

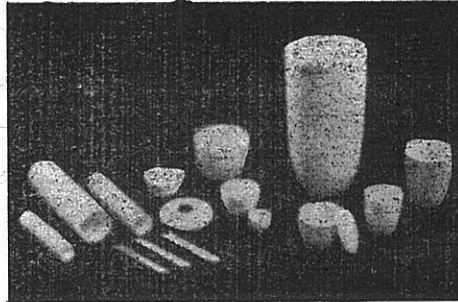
# 溶融塩

1965. 5      Vol. 8 No. 2

溶融塩委員会

CC SSA アルミナ磁器

CC SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器 ジンテルコロンドを目標として、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・耐摩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 機械的強度と耐摩耗性に優れている。
- 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 <sup>2</sup>	7000	7000	—
熱膨脹係数 (20-1000°C)	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬度	—	モース9	—
用途	金属熔解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ボート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩堝・ボート アルカリ熔融用坩堝
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	特に耐摩耗に優れている。	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

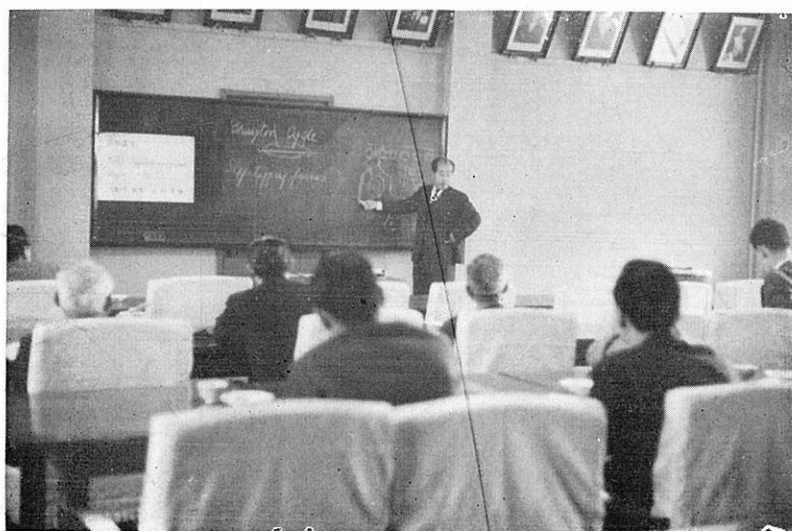


# 第29回 溶融塩委員会

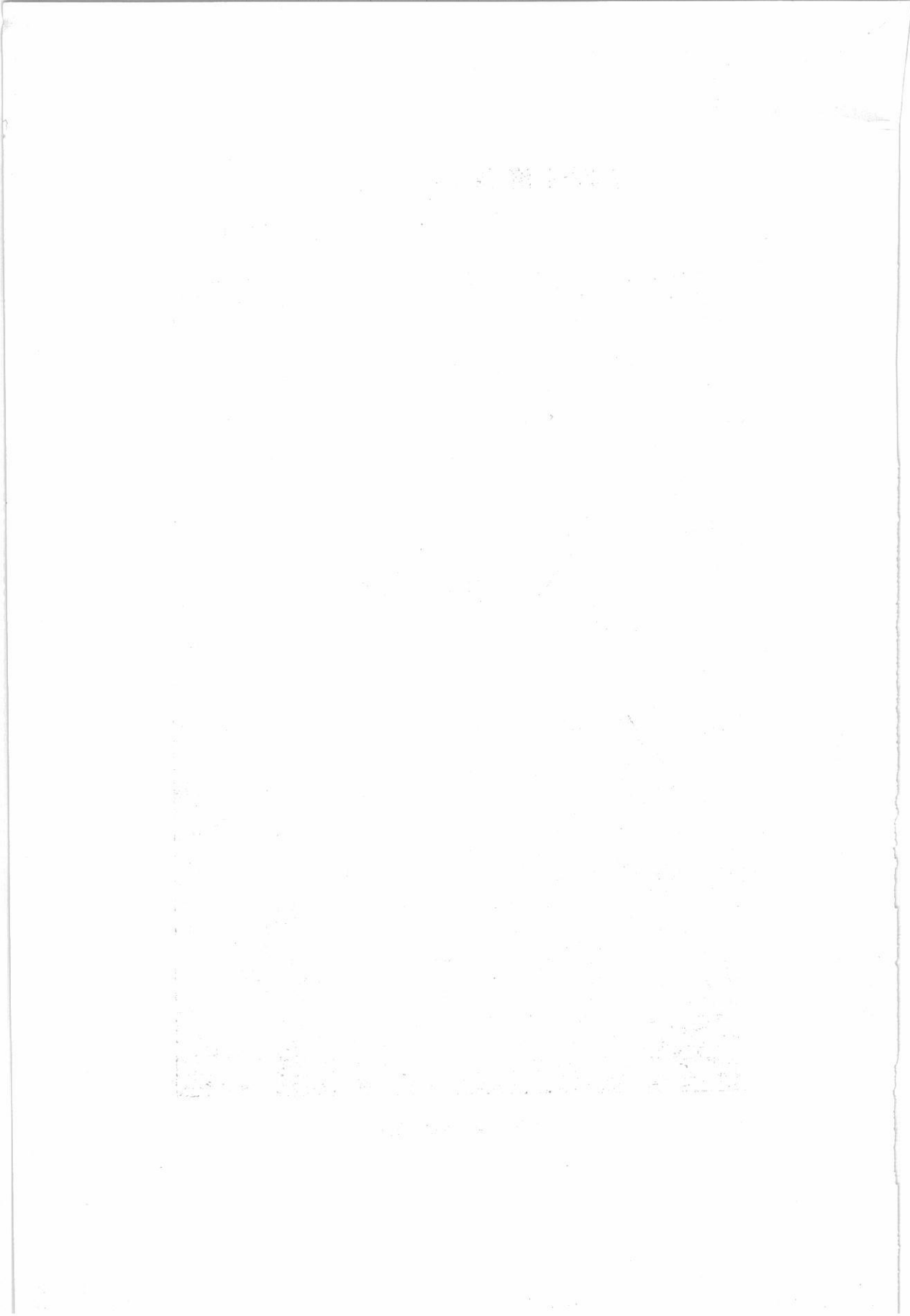
(昭和40年2月12日、13日)



(於 三菱金属鉱業 (株) 大阪製錬所)



(会 場 風 景)



## 目 次

- Chemical Abstract 1964年 Vol. 61  
    No. 8～13までの抄録 ..... 205
  
- 特別講演・研究報告 ..... 261
  
- 文献紹介 ..... 341
  
- 溶融塩委員会記 ..... 353





## 第30回溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和40年5月14日(金), 15日(土)

〔会 場〕 5月14日(金) 京都タワーホテル 5階会議室

研究発表討論会 懇談会

特別講演 懇親会

5月15日(土) 日本材料学会 2階会議室

研究発表討論会

〔申込〆切〕 昭和40年5月6日

〔参加費〕 業界 1,500円 学界 800円

5月14日(金)

於: 京都タワーホテル 5階 会議室

### 開会の辞

### 研究発表討論会

10:00~10:40 アルカリ電解路の表面張力におよぼす不純物の影響  
京大工 渡辺信淳 ° 大原洋治

### 特別講演

10:50~11:50 電解析出物の内部歪について  
京大工教授 西原清廉

### 昼 食

11:50~13:30

### 溶融塩物性に関する懇談会

13:30 グループ別にて懇談討論を行なう。  
① 電極電位, 分解電圧, 過電圧, 高温ポーラロを中心  
進行係: 吉沢, 坂井, 高橋(正)  
② 粘度密度, 表面張力, 電気, 熱伝導度を中心  
進行係: 渡辺(信), 山手, 荻野  
③ 熱分析(測熱, 測温), 熱平衡, 拡散, 融態構造を中心  
進行係: 森山, 田村, 中沢

15:00

総括 司会 石野, 塩川

16:00

### 特別講演

16:00~17:00 創意工夫の生まれるまで  
日本電池(株)社長 岡田辰三

懇親会

17:30 ~ 19:30

於：京都タワーホテル（9階）紫峰の間

5月15日（土）

於：日本材料学会 2階会議室

研究発表討論会

10:00 ~ 10:40

混合熔融塩の粘性に関する研究

京大工 西原清廉，<sup>o</sup>松村嘉高，吉田興一

10:50 ~ 11:50

熔融珪酸鉛の物理的諸性質に及ぼす添加金属酸化物の影響について

九大工 伊藤尚，<sup>o</sup>杉之原幸夫，柳ヶ瀬勉

昼食

11:50 ~ 12:50

研究発表討論会

12:50 ~ 13:30

金属と熔融塩との相互関係

阪大工 佐野忠雄，亀頭直樹，井本正介，浜能子

13:40 ~ 14:20

固体電極の熔融塩ポーラログラフイーロにおける物質移動

京大工 西朋太，一瀬光之尉

会場案内

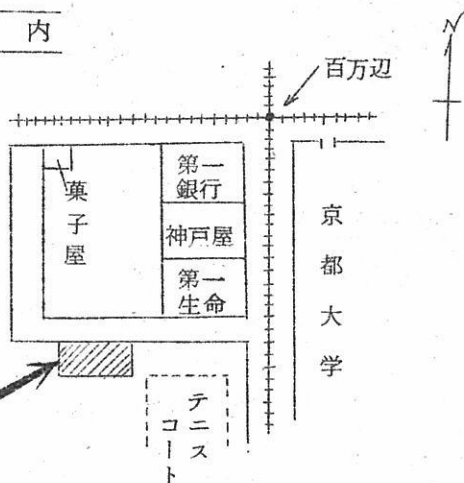
第1日（5月14日（金））

京都タワーホテル 5階会議室

- 国鉄京都駅前
- 南側の入口から  
ホテル専用エレベーターで5階へ
- 待合、休憩にはホテルロビー（8階）を御利用頂いて結構です。

第2日（5月15日（土））

日本材料学会 2階会議室



〔送金方法〕 三和銀行網島支店 普通預金 No.1172

熔融塩委員会 塩川 二郎

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 熔融塩委員会

# Chemical Abstract 1964年 Vol.61

## No.8 ~ 13までの抄録

### 抄 録 目 次

1. 理論,物性,測定法 .....	207
2. アルミニウム .....	222
3. アルカリ,アルカリ土類 .....	228
4. Be, Ti, Zr, Hf .....	233
5. B, Si, Nb, Ta, V, In .....	237
6. RE, Th, U .....	241
7. ハロゲン .....	248
8. 耐火物,硝子, Slag .....	249
9. その他 .....	254

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、窺窓用板  
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター  
透明石英タングステン電球、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 8.89 cm<sup>kg</sup>/cm<sup>2</sup>
  - 2 膨張係数  $6.60 \times 10^{-5}$  (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

天然マイカー（印度産）

株式  
会社

## 大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地

電話 下(37) 1119番



# 1. 理論，物性，測定法

## A

高温に於ける質量分光測定 II. Mg, Sr, Ba 弗化物の昇華圧

(C.A. 12666 c)

J.W.Green 外3名; J.Chem.Phys. 41, 2245~50 (1964)

MgF<sub>2</sub> の昇華圧は  $\log P_{\text{atm}} = - [(88.3 \pm 0.9) / 45.7] 10^4 T^{-1} + 8.53 \pm 0.2$   
(T=1241°~1492°K)

SrF<sub>2</sub> の昇華圧は  $\log P_{\text{atm}} = - [(99.3 \pm 0.7) / 45.76] 10^4 T^{-1} + 8.716 \pm 0.01$   
(T=1207~1563°K)

BaF<sub>2</sub> の昇華圧は  $\log P_{\text{atm}} = - [(85.1 \pm 0.9) / 45.76] 10^4 T^{-1} \pm 7.659 \pm 0.01$   
(T=1232°~1505°K) 又はMgF<sub>2</sub> の昇華熱は1366°Kで  $88.3 \pm 2.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$

SrF<sub>2</sub> のそれは298°Kで  $103.7 \pm 2.5 \text{kcal/mole}$ , BaF<sub>2</sub> のそれは298°Kで  $92.3 \pm 2.0 \text{kcal/mole}$  であつた。

液体金属に於けるイオン-イオン振動ポテンシャル (C.A. 12662 d)

M.D.Johnson 外2名; Proc.Roy.Soc.(London) A 282,  
283~302 (1964)

液体論の一般的手法は適当なポテンシャルを仮定し，それから動径分布曲線  $g(r)$  を求めるものであるが，彼等は液体金属のX線回折で知られた  $g(r)$  から逆に Boran-Green の方程式及び Percus-Yevik の近似を用いて二体のポテンシャルを求め，それが空間的に振動することを見出している。一方液体Ar ではその振動がえられずL-J型ポテンシャルとなる。 (\*)

高温に於ける質量分光測定 III. MgF, SrF, BaFの解離エネルギー  
(C.A. 12666d)

T.C. Ehlert 他3名; J. Chem. Phys. 41, 2250~5 (1964)

di-floride を減圧下で加熱すると mono-floride がかなり量得られる。その際得られる解離エネルギー ( $D_{298}^{\circ}$ ) はガス状の MgF, SrF, BaF に対して夫々  $4.62 \pm 0.1 \text{ e.V}$ ,  $5.43 \pm 0.1 \text{ e.V}$ ,  $5.83 \pm 0.1 \text{ e.V}$  の値が得られた。この結果はそれ等の分子に対するイオンモデルの適用を支持するものである。

液体金属の高温測定 (C.A. 12668d)

森 外2名; 水曜会誌 14, 305~11 (1961)

高圧下における  $\text{KNO}_3$  の融解性質 (C.A. 13899d)

Stanley E. Babb, 他2名; J. Chem. Phys. 41 (7), 2210~11 (1964)

$\text{KNO}_3$  の融解曲線は潜熱と体積変化の方法によつて 10 Kbar 以上の圧力について測定された。最高の融解点は 6400 bar において  $335.4^{\circ}\text{C}$  であつた。

$\text{CaC}_2 = \text{Ca} + 2\text{C}$  反応に於ける平衡 Ca 圧の測定 (C.A. 12666f)

山中; 電気化学 28, 427~32 (1960)

$\text{BaC}_2 = \text{Ba} + 2\text{C}$  反応に於ける平衡 Ba 圧の測定 (C.A. 12665e)

山中; 電気化学 28, 501~3 (1960)

$420^{\circ}\text{C}$  における  $\text{NaOH}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  融解塩の粘度と密度

(C.A. 13897f)

J. Lasek; Collection Czech. Chem. Commun. 29 (8), 1858~65 (1964)

$\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をそれぞれ 30% 以上含んだ  $\text{NaOH}$  融解塩の粘度と密度は  $420^{\circ}\text{C}$  においてねじり振子の方法で測定した。その結果は次式で示すことが出来る。

$$\eta \text{ (cp)} = 2.30 + 0.017x + 10^{-8}y(32 + 0.8x) + 4 \times 10^{-4}y^2$$

こゝで  $x$ ,  $y$  はそれぞれ  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の  $W_t\%$  で表わした濃度である。  $\text{NaNO}_2$

の5%以上の濃度が melt の粘度, 密度におよぼす影響は無視出来る。結果はアルカリ melt によつて精製された Pb と関係ずけて検討している。また NaCl 15% 含有のものについても検討した。

水 銀 の 密 度 (C.A. 10053 g)

P.H. Bigg; Brit. J. Appl. Phys. 15 (9), 1111-13 (1964)

1気圧のもとにおける $-20^{\circ} \sim 300^{\circ}$ の温度範囲でのHgの密度のもつとも新しい表を示し, 最大誤差も示している。

液体の熱的性質と断熱圧縮係数の関係 (C.A. 12666 h)

N.F. Otpushcheunikov; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Fiz. 1964 (3), 116~18

液体の場合の断熱圧縮係数 $\beta$ についての式として $\beta = \alpha / r m \rho (C_p - iR/2M)$ を提出した。 $\alpha$ ; 熱膨脹係数;  $r = C_p / C_v$ ,  $m$  = 分子間引力に関する Leunard-Jones 方程式の指数;  $\rho$  = 液体の密度,  $C_p$  = 定圧比熱,  $R$  = gas constant,  $M$  = 分子量

この式を用いて計算した値は実験値とよく合う。

熔融硝酸塩系の表面張力 (C.A. 12669 g)

G. Bertozzi, G. Sternheim; J. Phys. Chem. 68, 2908~12 (1964)

二元アルカリ硝酸塩系及び $\text{AgNO}_3$ とアルカリ硝酸塩系の表面張力を融点から $400^{\circ}\text{C}$ に渡つて測定した。二元アルカリ硝酸塩系では $j = x_1 j_1 + x_2 j_2 - 1900 x_1 x_2 [(d_1 - d_2) / (d_1 + d_2)]^2$ なる式で表わし得ることを示した。 $\text{AgNO}_3$ とアルカリ硝酸塩系ではアルカリ塩の濃度の函数としての表面部分エンタルピーの直線性からのずれはアルカリ金属の原子半径と共に増加することを見出した。これは共有性の相互作用が増すということによつて説明される。

溶融アルカリ金属硝酸塩系における比電導度と密度の測定

I. 溶媒系と二元溶液 (C.A. 10103 a)

Plutarchos C. Papaioannou 他 1 名; J. Phys. Chem. 68 (9), 2424-33 (1964)

(Li, K) NO<sub>3</sub> 共晶, (Na, K) NO<sub>3</sub> 共晶と純粋な KNO<sub>3</sub> の溶融状態における比電導度と密度がある温度範囲で測定された。活性化エネルギー, 自由体積, 活性化エントロピーが計算された。これらにアルカリ金属ハロゲン化物, 遷移元素金属ハロゲン化物, 遷移金属硝酸塩の少量を添加した場合の影響についてしらべた。

液安に於ける化学平衡 (C.A. 12699 a)

R.E. Cuthrell; Univ. Microfilms, Order No. 64-8000, 120 pp; Dissertation Abstr. 25, 121 (1964)

アルカリ弗化物と UF<sub>4</sub> 及 ThF<sub>4</sub> の溶融塩系についての電気抵抗及び密度

(C.A. 12703 a)

E.A. Brown, B. Porter.; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6500, 18 pp. (1964)

LiF-UF<sub>4</sub>, LiF-ThF<sub>4</sub>, NaF-UF<sub>4</sub>, NaF-ThF<sub>4</sub> 系の比伝導度, 密度は温度と共に直線的に変化する。1000°C でのこれ等の系のモル体積は, 16~40 cc/mole の範囲に存在し, 比伝導度はアクチニド系の弗化物の濃度が 0% から 60 mol% 迄変化するにつれて 98 ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> から 25 ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> の範囲内の値を占める。又電気伝導の活性化エネルギーは 3~7 kcal/mole であつた。尚, これ等の data を準格子モデルから説明を加えた。

非水溶液における錯塩形成 VI polytherm method による溶媒和の測定 (C.A. 15412 a)

A.A. Chaikhorskii; Radiokhimiya, 6 (4), 494-6 (1964); cf. CA, 56, 997h, 2143 i



熔融アルカリ金属硝酸塩系における比電導度と密度の測定

II. 電導度測定

(C.A. 10103b)

Plutarchos C. Papaioannou 他1名; J. Phys. Chem. 68 (9), 2433-8 (1964)

添加剤としてアルカリハロゲン化物を用いる電導度測定が、 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  と  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  共晶中への  $\text{Co}(\text{II})$  と  $\text{Ni}(\text{II})$  溶液に行なわれた。その溶液は全く稀薄なものであるが、それにも拘らず遷移金属イオン：ハロゲン化物イオンの予想される比率で電導度の最小値を得た。その ppt は  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  中の  $\text{CoCl}_2$  の溶液から過剰の塩化物の存在のもとで得られ、 $\text{Li}_4\text{CoCl}_2(\text{NO}_3)_4$  と分析された。

$\text{ScF}_3\text{-NaF}$  系の融点状態図

(C.A. 11389b)

N. Ya. Fedrov 他2名; Izv. Sibirsk. Otd. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1964 (1), 104-7

0-50モル%  $\text{ScF}_3$  に対する状態図が与えられ、共融線は更に高い  $\text{ScF}_3$  組成に対して確かめられた。二つの混合されたフッ化物がある； $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  (I) は  $825^\circ$  で不均一に、 $\text{Na}_2\text{ScF}_5$  (II) は  $886^\circ$  で均一に溶ける。(I) は  $660^\circ$  で相転移を要する。共融化合物は28モル%  $\text{ScF}_3$  (融点  $794^\circ$ ) と42モル%  $\text{ScF}_3$  (融点  $674^\circ$ ) にあると記されている。

熔融  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$  中での銀イオンと塩素イオンの会合

(C.A. 11389b)

J. Braunstein 他2名; Inorg. Chem. 3 (9), 1334 (1964)

$\text{AgCl}$  の生成に対する会合定数は、 $240^\circ$  において等位数  $z=6$  と仮定すると、ヘルムホルツの会合自由エネルギー、 $\Delta A = -5.1 \text{ kcal/mole}$  に相当する、 $K_1 = 860 \pm 40$  である。

熔融アルカリ金属亜硝酸塩の電気伝導度

(C.A. 10103c)

P. I. Protsenko 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (8), 1951-4 (1964)

$\text{MNO}_2$  の比電気伝導度  $\kappa$  が  $222\sim 482^\circ$  で決定された。その活性化エネルギー

$\Delta E$  kcal/mole が Li, Na, K, Rb, Cs 亜硝酸塩の  $1/T$  対  $\log \kappa$  の直線的なプロットから得られた。 $\kappa$  対温度の直線プロットの傾斜は Na から Cs へと減少する。 $\Delta E$  の高い値は解離イオンの存在を示している。亜硝酸塩の方が硝酸塩よりも大きい  $\kappa$  を示す。

#### 融解塩化物への塩化水素の溶解度

(C.A. 13942 d)

T.L. Lukmanova 他 1 名; *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. ikhim. Tekhnol.* 7 (3), 510~13 (1964)

500~900°C における融解塩化物中への無水塩化水素の溶解度は最低 3 時間以上融解塩に飽和させることによつて調べた。この飽和のしかたは水分を含まない窒素と塩化水素の混合体を流した。840°C におけるそれぞれの系についての重量パーセントで表した溶解度, cal/mole で表わした溶解熱はそれぞれ次のようになる。

KCl: 0.0105, 8.100; NaCl: 0.0199, 19.100; KCl+NaCl: 0.0158, 18.750; KCl+MgCl<sub>2</sub>: 0.0775, 2.170; MgCl<sub>2</sub>: 0.0955, 20.10.

LiNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub> の熔融共融混合物に於ける塩化銀塩複合物の会合係数についての最近の値

(C.A. 12698 e)

G.W. Harrington, H.T. Tien; *Inorg. Chem.* 3, 1333 (1964)

既に報告した計算値の  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  の値を  $96 \pm 11$  kg/mol,  $16 \pm 12$  kg<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup> に訂正する。

#### KF—BeF<sub>2</sub> 系

(C.A. 10090 f)

A.V. Novoselova 他 2 名; *Zh. Neorgan. Khim.* 9 (8), 2042 (1964)

示差熱分析によつて KF—BeF<sub>2</sub> 系の相状態図が決定され, 以前のデータ (CA 51, 7214 b) と比較されている。化合物 KBe<sub>2</sub>F<sub>5</sub> は 353° で同時に熔融し, KBeF<sub>3</sub> と BeF<sub>2</sub> との共晶を作る。

TaCl<sub>5</sub>—MgCl<sub>2</sub>—KCl 及び NbCl<sub>5</sub>—MgCl<sub>2</sub>—KCl 系についての熱的研究  
(C.A. 12689 f)

N.D.Chikanov, A.P.Palkin; Zh. Prikl. Khim 37, 1830~4 (1964)

表題の溶融相図を示差熱分析法によつて調べた。これ等の系では最初に結晶化するの大部分KCl, MgCl<sub>2</sub>, KMgCl<sub>3</sub>であり, KTaCl<sub>6</sub> (KNbCl<sub>6</sub>) 及び TaCl<sub>5</sub> (NbCl<sub>5</sub>) は極く一部である。このKCl, MgCl<sub>2</sub>の一次結晶化に相当する液相線は二次結晶化のずつと上に位する所に存在する。又、共融点はKTaCl<sub>4</sub>の組成軸上近くに存在する。尚、KCl, KMgCl<sub>3</sub>, KTaCl<sub>5</sub>の混合溶融塩に於けるTaCl<sub>5</sub>の蒸気圧は $\leq 500^{\circ}\text{C}$ では無視し得る程度である。

UF<sub>6</sub>に於けるVF<sub>5</sub>のRaoult's—lawの適用性 (C.A. 12693 f)

R.C.Shrewsberry, B.Musulini; Science 145, 1452~4 (1964)

液体UF<sub>6</sub>に溶解したVF<sub>5</sub>の二元液体は92°~75°Cの温度範囲ではRaoultの法則からほとんどはづれないけれども非理想溶液である。

InCl<sub>3</sub>—NaCl 系状態図 (C.A. 12695 f)

V.A.Sryvtsev, E.S.Petrov; Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1964 (1), 107~9

この系では416°Cの融点に相当する化合物はNa<sub>3</sub>I<sub>n</sub>Cl<sub>4</sub>でなく、この温度では37 mol% I<sub>n</sub>Cl<sub>3</sub>を含む包晶化合物が出来る。又、49% I<sub>n</sub>Cl<sub>3</sub>では270°Cの融点をもつ共融化合物が得られる。尚、NaCl · I<sub>n</sub>Cl<sub>3</sub>の存在は確認されなかつた。

溶融塩の構造 (C.A. 8956 g)

石野俊夫, 田村英雄; 電化 32 (2) 84-9 (1964)

参考文献 72。

今日まで各方面で報告または討論されてきた溶融塩関係の課題のなかで、その融液構造について主として電気化学的な見地からまとめた。

液安に於ける金属溶液の性質 (C.A. 12701 g)

G.E.Smith; Univ. Microfilms, Order No. 64-5002, 243pp;

Dissertation Abstr. 25, 135~6 (1964)

正則イオン性溶液の理論に於ける純物質のエネルギー (C.A. 12700h)

D.M.Laptev ; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Chern.  
Met. 7, 15~24 (1964)

文献値から液体の正則状態中への固体からの1成分の遷移熱をAgBr-KBr, AgBr-RbBr, MgCl<sub>2</sub>-KCl, MgCl<sub>2</sub>-NaCl, MgCl<sub>2</sub>-RbCl について計算した。純成分のエンタルピーは第2成分性質に依存し, その依存性は第2成分の陽イオンが最初の成分である陽イオン間の相互作用エネルギーに影響を及ぼすということによって説明される。陽イオン間の引き合うエネルギーは固体の場合のそれと異なる。それははだかの陽イオンの近くに局在した陽イオンが, はだかの陽イオンの電子密度分布によって影響されたためであろう。

NaCl-KCl-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>系の熔融線図

(C.A. 12702h)

I.N.Sheiko 他2名; Ukr.Khim.Zh. 30, 688~92 (1964)

示差熱分析から表題の系ではK<sub>3</sub>ZrF<sub>6</sub>Cl及びNa<sub>3</sub>ZrF<sub>6</sub>Clの二つの化合物が存在することを見出し, 前者の方がこの系の大部分を占め後者よりは安定である。尚, もしKCl-NaClが95%以上含まれる様な場合にはKCl-NaClの固溶体が存在する。

熔融硝酸塩; ラマンスペクトル及び融点降下 (C.A. 12702h)

T.R.Kozlowski; Univ.Microfilms, Order No. 64-5979,  
192pp; Dissertation Abstr. 25, 90~1 (1964)

示差熱分析(D.T.A.)による比熱, 熔融潜熱の測定.

理論および操作因子 (C.A. 15420a)

D.J.David; Anal.Chem. 36(11), 2162-6 (1964)

平衡状態に近い条件下でのDTAによって, Snを標準として, 無機及び有機化合物の熔融潜熱, 比熱を測定した。両者の95%信頼限界における標準偏差はそれぞれ



1.5 cal/g及び0.02 cal/g.degree である。  
料状態などの因子は測定誤差には影響を与えなかつた。

電荷の非対称な熔融塩溶液の混合熱 (C.A. 10108b)  
F.G. Mc Carty 他2名; J.Chem.Phys. 41 (5), 1522-3 (1964)  
アルカリ稀土類-アルカリ硝酸塩の混合エンタルピーは  $(d_1 - d_2)/d_1 d_2$  と殆んど直線的に変化する。ただし  $d_1, d_2$  は  $d_2$  純粋塩の interionic sepn's characteristic である。

熔融  $ZnCl_2 - [LiCl, KCl]$  系の熱力学的性質 (C.A. 11391b)  
Masao Takahashi; Denki Kagaku 28 (7), 313-17 (1960)  
電池,  $Zn | ZnCl_2 (l) (N_1), [LiCl (43.9wt\%), KCl] (l) (N_2), Cl_2 (g) | C$  の起電力測定に基き,  $ZnCl_2 (l) - [LiCl, KCl] (l)$  系の熱力学的研究が行なわれた。 $N_1$  に対してプロットした  $ZnCl_2$  及び  $[LiCl, KCl]$  の活量は理想溶液の直線より低く、従つて正則型溶液であることを示す。混合エネルギーは大きな負の値で、溶液の安定性を示し、温度低下と共に増大する。

二成分合金の熱力学 I. Li-Bi系 (C.A. 11392b)  
Melvin S. Foster 他2名; Inorg Chem. 3 (10), 1428-31 (1964)

Li | LiCl-LiF | Li in Bi 型電池について、775-1000°K の間で、合金の組成が純粋な Bi から  $Li_3Bi (s)$  で飽和した Bi までに対して起電力が測定された。電解質は LiCl:LiF=70:30 モル%であつた。 $Li_3Bi (s)$  によつて飽和した Bi よりなる二次照合電極が Li 陽極の代りに主に用いられた。測定値より最少二乗法により実験式が求められた。

BaF<sub>2</sub> の蒸気圧と昇華熱 (C.A. 10110d)  
Patrick E. Hart; U.S. At. Energy Comm. UCRL-11124, 17pp. (1964)

BaF<sub>2</sub> の蒸気圧を 1261~1548°K なる温度で測定した。その結果は

$\log P = -[(78.70/45.76) \pm 1.42] (10^4/T) + 6.94 \pm 0.23$ なる式によく一致する。298°Kに外挿したデータは3rd-law法によつて昇華熱=90.29 ± 2 kcal/moleを与え、そして2nd-law法によつては87.06 ± 1.45 kcal/moleを与えた。

剛体球状態方程式から熔融塩の熱力学的性質の計算 (C.A. 12706 e)

S. J. Yosim, B. B. Owens; J. Chem. Phys. 41, 2032~6 (1964)  
 Reiss等によつて発展した剛体球状態方程式を用いて熔融アルカリハライドの絶対エントロピー、融解のエントロピー、熱容量、圧縮率等を算出した。

熔融したCdBr<sub>2</sub>とCdI<sub>2</sub>中のカドミウム溶液の熱力学的性質

(C.A. 11389 e)

V. P. Mashovets 他1名; Zh. Prikl. Khim. 37(6), 1268-72 (1964)

Mo(Cd) | Cd(N<sub>2n</sub>), CdX<sub>2</sub>(N<sub>1n</sub>) || CdX<sub>2</sub>(N<sub>1</sub>), Cd(N<sub>2</sub>) | (M<sub>0</sub>) の電池の起電力Eが500-700°において求められた。ここでN<sub>1</sub>とN<sub>1n</sub>はハロゲン化物のN<sub>2</sub>とN<sub>2n</sub>はCdのモル分率である。EはN<sub>1</sub><sup>2</sup>/N<sub>2</sub>に関して一次的に増加する。その勾配はCdBr<sub>2</sub>に対して1.97-1.99, CdI<sub>2</sub>に対して2.04-2.06である。両系におけるCdX<sub>2</sub>の活量係数はCdCl<sub>2</sub>-Cd系の場合と同様に1より小さく、これはCd + CdX<sub>2</sub> = Cd<sub>2</sub>X<sub>2</sub>の反応によるものである。

LiH及びLiH-Li混合物の熱的性質の測定エンタルピー、熔融熱、伝導度 (C.A. 11391 e)

J. W. Vogt; NASA, Doc. N 63-22167, 77pp (1962)

600-800°において、LiH及びモル比90:10, 80:20, 70:30のLiH+Li混合物について測定された。データより固体及び熔融物の比熱及び熔融熱が導かれた。融点において、溶けたLiH及び固体のLiHに対して熱伝導度が測られた。

Kの0~1150°における比熱と融解熱について (C.A. 10108 f)

H.W. Deen 他2名; U.S. At. Energy Comm. NP. 12933, 33pp  
(1962)

Bunsen 氷カロリメーターによつて0~1150°Kにおけるエンタルピー, 比熱および63.2°における融解熱を決定した。Kの比熱に対して得られた式はCs (solid) =  $0.1705 + 0.4190 \times 10^{-3}t$  (0~63.2), Cs (liquid) =  $0.2004 - 0.877 \times 10^{-4}t + 1.0970 \times 10^{-7}t^2$  (63.2~1150), ただしCs = cal/g.degree そして  $t = \text{temp. } ^\circ\text{C}$

La, Ce, Pr, Nd と KCl の複塩化物の熱力学的研究

(C.A. 11391 f)

G. I. Novikov 他1名; Khim. Redkikh Elementov, Leningr., Gos. Univ. 1964, 57-62

単成分塩から複塩を作る時のエンタルピーとエントロピーが以前の仕事から総括してある。これらのデータと1000-1500°における新たな蒸気圧測定より, 複塩の昇華と解離過程が導かれた。

希土類元素の塩化物と鉄の塩化物との組合せ二成分系の熱力学的研究

(C.A. 11389 h)

G. I. Novikov 他2名; Khim. Redkikh. Elementov, Leningr. Gos. Univ. 1964 63-7

$\text{FeCl}_2 - \text{MCl}_3$  (M=La, Ce, Pr, Nd)系について, 熱力学的及びテンサメトリックな研究が, 又 $\text{FeCl}_3 - \text{MCl}_3$  (M=La, Ce, Nd)系については熱力学的研究が報告されている。溶融した $\text{FeCl}_2 - \text{MCl}_3$ 系は化合物をつくることなく溶液となる。融解状態図が次の溶融熱を与えた。 $\text{FeCl}_2$  15.1,  $\text{LaCl}_3$  9.4,  $\text{CeCl}_3$  10.0,  $\text{PrCl}_3$  8.9,  $\text{NdCl}_3$  9.9 kcal/mole.  $\text{FeCl}_3 - \text{MCl}_3$ 系は相互作用を示さぬ。

ガラス状  $AsSe_{1.5}$  の電気伝導と硬度に及ぼす不純物元素の影響

(C.A. 12749 g)

Z.U. Borisova; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 28, 1293  
~4 (1964)

ガラス状  $AsSe_{1.5}$  に Be, Mg, Ca, Zn, Cd, B, Ga 等を結晶化を起させない程度に微少添加した場合これらの元素は電気抵抗に殆んど影響を及ぼさない。又 Hg, I の場合結晶化を起こさないようにながりの量を入れたが、やはり著しい影響がなかつた。一方 Tl の  $\leq 30\%$  添加では電気伝導度が6倍も大きくなり、その活性化エネルギーが  $0.7 e.V$  下がる。そして硬度も  $20\%$  下がる。Ge を  $44\%$  迄添加すると硬度が増し、伝導度が  $2.5$  倍も増す。

電子と金属ハライドの間の相互作用による Al, Ga, In, Tl の負イオンの形成

(C.A. 12744 h)

V.I. Khvostenka, A. Sh. Sultanov; *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 46, 1605~7 (1964)

イオンの存在は magnetic mass spectrometer によつて観察した。イオン源としての電流を  $1 \sim 50 \mu amp$ , 電子のエネルギーを  $0.1 \sim 100 e.V$  に保持した。  $AgCl_3$  の蒸気では  $Cl^-$ ,  $AlCl^-$ ,  $AlCl_2^-$ ,  $Al^-$  の存在を認め、  $Al^-$  は分子による電子の共鳴の結果として作り出されるものである。

尚、  $Ga^-$ ,  $In^-$  等も作り出されることを認めた。

プラズマ温度の測定：高温測定に対する分光学的方法 (C.A. 8988 h)

J. Phillips; *Chim. Hautes Temp.*, Paris 1962 207-40

文献38の要約, 解説

熔融塩電解における陽極効果とその防止対策 (C.A. 9173 a)

吉沢四郎, 渡辺信淳; *電化* 32 (2), 90-100 (1964)

参考文献 28。

陽極効果について、多くの研究結果からその本質に関する説明をし、それより推察した防止対策について著者らの私見を述べた。

対流拡散のある  $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3\text{—NaNO}_3$  支持電解質中での  $\text{TlNO}_3$  と  $\text{PbCl}_2$  のポーラログラフ的研究 (C.A. 11620 b)

Yu.K. Delimarskii 他1名; Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR 1964 (6), 770-3

$19\text{mm}^2$ の回転白金指示電極(500 r.p.m)と非分極性 $1200\text{mm}^2$ の陽極を用い、 $\text{TlNO}_3$ と $\text{PbCl}_2$ のポーラログラフ曲線を得た。支持電解質の組成は $\text{LiNO}_3$  30,  $\text{NaNO}_3$  17, 及び $\text{KNO}_3$  53モル%であつた。感度は40オーム付加抵抗で、 $s=10^{-4}$ 。曲線は硝酸塩の熱分解生成物の電極反応又は $\text{NO}_2^+$ の放電により生ずる。その形は濃度に依存する。詳しいデータが述べてある。

高温熔融塩ポーラログラフイ—における滴下ビスマス電極の利用 (C.A. 11623 b)

Yu.K. Delimarskii 他1名; Zh. Phikl. Khim. 37 (7), 1490-4 (1964)

滴下Bi電極を $700\text{—}800^\circ$ で、等モル $\text{NaCl—KCl}$ を支持電解質として、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Pb}$ 及び $\text{Tl}$ の塩化物を減極剤として用い、研究した。滴下速度1~15秒、及び液滴の重量を $2.3\text{—}100\text{mg}$ まで変化出来る。 $\text{CdCl}_2$ に対する $\log i/(i_d-i)$ のプロットは陰極ポテンシャルの直線関係であつた。Bi電極は滴下 $\text{Hg}$ 電極に類似し、得られた拡散係数は他の方法によるものより2-3倍高い。

熔融重硫酸カリ電解における白金電極上での $\text{H}_2$ 発生 (C.A. 10318 c)  
A.J. Arvia 他1名; Electrochim Acta 9 (8), 1149-50 (1964)  
(in English)

電流密度 $0.50\text{—}230\text{ma/cm}^2$ で過電圧と電流密度の関係にTafelの式が満たされ、温度には無関係にbright Ptに対しては $2\text{RT/F}$ 、black電極に対しては $\text{RT}/2\text{F}$ のTafel slopesをもつことを認めた。電極表面における活性な位置での $\text{H}^+$ の放電によりbright Pt上での $\text{H}_2$ 発生の速度がきまると結論した。電極表面におけるH原子の再度の結びつきがPt black電極上で $\text{H}_2$ 発生反応に対する速度をきめる段階である。



簡易秤量法による純溶融塩中の輸率 (C.A. 11603 c)

Paul Deby 他1名; J. Electrochem. Soc., 111, 1181-3 (1964)

純溶融塩中の輸率測定に対する簡易法が述べられている。イオンの電気移動による物質輸送が、電解中に可動半極電池の重量変化の連続的記録により測定された。可動半極電池は単に低端を粗に溶かしたガラス栓により閉じた垂直管より成っている。

AgNO<sub>3</sub> と Ag Cl の両溶融塩中で、温度上昇による Ag 輸率の小さいけれども重要な減少が見出される。

電位測定による液体 Bi 中の Cd と Sn の相互作用の検討

(C.A. 14178 f)

W.M. Boorstein and R.D. Pehlke; J. Electrochem. Soc.

111 (11) 1269-72 (1964)

Cd (pure liq.) | Cd<sup>++</sup> (in fused KCl + LiCl) | Cd (in liq. Bi-Sn alloy) の電位を 400~600°C で測定し、稀薄溶液中の Cd と Sn の相互係数を求めて、Cd の活量係数に及ぼす Sn . Cd の影響を調べた。

溶融塩の陰極限界電流 III. Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - CaF<sub>2</sub> 浴中の酸化亜鉛の白金微小電極を用いた高温ポーラログラフイー (C.A. 11618 g)

Hidehiko Kido 他2名; Denki Kagaku 28, (3), 117-19 (1960)

Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - CaF<sub>2</sub> 共融混合物中の 1% ZnO のポーラログラフイーにおける限界電流は温度に比例した。(960°, 29.6 mA; 990, 29.6; 1000, 33.7; 1010, 35.0; 1020, 40.6) 1000°における ZnO 濃度と限界電流の関係 (0.158 wt %, 14.5 ma; 0.316, 24.6; 0.476, 26.8; 0.739, 30.2; 1.000, 33.8; 2.000, 39.3) ポーラログラフ曲線上の陰極振動の影響が述べてある。

溶融ハロゲン塩電解における陽極効果 (C.A. 9169 h)

K. Grjotheim 他1名; Freiburger Forschungsh. B 82 63-70 (1964)

陽極材料および溶融塩の組成に就ての陽極効果の研究においては、陽極効果が陽極

の湿潤力如何によることが多い。四ハロゲン化黒鉛は一次的に生成されたハロゲン化黒鉛の燃焼物として生成される。陽極ガスのイオン化のような他の影響は陽極効果の安定化を改善することができる。CX<sub>4</sub>の生成はある一つの結果として見るべきで、電解の結果として見るべきではない。

溶融塩電解反応における短い過渡期の測定 (C.A. 11610 h)

Richard Andrew de la Veaga ; U.S. Dept. Com., Office  
Tech. Serv., AD 417 ; 216 , 27 pp. (1963)

溶融NaOH中において、短い過渡期を含む電解後の交換起電力の測定法が開発された。交換起電力は、 $E_t = A + B \log(t+c)$  とされた。500°と600°でとられたデータは数式模型を証拠づけた。400°での予測された挙動からのずれは多分非化学的過程によるものだろう。放射性的陽極を用いて、放射能が電池の起電力を低下させることを確かめた。これは多分、電池の容量効果によるものだろう。A, B, C に対する計算値と初期起電力が各測定温度に対し与えられている。

溶融塩電解に基づく電気化学工業 (C.A. 11618 h)

V. Aravamuthan ; Chem. Age India 15 (4) , 510-12 (1964)

Na, Mg 等の製造法が開発され、無水MgCl<sub>2</sub>の製造に種々の方法が用いられた。600-20°で最良の電解質組成はBaCl<sub>2</sub> 30-5, NaCl 35-40, KCl 20-5, CaF<sub>2</sub> 5% であつた。

Al 製造で、粘土をボーキサイトの代りに原料として用い、陽極生成物としてOの代りにClを生ずる電解法を研究した。Al 塩とSiO<sub>2</sub>を含ませぬAlF<sub>3</sub>の溶液、或いはNaAlO<sub>2</sub>とNH<sub>4</sub>Fを用いてボーキサイト又は粘土よりクリオライトを製造する研究を始めた。

高温工業における化学工学の問題点 (C.A. 15678 e)

Leopoldo Massimilla 他1名 ; Chim. Ind. (Milan) 46 (8) ,  
929-38 (1964)

1961年におけるNBSの光電高温計の検定に関する二、三の結果および問題 (C.A. 9179b)

R.D.Lee; Comite Consultatif Thermometrie, Comite Intern. Poids mesures, 6<sup>e</sup>, Severs, France 1962, 72-8  
NBSの光電高温計について述べている。1063°および2400°では、ランプはそれぞれ0.1°および0.4°以内で安定である。

金属融体の物理化学的性質 (C.A. 15760g)

A.A.Vertman; Liternoe Proizv. 1964 (8), 26-34; cf. CA, 61, 4001h

熔融金属の粘度、電導度、密度、受磁率、比熱、合金性、コロイド粒子の含有などについての測定装置とその実際についてのべ、これらの諸性の利用について記述されている。

MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>系の熔融状態図 (C.A. 10422a)

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

MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>系の三元状態図が作られた。(\*)

## 2. アルミニウム

### A

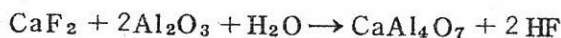
CaF<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相平衡および化学反応 (C.A. 15401h)

Chu-Kun Kuo 他1名; Hua Hsueh Hsueh Pao 30 (4), 381-7 (1964)

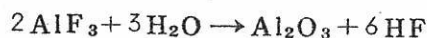
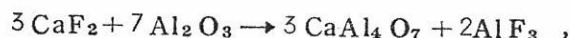
CaF<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相平衡関係を quenching method によつて研究し、



相平衡図を求めた。CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 7 mole % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , 1290° に一つの共融点をもつ Simple binary system であつた。細心の注意を払つて postmortem examn. を行なつたが, CaF<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の固溶体 及び化合物 CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> , CaAl<sub>10</sub>O<sub>15</sub>F<sub>2</sub> は確認できなかつた。CaF<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の化学反応について常圧 1275° で研究したが, CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が唯一の生成物であつた。反応は主として次のようなものであると考えられる。



または次の様なステップをへると考えられる。



種々の可能性ある CaF<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との反応について熱力学的計算をしたところ, Condensed system では, CaF<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は coexisting phase として安定であることが示された。開放雰囲気では化学反応は上記に示したように進む。

Al の water-cooled power reactors への利用 (C.A. 15619f)

H. Spindler; Kernenergie, 5 (2), 67-75 (1962)

A review with 22 references.

溶融塩中での金属 Al の HCl との反応 (C.A. 10303 a)

G. L. Groshev.; Tr. po Khim. i Khim. Tekhnol. 1964 (1), 64-74

複塩融体中での金属 Al の HCl との反応に関する研究が行なわれた。温度, 融体の組成, 供給する HCl の速度, Al 合金の純度などの反応速度におよぼす影響をしらべた。Al の塩化反応と生成 AlCl<sub>3</sub> の昇華反応を結びつけて Al 合金を用いて, 必要な純度のものを作ることができる。溶融 NaAlCl<sub>4</sub> 中で Al と Cl を反応させる研究も行なわれた。

溶融塩化物中でのカオリンの塩化 (C.A. 10303 e)

G. L. Groshev 他 1 名; Tr. po Khim. i Khim. Tekhnol. 1964 (1)

81-9

熔融塩化物中でのカオリンの塩化に関する研究を行なった。Na と K の塩化物中でカオリンの成分があるきまつた条件のもとで  $\text{Cl}_2$  と反応することが判明した。還元剤の最少の過剰度と、その分散の度合について研究した。融体に金属塩化物のような添加剤を加える影響について研究し、 $\text{Mo}$  と  $\text{U}$  の塩化物がもつとも高い効果を表わすことを示している。

水晶石—アルミナ融体の電解中の安定性におよぼす電極組成の影響

(C.A. 10319 c)

E.A.Zhemchuzhina, 他2名; *Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn.Met.* 7 (3), 93-9 (1964)

陽極に対して、もつとも安定な材料は天然黒鉛と 10%  $4\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$  を添加した純粋な石油 コークスである。これらの添加剤はぬれ性と陽極の機械的性質を改善する。

アルミナの熔融電解における熱力学とエネルギーの考察

(C.A. 11619 c)

H.Ginsberg 他1名; *Metall.* 18, 429-37 (1964)

炭素陽極を用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の電解還元における全過程は次式で与えられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{C} = 2\text{Al} + m\text{CO}_2 + n\text{CO}$  (1) . これは二段階に分けられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2$  ,  $\frac{3}{2}\text{O}_2 + x\text{C} = m\text{CO}_2 + n\text{CO}$  .  $m, n, x$  の関係より (1) 式は,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{C} = 2\text{Al} + (3-x)\text{CO}_2 + (2x+3)\text{CO}$

となる。上式に基づき、多くの実験結果が解明される。

アルミニウム電解槽の設計の簡単な方法

(C.A. 10318 f)

M.A.Kovobov.; *Tsvetn.Metal.* 37 (4), 46-9 (1964)

電流密度と Al 電解槽の陽極寸法を頂部と側面の電流供給から計算する方法と例を示している。

アルミニウム電解槽のカーボン底の突起について (C.A. 10318 f)

V.N.Samoilenko ; *Tsvetn.Metal.* 37 (4), 50-5 (1964)

アルミニウムセルの陰極の下の耐火物の変形について正確に測定されている。金属 Na 蒸気が耐火レンガと反応し、その容積を増加する。C底の下に電解液と Al が浸透し、耐火物と反応するが、その容積には殆んど影響ない。Cライニングの容積が 2-3% 増加するとセルケース壁を変形し、セルの底を曲げる。ゆがみはセルの設計によつて制御することができる。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$  系溶融浴中の溶解  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  の高温ポーラログラフイー  
(C.A. 15664 f)

Yasumasa Hayakawa 他 1 名 ; *Denki Kagaku*, 28 (11), 592-4 (1960)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$  系溶融塩浴を溶媒として用い、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  の  $\text{Cu}^+$  の高温ポーラロ波を白金微小電極で求めた。ある範囲では  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  濃度と浴温は波高と直線関係を示した。溶融浴中における陽極限界電流の  $i_{eq}$  を導き、この式から浴中における  $\text{Cu}^+$  の拡散係数を計算し、 $4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  を得た。

溶融氷晶石中に溶解したアルミナの溶融塩電解理論

(C.A. 10318 g)

A.Vajna de Pava ; *Chim.Ind. (Paris)* 91 (5), 511-18 (1964)

氷晶石とチオライト、 $\text{NaF}$ 、 $\text{AlF}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んだ電解浴のイオン成分と構造を決定した。機構は 3 つの  $\text{NaF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物の初期電解に対して計画され、理論的な説明は陽極と陰極現象に対して進められた。

アルミニウムの電解工場の現況 (C.A. 10318 g)

J.P.Givry ; *Chim.Ind. (Paris)* 91 (6), 635-49 (1964)

そのプロセスを歴史的な面と理論的な面から再調査している。

アルミニウム中のNa含有量

(C.A. 10318h)

L.D.Margolis他2名; Tsvetn. Metal. 37 (6), 42-3 (1964)

flame photometer PPF-UNIIZ でもってAl中のNaを決定した。Al中のNa量におよぼすMgO又はMgCl<sub>2</sub>添加の影響, 電解液の酸性度の影響, 塩化の影響などについて研究した。また再溶解することによりNaが減少することについて述べている。

NaAlO<sub>2</sub> とKAlO<sub>2</sub> 溶液からのシリコンの除去

(C.A. 11646e)

M.G.Manvelyan 他; Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Khim. Nauki 17 (3), 283-8 (1964)

シリコンの除去は175-200°でCaOを添加したり, しなかつたりしてオートクレーブ中で行なわれた。実験データの比較より, シリコン除去の割合は温度と添加CaOの量, Na<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>Oの比及び曝す長さに関係することが判つた。KAlO<sub>2</sub> 溶液中において10%のNa<sub>2</sub>Oの存在はシリコン除去度を減すが, 更にNa<sub>2</sub>Oの含量を増すとシリコン除去度は増す。

アルミン酸塩溶液から水和アルミナの沈殿

(C.A. 15693e)

Fritz Griesing; Z. Erzbau Metallhuettenw. 17, 412-20, 478-86 (1964)

アルミン酸塩溶液からAl(OH)<sub>3</sub>を得るのに seeding によつて行なつた。Na[Al(OH)<sub>4</sub>] → Al(OH)<sub>3</sub> + NaOH, この方法における seeding の条件, seedの大きさ, 粒子成長に対する温度の影響, 溶液中のNa<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子の大きさに及ぼす影響等について検討されている。

白焼陽極の lateral bar 型の電解炉

(C.A. 9199f)

P.Palovits; Freiburger Forschungsh. B82 85-98 (1964)

電解Al製造のハンガリーにおける状況を技術面, 経済面から説明している。

## B.

### Al 製造の改良法

(C.A. 15672 a P)

Kaiser Aluminum & Chemical Corp.; Brit. 968,014  
(Cl C22b), Aug. 26, 1964, Appl. June 19, 1962; 3 pp.

Hall-Heroult 型電解槽におけるAlの増産を入力電力を変えず, Li化合物例えばLiF (U.S. 400,766), LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を2-20% by wt. LiF/electrolyteの量だけ電解質に加えることによつて達成した。例えば, 5% LiFは平均6% Alの増産を示した。

### 熔融塩からAlを電解分離するための陰極ざら (C.A. 10324b P)

Schweizerische Aluminum A.-G.; Ger. 1, 172,859,  
June 25, 1964

遷移金属Ti, Zr, Ta, Nbの炭化物と又は硼化物からできている熔融Alへ電流を運ぶ電極はできるだけ短かくされ, さらの壁をより薄くすることにより廉価になる。電気伝導度と熱伝導度は普通のC混合物の場合の5-15%倍小さい。

### 熔融電解質からの金属の製造

(C.A. 14196 d P)

Meterza Metal-und Erz-Trust.; Fr. 1,349,476 Jan. 17  
(1964)

軽金属および遷移金属を対応する熔融ハライドから製造する方法であり, Alの場合NaCl-AlCl<sub>3</sub>をHe雰囲気中で190~200°Cに加熱し, これにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNaFを加え, Al電極を用いて1.2V, 0.1 A/cm<sup>2</sup>で電解を行なう。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を周期的に加えて連続処理を行なう。

### 3. アルカリ , アルカリ土類

#### A

熔融 NaCl, KCl と  $K_2Cr_2O_7$  の反応 (C.A. 8957 a)

M.V.Mokhosoev 他1名; Zh.Neorgan, Khim. 9 (7) 1684-6  
(1964)

$2K_2Cr_2O_7 + 4NaCl = 2Cr_2O_3 + 3O_2 + 4NaCl + 2K_2O$  の反応の  
最適条件を求めるために,  $K_2Cr_2O_7 - MCl$ 系を研究している。 $K_2Cr_2O_7$  70  
mol% の場合, 反応は急速に進む。 $K_2Cr_2O_7 - KCl$ 系では,  $KCl$  25mol%  
に共融点。368°.

アルカリ金属-アンモニア溶液に於ける液-液相分離 I Li, K, Rb  
及びNaについての新しいデータ (C.A. 12698 b)

P.D.Schettler, A.Patterson; J.Phys.Chem. 68, 2865-9  
(1964)

Li 溶液では0.02~0.09 g-atom Li/ $NH_3$  mol の範囲では-63.5°C で  
2相に分離し, K溶液では0.02~0.07 g-atom K/ $NH_3$  mol 範囲に於いて-70°C  
以下で2相に分離する。又Rb 溶液では $NH_3$  凝固点以上の温度で, しかもLi, K の  
ような濃度範囲では2液相に分離しなかつた。尚, Na 溶液についてこれ迄報告しな  
かつた温度, 濃度での相分離についてもデータを出した。

アルカリ金属-アンモニア溶液に於ける液-液相分離 II NaIを加え  
た場合のNa の分離 (C.A. 12698 b)

P.D.Schettler, A.Patterson; J.phys.Chem. 68, 2870~5  
(1964)

NaI の種々の量を加えた場合の $NH_3$  に於けるNa 溶液の液相分離におよぼす影



響について調べた。測定は $-33.35$  ,  $-56.50$  ,  $-75.00^{\circ}\text{C}$ について行なわれた。

溶媒抽出法によるカリウムの分離 (C.A. 15409c)

Tadashi Iwachido 他1名; Bull. Chem. Soc. Japan, 37 (9)  
1276-9

KはK dipicrylaminatеとしてnitrobenzene中に抽出し, 0.15N HCl でstripした。Kの抽出率は中性溶液で最良で, Na 濃度の増大とともに減少した。Mgの存在は殆んど影響しなかつた。

KCl, LiCl と PbCrO<sub>4</sub> との系 (C.A. 10089d)

A.G. Bergman, 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (8), 1955-9 (1964)

Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - PbCrO<sub>4</sub> なる三元系の中K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - PbCrO<sub>4</sub> と Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - PbCrO<sub>4</sub> なる二元系について始めて研究された。

K, Rb, Cs と黒鉛の反応 (C.A. 8961b)

D. Saehr; Bull. Soc. Chim. France 1964 (6) 1287-9

黒鉛をK, Rb, Cs の熔融金属中に添加し, 特別に設計した熱量計で測定した。反応熱は温度上昇につれて増加する。C<sub>8</sub>K, C<sub>8</sub>Rb, C<sub>8</sub>Cs 生成熱はそれぞれ 87, 116, 159 cal/gであつた。

二元系炭酸塩混合体 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) に関する融解性質  
と高温熱含量 (C.A. 13956b)

J. Janz, 他1名; Trans. Faraday Soc. 60 (502) 1742-4 (1964)

150~900°Cに於けるエンタルピー変化は落下熱量測定法によつて次の系について測定した。(1) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (m.p. 710°C) (2) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (m.p. 505°C) これらの融解熱はそれぞれ (1) 4.7, (2) 8.7 であつた。また融解エントロピー, 比熱についても報告している。

高温での氷点測定によるアルカリ土金属弗化物の融解熱とエントロピー  
の決定 (C.A. 13956d)

Georges Petit 他1名; Compt. Rend. 254 1388~90 (1962)  
すでによく研究されている氷点測定法を用いて  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  の融解熱 (Lf), 融解のエントロピー (Sf) を調べた。融解点は  $\text{MgF}_2$ :  $1252^\circ\text{C}$ ,  $\text{SrF}_2$ :  $1463^\circ\text{C}$ ,  $\text{BaF}_2$ :  $1344^\circ\text{C}$  であり,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  についての Lf と Sf はそれぞれ  $13,150\text{ cal/g mole}$ ,  $8.64\text{ cal/g mole}^\circ\text{C}$ ;  $7,250\text{ cal/g mole}$ ,  $4.31\text{ cal/g mole}$ ;  $7,135\text{ cal/g mole}$ ,  $4.11\text{ cal/g mole}$ ;  $5,625\text{ cal/g mole}$ ,  $3.84\text{ cal/g mole}^\circ\text{C}$  であつた。

液体 K-O 及び液体 Na-O 系の熱力学 (C.A. 12704 e)

A. J. Leffler, N. M. Wiederhorn; J. phys. Chem. 68, 2882~9 (1964)

K-O 融体に於ける酸素圧を三つの温度で測定した。この測定値と  $\text{K}_2\text{O}$  の熱力データから, K-O 系融体の  $\text{KO}_{0.5} \sim \text{KO}_{2.0}$  迄の熱力学的な値を計算した。  
Na-O 系については  $780^\circ$ ,  $980^\circ\text{C}$  での酸素圧を測定し, K系と同じように  $\text{NaO}_{1.0}$  と  $\text{NaO}_{0.5}$  の間の熱力学的な数値を算出した。

定容積の融解  $\text{NaNO}_3$  中の Na-22 の拡散 (C.A. 13954 e)

M. K. Nagarajan 他2名; J. Phys. Chem. 68 (9) 2726~8 (1964)

液体のホール理論によつて拡散に関する活性化の全エンタルピー (D) は, 液体中のホール形に対して要求されるエネルギーの合計であり, 活性化のエネルギーは近接ホールに飛び込む粒子に必要とされる。融解  $\text{NaNO}_3$  中の  $\text{Na}^{22}$  の D は  $4.3 \pm 0.3\text{ kcal/mole}$  で圧力とは無関係である。E は  $0.72 \pm 0.17\text{ kcal/mole}$  であつた。

液体 Cs の比熱, 熱伝導度及び粘度 (C.A. 15419 f)

A. W. Lemmon, Jr 他5名; 39pp. (1964), NASA Accession No N64-18294, Rept. No. NASA CR-54018, BATT-4673-T7. Avail OTS.

$2100^\circ\text{F}$  までの液体 Cs の比熱, 熱伝導度, 粘度が測定された。比熱は Bunsen



ice calorimeter で測定され、熱伝導度及び電気抵抗は steady-state, longitudinal-heat-flow apparatus によつて求められた。粘度は oscillating cylinder に Cs を部分的に充てんし、その減少率から算出した。

溶融した  $ZnCl_2 - KCl$  と  $ZnCl_2 - RbCl$  混合塩中での  $ZnCl_2$  の熱力学的性質 (C.A. 10104 g)

B.F. Markov 他1名; Ukr. Khim. Zh. 30 (6), 545-53 (1964)  
(in Russian)

cf. CA 61,6466 f. 液状の  $Zn | ZnCl_2 - XCl$  ( $X=K$  or  $Rb$ ) 混合物  $| Cl_2$  電池の電位差を  $467-663^\circ$  と  $399-639^\circ$  でそれぞれ測定した。熱力学的性質を  $550^\circ$  と  $600^\circ$  について示している。 $(ZnCl_2)_2 \cdot XCl$  と  $X_2ZnCl_4$  に相当した濃度において、P.d. の増加が認められた。組成と性質の関係図により純粋な  $ZnCl_2$  の解離と錯イオンの生成によつて説明することができる。 $\frac{1}{n} (ZnCl_2)_n + 2XCl \rightarrow X_2ZnCl_4$  なる反応の自由エネルギーは  $X=K$ ,  $Rb$  に対して、それぞれ  $\sim 9.6$  と  $10.2$  kcal である。

融解  $LiCl - KCl$  浴中の  $K$ ,  $Na$ ,  $Li$  の可視吸収 (C.A. 14052 b)

J. Greenberg 他1名; J. Am. Chem. Soc. 86 (17) 3572~4 (1964)  
 $400^\circ \pm 5^\circ C$  における融解  $LiCl - KCl$  中の  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$  の吸収スペクトルを  $3000 \sim 15,000 \text{ \AA}$  で測定した。それぞれのアルカリ金属について  $5300 \text{ \AA}$  の一つのピークのみが見つけられた。これについていくつかの検討が説明されている。

マグネシウムとその合金を三相電解精製する場合の分極の E.M.F.

(C.A. 10319 a)

Yu. V. Ba imakov 他1名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 7 (2), 99-105 (1964)

分極起電力のオツシログラフによる測定には30% ZnのMgからできている補助的な電極が標準として必要である。電極の一般的な分極は電極における $Mg^{++}$ の差と予備的な陽極溶解におけるMgの拡散に関する。(\*)

ケイ素を用いる熱還元法による金属Liの製造 (C.A. 15706d)

Masao Kobayashi; Suiyokaishi, 14(9), 497-500 (1962)

$Li_2CO_3 + CaO$  の混合物を $870^\circ$ 及び $930^\circ$ で分解し $Li_2O-CaO$ とした。分解生成物はケイ素を用いて熱還元法によつて金属Liにされた。金属Liの回収率はフェロシリコンの混合量の増加とともに増大した。また、より高温の還元温度ではLiの収率は増した。

## B.

マグネシウム溶融の電熱浴

(C.A. 9264dP)

S.P. Kasarev; U.S.S.R. 162,321 Apr. 16, 1964, Appl.

April, 1963

マグネシウム溶融に対する電気加熱の浴に就いて述べている。2孔の電極を使用。溶融時間の短縮, Mgとの接触防止に留意している。

## 4. Be, Ti, Zr, Hf

### A.

ZrCl<sub>4</sub>の非水溶液の電解性について (C.A. 10101 c)

N.G.Dorofeeva.; Tr.Kievsk.Politekhn.Inst. 38, 77-88  
(1962)

ZrCl<sub>4</sub>のMe, Et, isoamyl alcs., glycerine, diethyl-glycol, pyridine, acetone, ether, dichloroethane, monoethanol-amine溶液の電気伝導度 $\lambda$ が測定され, オツシログラフ法による分極曲線が記録された。

チタニウム塩と熔融塩の平衡図 III. K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-LiCl, Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-LiCl, Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-NaCl (C.A. 8946 e)

青谷 薫; 電化 28 (2) 48-9 (1960)

題記の各系について, 共融点, 固溶体を検討し, その組成, 熔融点をしらべている。  
電化 27 117-21 (1959)も参照。

ZrCl<sub>3</sub>の結晶構造 (C.A. 13970 g)

B.Swaroop 他1名; Can.J.Phys. 42 (10) 1886~9 (1964)

ZrCl<sub>3</sub>の結晶構造をX線回折面から測定した。ZrCl<sub>3</sub>は $p\bar{3}m1$ 空間群に属し, 室温における主格子の軸長は $a; 9.561 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ ,  $c; 9.669 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ である。ZrCl<sub>3</sub>の密度は $2.281 \pm 0.075$ と測定されたがX線からの計算では2.205であつた。

酸化ベリリウム燃料 (C.A. 9128 g)

A.T.Chapman 他1名; Mater.Fuels High-temp.Nucl.Energy Appl., Proc., San Diego, Calif. 1962 225-41

文献20の要約, 解説。

アルカリおよびアルカリ土類塩化物の熔融混合物中における二塩化ジル  
コニウムの挙動 (C.A. 9165 d)

I.N.Sheiko 他1名; Ukr.Khim-Zh. 30 (6) 577-81 (1964)

400°以下では $ZrCl_2$ は大して分解はしないが, 400°以上になると分解して  
 $Zr$ と $ZrCl_4$ を生成する。その速度および量は存在する液相に依存する。 $NaCl -$   
 $AlCl_3$ 混合物中が最も早く,  $KCl - LiCl$ では遅く,  $NaCl - CaCl_2$ ,  $NaCl -$   
 $MgCl_2$ ,  $KCl - MgCl_2$ 中ではさらに遅い。

$K_2ZrF_6 - KBF_4$ 系の熔融 (C.A. 9162 h)

P.A.Pohshchuk; Ukr.Khim.Zh. 30 (6) 553-7 (1964)

$K_2ZrF_6 - KBF_4$ 系の反応により $K_3ZrF_7$ と $BF_3$ を生成する。共融点は $K_2ZrF_6$   
30 mol % で融点は483°,  $KF$ を添加すれば熔融物の受定性が増加する。

TiとTi合金の熔融塩電解精製 (C.A. 10318 b)

H.Kuehn1 他1名; Chem.Ingr.Tech. 36 (7), 729-35 (1964)

連続操業セルの詳細な構造を記載している。陽極と陰極室はDipolar 熔融Pb  
電極を通してセルの底に結びつけられている。1-3 wt % の低価の塩化物で溶解し  
たTiを含んだ $NaCl$ 融体が電解液である。精製過程は分析と陰極部における分極電  
圧を測定することなどで制御される。

熔融 $BeCl_2$ -アルカリ塩化物浴からBeの電析 (C.A. 9172 h)

黒田, 松本; 電化 32 (2) 105-8 (1964)

$Be - Be^{+2}$  (2.3 V) および $Be^+ - Be^{+2}$  (2.6 V)の半波長電位を熔融した  
 $LiCl - NaCl - KCl$ 共融混合物中における $BeCl_2$ の電解により記録した。 $Be^+$   
の生成は $Be^{+2} + Be \rightarrow 2 Be^+$ 。 $M_2BeCl_4$  (Mはアルカリ金属)の存在は $Be^{+2}$   
の活量減少, 部分的自由エネルギー増加に帰する。

塩化物融体中でのZrの塩化 (C.A. 10345 b)

L.V.Zverev 他1名; Mineral'n.Syr'e, Vses.Nauchn.Issled.  
Inst.Mineral'n.Syr'ya №9, 16-24 (1963)

KCl と NaCl 融体中での Zr の塩化について Zr 鉍石精鉍を用うることにより、また還元剤として thelmanthracite を用うることによつて研究された。塩化は 750-950° で純粋な塩化物と共晶混合物との中で行なわれた。温度、Cl<sub>2</sub> 流量、還元剤、粒度などの影響を検討した。

金属 Be の融点 (1556 °K) から 2200 °K の間の密度及び溶融時における膨脹 (C.A. 15775 d)

A.V.Grosse 他 1 名; Am.Soc.Metals.Trans.Quart. 57 (3)  
739-42 (1964)

Data are given

酸素を含むチタニウムの熱抵抗 (C.A. 9248 f)

I.I.Kornilov 他 1 名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met. i Gorn.  
Delo 1964 (3) 687-728

99.93% TiO<sub>2</sub> に酸素 0, 1, 3, 5, 15, 16, 18, 20, 24, 32, 35 at.% を含む合金に就てしらべた。径 6 mm, 厚さ 25-30 mm の成形試片を 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> mmHg で 100 時間 800° 処理し、氷冷した。これを 700°, 800°, 900° に焼成。酸素 5 wt% が最も熱抵抗が高い。さらに酸素が増加すると、熱抵抗は減少するが、Ti<sub>3</sub>O で再び高い。Ti<sub>6</sub>O は低い。

400-850° 温度のジルコニウムの酸化機構 (C.A. 14311 g)

R.J.Hussey, W.W.Smeltzer; J.Electrochem.Soc. 111 (11),  
1221-4 (1964)

金属の層の酸化物の生成と O 勾配の決定で行い、長時間の酸化動力学には酸化物と金属の O 拡散に対して拡散モデルによつて導いた速度式を用いている。

O 勾配、拡散恒数を決定して、 $\alpha$ -Zr 中の O 拡散の数値を求めている。

ZrC, HfC の生成熱 (C.A. 13026 d)

A.D.Mah; U.S.Bur.Mines, Rept. Invest. 6518, 8 (1964)

$$\begin{array}{l} \text{ZrC} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{298.15} = -308.60 \pm 0.55 \text{ kcal/mol} \quad (\text{燃焼熱}) \\ \Delta H_{298.15} = -47.0 \pm 0.6 \text{ kcal/mol} \quad (\text{生成熱}) \end{array} \right. \\ \text{HfC} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{298.15} = -306.08 \pm 0.20 \text{ kcal/mol} \quad (\text{燃焼熱}) \\ \Delta H_{298.15} = -52.3 \pm 0.4 \text{ kcal/mol} \quad (\text{生成熱}) \end{array} \right. \end{array}$$

## B.

### Be 鍍金 (C.A. 15671 a P)

Walter Strohmeier; Ger. 1,179,074, (Cl. C 23 b), Oct. 1, 1964; Appl. No. v. 14, 1961; 2 pp.

金属または電導性表面へのBe鍍金浴としてMX·n BeR<sub>2</sub>型 (M: alkali or org. cation, X: halogen or CN, n: 1~6, R: alkyl or aryl) 有機Be化合物を用いた。MとしてNEt<sub>4</sub> or NBu<sub>4</sub>は良好であつた。また鍍金浴はBeのalkyl or aryl compd.または異なつた基を含む混合物をも加えられた。鍍金操作はガラスセル中で行なわれ、電解液はセルの側管からAr or Nの保護ガスによつて注入された。電極にはPtを用い、電解質にはKF·2BeEt<sub>2</sub>をBeEt<sub>2</sub>に溶解 (wt. ratio 1:2) したものをを用いた。電解は、85°C, 1.7 V, c.d.: 0.62 amp/sq. dmの条件で攪拌しつゝ行なつた。Beは光沢ある被膜として得られ、支持体から取り外される。

### ベリリウムクロライド (C.A. 11666 a P)

Ricardo O. Bach; U.S. 3,146,065 Aug. 25, 1964

Be 鉱石とNa<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の粉末混合物が600-800°まで加熱されNa<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>をつくる。生成物は100メツシユに挽かれて、不活性ガス雰囲気では塩素化剤 (BCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>)と500-800°まで熱せられる。蒸発したBeCl<sub>2</sub>は凝縮されBeの製造に用いられる。その一例が示してある。



純粋な金属 Zr あるいは Hf の製造装置 (C.A. 9213bp)

Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vorm.  
Roessler.; Fr. 1,353,162 (Cl. C22b), Feb. 21, 1964; Ger.  
Appl. Feb. 22, 1962

純粋な金属ジルコニウムあるいはハフニウムをそれぞれのハロゲンアルカリ塩の熔融物から製造した。その浴は、 $ZrCl_4$  あるいは  $HfCl_4$  とハロゲンアルカリに液状の Mg あるいは Na, または Mg, Na 両者を加えたものである。温度は  $900^\circ$  以下。

高純度 Ti, Zr (C.A. 12992h)

Kurt Schwabe and Lothar Krause; Ger. 27,247, Feb. 25, 1964

Ti, Zr のハライドを陽極として作用する容器中でアルカリ, アルカリ土金属或いは Mg でもつて金属還元する方法で, このとき副生する還元金属の塩化物をそのままその容器中で精製浴として用い,  $850^\circ C$ ,  $0.2 \sim 1.6 \text{ amp/cm}^2 (D_k)$  で電解精製する。この方法で得られた Ti, Zr は  $> 99.9\%$  であった。

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

### A.

熔融アルカリ塩化物と  $TaCl_3$  の反応 (C.A. 8950h)

V.V. Safonov 他3名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (7) 1687-91 (1964)

C.A. 58 224 bも参照。

$TaCl_3$  と  $MCl$  の反応を研究している。M = Na, K, Rb, Cs。

$TaCl_3$  - NaCl 系では, 前者 45 mol % に共融点  $220^\circ$ 。

$TaCl_3$  - KCl 系では, 化合物  $K_2TaCl_5$ 。融点  $560^\circ$



TaCl<sub>3</sub>-RbCl系では、前者 20, 45 mol % にそれぞれ共融点 592°, 300°。

TaCl<sub>3</sub>-CsCl系では化合物CsTaCl<sub>5</sub>。融点 710°。

Ta, Nbのハライド複塩とオキシハライドの熱化学 (C.A. 12707 b)

V.M. Amosov; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 7, 123~30 (1964)

表記の化合物の熱化学的な特色を Sokolov-Belyaev法 (C.A. 55, 13218 g) によつて調べた。即ち単純塩から複合分子を作るに必要なエネルギーを計算に入れて補正因子を出した。そして KMX<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>MX<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>MX<sub>8</sub>, K<sub>3</sub>MYX<sub>7</sub> (Y; F, X; Cl) の複合塩に対する補正因子を算出するに Al, K ハライドの複合塩の生成熱を利用した。

Nb, Taの化学 XXXV Taの低価塩化物 (C.A. 3756 h)

Harald Schaefer 外2名; Z. Anorg. Allgem. Chem 331, 154 (1964)

三つの温度帯をもつ封入管の両端に夫々 Ta と TaCl<sub>5</sub> を置き、各部を 600 °C, 300 °C に保ち、中央部は作ろうとする TaCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>3</sub>, TaCl<sub>2.5</sub> によつて 300°, 365°, 470 °C に保持する。得られた TaCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>3</sub> の結晶構造は NbCl<sub>4</sub> 及び NbCl<sub>3</sub> のそれと大体同じである。

三塩化ホウ素の水素還元によるホウ素の製造 (C.A. 14155 h)

Hisashi Ito, Kei Higashi and Kenji Maruta; Kyushu Kozan Gakkai-shi 32, 128-36 (1964)

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-C の塩素化によつて BCl<sub>3</sub> をつくり、分溜によつてこれを精製した後 1100~1300 °C で BCl<sub>3</sub> と H の気相反応を行わせると B は管壁に附着する。1200 °C, H/BCl<sub>3</sub> = 60 に於いて収率は 63 % である。

ニオブウムの電解精製 (C.A. 14188 f)

R.E.Cummings and F.R.Cattoir; U.S. Bur. Mines Rept. Invest. 6506 (9) 12 pp (1964)

黒鉛で内張りをした Hastelloy の容器を用い、電解浴  $\text{KF}-\text{NaF}-\text{K}_2\text{NbF}_7$  (55-27-18%)  $\sim 900^\circ\text{C}$ , 0.5~0.9 V で Nb の電解精製を行った。99.9% Nb が得られ、C, O, N, Fe, Si 等は良好に除去される。電解の過程で酸化還元により  $\text{Nb}^{3+}$  と  $\text{Nb}^{5+}$  が生成する。

不均等化蒸溜法 (disproportionation distillation) による混合塩化物から純  $\text{TaCl}_5$  の抽出 (C.A. 12987 b)

石山, 黒田; Denki Kagaku 28, 373~8 (1960)

塩素化による Nb と Ta の分離 (C.A. 9207 d)

S.Z.Hussain 他1名; Trans. Indian Inst. Metals 15 220-6 (1962)

黒鉛の存在において、Nb と Ta の選択塩素化による。これには Cl の流速、黒鉛の量、温度および塩素化の程度が影響するが、先の三者の影響は無視できる。塩素化が進むにつれて、生成物の Ta 含量は増加する。塩素化速度は Cl の温度および量にのみ依存する。

Ta, Nb 金属粉末の製造 (C.A. 12989 f)

石山, 黒田; Denki Kagaku 28, 422~7 (1960)

Ta, Nb の塩化物を Zeppelin 法, Kroll 法及び H還元法によつて Ta, Nb 金属を得ようと試みた。Kroll 法, H還元法では略収率が同じであつた (75~80%)。各方法で得られた純度は Zeppelin 法では  $\text{Ta} \ll 99.2\%$ ,  $\text{Nb} \ll 99.0\%$ , Kroll 法では  $\text{Ta} < 99.6 \sim 98.6\%$ ,  $\text{Nb} < 99.5\%$ , H還元法では  $\text{Ta} < 99.4\%$ ,  $\text{Nb} < 99.2\%$  であつた。

1400 - 2300 ° 範囲に於けるニオブ単結晶の変形

(C.A. 14304 h)

B.Harris; J. Less Common Metals 7 (3), 185-96 (1964)

Cf CA 60, 9991 b

0.5 Tm ~ Tm (Tm: abs. m.p) 間の温度範囲で短時間引張試験を行って純ニオブ結晶の変形を研究する。結晶は電子ビームで作成し、一定及び種々な引張り速度で行う。実験結晶は純ニオブ、及び他の b.c.c. 金属と比較した。2000 ° でも不純物の影響がある。ε = Aσ exp (-ΔH/RT) より ΔH (活性化エネルギー) を計算し、活性化容積等論じている。

## B.

トリクロロシランの精製

(C.A. 11656 c P)

Stiftung Seltene Metalle; Ger. 1,173,879 (Cl. C01 b),  
July 16, 1964

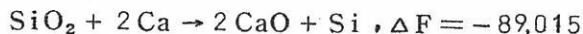
SiHCl<sub>3</sub> 中の不純物 BCl<sub>3</sub> は高温で Al を含む試薬を用いて SiHCl<sub>3</sub> を処理することによって除去された。120 ° まで冷却すると昇華した AlCl<sub>3</sub> は結晶し、分離される。他方蒸気は更に冷却され液体の SiHCl<sub>3</sub> となる。同様にして Ag, Cu, As 及び Sb の塩化物も除かれよう。

フェロシリコン, 金属珪素中の不純物の除去

(C.A. 9194 d P)

今井, 太良; Japan 20, 463 ('63) Oct. 4, Appl Mar. 24, 1961

FeSi あるいは金属珪素に CaO, SiO<sub>2</sub> から成るスラグフォーマーを加える。この熔融物に酸素あるいは空気を入れると Al, Ca のような不純物は容易に酸化して、スラグとして除かれる。しかし Si の損失は少い。この反応は



ボロンハライドからの硫黄不純物の除去 (C.A. 11654 d P)

George L. Hervert 他1名; U.S. 3,143,402 (Cl. 55-71) Aug. 4, 1964

パラフィン系又は芳香族系の無水の液体炭化水素と接触させることにより、気体のBハライドからS化合物が除かれる。

緑色炭化珪素 (C.A. 9279 f P)

Elektroschmelzwerk Kempten G.m.b.H; Ger. 1,172,243

(Cl. C01 b), June 18, 1964, Appl May 21, 1960

グリーンカーボランダムはSiC 溶融物に次記のような塩素を含まない非木質の窒素物質を添加すれば得られる。その物質とは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , 尿素, デイフェニールアミン, ニトロアンスラキノン, メラミンなど。その添加量はNとして, 0.3-3.0 wt %。

## 6. RE, Th, U

### A.

$\text{BiFeO}_3$ - $\text{LaAlO}_3$  系 (C.A. 13938 d)

S.A. Fedulov 他3名; Kristallografiya 9 (4) 516~20 (1964)

$\text{BiFeO}_3$ - $\text{LaAlO}_3$ 系の試料は $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を800°Cで1時間保つことによつて調製したPerovskite type 構造をもつた固溶体の単相は37.5 モル%の $\text{LaAlO}_3$ 以上のところでおこる。 $\text{LaAlO}_3$ の量が多いところでは第2相や知られなかつた相が見つげられた。\*

U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 平衡および UO<sub>2+x</sub>, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の熱力学的恒数の決定  
(C.A. 8958 g)

A. Duquesnoy 他 1 名; Compt. Rend. 258 (23) 5657-9 (1964)

熱伝導率対平衡酸素圧の変化から熱力学的恒数を計算している。O<sub>2</sub> 圧は 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-7</sup> 気圧。(C.A. 60 11373 a 参照)。U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ⇌ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> では ΔH° = -69.4 Kcal。ΔS° = -34.96 e.u.。U<sub>4</sub>O<sub>8</sub> ⇌ U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> では ΔH° = -37.3 Kcal。ΔS° = -11.76 e.u.。

UF<sub>3</sub>Cl, UF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, UFCl<sub>3</sub> の熱力学的性質 (C.A. 12705 h)

P. G. Maslov; Zh. Neorgan. Khim. 9, 207628 (1964)

UF<sub>4</sub>, UCl<sub>4</sub> の熱力学的性質を元にして統計的方法でもって 0 ~ 350 °K の UF<sub>3</sub>Cl, UF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, UFCl<sub>3</sub> の熱容量, エンタルピー及びエントロピーを 0.4 ~ 0.8 % の誤差範囲内程度に計算した。又比重, 融点も同じようにして決めた。即ち UF<sub>3</sub>Cl の d<sub>25</sub> = 624 ± 0.1, m.p. = 594 ± 5°; UF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の d<sub>25</sub> = 578 ± 0.1, m.p. = 502 ± 5°, UFCl<sub>3</sub> の d<sub>25</sub> = 533 ± 0.1, m.p. = 410 ± 5°

酸化トリウムサーメット陰極 (C.A. 9000 b)

K. Lewenstein 他 1 名; Prace Przemyslowego Inst. Elektron 4 (3~4) 263-70 (1963)

粉末冶金法で得た ThO<sub>2</sub>+W および ThO<sub>2</sub>+Mo のサーメット陰極は安定でよく, 900 ~ 1400 ° で仕事函数 2.7 e.V. Richardson 恒数 3 amp/(cm · °K)<sup>2</sup>。

稀土類化合物および合金の電気的性質 (C.A. 8978 f)

F. J. Reid 他 3 名; J. Electrochem. Soc. 111 (8) 943-50 (1964)

C.A. 54 2957C も参照。X = Se, Te M = Nd, Gd, Er, Sm, Yb として MX, M<sub>3</sub>X<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>X<sub>3</sub> の他 CeSe<sub>2</sub>, GdTe<sub>2</sub> に就て, 抵抗, Hall 係数, 易動度, Seebeck 係数を測定した。これらの中, 二, 三の化合物は耐火性で充分有用な半導体である。

ウランウムの等軸モノ化合物の熱電性質 (C.A. 8995 g)

I.H.Warren 他1名; Can Met. Quart. 3 (2) 183-96 (1964)  
UとC, N, P, As, Sb, S, Se とのNaCl型モノ化合物に就て, 1000°  
までの熱電能 ( $\alpha$ ) および電導度 ( $\sigma$ ) を測定。なお常温の熱伝導度 ( $k$ ) も測定し  
た。

ウラン炭化物の熱力学的性質について (C.A. 12898 b)

向坊外1名; 日本原子力学会誌 5, 601~8 (1963)

ThCl<sub>4</sub> のNa還元によるTh製造法 (C.A. 15622 b)

H.O.Poppleton 他1名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.  
No. 6527, 20 pp. (1964)

シユウ酸Thまたは硝酸Thを熱分解し, ThO<sub>2</sub>を塩素化した。水和シユウ酸Th  
は500°に熱して徐々に分解させたのち, HeとCOCl<sub>2</sub>の混合ガスを60時間通  
じた。各バッチでThCl<sub>4</sub>の白色結晶7kgを製造した。かくして得た粗ThCl<sub>4</sub>は溶  
融しMo-woolのrough filterで濾過し, 最後にsintered Inconel  
で濾過して不揮発性不純物(主としてThO<sub>2</sub>)を除去した。精製ThCl<sub>4</sub>はNaで還  
元し, Th spongとして得た。これをconsumable-electrode arc  
meltingでingotとした。

溶融U-Biからの揮発性核分裂物質の回収 (C.A. 11569 g)

Irwin J.Gruverman 他1名; U.S. At. Energy Comm. NSEC-(T)  
15, 32 pp (1960)

U-Bi合金について, 温度の影響, Heの掃引速度, 及び揮発性核反応生成物の  
除去によるU-Bi相の周期的変化を調べるため, 放射カプセル試験が行われた。  
Xeの除去は1050°Fで30分間HeでU-Bi合金を掃過することにより行われ  
た。この温度でのIの定常放出速度はXeの1%以下であった。I及び他のもつと少  
ない揮発性反応生成物は急速に接触面にためられる。



Holmium, a bibliography 1955 to April 1964

(C.A. 15616 g)

Carl J. Wensrich; U.S. At. Energy Comm. UCRL-7919, 33 pp.

(1964) (Eng)

176 references

UCの高温熱拡散率測定法の進展 (C.A. 9129 h)

C. Mustacchi 他1名; U.S. At. Energy Comm EUR-337 e 27 pp  
(1963)

1000~2000°におけるUCの熱拡散率を求めるため調節電子ガンを使用した。UC試料はウエーハス型。電弧鑄造UCの熱拡散率は  $0.049 \pm 0.004 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。放射能, 電気伝導度, 熱伝導度も測定あるいは算出した。

UC, (U, Pu)C, PuCの熱伝導度及び電気抵抗 (C.A. 12890 h)

J. A. Leary 外3名; U.S. At. Energy Comm. LADC-5924, 16  
(1963)

カーバイト格子に於けるUをPuで置換すると熱伝導度が減少する。しかし温度と共に熱伝導度の増加する割合Pu含有量が多くなると大きくなる。電気伝導はUCと  $(U_{0.8} \text{ Pu}_{0.2})\text{C}$  は金属伝導であるが  $\text{PuC}_{0.87}$  は半導体の挙動を示す。

UC,  $(U_{0.8} \text{ Pu}_{0.2})\text{C}$  の Lorenz 係数は一定であるが  $\text{PuC}_{0.87}$  の場合には変化する。しかしいづれも Lorenz 係数は理論計算値よりもかなり高い値を示す。

AmF<sub>6</sub>製造の試み (C.A. 11591 d)

Shigeo Tsujimura 他3名; U.S. At. Energy Comm. TID-16645, 5 pp. (1962)

不成功であつたがAmF<sub>6</sub>製造のために為された実験が述べてある。これらの実験はAmF<sub>6</sub>が出来ない証拠を与えている。

KrF<sub>2</sub>-SbF<sub>5</sub>系 (C.A. 12936 g)

H. Selig, R. D. Peacock; J. Am. Chem. Soc. 86, 3895 (1964)

$\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$  (I) はガラス又は  $\text{KCl-F}$  中で  $\text{SbF}_5$  と  $\text{KF}_2$  を  $-20^\circ\text{C}$  で処理すると得られる。(I) 化合物は非常に爆発性で有機物とは爆発的に反応する。

(I) 化合物の  $\text{SbF}_5$  溶液は  $25^\circ\text{C}$  でゆつくりと分解する。

ウラン酸化物と塩素の反応 (C.A. 14171 h)

J. Zienkiewicz; Nukleonika 8 (12), 803-25 (1963)

$\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$  と  $^{36}\text{Cl}$  で標識をした  $\text{Cl}_2$  を密閉管で  $1000^\circ\text{C}$  まで加熱し,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  の生成量と温度の関係を求めた。また C を添加した場合の Cl : U, O : U 比の温度による変化を検討した。

La および Na の double borides の製造及びそれらの物理的, 化学的性質の研究 (C.A. 15664 d)

G.V. Samsonov 他 5 名; Zh. Prikl. Khim., 37 (9), 1872-8 (1964); cf. CA, 59, 7053 a

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  160 g, NaF 30 g,  $\text{La}_2\text{O}_3$  15 g を含む熔融液を  $900-1000^\circ\text{C}$ , 0.5 amp/sq. cm で電解し,  $(\text{LaNa})\text{B}_n$  を得た。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の量を加減することにより Na の含有量も増減した。粉末生成物は  $2180^\circ$ ,  $180\text{Kg/sq. cm}$  で 5 分間加圧成形した。約 15% の porosity であった。

これらについて, 化学的性質, 物理的性質の X 線分析による解析, などが行なわれている。

熔融  $\text{PuCl}_3$  から Pu の連続電析 (C.A. 9170 e)

M.H. Curtis 他 1 名; Electrochem. Technol. 2 (7-8) 239-44 (1964)

核安定装置のもとで,  $\text{PuCl}_3$  から Pu 金属の電析に成功した。Pu 金属は陰極電流効率 60% で  $50\text{g/hr}$  の速さで製造された。 $\text{BaCl}_2\text{-KCl}$  溶解物を使用し, 操作温度は  $800^\circ$ 。10 時間以上操作して充分信頼できる結果を得た。

溶融状態の原子炉金属の電解精製特にウランとプルトニウム

(C.A. 14194 g)

Joseph G. Wurn; European A.E.C. Ger. 1, 176,375 Aug. 20, (1964)

融解電解液は核燃料金属 (U, Pu) と構造材料金属 (Th, Zr, Nb, Be) のハロゲン塩からなっている。陰極は純液体原子炉金属で、陽極は不純の固体金属である。反応系は気密な石英管である。電解容器は電導金属で反応容器内に位置し、HF 雰囲気の中にある。

ThCl<sub>4</sub> の Mg 還元による高純度 Th の製造 (C.A. 15709 c)

D.T. Peterson 他2名; J. Less-Common Metals, 7 (4), 288-95 (1964)

精製 ThCl<sub>4</sub> を Mg で還元し、Th-Mg inter mediate alloy (Th-20 wt. % Mg) を得る方法で高純度 Th 金属を少量で製造した。Mg 金属は蒸溜によつて Ca を除去、精製した ThCl<sub>4</sub> は純度 99.5 % 以上の Cl<sub>2</sub> gas を ThO<sub>2</sub> 及び過剰の C の混合物に 600°C で作用させて粗 ThCl<sub>4</sub> を得、のちに昇華させ、精製した。還元によつて得られた合金を処理し、0.01 wt. % Mg を含む Th spong とし、arc casting したのち電子ビームによる溶融精製を行なつた。かくして得られた金属は不純物を 250 p.p.m 含み、Brinell 硬度は 36 であつた。

U metallurgy (C.A. 15760 b)

N.P. Galkin; Kernenergie 4 (6), 468-77 (1961) (Ger.)  
review with 37 references.

UF<sub>4</sub> の Mg による還元 II (C.A. 15760 c)

Kiyokado Nishihara 他2名; Suiyokaishi, 14 (10), 590-3 (1963); cf. C.A. 61, 12941 f

UF<sub>4</sub> の Mg による還元法において、UO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等が UF<sub>4</sub> に含まれるとき、これらの U 金属の収率に及ぼす影響について研究されている。UF<sub>4</sub>

に<4%の $\text{UO}_2$ が混合されるとき、 $\text{UO}_2$ は有害な作用を示さず、U金属の収率は95%に達する。 $\text{UF}_4$ への $\text{UO}_2\text{F}_2$ の添加(<2%)も無害であつた。 $\text{UF}_4$ 中の $\text{H}_2\text{O}$ (<4%)も大した毒作用を示さず、U金属の収率は93-5%で、生成スラッグ中には $\text{UO}_2$ または $\text{MgO}$ は含まれていなかった。

## B.

溶融Cu合金によるUの精製 (C.A. 12921 bP)

Dow Chemical Co.

U.S. 3,148,975 } Sept 15 (1964)  
U.S. 3,148,976 }  
U.S. 3,148,977 }

核燃料成分の製造法 (C.A. 11588 cP)

David E. Goslee 他2名; U.S. 3,139,681 (Cl. 29-4743), July 7, 1964

芯と被覆金属との結合の良い平板状の核燃料成分製造の改良法が述べてある。結合は、Alのような金属と、 $\text{UO}_2$ の如き核分裂物質の粉末混合物を溶融(550-600°)することによつて得られる。

Pu, U, Am及び核分裂生成物の相互分離 (C.A. 11588 fP)

James B. Knighton 他1名; U.S. 3,147,109 (Cl. 75-841), Sept. 1, 1964

10-90wt%のMgを含むMg-Zn又はMg-Cdと少くとも50モル%のハロゲン化Mgを含む溶融ハロゲン化物流動溶媒とを接触させることにより、AmとPuは分離される。Amは流動物へ、Puは金属相へ選択的に吸収される。Puの合金、酸化物、塩化物が発効物質として用いられる。流動物は純粋な $\text{MgX}_2$ 又は $\text{MgX}_2$ とアルカリ金属かアルカリ土金属のハロゲン化物との混合物でよい。多くの場合は、 $\text{MgCl}_2$ と $\text{LiCl}$ の等モル混合物が望ましい。

四フッ化ウラン (C.A. 11652 fP)

Commissariat a l'Energie Atomique ; Ger. 1,165,001  
Mar. 12, 1964

Ger. 1,117,555 への追加。上昇するHFが下降する $UO_2$ ペレットに吸収されて、還元とフッ素化が起る反応器の間に、冷却管が加えられた。

7. ハ ロ ゲ ン

A.

融解塩原子炉における材料の問題 (C.A. 14131 h)

W.R.Grimes ; Mater. Fuels High-Tem. Nucl. Energy. Appl.,  
Proc., San Diego, Calif. 1962 96~129 (1964)

MSREの核燃料として融解弗化物混合体の利用を検討した。 $LiF-BeF-ZrF_4-UF_4$ 系はMSREの燃料として適した性質がある。 $ThF_4$ は増殖に関する非常な制限なしに含むことが出来る。照射下における混合体燃料の挙動は複雑であり完全に理解することは出来ない。

無水塩化物の製法 (C.A. 14168 g)

B. Attwood and R.A.J. Shelton ; J. Inorg. Nucl. Chem. 26  
(10) 1758-9 (1964)

無水の $BCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $Al_2Cl_6$ ,  $Fe_2Cl_6$ ,  $ZnCl_2$ を対応する酸化物および $BCl_3$ から得る方法を生成自由エネルギーの値から予測し、従来とは異なる方法を見出した。排気したガラス製のカプセル(500°C)を用いるもので小規模の実験には有用である。

溶融塩中に於ける金属酸化物の塩素化 (C.A. 14171 g)

B.G.Korshunov and D.A.Rokhleuko ; Zh.Prikl.Khim 39  
(9) 1941-6 (1964)

Na (K)  $\text{AlCl}_4$ - $\text{MxOy}$  (M=Ti, Nb, Ta) および Na (K)  $\text{AlCl}_4$ -  
 $\text{NbOCl}_3$  系の反応を生成塩化物の圧力測定により検討した。各系に於いて温度上昇  
による圧力増加が認められ一例として  $\text{NaAlCl}_4$ - $\text{TiO}_2$  系の  $\text{TiCl}_4$  の蒸気圧は  
8.0 mm (350°C) から 80.0 mm (490°C) に増加する。

## B.

塩素の電解製造 (C.A. 15672 cP)

N.N.Tumanov ; U.S.S.R. 66,409, July 22, 1964, Appl.  
Aug. 7, 1964

carborundum または carborundum coated C を陽極に用いて  $\text{Cl}_2$   
を製造し,  $\text{CO}_2$ -free  $\text{Cl}_2$  を得た。

## 8. 耐火物, 硝子, Slag

### A.

$\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系の溶融状態における反応

(C.A. 14170 h)

K.J.Range and A.Will gallis ; Radex-Rundshan 1964  
(2) 75-84

無水状態で  $4\text{NaF} + 5\text{SiO}_2 = 2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiF}_4$  なる反応が起り, 平衡  
恒数は 985°C で 0.69 atm である。  $\text{H}_2\text{O}$  が存在する時は  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  は



更に反応して $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ と $\text{HF}$ を生ずる。この場合 $\text{SiF}_4$ やケイフツ酸塩は生じない。

溶融塩及び金属酸化物とフェライトの反応 (C.A. 12703 b)

L.M.Viting, 外2名; Vestn, Mosk. Univ., Ser. II, Khim 19, 51~3 (1964)

$\text{PbF}_2-\text{MgFe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2-\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PbF}_2-\text{MgO} \cdot 3\text{MnFe}_2\text{O}_4$ の準二元系は凡て単純な共融系で, 第1の系は12 mol %  $\text{MgFe}_2\text{O}_3$ の組成で $612^\circ\text{C}$ の共融点をもつ, 第2の系では14%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ で $555^\circ\text{C}$ の共融点をもつ。又第3の系では4%  $\text{MgO} \cdot 3\text{MnFe}_2\text{O}_4$ で $600^\circ\text{C}$ の共融点をもつ。

$\text{Mn}_x-\text{Fe}_{3-x}-\text{O}_y$ 系の部分状態図 (C.A. 12693 d)

A. Bergstein, P. Kleinert; Collection Czech. Chem. Commun 29, 2549~51 (1964)

$\text{Mn}_x-\text{Fe}_{3-x}-\text{O}_y$ 系について $0.5 \leq x \leq 1.283$ の範囲の組成に於ける部分酸素圧夫々152, 2.5, 0.4 mm Hgの下での高温X線の方法で状態図を決めた。

液体シリサイドの混合熱及び生成熱 (C.A. 12708 a)

I. T. Sryvalin, O. A. Esin; Fiz-Khim. Osnovy Proizv. Stali, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met, 1961, 395~9 (1964)

ABAとABBのグループを作る場合A原子とB原子の結合エネルギーが等しくないという考えを入れてshort range orderに対する熱化学方程式の使用の可能性について調べた。即ちCo-Si, Fe-Si, Ni-Siの混合熱を計算し実験値と比較した所一致した。

溶融スラグからのCo, Ni, Mo, Wの電解析出機構

(C.A. 10318 d)

V. N. Boronenkov 他2名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 7 (3), 45-52 (1964)

回転円板状の電極を用いた。拡散係数だけではなく, 陰極過程での関係イオンの電

荷をも決定した。中性スラグ中で酸化雰囲気ではMoとWの1のイオンの放電に3つの電子が必要であり、CoとNiの1つのイオンの放電には2つの電子が必要である。MoとWの金属との反応 $MO_3 + M = M_2O_3$ は拡散タイプである。拡散係数と活性化エネルギーの計算値が溶融スラグ中のCo, Ni, Mo, Wのイオンに対して与えられた。

ガラスの構造 (C.A. 15799 b)

Jan Chielenski; Szko. Ceram. 15 (4), 92-5 (1964)

ガラスの構造に関する最新の理論についての総説

$Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$  及び  $La_2O_3-SiO_2-P_2O_5$  系ガラスの物理化学的性質 (C.A. 15797 d)

G.N. Sergeeva; Steklo. Inform. Byul. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Stekla 1963 (3), 67-71.

$Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$  系及び  $La_2O_3-SiO_2-P_2O_5$  系におけるガラス形成範囲を研究した。次いで、 $La_2O_3-SiO_2-P_2O_5$  系に対するLi, Ba, Pb, Alのmetaphosphate, 及び $Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系に対するZn, Ca, Pb, Laのmetaphosphateの添加の影響をHFに対する化学的抵抗性について研究した。

ガラス及び溶融体の結晶 (C.A. 15798 d)

P.P. Budnikov 他1名; Zh. Prikl. Khim. 37 (10), 2093-107 (1964)

Discussion with 43 references.

Glassy carbon (C.A. 15806 d)

M.J. Parisot; Rev. Hautes Temp. Refractaires 1 (2), 171-2 (1964) (Fr.)

硝子様特性 (脆性, 無機孔性, ガス体に対する不透過性) をもつ炭素を製造し, その主なる物理的及び化学的諸性質を示している。

ガラス-セラミツク材料の結晶のパーセント決定の電子顕微鏡技術

(C.A. 14319 g)

Gerald B. Carrier (Corning Glass Works, Corning, N.Y.);  
J. Am. Ceram. Soc. 47 (8), 365-7 (1964)

電子顕微鏡, 電子回折を用い, ガラス-セラミツクの混合物結晶の%決定する方法を論じている。

電気振動粘度計による溶融スラグの粘度の測定法

(C.A. 10412 h)

V.D. Smolyarenko 他2名; Zavodsk. Lab. 30 (8), 969-71  
(1964)

スラグの粘度を純粋な $N_2$  雰囲気中で水冷蓋つき炉を用いて測定した。粘度計の翼は $10 \times 10 \times 0.5$  mm である。Mo 箔が $450$  mm 長,  $3-4$  mm 径のMo 棒と結びつけられている。この装置は $0.1-0.15$  poise まで測定することができる。

自由イオンスラグに於けるNの溶解度

(C.A. 13021 h)

V.M. Kanyshov 外2名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedeni i,  
Chern. Met. 7, 24~8 (1964)

$CaO-SiO_2-Al_2O_3$  系のスラグを黒鉛坩堝中にとかし, これにN (92%) + CO (8%) ガスを吹き込んだ。融体とガスとの平衡は $1500^\circ C$ , 2 hrs で確立された。その結果は次のようである。

$CaO-SiO_2-Al_2O_3$			N	
23.0	57.0	20.0	0.237	wt %
30.0	50.0	20.0	0.153	
50.0	30.0	20.0	0.210	
40.0	35.0	25.0	0.442	
50.0	40.0	10.0	0.435	
50.0		50.0	1.460	

シリカの炭素還元によるシリコン生成の条件 (C.A. 14320 hP)

I.V.Ryabchikov, M.S.Khrushchev 他3名; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 158 (2), 427-8 (1964)

$\text{SiO}_2$  (0.2-0.315 mm) とグラファイト (0.063-0.1 mm) を  $\text{SiO}_2/\text{C}$  の比を 0.5, 1.0, 2.0 の比で混合し, 黒鉛坩堝中で  $50^\circ/5-120$  min 間で  $1600-1900^\circ$  に加熱した。生成物を顕微鏡, X線で研究した。1800°以下ではすべて SiC が生成し, 1800°以上では  $\text{SiO}_2/\text{C} = 0.5$  のときだけが SiC で比  $\text{SiO}_2/\text{C} = 1$  及 2 での生成物は SiC 粉末 + 溶融炭で SiO と Si の比は加熱時間による。SiC は中間生成物で之は  $1800-1900^\circ$  で  $\text{SiO}_2$  と SiC との反応で Si を生ずる。

## B.

Graphite crucible (C.A. 15816 bP)

N.V.Philips' Gloeilampfabrieken; Neth. 106,699,  
Dec. 16, 1963, Appl. Nov. 20, 1956  
3 pp.

電鑄の  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系耐火物 (C.A. 9279 cP)

A.M.Alper 他1名 (to Corning Refractories Co.); U.S.  
3,140,955 (Cl. 106-59), July 14, 1964, Appl. Nov. 24,  
1961

スラグ抵抗, スポーリング抵抗の大きい耐火物として,  $\text{MgO}$  56-85,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13-40,  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 90$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.4-4.5,  $\text{FeO}$  (全Feも含めて)  $< 3.5$ ,  $\text{CaO} < 3$ ,  $\text{SiO}_2 < 3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 < 0.3$ 。後の4者はできるだけ少ない方がよい。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  80% +  $\text{CaMgSiO}_4$  20% のスラグ中で  $1650^\circ$  48時間浸漬結果も述べている。

## 窒化アルミニウム

(C.A. 11650 cP)

Valdo I. Matkovich; U.S. 3,147,076 (Cl. 23-192), Sept. 1, 1964

純粋で安価なAlFが、1375-1600°においてAlP上へ純粋なNを通して作られる。遊離したPは、反応しなかつたNにより掃き出される。連続的なプロセスが用いられ、1250°においてOとH<sub>2</sub>Oのない状態でAlPが粉末Alと循環されるPから作られる。

## 9. そ の 他

### A.

#### GaCl<sub>3</sub>-InCl<sub>3</sub>系

(C.A. 10091 a)

A.P. Palkin 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (8), 2045. (1964)

GaCl<sub>3</sub>-InCl<sub>3</sub>に関する示差熱グラフ的研究は実験的に求めた溶融曲線の外挿によつて共晶は1.3% InCl<sub>3</sub>を含むことを示した。63-100%と0-2% InCl<sub>3</sub>を含んだ混合物だけはその成分のm.pt.が大きく異なり、GaCl<sub>3</sub>の蒸気圧が高いために研究することができた。

#### CdSO<sub>4</sub>-ZnS系及びZnSO<sub>4</sub>-CdS系の化学反応

(C.A. 12937 b)

V.P. Kochkin 外2名; Fiz.-Khim. Analiz. Akad. Nauk SSSR, 1960, 55-62

表記の系に於ける固体反応の機構を示差熱分析によつて研究した。即ちCdSO<sub>4</sub>とZnSとの反応では1:1比の場合625, 780, 960°Cに変化を認め、3:1比では630°, 780°Cで認められた。一方ZnSO<sub>4</sub>とCdSでは1:1比で600°, 700, 940°Cに又3:1比では670, 720, 1000°Cに熱的变化を認めた。これら三点の変化は夫々硫化物と第二硫酸塩と反応、第二硫酸塩の解離とその解離物

による硫化物の酸化及びCd S とその酸化生成物の相互作用による反応に相当する。

金属-珪素-硼素, 金属-炭素-硼素系 (C.A. 8947 e)

H. Nowotny; U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv., AD  
278,041 L 48 pp (1962)

下記のような高熔融系について, X線解析や鉱物学的な方法によつて研究している。  
その系とは, U-B-C, Th-B-C, Mo-B-C, Th-U-B, U-Ti-B,  
U-Zr-B, Ti-Al-Si, Zr-Al-Si, Hf-Al-Si, Cr-W-Si,  
Mo-W-Si。

Nucl. Sci. Abstr. 17 (11), Abstr. № 18733 (1963)

熔融塩中への金属の直接溶解 (C.A. 10096 f)

Donald Cohen; U.S. At. Energy Comm. TID-14906, 2 pp.  
(1961)

$\text{NH}_4^+$  を含んだ熔融塩中への金属の溶解について実験された。From Nucl.  
Sci. Abstr. 17 (2), Abstr. № 1420 (1963)

熔融塩からの溶媒抽出 II. 混合水銀 (II) ハロゲン化物

(C.A. 11384 g)

M. Zangen; Israel J. Chem. 2 (3), 91-7 (1964)

熔融した  $\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3$  共融物とポリフェニル系において,  $150^\circ$  で混合された  
Hg (II) ハライドの生成が定量的に研究された。

塩相の反応,  $\text{HgA}_2 + \text{HgB}_2 \rightleftharpoons 2\text{HgAB}$  に対する平衡定数  $K_s$  の直接算出法が導  
かれた。ここで A, B は Cl, Br, I を示す。K 及び分配係数,  $K_{AB}$  は各々,  
HgClBr,  $70 \pm 30$  と  $3.9 \pm 0.2$ ; HgClI,  $0.5 \pm 0.3$  と  $90 \pm 30$ ; HgBrI,  
 $0.10 \pm 0.06$  と  $370 \pm 200$  である。

高純度ガリウムの製造 I.  $\text{GaCl}_3$  の調整及び精製 (C.A. 11591 g)

Ippei Nakagawa; Nagoya Kogyo Gijitsu Sikensho Hokoku



13, 278-84 (1964)

Cを用いて $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を塩素化することにより, $\text{GaCl}_3$ が作られ,蒸溜により精製された。反応の活性化エネルギーは $2700 \text{ kcal/mole}$ である。 $\text{GaCl}_3$ は $200^\circ$ で蒸溜される。この方法はCd, Cu, Mg, Pb及びZnの塩化物の移動には有効であるが, Se, Ca, Fe, In及びSiの塩化物に対しては有効ではない。

$\text{GaCl}_3$ -Ga系

(C.A. 10090h)

A.P. Palkin 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (8), 2043-4 (1964)

$\text{GaCl}_3$ -Ga系が示差熱グラフ的方法によつて研究された。この時初晶の状況の肉眼観察もできるようになっている。相状態図はつぎのような化合物の存在を示している。 $\text{Ga}_4\text{Cl}_9$ は $87^\circ$ で別に熔融し, $58^\circ$ で同質多像変態をする。 $>66.67$ モル%以上の $\text{GaCl}_2$ を含んだ融体は1相(塩相)であり,それ以下の含有率では塩相と金属相の2相からなる。

溶融Biによる黒鉛の腐食

(C.A. 15619f)

Yuichiro Kamemoto 他2名; Nippon Genshiryoku Gakkaishi, 6 (Feb.), 71-6 (1964)

Bi及びBi-Pb合金による不透過性黒鉛の腐食について,数種の条件下で研究された。 $450, 550, 700^\circ\text{C}$ でそれぞれ210 hrs接触を保つても,黒鉛試料には重量及び顕微鏡的試験に変化は認められなかつた。加熱( $550^\circ$ )-冷却(固化)のthermal cycleを行なうと,黒鉛試料にヒビが入つた。これはBiの膨脹によつて引きおこされる。

Sodium mass transfer

IV. 1962年の腐食試験データ

(C.A. 15621c)

L.E. Pohl; U.S. At. Energy Comm. GEAP-4181, 158 pp (1963); cf. CA, 59, 11003g; 61, 2668c

本報文には,1962年に行なわれた試験-6 test loops中のNa溶融流に浸漬された~692の金属試料片の腐食試験-の結果(Analysis Report)が

まとめられている。このAnalysis Reportはloop-operating condition, 流速, O levels, 金相組織的及び化学的分析などについてすべてある。研究された試料は, 316 stainless steel, 2.25 Cr-1Mo steel, 5 Cr-0.5 Mo-0.5 Ti steel などであつた。(From Nucl. Sci. Abstr. 17 (22), Abstr. No. 37479 (1963))。

ゲルマニウムの電解析出 (C.A. 10313 b)

V.V. Ostroumov; Zh. Prikl. Khim. 37 (7), 1483-90 (1964)

水溶液からの電解ではGe と他の金属の混合物しか得られない。エチレングリコール中のGeI<sub>4</sub> の電解ではGe とCu の混合物だけが析出して来る。しかしエチレンとプロピレングリコール中でのGeCl<sub>4</sub> の電解ではPt 陰極の上に60°で100 ma/cm<sup>2</sup>でGe の compact な析出が得られる。

溶融塩系から低溶融金属および合金の電析 (C.A. 9170 f)

G.L. Schnable 他1名; Electrochem. Technol. 201-6 (1964)

In, Sn, Bi, Tl, Cd, Pb, Zn および In-Sn, In-Cd, Sn-Pb, Pb-Cd を溶融塩系から電析した。50 amp/dm<sup>2</sup> 以上の高電流効率で, 速やかに電析した。

アルカリ溶融塩中におけるビスマスからの鉛の電解分離

(C.A. 11610 f)

V.D. Ponomarev 他2名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedeni i, Tsvetn. Met., 7 (3), 67-72 (1964)

電解によりBi からPb を精製するため, 粉末木炭又はコークス1%を, Pb の陽極酸化を減ずるため, 溶融物に加えた。電解は380-400°で, 陽極電流密度0.14~0.2 amp/s. q. cm と陰極電流密度1.0~1.1 amp/s. q. cmとし, 90-100 r. p. m. で陰極を回転して行つた。陽極上にはBi に富んだ合金が得られた。浮きかすの精製には電解前の再溶融が, 必要である。Pb 1 t あたり650-750 KW-hrsの電力を要した。

含酸素溶融塩中のニッケル電極の酸素電極としての機能

(C.A. 11618 f)

Yu .I .Kroton 他3名 ; Zh .Fiz .Khim , 38 (6) , 1632-5 (1964)

$\text{NaCO}_3$  を種々の濃度で含む  $\text{Na}_2\text{-CrO}$  溶融物中の Ni-Ni , Pt-Pt 及び Ni-Pt 電極の電圧 E は同じ濃度では  $900^\circ$  で全ての対にたいして同じであつた。1~100% の濃度範囲で Ni-Pt と Ni-Ni 対のずれは Pt-Pt 対の値から 0.02 と 0.04 V であつた。即ち Ni 上の酸化膜中の酸素は Pt 上の酸素と同じ  $1/2 \text{O}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons \text{O}^-$  の平衡にある。

予め焼いた炭素陽極バインダーの石油残渣

(C.A. 9171 h)

M.B.Dell ; Ind .Eng .Chem., Prod .Res , Develop 3 (3)

250-1 (1964)

Al 溶融用の C 陽極のバインダーは、石油コークスをまぜて焼くのであるが、この C 陽極に就て熔融  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中の反応性、電気抵抗をしらべた。この結果、バインダーはその芳香族程度によつて、三つの級に大別される。

3000°までの研究

(C.A. 9180 h)

N.V.Solomin ; Sovrem , Metody Issled . Silikatov i Storit .Materialov , Vses . Khim . Obschestvo , Sb . Statei 1960 41-4

3000°までの便利な新しい炉を発表している。加熱体として、灰分の少い黒鉛坩堝を使用している。この炉を使用して、新しい結晶、耐火物を製造した。

溶融塩電解によるクロムの精製

(C.A. 9212 d)

沢本, 沖 ; Mem .Fac .Eng .Nagoya Univ . 15 (1) 149-58 (1963)

30 p.p.m あるいはその他の不純物を含む Cr を、溶融塩電解により、粗クロムを陽極として精製した。浴は  $\text{KCl}$  ,  $\text{NaCl}$  ,  $\text{CrCl}_3$  。最適条件は電流密度 0.5 amp/dm<sup>2</sup> , 温度 750-850 °C。

電流効率は 68% であつた。

溶融塩—溶融金属抽出器の新設計

(C.A. 14237 g)

Rowland, Earl Felt; Microfilms, Order # 64-9260,

61 pp Dissertation Abstr 25 (2) 1068 (1964)

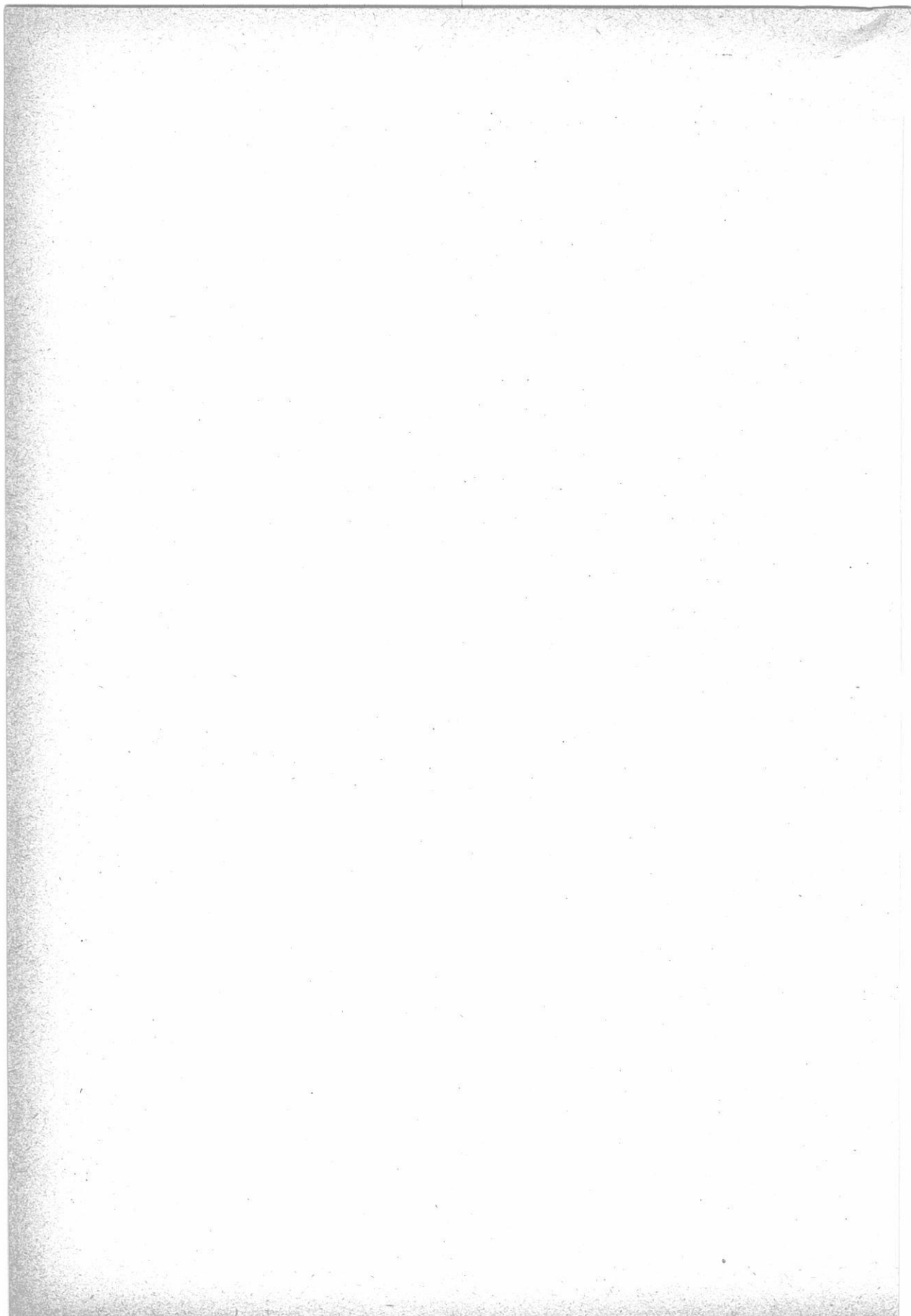
## B.

高電導材料

(C.A. 9268 dP)

戸田 (日立); Japan 22,462 ('63), Oct. 23, Appl. Sept. 9

Cu粉 $<48\mu$ にW $<0.4$ , TiC $<1.4$ , WC $<2.3$ , TaC $<1.3$ , B<sub>4</sub>C $<1.8$   
 $\mu$ の粉末を一種類,あるいはその酸化物,窒化物または硼化物を3-15 vol % 加  
え水素気流中で1000-1050°に加熱する。径1mmの線を作成。これは引張強度  
が大で,かなり高電導性である。



## 特 別 講 演

創意工夫の生れるまで ..... (日本電池) 岡田辰三 ..... 263

## 研 究 報 告

アルカリ電解浴への金属ナトリウムの分散現象 ..... 273

(京大工) 渡辺信淳, 大原洋治, 吉沢四郎

熔融塩の粘性に関する研究 (第3報) ..... 284

(京大工) 西原清廉, 松村嘉高, 吉田興一

熔融珪酸塩の諸特性に及ぼす添加金属酸化物の影響について ..... 297

—密度, 表面張力, 粘度, 電気伝導度—

(九大工) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫

金属と熔融塩の相互関係について ..... 315

(阪大工) 亀頭直樹, 井本正介, 浜能子, 佐野忠雄

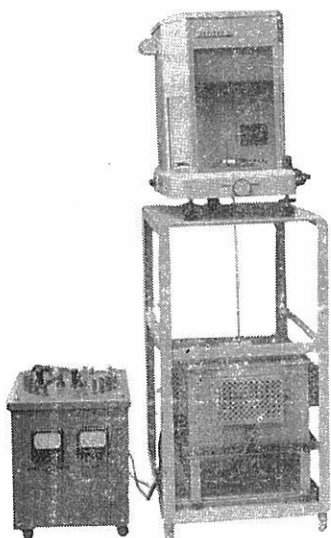
熔融塩固体電極ボルタメトリにおける物質移動(1) ..... 326

(京大工研) 西 朋太, 一瀬光之尉



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

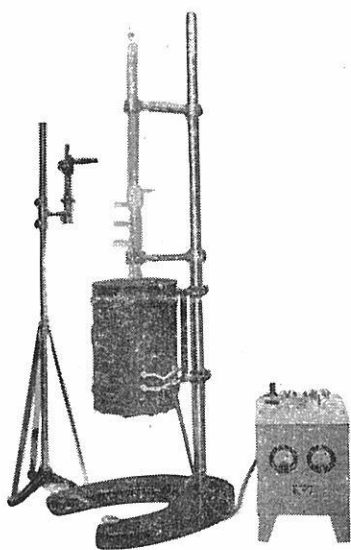
## 長計量器の各種簡易型熱天びん



### 直示天びん型熱天びん

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。

ひょう量	実感量	炉の最高温度
100g	0.1mg	1000°C
200g	0.1mg	1000°C
100g	0.1mg	1500°C
200g	0.1mg	1500°C



### 石英スプリング式熱天びん

試料の重量が比較的小さくてしかもガス入れかえや、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。  
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ます。

ひょう量	実感量	炉の最高温度
5g	2mg	1000°C
1g	0.5mg	1000°C

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

# 創意工夫の生れるまで

岡田辰三

- 内 容
- (1) 前 言
  - (2) 創意工夫の生れる素地
  - (3) 実験的に努力する場を与えよ
  - (4) 創意工夫を妨げるもの
  - (5) 創意工夫の生れるまで
  - (6) 実 例 の 2～3
    - 例 (1) 不透過性黒鉛材
    - (2) 高速電気鋳造
    - (3) 鉛蓄電池陰極板の添加物
    - (4) シリコン整流素子の密封方式の工夫
    - (5) 電池群の自動充電装置の考え
  - (7) 結 言

## (1) 前 言

秋の味覚をそそる山の松茸が、松茸狩の人に見つかるまで、1,000人のまたをくぐるといふ話題は如何に創意工夫が困難であるかの引合いによく出される。しかしこれは素人の人々が探す場合のことで、それぞれの山の持主が、大体毎年の経験から、あの大きな松の近傍とか、この谷間のあたりとか、至つて小範囲の部分だけに限つて探すのが常である。山全体を精細に探しているのではない。これが経験と、知識をもつた専門家というものである。

昔は町の発明家といわれて、創意工夫に熱心な人が目についたが、私はこれらの人々にあまり期待を寄せてはしなかつた。稀に大きな発明をされた方もあつたが、それはあたかも暁天の星のように、極めてまれであつた。

今日はこれらの数少い傑出した方々のみを期待する時代ではなく、創意工夫に富んだ数多くの人々が各方面で要求されている。人類発展のもとには創意工夫にある。創意工夫は知識と経験をそなえて生れてくる。このことは茸狩に寓話をこめて始めに申しあ

教育の結果、余り多くのことを知りすぎると、その人の改良進歩に対する感覚を却つて麻痺させ、或は一つのものに打ち込む習慣をなくさせることにならないだろうか。

大学教育についてはよほど考えて戴きたい。つめ込み主義の教育は、どれくらい日本人の才能を萎縮させているか判らない。

このことからいつても、入学試験というものは日本の大きな損失であると思う。よくできる青年にも何だか無駄なエネルギーをついやさせているのみならず、今は中程度の成績でも将来のびる人でありながら、試験につぐ試験のため、多くの実験の才能を殺している結果になっている。エチソンやボアンカレーは小学時代余りできのよい子供ではなかつたといわれている。

教育は反覆学習して自分のものにする基礎的知識と、次にはそれを使つて実際に応用する力を養うよう練習させる必要がある。

物理学、化学、力学、数学等の実験と実習は、やりつばなしの講義より数段と学生の教育に不可欠のものと思う。極端に申すと演習、実験を伴なわないこれらの講義は何の価値もないといいたい。

いたずらに学生に暗記を強要するにすぎないでは、ただ害あつて益のない教育だといいたい。

語学でも基礎的の部分の教育が終つたら、それぞれ専門書の講読をやらすべきだ。また原書を解説して自分で実験もすることが必要である。

ここで申しあげたいことは多人数を教育するにも、自習的時間と実験設備を完全にすべきであると思う。

要するに、暗記とノート式教育は、創意工夫に必要な自ら考える力をそぐことのおびただしいのに私自身反省している。

現在教育にたずさわつておられる方々はこの点に関心をもつていただきたい。

この意味からこの溶融塩委員会のごとき集会がますます盛んになるよう願っている。

Working and reading, reading and working という言葉がある。この間に Thinking という自ら考えてはまた実験する。reading だけではないことは勿論である。

reading は自分の考えの成長を助けるためである。

##### (5) 創意工夫の生れるまで

創意工夫が実現されるまでには理詰めでそれが実現されるのが理想である。

ところがある考えが実現されて、あとから理屈をつけて行く場合もある。

何れともあれ創意工夫を実現するにはまず第一に自信と勇気が必要である。それにつけ加えることは着想と鋭い精細な観察力が実験中に必要である。

これらのことを皆さんの前でおしやべりするに当つても、自らの実例を示して申し上げる義務があると思ひ、ごく身近い、せまい範囲の事例ではあるが、2～3の例を挙げて問題はここだと申しあげたい。

#### 実 例 (1) 不透過性黒鉛材

戦後であるが、カーベート、または他の商品名で実際に塩酸の合成塔や塩酸用ポンプの材質として使用されているものが外国からきた。これは黒鉛にベークライトを透過して、黒鉛板、黒鉛棒にガス、液体の不透過性を与えたものである。戦時中から米国で耐塩酸材料として研究され、現在は専ら塩酸合成用材として利用されているものである。

その特性は耐塩酸性と、その上に鉄よりも熱伝導性がよいところにある。

現在に至つても、これに優る合成塩酸用材料はまだ出てこない。この材料が出現するまでは、石英管を使用していた。また完全に水分のない水素と塩素を材料として、酸素の混入を防ぎ純な材料の精製をすれば、やつと鉄材が使用されるが、この点黒鉛材の方が安価で操作が簡単である。

さてここで申しあげたいことは、戦時中日本においても資材の不足から、耐塩酸の材料として、素焼陶器にベークライトを透過して、不透過の材料を造り、蒸留器などに利用された発明者があつた。私は素焼の陶器の物理的性質を一段と改良するよう着想が成長されていたならば、日本でも戦時中にカーベートと同じものが生産されていたにちがいないといまでも思ひ出すことである。それは化学者は耐腐蝕性ばかり考えていたからで、熱伝導性等の物理的の性質を、これに持たせるには材料として何を利用すべきかということに考えが及ぶべきであつた。もう一押し理詰めでいけば成長する芽であつたのに、ここまできていて着想だけに終り、惜しいところでその着想が成長

の湿気、塵埃、その他の悪影響を受けて、特性劣化を生ずるので、これを防ぐため半導体基体を大気と遮断する必要がある。それで容器中に収容した半導体基体に必要な電極接着を行ない、蓋となる部品を被せて内部に気密室を形成し、かつ気密室は乾燥不活性ガス充填または真空雰囲気として、半導体素子を保護することとした。いわゆるハーメチックシール方式がとられてきた。

第1図はこのハーメチックシールをした素子の一例を示した。ところがこれには組立部品として基体ベースとハーメチックシール、キャップ、電極リードのより線などが必要である。これに対してなるべく簡単な材料で間に合う、樹脂密封型、電力用シリコン整流素子の開発と実用化を試みた例がある。簡単に説明すると、第2図のように樹脂密封法では材料費が約 $\frac{1}{2}$ に削減され、工数も少なくなつた。この工夫された点は、合成樹脂の制御された熱膨脹係数による収縮と、経年変化による収縮とが、二つのリングの中の内側のリングに絶えず圧縮力をかけるようにしたところにある。またこれで横の膨脹、収縮をとり除いたが、上下の膨脹、収縮は挿入した珪素ゴム板で防止されている。

#### 実 例 (5) 密閉アルカリ電池の群電池としての充電装置

蓄電池は古くから発電所、変電所の操作電源として、また通信用電源の予備電源としても使用されている。

この場合据置用鉛蓄電池と整流器とを電池室に設置して使用されている。この電池室の設置費用と電池の保守取扱いの合理化が最近では問題となつている。

近年アルカリ電池で密閉型焼結式カドミウム・ニッケル電池が生産されることになつた。

この特殊な電池の性能を生かして、電池の完全保守取扱いを簡単に自動化しようとの企てが生じた。これは電池群各10個宛に各々の完全指示装置を装備させるにある。

常時の浮動充電時は交流電源の変動に対して、電池への浮動充電電流がある範囲内を保つよう、定電圧装置を備えている。また周囲の温度変化に対しても、温度の変化からくる電池の電圧の変動により、浮動充電電流が、ある範囲以上にならぬよう、標

準電圧検出装置を備えている。

停電時の処理をする装置について述べると、電池から直流負荷に供給されて、停電回復後は再び整流器から直流負荷へ供給されるが、問題の蓄電池の補充電は自動的に行なわれる。この補充電時の特徴は整流器と電池の電圧の差を大きくして、大きな電流で補充電ができる。しかもこの補充電の時間はタイマーにより停電時間に比例して設定し、過充電をさける。補充電が終れば、整流器の電圧は自動的に下り、再び浮動充電状態にもどる。補充電中、万一タイマーの作動前に電池が過充電状態となり、電槽内部にガスが発生し、内圧がある値に達した場合、電池にとりつけてある圧力検出装置が作動して整流器の電圧を下げ、補充電を中止して浮動電流にもどし、密閉電池を保護することになる。また圧力検出装置が故障して過充電が更に進み、電池の温度がある温度に上昇すると、電池に取付けてある温度検出装置が作動して、整流器の電圧を下げ電池を保護する。

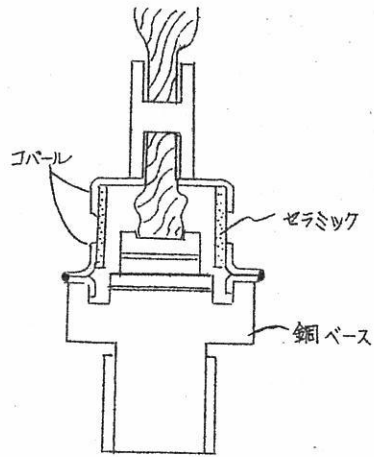
なお、これらの各検出装置と整流器との間の連絡をする調整装置はトランジスタ回路で構成されている。このように先述の密閉電池の特性を利用して、完全に自動的に作用する整流器を使い、一年間も補給水の心配のないことは勿論、補充電、浮動充電が自動的に作動する装置を工夫した点にある。

## (7) 結 言

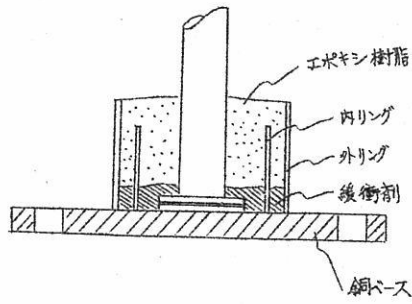
以上のようにたゆまぬ努力で研究実験を精力的に行ない、その間理詰めで押し進めて行くこと、また実験に当つてはささいな現象にも鋭敏な観察力で対し、常に異状現象に注意して、その現象を解明して、新しいものをつけ加えるなどの実例を示したが、若い方々にこのような性質を持たせる習慣を養うことが必要である。これを妨げるものは、わが国の入学試験であることを重ねていたい。

若い人々は自分等こそは将来人類の福祉向上の選手になるため勉強しているのだということを自覚してほしい。何もよい学校に入学するために勉強しているのではないことを、保護者および本人が自覚することが必要であると思う。どうか研究指導や教育に当つておられる方々の、この方面へのご努力を願つて私のつたない話を終ります。





第 1 図



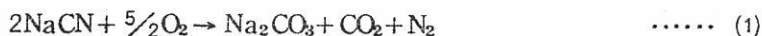
第 2 図

# アルカリ電解浴への金属ナトリウムの分散現象

京大工 渡辺信淳, 大原洋治, 吉沢四郎

## 緒 言

NaOH-NaCN-NaI系アルカリ溶融塩を電解浴としてナトリウムアマルガムから金属ナトリウムを電解製造する場合、電解進行とともにナトリウムの浮上状態が悪くなり、すなわち電流効率が低下し、融点の高いクリーム状の泥が蓄積することがある。その場合電解浴中にはかなりの量の金属ナトリウムが分散している。<sup>1)</sup>これは電解進行にともない電解浴と気相との反応<sup>2)</sup>



および生成金属ナトリウムとの反応<sup>3)</sup>



により生成した $\text{Na}_2\text{CO}_3$ や $\text{Na}_2\text{O}$ が金属ナトリウムの分散をより容易にし、これによりさらにナトリウムが分散して $\text{Na}_2\text{O}$ を生成し、この過程が進行して浴中に $\text{Na}_2\text{O}$ を中心としたクリーム状の泥が生成すると推定される。

一方溶融金属が溶融塩中に分散することの難易はこの両者の界面張力の大小の問題として取扱うことができる。すなわち界面張力の大きい場合には両者の界面の面積を大きくするのに大きな仕事をしなければならないことであり、金属が微粒子となって分散すると両者の界面の面積が大きくなるからこの場合には金属の分散が少なくなる。

このように溶融金属ナトリウムの電解浴中への分散の難易を知るためには両者の間の界面張力を知ることが必要であるが、この測定は困難であるので溶融ナトリウムの表面張力のある温度で一定と考えて、測定容易な溶融塩の表面張力を測定し、溶融ナトリウムと電解浴との界面張力の大小を検討した。

さてある液体の自由表面の上に他の液滴が浮いている場合界面張力と比重の関係で液滴は種々の形をとるが、いずれもNeumannの三角形<sup>4)</sup>として知られている次の関係式が成り立つ。

$$\gamma_A \cos \theta_A + \gamma_B \cos \theta_B + \gamma_{AB} = 0 \quad \dots\dots (1)$$

A : 液滴を示す

今熔融ナトリウムと電解浴との場合、電解温度 210°C~220°Cにおいてナトリウム比重約0.9、電解浴の比重約2.1であるので、ナトリウムの約43%が浴中に浸っており、またナトリウムが浴上に平たく浮上していることから表面張力の関係は図1のようになる。

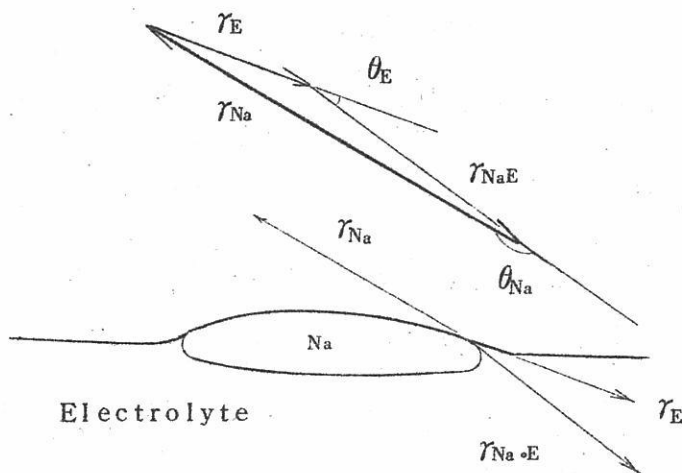


図1 表面張力と界面張力との関係

これを式1について考えると、 $\theta_A(\theta_{Na})$ は180°に近く、 $\theta_B(\theta_E)$ は0°に近いので式1は

$$\gamma_{NaE} \doteq \gamma_{Na} - \gamma_E \quad \dots\dots (2)$$

となり、 $\gamma_{Na}$ が一定の場合 $\gamma_E$ が小さいほど $\gamma_{NaE}$ が大きくなる。すなわち金属ナトリウムの表面張力(約210dyne/cm)が一定と考えれば電解浴の表面張力が小さいほどナトリウムは分散し難くなる。以上のことを基礎にNaOH-NaCN-NaI系およびこれに $Na_2CO_3$ 、 $Na_2O$ が混入した場合の表面張力を測定し、本アルカリ電解浴への金属ナトリウムの分散現象を検討した。

## 実験方法

表面張力は最大泡圧法<sup>5)</sup>により測定した。用いた装置、試料、測定方法および試料が調製方法は既に報告したとおりである。なお測定によって求められた最大泡圧から Schrödinger<sup>6)</sup>の式<sup>7)</sup>

$$\gamma = \frac{Pr}{2} \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{r}{h} - \frac{1}{6} \left( \frac{r}{h} \right)^2 \dots \right] \quad \dots\dots (3)$$

を用いて表面張力を計算した。

金属ナトリウムを電解浴に溶解させる場合は浴を400℃に保ちナトリウムが完全に溶解し、浴が透明になり完全にNa<sub>2</sub>Oが生成したと考える状態になった後測定した。

## 実験結果

各組成において得られた表面張力の値を表1に示す。これらは各融点より100℃高い温度で比較した。単塩ではNaOH, NaCN, NaIの順で小さくなる。なおNaOHの値はあまり再現性がなく、他の塩に比べ概して温度係数が小さくなっている。そしてNaOHに

表1 NaOH-NaCN-NaI系表面張力

組 成	温 度 ℃	表 面 張 力 dyne/cm	温 度 係 数 dyne/cm·℃
NaOH	420	133.6	-0.005
NaCN	670	102.6	-0.038
NaI	758	83.2	-0.040
NaOH-NaCN 共融物 (69.0:31.0mol.%)	324	128.8	-0.021
NaOH-NaI 共融物 (80.6:19.4mol.%)	325	121.7	-0.042
NaOH-NaCN-NaI 共融物 (6.90:17.6:13.4mol.%)	295	121.3	-0.048

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えるとますますその再現性が悪くなり、時には温度係数が正になることさえある。このようにNaOHの不安定性、温度係数が小さいことは不純物として含まれているNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の影響と考えられる。またこの影響はNaCNにもあると考えられる。

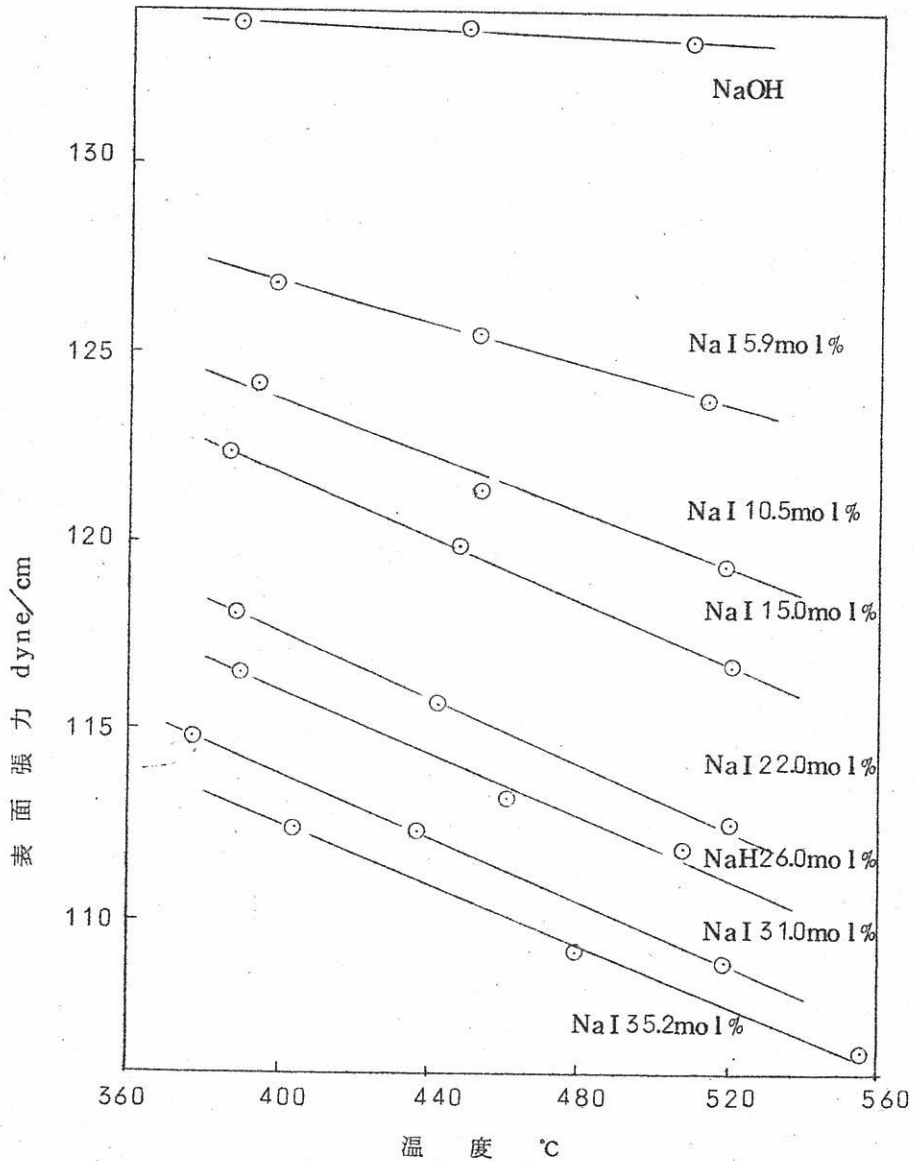


図2 a NaOH-NaI系表面張力 (表面張力と温度との関係)

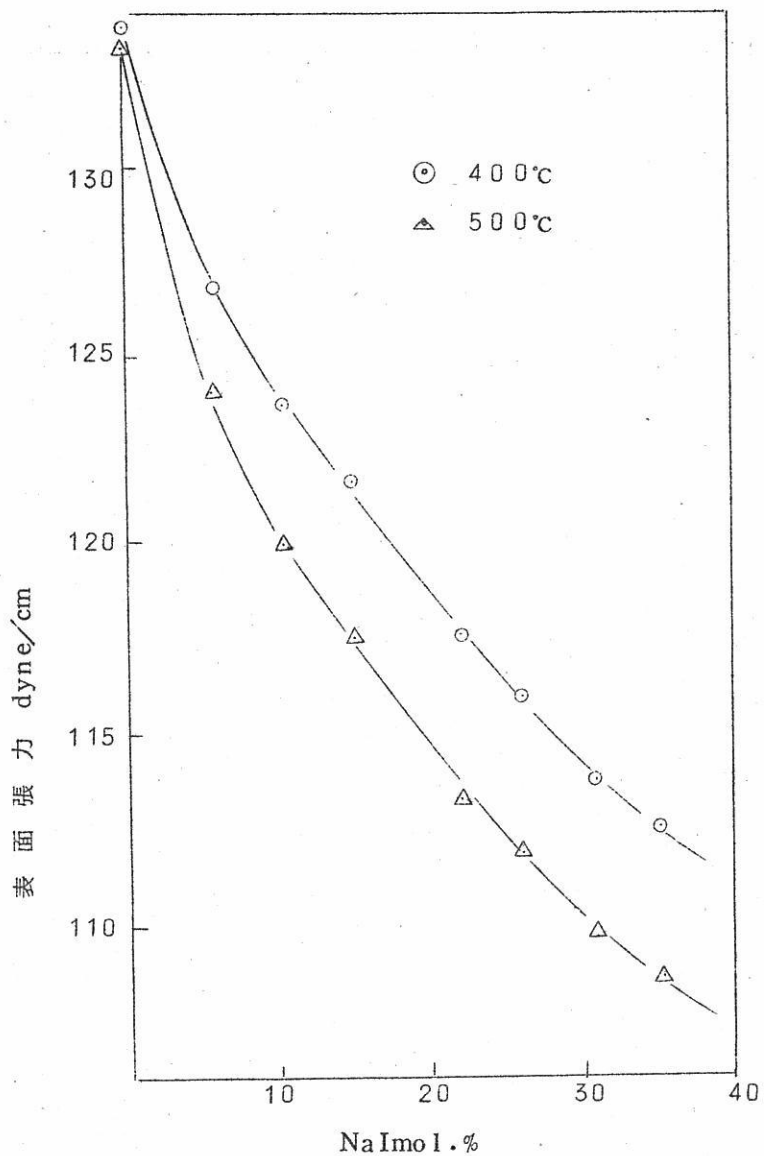
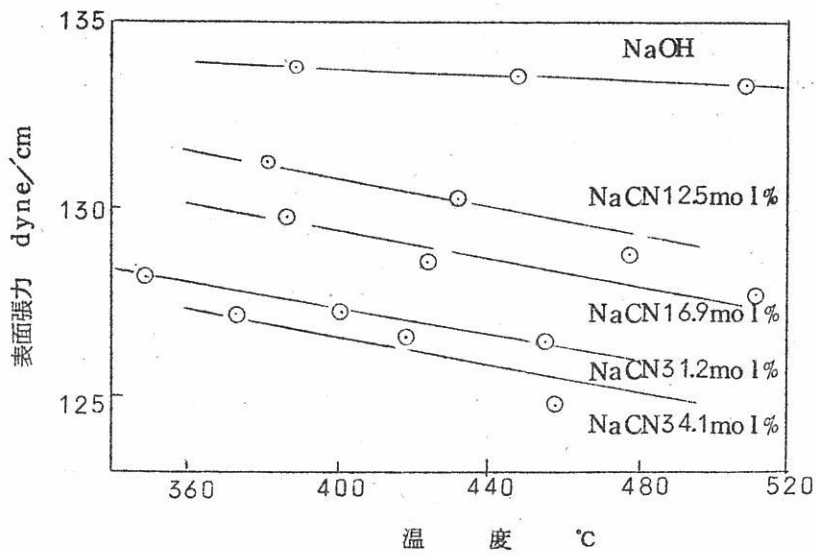


図2b NaOH-NaI系表面張力（表面張力と組成との関係）

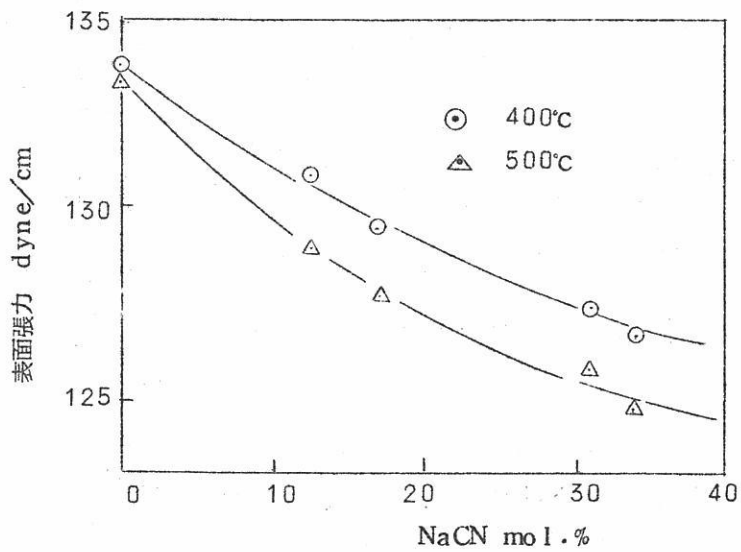
二成分系，三成分系については単塩の結果から考えられる妥当な値であり，とくにNaIの増加により急激に小さな値になっている。

NaOH-NaI系表面張力を図2に，NaOH-NaCN系表面張力を図3に示す。NaIを





a 表面張力と温度との関係



b 表面張力と組成との関係

図3 NaOH-NaCN系表面張力

含む系では温度係数がほぼ同じ値をとり、組成変化との関係では理想状態からはずれているが、測定範囲内では一定の組成において特別な値をとることはない。NaCNを含む系では先に述べたように不純物として含まれている $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の影響により再現性が悪く、かなりばらつきがあるが、NaIを含む系とはほぼ同じ傾向を示し、その組成による減少量はNaI系に比べ小さくなっている。

400°Cにおける三成分系の表面張力を図4に示す。共融点を基準にして考えると、単塩および二成分系の結果から推定できるようにNaOHの増加により表面張力の値は大きくなり、NaIの増加により小さな値になる。そしてNaCNの増加によってわずかに減少している。

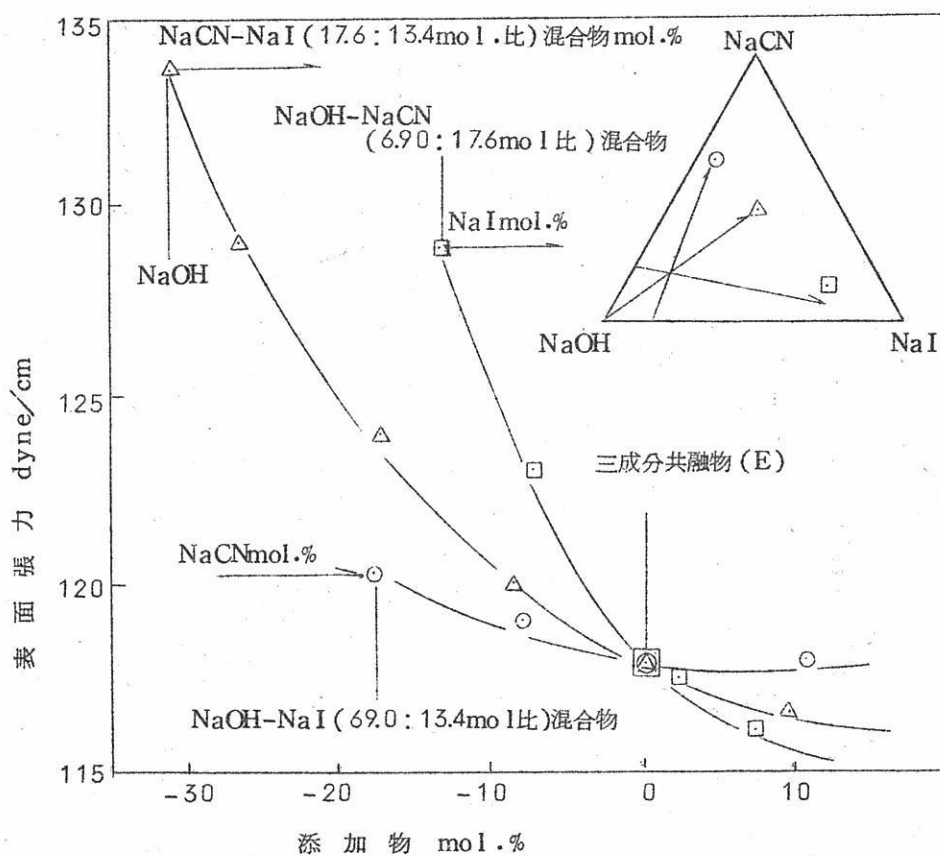


図4 NaOH-NaCN-NaI系表面張力(400°C)

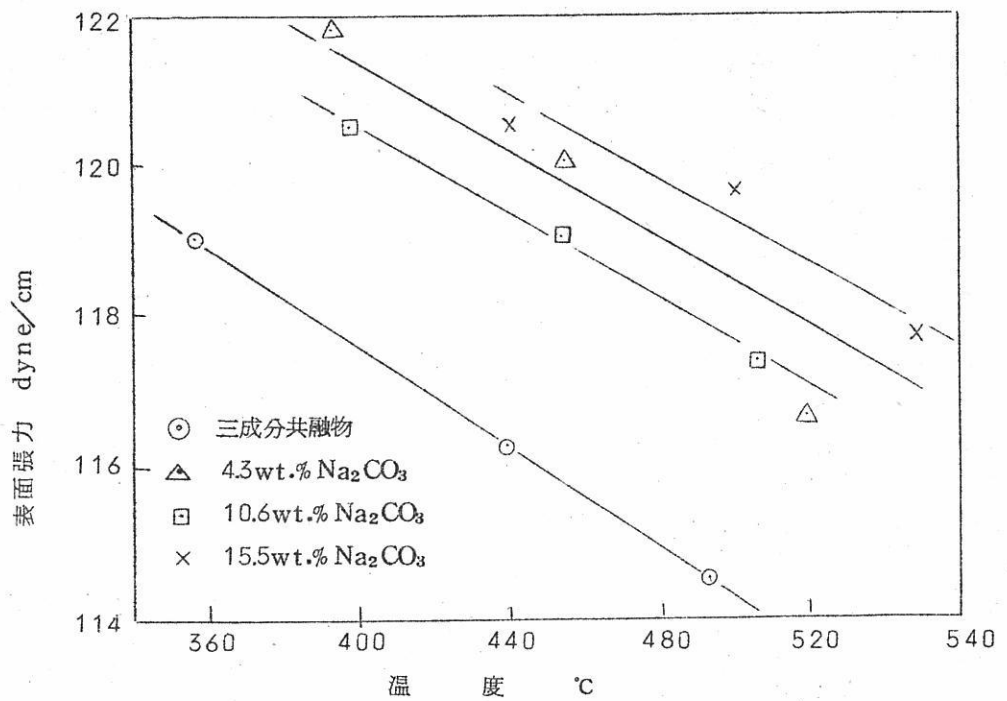


図5 三成分共融物の表面張力におよぼす $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の影響

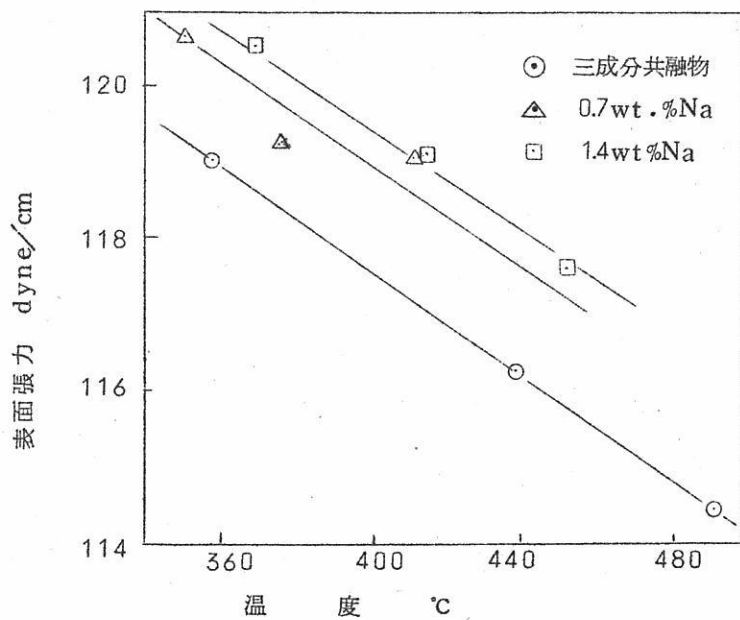


図6 三成分共融物の表面張力におよぼす $\text{Na}(\text{Na}_2\text{O})$ の影響

さて三成分共融物に不純物として $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を加えると図5のようになり、かなりばらつき再現性も悪いが、少なくとも4wt.%以上含まれた場合表面張力は不純物を含まない場合より3dyne/cm以上値が大きくなる。またナトリウムの場合は図6のとおりで、傾向としては $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と同様で、1wt.%前後で約1.5dyne/cmほど大きくなる。なお後に述べるがこれ以上ナトリウムを加えると金属状態は消失するが、電解浴に完全に溶解しないのでこれ以上加えた場合については測定できなかった。

## 考 察

以上の実験結果から主に電解浴中におけるナトリウムの分散現象を検討すると、まず不純物を含まない系においてはNaOHが少ないほど、すなわちNaCN, NaI とくにNaIが多いほど表面張力が小さくなり式(1)よりナトリウムは分散し難くなる。しかし共融物組成よりNaIを多くすると融点が高くなるので<sup>8)</sup>電解温度を高くしなければならず、電解浴とナトリウムの反応性が増しかえって反応(3)<sup>3)</sup>が起りやすくなり電流効率を下げることになるので、融点を高くせず、表面張力を下げる第4の物質を見出すことが重要である。

一方三成分共融物に不純物として $\text{Na}_2\text{CO}_3$ や $\text{Na}_2\text{O}$ を加えた場合表面張力が若干大きくなり、ナトリウムの分散をより容易にすると考えられるが、ナトリウムの分散を容易にするのは電解浴の表面張力の増大だけでなく、他にも大きな原因があると考えられる。すなわち表面張力を測定した不純物含量で $300^\circ\text{C}$ 以下ではかなり浴中に不溶性のものが観察された。とくに $\text{Na}_2\text{O}$ についてはほとんど溶解しない。これらの観察から、第1にこれら不溶性のものがナトリウムに吸着して吸着エネルギーを放出すると考えるならばそのエネルギー分だけナトリウムと浴との界面張力を下げナトリウムの分散を促進する。<sup>9)</sup>第2に不溶性物質が存在すると電解浴の見かけの粘度が大きくなるので生成したナトリウムが浮上し難くなり浴中に分散した状態になる。

ナトリウムの分散およびクリーム状泥の生成の過程を考えると、まず第1に電解浴と気相中の $\text{O}_2$ や $\text{CO}_2$ と反応して $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を生じ、これが浴の表面張力を大きくしてナトリウムの分散をかなり容易にする。そしてナトリウムが浴中へ分散していくことにより $\text{Na}_2\text{O}$ が生成し、これがナトリウムに吸着してますますナトリウムの分散を容易にするとともに浴の見かけの粘度も大きくなりナトリウムの浮上を困難にする。このように生成したナト

リウムが直ちに浴上に浮上せず、電解浴中に微粒子となって分散停滞することにより浴との反応が進み、浴に不溶性の $\text{Na}_2\text{O}$ が蓄積し、これが浴と混合しクリーム状泥となると考えられる。そしてこの過程で律速的役割をはたしているのは $\text{Na}_2\text{O}$ の生成によるナトリウムと浴との界面張力の低下および浴の粘度の上昇にあると考えられる。これは電解を水素雰囲気のみで行うと短時間でクリーム状泥が生成するが、生成した $\text{Na}_2\text{O}$ を還元するため水素を浴中に吹込みながら電解するとほとんど泥は生成せず、電解後の浴にはほとんどナトリウムも分散していないこと<sup>1)</sup>からうらうら<sup>1)</sup>ずけることができる。

## 結 言

アルカリ電解浴の表面張力を測定し、ナトリウムの分散現象を検討した結果をまとめるとつぎのとおりである。

1. 単塩の表面張力は $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NaI}$ の順で小さくなる。
2.  $\text{NaOH}$ - $\text{NaCN}$ 系および $\text{NaOH}$ - $\text{NaI}$ 系では $\text{NaOH}$ の減少とともに漸次小さな値となり、一定の組成における特異な変化はみられなかった。
3. 三成分系共融点附近の組成の表面張力は約 $118\text{dyne/cm}$ . ( $400^\circ\text{C}$ )で、 $\text{NaCN}$ 成分の増加によりわずかに、 $\text{NaI}$ 成分の増加により急激に小さくなる。
4. 三成分共融物に不純物 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ が混入した場合これらが溶解する温度範囲ではわずかに表面張力が大きくなる。
5. ナトリウムと電解浴との表面張力の差が小さいほど両者の界面張力が小さくなり、浴へのナトリウムの分散は容易になる。
6. ナトリウムの電解浴への分散の律速的役割をはたしているのは $\text{Na}_2\text{O}$ の生成によるナトリウムと浴との界面張力の低下および浴の粘度の上昇にあると考えられる。

(昭和40年4月13日受理)

文 献

- 1) 吉沢四郎, 渡辺信淳, 守本月郎, 三浦正道, 山田易宏, 溶融塩 6(2), 323(1963)
- 2) C.N.R.Rao, A.G.Turner, Chem. Ind., 1436(1958)
- 3) 岡田辰三, 渡辺信淳, 表雄一, 吉川真平, 工化誌, 60, 677(1957)
- 4) N.K.Adam, Physics & Chemistry of Surfaces; 1930, 206.
- 5) F.M. Jaeger, Z. anorg. Chem., 101, 1(1917)
- 6) E. Schrödinger, Ann. Physik, 46, 413(1915)
- 7) 渡辺信淳, 大原洋治, 新井美代治, 溶融塩, 7(2), 359(1964)
- 8) 吉沢四郎, 渡辺信淳, 大原洋治, 電化協会第31回大会で発表
- 9) 向坊隆, 松野武雄, 電化, 17, 127(昭24)



## 溶融塩の粘性に関する研究 (第3報)

京大工 西原 清廉, 松村 嘉高  
吉田 興一

### 1. 緒 言

混合溶融塩の粘性に関しては, J. Kendahl<sup>1)</sup>, J. Frenkel<sup>2)</sup>, B. F. Markov<sup>3)</sup>を初め多くの人々<sup>4)5)</sup>により研究されている。混合溶融塩の粘度と組成との関係は, 組成の一次関数ではなく粘度と組成との関係曲線はその組成により極大又は極小値を持つことが測定結果から知られている。J. kendahl<sup>1)</sup>はA, B 2つの塩の混合溶融塩の粘性の活性化エネルギー<sup>6)</sup>はA, Bそれぞれの単純塩の粘性の活性化エネルギーとそれらのモル分率との積の和として, 混合溶融塩の粘度 $\eta$ と組成との関係式(1式)を得ている。

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_A + x_2 \ln \eta_B \quad (1)$$

$\eta$  : 混合塩の粘度,

$\eta_A$  : A塩の粘度,  $x_1, x_2$  ; A, Bのモル

$\eta_B$  : B塩の粘度, 分率

その後, 種々の混合溶融塩の粘度について測定した結果は(1式)の計算値からズレているものが多く, 混合溶融塩の粘度については種々不明な点が多い。

本報においては溶融塩電解浴の基礎浴として用いられているKCl-LiCl系およびKCl-NaCl系の各組成の浴について, 各温度における粘度を測定すると共に混合浴の粘性の活性化エネルギーを算出しこれを解析することにより浴組成と粘度との関係について検討することとした。

## 2. 測定方法

粘度の測定方法としては第1報で報告した直径30mm, 厚さ2mmの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 $\theta_1$ を $90^\circ$ , 最終角 $\theta_n$ を $10^\circ$ として, この間の振動数 $n$ を測定して(2)式により粘度 $\eta$ を算出した。

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

$\rho$ : 浴の密度,  $n$ : 振動数

$\eta$ : 浴の粘度,

## 3. 粘性の活性化エネルギーの算出

静止している融体に単位体積当り $f$ なる外力が加わって融体が流動する場合, 或る層の他層に対する速度差を $\Delta u$ とすれば融体の粘度 $\eta$ は(3)式に示す様に定義されている。

$$\eta = \frac{f\lambda_1}{\Delta u} \quad (3)$$

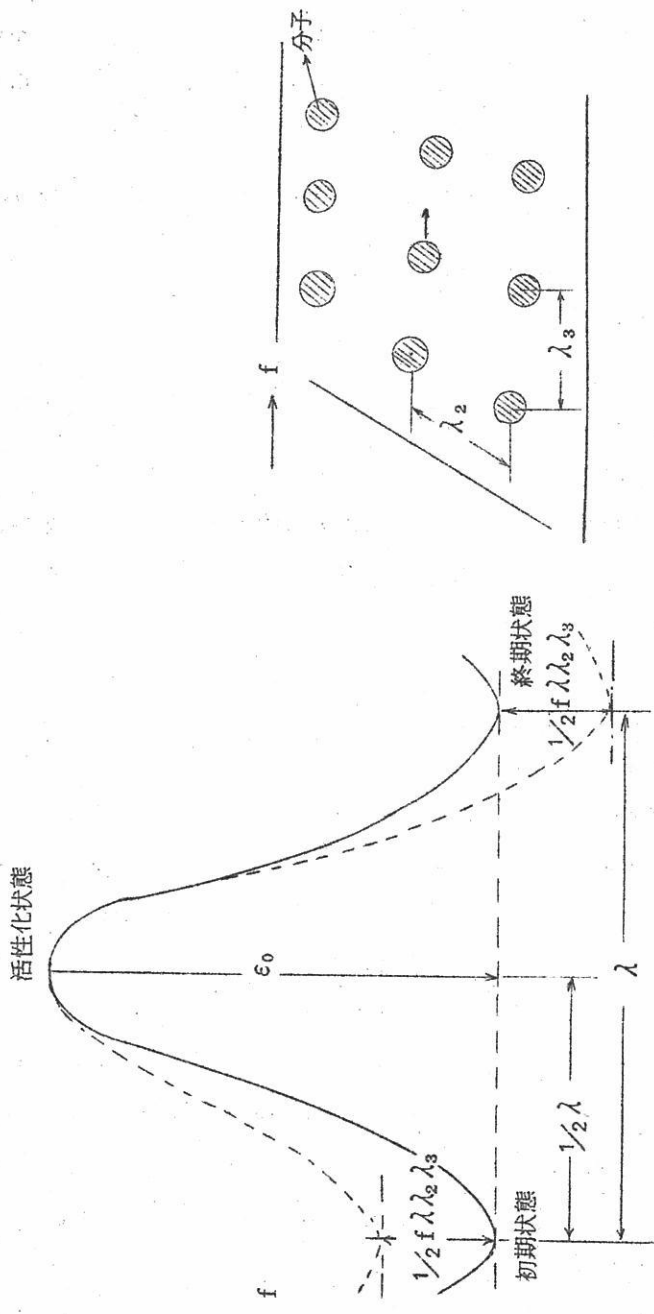
$\eta$ : 粘度,  $\lambda_1$ : 層間の距離

$\Delta u$ : 速度差

今融体の流れは, ある層中の1分子が現在占めている平衡位置から次の平衡位置へ移動することにより行なわれる。ある分子が1つの平衡位置から次の平衡位置へ移動するためには, その中間に存在するエネルギー障壁を越えねばならない。この1つの分子の移動前後の平衡位置間の距離を入とする。第1図に示す $\lambda_3$ は移動方向の隣接分子間の距離,  $\lambda_2$ は移動方向と直角の方向における隣接分子間の平均距離である。

今エネルギー障壁の形は移動の方向について対称であり, 平衡位置から活性化状態, すなわち障壁の頂上迄の距離を $1/2$ 入とすると, 分子が平衡状態(初期状態)から活性化状態に達する迄には $1/2 f\lambda\lambda_2\lambda_3$ だけエネルギーを受けることとなり, 外力 $f$ のためエネルギー障壁の高さは融体の流れの方向に対しては $1/2 f\lambda\lambda_2\lambda_3$ だけ減少し, 外力と反対方向に対しては $1/2 f\lambda\lambda_2\lambda_3$ だけ増加したことになる。

$\epsilon_0$ を $0^\circ\text{K}$ における活性化エネルギーすなわちエネルギー障壁の高さとすると, 融体に外力が働いていない場合, 分子が1秒間にこの障壁を越えて通過する数, 比速度 $\kappa_0$ は(4)式



$\lambda_3$  : 外力の方向における分子間距離  
 $\lambda_2$  : 外力と直角方向における分子間距離  
 $\lambda_1$  : 層間の距離

—— 外力の無い場合  
 - - - 外力が作用する場合

第1図 粘性流動におけるエネルギー障壁及び分子間の距離

で示される。

$$\kappa_0 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (4)$$

$F^\ddagger$  ; 活性化状態における単位体積当りの分配函数

$F$  ; 初期状態における単位体積当りの分配函数

$k$  ; ボルツマン常数

$h$  ; プランクの常数

外力  $f$  が作用する場合にはその障壁の高さは進行方向に対して  $1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3$  だけ減少し、外力と反対方向に対しては  $1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3$  だけ増加するから進行方向の比速度  $k_f$  は(5)式で、反対方向における比速度  $k_b$  は(6)式で示される。

$$k_f = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F} e^{-(\epsilon_0 - 1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3)/kT} \quad (5)$$

$$= k_0 e^{(1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3/kT)}$$

$$k_b = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F} e^{-(\epsilon_0 + 1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3)/kT} \quad (6)$$

$$= k_0 e^{(-1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3/kT)}$$

(5), (6)式より

$$\begin{aligned} \Delta u &= (k_f - k_b) \lambda \\ &= \lambda k_0 \left( e^{(1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3/kT)} - e^{(-1/2 f \lambda \lambda_2 \lambda_3/kT)} \right) \\ &= 2 \lambda k_0 \sinh(f \lambda \lambda_2 \lambda_3 / 2kT) \end{aligned} \quad (7)$$

(7)式の  $\Delta u$  を(3)式に代入すると(8)式が得られる。

$$\eta = \frac{\lambda_1 f}{2 \lambda k_0 \sinh(f \lambda \lambda_2 \lambda_3 / 2kT)} \quad (8)$$

一般の粘性流動においては  $f$  は比較的小さく  $2kT \gg f \lambda \lambda_2 \lambda_3$  である。

したがって(8)式は

$$\eta = \frac{\lambda_1 h T}{\lambda_2 \lambda_3 \lambda^2 k_0} = \frac{\lambda_1 h}{\lambda_2 \lambda_3 \lambda^2} \cdot \frac{F}{F^\ddagger} e^{\epsilon_0/kT} \quad (9)$$

$\lambda$  と  $\lambda_2$  は略等しく,  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  は溶液状態において 1 分子の占める体積に近似的に等しいと考えられる。したがって  $V$  を分子容とすると (9) 式より (10) 式が導かれる。

$$\eta = \frac{hN}{V} \cdot \frac{F}{F^\ddagger} e^{E/RT} \quad (10)$$

$N$ : Avogadro 数 ( $\epsilon_0 N = E$ )

$K^\ddagger$  を初期状態にある分子と, 活性化状態にある分子との間の平衡恒数とすると

$$K^\ddagger = \frac{F^\ddagger}{F} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (11)$$

又熱力学的関係より

$$K^\ddagger = e^{-\Delta F^\ddagger/RT} \quad (12)$$

(11) 式と (12) 式との関係より (10) 式は (13) 式で表わされる。

$$\eta = \frac{hN}{V} \cdot e^{\Delta F^\ddagger/RT} = \left( \frac{hN}{V} \cdot e^{-\Delta S^\ddagger/R} \right) e^{\Delta H^\ddagger/RT} \quad (13)$$

Eyring<sup>6)</sup> は (13) 式において液体の分子容  $V$  は温度により余り変化せず, かつ  $\Delta S^\ddagger$  も一定であると見なすことにより (13) 式より (14) 式を得ている。

$$\eta = A e^{E_{vis}/RT} \quad (14)$$

(14) 式の両辺の対数を取り

$$\ln \eta = \frac{E_{vis}}{RT} + \ln A \quad (15)$$

(15) 式の関係により,  $\ln \eta - 1/T$  図を作製し, 得られた直線の勾配より粘性の活性化エネルギーが算出される。しかしながら熔融塩においては取扱う温度は高くかつ広範囲であるため分子容  $V$  は若干変化する。(13) 式の両辺を密度  $\rho$  で割ると (16) 式が得られる。

$$\eta/\rho = \left( \frac{hN}{M} \cdot e^{-\Delta S^\ddagger/R} \right) \cdot e^{\Delta H^\ddagger/RT} \quad (16)$$

$$\ln(\eta/\rho) = \ln \left( \frac{hN}{M} \cdot e^{-\Delta S^\ddagger/R} \right) + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (17)$$

(16) 式における  $hN/M$  は一定であるから, 本研究においては, (16) 式の対数を取った (17) 式の関係により  $\ln \eta/\rho - 1/T$  図を作製し得られる直線の勾配より活性化エネルギーを算出することとした。

### 3. 測定結果

#### j) KCl-LiCl系

KCl-LiCl系の各組成の浴について650~850°Cの各温度において振動数 $n$ を測定し、その結果を用いて(2)式により粘度 $\eta$ を算出した結果の1例及び、 $\ln\eta/\rho$ を算出し、 $\ln\eta/\rho - 1/T$ 図を作製して得られた直線の勾配より粘性の活性化エネルギーを算出した結果を第1表に示す。

第1表 KCl-LiCl系の粘度および活性化エネルギー

組 (mol %)	成 温 (°C)	度 粘 (c. poise)	度 活性化エネルギー (kcal/mol)
100%KCl	835	1.21	5.55
	790	1.37	
80%KCl- 20%LiCl	850	1.16	3.75
	810	1.24	
	790	1.28	
60%KCl- 40%LiCl	850	1.15	2.88
	810	1.23	
	790	1.27	
41%KCl- 59%LiCl	830	1.15	3.09
	810	1.19	
	790	1.23	
30%KCl- 70%LiCl	810	1.15	3.16
	790	1.19	
	690	1.44	
100%LiCl	810	1.17	3.50
	790	1.21	
	742	1.30	



KCl-LiCl系の粘度は同一温度において、KClにLiClが添加されるにしたがって減少し、共晶組成で最小となりその後さらにLiClが添加されるにしたがって粘度は僅かに増大する。粘性の活性化エネルギーの値は、モル加成性による計算値に比し負に偏している。

ii) KCl-NaCl系

KCl-NaCl系の各組成の浴について650~900°Cの各温度において振動数 $n$ を測定し、その結果を用いて第(2)式により粘度を算出した結果を第2表に示す。又この結果を用い $\ln \eta/\rho$ を算出して $\ln \eta/\rho - 1/T$ 図を作製しその直線の勾配より粘性の活性化エネルギーを算出した結果をも同表に併記する。

第2表 KCl-NaCl系の粘度および活性化エネルギー

組 成 (mol %)	温 度 (°C)	粘 度 (c. poise)	活性化エネルギー (kcal/mol)
100%KCl	835	1.21	5.55
	790	1.37	
79%KCl 21%NaCl	791	1.032	8.88
	766	1.127	
	727	1.396	
49%KCl 51%NaCl	787	1.028	8.57
	760	1.123	
	719	1.389	
35%KCl 65%NaCl	786	1.024	8.06
	762	1.120	
	720	1.383	
27%KCl 73%NaCl	786	1.012	8.26
	764	1.109	
100%NaCl	845	1.022	13.25
	829	1.121	

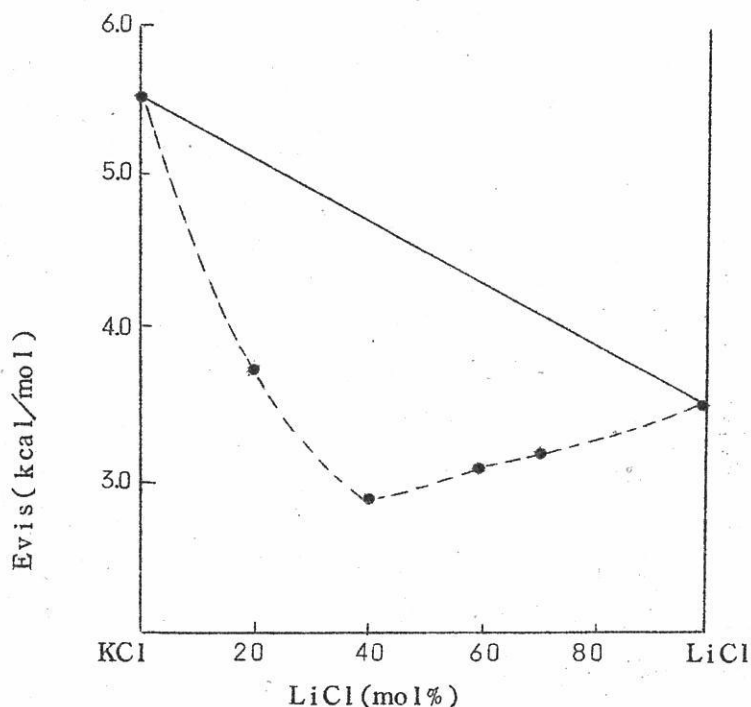
KCl-NaCl系においては浴中のNaCl含有量が増加するにしたがって浴の粘度は減少し、NaCl含有量が60mol%附近の組成において粘度は最少となりさらに浴中のNaCl含有量が増加されるにしたがって粘度は増大する。

KCl-NaCl浴の活性化エネルギーは、浴の粘度と同様な傾向を示し、NaCl含有量40~60mol%の領域において最小となり、更に浴中のNaCl含有量が増加すると共に増大する。

KCl-NaCl浴の粘性の活性化エネルギーは、NaCl含有量40mol%迄はモル加成性により算出される値よりも正に偏し、さらにNaCl含有量が増大されると負に偏する。

#### 4. 考 察

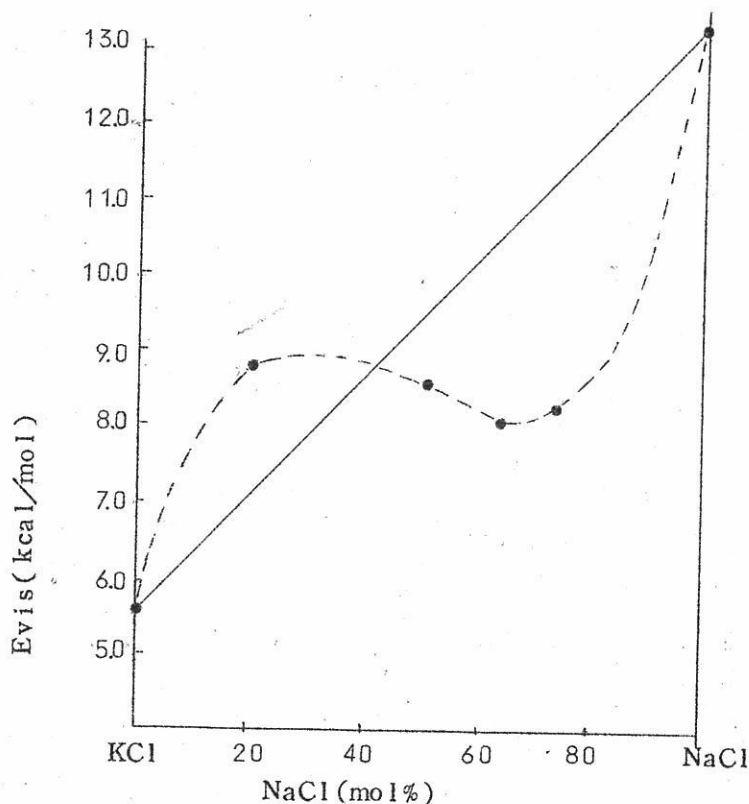
混合熔融塩の粘性の活性化エネルギーを、夫々の単純塩の活性化エネルギーと、それぞれの単純塩のモル分率との積の和で表わす Kendahlの算出式においては、それぞれの



第2図 KCl-LiCl浴の活性化エネルギー

単純塩の分子は互いに相手の分子に対して作用しないと云う仮定にたっている。KCl-LiCl浴およびKCl-NaCl浴の粘性の活性化エネルギーは何れの場合も上述の加成性により算出される値よりも負の値に偏しKCl-LiCl浴においてはKCl含有量50mol%近傍において、KCl-NaCl浴においてはKCl含有量40mol%近傍において活性化エネルギーの値は最小となっている。実測された活性化エネルギーがモル加成性により算出される値に対し偏りを持つことの原因として、異種分子が隣接して存在することによる影響を考える。(異種分子が隣接して存在する場合には分子間距離が異なり、その結果、分子が初期状態から活性化状態に達する迄に受けるエネルギーの値も変化してくる)。

今A-B2元系において、移動する分子ならびに分子の進行方向と直角の方向における分子との配列の仕方について考えると第4図に示す様な種々の出会いが考えられる。<sup>7)</sup>



第3図 KCl-NaCl系の活性化エネルギー

分子の出会い	A	A A B	B A B	B
	A	B A A	A B B	B
	A	A B A	B B A	B
出会いの確率	$x_1^3$	$3x_1^2 x_2$	$3x_1 x_2^2$	$x_2^3$
活性化エネルギー	$E_A$	$E_{A.} = \frac{E_{ABA} + 2E_{A^2B}}{3}$	$E_{B.} = \frac{E_{BAB} + 2E_{AB^2}}{3}, E_B$	

第4図 A-B 2元系における分子の出会いとその確率

混合浴の活性化エネルギー  $E_m$  は、それぞれの分子の出会いにおける各活性化エネルギーとその確率との積の和とすると、(18)式が得られる。

$$E_m = x_1^3 E_A + 3x_1^2 x_2 E_{A.} + 3x_1 x_2^2 E_{B.} + x_2^3 E_B \quad (18)$$

$E_m$  : 混合浴の活性化エネルギー

$E_A$  : A塩の活性化エネルギー

$E_B$  : B塩の活性化エネルギー

$x_1, x_2$  ; A, Bそれぞれのモル分率

KCl-LiCl浴, KCl-NaCl浴について(18)式にもとづいて、各組成の浴の活性化エネルギーを計算した結果と実測値とを比較した結果を第3表並びに第4表に示す。

第3表 KCl-LiCl浴の粘性の活性化エネルギーの比較

組成 (mol%)	モル加成粘性 による計算 (kcal/mol)	17)式による 計算 (kcal/mol)	実 験 値 (kcal/mol)
100%KCl	5.55	5.55	5.55
80%KCl-20%LiCl	5.15	3.75	3.75
60%KCl-40%LiCl	4.75	2.98	2.88
41%KCl-59%LiCl	4.32	3.03	3.09
30%KCl-70%LiCl	4.08	3.16	3.16
100%LiCl	3.50	3.50	3.50

第4表 KCl-NaCl浴の粘性の活性化エネルギー

組 成 (mol%)	モル加 成 性 による計算 (kcal/mol)	17) 式 に よる計算 (kcal/mol)	実 験 値 (kcal/mol)
100%KCl	5.55	5.55	5.55
70%KCl-21%NaCl	7.08	8.88	8.88
49%KCl-51%NaCl	9.50	8.48	8.57
35%KCl-65%NaCl	10.53	8.08	8.06
27%KCl-73%NaCl	11.20	8.26	8.26
100%NaCl	13.25	13.25	13.25

KCl-LiCl浴およびKCl-NaCl浴においては、混合浴の粘性の活性化エネルギーは、モル加成性による値からはズレている。この原因としては、異種分子の影響（これを分子間の相互作用と仮称する）によるものと考えられる。

第3表および第4表に示す如く、分子間の相互作用については、移動する分子に対し、進行方向と直角の方向において相隣る2個の分子による相互作用を考慮することにより、即ちA-B2元系において、3個の分子の組合せの種類およびその組合せが出現する確率により、混合浴の各組成における粘性の活性化エネルギーを算出できる。

## 5. 総 括

KCl-LiCl系およびKCl-NaCl系の各組成の混合浴の粘度を測定し、粘性の活性化エネルギーを算出した。

混合浴の活性化エネルギーはKCl-LiCl浴ではモル加成性に対し一様に負に偏している。KCl-NaCl浴では浴中のNaCl含有量40mol%迄は正に偏し、更にNaClの含有量が増加すると、モル加成性による値に対し負に偏する。

混合浴においては1つの分子が移動する場合、その進行方向あるいは進行方向と直角の方向において隣接する分子として、同種の分子の場合と異種の分子の場合とがあり、混合

浴の活性化エネルギーは同種分子間の相互作用に基づく活性化エネルギーに異種イオン間の相互作用に基づく活性化エネルギーが加算されるために、モル加成性の値に対し偏りを生ずると考えられる。

上述の2元系(A-B2元系)においては、3分子の相互作用を考慮し、それぞれの組合せ(すなわちA分子3個、A分子2個とB分子1個、A分子1個とB分子2個、B分子のみ3個)における活性化エネルギーとその組合せが出現する確率との積の和により、混合浴の活性化エネルギーを算出することができる。

$$E_m = x_1^3 E_A + 3x_1^2 x_2 E_{A\cdot} + 3x_1 x_2^2 E_{B\cdot} + x_2^3 E_B \quad (18)$$

$E_m$  : 混合浴の活性化エネルギー

$E_A$  : A塩の活性化エネルギー

$E_B$  : B塩の活性化エネルギー

$E_{A\cdot}$  : A分子2個とB分子1個の相互作用による活性化エネルギー

$E_{B\cdot}$  : B分子2個とA分子1個の相互作用による活性化エネルギー

$x_1, x_2$  : A, Bのモル分率

(昭和40年4月27日受理)

#### 文 献

- 1) J.Kendahl; Medd.Ventenskapsakad.Nobelinst.,  
2, 25, 1(1933)
- 2) J.Frenkel; "Kinetic Theory of Liquids,"  
oxford univ.Press.London 1946
- 3) B.F.Markov; "Electrochemistry of Fused Salts"  
Thesigma Press, Publishers.1961
- 4) R.C.Reid; "The Properties of Gases and Liquids"  
McGraw-Hill, 1958



5) H.Eyring; "The Theory of Rate Processes"

McGraw-Hill 1941

6) 同 上

7) R.A.McAllister; A.I.Ch.E. Journal 6(1960)427

# 熔融珪酸鉛の諸性質に及ぼす 添加金属酸化物の影響について

— 密度, 表面張力, 粘度, 電気伝導度 —

九州大学工学部 伊 藤 尚  
" 柳ヶ瀬 勉  
" 杉之原 幸 夫

## 1. 結 論

熔融珪酸塩の物理的性質は冶金学上多くの理由で重要であり、これ等の値を知ることに  
より熔融鋳造に関する問題点解決のための良い手引きであると期待出来る。

筆者等は以前に pbO-SiO<sub>2</sub> 二元系の物理的、化学的諸性質に関する研究<sup>(1)</sup>を行って来たが、  
同様な実験方法で、44.4mol%SiO<sub>2</sub> および 50.0mol%SiO<sub>2</sub> の珪酸鉛に第3成分とし  
て、各種金属酸化物を同一mol量添加した珪酸鉛の物理的諸性質を測定し、添加金属酸  
化物の陽イオンの原子価別にそのイオン半径または陽イオン-酸素引力に対して整理し、  
陽イオンの結合状態または珪酸陰イオンの大きさの観点より考察した。

## 2. 試 料

pbO 0.6mole, SiO<sub>2</sub> 0.48mole, pbO-SiO<sub>2</sub> 二元系の組成として SiO<sub>2</sub> 44.4  
mole% の珪酸鉛に第3成分として第1表に示した金属の酸化物を  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{50}$ ,  $\frac{1}{30}$ ,  
 $\frac{1}{20}$  mole (0.9, 1.8, 2.9, 4.4mol%) または  $\frac{1}{80}$ ,  $\frac{1}{40}$ ,  $\frac{1}{20}$  mole (1.1, 2.2, 4.4  
mol%) 添加して約 1000°C で5時間白金ルツボで熔融、攪拌し水中に流出したものを  
用いた。なお酸化物として不安定なもの、または入手出来なかったものは炭酸塩として加  
えた。さらに参考のために pbO·SiO<sub>2</sub> 化合物 (SiO<sub>2</sub> 50.0mol%) に同じ各酸化物を  
 $\frac{1}{20}$  mole (4.7mol%) 添加した試料についても測定した。

Table 1. Samples used as adding oxides.

Valency	Metallic ion of added oxide						
1	Li	Na	K	Rb	Cs		
2	Be	Mg	Ca Zn	Sr Cd	Ra	Ni	Pb
3	B	Al				Fe Bi	
4		Si	Ge Ti	Sn Zr			

### 3. 密度に関する測定

構造と直接的な関係がある密度を測定することは、加えられた酸化物が珪酸塩や鉍滓の構造にあたる影響を知るためには不可欠なものであり、また冶金学上においても鉍滓と金属の分離等実際操業面に関しても極めて重要である。

#### 3.1 測定装置

密度の測定法には種々あるが本実験では白金球を白金ルツボ中の試料につけた時の重量減少によって測定を行った。第5図の表面張力の測定装置を用い自動天秤の左腕にある白金板の換りに容積約0.45  $cm^3$ の白金球を直径0.3  $mm$ の白金線でつるし、炉を白金球の下端が試料の表面に接するまで上昇させる。さらに温度1,000°Cにおいて白金球およびその吊線の一部が完全に試料中に浸るように正確に17  $mm$ だけ持ち上げ白金球が受ける浮力を自動天秤によって測定し

$$W/V = \rho'$$

で密度を算出した。なお下式により白金線が試料より受ける表面張力を補正した。

$$\rho = \rho' + 2\pi r \gamma / gV$$

ただし  $\rho$  - 真の密度,  $\rho'$  - 補正前の密度,  $r$  - 白金線の半径,  $\gamma$  - 表面張力,  $W$  - 白金球が受ける浮力,  $V$  - 白金球の体積,  $g$  - 重力の加速度。なお白金球の体積は白金の体膨張係数 ( $3.059 \times 10^{-5} \text{ } cm^3 / ^\circ C$ ) を用い各温度で補正したものをを用いた。

### 3.2 測定結果

第1図には $\text{SiO}_2$  44.4mol%珪酸鉛に各種酸化物を4.4mol% 加えた場合の温度と密度の関係を、第2図には1,000°Cにおける各酸化物の重量%と比容との関係を示した。温度が上昇すれば一般の物質と同様に直線的に密度は減少し、比容は加えられた酸化物の量の範囲では大体重量%との間に直線関係があることが見られる。

珪酸鉛に各種酸化物を加えた場合密度に如何に影響するかを調べるには各酸化物の熔融状同温度における密度との関係を考えるべきであるが、全部にわたってそのような状態における酸化物の密度を知ることは困難である。しかし分子量の大きいものは大体において

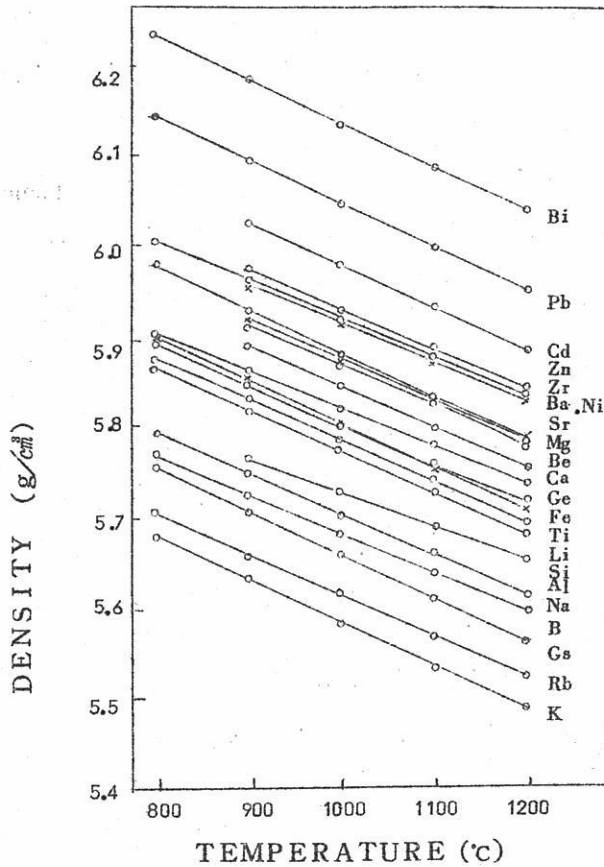


Fig.1 The variation of the density versus the temperature for lead silicate (44.4mol%  $\text{SiO}_2$ ) with 4.4mol% of oxide added.

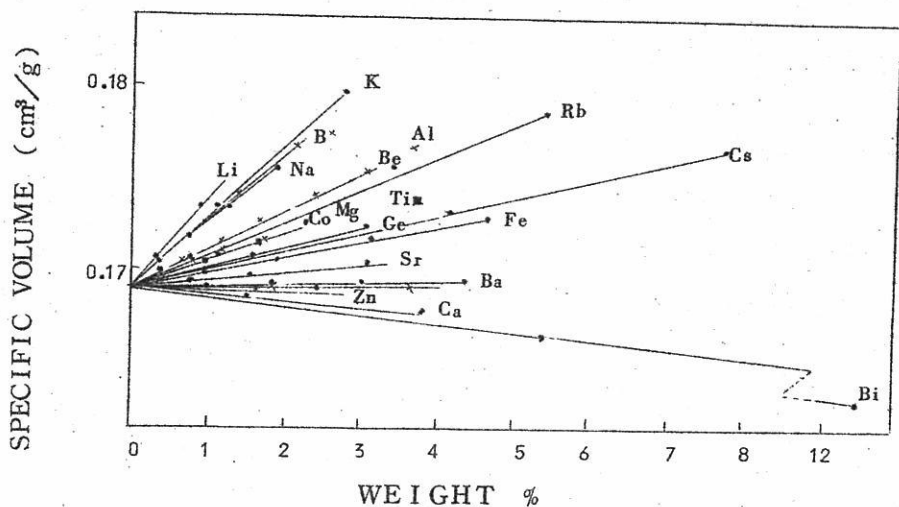


Fig.2 The variation of the specific volume due to the addition of oxide at 1000 C as a function of weight %.

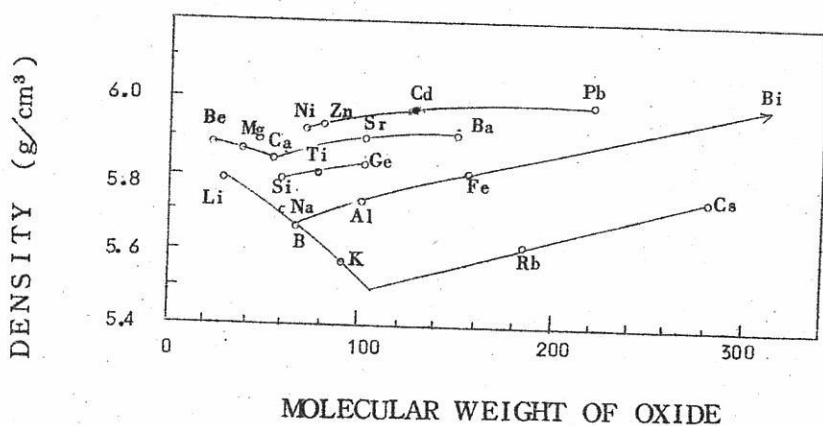


Fig.3 The relation between the density and the molecular weight at 1000°C

密度も大きいことを考え便宜上各酸化物の分子量と  $\text{SiO}_2$  44.4mol% 珪酸鉛におのおの 4.4 mol% 加えた時の  $1,000^\circ\text{C}$  における密度との関係を図示すると第3図のようになった。その結果、同一原子価のものは大体において分子量大なる酸化物を加えたもの程珪酸鉛の密度は大となっているが、1価のアルカリ金属ではKまで、2価のアルカリ土金属ではCaまでかえって密度は小になり、それからまた増加する現象が見られた。

以上の結果で見られる様に密度、比容と加えた酸化物とは族または原子価別に何らかの関係があると思われる。そこで密度の測定結果より  $1,000^\circ\text{C}$  における各珪酸鉛の分子容を計算し、添加された酸化物の陽イオン半径 (Goldschmit のイオン半径を用いた) に対して plot して見ると第4図のようになった。第4図は  $\text{SiO}_2$  44.4mol% の珪酸鉛に酸化物を 4.4 mol% 添加した場合である。

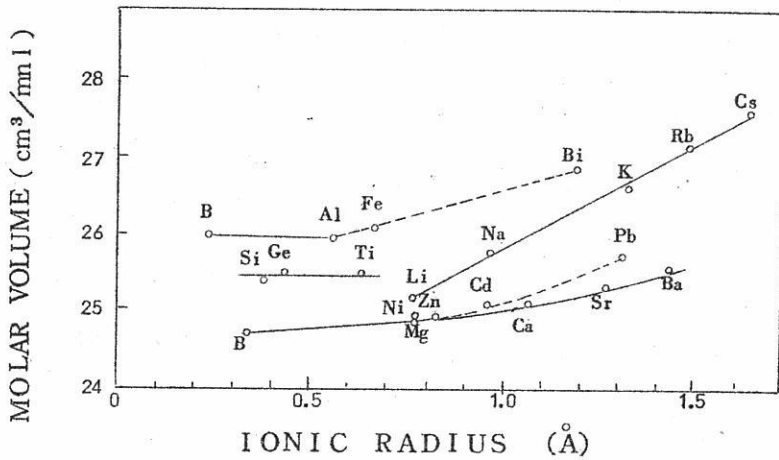


Fig.4 The relation between the molar volume and the ionic radius at  $1000^\circ\text{C}$

分子容とイオン半径の関係はmodifierに作用する1価、2価金属酸化物添加の場合には大体イオン半径に比例して分子容は増大し、network formerである3価、4価金属酸化物添加の場合にはイオン半径にあまり左右されない結果が得られた。充填密度は1価金属酸化物を添加した時は減少し、イオン半径大きいもの程その割合は大きい、イオンがCsのように非常に大きくなると再び増加する傾向を示した。

2価金属添加の時は充填密度は増加し、その割合はわずかではあるがイオン半径小なるイオンが添加された時程増大した。



#### 4. 表面張力の測定

液体の表面張力は単位面積あたりの自由表面エネルギーであると定義されており、表面エネルギーは組成分子またはイオン相互の結合力と関係があるので、液体構造を研究する上興味ある問題である。珪酸鉛に第3成分として各種酸化物を加えることにより、それ等が表面張力に如何に作用するかを測定した。

##### 4.1 測定装置

用いた装置の概略を図示すると第5図の様である。ラボラトリージャッキによって電気炉は自由に上下移動が出来るようになっており、自動天秤の腕に吊るされた白金板の下端を炉中にある白金ルツボ中で溶融した試料の表面に接し、その張力を自動天秤により測定した。表面張力 $\gamma$  (dyne/cm)は

$$\gamma = W_m \cdot g \cdot S / l$$

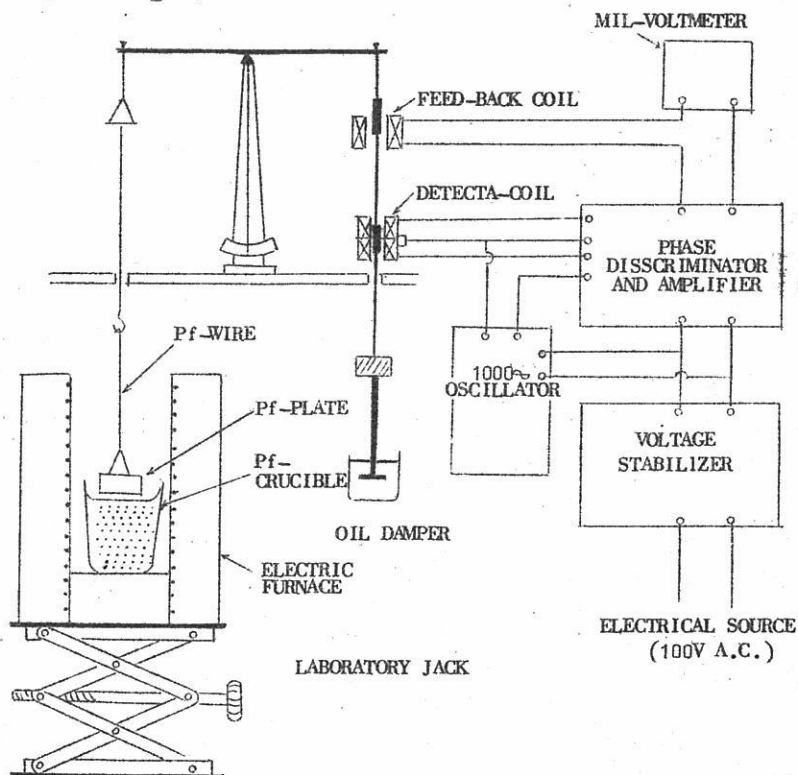


Fig.5 The apparatus used for the surface tension measurements.

で表わされる。ここで  $W_m$  は白金板に付着した試料の重量を引き去った後の張力、 $g$  は重力の加速度、 $S$  は補正項、 $l$  は白金板の周囲である。補正項  $S$  を求めるために  $\text{NaCl}$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbO}$  について表面張力を測定し、それ等の  $\rho/W_m$  と補正項  $S$  の関係を探った所

$$S = a - b(\rho/W_m)$$

で表わされた。ここで  $a$ 、 $b$  は定数、 $\rho$  は液体の密度である。

この  $a$ 、 $b$  を最小自乗法で求めると

$$a = 0.9786 \quad b = 0.000695$$

となる。そこで表面張力を求める式は

$$r = (aW_m - b\rho) \cdot g / l \quad (1)$$

となる。ここで密度  $\rho$  は前記方法で測定したが白金球をつり下げている白金線が試料より受ける表面張力を考慮する必要がある。白金線の半径  $r$ 、 $\theta = 0$  とすると、密度  $\rho$  は

$$\rho = \rho' + 2\pi r / gV \quad (2)$$

ここで  $\rho'$  は密度の実測定値である。(2)式を(1)式に代入すると

$$r = (aW_m - b\rho')g / (l + 2\pi r b / V) \quad (3)$$

となるが、(3)式中の  $2\pi r b / V$  について、 $2r = 0.03 \text{ cm}$ 、 $b = 0.000695$  を代入すると

$$2\pi r b / V = 0.000144 (\text{cm})$$

となり、 $l$  が約  $2 \text{ cm}$  であるので  $2\pi r b / V$  は非常に小さく省略することが出来る。そこで

$$r = (aW_m - \rho' b)g / l \quad (4)$$

となり、密度は表面張力により補正を加える必要がないことが分る。それで  $W_m$  および  $\rho'$  を測定すれば表面張力  $r$  は計算出来る。なお、以上用いた白金球、白金板の体積および長さは勿論白金の膨脹係数によって各温度に補正した値を用いた。

## 4.2 測定結果

表面張力の温度に対する変化は第6図の様になる。図が複雑となるので便宜上  $a$ 、 $b$  両図に別け、 $\text{SiO}_2$  4.4 mo l% 珪酸鉛に金属酸化物を 4.4 mo l% 加えた時の関係を示している。酸化物の種類で温度傾斜は各々少し異なるが、やや上に凸なゆるやかな曲線となり、温度係数は二元系の時と同様に正で、温度上昇により熔融珪酸塩が更に簡単なイオン解離して行くものと考えられる。また、 $1000^\circ\text{C}$  における第3成分の mo l% と表面張力の関係を第7図に示した。

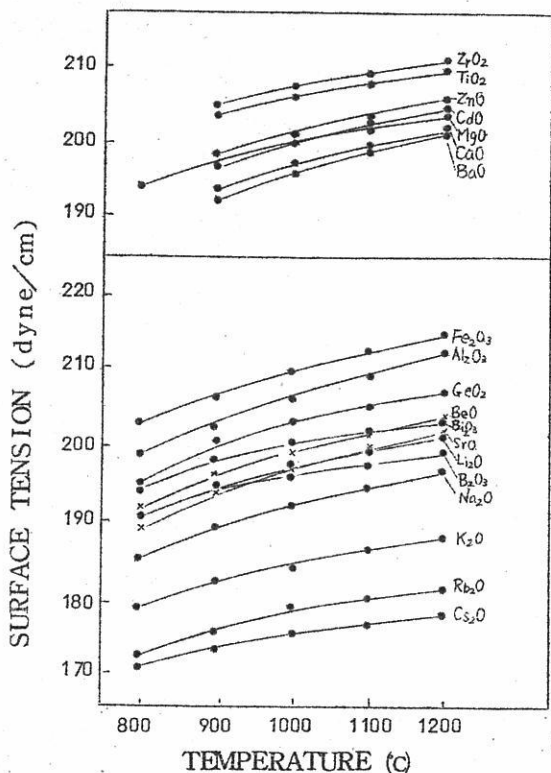


Fig. 6

The variation of the surface tension versus temperature for lead silicate (44.4 mol% SiO<sub>2</sub>) with 4.42 mol% of oxide added.

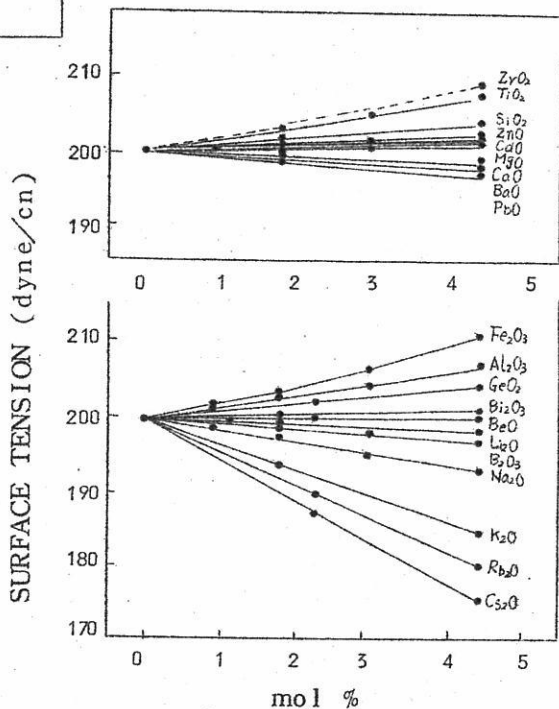


Fig. 7 The relation between the surface tension and the composition of the oxides at 1000°C

実験範囲内では、表面張力は酸化物の添加量に対して大体直線的に変化している。また第3成分の組成4.4 mol%, 1000°Cにおける表面張力をイオン半径に対してplotすると第8図のようになった。

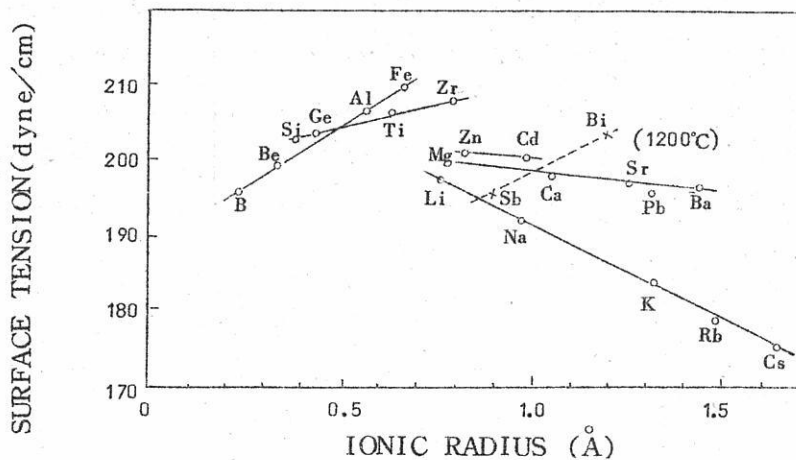


Fig.8 The surface tension of a lead silicate melt with oxide added as a function of the ionic radius of added metal at 1000°C

そこで表面張力に直線関係があると思われる静電引力すなわち陽イオン-酸素引力に対応する  $Z/(r_m+r_o)^2$  と表面張力との関係をしらべると第9図のようになった。ここで  $Z$  は陽イオンの原子価,  $r_m$  は陽イオン半径,  $r_o$  は酸素イオンのイオン半径である。

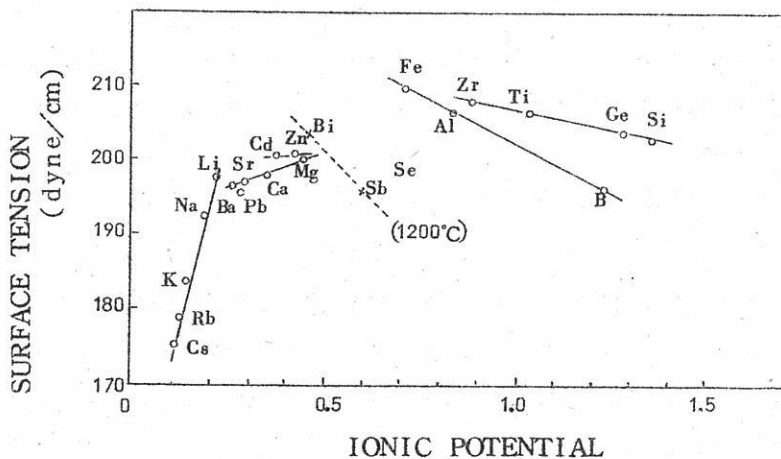


Fig.9 The relation between the surface tension and the ionic potential at 1000°C

これ等の結果から modifier として作用する 1 価, 2 価金属酸化物添加の時は  $\text{Cs}_2\text{O}$  添加の時に一番表面張力小さく, 陽イオン-酸素引力が  $\text{Rb}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Ni}_2\text{O}$  と強くなる程表面張力は直線的に増大し, 2 価金属の時は  $\text{BaO}$  添加の時に表面張力は最小で  $\text{SrO}, \text{CaO}, \text{MgO}$  と直線的に増大している。  $\text{BeO}$  は modifier として作用しないため例外であった。さらに陽イオン-酸素引力が強くなる network former である 3 価, 4 価金属酸化物を添加すると, 3 価の時は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加の時表面張力は最大で, 陽イオン-酸素引力が  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$  と強くなると modifier として作用する時とは逆に表面張力は減少し, 4 価金属酸化物添加の場合も同様に  $\text{ZrO}_2$  を最大として  $\text{TiO}_2, \text{GeO}_2, \text{SiO}_2$  の順に直線的に減少した。

## 5. 粘度の測定

溶融鋳滓の粘度の研究は冶金学上製練反応の均一性, あるいは金属と鋳滓の分離などに重要であり, またガラス工業においてもガラスの粘度は基本的性質の一つである。しかも珪酸鉛の複雑性を解明するためにも, 陰イオンの型や大きさが支配すると考えられる。粘度の測定は不可欠のものであり, そのためガラスや鋳滓の粘度の測定はかなり古くから多くの研究者によって行なわれている。

### 5.1 測定装置

ルツボ回転法の原理で第 10 図に示すように, 上下 2 枚の直径 10 cm の円板があり, 上部円板は支持台に固定された円板の周囲にオイルダンパーの油槽(2) 2 個と曲率半径 4.5 cm に曲げられた差動トランスのコイル(1)が取り付けられている。下部円板は中心でピアノ線(3)により吊り下げられており, 円板の周囲には差動トランスのコア-とオイルダンパー用の制動板, およびそれに円板の平衡をとるための錘がついている。さらに円板下面の中心にあるチャックによって直径 1 cm, 厚さ 4 mm の白金製円板(5)を固定した直径 2 mm, 長さ約 2.5 cm の白金-ロジウム(20%)の棒(4)が装着され, 白金円板(5)が試料を入れる直径 2 cm 深さ 3 cm の白金ルツボ(6)の中心に装置出来るようになっている。白金ルツボ(6)は毎分 10 回転するルツボ支持台に固定してある。

粘度の決定には粘度既知のシリコンオイル 12 種(約 20 cp から 10,000 cp まで)について補正を行った結果, 記録計の目盛と粘度との関係は直線関係となったので記録計の振

れから粘度を求めることが出来る。

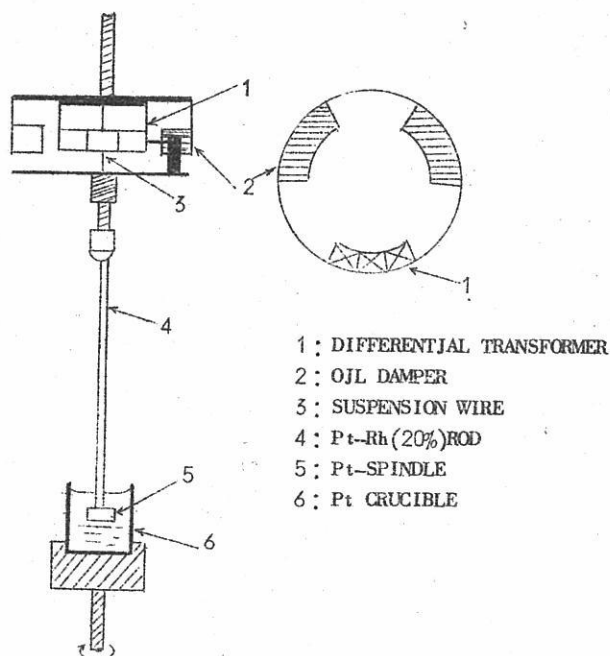


Fig.10 The apparatus used for the measurement of viscosity.

## 5.2 測定結果

粘度の温度に対する変化は第11図の様になる。この図は $\text{SiO}_2$  44.4mol%の珪酸鉛に各種酸化物を4.4 mol%加えた時の粘度を対数目盛で、また温度は $1/T^2$ で目盛である。図では煩雑を避けるため、便宜上粘度の目盛を三つのグループに分けている。この図から $\text{PbO-SiO}_2$ 二元系の時と同様に $\log \eta = A + B/T^2$ が成立するものと思われる。たゞ温度が低く $850^\circ, 900^\circ\text{C}$ の時には上式が成立せず、粘度が大きい方にずれる傾向が幾らか見受けられた。

また添加酸化物の組成(mol%)と粘度の対数との関係は第12図のようになる。この場合も第11図と同様に図が複雑になるので三つに分けてある。これは $1000^\circ\text{C}$ における関係であるが、加えられた組成範囲では大体直線的に変化している。なお粘度の値を表面張力などの場合と同様に添加酸化物の各陽イオン半径に対して記すと第13図のようになる。これは $\text{SiO}_2$  44.4mol%の珪酸鉛に各酸化物を4.4 mol%添加した時の $1000^\circ\text{C}$ に



おける関係である。

modifierとして作用する金属酸化物を添加した時は珪酸鉛の粘度を全般的に減少させ1価金属酸化物を添加した方が2価金属酸化物を添加した場合より粘度を減少させる作用が大きい。また、1価金属酸化物添加の場合はイオン半径が一番小さい $\text{Li}_2\text{O}$ を添加した時粘度が一番低下し、イオン半径が $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ と大きくなるにつれて直線的に粘度は増加して行くが、2価金属酸化物添加の場合は逆にイオン半径が大きい $\text{BaO}$ 添加の時の粘度が最小でイオン半径が減少するとそれに比例して粘度が増大する結果が得られた。

3価金属酸化物 $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加の時は粘度の変化はあまりなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加により非常に粘度は増大し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の場合はmodifierに作用するため粘度は低下した。

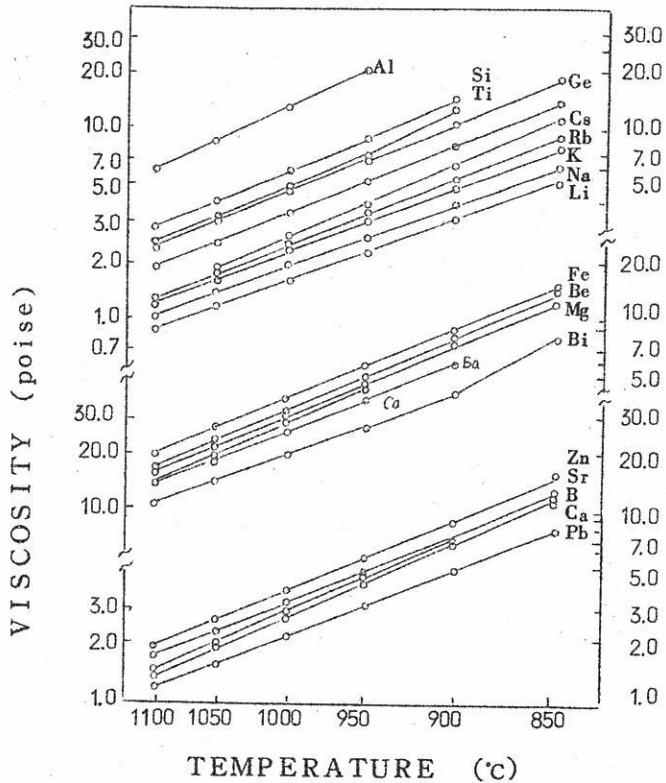


Fig. 11 The variation of the viscosity versus the temperature for lead silicate (44.4 mol%  $\text{SiO}_2$ ) with 4.42 mol% of oxide added.

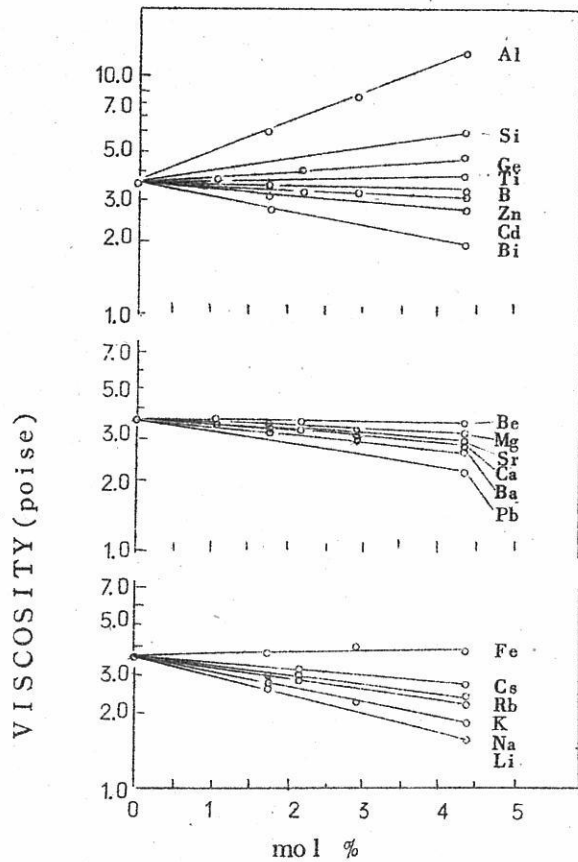


Fig.12 The relation between the viscosity and the composition for oxides at 1000°C

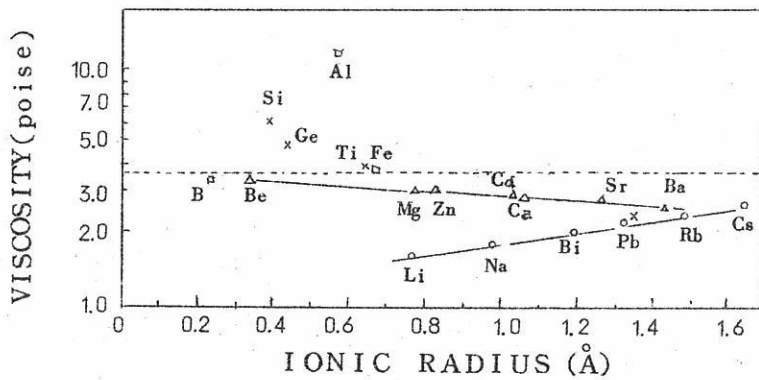


Fig.13 The viscosity of a lead silicate melt with oxide added as a function of the ionic radii of the added metals at 1000°C

4価金属酸化物 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 添加の時は総て粘度を属加させその割合はイオン半径小さく、陽イオン-酸素引力が大きい $\text{SiO}_2$ 添加の場合が最大であった。

## 6. 電気伝導度の測定

熔融塩の陽イオンの挙動に直接関係ある電気伝導度の測定については、非常に多くの測定結果があるが、熔融珪酸塩に関しては一般熔融塩に較らると非常に少ない。

### 6.1 測定装置

装置は $\text{PbO-SiO}_2$ 二元系の測定に用いたものと同じくKohlrauschブリッジを用いて電源としては約5,000 $\sim$ の交流を用い、零点検出には出力を増幅した後その最小値を電圧計を用いて検出した。電極は第14図の様に直径1.5mm、高さ5mmの白金リングと直径1.5mmの白金線を用いリード線として0.5mmの白金線を用いた。

温度は試料中に $\text{Pb-Pt-Rh}$ (13%)の熱電対をそのまま直接浸して測定し、容器定数の決定には高温において標準となる適当なものがないので常温において $\text{KCl } 17.4789\text{g}/\text{H}_2\text{Okg}$ の $\text{KCl}$ 溶液を使用した。

### 6.2 測定結果

温度と電気伝導度との関係は第15図に示す様に $1/T^2$ と電気伝導度の対数との間で大体直線的な関係となり、温度が上昇すると共に電気伝導度は良くなる。この図は $\text{SiO}_2$ 44.4mol%の珪酸鉛に各酸化物4.42mol%添加した場合である。

第16図は1,000 $^\circ\text{C}$ において各酸化物の添加量をmol%で、電気伝導度を対数で目盛った時の関係で本実験範囲内では添加量と電気伝導度の対数値は大体直線的に変化している。さらに粘度の時と同様に電気伝導度の値を各陽イオンの原子価別にみるとイオン半径の大ききの順に並んでいることが判る。そこで酸化物を4.4 mol%添加した

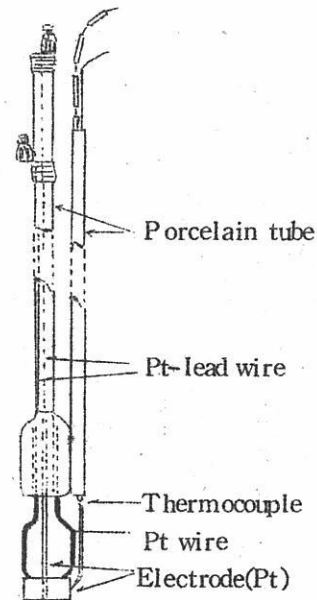


Fig.14  
Electrode system

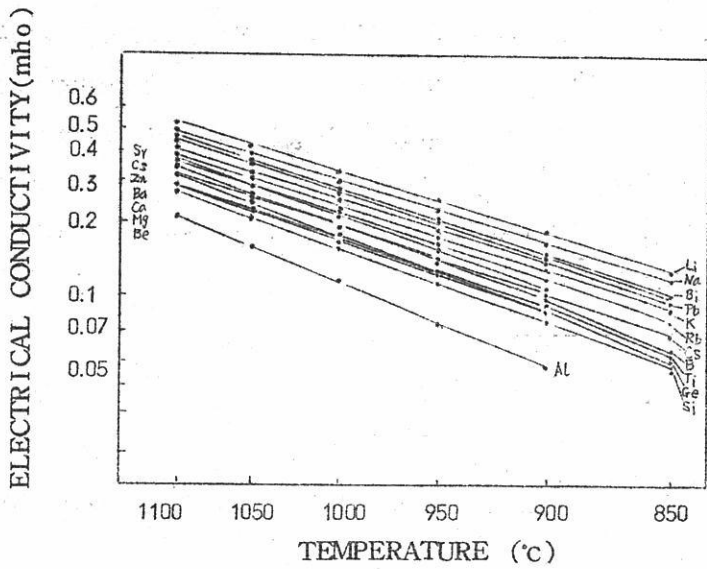


Fig. 15 The variation of electrical conductivity versus the temperature for lead silicate (44.4mol% SiO<sub>2</sub>) with 4.42mol% of oxide added.

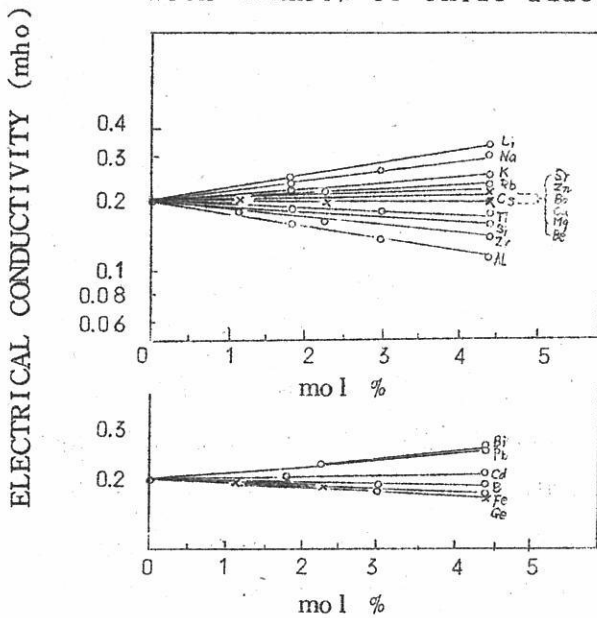


Fig. 16 The relation between the electrical conductivity and the composition of the oxides at 1000°C

時の1000°Cにおける電気伝導度をイオン半径に対して記してみると第17図の様になり、1価のアルカリ金属酸化物および2価のアルカリ土類金属の酸化物を添加した場合はイオン半径に対して大体直線的に変化し、アルカリ金属酸化物を添加した時はイオン半径が小さいもの程電気伝導度は良くなり、アルカリ土類金属酸化物の時は添加による影響もイオン半径の大小による影響も1価金属酸化物の時より少なく、逆にイオン半径大なるもの程電気伝導度は良くなっている。

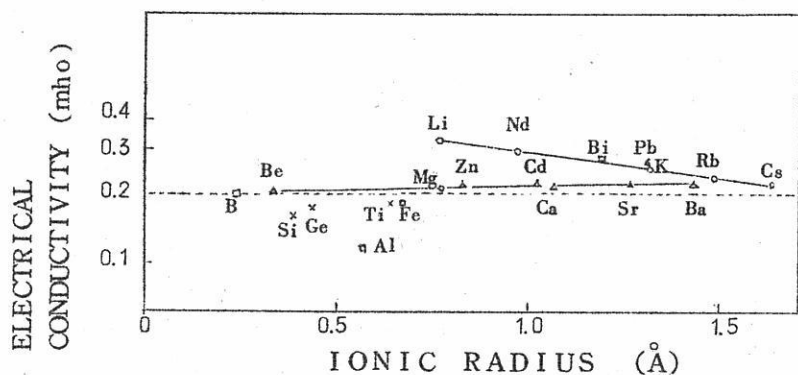


Fig. 17 The electrical conductivity of lead silicate melts with oxide as a function of the ionic of the added metals at 1000°C

## 7. 考 察

珪酸鉛中の金属酸化物の挙動について原子価別に考察すると次のようである。

### a) 1価金属酸化物の挙動

1価金属酸化物を添加した時は珪酸鉛中で完全に解離し、modifier に作用するため添加前の諸性質よりも組成がPbO側に移動した時と同じような結果になるが、ガラス状、結晶状におけるX線回折、赤外線分光分析等の実験から $M_2O \cdot xPbO \cdot ySiO_2$ なる三元化合物が生成し、添加金属イオンの大きさによりx, yの値が異なりイオン半径大きく、酸素の配位数が大きい金属イオンを添加した方がx, yの値が大きく珪酸鉛陰イオンの型が大きくなる。この三元化合物の生成が1価金属酸化物を添加した珪酸鉛の諸性質に影響をおよぼすものと考察される。すなわち、珪酸鉛陰イオンの型が大きくなればなる程結晶化しにくくなり、かつ粘度は増大し、電気伝導度は粘度の影響により悪くなる。また、

密度から計算した分子容は殆どイオンの大きさに比例して増加しているが、充填密度は添加イオンがLi, Na, K と大きくなると減少して行きさらに大きいイオンRb, Csが添加された場合、Kが添加された時と殆ど変わらなくなり、Csが添加された場合はわずかではあるがcaえて増加する傾向を示し、大きくなった三次元的珪酸陰イオンの空隙中にイオンが再び包含されることを暗示している。表面張力についてもイオン半径が大きく陽イオン-酸素引力が小さい金属の酸化物を添加したものの程小さくなるがイオン半径大きいもの程、珪酸陰イオンの型が大きくなるため、陽イオンの表面張力への寄与を減ずるために、表面張力はさらに急速に低下する結果となっている。

#### b) 2価金属酸化物の挙動

BeOを除く他の2価金属酸化物は1価金属酸化物と同様珪酸イオン中で解離して陽イオンとなるため、modifierに作用し、珪酸鉛の諸性質は1価金属酸化物を添加した時と同様に珪酸鉛のPbO組成が増加したような傾向を示すが、Si-O-Si ボンドを切断する機構が1価金属酸化物添加の時と異なり、ブリッジ的になるため粘度や電導度においては1価イオンの場合と逆の傾向を示している。また、1価酸化物の時と同様に三元化合物を生成すると思われるが、2価金属イオンの配位数はあまり多くなく、かつ金属によっても変化が少ないため珪酸陰イオンの型による影響より陽イオンの結合状態の影響の方が大きく作用するものと思われる。すなわち、粘度の場合においては陽イオンがブリッジ的に珪酸イオン結合しているために、イオン半径小さく、陽イオン-酸素引力が強いイオンよりイオン半径大なるイオンを添加した方が粘度の低下する率が大きい。したがって電気伝導度は小さな金属イオンより大きい金属イオンを添加した方が良くなる。

表面張力については1価金属酸化物添加の場合と同様に大きいイオンを添加した方が前者は大きくなり、後者は小さくなる。

BeOについてはBeのイオン半径が非常に小さいために陽イオン-酸素引力が強く珪酸鉛中でイオン解離せず酸性酸化物としてnetwork formerに作用し、珪酸イオンと共に錯陰イオンになるための他の2価金属酸化物添加の時とは異った影響を与える。

#### c) 3価金属酸化物の挙動

添加した3価金属酸化物はこれらの金属が同族でなく、珪酸鉛中で同様な結合をしないために、1価、2価金属酸化物を添加した場合のようにイオン半径に対して規則的關係は見られないが、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除くB, Al, Flの酸化物は総て酸性でnetwork formerとして作用し、珪酸イオンと共に錯陰イオンとなり、SiO<sub>2</sub>を添加した時と同様な傾向



を示す。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ は陽イオン-酸素引力が小さいために陽イオンに解離し、1価、2価金属酸化物を添加した時と同じ効果を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は珪酸鉛中の珪酸四面体イオンの $\text{Si}^{4-}$ と $\text{Al}^{3-}$ がそのまま置換されたような構造になるため $\text{Al}_2\text{O}_3$  1molが $\text{SiO}_2$  2mol以上の効果を示し、 $\text{SiO}_2$  44.4mol%珪酸鉛に4.4mol%添加した場合の物理的諸質は $\text{PbO-SiO}_2$ 二元系に換算すると、 $\text{SiO}_2$ 組成約51mol%の珪酸鉛の測定値と非常によく一致する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ の場合は $\text{Al}_2\text{O}_3$ のような構造をしないで、平面的に珪酸イオンと結合するために $\text{SiO}_2$ を添加した時のように錯陰イオンが大きくなり、諸性質はその影響で変化しなければならないが、逆に平面的結合であるので部分的に結合力が弱くなるために酸化物を添加する前の性質にあまり変化を与えない。

しかし、密度や表面張力のような性質ではイオンの大きさに比例してイオン半径が大きくなればそれ等の値が大きくなる。

#### d) 4価金属酸化物の挙動

これ等は総てSiと同族の酸化物であるため $\text{SiO}_2$ 添加の時と全く同様に酸性酸化物としてnetwork formerに作用し、珪酸鉛中で珪酸イオンと錯陰イオンを作り粘度を高くし、電気伝導度を悪くするが、その割合はイオン半径小さく結合力が一番強い $\text{SiO}_2$ 添加の場合が最も著しい。しかし、イオン半径が一体に小さいためにさほど差は現われない。(昭和40年4月20日受理)

# 金属と熔融塩の相互関係について

大阪大学工学部

亀頭直樹, 井本正介  
浜能子 佐野忠雄

## 結 言

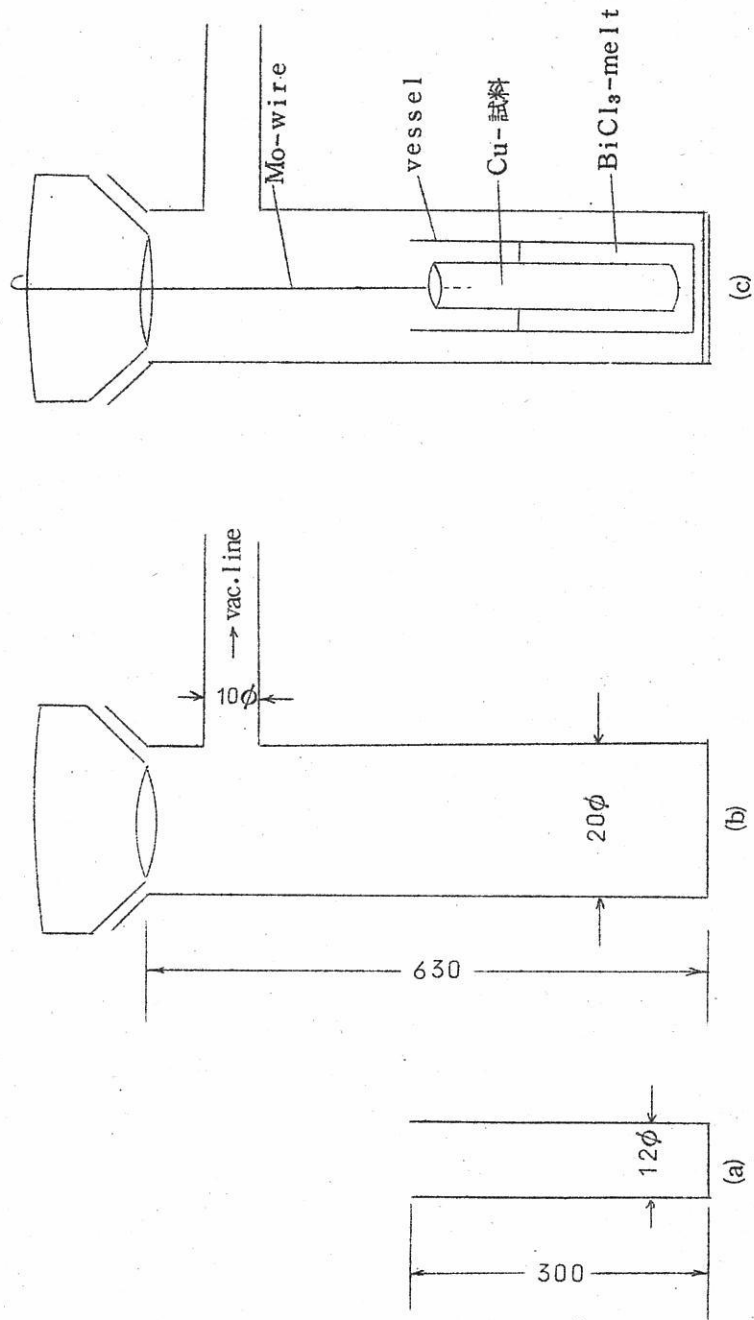
最近の熔融塩の有用性の増大と共に、熔融塩系の研究が状態図を始めとして促進されて来た。原子力の分野に於ける使用もその原因の一つであろう。即ち燃料再処理の一つとして熔融塩を使った電解精錬、核燃料物質を含む熔融塩を循環させる原子炉の開発等にそれであり、その基礎的研究として、金属と熔融塩との相互の solubility の問題が注目されている。

本実験では金属と熔融塩との相互関係を明らかにしようとして、平衡論及び kinetics の両面からこの関係を追求しようとした。

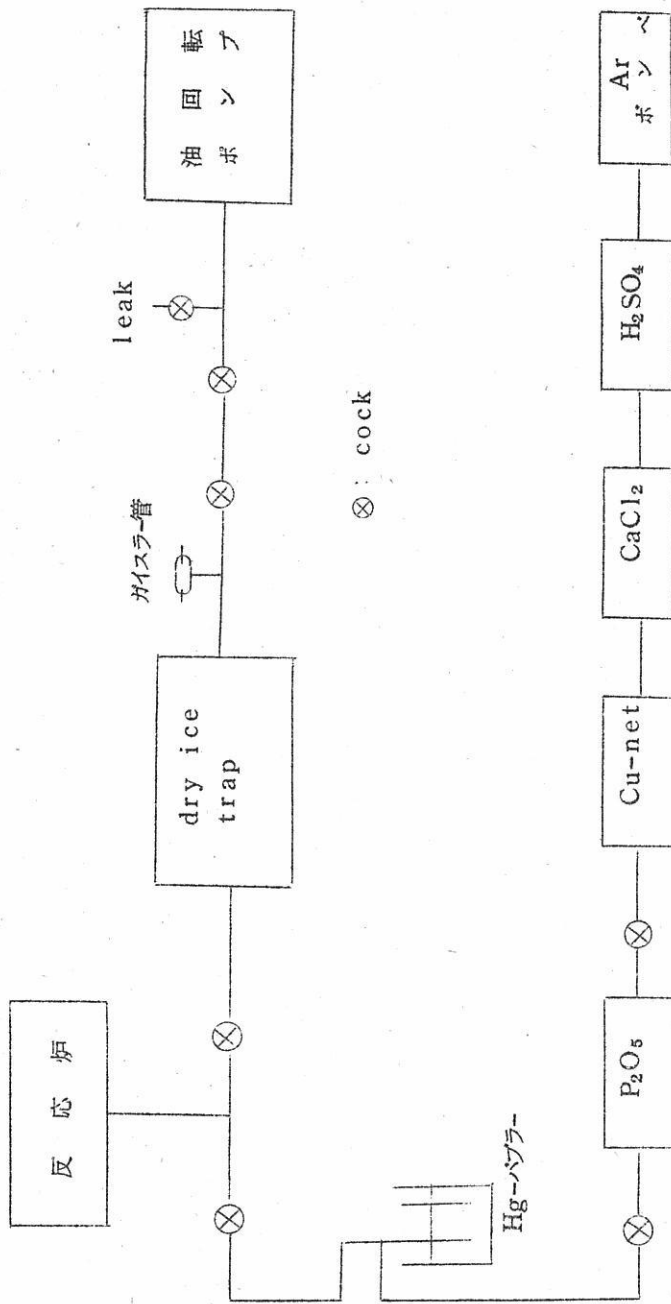
熔融塩として低融点で実験の容易な  $\text{BiCl}_3$  を用い金属として  $\text{Cu}$  を用いた。Ar 雰囲気中  $240^\circ\text{C}$  -  $440^\circ\text{C}$  の間で  $\text{Cu}$  を熔融  $\text{BiCl}_3$  中へ恒温溶解させ、反応生成物を化学分析によって調べた。

## 実 験 方 法

実験は  $\text{BiCl}_3$  の m. p.  $233^\circ\text{C}$  と b. p.  $447^\circ\text{C}$  の間で行った。反応装置を第 1 図に示す。これは第 2 図の真空系並びにガス精製系に通じている。用いた  $\text{BiCl}_3$  は市販特級の  $\text{BiCl}_3$  であるが、 $\text{BiCl}_3$  は吸湿性がある為、重量測定等の操作は全て Ar 雰囲気中の glove box 内で行った。次に  $190^\circ\text{C}$  -  $200^\circ\text{C}$  で  $\text{BiCl}_3$  を真空乾燥した後、熔融し、精製された Ar を導入して、所定温度迄上げた。熔融塩を入れる反応容器は第 1 図(a)の通りでこれを同図(b)の容器に入れ、精製、融解、昇温を行った。温度制御はハンダ浴で行った。所定温度に達すると容器の cap を取り換えて、実験温度に予熱した  $\text{Cu}$ -試料を溶



第1图 反 芯 容 器

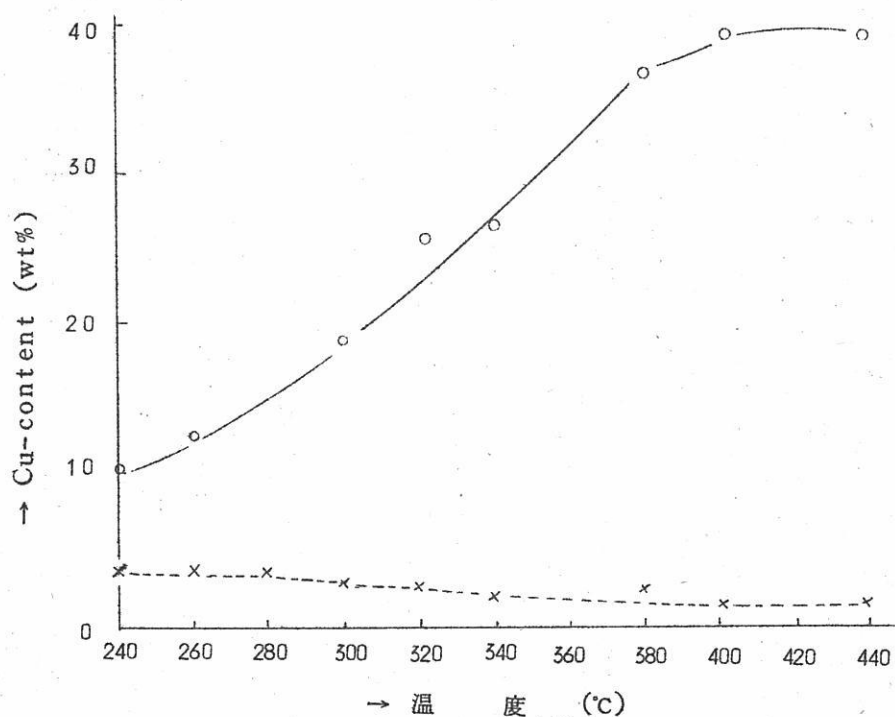


第2図 真空気及びガス精製糸

融 $\text{BiCl}_3$ 中に吊し反応を行わせた。(第1図(c))一定時間の後、Cu-試料を引き上げ、反応容器を取り出してその中の反応生成物について化学分析を行った。Cu-試料は99.99%のものを研磨、洗浄し、 $500^\circ\text{C}$ で真空焼鈍を行ったものをつかった。その大きさは $5\text{mm}\phi \times 6\text{cm}$ であった。反応生成物中のCuの分析はLow氏法で、又Biの分析は重量法を用いた。

### 結果及び考察

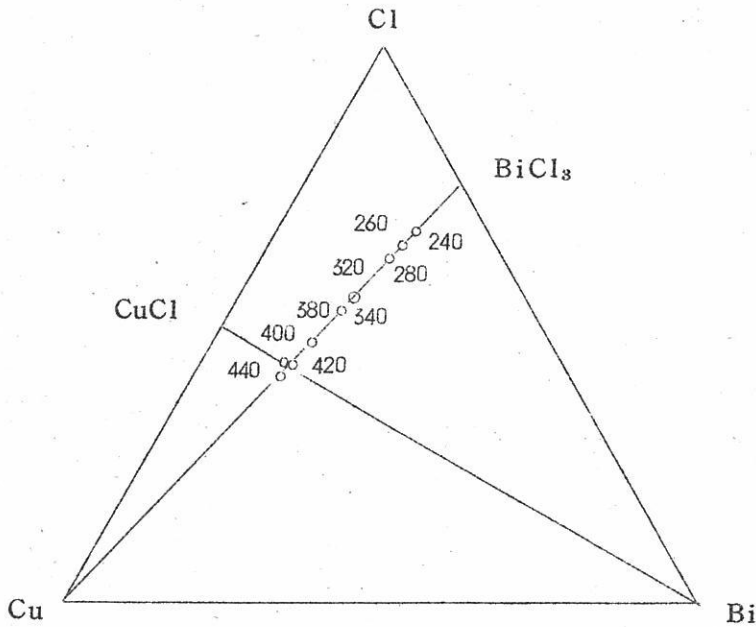
反応生成物は容器を粉碎して取り出し、秤量後水に溶かした。このとき反応生成物は水に可溶な部分と不溶な部分に分れた。この不溶部はmetallic Bi以外はHClに可溶であった。この水溶性部について、及び不溶性部をHClに溶かしたものについて夫々Cu又はBiの分析を行った。



第3図 Cu-溶解量

先ず 240°-440°C の範囲で各温度に於いて溶解実験を行い平衡状態での Cu の溶解量を見た。この結果を第 3 図に示す。

溶融塩中に入った Cu の全量は温度と共に漸次増加し、400°C 位から上では一定値に落ち着く。このうち水に可溶性の部分は不溶性の部分に比較して少なく、3% から 1% へと反応温度の上昇と共に却って減少した。溶融塩中の Cu 量から計算した溶融塩の成分は第 4 図の通りである。



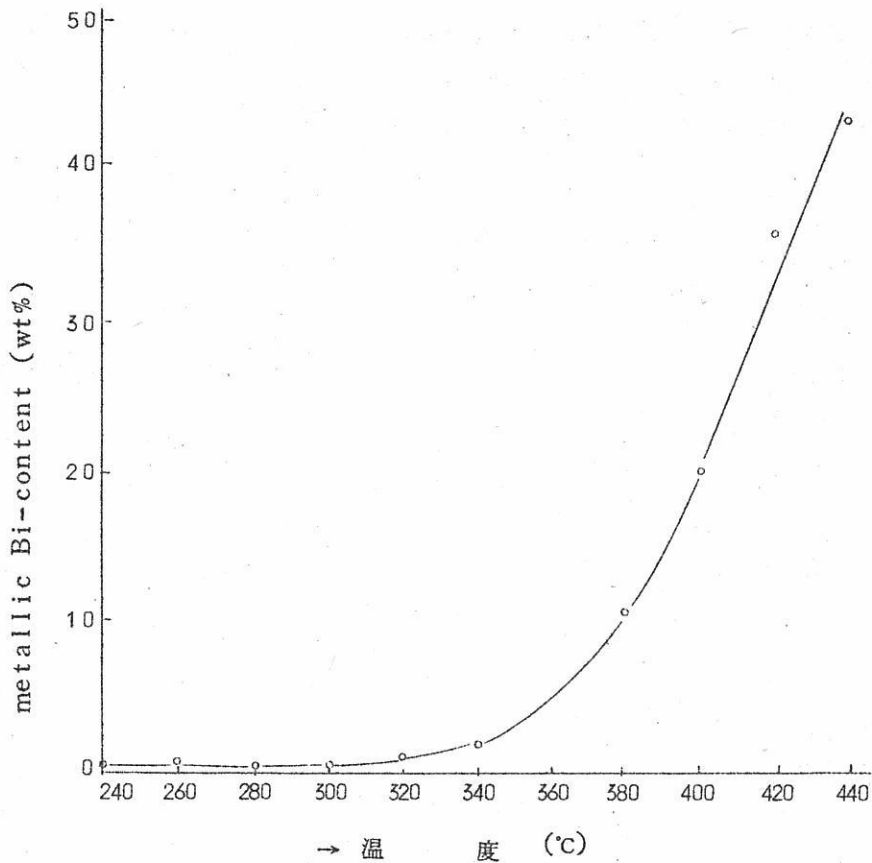
第 4 図 Cu-Bi-Cl 成分図

これを見ると  $3\text{Cu} + \text{BiCl}_3 \rightarrow 3\text{CuCl} + \text{Bi}$  に従って反応がすすみ、 $3\text{CuCl} + \text{Bi}$  の成分に至って反応が止まっているのが分る。事実、360°~380°C の所より溶融塩中に metallic Bi の量が急に増えているのが見られた。第 5 図にこれを示す。

そしてこの温度以上では反応後の液ははっきり二相に分れ、下に silvery metal phase が、上に opaque salt phase があるのが観察された。この metal phase は上の反応より metallic Bi と考えられるが、実際 HCl には溶けず、 $\text{HNO}_3$  に溶ける事から metallic Bi と推定された。それは Bi の oxide も chloride も全て HCl に溶けるが、metallic Bi のみ HCl には溶けず  $\text{HNO}_3$  に溶け



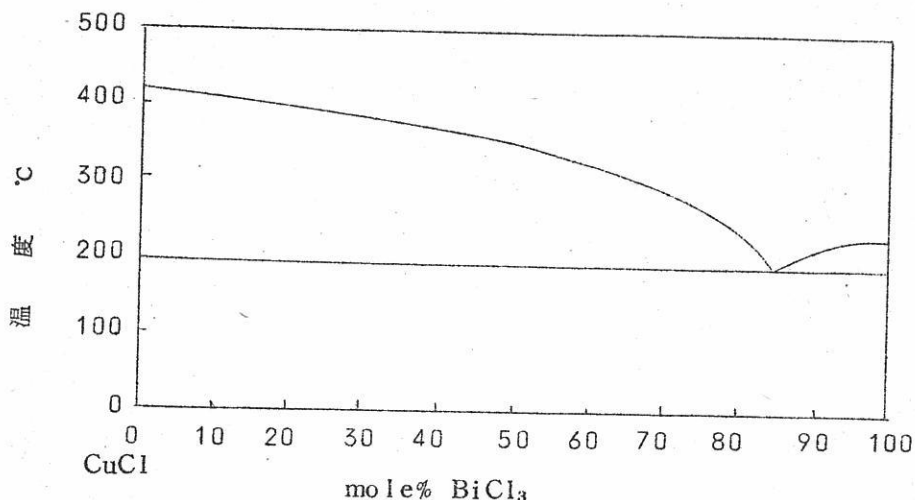
るからである。更に固まった状態でのBi特有の柱状晶の出現とm.p.の実測からこれは metallic Biと決定された。



第5図 metallic Bi量

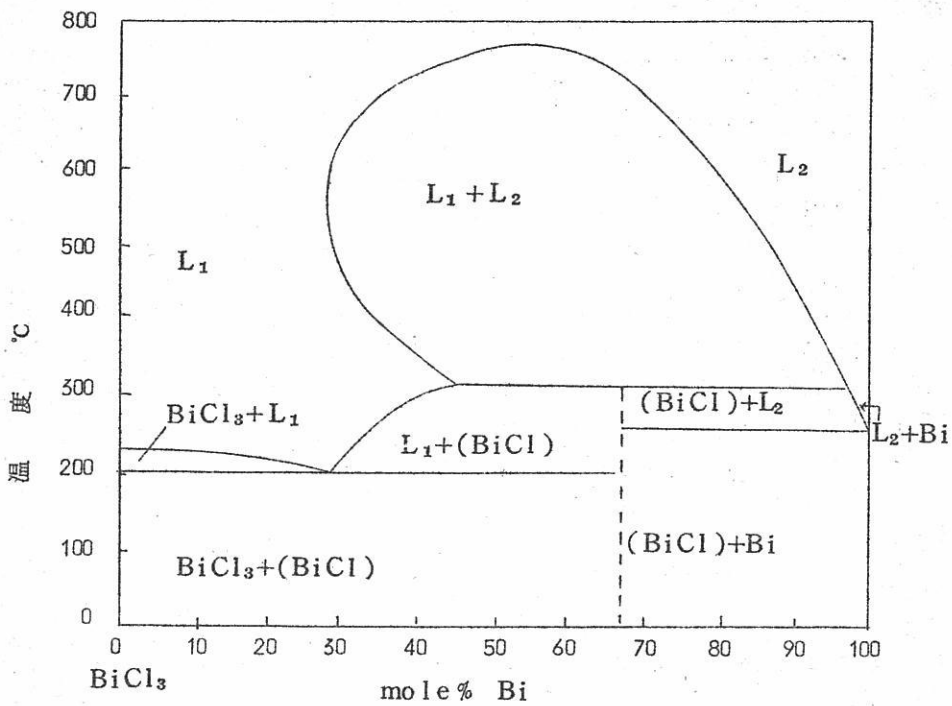
そして上部の salt phaseは上記の反応より、CuClと考えられるが、実際水にはほとんど溶けず、HClによく溶ける事から、CuClではないかと推定される。これはCuCl<sub>2</sub>ならば水によく溶けるからである。更にm.p.の実測(420°C)及び分析値からCuClと決定した。

salt phaseがほぼ純粋なCuClであったことは、CuClとBiCl<sub>3</sub>との間に共晶が存在し、その間にほとんど溶解度がないという事実(第6図)<sup>2)</sup>と一致する。



第6図 CuCl-BiCl<sub>3</sub>系状態図

さて①式によれば、充分低温でもmetallic BiはCuイオン量と対応して析出するはずであるが、第3図を見ると、Cu量は温度と共に次第に増加してやがて一定値におちついているが、第5図のmetallic Biの析出量は、360℃迄はごくわずかであるが(1~2%)、これ以上の温度で急に増えて行く、これは①式の反応で出来たBiが低温では末だ量が少い為にmetallic Biとして出ずに液に溶けているからであると考えられる。すなわち、①式によって生じたBiと未反応のBiCl<sub>3</sub>とがBiCl<sub>3</sub>+Bi→Bi<sub>m</sub>Cl<sub>n</sub>という反応を起す為である。実際、第7図<sup>5)</sup>に示すように、BiCl<sub>3</sub>はかなりのBi量を溶解しうるのである。そしてBi量が一定量以上になるとmiscibility gapにぶつかり、metallic Biが析出しmetal phaseとsalt phaseとの二液相となる。このgapにぶつかるだけのBi量を出すのが第5図に於いて~360℃と考えられる。こうして第3図のCu量と第5図のmetallic Biとの対応性の差が説明される。なおこの二相になったときのCu-試料の溶解にはCuのsaltへの溶解の他にliquid Biへの溶解も考えられるが、本実験の温度範囲ではCuはliquid Biにはほとんど溶けないから(<数%)考える必要はない。



第7図 Bi-BiCl<sub>3</sub>系状態図

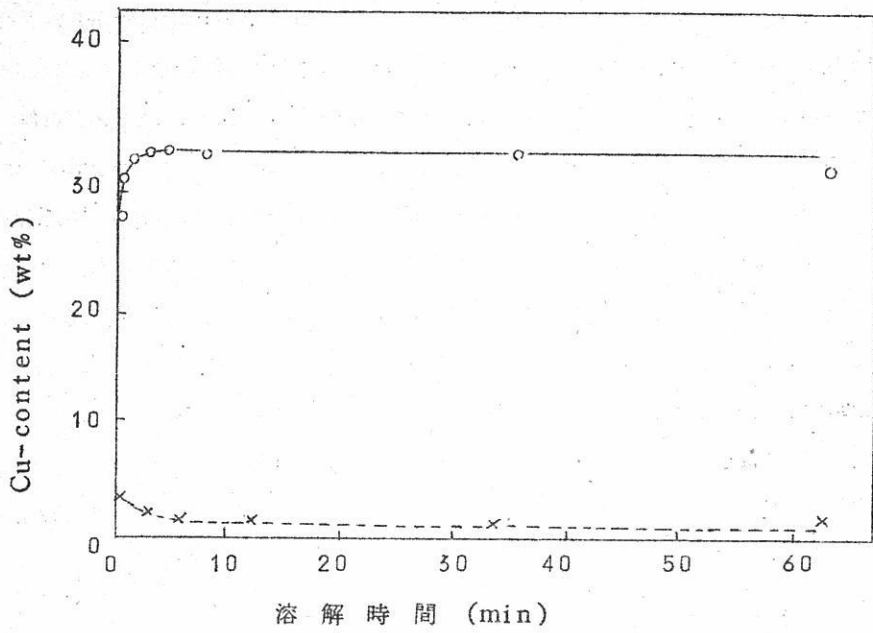
次に一定温度でのCuの溶解曲線をとって見た。第8図に420°Cでの実験結果を示す。これより、この温度での反応は非常に速く、1~2分で平衡に達していることが分る。この温度はCuClのm.p.の所であるから全系は反応の終りまでliquid stateである。即ちCuがどんどんBiCl<sub>3</sub>-melt中へ溶けていく反応が進む為には、Cu-metalの表面で出来たCuClが液中の他の部分へ移されねばならない。所がCuClが液状であるとこれが速かに進行するのは当然で、この温度での反応速度の極めて速い事は妥当である。

同図の点線は水溶性部に入ったCu量を示す。

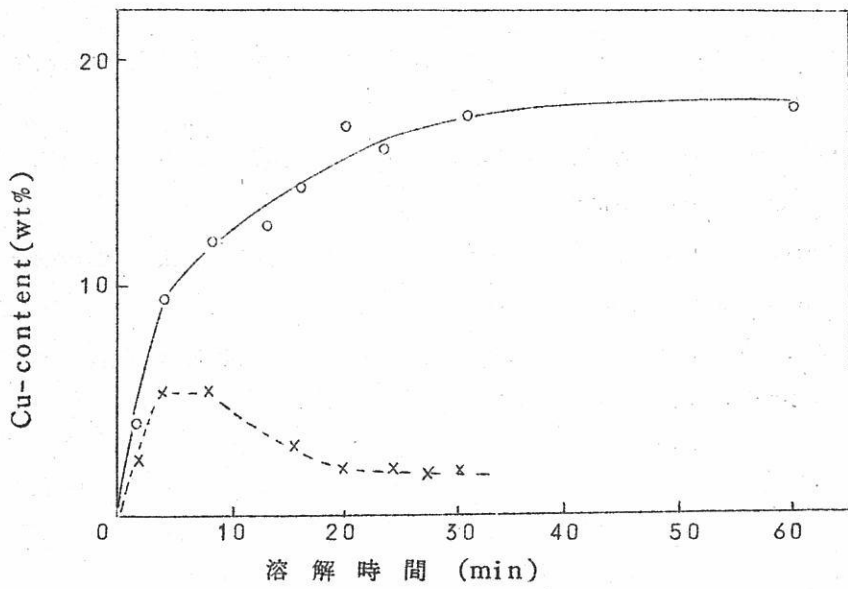
300°Cでの結果が第9図に示されている。

この温度では、20~30分で平衡に達しており、30分以上では試料溶液は固化した。

これは300°Cでは反応生成物のCuCl量が増えるにつれて第6図に示されるようにBiCl<sub>3</sub>との共融物として液体の状態に止っていることが出来ず固体のCuClが析出するからである。同時にこの為Cu-metalの表面で出来たCuClが液中の他の部分へ速か



第8図 420°CでのCu溶解曲線



第9図 300°CでのCu溶解曲線

に除かれなくなり、反応そのものも次第におそくなって、事実上、Cuの溶解が終る。第4図に於いて温度が低い所で反応が充分進まなかったのはこのようなCuCl析出による熔融塩の固化の為でもあると考えられる。次に溶解の生成物として、前述のCuClの他に水溶性のCuの塩化物が出来ているのが認められたが、これはCuCl<sub>2</sub>であると考えられる。第9図によれば300°Cの溶解では水溶性部分は反応時間とともに増加し、ある極大を示した後、減少している。420°C(第8図)では減少のみが見られているが、これは反応が極めて速く、すみやかに極大に達した為と考えられる。このように反応時間のごく初期ではCuClの他にCuCl<sub>2</sub>が同時に出来ていくのではないかと考えられる。即ち、反応の初期には、Cu<sup>+</sup>とCu<sup>++</sup>とが現われるが、やがてその温度での平衡状態に近付くにつれて、Cu<sup>++</sup>はCu<sup>+</sup>に変化していく。これはfree energyの関係で高い温度ではCu<sup>+</sup>の方がCu<sup>++</sup>よりも安定と考えられるからである。(例えば500°Kでの生成の自由エネルギーを見ると、 $-\Delta G_{\text{BiCl}_3} = 68.1 \text{Kcal}$ ,  $-\Delta G_{\text{CuCl}} = 25.3 \text{Kcal}$ ,  $-\Delta G_{\text{CuCl}_2} = 31.7 \text{Kcal}$ )この為には水溶性のCu-量にmax.が現われるのであろう。

## 結 論

- 1) 240°~440°CでCuを熔融BiCl<sub>3</sub>に溶かした時の反応は $3\text{Cu} + \text{BiCl}_3 \rightarrow 3\text{CuCl} + \text{Bi}$ と考えられた。
- 2) この反応は~380°C以上では速かに平衡に達するがその温度以下では生じたCuClが固相として析出する為充分に進行しない。
- 3) 反応の初期に於いては生じたBiはBiCl<sub>3</sub>の中へ溶ける為metallic Biの量は生じたCuClの量に比べて遅く増加する。
- 4) また反応のごく初期ではCuCl<sub>2</sub>の生成が認められた。これは更に反応が進むにつれてCuClに還元される。(昭和40年4月10日受理)

文 献

- 1) M-A-Bredig: Molten Salt Chemistry 1964, p.367
- 2) Hermann: Z. Anorg. Chem. 71(1911)257  
J.W.Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic  
and Theoretical chemistry vol IX (1933) p.660
- 3) S.J.Yosim et al.: J.P.C. 63(1959)230



# 熔融塩固体電極ボルタメトリにおける物質移動

(1)

京大工研 西 朋 太  
一 瀬 光 之 尉

## 1. ま え お き

ボルタメトリーにおいて、分極によって電極近傍で惹起される現実の反応はいくつかの素過程よりなり、それぞれの速度は異なるから分極速度を変えると、このDisturbanceに対する応答の度合もそれぞれ異ってくる。したがってこれらの総合的な電気的応答量であるポーラログラムの質的および量的両特性値<sup>1)</sup>も、分極速度の複雑な関数となる。

質的特性値, 量的特性値 = f (分極速度) 1-1

たとえば分極期間を通じて、電極上へ析出する金属の活量変化が、低分極速度では析出金属の蓄積のためKolthoff-Lingane型を示し、高分極速度ではHeyrovsky-Ilkovich型ないしは複雑な変化を示し、よって質的特性値の数学的規定(標準単極電位に対する数学的關係)が複雑に変化するが如き問題もこの種現象に原因する。したがって熔融塩における物理化学的測定手段としてボルタメトリを用いるにあたっては目的に適した分極速度の変域を選ぶ事が最重要事となる。定量目的には線型拡散を与える分極速度を、定性目的にはK-L型復極を与える分極速度を原則として選ぶ必要がある。我々の熔融塩固体電極ボルタメトリの基礎研究として、少くともここで基本的とみなされてくるいくつかの素過程毎に、分極速度の変化に対する上記関数関係をできるだけ分離定量することを試みた。先に述べた理由<sup>1)</sup>から順序として量的特性値におけるこの種関数に注目し、このうちの一つ、拡散と電極形状の問題をまず取り上げた。いうまでもなく、分極速度を変えると濃度分布が異なってくるため、これの電極形状に対する相対的な位置関係が変化し、したがって素過程としての拡散の幾何的様式が変化してくるので量的特性値の数学的規定も変化してくるという問題である。我々の常用の形状の固体電極は特定の半径と表面アラサをもつ円板電極であるがこの電極について上記のことに原因する、量的特性値と分極速度の関数関係を実験的に明らかにする事を試

みた。これにより、数学的な解析の容易さのため実際問題として必要になる所の、線型様式の拡散を与える分極速度の変域を求める事ができる。

## 2. 実 験 法

### 2-1, 分極指示電極

0.1, 0.2, 0.4, 0.8 mm  $\phi$  の白金線を 6 mm  $\phi$  の BM ガラス管 (日本電気ガラス製) に溶封し、先端を直角に乾式エメリ 2000 番まで、最後にリンネル布で研磨して得た断面を用いた。面積は顕微鏡で測定した。電極として用いる約 15 mm 長の白金線には、熱起電力をさけるため常用の白金線 (0.4 mm  $\phi$ ) をリード線として点溶接して用いた。適当回使用後は約 15 mm の電極部分を取り去り、溶封時の泡の発生をさけるため表面にキズのない新品の 15 mm 長の白金線を選んで毎回リード線に溶接し直して溶封した。

### 2-2 対 極

2.5 mm  $\times$  3.5 mm の白金板。対極に白金板を用いた理由は、分極後、単に指示極と対極の短絡操作によって、指示極上に折出した金属を電解溶出して白金電極として電位的に再生するためである。

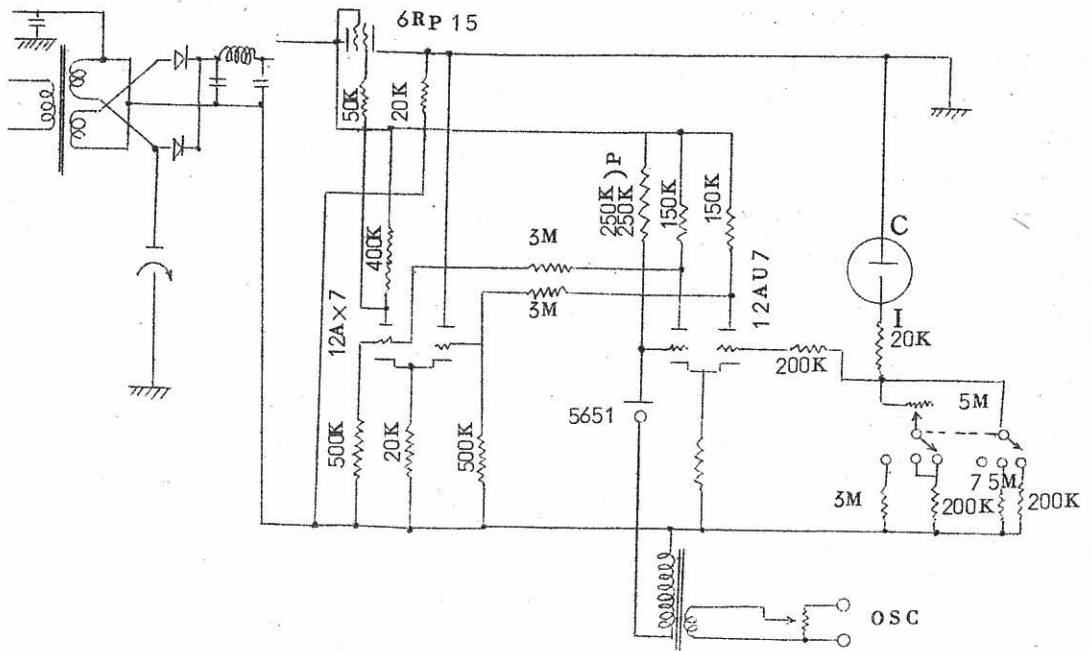
### 2-3 照合電極

量的特性値の測定であるからこれを用いる必要はなかった。

### 2-4 その他電解槽 溶媒調整法などはすでに述べた。<sup>2)</sup>

### 2-5 測定法。

クロノポテンシオメトリの量的特性値である遷移時間では電極反応の非可逆性や、生成系の変化如何、したがってまた復極の K-L 型や H-I 型如何に影響を受けない。なぜならこの分極形式の境界条件は、Fick の第一則のみ用いており、これら上述の因子は含まないからである。したがって分極に対する他の素過程の応答が分離され、量的特性値には主として拡散過程の応答のみが反映されるからボルタメトリにおけるこの種研究の最良の方法と云える。この方法により求める分極速度の変域が一たん分れば、変換法<sup>1)</sup>により他のボルタメトリにおける同様の分極速度の範囲が得られる。我々の試作したものはランドルス型ポーラログラフ、クロノアンペログラフ、クロノポテンシオグラフの三つを一つ



1図 定電流回路

のスイッチで切り換える事のできる装置<sup>3,9)</sup>であるが、このうちクロノポテンシオグラフのみを1図に示す。これには更に、電解槽とダミー抵抗の自動切り換えリレーや、後述のACBの自動切り換えリレーとそれに附随するスイッチ系統が附属するが図では省略した。広範囲の分極速度が得られるよう低電流から高電流まで一定電流を得るため大出力の電力増巾管6RP15を制御管とする直列制御型定電流回路を用いた。同管は平衡型直流二段増巾器で馳動した。この増巾回路の電圧標準管5651と直列にトランスの二次側を入れ、一次側にオシレーターにより任意振巾および任意週波数の正弦交流電圧を加えて基準電圧に重畳する事により交流クロノポテンシオメトリも行なえるようにした。スタートスイッチを押すと直ちに記録回路の時間軸(岩崎デュアルビームシンクロスコープDS-5305)が帰引を開始し、次で0.5msecおくれるディレーリレーによりダミー抵抗から電解槽に定電流回路が切り換り電解が回始される。分極により電極が溶媒の分解電位の直前の電位(予め設定)に達すると自動的にダミー抵抗に切り戻るACB回路(Automatic Current Breaker)を設置して、溶媒の電解によるアルカリ金属析出(多量の場合には金属-ガラス溶封部を犯す)から電極を保護した。この回路は2図に示した。作動に若

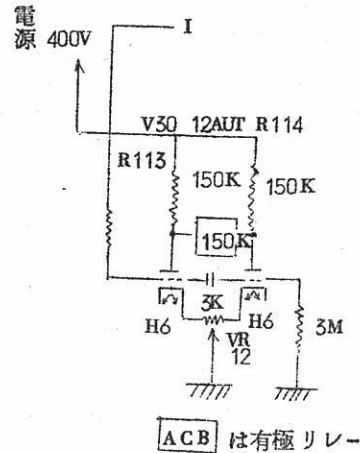
千の時間を要し、将来ワンショットマルチルに改造する計画である。下記の項目について実験を行ない満足な結果を得た。①交直両定電流の印加時の過渡特性及び長時間の安定性、②交直両定電流の校正、③負荷特性、④ACB作動電圧の校正。一例として③については、1mAで100kΩまで、500μAで500kΩまで、50μAで1MΩまでの負荷抵抗の変化による定電流の変動は0.5%以下であった。35mmX線用フィルムでブラウン管上のクロノポテンシオグラムを撮影記録し、拡大器により原像の2倍に拡大投影して作図を行った。

#### 2-6 測定操作上2,3の注意すべき点

白金電極をすでに述べたごとくSLガラス<sup>9)</sup>に封じた場合、低分極速度では分極毎の遷移時間の再現性は良好なるも、高分極速度になると分極毎に遷移時間は徐々に増大し止まる所を知らない。高分極速度では遷移時間中の総電解量は極めて微量となり(分極速度に反比例)、たとえ微量の副反応でもそれにくわられる電流の総印加電流に対する割合は激増し、ために遷移時間が著しく増大する結果になるが、SLガラスの場合、分極毎にコロジオンその他の原因で副反応が徐々に増大していくものと思われる。本来モリブデン封じ用のBMガラスに白金を封じる事によりこの現象を完全にさける事ができた。

研磨し直した電極を浴に挿入する前には、電極先端を浴の直上2~3mmに約5分間放置充分温度平衡に達せしめた後、浴に漬ければならない。急に漬けた場合は、気泡の発生が原因と思われるが遷移時間が極めて不規則な変化を示す事がある。また研磨し直した電極を使用する場合は最初5~6回分極を行って遷移時間が定常値になってから記録を行った。また使用中でも分極速度を変えた場合は2回の分極を行った後記録する必要があった。浴と電極の接触はブラウン管上の光点の、炉電源からの60サイクルの誘導が消失する事から知る事ができる。なお炉電源及びその他の外部よりの誘導は、クロノポテンシオグラフィ-の場合はすべての分極速度にわたり問題にならなかった。

予め特定の条件で指示極をpreplateして遷移時間を記録する場合と、短絡再生した電極で直ちに記録する場合の問題、作図上の問題等別報にゆずる。



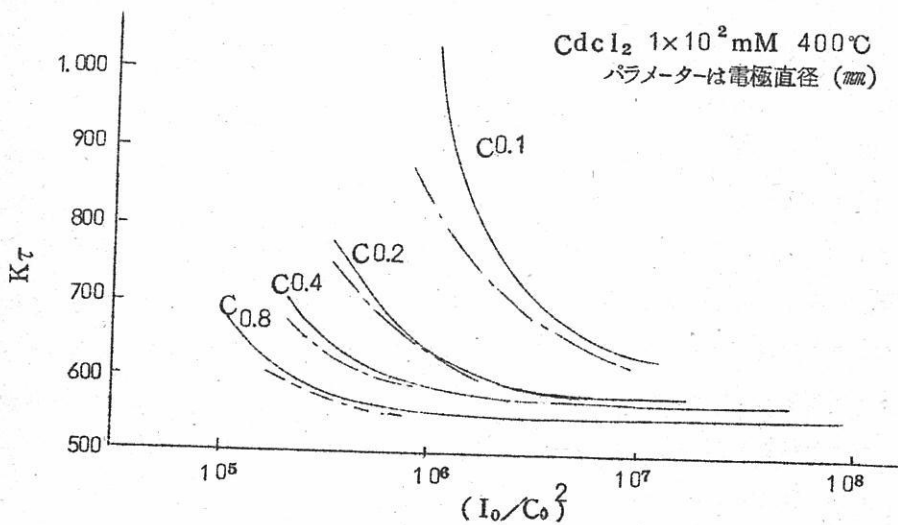
2図 ACB回路

測定した遷移時間 $\tau$ は、遷移時間恒数 $K_T$ として表現し、これを変数たる分極速度に対してプロットする方法でデータを整理した。但し遷移時間恒数 $K_T$ は $I_0\tau^{1/2}/C_0$ で、実験値から計算できる。線型拡散の場合は $nF\sqrt{\pi D}/2$ に等しく、分極速度に依存せず一定になる。

### 3. 円板電極の端の影響

#### 3-1 実験結果

各種の電極半径、各種の濃度で、求める関数関係を実測した。一例として $Cd^{++}$ の100 mMの場合を3図に示した。波線は次節で導いた理論式による。Cの印は、4図で示す如く、これより高い分極速度では正常のクロノポテンシオグラムを示し、それより低い分極速度では、遷移時間が無限大になる。criticalを与える分極速度が半径に依存するから、ここを境として低分極速度側では電極の角に基因して、突発的にはげしく対流が発生するものと思われる。 $Zn^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cr^{+++}$ の復極に関し、ほぼ同様の曲線が得られた。したがって常用の0.4 mm $\phi$ 電極については分極速度が $2 \times 10^6$ 以上であれば線型とみなして良い事が判明した。



3図 電極半径の影響



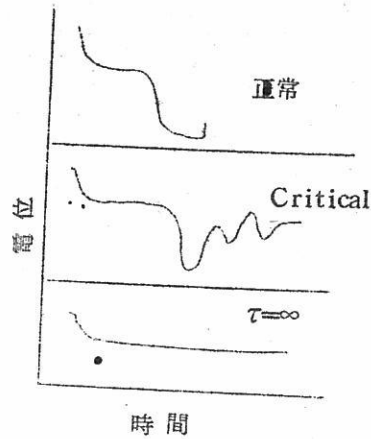
### 3-2 近似式の誘導

電極半径Rと分極速度が与えられた時、遷移時間恒数 $K_T$ にあらわれる線型拡散よりのズレを定量的に評価できる式が望ましい。先に導いた式<sup>1)</sup>

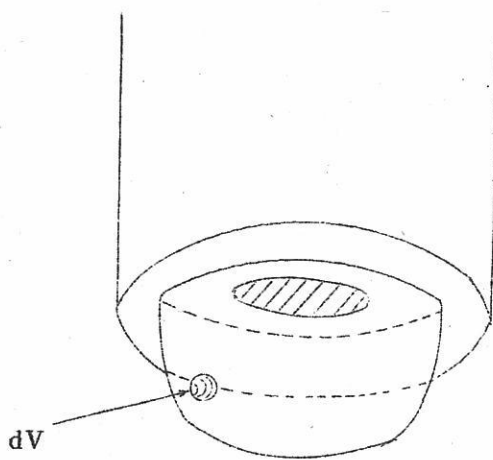
$$2.0 \frac{C^0 n F D}{I_0} \leq \frac{5}{100} R$$

は、線型拡散を与える分極速度をRをパラメーターとして与えるが、 $K_T$ への定量的影響に言及していない。

この電極による現実のクロノポテンシオグラフィは、Total界面Flux一定、界面濃度一様の境界条件で遂行されるわけであるが、この条件で拋物型の偏微分方程式を解析的に解く事はできない。近似解を求める一つの手がかりを次のようにして得た。同一分極速度 $I_0$ で、半径Rの円板上で、線型拡散および周辺の効果を受け入れた拡散を行なわせた場合の遷移時間の比 $K_e$ は、正確に次の式で与えられる。5図参照。



4図 低分極速度における遷移時間



5図 円板電極上の濃度分布図



$$K_e = \frac{\tau_{\text{edge}}}{\tau_{\text{lin}}} = \frac{I_0 \tau_{\text{edge}}}{I_0 \tau_{\text{lin}}} = \frac{(\text{総電解量})_{\text{edge}}}{(\text{総電解量})_{\text{lin}}}$$

$$= \frac{\iiint_{\text{semisphere}} \delta C dV}{\iiint_{\text{cylinder}} \delta C dV} \quad 3-1$$

但し、 $\delta C$ は微小容積  $dV$ 中の復極剤濃度の減少量、かつ積分は遷移時間終了時の濃度分布に対して行う。

$$\therefore K_{\tau(\text{edge})} = \sqrt{K_e} \cdot K_{\tau(\text{lin})} \quad 3-2$$

$\delta C$ および  $\int dV$ について何等かの仮定をおけばこの計算を近似的に行なう事ができる。簡単のためすでに述べた変数変換を行なう。<sup>†</sup>

$$q = C/C^0, \quad S = \sqrt{P/D}, \quad \rho = Pt \quad 3-4, 5, 6$$

$$\text{但し} \quad P = \frac{I_0^2}{C^0^2 N^2 F^2 D} \quad 3-7$$

これによりクロノポテンシオグラフィの最も簡単な場合は次の如くなる。

$$\frac{\partial q}{\partial \rho} = \frac{\partial^2 q}{\partial S^2}, \quad q(0, S) = 1, \quad q(\rho, \infty) = 1 \quad 3-8, 9, 10$$

境界条件

$$\left( \frac{\partial q}{\partial S} \right)_{S=0} = 1 \quad 3-11$$

$$\text{解} \quad q(\rho, S) = 1 - \left\{ 2 \sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \exp\left(-\frac{S^2}{\rho}\right) - S \exp\left(\frac{S}{2\sqrt{\rho}}\right) \right\} \quad 3-12$$

$$\therefore q(0, \rho) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\rho)^{1/2} \quad 3-13$$

限界条件では  $q(0, \rho) = 0$ 、従ってこれに要する時間、遷移時間  $\rho_{\tau}$  は上式より、

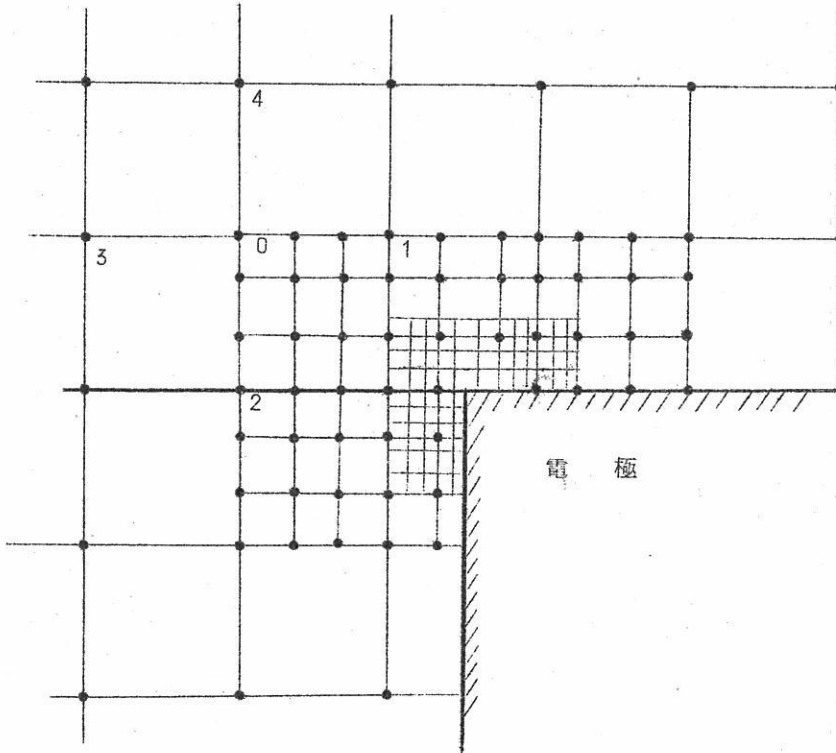
$$\rho_{\tau} = \frac{\pi}{4} \quad 3-14$$

$$\therefore q(O, \rho) = 1 - \sqrt{\frac{\rho}{\rho_t}}$$

3-15

i)  $\int dV$ に関する仮定

電極周辺近傍の濃度分布についてそのアウトラインを知る目的で周辺を直線とみなし  
 \*1) かつ界面濃度が3-13に従って変化する時の濃度分布を調べてみた。Emmonsによると  
 \*2) 4) 6図において



6図  $q_\rho = q_{ss}$  に対する格子図

- \* 1 円周の場合、以下に述べる Emmons の方法を 3 次元に対して適用すれば良いが、計算の回数があまりに多くなるので止めた。
- \* 2 界面 Flux 一定の条件で数値計算を進めると、界面濃度が一樣でなくなって、遷移時間が規定できなくなる。実際はすでに述べた界面濃度一樣かつ界面 Total Flux 一定であるが、\* 1 と \* 2 の仮定が許される程度の近似式を求める事になる。濃度分布のアウトラインは、両者の間で大差ないものに思える。

$$4\Delta\rho = \Delta S^2$$

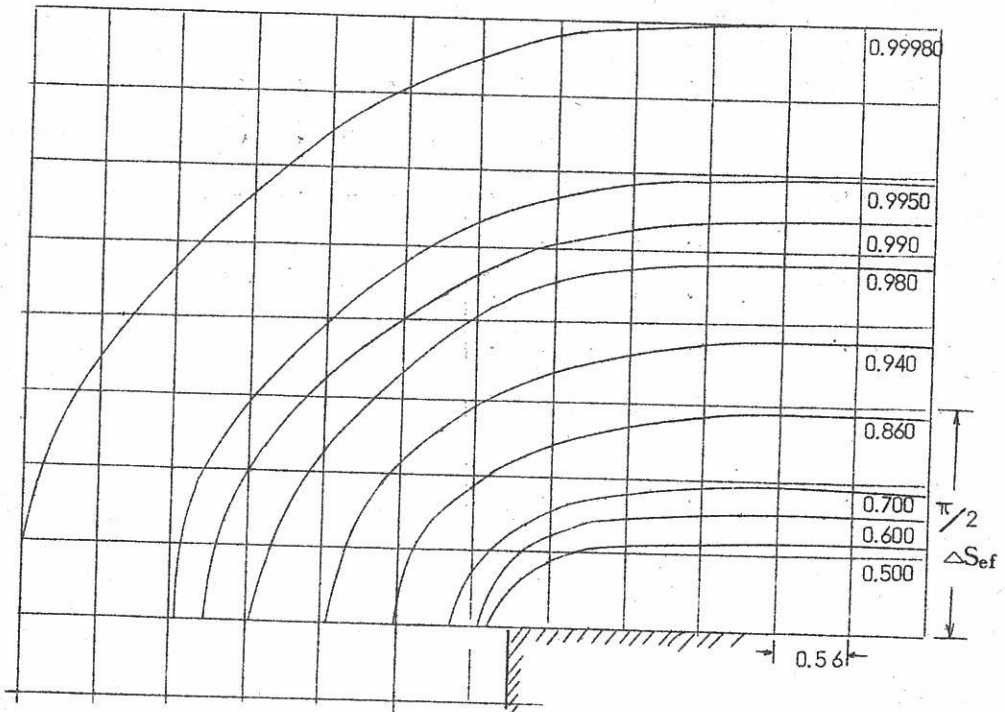
3-16

の時

$$q(0, \rho + \Delta\rho) = \frac{1}{4} \{q(1, \rho) + q(2, \rho) + q(3, \rho) + q(4, \rho)\}$$

3-17

我々の電極の角の部分にこの方法を適用して計算を進めるためには、格子点に角をさける事、及びガラスは絶縁体で、ガラス面のFluxはそれに平行になるため、ガラス内部の格子点にもそれと対称の溶液内の位置のq値と同じ値を与える必要があった。3-9より各格子点の初期濃度=1、電極の界面濃度のみ3-13に従って変化すると云う境界条件で、3-17に従って計算を進めた。ただし角の近似は6図の如く網目を細かくとった。その結果得られた濃度分布図のうち、 $\rho = \pi/4$  経過時のものを7図に示した。これによると



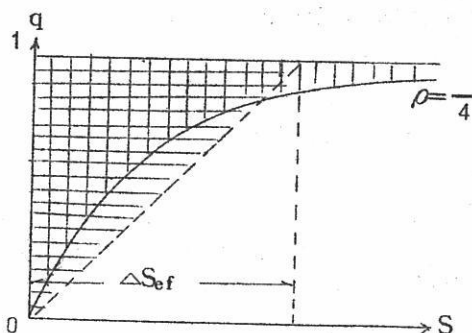
$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \rho\tau/10 = \pi/4/10 = 0.07854 \\ \Delta S^2 &= 4\Delta\rho \\ \therefore \Delta S &= 0.56 \end{aligned}$$

7図 電極の角の濃度分布

濃度変化は、電極上の方形部分（変換半径  $R_s > \pi/2$  であれば方形部分は線型拡散の濃度分布にほぼ等しい）とこれの高さを半径とする4分の1の円の2つよりなり、かつ等濃度線はこれを通じほぼ等間隔で走っている。したがってかなり粗い近似であるが、これを回転させて得る円筒部分と、4分の1のドーナツ部分の2つについて積分計算する事にした。

ii) 濃度減少量に関する仮定

遷移時間到達時の濃度分布は 3-12 に  $\rho = \pi/4$  を代入する事により得られる。これを 8 図に示す。Stackerberg<sup>5)</sup> の有効拡散層の考えをクロノポテンシオメトリに適用してみる。8 図において、遷移時間経過時の総電解量に等しい面積の三角形の一辺



$\Delta S_{ef}$  がそれである。3-11, 3-14 より直ちに下式が得られる。

8 図 有効拡散層

$$\text{総電解量} = \int_0^{\pi/4} \left( \frac{\partial q}{\partial S} \right)_{s=0} d\rho = 1 \times \frac{\pi}{4} = \frac{1 \times \Delta S_{ef}}{2}$$

$$\therefore \Delta S_{ef} = \pi/2 \quad 3-18$$

電極からの距離が  $\Delta S_{ef}$  以内では図の如く濃度分布は線型とみなすと濃度減少量  $\delta q$  は

$$\delta q = 1 - \frac{S}{\Delta S_{ef}} \quad 3-19$$

iii) 積分計算

3-19 と j) の結論を用いて、3-1 の積分計算を行うと

$$\begin{aligned} K_e^S &= 1 + \frac{\pi}{3} \left( \frac{\Delta S_{ef}}{R_s} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta S_{ef}}{R_s} \right)^2 \\ &= 1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{1}{R_s} \right) + \left( \frac{\pi^2}{12} \right) \left( \frac{1}{R_s} \right)^2 \end{aligned} \quad 3-20$$

もとにもどすと

$$K_e = 1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{nFD}{R} \sqrt{\left( \frac{C^0}{I_0} \right)^2} \right) + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{nFD}{R} \sqrt{\left( \frac{C^0}{I_0} \right)^2} \right)^2 \quad 3-21$$

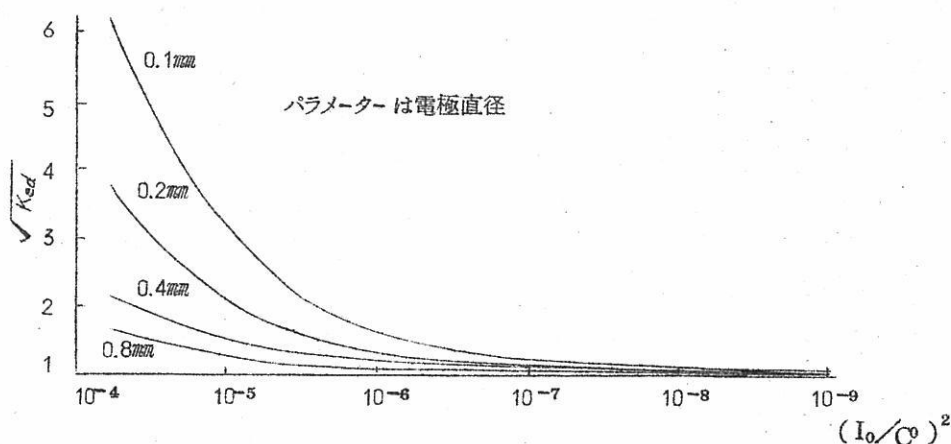
すなわち

$$K_{\tau(\text{edge})} = K_{\tau(\text{lin})} \sqrt{K_e}$$

$$= \sqrt{K_e} \cdot \frac{\sqrt{\pi n F D}^{1/2}}{2}$$

3-22

$\sqrt{K_e}$ を9図に示した。



9図  $\sqrt{K_e}$  の 図

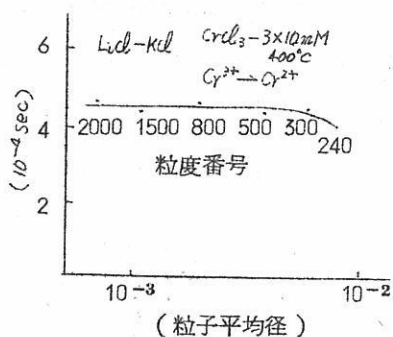
#### 4. 電極の表面アラサの影響

高分極速度では拡散層がうすくなるため、電極の表面アラサが拡散に影響する事が予想された。さてクロノポテンシオメトリでは拡散層の厚さは分極速度のみに依存する(文献6.7.8.1)の  $x_5$  を与える式を参照)。したがって実験精度を上げるため、波形の判然する高濃度で実験を行って差し支えない。表面アラサは固体金属の復極時の折出によるものと、不活性電極本来の素地によるものの二つに分けられる。

##### 4-1 実験結果

前者については詳細なデータは別報にゆずるが結果だけ述べる。エメリ2000番、次いでリンネル布で研磨した電極上へのAg, Ni, Zn, の折出について実験を行った。遷移時間到達時の折出量は分極速度  $I_0$  に反比例する事を導く事ができるから、實際上最大折出量を与えるのはCritical条件である。この条件で一回分極し、しかるのち折出物を短

絡除去せず、濃度分極の回復をまって直ちに分極速度を上げて0.1~1mm sec 程度の $\tau$ を観測したが折出物を除去した電極で得られる $\tau$ と実験誤差以内で一致した。したがって分極速度 $\{(I_0/C^0)^2\} 1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^{10}$ の変域で量的特徴値は折出物によるアラサに依存しないと結論してさしつかえない。またCd, Pb, Zn(m.p. 以上での折出)の液



10図 粒度の影響

状折出の場合、上と同様の実験を行ない同様の結論を得た。後者、電極の素地アラサの影響については、折出物の生じないredox系で、各種粒度のエメリで研磨した電極について実験を行った。低分極速度で影響のみられないのは予想通りであった。我々の装置の現状で可能な最大分極速度における実験結果を10図に示す。これより $10^{10}$ の分極速度まで、量的特性値は、エメリ500から2000

番までの研磨面のアラサに依存しない事が分った。

#### 4-2 近似式の誘導

下表はエメリの粒度番号と粒子の平均径を示す。

粒度番号	240	280	320	500	800	1600	2000
平均径( $\times 10^4$ cm)	6.7	5.7	4.8	3.4	2.0	1.0	0.79

我々は先にエメリの粒度半径を暗に予想して、アラサの高さを $h$ とし、これの影響を受けず線型拡散とみなせる充分条件として

$$20h \leq 2.0 \text{ nFD} / (I_0/C_0)$$

4-1

を提出した。<sup>1)</sup>しかし実験が示す如く、はるかに速い分極速度でも影響を受けない。次の如き理由が考えられる。タリサーフと顕微鏡を併用して観察した結果、電極表面の断面曲線に次の性質がある事が推定された。

1) エメリ研磨により生じた一次アラサはかなり規則的である事およびこれよりこまかい二次アラサとも云うべきアラサが極めて小さい事( $10^{-6}$  cm) の二つのために、この一次アラサは二次アラサから判然と区別される。





## 文 献 紹 介

炭酸塩系溶融塩の表面張力

Ⅱ  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系 ..... 343

(訳者) 関大工 山手 有



# 酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高純度

1. 医薬用

2. 工業用

用用用他  
業縁の  
ゴ窯絶そ

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  
大阪市北区橋之上町38 藤ビル 電話(361)9736 (341)8451  
工場 高松・屋島・坂出

ベルトーク  
ゲルマニウム  
シリコン  
セレン

各種電解用

直流電源!!

整流器

叩

良心的な技術を誇る!!  
豊富な経験

配電盤/各種自動制御機器

株式  
会社

中央製作所

型録贈呈  
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL 代表(81) 3 1 6 6  
東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL (431) 2177 6257

# 炭酸塩系溶融塩の表面張力

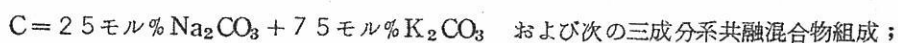
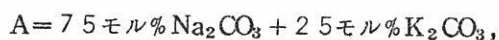
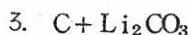
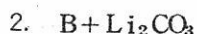
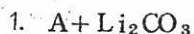
## II $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系

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69~74(1964); ソ連邦科学アカデミー, ウラル支部)

三成分系溶融炭酸塩の表面張力に関する報告は文献には見当たらない。著者らはリチウムナトリウム, およびカリウムの各炭酸塩の混合融液の表面張力を温度と組成に関係ずけて研究した。実験に用いた組成はこれらの三成分系の相図における3本の組成線に沿うものである。すなわち,



$\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 43.5 : 31.5 : 25.0$  (モル百分率)であって, これらの組成は Janz および Lorenz<sup>[1]</sup> のデータと対応している。

表面張力の測定は最大泡圧法によって行なった。測定法および測定操作については, 文献<sup>[2]</sup>に詳細にわたって記載した。なお融液上における炭酸ガス分圧は一気圧に保った。

### 実験結果および考察

図1, 2および3に得られた結果を示した。表面張力の温度変化を示す式は表1にまとめて示した。本報で取扱った混合融液の表面張力は温度の上昇とともに減少する。炭酸リチウムにA, B, Cの各組成を逐次添加していくと当該混合融液の表面張力は増加する。

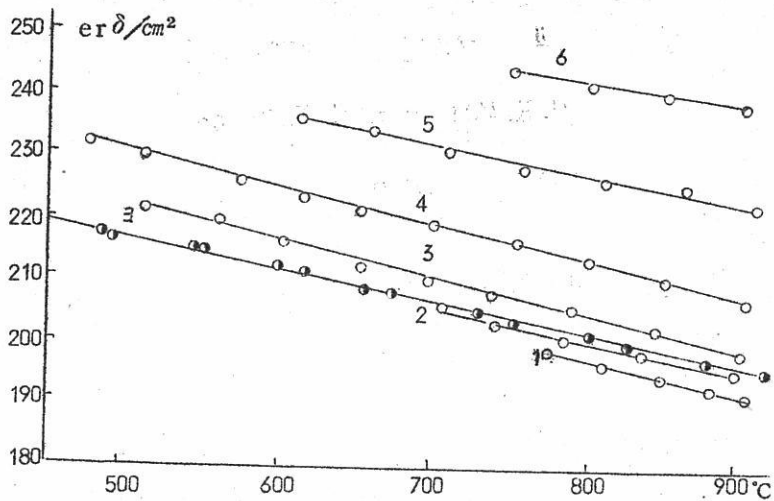


図1 A + Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 組成におけるσの温度変化

1~5 — それぞれ 100, 80, 60, 40 および 20 モル% A に対応する ;  
 6 — Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;  
 ≡ — 共融物組成

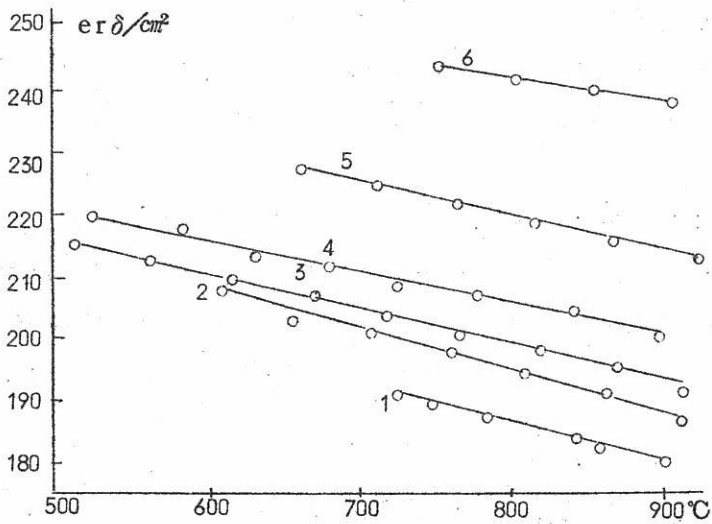


図2 B + Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 組成におけるσの温度変化

1~5 — それぞれ 100, 80, 60, 40 および 20 モル%  
 B に対応する。  
 6 — Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

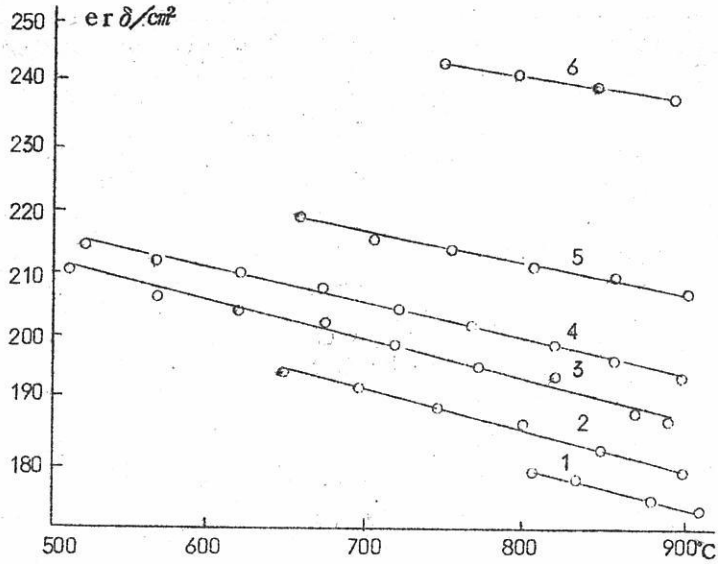


図3 C + Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>組成におけるσの温度変化

1~5 — それぞれ100, 80, 60, 40および20モル% C  
 に対応する。 ;  
 6 — Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

理想溶液についてのGibbsの吸着式<sup>[3]</sup>

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

(ただし $\Gamma = 1/s$  - 表面/cm<sup>2</sup>あたりの溶質の過剰量

C - 溶質の濃度

$-d\sigma/dc$  - 表面の活性度)

から $d\sigma/dc > 0$ の場合, すなわち表面張力が添加物質の濃度の増加とともに増大する場合には, 表面層では溶質量が融液全体内におけるよりも相対的に減少する。(T < 0, 負の吸着)

[4]

Semenchenkoの理論にしたがえば, 表面張力を増大させるような表面不活性イオンは最大普遍因子をもたなければならないし, 融液全体中におけるイオン濃度は表面層におけるその濃度よりも大きくななければならない。



表1 表面張力の温度式  $\sigma = a - bt$  における係数の値

Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の含有量モル%	温度範囲 °C	a	b · 10 <sup>3</sup>	ずれの最大値 erg/cm <sup>2</sup>
A + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
0.0	773-902	244.1	59.0	0.5
20.0	699-895	240.4	50.6	0.5
40.0	514-899	253.2	61.2	1.2
60.0	476-901	260.9	60.0	0.8
80.0	611-908	266.4	49.4	1.2
100.0	750-900	271.5	36.6	0.5
B + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
0.0	725-897	236.4	62.2	0.5
20.0	611-908	247.2	65.0	1.5
40.0	515-907	244.2	56.3	1.0
60.0	527-895	245.8	49.7	1.2
80.0	661-918	264.3	55.3	0.5
C + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
0.0	810-920	227.7	60.0	0.5
20.0	650-905	237.3	65.0	1.2
40.0	510-899	243.0	62.1	1.6
60.0	522-909	251.6	65.0	0.8
80.0	659-910	249.9	46.8	0.8

三成分系混合融液中における単独イオンについての普遍因子は次式にしたがって計算した。<sup>[5,6]</sup> 計算に用いたデータは文献から引用し、計算結果は表2にまとめて示した。

表2

イオン	原子価	イオン半径 Å	普遍因子
Li <sup>+</sup>	1	0.68	1.471e
Na <sup>+</sup>	1	0.98	1.020e
K <sup>+</sup>	1	1.33	0.752e
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	2.63	0.760e

普遍因子 $m$ がもっとも大きいのはLiイオンであり、もっとも小さいのはKイオンである。したがって表面層におけるリチウムイオンの濃度は融液全体中における濃度よりも小さい。カリウムイオンについての分布の様子はこれと反対である。

A+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, B+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>およびC+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系の各混合融液の表面張力の等温線(図5, 6, 7)について, Juhovitskii-Guggenheimの方法にしたがい, 各成分の等モル比のところでは900°Cにおける理想条件からのずれを求めた。

A, BおよびCの各組成に対する平均分子量の計算は次式にしたがって行なった。

$$M_{\text{mean}} = \frac{a}{100} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + \frac{b}{100} M_{\text{K}_2\text{CO}_3}$$

ただし $a$ および $b$  - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> およびK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の含有量モル%

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  および  $M_{\text{K}_2\text{CO}_3}$  - 純粋成分(単独成分)の分子量

計算に際しては文献[2,7]のデータを用いた。

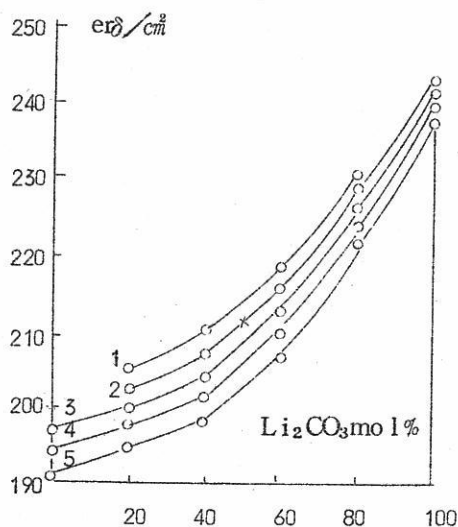


図4 A+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>組成における $\sigma$ の等温線

1-700, 2-750, 3-800, 4-850, 5-900°C

X-Guggenheimによる900°Cにおける計算値

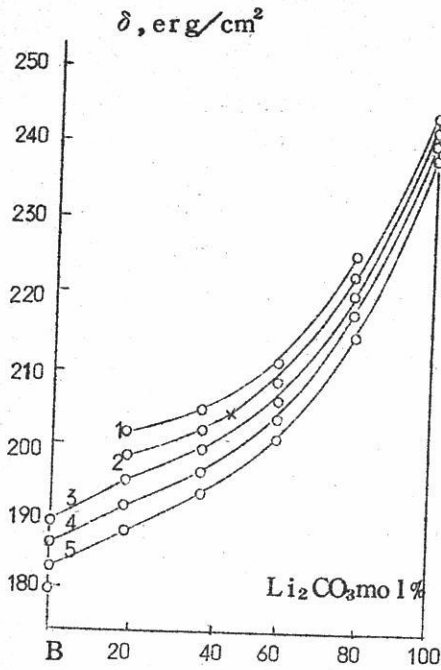


図5 B+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>組成におけるσの  
等温線  
1-700, 2-750, 3-800,  
4-850, 5-900°C  
X - Guggenheimによる900°C  
における計算値

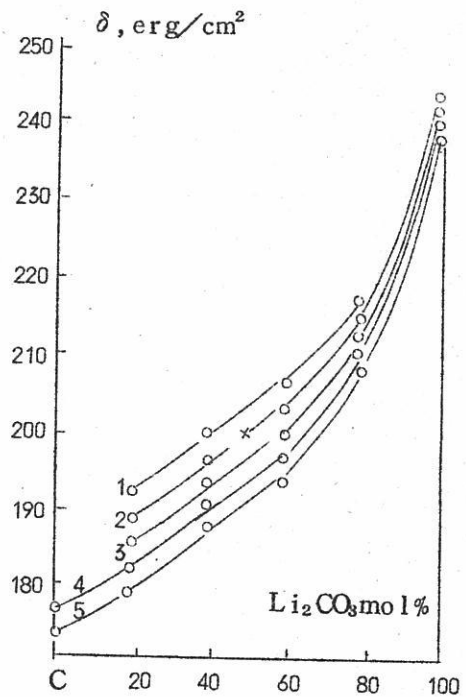


図6 C+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>組成におけるσの  
等温線  
1-700, 2-750, 3-800, 4-850,  
5-900°C  
X-Guggenheimによる900°Cに  
おける計算値

組成	理想条件からのずれ%
A+Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 4.26
B+Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 3.87
C+Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 4.56

計算の結果から、すべての混合融液についての理想条件からのずれは負であることが認められ、このことは恐らく、これらの融液中では顕著な錯イオンが形成されることと関係しているように思われる。

このような結論はPaliguevおよびVorobiev [8] も導いており、Paliguevらは炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる三成分系についての当量電気伝導度と組成との関係を解析した結果、上述のような結論を得たのである。

さて、錯化合物としてもっとも妥当と考えられるものはK[LiCO<sub>3</sub>]、Na[LiCO<sub>3</sub>] およびK[NaCO<sub>3</sub>]であって、これらは文献[7, 8, 2] から明らかにされる。表面張力を

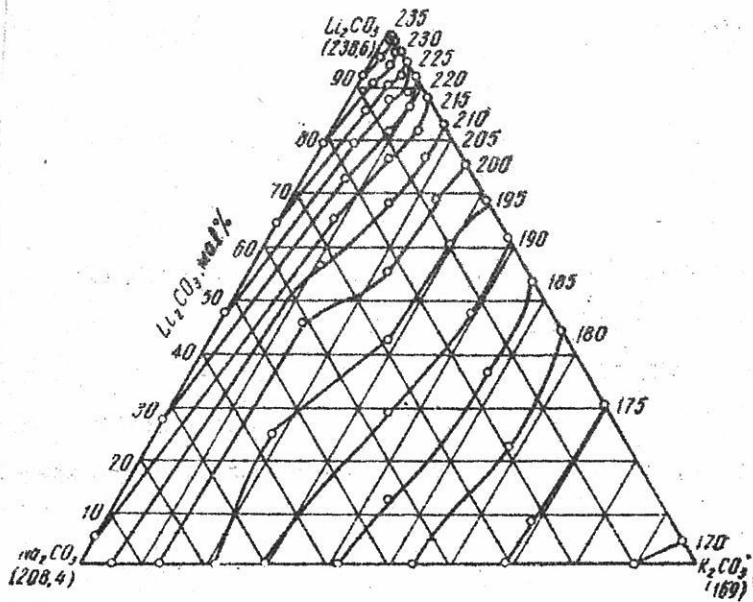


図7 90°Cにおける三成分系の表面張力の等温線

低下させるような錯イオンの普遍因子は小さくなければならないし、また境界表面における濃度は融液全体内における濃度をはるかに超えなければならない。

錯イオンの普遍因子の計算は  $\text{LiCO}_3^-$  および  $\text{NaCO}_3^-$  の大体の推定値に基いて行なわれた。(表3) 錯イオンの普遍因子に関しては、 $\text{LiCO}_3^-$  の方が  $\text{NaCO}_3^-$  よりも大きい、ともに K イオンの普遍因子の半分以下である。

表 3

イオン	原子価	イオンの近似半径 $\text{\AA}$	普遍因子
$\text{LiCO}_3^-$	1	3.31	0.302e
$\text{NaCO}_3^-$	1	3.61	0.277e

したがって表面張力は錯イオンが少量存在しても減少することになる。おそらく、 $\text{LiCO}_3^-$  が重要な表面活性イオンであると考えられる。

すなわち、文献[2,7,9]から  $\text{NaCO}_3^-$  イオンの形成は妥当でないと結論することができる。相図における三種の組成線に沿って求めた表面張力の数値と文献[2]のデータに基いて、900°Cにおける三成分系混合融液の表面張力の等温線を描いた。(図7)

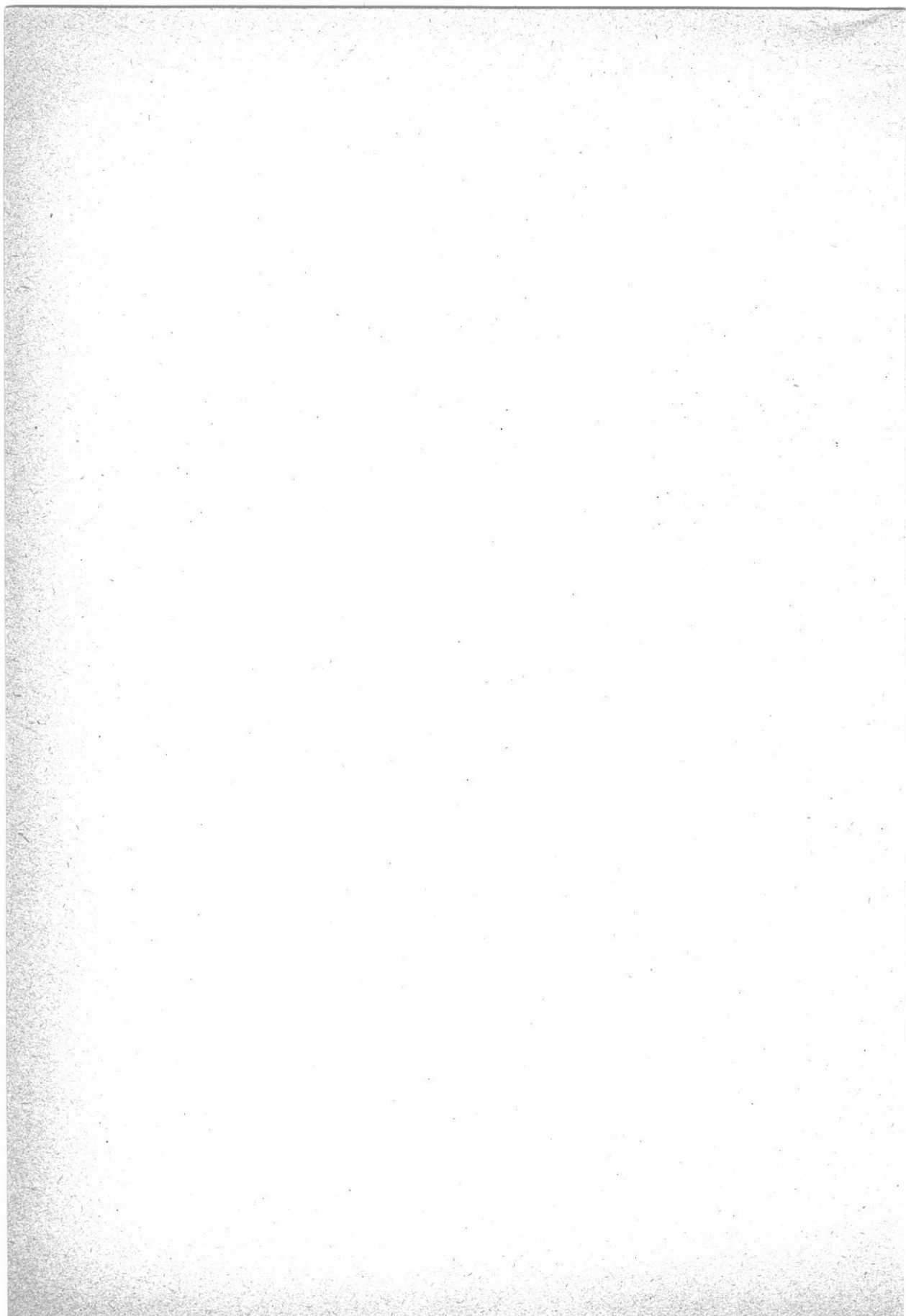
### 結 論

1. 融液直上の炭酸ガス分圧を一気圧に保つと云う条件のもとで  $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$  系混合融液の表面張力を温度および組成に関して測定した。
2. 表面張力の等温線を解析することにより、理想条件からのずれが認められた。すなわち、このことは、これらの三成分系において、錯イオン形成が著しいことの証拠となる。
3. 理論的見解に基いて、本報告で取上げた混合融液の表面層組成に関する定性的推論を行なった。

## 引 用 文 献

1. J. G. Janz, M. R. Lorenz. J. Chem. Eng. Data, 6, 3, 1961.
2. Г. К. Монсеев, Г. К. Степанов. Статья в настоящем сборнике.
3. Д. В. Гиббс. Термодинамические работы. М.—Л., Гостехиздат, 1950.
4. В. К. Семенченко. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957.
5. Г. В. Бокни. Кристаллохимия. Изд. МГУ, 1963.
6. I. Zarzycki. Disc. Faraday soc., 32, 38, 1961.
7. Г. В. Воробьев, С. В. Карпачев, С. Ф. Пальгуев. Физическая химия раскисленных солей и шлаков. Труды Всесоюз. совещ. по физич. химии расплавленных солей и шлаков. М., 1962.
8. С. Ф. Пальгуев, Г. В. Воробьев. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 2, 121, 1961.
9. Г. В. Воробьев, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 2, 115, 1961.





溶 融 塩 委 員 会 記

静置型  
 攪拌型  
 振盪型  
 大阪労働基準局岳体検査証付

ホートクレーブ

乾燥に！ 研究に！  
 滅菌に！  
 調節度、分布度の精密を誇る

電気恒温乾燥機

可搬型  
 縦型 側面型  
 あらゆる液体の攪拌には

**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

**タイプライター印刷専門店**

★

**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 ㊦ 0231 番

## 事務局 ニュース

- 昭和40年 2月12日 } 第29回溶融塩委員会開催(於 阪大工)  
13日 } 実行・抄録合同委員会開催
- 2月17日 第30回溶融塩委員会について打合せ(於 京大工)  
出席者 吉沢, 森山, 渡辺(信), 幸塚, 塩川各委員  
打合せ会の後 幸塚, 塩川両委員にて会場(京都タワーホテル)の交渉及び下検分
- 3月 1日 溶融塩委員会名簿作成カード及び第30回委員会予告発送
- 3月16日 電気化学協会編集委員会に出席  
舟木委員に第32回委員会を11月に東京で開催する件について依頼及び打合せ
- 4月 2日 } 日本化学会第18年会開催(於 関大工)  
6日 }
- 4月12日 第30回溶融塩委員会プログラム発送
- 4月13日 } 電気化学協会第32回大会開催(於 東京・国立教育会館)  
16日 }
- 4月14日 電気化学協会編集委員会(新田編集委員懇談)開催,  
新編集委員に当委員会から吉沢(京大工), 田村(阪大工)  
両氏新任 塩川(阪大工)は退任
- 4月27日 森山, 幸塚, 塩川各委員にて第30回委員会について打合せ。

第29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	塩 川 二 朗	阪 大 工
吉 沢 四 郎	京 大 工	早 川 保 昌	青 山 学 院 大
森 山 徐 一 郎	"	坂 倉 富 良	名 大 工
山 手 有	"	向 正 夫	東 工 大
幸 塚 善 作	"	浜 野	大 工 技 試
渡 辺 信 淳	"	荻 野 寂	荻 野 化 研
河 野	"	立 岩 朗	三 德 金 属
足 立 彰	阪 大 工	佐 伯 善 行	"
品 川 睦 明	"	神 部 淳	住 友 化 学
佐 野 忠 雄	"	松 岡 亨	"
有 森 毅	京 工 織 大	下 田 繁	"
井 上 嘉 龟	神 大 工	後 藤 邦 博	昭 和 電 工
西 原 清 廉	京 大 工	渡 辺 憲 一	大 阪 曹 達
倉 知 三 夫	"	平 敏 雄	吳 羽 製 鉄
荻 野 和 己	阪 大 工	横 田 範 之	大 阪 曹 達
林 忠 夫	府 大 工	広 瀬 恪 二	大 陽 鉦 工
小 島 林 平	信 大 工	大 庭 信 博	住 友 化 学
桜 井 泰	大 工 技 試		
福 島 清 太 郎	金 材 技 研		
田 村 英 雄	阪 大 工		

## 実行，抄録合同委員会

昭 40.2.12；10：00～12：00

於 大阪大学工学部中会議室

昭和40年2月12日，第29回溶融塩委員会開催に先立ち，実行，抄録合同委員会を開き次の事項を協議した。

- 1) 昭和39年度会計報告の件
- 2) 昭和39年度事業報告の件\*
- 3) 昭和40年度事業予定の件\*
- 4) 昭和40年度役員選出の件\*
- 5) 溶融塩物性表 収支中間報告

溶融塩物性表の収支も漸く黒字となり事務局から報告があつた物性表関係の収支は次回委員会までで一応打ち切り，それ以後は委員会の一般会計に繰入れることに決定した。余剰金の配布については委員長及び事務局に一任された。

- 6) その他
  - a) 研究報告が少なく，委員会開催に難混する旨事務局から報告，研究発表を積極的に申出て頂き度いと依頼があつた。
  - b) 第32回委員会を学協会秋季大会（東京）の前後に開催する案について事務局が具体的案を練ることに決定。
  - c) 吉沢委員からCITCEについて報告あり1966年度に日本にてITCEの国際会議を開催するについての準備委員会の進行状態について報告があつた。

\* 詳細は「溶融塩」Vol.8，No.1,194,195（1965）を御参照下さい。



## 実行抄録合同委員会出席者

石	野	俊	夫	(阪	大	工)			
吉	沢	四	郎	(京	大	工)			
山	手		有	(	〃	)			
幸	塚	善	作	(	〃	)			
足	立		彰	(阪	大	工)			
品	川	睦	明	(	〃	)			
有	森		毅	(京	工	織	大)		
井	上	嘉	亀	(神	大	工)			
西	原	清	廉	(京	大	工)			
林		忠	夫	(府	大	工)			
小	島	林	平	(信	大	工)			
田	村	英	雄	(阪	大	工)			
塩	川	二	朗	(	〃	)			
佐	伯	善	行	(三	徳	金	属)		
武	繩	主	一	(日	本	カ	ー	ボ	ン)
平		敏	雄	(呉	羽	製	鉄)		

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・ガス雰囲気炉  
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 ポアラソダム

耐火SK 38 嵩比重1.3閉孔性多孔質アメリカ製  
アルフラックスと同級品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 埼玉県足立町  
及研究所 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  
発熱体  
抵抗体  
ノズル

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)  
コットレル取?  
水銀整流器、充電抵抗  
超硬質、耐摩耗大〔鋳物の数十倍〕  
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 SK38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 SK40以上  
耐スポーリング性大  
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  
ガス雰囲気炉  
保護ガス発生炉

発熱体エレマ、熱効率高  
温度調節簡単(500~1500°C)  
発熱体ニクロム  
低温用各種炉(~1000°C)  
単体並びに変性ガスによる各種炉  
光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び  
蠟付用  
調整雰囲気各種発生装置



## 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26-2465-7513)  
(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)