Electrochemistry of the University of
Amsterdam

Self-Diffusion in the Pure Molten Salts $PbCl_2$ and $TlCl$

C. A. Angell and J. W. Tomlinson

Metallurgy Department, Royal School of Mines, Imperial
College, London, S.W.7

気固相反応の速度論的取扱い

(非鉄金属酸化物のガス還元)

京大工 森 山 徐一郎

山 口 昭 雄

まえがき

不均一反応自体、龐大な領域にわたる対象ではあるが、問題を気固相間の反応に限っても、まだ理論化、体系化にまでは発展していない。実際に見られる反応は、実は複雑な諸反応から構成されており、主反応に随伴する諸現象の錯綜して速度論的考察を困難にしている。このため同一物質でも、その化学方程式から想定される速度式と異なり、時には奇異な、時には極めて複雑な速度式の誘導が試みられ、仲々固有の速度式が得られない場合が多い。又実験上の難しさも手伝って、この問題を取り扱う上でのすっきりした方法論の確立を妨げる結果にもなっている。この理由として、固体の反応性に関連する構造敏感性、即ち履歴やその他に由来する性状の多様性と、その上工業的に粉体を対象とすることの多いのも、その一因であろう。

ともあれ、こうした理論化の遅れないと云うこと自体、やはり冶金反応を取り扱う上での基本的な欠陥であることには変わりない。と云うのは生産工程の改良や開発の基礎にしても問題についての解析の貧困は一時的な部分的な対策しか生じ得ないと考えられるからである。更に、速度論の理論的な裏付けをつくるのに役立つようにするには、基礎的に、

i) 反応過程の内容 ii) 律速段階（素過程を含めて） iii) 律速反応速度の測定
等々の反応機構についての諸事象の認識やその速度論的取扱いに関する知見が必要であろう。

そこで問題の取扱いを単純化する一つの考え方として、非鉄金属酸化物のガス還元につき検討を試みることは実用的な立場からも興味が持たれると考えられる。金属酸化物のガス還元は焙焼や分解反応等と共に乾式冶金精錬で、又粉末冶金では諸種金属粉の製造に直接利用される不均一反応の一つである。従って早くから興味ある問題として研究されたと想像され、還元過程の観察や速度等¹⁾に關しても可成り検討されているが従来の報告は具

体的な生産上の諸要求に結びついたものが多く、これらとて、それなりの役割を果してい
ると見るべきであろうが、速度論的に系統的な追求を試みたものは少ない。^{註1)}

本稿では還元速度の表示形式の一端を示し、その基本的な取扱いが、どのように実例に
適用されるかを紹介する。即ちマクロ的に観測された速度を、いかに整理するかと云う問
題であるが、取扱った範囲は、いわば、その入口と云う程度である。

1. 反応機構および律速段階

一般に化学反応は化学的過程と物理的過程の重複して現象するものである。⁶⁾ 還元反
応の過程を模式的に書くと

1. 気 境 膜 内
2. マクロ的細孔内
3. ミクロ的細孔内 } の H₂ の拡散

4. 化学反応 { H₂ の吸着
 界面反応 界面化学反応 H₂ + O²⁻ → H₂O + 2 \ominus
 核の生成 Me⁺⁺ + 2 \ominus → Me(核)
 核への金属イオンと電子の拡散
 H₂O の離脱

5. ミクロ的細孔内
6. マクロ的細孔内
7. 気 境 膜 内 } の H₂O の拡散

気境膜内拡散以外は試料の還元中に於ける形態に応じて律速段階の変化する可能性が
あり、更に固相内拡散律速となる場合もある。

1.1 化学的過程

1.1.1 反応の経過

固体の反応進行を x ~ t (x : 反応率, t : 反応時間) の関係で図示するとき fig.

註 1) 試みとしては断片的ではあるが Dunoyer²⁾ の均一反応に近似としての解析、Oat
等³⁾ の各酸化物の還元反応に関する考察等、その他⁴⁾ 有意義な実験がみられる。総括
反応速度式として種々律速段階を考慮に入れて表示する試み⁵⁾ が酸化鉄について
1963 Themelis, Narasimhan, W.K.Lu, 1964, 森山, 森により行われ
たが実験値による吟味は少ない。

1のように4つに分類される⁸⁾が、このことは還元反応でも経験される。この反応経過は核の生成とその生長により説明される。⁹⁾

還元は先ず酸化物表面に^{註2)}ある結晶の不完全箇所を起点として開始し(表面反応)，その微少な反応生物を核として進行する(局的核発生。fig. 10)¹⁰⁾。核が生成すると，

これが生長して作る金属の島(fig. 3¹¹⁾)とその周囲の酸化物との境界で優先的に反応が続けられると考えられる(界面反応⁷⁾)。核の生長して相互に衝突するに倒ると，表面全体に球殻状の還元生成物である金属層が形成される(反応界面の形成⁷⁾)。以後はこれが固体内部に求心的に進入し，反応界面積の縮少して減速過程をたどる¹²⁾(反応界面進行過程⁷⁾)。以上の過程を模型的にfig. 4に示す。

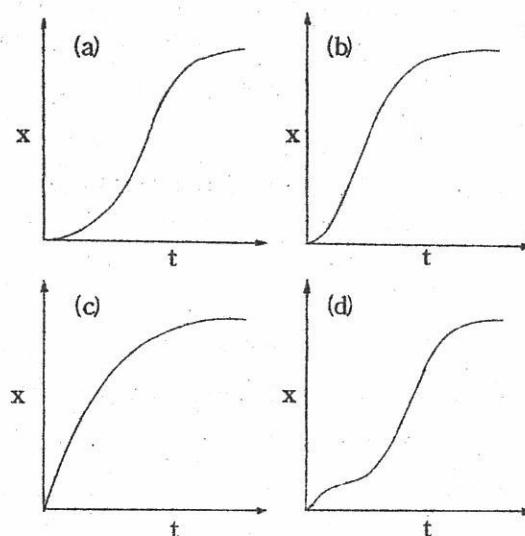


fig. 1 還元反応曲線

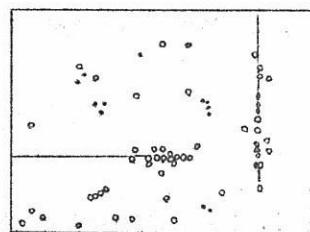


fig. 2¹⁰⁾ 核発生 ($\times 500$)
(NiO 650で還元)

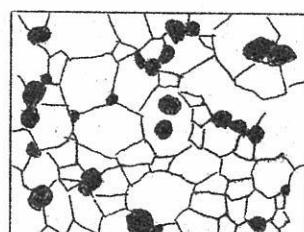
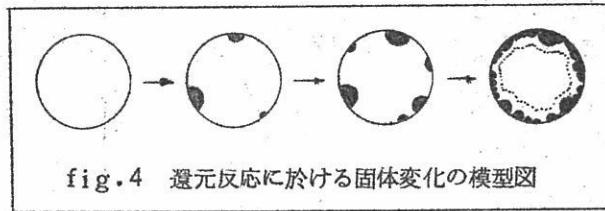


fig. 3¹¹⁾ 金属の島の形成

註2) 具体的には結晶転位や空孔，不純物の介在による格子の乱れ，粒子の角や稜等考えられ，総括して通常“胚”と呼称される。



1.1.2 速度式の理論的取扱い

還元反応を考えるに際して上記のように熱分解反応の理論的考察に、その説明を求めることが 1 つ試みである。1961 年以来 B. Delmont は不均一反応論を説き起し¹¹⁾ 1963 年還元反応を含めての速度式¹³⁾ を Mampe l¹⁴⁾, Avrami¹⁵⁾ の理論を適用して誘導した。次にこの概要を述べると、

半径 a_0 の稠密な球状粒子で半径 $a_0 - r$ なる同心球面を考え (fig.5) この球面での反応率 $x(r, t)$ は核が等方的に一定速度で生長していくとして、これが (Mampe l¹⁴⁾) は半球状 (Kallote) と称した) 球面をよぎる表面積の全表面に対する割合と定義する。従って全反応率は種々の球面についての反応量を合計して求められる。今球面上の或る点が、半球状をよぎる表面積内に入らない確率を $W(r, t)$ とすると、これは未反応率に相等する。即ち統計的に反応しない確率は

$$W(r, t) = 1 - x(r, t) \quad (1)$$

で表示される。

反応が或る程度進行すると生長した各半球状は重複し、上記の計算値は実際より大きい値となる。この点を Avrami¹⁵⁾ が相転移の理論的考察により誘導した次式により補正する。

$$x_e(r, t) = -\log [1 - x(r, t)] \quad (2)$$

ここで $x_e(r, t)$ は重複を含んだ反応率

今、同心球の深さ r 、時間 t 、核の発生した時間を t' として、半球状の大きさを S_g

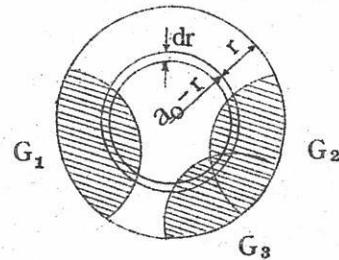


fig.5

(r, t, θ) この数を $\gamma(r, t, g(\theta, \nu_0))$ とする。後者は核発生速度 $g(\theta, \nu_0)$ に依存する。他方、単位面積当たり平均 γ' なるように点が無秩序に点在する場合、その中の n ケが正確に S'_g で与えられる表面積内に入る確率 W_n はポアソン式で与えられる。

$$W_n = \frac{(r', S'_g)^n}{n!} e^{-r' S'_g} \quad (3)$$

従って入らない確率 W_0 は未反応率 $W(r, t, \theta)$ に等しい。

$$W_0 = W(r, t, \theta) \quad (4)$$

$$= \exp [-\gamma(r, t, g(\theta, \nu_0)) \cdot S'_g(r, t, \theta)] \quad (5)$$

初めと時間 t の間の球全体の変化を考えると

$$W(r, t) = \exp \left[- \int_0^t r' (r, t, g(\theta, \nu_0)) \cdot S'_g(r, t, \theta) d\theta \right] \quad (6)$$

従って、反応率 $x(r, t)$ は(1)より

$$x(r, t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t r' (r, t, g(\theta, \nu_0)) S'_g(r, t, \theta) d\theta \right] \quad (7)$$

で与えられる。半球状により作られる表面積 $S'_g(r, t, \theta)$ は Mampe1¹⁴⁾ が幾何学的に計算した。^{註 3)}

以上のようにして反応初期に関して

註 3) 右の図のような条件では半球状の表面積は πy^2 である。

$$\triangle AOG \text{ に於いて } k_i^2 (t-\theta)^2 = a_0^2 + (a_0 - r)^2 -$$

$$2a_0(a_0 - r) \cos \varphi$$

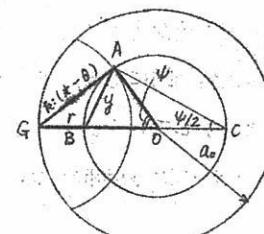
$$\therefore \cos \varphi = \frac{a_0^2 + (a_0 - r)^2 - k_i^2 (t-\theta)^2}{2a_0(a_0 - r)} \quad (1)$$

φ は $\angle AOG$ である。 $\triangle ABC$ では

$$y = 2(a_0 - r) \sin \frac{\varphi}{2} \quad (2)$$

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{1 - \cos \varphi}{2} \quad (3)$$

$$(1)(2)(3) \quad y^2 = \frac{a_0 - r}{a_0} [k_i^2 (t-\theta)^2 - r^2]$$



i) 瞬間的核発生の場合

$$x \div 2\pi\nu_0 \frac{k_i^3}{a_0} t^3 = k' t^3 \quad (8) * \text{註 4)}$$

ii) 一定速度での核発生の場合

$$x \div \frac{1}{2} \pi k g_o \frac{k_i^3}{a_0} t^4 = k'' t^4 \quad (9) * \text{註 4)}$$

を導いた。反応が進行すると、丁度球面全体から反応を開始したような形態で展開するようになる。この場合、先の核成長の仮定から一定の実験条件では総括反応速度は反応界面の大きさに比例する結果となり

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{k_i}{a_0} t = k t \quad (10)$$

に近似となる。この式は又S字型の反応曲線を示す場合、生成物固体による自触媒的反応の性質を持つものとして、反応量の寄与も含む場合に採用される次式¹⁵⁾から $n=0$, $m=2/3$ としても導かれる。

$$\frac{dx}{dt} = k x^n (1-x)^m \quad (11)$$

試料が粉体の場合には(10)式の適用は実験的困難が伴い勝ちであり、物質によっては形式的にのみ適用される。即ち、上記の説明に関連して反応機構が推論されるが、逆に速度式の成立をもって、これに対応する機構が実際に進行しているとする早計は避けなければならない。又上式の代りに適当な他の速度式を使用して、活性化エネルギーを求め、この値の比較検討される場合もある。

1.2 物理的過程

1.2.1 気境膜拡散

還元速度がガス流速により変化し、ある臨界値に達すると影響しなくなる。このことは固体周囲にある気境膜中のガス拡散速度が還元速度の律速にある程度寄与していることを示している。

一般に固気相間の触媒反応で上記の効果が認められる場合、これを定量的に評価する

註 4) ν_0 : 結晶中の販の数 k_i : 反応界面進行速度常数
 a_0 : 粒子の半径 $k g_o$: 核発生速度常数

ため、物質移動因子 J_d を用いる方法が提示されている。¹⁸⁾

$$J_d = \left(\frac{k_G M_m P_f}{G} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_{Am}} \right)^{2/3} \quad (17)$$

$$= m \left(\frac{\sqrt{a_p} G}{\mu} \right)^{-n} \quad (18)$$

気境膜物質移動速度式は

$$N = k_G a_m (P_A - P_{Ai}) = r_o \quad (14)$$

$\sqrt{a_p} G / \mu$	m	n
< 620	2.44	0.51
> 620	1.25	0.41

(12)(13)(14) より

$$\frac{dP_A}{P_A} = \frac{1}{m} \left(\frac{\sqrt{a_p} r_o M_m P_f}{P_A \mu a_m} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} \left(\frac{\sqrt{a_p} \cdot G}{\mu} \right)^{n-1} \quad (19)$$

但し $dP_A = P_A - P_{Ai}$

ここで、 k_G : 境膜物質移動係数 [mol/atm·cm²·sec]

M_m : 主流に於ける気体平均分子量 [g/mol]

P_f : 境膜圧力係数 [-], G : 気体質量速度 [g/cm²·sec]

μ : 気体の粘度 [g/cm·sec], ρ : 気体の密度 [g/cm³],

P_{Am} : 混合気体中のA成分の拡散定数 [cm²/sec],

$a_p G / \mu$ 修正レインノズル数, a_p : 固体粒子 1 個の外表面積 [cm²].

a_m : 固体の単位質量当りの外表面積 [cm²/g].

P_A, P_{Ai} : 気体主流および固気界面上のA成分分圧 [atm],

r_o : 総括反応速度 [mol/g·sec]

定常状態では界面化学反応を一次と仮定すると。

$$r_s = k P_{Ai} \quad (20)$$

r_s : 化学反応速度, k : 化学反応速度常数

従って (14)(16) より

$$r_o = \frac{k_G A a_m k}{k_G A a_m + k} P_A \quad (21)$$

還元反応では一般固体触媒上での反応とは異なり固体自身変化するので厳密には定常状態は成立しないが適当な時間内での反応を定常状態とし、又気境膜中の拡散は H_2 、 H_2O 2成分の等モル拡散を仮定する ($P_f = 1$)。

実験結果を(15)により計算して得られる $\Delta P_A/P_A$ の値から次表に従って境膜拡散抵抗の全抵抗に対する寄与率が定量的に評価出来る。

律速段階	速度常数	(17) ≈	P_{Ai}	$\Delta P_A/P_A$
気境膜拡散	$k_{GA}a_m \ll k$	$k_{GA}a_m P_A$	$\rightarrow 0$	$\rightarrow 1$
界面化学反応	" \gg "	$k\rho_A$	$\rightarrow P_A$	$\rightarrow 0$

若干の実験例として

(適用性の検討) ex NiO

1. k_G とガス流速との連続性 (fig. 6)

2. $k_G u^{-a}$ ^{註5)} $a = 0.5$ ^{20, 19)} (fig. 7)

3. 活性化エネルギー $E_T = (4E_D + E_V)6$ ^{註6)} (22)

E_T : 理論値 1.7 kcal/mol

実験値 1.2 kcal/mol (200 cc/min)

($\Delta P/P$ の計算結果)

(NiO) 流量: 200 cc/min

温度: 400°C

温度 $^\circ\text{C}$	325°	365°	400°	460°	流量 cc/min	100	200	300	400
$\Delta P/P$	0.0034	0.0043	0.0050	0.0052	$\Delta P/P$	0.0030	0.0050	0.0055	0.0071

(Fe_2O_3) ¹⁹⁾ 流量: $1.29 \sim 1.33 \text{ l/min}$

温度: 55°C

温度	400	450	500	550	流量 cc/min	730	860	1300	1930
$\Delta P/P$	0.005	0.022	0.021	0.033	$\Delta P/P$	0.019	0.035	0.033	0.029

註5) $k_G \propto u^{-a} \nu^{(a-b)} D^b$ ²⁴⁾

註6) (22)式はレイノルズ数の小さい所で成立する ²⁵⁾

(WO₃) 温度 : 750°C

流 量 cc/min	170	290	530	940	1270	1550
ΔP/P	0.044	0.045	0.054	0.047	0.054	0.039

ΔP/Pの値は温度の上昇に伴って増加する傾向にあって拡散の寄与が増加することを示しているが、流量との関係は不整である。次式を実験的に求めたRantz²¹⁾によると気境膜拡散には流量は余り影響がないことを示し、McKewane,²²⁾ Warner²³⁾は反応速度が流量に関連するのはH₂の“Starvation”と云う現象によるものと説明している。

$$Nu = 20 + 0.6 (Re)^{0.5} (Sc)^{0.33} \quad (23)$$

いずれにしても上記の結果はH₂流速を充分確保することにより気境膜拡散抵抗は無視出来ると考察される。

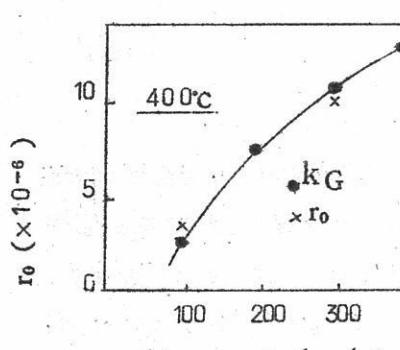


fig. 6

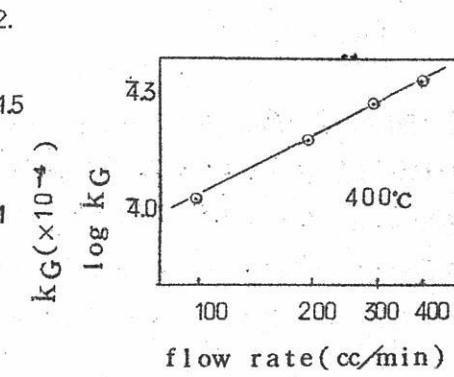


fig. 7

1.2.2 細孔内拡散²⁶⁾

この現象は触媒の活性に関連して生じたもので Thiele²⁷⁾によって理論的考察が行わる。その後 Wheeler²⁸⁾の一般化をへたが、還元反応への適用は Bongdanay が酸化鉄に試みられているだけで非鉄金属酸化物の場合には見当らない。

今、細孔内拡散律速過程の見掛けの反応速度を v。この反応で細孔内拡散の役割が全く存在せず、表面反応だけで反応が進行する場合の反応速度を V_{max} とすると、その比（有効係数）は

$$\eta = \frac{V}{V_{\max}} = \frac{3}{\varphi} (\text{Cath } \varphi - \frac{1}{\varphi}) \quad (24)$$

ここで φ はThieleのmodulinsとよばれ、次式で定義される。

$$\varphi = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{k_v}{D_v}} \quad (25)$$

d :粒径

k_v :表面反応速度常数 [sec⁻¹ cm⁻³]

D_v :細孔内の拡散定数

粒子が小さくなると、細孔表面が外部表面と同等の役割を演じ、又 k_v が小さいか、 D_v の大きい場合は、

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \eta = 1 \quad (26)$$

となり、粒径には無関係となるが、逆に粒子が大きくなると

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} \eta = \frac{3}{\varphi} \quad (27)$$

となり粒径に反応速度は逆比例することになる。

k は温度依存性が D_v より大きいので高温では細孔内拡散律速(II), 低温では化学反応律速(I)となる(fig.8)²⁷⁾ 活性エネルギーは拡散の影響が大きくなると $E_0/2$ にまで減少する(fig.9)²⁶⁾ 細孔内拡散をKnudsen型とすると、ガス流速や圧力の変化に無関係となる。従って圧力の変化によって還元速度が影響される場合には、

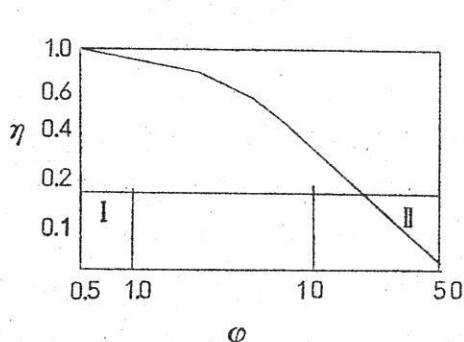


fig.8²⁷⁾ $\varphi \sim \eta$

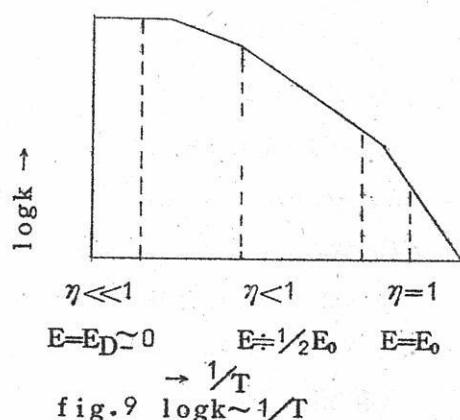


fig.9 $\log k \sim 1/T$

その役割は小さいか、殆んど無視出来るわけである。尚、Bogdandyによる細孔内拡散の活性化エネルギーは約3Kcal/moleと云う値である。

以上各律速段階は試料の構造や還元中の状態変化に応じて変化する可能性がある。特に反応初期や後期は種々の物理的現象の重複し、相当複雑であることは想像に難くない。固体の状態としては(I)試料全体が多孔質である場合、(II)試料は密であるが還元生成物層が多孔質となる場合、(III)試料、生成物共に緻密なる場合の三例が考えられ(fig 10)⁶⁾、夫々の還元速度と粒径との関係は定性的にfig. 11に示されることは上記の諸説より推定される。

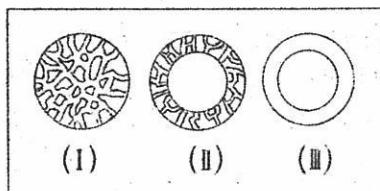


fig. 10

試料及還元中に於ける
形態の模型図

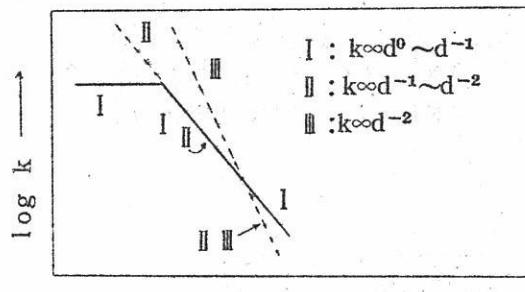


fig. 11 $k \sim a_0$ の相関を定性的に示す図

2. 実例

2.1 $\text{MeO}(S) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{Me}(S) + \text{H}_2\text{O}(g)$

解析に当って、基礎的な問題を明らかにするためには、単純な系につき、更に反応が1つの律速段階に支配される実験条件を選定して試行することが望ましいであろう。このため、従来より不均一反応の典型例として屢々とり上げられたNiO(試料II)の形態に相当)につき、その反応界面進行を中心に先ず検討を試みた。

NiO : 還元曲線(熱天秤法)はS字型であり(fig. 12) $k_e(25\text{kbar}/\text{min})$ と(10)式の $k(25.6\text{Kcal}/\text{mol})$ (fig. 13) とから求められる見掛けの活性化エネルギーの値は両者ともほぼ一致する。⁷⁾

註7) k_e の活性化エネルギーの値は他に $25\text{Kcal}/\text{mol}$ (Paravanov)³⁰⁾
 $23\text{Kcal}/\text{mol}$ (Delmon)³¹⁾と云う値が求められている。

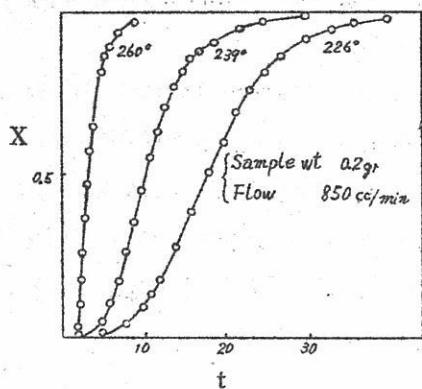


fig. 12 NiO微粉体のH₂還元の反応
曲線の一例 (NiOは硝酸塩より調整
以下fig. 12~14は同一試料)

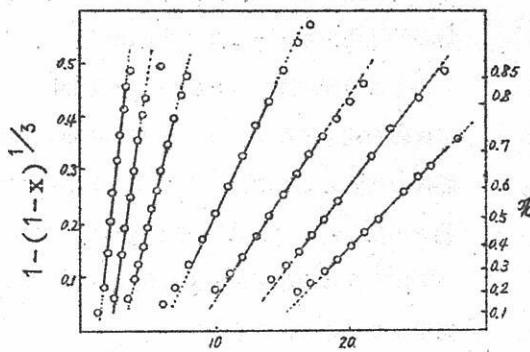


fig. 13 NiO H₂還元の(10)
式によるPlot

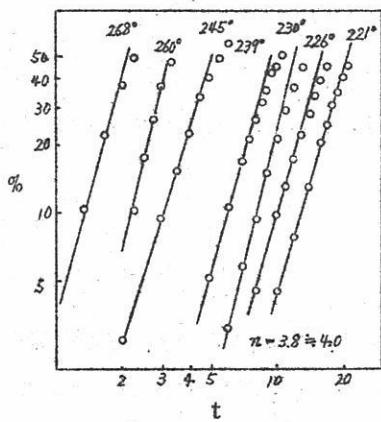


fig. 14 NiO H₂還元のlog x~
log t Plot

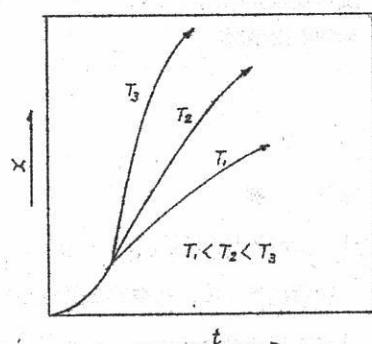


fig. 15 Delmonの反応中断法

反応初期は、ほど t^4 則が成立し (fig. 14) 一定速度での核発生(9式に相当する)。この場合、kには温度に依存する常数として k_{go} と k_i の二項が含まれ。従って k_i についての温度依存性を検討するには k_{go} を一定条件に固定しなくてはならない。換言すると、反応初期の諸条件を一定にして部分還元 ($x = 0.25 \sim 0.30$) した試料につき。

改めて所定の還元条件で反応速度を追跡する。この分離測定法は De Imon により提示された方法である。²⁴⁾ (fig. 15, 一応, 反応中断法と仮称する) この方法により得られた結果を fig. 16 に示した。

以上の結果から見掛け上(10)式が適用され、還元速度は初期条件に依存して変化することを認めたのであるが更に次の各項について実験的検討を試行した。

i) 反応機構の間接的吟味(実験条件の確立および(10)式の検証)

ii) 異なる出発塩類の還元速度への影響

iii) 熱履歴の還元速度への影響

iv) (10)式は表面全体から均一に反応

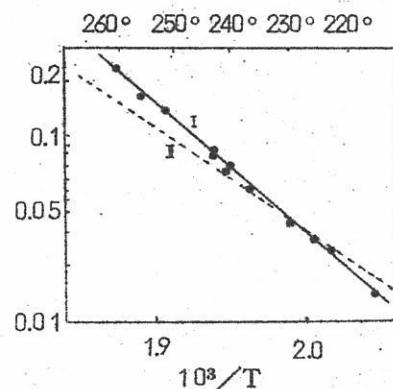


fig. 16 NiOのH₂還元に関する
Arrhenius Plot

して球殻状の反応生成物で取囲まれ、反応界面が内部に進行する過程を記述する式であるから、補正した反応時間 $t - t_i$ (t_i 誘導期間) に対しては、

$$\log\{1 - (1-x)^{1/3}\}^n \propto \log(t - t_i) \quad (28)$$

の関係で $n = 1$ であることが要求される。又、粒径による速度の変化は

$$k \propto a_0^{-1} \quad (29)$$

の関係にある。これらの点を吟味するため単結晶微粒子を篩分選粒した試料を用いて検討した。結果を fig. 17, 18 に示したが、上記の各関係は近似的に成立することが認められる。勿論、試料の粒度や粒形の不均一であるため、厳密に理論に一致することは望めないが、実験条件さえ選定すれば、例え 325 メッシュ以下の微粒子でも各粒子は同格に相似の形態を保持して反応し、還元機構も(10)式の有する内容に類似のものであろうと推論される。

ii) 出発塩類として硝酸塩、塩基性炭酸塩、水酸化物を用い、同一条件で夫々を分解焼成してNiO微粉体を調整した。還元速度の差異は主に粒径に依存していると考えられ (fig. 19) 他の固有的な性状には余り差異がないようである。

iii) 単結晶を用いて、熱履歴(焼鈍条件)の還元速度への影響を調べたが測定温度附近

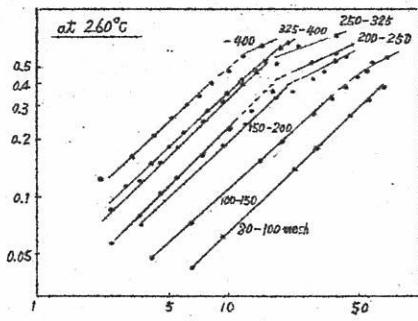


fig. 17 NiO単結晶微粒子のH₂還元に於ける $\log 1 - (1-x)^{1/3} \sim \log(t-t_i)$ Plot. (試料: 30mg, H₂: 200cc/min)

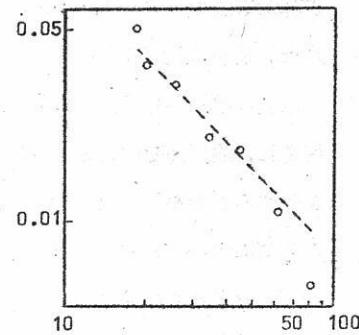


fig. 18 fig 14 の結果を使用しての k ~ a₀⁻¹ の関係(点線は k ~ a₀⁻¹ を示す。)

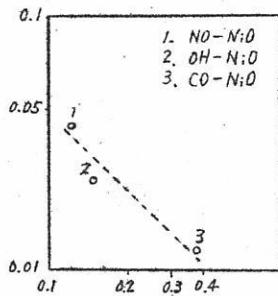


fig. 19 各々のニッケル塩類から調製したNiO微粉体のH₂還元速度の比較(還元: 230°C, 試料: 50mg, H₂: 400 cc/min)

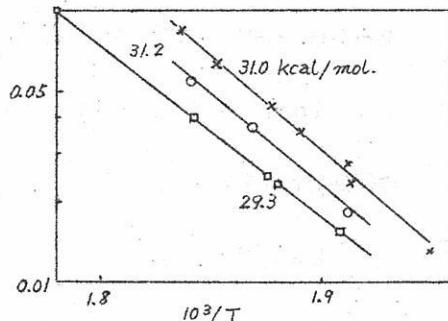


fig. 20 烧鈍NiO単結晶微粒子のH₂還元に関するArrhenius Plot
焼鈍温度
× 500
○ 700
□ 900
(反応中断法による)

(250~350°) では反応開始までの時間(潜伏期間)は長くなるが、還元速度には余り敏感には影響しないようである。更に高温(500°, 700°, 900°)になると、還元速度は著しく減速される(fig. 20)。

単結晶の物理的完全性を増すための有効な手段として、通常焼鈍処理が行われる。Hüttig⁽³⁴⁾の見解によると、処理温度の融点に対する比 α が0.33~0.45で表面イオンの動きが盛んになり、0.37~0.5で内部イオンの移動も行われると云う。500°~900°Cは(NiOのm.p. 1960°C) $\alpha=0.35\sim 0.5$ に相当する。このため、上記の意味の焼鈍効果が現わると考えられる。又逆にNiO(板状)にProtonを照射すると、点欠陥を生成し、還元反応が促進されると云う報告⁽¹⁾もある。結晶内部にある格子不整の減少が還元反応の減速に寄与するのではないかと考察されるが、これらの検討は今後の研究に更に結晶学的な考察を要するところである。得られた活性化エネルギーの値は、いずれの試料も29.3~31.6Kcal/mol(fig. 20, 21および次表)と云う相互に近似した値の得られたことは興味深い。

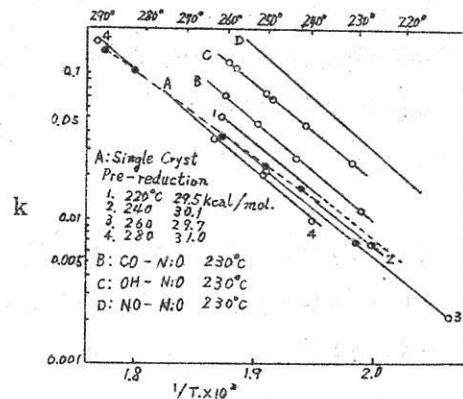


fig. 21 種々酸化ニッケルのH₂還元に関するArrhenius Plot
(単結晶 325~400メッシュ)

酸化ニッケル	$a_0(\mu)$	活性化エネルギー (Kcal/mol)	$k a_0$ (μ/min at 230°)
单結晶	2.05	3.00(平均)	1.78×10^{-1}
炭酸塩から	0.38	3.12	4.56 //
水酸化物から	0.15	3.05	3.45 //
硝酸塩から	0.12	3.16	4.44 //

結論としては、試料の履歴が還元速度に影響し、これが速度常数の差として認められ、このため物質固有の速度式を得ることの困難であることが示されている。しかし

反応段階	Austin ²⁹⁾	著者 ²⁷⁾
$\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_4\text{O}_{11}$	20.4	17.2
$\text{W}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{WO}_2$	15.5	10.0
$\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$	21.2	23.3

単位 Kcal/mole

数値は若干異なるが恐らく試料調整、実験条件に由るものと考えられるが $\text{WO}_2 - \text{W}$ の夫は、ほど近似し、相界面進行が律速であろうと推論される。その他還元の段階については異論も報告されているが。⁴⁵⁾ 今後の熱力学的検討にまつところが多い。

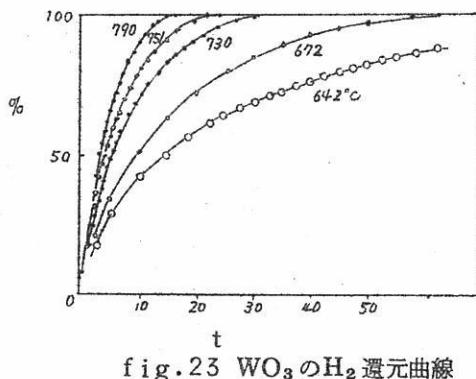


fig. 23 WO_3 の H_2 還元曲線

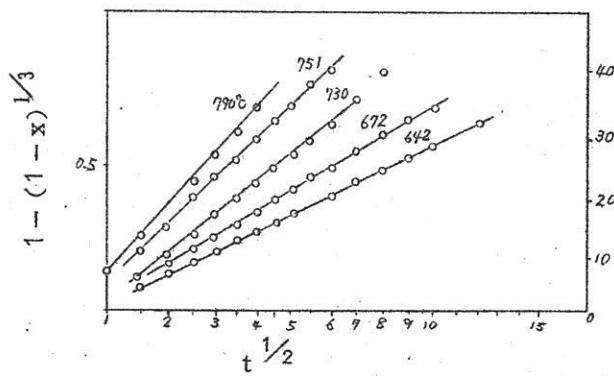


fig. 24 $\text{W}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{WO}_2$ 還元段階での Jander 式による plot

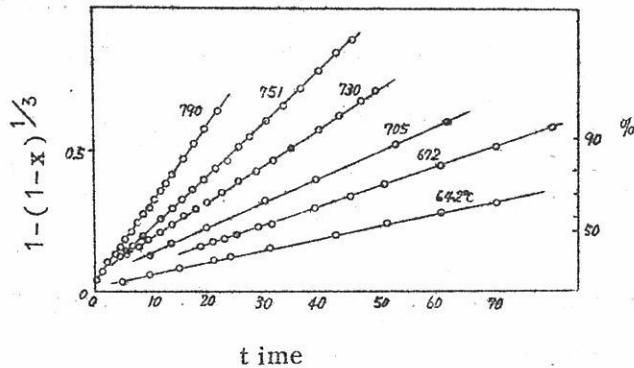


fig. 25 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 還元段階での(10)式による
 $1 - (1-x)^{1/3} \sim t$ の Plot

2.2 $\text{MeO(S)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Me(l)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

PbO Culver⁴¹⁾ 等は粒状 ($1 - 2 \text{mm}\phi$) 試料について見掛け上の H_2 還元速度を検討し、その活性化エネルギー 3.9Kcal/mol と云う値を得た。律速段階は界面化学過程と推定し Haugen-Watson 法⁴²⁾ を適用し、次の如く考察している。

表面吸着律速式

$$k_0 = k L A \frac{a_{\text{H}_2} - a_{\text{H}_2\text{O}}/K}{1 + K_{\text{H}_2} a_{\text{H}_2} / K + K_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{N}_2} a_{\text{N}_2}} \quad (34)$$

ここで k は吸着速度、 K_{H_2} , $K_{\text{H}_2\text{O}}$, K_{N_2} は各成分の吸着平衡恒数、 L は吸着座の数、 A は単位質量当りの面積、 a_{H_2} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は各成分の Activity、 K は化学反応平衡恒数

AL は H_2 分圧が変動しても変化せず a_{H_2} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は各分圧に等しいとし、又 $K_{\text{N}_2} = 0$ を仮定して実測値 k_0 , P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 計算値 K を表面脱着律速式に代入したところ K_{H_2} , $K_{\text{H}_2\text{O}}$ が負となるため、 H_2 の吸着過程律速と推定している。著者等の実験では、粉体について行なったが、還元率 $\sim 60\%$ まで (10) 式による記述が可能であり、又活性化エネルギーは $3.7.6 \text{Kcal}$ と云う値で Culver の夫とよく一致する。

2.3 $\text{MeO(S)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Me(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

ZnO この場合は酸化物の昇華分解を伴う還元として注目される例であり、多くの報告⁴³⁾ が見える。井本等⁴⁴⁾ は密閉型流通反応装置を用いて、速度論的検討を行っ

- 22) W.E.Ranz: chem. Eng. Prog. 48(1952)247
23) McKewane: Trans AIME 218(1960)2
24) Warner: ibid 230(1964)163
25) J.N.Agar: Disc. Farad. Soc. 1(1937)26
26) Alexander: Trans. Farad. Soc 45(1949)1058
27) 原納: 化学と工業 16(1963)306
28) W.Thiele: I.E.C. 31(1939)916
29) A.Wheeler: Advance in catalysis III(1950)250
30) L.Bogdandy: Z.Elektro chemi 61(1957)1146
 " : Arch Eisenhütten 29(1958)603
 " : ipid 34(1963)401
31) G.Parravanov: J.Amer. chem. Soc. 74(1952)1194
32) B.Delmon: Bull. Soc. chim France 8(1961)590
33) " : Rev. Inst France Petrole 16(1961)583
34) 森山, 山口: 日本金属学会誌 28(1964)693
35) G.F.Huttig: Z.anorg u allgem chem 249(1942)134
36) W.D.Bond: J.Phys chem 66(1962)1573
37) E.G.Prout et al: Trans. Farad Soc 40(1954)488
38) H.H.Voge: J.catalysis 1(1962)171
39) 森山, 竹田, 山口: 日鉱誌に投稿中
40) T.O.Hangen et al: I.E.C. 48(1956)318
41) L.G.Austin: ibid 53(1961)659
42) R.V.Culver et al: Austr. J. chem 15(1962)40
43) O.A.Haugéen et al: chemical Process Principle. Part III
 (1947)902
44) J.Gerlach et al: Z.Erzbergbau u Metallhütten 8(1955)275
 G.B.Taylor et al: J.Amer. chem. Soc. 52(1930)2314
 W.Hirschwald et al: Z.Elektro-chem 66(1962)29
45) 井本, 原納: 日化誌 84(1963)115, 85(1964)106
46) M.G.champetier: Compt Rendn (1962)3682

文 献 紹 介

炭酸塩系溶融塩の表面張力 173

訳 (京大工) 山 手 有

La - LaCl₃ 系溶融状態図 185

訳 (京大工) 山 手 有



高
純
度
・

酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム	用
窯業	用
絶縁	用
その他	他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル)電話(866)8037~8
大阪市北区梅之上町38藤ビル電話(361)9736(341)8451
工場 高松・屋島・坂出

白金・金・銀 その他貴金属一般

塊・鉢・線・管・理化学用器具・各種電気接点
理化学用器具 製作加工迅速

株式会社
山崎商店

京都市中京区柳馬場蛸薬師下ル
TEL 京都 ② 168・6260

炭酸塩系溶融塩の表面張力

I Li_2CO_3 - K_2CO_3 , Li_2CO_3 - Na_2CO_3 および Na_3CO_3 - K_2CO_3 系

G.K.Moiseiv, G.K.Stepanov

溶融塩および固体混合塩の電気化学

(電気化学研究所報告第5集, 61~68(1964); ソ連邦科学ア

カデミー, ウラル支部)

京大工 山 手 有

アルカリ炭酸塩系溶融塩の表面張力については十分な研究が行なわれておらず、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムに対しては Ouincke の測定結果^[1]があり、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムに対しては Traule のデータ^[2]があるのみであってこれらのデータはそれぞれの化合物の融点より幾分高い温度を取扱っているにすぎない。

Janz および Lorenz の行なった研究の一つの中で Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 および Na_2CO_3 - K_2CO_3 系の表面張力の値が温度に関して求められている。^[3]

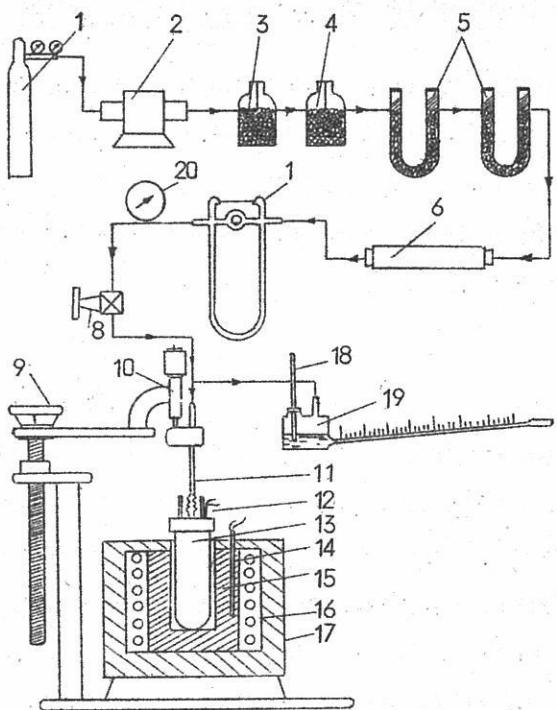
本研究では Li_2CO_3 - K_2CO_3 , Li_2CO_3 - Na_2CO_3 および Na_2CO_3 - K_2CO_3 系溶融塩の表面張力について行なった測定結果を示す。

実験の部

表面張力の測定は最大泡圧法によって行なった。Cantor や Schrödinger^[4,5]によって、その理論的根拠があたえられ、またその測定操作については、最初 Jaeger^[6]が念入りに検討を行ない、その後多くの人々によって、完成されたこの方法を選択採用することには幾多の利点のあることが判明したのである。これらの利点のうち、特に、次の点を強調することができる。すなわち、装置が簡単であるとともに、この装置は腐食されにくい材料を用いて作製することができる。

測定値は接触角 (edge angle) が 90° 以上の場合には角度の影響を受けない。融液と接触する表面の広さが大きくなれば、形成される泡の容積は小さく、その内部における温度勾配はごく僅かである。表面張力の測定を行なうという本来の目的と同時に融液の比重を求めることができる。

図 1 に測定用装置を略図をもって示した。圧力の測定は n-dibutylphthalate



- | | |
|-----------------------------|--|
| 1. 氮素ボンベ； | 2. 銅片入り管状炉
(650~700°Cに加熱される) |
| 3. KOH充填広口吸收びん； | 4. アスカライト充填広口吸收びん； |
| 5. CaCl ₂ 充填U字管； | 6. P ₂ O ₅ 充填U字管 |
| 7. 目盛つき流量計； | 8. 微動コック |
| 9. 毛管を振とう攪拌するための装置 | 10. 毛管の精密混合用測微らせんねじ |
| 11. 毛 管 | 12. 融液温度測定用熱電対 |
| 13. 測定用実験容器 | 14. 炉の加熱温度調節用熱電対 |
| 15. 耐熱鋼製ブロック | 16. シリット発熱体 |
| 17. 箱型電気炉 | 18. マノメータ内の測定実験用液体の温度を
調節するための温度計 |
| 19. 傾斜型マノメータ | 20. マノメータ |

図 1 溶融塩の表面張力および密度を測定するための測置

を満した傾斜型マノメータ（傾斜角： $15^{\circ}21'$ ）を用いて行なった。この測定精度はほぼ 0.01mm 水銀柱である。測定用気体には窒素ガスを用いたが、これを $650\sim700^{\circ}\text{C}$ で銅片を充填した管に通して不純物を除去し、入念に乾燥を行なった。（図1参照）

ガス通過の模様はレオメーターによって測定を行なった。ガスの供給については、窒素ガスボンベの圧力調節によって、大ざっぱに調節し、けんみつには微動コックによって行なった。

微動コック、傾斜型マノメーターおよび毛細管はそれらを連絡している管の長さが、したがって、その内部に含まれるガスの容積が、最大泡圧の測定に際して、ガス圧に対して緩衝的に働くという好ましくない影響をできるだけ小さくするために、管内ガスの容積、すなわち、余分の管の長さをできるだけ小さくした。測定部の構成は図2に示した。被験融液は大型白金るっぽ中で深さ約 15mm まで満たすように入れた。測定部全体を十分大きい耐熱鋼製ブロックの中にはめこみ、このブロックをシリット抵抗炉内に収めた。この抵抗炉は 1200°C までの昇温が可能である。炉の温度は電子管式ポテンショメーターによって $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の精度で調節した。融液の温度は白金-白金・ロジウム熱電対とPP型ポテン

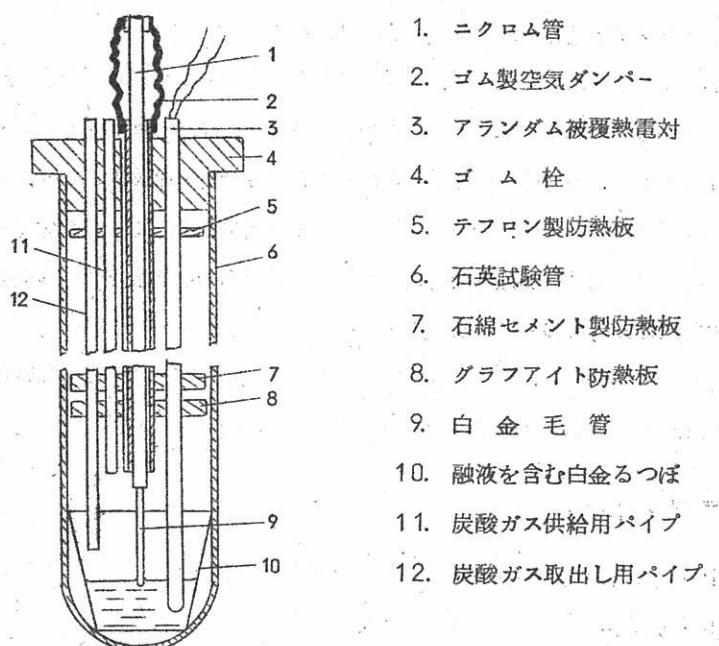


図2 測定用容器の略図

ショメーターによって測定した。なお、熱電対を入れたアランダム製保護管を被験融液中に6~8mmの深さまで浸漬させた。

炭酸塩融液の表面張力測定に際しては、いずれの場合にも、あらかじめ乾燥した炭酸ガスス霧閉気中、CO₂の分圧が1気圧であるという条件で行なった。測定部には強いガス流が吹きつけることになるので、融液面上の空間におけるCO₂の流速を一定に保つようにした。

毛細管と融液とが接触する瞬間は電気接点法に基き、白金毛細管を用いて決定した。^[7]

アランダム製毛細管を用いる場合にはマノメーター中の測定用液体のメニスカスの変動を利用して決定した。毛細管を正確に移動させるために、マイクロメーター用の微動ねじ装置を用いた。この微動装置の最小有効目盛はばね0.01mmである。毛細管をとりつけた装置部分の垂直性は各測定毎に検定補正を行なった。毛細管は既報の論文中に記載した方法に基き、先に調製したもの用いた。アランダム製毛細管の先端における肉厚は0.16~0.17cm以下まで薄くすることができた。また白金毛細管の場合にはその肉厚は0.07~0.1mm程度にまで加工仕上げを行なった。毛細管の直径については、倍率65倍のMNM型顕微鏡により、30~35方向にわたって測定を行なった。白金毛細管は内径1.3~1.4mmであり、アランダム毛細管は1.0~1.1mmである。

融液の温度が所定の温度に到達すれば、窒素ガスを毛細管を通して装置に少量入れる。この温度で約1時間保持するのであるがこの場合、毛細管の先端は融液面上から2~3mm離しておく。十分加熱し、温度の安定性が得られた後、毛細管を微動装置により、その先端が融液と接触するまで下降させ、ついで深さ0.5mmまで沈め、ついで圧力測定を行なう。

気泡の形成は30秒から1分間以内で行なわれる。表面張力の温度依存性は各被験融液系について加熱時と冷却時との双方において求めた。

比重の測定を行なう場合には、毛細管の浸漬深さを0.2から2mmまで0.2mm間隔毎に変化させながら泡圧を測定した。比重の値の計算は次式に基いて行なわれた。

$$d = \Delta P / \Delta h \cdot g$$

ただし ΔP - 毛細管の浸漬深さを連続変化させた場合の圧力差

Δh - 融液中における毛細管の浸漬深さの差

g - 重力の加速度

$\Delta P / \Delta h$ の値は $h - p$ 関係を示すグラフに基いて、最小自乗法によって得られた直線の

傾斜から求められる。表面張力の計算は Cantor-Schrodinger の式に基いて行な
〔13, 14〕
った。

$$\delta = \frac{P_m r_t}{2} - \frac{d r_t^2}{3} - \frac{d^2 r_t^2}{12 pm}$$

ただし P_m - 気泡内の最大圧

d - 融液の密度

r_t - 測定温度における毛細管の半径

この式中の後の二項は計算には取入れなかった。なぜなら、これらの二項から入ってくる補正値は毛細管の半径の測定や気泡内の圧力測定に際して入ってくる誤差よりもはるかに小さいからである。最大泡圧を測定するにあたって、毛細管の浸漬深さを種々変化させることにより、各々の場合におけるマノメーターの指示から液圧分の誤差を計算した。

$$p' = hdg$$

ただし h - 毛細管の浸漬深さ

d - 融液の密度

g - 重力の加速度

白金毛細管の使用に際しては、毛細管の先端が拡がることによって生ずる誤差を考慮に入れた。表面張力および密度の測定を行なうにあたっての検定試験には蒸溜水、および、あらかじめ再結晶させ十分乾燥させた“化学的純”級の KC1 と NaCl を用いた。

表 1 および表 2 に示した検定試験の結果から次のことが明らかにされた。すなわち、既報の文献に記載されたデータと実測値とのすれば、表面張力についても、密度についても最大 $\pm 1.0\%$ を超えなかった。

塩融液についての測定で、計算の結果生ずる最大相対誤差は $1.4 \sim 1.5\%$ を超えないことが明らかにされたので、以後の実験では表面張力の測定誤差は $\pm 1.5 \sim 2.0\%$ を超えないものと考えた。

実験に際しては、 $50.0^\circ C$ 以下の温度で 5~6 時間炭酸ガス気流中で加熱した“分析用純”級の炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムを用いた。これらの炭酸塩は実験に使用するまで乾燥器中に貯蔵した。実験に先立ち、計算量の塩を混合し、磁製乳鉢中で粉碎混合した。

表1 表面張力の検定用測定結果

試 料	t, °C	$\sigma, \text{dyne/cm}^2$		ばらつき %
		著者らの 測定結果	多くの研究者によ る測定結果*	
白 金 毛 管				
H ₂ O	20	72.9	72.75	0.23
NaCl	834	113.8	113.2	0.53
KCl	784	98.1	98.0	0.1
KCl	812	96.6	95.9	0.73
KCl	828	95.0	94.8	0.21
KCl	877	91.8	91.2	0.65
ア ラ ン ダ ム 毛 管				
NaCl	834	113.5	113.2	0.26
NaCl	784	98.1	98.0	0.1
NaCl	812	95.7	95.9	0.21
NaCl	828	94.7	94.8	0.1

* 水の表面張力は報告[11]から引用。他のすべての測定結果は報告[12]から引用。

表2 密度の検定用測定結果

試 料	t, °C	$d, \text{g/cm}^2$		ばらつき %
		著者らの 測定結果	他の研究者によ る測定結果*	
白 金 毛 管				
H ₂ O	20	1.006	0.9982	0.8
NaCl	834	1.54	1.5382	0.17
KCl	784	1.51	1.5197	0.64
KCl	828	1.49	1.4939	0.26
KCl	877	1.46	1.4653	0.36
ア ラ ン ダ ム 毛 管				
NaCl	834	1.54	1.5392	0.17
KCl	784	1.51	1.5197	0.64
KCl	812	1.51	1.5032	0.45
KCl	828	1.48	1.4939	0.92

* 水の比重は報告[11]に基いて引用し、他のすべての試料については報告[12]に基く。

結果の考察

表面張力の測定結果は表3にその数値を列記し、図3にグラフをもって示した。

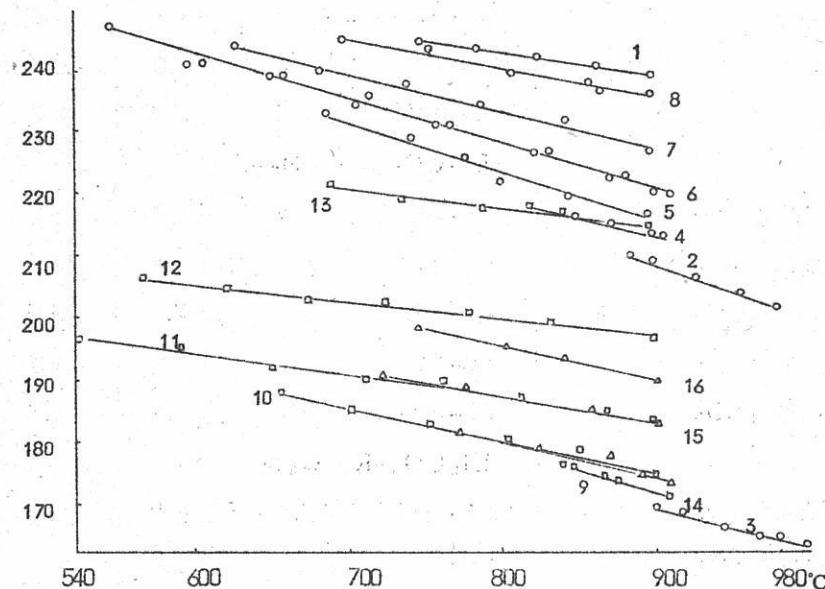


図3 表面張力の温度曲線

1 - Li_2CO_3 ; 2 - Na_2CO_3 ; 3 - K_2CO_3

Li_2CO_3 - Na_2CO_3 系

4~8 - Li_2CO_3 のモル%がそれぞれ 10, 30, 50, 70 および 90 に対応する。

Li_2CO_3 - K_2CO_3 系

9~13 - Li_2CO_3 のモル%がそれぞれ 10, 30, 50, 70 および 90 に対応する。

Na_2CO_3 - K_2CO_3 系

14~16 - Na_2CO_3 のモル%がそれぞれ 30, 50 および 70 に対応する。

表面張力と温度との関係における全般的な様相にはなんら異常性は認められなかった。すなわち、温度の上昇とともに、これらの被験融液系の表面張力は減少している。測定点は大体直線にのっており、表面張力と温度との関係式は表3に記載した。

表3 表面張力の温度変化を示す式 $\sigma = a - bt$ の係数

被験組成	温度範囲 °C	a	b・10 ³	最大差 erg/cm ²
Li ₂ CO ₃	750-900	271.5	36.6	1.0
Na ₂ CO ₃	886-990	273.2	72.0	0.7
K ₂ CO ₃	900-1035	224.3	61.4	0.7
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ 系				
1.0 mol% Li ₂ CO ₃	819-908	363.9	56.3	1.2
3.0 mol% Li ₂ CO ₃	689-897	286.5	77.9	2.0
5.0 mol% Li ₂ CO ₃	549-912	287.7	74.5	1.5
7.0 mol% Li ₂ CO ₃	630-901	281.6	60.5	1.0
9.0 mol% Li ₂ CO ₃	700-899	278.5	48.2	0.3
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ 系				
1.0 mol% Li ₂ CO ₃	841-909	241.1	79.9	0.2
3.0 mol% Li ₂ CO ₃	658-900	226.1	58.0	1.5
5.0 mol% Li ₂ CO ₃	527-899	218.8	39.5	1.3
7.0 mol% Li ₂ CO ₃	569-900	223.2	29.2	0.5
9.0 mol% Li ₂ CO ₃	692-899	244.3	33.4	1.3
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ 系				
3.0 mol% Na ₂ CO ₃	784-910	230.1	62.2	1.6
5.0 mol% Na ₂ CO ₃	724-903	228.4	51.4	0.7
7.0 mol% Na ₂ CO ₃	147-902	238.1	53.4	0.3

K₂CO₃, Na₂CO₃ および Li₂CO₃についての表面張力と温度との関係を Janz および Lorenz の測定結果^[3]と比較すると、両者の間における相違は実験誤差の範囲内に入ることが示される。

純アルカリ炭酸塩の表面張力はカチオン半径の増加とともにリチウムからカリウムに向って減少している。得られたデータに基いて、表面張力との関係を示す等温線を描いた。
(図4, 5, 6)

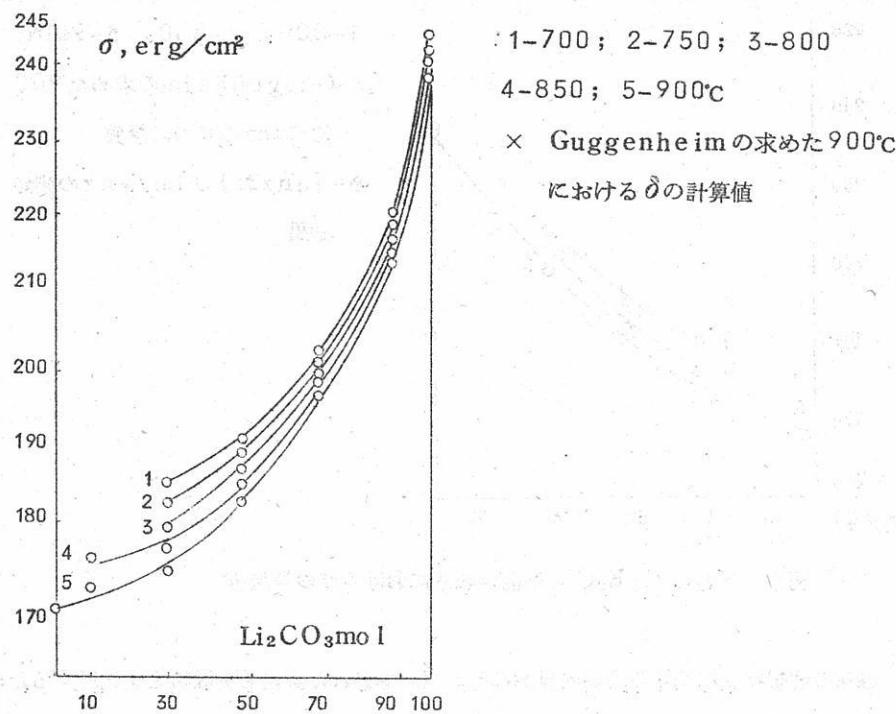


図4 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 系混合物の等温線

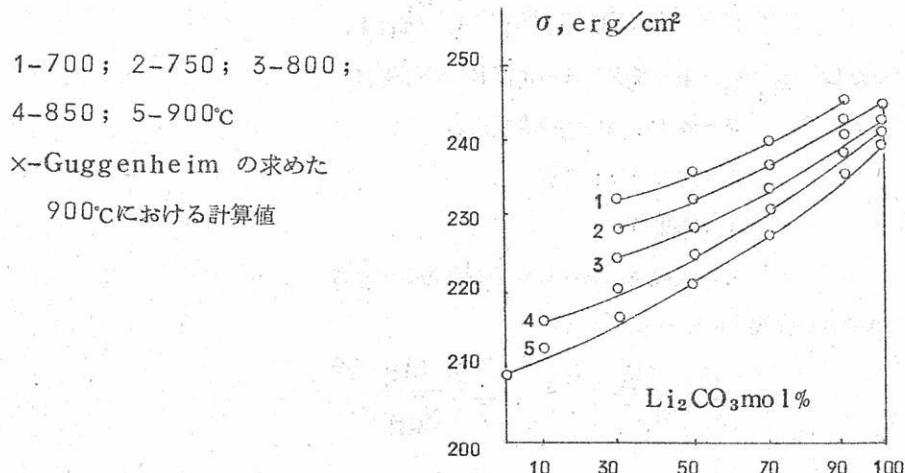


図5 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系混合融液における σ の等温線

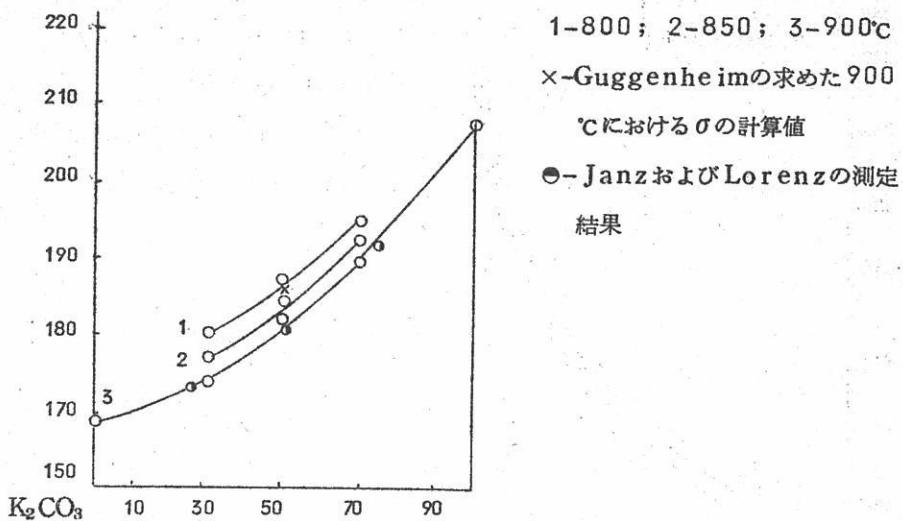


図6 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 系混合融液における σ の等温線

融液の理想状態に関する理論的見解に基いて計算された数値と実験値とを比較するため
に、次に示すような、成分間の等モル混合物についての Juhovitskii-Guggenheim
[13,14] の式を用いた。

すなわち

$$\sigma = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) - (\sigma_B - \sigma_A)^a / 8KT.$$

ただし σ_A, σ_B - 単一純成分 A および B の表面張力

σ - 等モル混合物の表面張力

K - ボルツマン常数

T - 温度 °K

a - 表面層における分子の平均の大きさ

a の計算は次式に従って行なった。

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{M_A}{N_{dA}} \right)^{2/3} + \frac{1}{2} \left(\frac{M_B}{N_{dB}} \right)^{2/3}$$

この式は Boardman ら が始めて用いたものである。ここで、

M_A, M_B - 単一成分の分子量

dA, dB - これらの単一成分の密度

N - アボガドロ数

それぞれのグラフについて、900°Cにおける数値を求め、理想条件のもとで得られる数値からのずれを百分率によって計算した。

すなわち

系	理想条件からのずれ %
$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$	- 6.4
$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	- 0.02
$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$	- 1.88

Li_2CO_3 系において、計算値からのずれが大きいことは、すでに既報の文献の中で指摘されている化合物 $\text{K}[\text{LiCO}_3]$ が広い組成範囲にわたって形成されるものであることが示される。^[15]

このような組成の化合物が存在しうることは $[\text{LiCO}_3]^-$ イオンが生じたためであると考えねばならない。文献によるデータに従えば、イオンの結晶学的半径は Li^+ について 0.68 \AA , K^+ について 1.33 \AA および CO_3^{2-} については 2.05 \AA である。したがって近似的には $[\text{LiCO}_3]^-$ イオンの半径は 2.73 \AA である推定することができる。

荷電が一定の場合、イオン半径が大きくなれば、表面層中におけるそのイオンの存在量は減少し、したがって表面張力の減少を来たす。

文献[15]では当量電気伝導度と組成との関係曲線を解析することに基いて、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 系で、 $\text{K}[\text{LiCO}_3]$ よりも安定度の低い化合物 $\text{Na}[\text{LiCO}_3]$ が存在すると云う結論を出している。

得られた等温線の性格および理想条件からのずれが大きくないことから、 $\text{Na}[\text{LiCO}_3]$ 型の錯化物（錯塩）が融液中に少量存在するが、この錯塩はあまり安定でないと考えられる。

組成に関係無けて行なわれた当量電気伝導度の測定から、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 混合融液中には各成分の当量比のところで、微弱な錯塩形成が行なわれていることが明らかにされる。

表面張力の等温度が理想条件からかなりずれを示すと云うことから、この融液中には錯化合物の形成が起るものであると推定することができる。

結論として、特に次のことに注意しなければならない。すなわち白金製るつぼや毛細管内における融液上の炭酸ガス圧をげんみつに調整しなかった場合、炭酸リチウムを含む混

合融液についての予備実験で、灰緑色の被膜の形成が認められた。

CO₂圧の調節を入念に行なった実験ではいずれの場合にも被膜形成は認められなかつた。

結論

1. Li₂CO₃-K₂CO₃, Li₂CO₃-Na₂CO₃ および Na₂CO₃-K₂CO₃ 系混合融液の表面張力を、融液上の CO₂ ガス分圧を 1 気圧に保ちながら、温度および組成の関数として測定した。
2. Li₂CO₃-K₂CO₃ 系混合融液については理想条件からの著しいずれが認められたがこれは恐らく融液中に化合物 K[LiCO₃] が生じたことと関係づけることができるようと思われる。
3. Li₂CO₃-Na₂CO₃, Na₂CO₃-K₂CO₃ 系混合融液については顕著な錯塩形成は多分起らないはずであり、したがって理想条件からのずれは大きくないのである。

1. G. Quincke. Ann. Phys., 90, 443, 1857; 135, 624, 1868; 138, 141, 1869.
2. I. Traube. Ber., 24, 3074, 1891.
3. J. G. Janz, M. R. Lorenz. J. electrochem. soc., 118, 11, 1052, 1961.
4. Cantor. Ann. phys., 47, 399, 1892.
5. Schrödinger. Ann. phys., 46, 413, 1915.
6. Jeager. Zs. anorg. Chem., 1-3, 1-214, 1917.
7. В. К. Семенченко, А. П. Шихобалова. Ж. физич. хим., 21, 613, 707 1387, 1947.
8. N. Boardman, A. K. Palmer, E. Heymann. Trans. Faraday soc., 51, 277, 1955.
9. J. Peake, M. Botwell. J. Amer. chem. soc., 76, 2626, 1954.
10. И. Д. Соколова, В. А. Соколов. Ж. физич. хим., 34, 9, 1987, 1960.
11. Краткий справочник физико-химических величин. Л., Госхимиздат, 1959.
12. Г. Блюм и Дж. Бокрис. Новые проблемы современной электрохимии, № 2, под ред. Дж. Бокриса, М., ИИЛ, стр. 206—214, 1962.
13. А. А. Жуховицкий. Ж. физич. хим., № 17, 313, 1943; № 18, 214, 1944.
14. E. A. Guggenheim. Trans. Faraday soc., № 3, 41, 150, 1954.
15. Г. В. Воробьев, С. Ф. Пальгуев, С. В. Карпачев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, стр. 115, 1961.
16. Г. В. Бокий. Кристаллохимия. Изд. МГУ, 1960.
17. Г. В. Воробьев, С. В. Карпачев, С. Ф. Пальгуев. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. Труды Всес. совещ. по физ. химии расплавл. солей и шлаков. М., 1962.

La-LaCl₃系溶融状態図

M.V.Smirnov, P.M.Usov, T.F.Haziemova

溶融塩および固体混合塩の電気化学

(電気化学研究所報告第5集 119~122(1964;

ソ連邦科学アカデミー。ウラル支部)

京大工 山 手 有

金属塩中への金属の溶解および生じた融液のイオン構造に関する問題は理論的取扱いを行なう場合にも、また実際上の問題との関連性においても非常に重要である。したがって、この問題は溶融塩電解によってある種の金属を得る場合に見られる効率低下の原因を解明するのに役立つ場合が多い。研究者の多くは金属がその溶融塩に溶解する場合、室温において金属と正規塩(normal salt)に分解するような亜化合物を形成すると考えている。^[1] 最近とくに希土類金属の、その溶融塩中における挙動に対して、強い関心が示されるようになった。

2年前、KenesheaおよびCubicciatti^[2]の論文が報告されたが、この論文中にはLa-LaCl₃系相図に関する研究結果が示されている。被験融液および凝固生成物について熱分析や化学分析を行なった結果に基いて、これらの研究者は次のような結論を導き出したのである。すなわち、上記の系内には共融物が存在し、この共融物は約9モル%のLaと91モル%のLaCl₃を含み、826°Cで溶融する。Kenesheaらの見解によれば、固相中にはLaCl₂は存在しないのであって、またLaCl₂が液相中に存在すると云うことについては、なんら明確な結論は与えられないとしている。著者らの行なった。これらの系についての実験結果によれば、三塩化物融液中に溶解する場合には、金属ランタンは三塩化ランタンを二塩化ランタンまで還元すると云うことが明らかにされるのである。

850~1050°Cの温度範囲で、溶融塩からなる液相は金属相と平衡を保ちながら存在し。この溶融塩中には約86モル%のLaCl₂と14モル%のLaCl₃とが含有される。そこで著者らは米国における研究者らの実験を追跡し、熱分析法によって、液相組成についてはLaCl₃-LaCl₂融液に対応するところのLa-LaCl₃系の溶融状態図を調べようと試みたわけである。金属ランタンの溶解度を求めるために、米国における実験の場合の1.5時間に対して、融液中における金属ランタンの溶解を3時間以上継続して行なった。金属の単位表面あたりの溶融塩からなる液相の重量比率は2g/cm²であったが、Kenesheaおよび

することは困難である。

融液中には原子状ランタンは非常にわずかしか存在しないので、測定誤差範囲内で、融液全体の凝固物を化学分析して得られるランタンの全濃度を融液中における La イオンの濃度として別用することができる。

G.I.NovikovおよびO.G.Poligachenok^[5]は PrCl_3 -Pr系についての同様な溶融状態図を得ている。この場合にも同じく、 PrCl_2 (液)は 645°C で分解し、固体の PrCl_3 と Pr となる可能性が示される。恐らく、固相が分解することによって、金属と正規塩 (normal salt) を生ずる現象を伴なう Me-MeX型の系の相図は单一ではなく、希土類金属とその塩を含む新しい系が研究されるにつれて、その数を増すものと予期することができる。著者らの行なった実験ではすべて、ある一点の温度保持しか行なわなかつた。もっとも、このことは次のような事情によるものである。すなわち、ランタンの濃度が 9 モル%以上の場合には、相図上における不均一領域はわずか約 10°C ほどの温度はばしか占めておらず、このようなせまい温度範囲では二点における温度効果が重なり合うことも有り得るのである。特にこのことが関係してくるのは液相線と固相線との中間位置を占める温度域である。系をわずかだけ加熱するような場合には、液相線に対応する - 温度点のみを集中的に取扱つた。

$\text{LaCl}_3 + \text{La}$ からなる混合塩融液の凝固物の X線図には金属ランタンの特性線が示されなかつた。これは金属の三塩化物中に分散している金属粒子の大きさがミクロンの何分の 1 と云う程 金属ランタンが形成されることが示された。

引　用　文　献

1. В. А. Укше, Н. Г. Букун.
«Успехи химии», вып. 2, 243, 1961
2. F.J.Keneshea, Jr. D.Cubicciotti.
J. Chem. Eng. Data, 6, 507, 1961.
3. М. В. Смирнов, П. М. Усов, Т. Ф. Хаземова.
Докл. АН СССР, 151, № 3, 1963
4. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М.,
Изд-во АН СССР, 1961.
5. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок,
Ж. неорг. хим., 7, 5, 1209, 1962

溶 融 塩 委 員 会 記

静置型 振盪型
 搅拌型 振盪型
 大阪労働基準局検査証付
ポートクリーブ
 可搬型
 縱型 側面型
 あらゆる液体の攪拌には
乾燥 滅菌 恒温 乾燥 滅菌
佐竹式攪拌機

佐竹化学機械工業株式会社
 本社・工場 大阪府守口市東光町2-32 電話 大阪 992-0371~9
 東京支店 東京都台東区台東1丁目1番地の2 電話 東京 832-3311~5

北斗勝昇印刷専門店

有限会社 北斗プリント社
 京都市左京区川端今出川下ル 電話 ⑦0231番

第28回溶融塩委員会記

第28回溶融塩委員会は11月20日(金), 21日(土)の両日にわたり姫路地区にて行なわれた。その詳細はつきのごとくである。

第1日 11月20日(金)

於:富士製鉄(株)広畠製鉄所会議室

開会の辞 石野委員長

研究発表討論会 (12:40~15:20)

HF-NH₃系電解における陽極反応

(京大工)^o 渡辺信淳, 石垣功, 吉沢四郎

溶融クローム酸・重クローム酸塩電極の性質について

(九大工) 坂井渡, 清山哲郎

(九大工教養)^o 三根剛四郎

Bi-S系融体の電気的, 磁気的性質について

(東北大・金研) 渡辺治

塩化物溶融塩中の白金のアノード分極特性

(横浜国大)^o 高橋正雄, 勝山吉久

特別講演 (15:20~16:10)

輝焰について

(京大工) 功刀雅長

懇親会

16:30 会社バス乗車 国鉄英賀保駅

16:55 (英賀保)→17:27 (赤穂)→17:55 (赤穂御崎)

18:00 八方台荘着

18:30 懇親会宿泊

第2日 11月21日(土)

9:10 八方台荘出発

9:49(赤穂) → 10:25(英賀保) → 広畠製鉄所

研究発表討論会 (10:50~12:10)

バナジウム酸化物より純バナジウム金属の製法について

(東北大・金研) 竹内 栄, 渡辺 治

(昭電・中研) 渡辺 英哉

Taの溶融塩電解

(名工試) 中川一兵 (名大工) 桐原朝夫

昼 食

特 別 講 演 (13:00~14:00)

キヤンスーパーについて

富士製鉄(株) 広畠製鉄所・研究所 内田 弘

工 場 見 学 (14:00~16:00)

富士製鉄(株) 広畠製鉄所

第28回溶融塩委員会は、姫路地区にて開催された。第一日は富士製鉄(株) 広畠製鉄所にて行なわれ、内容豊かな研究発表討論会に引き続き功刀教授の有益な特別講演があつた。懇親会は風光明媚な赤穂御崎の八方台荘に会場を設け、十六夜の月明の下に酒をくみ交し、和気溢れる雰囲気の中に終始した。

同夜は八方台荘にて全員宿泊、翌日もまた好天に恵まれ早朝のひとときを風景観賞の散策に費やし、10時50分から前日の会場にて第2日目の委員会を開き、研究発表討論会特別講演が行なわれた。

内田氏の特別講演は、新製品の紹介で興味深く拝聴し、益するところ大であつた。工場見学は広畠製鉄所の所々を見学、丁寧な案内に接し、2日間にわたる委員会を盛会裏に終了した。

終りに、本委員会開催に当り、種々御高配、御援助を賜つた富士製鉄(株) 広畠製鉄所ならびに化工部長 安永和民氏、高井健之氏はじめ同所の方々に心から謝意を表します。また委員会開催準備、運営のお世話をして頂いた功刀委員に感謝致します。

第28回溶融塩委員会出席者

学界委員	所属	業界委員	所属
石野俊夫	阪大工	柳田彦次	新日金化
功刀雅長	京大工	佐伯善行	三徳金属
有森毅	京工織大	布上(平代理)	吳羽製鐵
森山徐一郎	京大工	難波正三	住友化学
西原清廉	"	神戸淳	"
渡辺信淳	"	大庭博	"
坂井渡	九大工	阿部明	"
三根剛四郎	"	眞介	東洋曹達
高橋正雄	横国大	瀬俊	松下中研
勝山吉久	"	米宏	日本曹達
田村英雄	阪大工	中原二	"
倉知三夫	京大工	和穂	ダイキン
山手有	"	田裕	"
林忠夫	府大工	藤昌	大阪曹達
福本幸男	"	方豊	"
高橋克明	岡大工	谷泰	住金溶接棒
渡辺治	東北大	山榮	
中川一兵	名工試		
大原(吉沢代)	京大工		
塩川二朗	阪大工		

実行，抄録合同委員会

昭 39. 11. 21 17:00~19:30

於：富士製鉄（株）京見会館

昭和39年11月21日 第28回溶融塩委員会終了後，京見会館にて実行・抄録合同委員会を開催した。議案，その他協議事項は次のようであつた。

1) 昭和39年事業報告

- 第25回* 2/14,15 阪大工(研)5, (文)1, 本嘉納商店
第26回* 5/22,23 大徳寺(研)5, (特)3, 堀場製作所
第27回 7/13,14 大阪共済会館(講)3, (特)2, 京大原子炉実験所
第28回* 11/20,21 富士製鉄(研)6, (特)2, 広畠製鉄所

* 実行抄録合同委員会開催

2) 昭和40年度事業予定

第29回	第30回	第31回	第32回
2/中旬	5/中旬	8/中旬	11/中旬
大阪	京都	大阪	東京

以上2項について事務局から報告あり，全員の了承を得た。

3) 昭和39年度役員改選の件

昭和39年役員改選につき，事務局案について協議，別表のような案の成立をみた。

昭和40年度 溶融塩委員会役員（案）

委 員 長	石野俊夫	
副 委 員 長	柳田彦次	友成忠雄
	吉沢四郎	
実 行 委 員	有森 豪 井上嘉亀 小島林平 功刀雅長 向坊 隆 久松敬弘 舟木好右衛門 西原清廉 早川保昌 田村英雄 渡辺信淳 坂井 渡	橋本化成(江頭) または森田化学(市川) 日本ソーダ(堀子) 八幡溶接棒(研)(石崎) 日本碍子(貴田) 住友化学(松尾) 鉄興社(中村) 昭和電工(磯部) 日本カーボン(武繩) 吳羽製鐵(平) 三徳金属(稻並) ダイキン(宇梶) 三菱金属鉱業(研)(三好)
抄 錄 委 員	足立 彰(荻野) 佐野忠雄 品川睦明(柳) 林忠夫 山手有 高橋正雄 中沢泰朗	森山徐一郎(幸塚) 端野朝康 倉知三夫 桐原朝夫 林禎一 渡辺治 塩川二朗
事 務 局	塩川二朗	

4) 学界委員入会の件

i) 事務局から学界委員入会につき、若い研究者層の大巾な入会を認め或る程度の入会勧誘をしては、との意見が出されたが、当委員会の本来の委員制に対しての矛盾もあり、また時期早尙であるとして事務局案は否決された。

従来通り委員の推薦者または希望者についてその都度実行委員会にはかることを確認した。

ii) 京都工芸繊維大学 中沢泰朗助教授（上井教授推薦）の入会を認めた。

5) 購読会員の件

極東書房輸出部から海外研究者の“溶融塩”購入について問合せがあり、事務局の購読会員（実費及び郵送料として年間5,000円）として取扱いたいとの案が可決された。

6) 電気化学進歩号の件

電気化学協会から昭和40年度版刊行（昭和40年12月予定）について「融解塩論」の執筆責任者として石野委員長に依頼があつた。

石野委員長はこれを了承されたので各委員の協力方を依頼した。

7) その他

中国科学技術情報研究所文献館から同館発行の「化学学報」（隔月刊行）と「溶融塩」の交換申し込みあり、この件につき承諾を得た。

実行・抄録合同委員会出席者

柳田彦次（新日本化）	倉知三夫（京大工）
佐伯善行（三徳金属）	渡辺信淳（〃）
中黒英二（日本曹達）	田村英雄（阪大工）
功刀雅長（京大工）	高橋正雄（横国大）
西原清廉（〃）	林忠夫（府大工）
足立彰（阪大工）	山手有（京大工）
有森毅（京工繊大）	塩川二朗（阪大工）
森山徐一郎（京大工）	

事務局ニュース

- 昭和39年11月20日
21日 } 第28回溶融塩委員会開催(於:姫路・広畠)
実行・抄録合同委員会開催
- 12月19日 化学同人と「溶融塩物性表」精算について談合
- 昭和40年 1月 8日 三菱金属鉱業株式会社大阪製鍊所に工場見学依頼申込
- 1月14日 第29回溶融塩委員会プログラム発送
- 1月20日 京大工にて吉沢, 西原, 森山, 幸塙各委員と第30回溶融塩
委員会開催について打合せ。

第 8 卷 溶 融 塩 第 1 号

昭和40年2月 5日 印刷

昭和40年2月10日 発行

大阪市都島区東野田町九丁目
編集兼 大阪大学工学部応用化学教室内
発行者 電気化学協会 溶融塩委員会
塩川二朗

京都市左京区川端通今出川下ル
印刷所 北斗プリント社
京都 (7) 0231・2359

大阪市都島区東野田町九丁目
発行所 大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会
大阪 (351) 6351～7

世界の最高水準 1600°C

特許シリコニット発熱体

柄附形 (JIS 1種), 棒形 (JIS 2種), 螺管形
其他異形各種豊富・品質, 納期責任納入

高級シリコニット電気炉

管状炉・箱形炉・坩堝炉・ガス霧囲気炉
真空炉各種 =無事故・高性能=

1800°C 特超高温シリコニット電気炉

変圧器・配電盤

S形・D形・P形・PI形・PC形・PR形等
(普通形と非露出形あり)

高級耐火断熱煉瓦
特許ボアランダム

耐火SK38 嵩比重1.3閉孔性多孔質アメリカ製
アルフルックスと同級品1650°Cに安全使用可能・弊
社で完成の新発明品

高温計・自動調節計
記録計・熱電対



シリコニット高熱工業 株式会社

東京営業所 東京都板橋区熊野町26番地
電話 東京(956)代表 2121

大阪営業所 大阪市北区岩井町1の62岡田ビル
電話 大阪(351)5264 (928)4527-5247

本社工場及研究所 埼玉県足立町
電話 志木215-216-311朝霞0484(61)4558

設計要項付総合カタログ1963年版
広告誌名記入御申込の方に贈呈



特徴・用途

エ レ マ
ノ ズ ル

発 热 体
抵 抗 体

最高使用温度 1600°C
発熱容量大 (ニクロム線の10倍)
無誘導抵抗 (5~100.000Ω)
コットレル吸?
水銀整流器、充電抵抗
超硬質、耐摩耗大 [鉄物の数十倍]
サンドブラスト、ロケット

高級耐火物
ダルマイト

A [電融アルミナ質]

耐火度 SK 38以上
熱間強度大、化学的強度大
炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張
煉瓦

高級耐火物
ダイヤライト

C [炭化珪素質]

耐火度 SK 40以上
耐スポーツリング性大
熱伝導大 (シャモットの10倍)
マッフル炉床板

電 気 炉

エ レ マ 炉
ニ ク ロ ム 炉
ガス霧囲気炉
保護ガス発生炉

発熱体エレマ、熱効率高
温度調節簡単 ($500\sim1500^{\circ}\text{C}$)

発熱体ニクロム
低温用各種炉 ($\sim1000^{\circ}\text{C}$)

単体並びに変性ガスによる各種炉
光輝焼入、焼鉈、滲炭、窒化及び
螺付用
調整霧囲気各種発生装置



東海高熱工業株式会社

本 社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26.7465-7513)
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工 場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362,9922)
(名古屋)