

# 溶融塩

1965 8. Vol. 8 No. 3

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



- SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。
- SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。
- SSA-S 完全なコランダム結晶を呈し化学的抵抗性がSSA-Hより優秀である。

特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm <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・ポート・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・ポート 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	特に耐磨耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

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

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

日本化学陶業株式会社

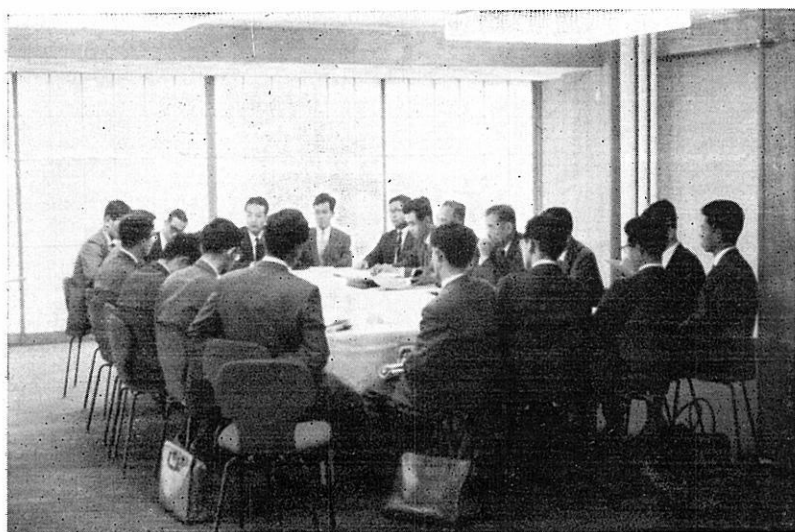
大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 231 1414

# 第 30 回 溶 融 塩 委 員 会

(昭和40年5月14日、15日)



(於 京 都 タ ワ ー ホ テ ル)



(会 場 風 景)

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 311  
LECTURE 10  
SPECIAL RELATIVITY  
1. Introduction  
2. Galilean Relativity  
3. The Michelson-Morley Experiment  
4. Lorentz Transformations  
5. Time Dilation  
6. Length Contraction  
7. Relativity of Simultaneity  
8. Velocity Addition  
9. The Doppler Effect  
10. The Twin Paradox

# 目 次

○ Chemical Abstract 1965年 Vol.62 №1~8 までの抄録 .....	365
○ 研究報告，特別講演，講義 .....	427
○ 文献紹介 .....	497
○ 溶融塩委員会記 .....	513



## 第31回 溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和40年8月27日(金), 28日(土)

〔会 場〕 8月27日(金) 神戸国際会館5階集会室A, B  
特別講演, 研究発表, 懇親会

8月28日(土) 工場見学 神戸製鋼所 大久保工場

〔申込切〕 昭和40年8月14日(土)

〔参加費〕 業界 1,500円 学界 800円

8月27日(金)

於: 神戸国際会館5階集会室A, B

### 開 会 の 辞

### 研究発表討論会

10:10 ~ 10:40

有機含酸素化合物の電解フッ素化によるペルフルオールカルボン酸の製造

東洋ソーダ・研究部 井本利一郎, 迫村寿男  
○木佐木 尚, 真淵俊介

### 講 義

10:50 ~ 11:50

融解塩を用いる電気メッキ

阪府大・工 林 忠夫

### 昼 食

12:00 ~ 13:00

### 講 義

13:00 ~ 14:00

2, 3の粘度測定について

岡山大・工 高橋克明

### 特 別 講 演

14:10 ~ 15:30

金属触媒について

神大・理・教授 菟原逸朗

15:40 ~ 17:00

題未定(宇宙線を中心として)

神大・理・教授 皆川 理

懇親会 同会場にて

17:30 ~ 19:30

8月28日(土)

工場見学

神戸製鋼所

大久保工場

明石市大久保町

TEL (078) (91) 6561

13:00

国鉄明石駅 中央口附近集合

13:20 ~ 16:20

上記工場見学

16:30

国鉄大久保駅解散

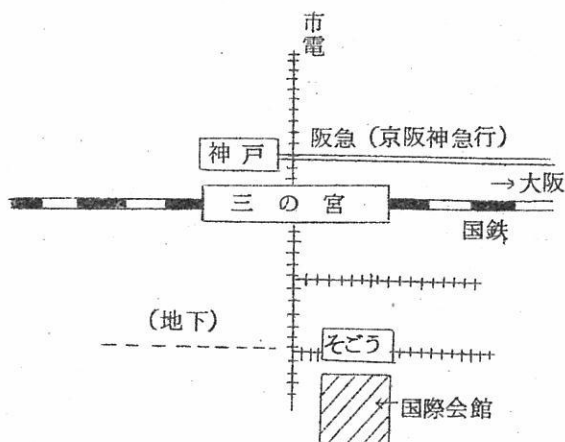
会場案内

神戸国際会館

神戸市葺合区御幸通8丁目

TEL (22) 8161, 8361

- 国鉄 三の宮
- 阪急 神戸(終点)
- 阪神 三の宮(そごう地下)



〔送金方法〕 三和銀行網島支店 普通預金 No. 1172

溶融塩委員会

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 溶融塩委員会



# Chemical Abstract 1965年 Vol.62

## No.1 ~ 8 までの抄録

### 抄 録 目 次

1. 理論,物性,測定法	367
2. アルミニウム	390
3. アルカリ,アルカリ土類	394
4. Be, Ti, Zr, Hf	399
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	402
6. RE, Th, U	405
7. ハロゲン	412
8. 耐火物,硝子, Slag	413
9. その他	419

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. Thermodynamics, 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 kg/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

低, 高温における熱力学的研究 (C.A. 71g)

F.L.Oetting, H.Prophet; Proc.Meeting Interagency  
Chem. Rocket propulsion Group Thermochem., Ist New  
York, 1963-1 213-45 (1964)

ZrF<sub>4</sub> (300-1200°K), AlCl<sub>3</sub> (500°Kまで),

BeCl<sub>2</sub> (700°Kまで), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500-2000°K),

その他, BeO, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, ZrC (2200°Kまで) など

KNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>系溶融塩の熱力学的研究 (C.A. 75d)

Y.Doucet, C.Vallet; Compt.Rend. 259 (8) 1517-9 (1964)

無水のKNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>を使用。それぞれの融点は334.0°, 253.1±0.1°。

前者が58.8wt%に共融点, 123°。52.6wt%に転移点, 138°。分子熱の差

C<sub>L</sub>-C<sub>S</sub>は, KNO<sub>3</sub>が0.7 cal/mole, LiNO<sub>3</sub>が11.62 cal/mole。

2成分共融系における結晶化機構 (C.A. 79b)

V.de.L.Davies; J.Inst.Metals 93 (1) 10-14 (1964)

2成分共融系はその微構造により分類される。21の系について説明している。

溶融アルカリ硝酸塩及び過塩素酸リチウムとネオジウム硝酸塩混合物の  
密度 (C.A. 1125d)

J.Padova, J.Soriano; J.Chem.Eng.Data 9 (4), 510

(1964)

表記の系の密度は最小自乗法によつて  $d = a - bt$  なる一次式で表わされること  
を見出した。ランタナイト硝酸塩の溶融塩媒体との相互作用の研究の一部として分光

学的測定から分子吸収を計算するために必要な密度を決めた。使用した媒体は表題の塩類である。測定はNa 硝酸塩濃度変化に対する密度を230~400°Cで測定した。

金属-アンモニア溶液についての体積変化及び溶解熱 (C.A. 1127h)

S.R.Gunn ; Metal-Ammonia Solu., Physicochem. Properties, Colloq. Weyl, Lille 1963, 76~85

Na の溶解熱を0.0045~0.679 M の組成範囲について調べた。0.6 M Na 以上では-15, 5, 25°C の夫々の溶解熱は本質的には一定である。

$\text{Na}_{(c)} = 1/2 \text{Na}_2(\text{am})$  反応の平均  $\Delta C_p$  は-15~5°C, 5~20°Cで夫々54, -65 cal/mole-degree である。NH<sub>3</sub> 中のNa の分子容は-45°Cでは凡て同じ値を示し60.7±0.2 ml/mol であつた。

非対称性電荷をもつ熔融塩の混合熱の理論 (C.A. 1128 b)

H.Ted Davis ; J.Chem.phys. 41(9), 2761~6 (1964)

(P<sup>+</sup>-Q<sup>8+</sup>) X<sup>-</sup> 型の熔融塩の混合の熱力学的理論をReiss等の対称性電荷をもつ塩類についての理論をもとにして解析した。即ちクーロンポテンシャルでもつて相互作用のある剛体イオンからなるイオン性液として取扱つて熱力学性質を解いた。この理論からの値とKleppa等のアルカリ硝酸塩-アルカリ土類金属硝酸塩の混合液についてのデータと一致した。

無電極法による電気伝導測定の工夫 (C.A. 1150 h)

V.N.Kunin ; Pribery Tekhn.Eksperim. 6(6), 111~13 (1961)

試料に生じた渦電流と均一磁場との間の相互作用を測ることによつて金属の伝導度を測定しようとするものである。磁力は天秤によつて測定する。測定値は標準物質で比較して0.01%の誤差範囲内の正確度を示す。

KNO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 及び Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 融体のラマンスペクトル

(C.A. 1221 b)

Y.Doucet, J.Vallier ; Compt.Rend. 259(6), 1315~17 (1964)

$\text{KNO}_3 - \text{BaCl}_2$  系のラマンスペクトルは  $\text{NO}_3^-$  イオンの線として  $1047, 800, 1381, 720 \text{ cm}^{-1}$  が認められ、外に  $602 \text{ cm}^{-1}$  所に認められる線は  $\text{BaCl}_2$  の濃度と共に強くなり、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BaO}$  によるものと思われる。 $\text{BaCl}_2$  は  $\text{KNO}_3$  中では完全に解離して複塩を作らないと思われる。

熔融塩の結晶化の際の化合物の形成 (C.A. 1304 b)

N.A. Reshetnikou ; Zh. Neorgan. Khim. 9 (9), 2209 ~ 18 (1964)

普通のイオンをもつた2つの塩からできる複化合物の生成の条件をこれ等のデータから経験的に導いた。即ち化合物の生成は  $\beta = e/r^2$ ,  $R = (4/3)\pi N\alpha$  で表わされる  $\beta$ ,  $\alpha$  に関係するものであるとした。この事から  $\text{LiA} - \text{M}_2\text{A}$ ,  $\text{BeA} - \text{M}_2\text{A}$  (or  $\text{MA}$ ) 系についての化合物の形成を説明し、 $\text{KCl} - \text{RbCl}$ ,  $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$  系等では化合物をなぜつくりなから説明した。

熔融塩中の重金属硫化物の陰極分解のポテンシャル (C.A. 1328 d)

I. T. Gul'din, A. V. Buzhinskaya. ; Zh. Prikl. Khim. 37 (10), 2249 ~ 56 (1964)

$\text{KCl} - \text{NaCl}$  熔融塩中に  $0.1\%$   $\text{Na}_2\text{S}$  を含む場合の  $700^\circ\text{C}$  に於ける分解電圧を理論的計算と実験値の両方を求めた所、両者が一致し、陰極で硫化物が電解的に分離することを確かめた。尚、分解電圧は  $\text{Bi} < \text{Sb} < \text{Ag} < \text{Sn} < \text{Fe} < \text{Pb} < \text{Cu}(\text{I}) < \text{Cd} < \text{Zn}$  の順であつた。

熔融  $\text{Zn} - \text{Al} - \text{Mg}$  合金中の  $\text{Zn}$  の活量 (C.A. 1411 a)

幸塚, 森山, 久島 ; 電気化学 28 (12), 691 ~ 4 (1960)

上記三元系に於ける  $\text{Zn}$  の蒸気圧から活量を求めた。三元系の場合の  $\text{Zn}$  の活量は  $\text{Zn} - \text{Al}$ ,  $\text{Zn} - \text{Mg}$  の場合の  $\text{Zn}$  の活量の性質の影響を受けており、三元系特有のものは認められない。

直流炭素アークの電極における電気化学的過程の研究 (C.A. 236 b)

V. N. Goryachev 他2名 ; Spektroskopiya, Metody i Primene-

nie, Akad. Nauk SSSR, Sibirsk, Otd. 1964 31-3

NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>の混合物に炭素粉末を加えて研究した。遊離アルカリ金属原子の濃度を電極極性, アーク電流の強さなどの因子として測定した。

#### 溶融点測定の高温度炉

(C.A. 242d)

R.F. Domagala, E. Heckenbach; Rev. Sci. Instr. 35 (12)  
1663-4 (1964)

金属, 合金, 酸化物などについて, その融点を3000°Cまで測定できる。雰囲気は真空とし, 加熱体は円錐状のタングステン。

グラスファイバーペーパー上でのクロマトグラフおよび電気泳動法による融解塩中の無機イオンの分離

III. LiCl-KCl (450°C) 中でのイオンの泳動に及ぼす水, 酸素等の影響  
(C.A. 2278d)

G. Alberti, 他2名; J. Chromatog. 15, 420-7 (1964)

LiCl-KCl (450°C) 中でNa, Rb, Cs, Ag, Te (I), Cd, Pb (II), Zn, Co (II), Mn (II), Ni (II), UO<sub>2</sub> (II), Cr (III), Fe (III), Th (IV), CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>; CrO<sub>2</sub>等のクロマトグラフ的および電気泳動的挙動が, 種々の条件下で研究された。微量の水分と酸素の影響についても調査した。

二成分系: LiNO<sub>2</sub>-NaNO<sub>2</sub>, LiNO<sub>2</sub>-KNO<sub>2</sub>, LiNO<sub>2</sub>-RbNO<sub>2</sub>,  
LiNO<sub>2</sub>-CsNO<sub>2</sub>の熱分析 (C.A. 2285)

P. I. Protsenko 他1名; Ukr. Khim. Zh. 30, 912-15 (1964)

LiNO<sub>2</sub>に対して各々次のような共融点が測定された。NaNO<sub>2</sub> (62.5%), 149°, KNO<sub>2</sub> (59%) 104°, RbNO<sub>2</sub> (40%) 105°, (60%) 109°, CsNO<sub>2</sub> (32.5) 116°, (60%) 137°C。

更に3 LiNO<sub>2</sub> · RbNO<sub>2</sub>, LiNO<sub>2</sub> · CsNO<sub>2</sub>は各々163°, 114°Cの融点を示した。

不活性ガスの圧力および溶解度の融解塩の電導度に及ぼす影響

(C.A. 2293 a)

James L. Copeland 他1名; J. Am Chem. Soc., 86, 4734-5  
(1964)

$\text{NaNO}_3$  を真空又はAr 雰囲気中で融解し, Ar の圧力を種々に変えて電導度を測定した。369° でAr の圧力が362 atm になつたとき電導度は5.7%減少し, この条件下でAr の溶解度についてのHenryの法則の比例定数は $19.6 \times 10^{-7}$  mol Ar/(cc of melt) - atm であつた。

融解塩の濡れ (Wettability) の問題 (C.A. 2293 c)

Conrad Krohn.; Tidsskr. Kjemi, Berguesen Met. 24,  
152-6 (1964)

種々の固体の融解塩による濡れ (wettability) に関する実験データにより, これらの機作が論じられている。これらの現象は固-液界面での構造的な関係を考慮することによつて説明され, 濡れに対する支配的な因子は融体の表面イオンの分極性に関したものと推察される。

融解フッ化物の密度及び表面張力 II. NaF-LiF-ZrF<sub>4</sub> 系

(C.A. 2293 c)

G.W. Mellors. 他1名; J. Electrochem. Soc., 111, 1355-7  
(1964)

前報のKF-LiF-ZrF<sub>4</sub> 系に引続き, NaF-LiF-ZrF<sub>4</sub> 系について調査した。表面張力対ZrF<sub>4</sub>の濃度の対数とのプロットは液体中で化学量論的な錯体に対応する濃度の点で折点を持つ直線関係が得られる。後者の系中での錯体の強度は前者の系中のものよりも小さく,  $[\text{ZrF}_5]^-$  は前者の系中にもみ存在し,  $\text{ZrF}_7^{3-}$  は両者共に存在する。

熔融2成分系合金 (Zn-Cd, Zn-Sn系) 中の成分金属の活量

(C.A. 2295 b)

Z. Kozuka 他2名; Denki Kagaku 28, 456-60 (1960)

キャリアーガスとしてArを使用し、溶融Zn-Cd系につき550°CでZn-Sn系について670, 720, 770°Cで各々の成分の平衡蒸気圧を測定し、各々の成分の活量および活量係数を求めている。両者の系ともに理想溶液よりもより大きい活量を示した。

アルカリ塩化物-塩化鉛液体混合物の熱化学 (C.A. 2295 e)

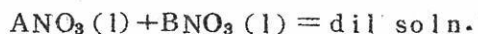
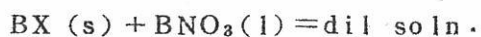
F.G.Mc Carty 他1名; J. phys. Chem., 68, 3846-52 (1964)

PbCl<sub>2</sub>-アルカリ塩化物の混合物のエンタルピーが熱量計を用いて測定された。成分比約50:50での混合エンタルピーの値は各々(Pb-Li)Cl: +0.30 Kcal/mole, (Pb-Na)Cl: -0.10, (Pb-K)Cl: -1.3, (Pb-Rb)Cl: -1.8, (Pb-Cs)Cl: -2.25 Kcal/molであり、これらの結果が融解硝酸塩混合物の場合と比較されており、又、錯イオン生成等が論じられている。

1価の液体硝酸塩を含む融解塩系の熱化学的研究 (C.A. 2295 h)

S.V.Meschel 他1名; J. phys. Chem., 68, 3840-5 (1964)

一価の液体硝酸塩中への数種の固体アルカリおよびアルカリ土類金属の塩化物の溶解のエンタルピーが測定された。これらの結果は次の2段階の反応および置換反応式によつて説明される。



および  $\text{AX (s)} + \text{BNO}_3(\text{l}) = \text{ANO}_3(\text{l}) + \text{BX (s)}$

又、他の文献との比較もなされている。

溶融金属と固体金属との熱起電力 (C.A. 2317 f)

C.F.Bonilla 他3名; N.Y.Liquid Metal Res. Lab. Contract No. AT (30-1) - 1042, AT (30-1) - 2660 21 pp (1963)

金属A, Bを使用してSeebeck emfとして知られている熱起電力( $E_{AB}$ )を測定した。

使用された液体金属としてはNa, K, Rb, Cs, Hg, 固体金属にはPt等である。



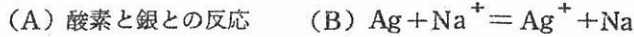
融解系中での電極電位 VIII. NaCl 中での Ag の酸化反応

(C.A. 2501 c)

K.H. Stern 他1名; J. phys. Chem., 68, 3757-64 (1964)

融解 NaCl 中で金属銀の酸化速度が酸素分圧及び温度 (800~900°C) の函数として求められている。Ag<sup>+</sup> の生成速度は emf. の測定によつて行なつている。

このイオンは次の (A) (B) の反応によつて生成される。



(A) (B) の速度は各々  $r_A = 11.9 \times 10^{15}$ ,  $r_B = 0.35 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>sec  
( $p_{\text{O}_2} = 1$ , 870°C)

融解酸化物中での二重層容量の温度依存性 (C.A. 2509 g)

O.A. Esin 他2名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 158, 1149-51  
(1964)

A.C. 分極法が使用された。

40% CaO - 40% SiO<sub>2</sub> - 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 52% CaO - 41% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7% SiO<sub>2</sub>, と 47% CaO - 53% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中で液体鉄-炭素電極での容量の温度依存性が研究された。容量は 1300~1400°C の間では小さいが、しかし 1400°C 以上になると温度と共に増大する。硫黄 (0.5, 0.8%) の容量に及ぼす影響についても調査されている。

Be (s) | BeCl<sub>n</sub> + KCl | (molten) Cl<sub>2</sub> (g), Cgraphite 系の融解塩電池の起電力の理論的計算 (C.A. 2510 a)

M.V. Smirnov 他1名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 158, 1172-5  
(1964)

$\text{Be (s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (g)} = \text{Be}^+ \text{ (l)} + \text{Cl}^- \text{ (l)}$ , および  $\text{Be (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} = \text{Be}^{2+} \text{ (l)} + 2 \text{Cl}^- \text{ (l)}$ , なる反応のエンタルピーおよびエントロピーが理論的に算出された。キプスのエネルギー変化と融解 KCl 中での Be/Be<sup>+</sup>, Be/Be<sup>2+</sup> の見掛け上の標準電位に対する式が導かれる。

即ち  $E_{\text{Be}^+/\text{Be}}^\circ = -2.60 + 6.8 \times 10^{-4} T$  この結果は実験結果と 5% (Be<sup>+</sup>) お

$E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^\circ = -3.38 + 9.73 \times 10^{-4} T$  よび 15% (Be<sup>2+</sup>) 以内で一致した。

## 酸化マンガンの炭素による還元速度論と機作

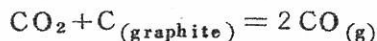
### Ⅲ. MnOの還元

(C.A. 2537 d)

A.K.Ashin, 他2名; Izu.Vyssshikh Uchebn.Zavedenii, Chem, Met. 7, 13~16 (1964)

MnO と炭素の粉末混合物 (C: ~25%) を 1310~1400°C で 15~90 分間タンマン電気炉, CO 雰囲気中で加熱する。その結果の解析により次の還元反応の機作が考えられる。

$(\text{Mn}-\text{C})_{\text{lig}}-\text{MnO}_{\text{solid}}$  との接触面で,  $\text{MnO}_{(\text{s})} + (\text{C})_{\text{Mn}(\text{l})} = \text{Mn}_{(\text{l})} + \text{CO}_{(\text{g})}$   
第2次反応として  $\text{MnO}_{(\text{g})} + \text{CO} = \text{Mn}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$



### 高真空における一段蒸留による液体金属の分離 (C.A. 2567 b)

Doneld E.Westerheide 他1名; Jnd.Enz.Chem., Process Design Develop. 4, 43-8 (1965)

独特な蒸留装置により液体 Cd-Pb-Bi 合金より連続的に Cd が分離された。Cd 蒸気は NaK 合金の冷却面上に凝縮される。

Cd-Pb-Bi 合金は循環させており, その循環速度, 温度, 合金の組成等の影響を調べている。効率は 50~80%。

### 非鉄金属の溶融過程

(C.A. 2569 f)

Y.Fujiwara 他1名; Kinzoku 32, 32-6 (1962) (Jgsar)

Cu, Pb, Zn, の溶融過程について調べている。特に, 銅塩の水素還元による粉末銅の生成についての溶融過程を調査している。

### 液体ナトリウム中の物質の挙動

(C.A. 2574 f)

C.Tyzack; Adran.Mater.Intev-Disciplmaig Symp., Third Fourth Sessions, Londsn 1964 239-65

高温下での液体 Na 中の物質の挙動は, O, N, C, H 等のような液体金属中の不純物の影響を大きく受ける。

特定の金属の腐蝕に関する酸素不純物の影響が論じられている。すなわちその金属の酸化物が，ナトリウム酸化物よりも熱的安定度が小さい場合には還元され，金属の Na 中への溶解現象が起つて来る。\*

熔融金属の表面張力の測定 X. 液体金属銅，銀，アンチモンおよび銅—スズ，銅—アンチモン，銀—アンチモン合金の表面張力

(C.A. 2586e)

Ilse Lauermann 他1名; Z. Metallk. 55, 605-12 (1964)

最大気泡圧法によつて液体金属の表面張力が測定された。これらの表面張力は純粋な N, H, 希ガス等によつては影響されない。又，表面張力の温度依存性，および合金の場合には種々の成分のものについて測定を行なつている。合金の場合の表面張力の加成性の検討から内部金属化合物の形成が推察される。

ホウケイ酸塩およびホウゲルマネート融体の 1300°C における構造：粘性および密度の研究 (C.A. 2593f)

E.F. Riebling ; J. Am. Ceram Soc., 47, 478-83 (1964)

ホウケイ酸塩およびホウゲルマネート融体の構造に対しては B/Si および B/Ge 比が主な因子となる。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶媒中に 0~10-20 mol% で SiO<sub>2</sub> および GeO<sub>2</sub> を添加していくと漸次微細な集合体が現われ，60 mol% の添加ではそれが増加し，60~100% の添加で一層大きくなる。

液体中の輸送現象の分子論 (C.A. 3426)

A. Suddaby ; Phys. Chem. Glasses 5 (6), 155-60 (1964)

総説 参考文献 28

PbO—K<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> 系融体の粘度 (C.A. 3430)

Martin G. Froberg 外1名; Glastechn. Ber. 37 (10), 453-9 (1964)

ケイ酸塩の融体の粘度はイオン解離の度合の測度となる。またポリメリゼイション

や、網目状組織の単位間に働く結合力についても関係する。PbO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系をモデルとしてカチオン-アニオンの影響を温度の函数としてとらえた。KとPbのカチオンはその半径はほぼ同じであるが、その静電氣的性質や分極性はいちどしく異なっている。粘度は回転式粘度計を使用して800°~1200°において測定した。組成は40~80 mol% SiO<sub>2</sub> ; 0-60% PbO ; 0-43% K<sub>2</sub>O, ルツボは磁性およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製である。粘度のデータは800~1200°を100°間隔で測定した。測定値は3~50,000 poises まで異なっている。\*

亜硝酸塩および硝酸塩の三元共晶融体の粘度 (C.A. 3430)

P.I. Protsenko 外1名; Zh. Fiz. Khim. 38(11), 2680-1 (1964)  
(Russ)

1/T 対 log η のプロットは直線とはならなかつた。この直線からのずれは二価の塩の量が増加するほどいちどしい。Na, KおよびBaの亜硝酸塩の5.4% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を含む係では log η と 1/T との直線関係が得られた。

溶融炭酸塩の表面張力- (I)

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 系

(II) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (C.A. 3449)

G.K. Moiseev 外1名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk Filial No. 5, 61-8 (1964)

(I) 1.3~1.4 mmφ のPt 細管と1.0~1.1 mmφ のアランダム細管を用いて最大気泡圧法によつて、乾燥CO<sub>2</sub> 1気圧の540~980°における炭酸塩融体の表面張力を測定した。900°における理想状態からのずれはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> では6.4, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.72, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.88%であり、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系で大きくずれているのはK(LiCO<sub>3</sub>) 化合物が形成されるためである。

(II) ibid 69-74, 上と同様にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 系について測定した。測定はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の比が、75:25 (A), 50:50 (B), 25:75 (C) となるようにしてLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の濃度を与えて行なつた。三元共晶 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 43.5, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 31.5, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25.0 mole%) の表面張力は、

436~916° の範囲では  $(243.3 - 52.9) \times 10^{-3} \text{ t erg}^{\circ} / \text{cm}^2$  (t は温度) であつた。理想状態からのずれは A, B および C に対し, 夫々 -4.26, -3.87 および -4.56% であり, このずれは三元系において錯体が生ずるためと考えられる。

### 容量測定による $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ および $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ の研究

(C.A. 3450)

E.A. Ukshe 外 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (10) 2494-5 (1964)

$\text{CaCl}_2$  と塩化アルカリの種々の比の融体の示差容量を融体鉛を電極として, 20,000 サイクルの交流を用いて 820° で測定した。鉛電極上の二重層の容量は, 融体の構造と構成イオンの表面での活量によつて変化する。[ $\text{CaCl}_2$ ] = 7-36% では容量ポテンシャル曲線の対称性がくずれることが観察された。これはアルカリ金属イオンが鉛電極の二重層中でカルシウムイオンと置換されるためである。

$\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$  では錯イオンの生成はなかつたが,  $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$  では  $\text{KCaCl}_3$  が生成した。しかし, これは鉛電極表面の二重層では存在せず, 二重層の構造を変化させなかつた。

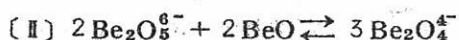
### 3 価の希土類酸化物 - BeO 系 I. $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{BeO}$ 平衡系

#### II. BeO の多い $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{BeO}$ 系中の BeO の活量と構造モデル

(C.A. 3452)

Chu-Kun Kuo 外 1 名; I. K'o Hsueh Tung Pao 1964 (5), 455-6, II. ibid. 457-8

(I)  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{BeO}$  系の平衡状態図を顕微鏡と X 線法によつて急冷試料を用いて求めた。 $\text{La}_2\text{O}_3 - 2\text{BeO}$  (I) および  $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BeO}$  (II) の二種の結晶化合物を見出した。(II) は BeO と固溶体となり  $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BeO}$  から  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$  まで組成が変化する。ns と格子常数は: (I) に対して  $n_a$  1.980,  $n_r$  2.035,  $a$   $3.81 \pm 0.06$ ,  $b$   $9.95 \pm 0.01$ ,  $c$   $11.07 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  (orthorhombic), (II) は  $n_o$  2.055,  $n_e$  2.030,  $a$   $7.306 \pm 0.001$ ,  $c$   $11.456 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$  (hexagonal), アニオン種は夫々  $\text{Be}_2\text{O}_5^{6-}$  および  $\text{BeO}_4^{6-}$  であり, この結合の性質について論じている。



溶融塩データ集，電気伝導度，密度，粘度 (C.A. 3462)

George J. Janz 外2名；(Rensselaer Polytech. Inst., Troy, N.Y.), 204pp. (1964), AD 605938. Avail. OTS (Eng)

126の無機化合物の電気伝導度，密度および粘度を掲載(主として弗化物，塩化物，臭化物，沃化物，酸化物，硫酸塩，硝酸塩および炭酸塩)

単純塩融体のこれらの性質と温度との関係を示す式を支えている。

混合塩については参考文献を引用するにとどめ数値は記載されていない。

[From U.S. Govt. Res. Rept. 39 (21), 28 (1964)]

溶融塩中の錯体 (C.A. 3668)

Donald A. Bailey 外1名；U.S. At. Energy Comm. NYO-10707, 73pp. (1964)

LiCl-KCl共晶融体中でのTi, Zr, およびHfの挙動を電位差滴定法およびポーラログラフ法によりしらべた。この挙動は融体の純度によりいちぢるしく異なる。これらの金属および酸化物の溶解度を測定した。Ti(II)の溶液は450~550°の範囲で金属チタンを陽極的に溶解して造った。金属ジルコニウムの陽極溶解では450°ではZr(IV)が550°CではZr(II)が生成し，Zr(III)は生成しなかつた。Hfでは，450~550°の温度範囲ではHf(IV)が生成した。\*

Nucl. Sci. Abstr. 18 (11), Abstr. No. 17778 (1964) より

高温における熱伝導測定用新装置 (C.A. 3671)

I. Ya. Zalkind. 外4名；Teploenergetika 11 (10), 82-3 (1964) Russ.

簡単にコンパクトな構造をもち，しかも高温でくりかえして熱伝導を正確に測定するための装置を開発した。\*

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>二元系 (C.A. 4663g)

J. J. Rowe 他2名；J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1) 53~8 (1965)

系の研究は過熱-冷却曲線，種々の熱分析，高温焼入法X線回折等によつて行なわれた。組成，焼入れ生成物はX線によつて光学的に鑑定された。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中への

$\text{CaSO}_4$  の限界溶解量が測定された。共晶点は $875^\circ\text{C}$ で34w%  $\text{CaSO}_4$  のところにある。\*

$\text{ZrCl}_4\text{--MgCl}_2\text{--KCl}$  系 (C.A. 4672 g)

V.A.Tverskov 他1名; Zh.Neorgan Khim. 9 (9) 2203~8 (1964)

$\text{ZrCl}_4\text{--MgCl}_2\text{--KCl}$  3元系は6個の内部面と系統的附加融解塩によつて研究された。液体表面は組成の5つの結晶場からなり、 $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$  化合物の融点は $778^\circ$ である。3つの共晶を含んだ系では $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  がそれぞれ6.00, 3.5モル%の時融点は $216^\circ$ ;  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  がそれぞれ52.7%, 45.5%のとき $444^\circ$ ; 12.8%, 18.6%のとき融点は $402^\circ$ である。

放射化分析によるNa中へのNb 1% Zrの溶解度測定

(C.A. 4677 f)

T.A.Kovacina 他1名; AD-600070 9 (1964)

耐熱合金Nb 1% Zrの液体Naへの平衡溶解度は温度 $800\sim 1380^\circ$ にわたつて静的恒温条件で測定された。放射化分析の標準比較法を用いてNb, Zrの平衡状態の試料を調べた。Nb, Zrについての溶解量はそれぞれ0.25~250 p.p.m., 0.08~4 p.p.m.であつた。

融解塩中の窒化リチウム, 窒化カルシウム, 硫化カルシウムの溶解度

(C.A. 4677 h)

O.Glemser 他2名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 332 257~62 (1964)

アルカリハライド塩中の $\text{Li}_3\text{N}$ の溶解度を溶媒1モル当りのモル数で示すと、 $\text{LiCl-KCl}$  中では $635^\circ$ で0.082,  $495^\circ$ で0.063.,  $\text{LiF-LiCl}$  中では $535^\circ$ で0.161,  $610^\circ$ で0.220,  $\text{LiCl}$  中では $620^\circ$ で0.128,  $695^\circ$ で0.168,  $\text{LiCl-LiF}$  (23モル) -  $\text{LiH}$  (21モル) 中では $495^\circ$ で0.175,  $585^\circ$ で0.236.  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ の溶解度は $\text{LiBr}$  中で $590^\circ$ で0.110,  $665^\circ$ で0.126  $\text{LiCl}$  中で $625^\circ$ で0.068,  $720^\circ$ で0.085。

熔融塩中の鉛イオン

250°における等モルNaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 熔融塩中のカドミウムのハライド鉛イオンの電位差的研究 (C.A. 4689 d)

D. Imman; *Electrochim. Acta.* 10 (1) 11~20 (1965)

アルカリ金属硝酸塩浴中の金属イオン濃度の変化に対応する第3の電極について検討され、これを実際に使用する場合の困難さや特質が検討された。

融解KCl中に溶解したMnCl<sub>2</sub>の熱力学的性質 (C.A. 4693 e)

Michel Bruneaux 他2名; *J. Chem. phys.* 61 (9) 1215~21 (1964)

500~1000°CにおけるMnCl<sub>2</sub>とKClの種々の混合体の性質は電池Cl<sub>2</sub>C | MnCl<sub>2</sub> - (xMnCl<sub>2</sub>), KCl (xKCl) | Mnを用いて研究された。MnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンは混合体中で形成される傾向がある。種々の濃度についてネルンストの式が検討された。

融解金属-金属塩溶液の熱力学的考察 (C.A. 4693 f)

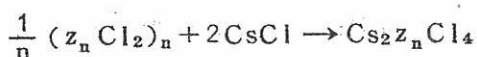
L. E. Topol; *J. Phys. Chem.* 69 (1) 11-17 (1965)

融解金属-金属塩溶液の標準自由エネルギーは、蒸気圧と溶解度データとから34系について計算された。これらの溶解の標準自由エネルギーの値にもとづいて有用な相関関係が得られた。

融解CsCl中のZnCl<sub>2</sub>の熱力学的性質 (C.A. 4695 e)

B. F. Markov 他1名; *Ukr. Khim. Zh.* 30 (9) 906-12 (1964)

450~627°における電池Zn, C | ZnCl<sub>2</sub> (x<sub>1</sub>) + CsCl (x<sub>2</sub>) | Cl<sub>2</sub>Cの起電力を測定した。x<sub>1</sub>=0.412~1.0。600°における熱力学的定数を表に与えた。次の反応の自由エネルギーは2~5 kcalである。





融解アルカリ硝酸塩中での Ag イオンと Br イオンの錯塩形成

(C.A. 4892 c)

Rune Cigen and Nilsgunner Mannerstrand; Acta Chem. Scand. 18 (7), 1755-66 (1964).

$m\text{Ag}^+ + n\text{Br}^- = \text{Ag}_m\text{Br}_n^{m-n}$  の錯化定数  $\beta_{mn}$  の値を銀電極と濃淡電池の起電力測定により求めた。測定条件は、 $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}$  から  $10^{-5}$  M, (NaK) Br... (NaK)  $\text{NO}_3$  中 2.0 M 以上。基準電極の (NaK)  $\text{NO}_3$  中の  $\text{AgNO}_3$  の濃度 0.01 M。\*  $\beta$  の値は  $2.70 \pm 0.05 \times 10^2$ ;  $2.4 \pm 0.1 \times 10^4$ ;  $5.9 \pm 0.7 \times 10^4$ ;  $1.2 \pm 0.6 \times 10^{10}$  となった。

溶融  $\text{KHSO}_4$  電解間の白金黒電極の水素の動力学的検討 可逆水素電極の形成

(C.A. 4904 c)

A. J. Arvia 他 2 名; Electrochim Acta 10 (1) 33-42 (1965)

溶融  $\text{KHSO}_4$  の電解中の白金黒電極上の  $\text{H}^+$  の放電は電位-電流密度曲線, 過電圧の減少の観察によつて考察された。結果は反応の機構が反応速度決定段階として白金黒表面上の水素原子の再結合反応を含んでいることを示している。電極反応の再現性を与える溶融塩中の水素の可逆性は得られた。この電極の電位は  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  照合電極に対して決められた。

溶融  $\text{KHSO}_4$  電解液中の輝白金電極上の水素の動力学的検討

(C.A. 4904 d)

A. J. Arvia; Electrochem. Acta. 10 (1) 21-31 (1965)

溶融  $\text{KHSO}_4$  の電解中のグラフアイトと輝白金極上の水素の検討を行なつた。反応の力学パラメーターは電位-電流密度と電流が入つたり切れたりしたときの電極電位の変化を測定することによつて決定した。

融解珪酸塩化物と塩化物浴に関する白金および白金-ガラス照合電極

(C.A. 4906 h)

Yu. K. Delimarskii 他 2 名; Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR 1964 (9) 1192-5

固体あるいは液体珪酸塩中の白金は酸素電極として、一方塩化物熔融塩浴中の白金-ガラスはNaと酸系と結合した複合電極としての役割を果す。白金、白金-ガラス両者とも照合電極として用いられる。熔融塩中でこれらの電極に対する種々の金属の電位を測定した。

#### 融解硝酸塩電解における白金電極上の硝酸イオンの放電

(C.A. 4907b)

W.E.Triaca 他1名; *Electrochim. Acta* 9 (7) 1055~6 (1964)

電流-電位曲線と陽極過電圧曲線を250°C~450°C融解AgNO<sub>3</sub>の電解で測定した。実験は純塩およびNaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>共晶液で行なつた。Tafer式についての電流電位曲線は低温で2RT/F勾配をもつた直線で高温では勾配はRT/Fに近い直線である。両方の場合における交換電流密度は温度とともに増加する。過電圧は温度によつて対数的に減少する。過電圧と対数時間とをプロットした曲線の勾配は350°C以上と以下では異なる。

#### 熔融塩と酸化物(スラグ)の構造

(C.A. 4957a)

O.K.Sokolov; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. i Gorn. Delo* 1964 (5), 84-91

理論的な検討を加えて同等のイオンからなつていようなすべての融体の構造と記述した。扱う物質の構造がイオン結合、共有結合あるいはモル結合を作っているかどうかを知る方法はない。この理由は塩や酸化物の結晶構造が融けているうちにイオンのグループにわかれてしまうからである。

#### 単純二元系における液相温度の実験データと理論値との関係

(C.A. 5938a)

I.A.Bondar; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Khim.* 1921~5 (1964)

融点 $T_1$ ,  $T_2$  モル分率 $x_1$ ,  $x_2$  分子内での原子数 $N_1$ ,  $N_2$  の成分1及び2より成る二元混合系の液相点 $T$ と上記各因子との関係式を求め、 $Ln_2O_3 - Ln_2O_3 \cdot SiO_2$  及び $Ln_2O_3 - Ln_2O_3 \cdot Al_2O_3$  ( $Ln = La, Sm, Y, Yb$ )の6種の系について

の共晶点での実験値と比較し、温度で3%、組成で10%の違いであつた。\*

#### 起電測定による熔融二元合金の熱力学的研究 (Zn-Sb系)

(C.A. 5946 f)

Z. Kazuka 外2名; *Denki kazaku* 29 (4) 242-5 (1961)

$Zn | Zn^{2+} | Zn-Sb \text{ alloy}$  の E.m.f. が LiCl-KCl eutectic 中に5%の  $ZnCl_2$  を含む電解質を使つて測定された。e.m.f. から活量が得られ、excess 自由エネルギー、混合のエネルギー、excess エントロピーが求められた。Sb の活量は負の偏位を示すが Zn のは  $N_{Zn} > 0.64$  では正の  $N_{Zn} < 0.64$  では負の偏位を示す。

#### 液態半導体の Hall effect

(C.A. 5986 a)

J.E. Enderby 外1名; *Phys. Letters* 14 (1) 9-10 (1965)

CdSb, ZnSb,  $Bi_2Te_3$  の液体状態に於けるホール係数  $R$  が Ar 中で測られ、自由電子ホール係数  $R_0$  が二つの元素の価電子が全て伝導帯に入つたと仮定して計算された。 $R$  は金属の order が同じで、 $R_0$  に非常に近い、これらの伝導度は温度と共に上る。 $R$  の低い値は、共有結合が液体状態ではもはやなくなり、金属のようになるとして説明される。

#### 液態 $AlCl_3 \cdot KCl$ , $AlCl_3 \cdot NaCl$ のラーマンスペクトル

(C.A. 6031 e)

K. Balasubrahmanyam 外1名; *J. Chem. Phys.* 42 (2) 676-80 (1965)

$AlCl_3 \cdot KCl$  (solid and liquid) と  $AlCl_3 \cdot NaCl$  (liquid) の Raman spectra を測定し、その lines より  $AlCl_4^-$  という complex species の存在が示され、この構造について述べられている。

#### 熔融塩の NMR (II) Tl halide-Alkali halide 中の Chem. shifts

(C.A. 6036 h)

S. Hafner 外1名; *J. Chem. Phys.* 42 (2) 631-6 (1965)

Thalious halides と alkali halides の溶融塩中にある  $^{205}\text{Tl}$  核の共鳴振動数は alkali halides の mole fraction と共に変化して Chemical shift は alkali cation の半径に依存する。これらのことより溶融塩中の cation と anion の相互作用についての情報が得られた。

溶融塩測定用炉

(C.A. 6048 g)

C.R. Boston 外 1 名; Rev. Sci. Instr., 36 (2) 206-8 (1965)  
 Cary 14-H spectrophotometer を使って  $1450^\circ$  迄の液体の吸収スペクトルを測る為の抵抗炉について述べている。

溶融  $\text{LiNO}_2$ - $\text{LiNO}_3$  の物理化学的性質

(C.A. 6131 a)

A.V. Protsenko 外 1 名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met., 7 (5) 34-8 (1964)

種々の物理化学的分析法で  $\text{LiNO}_2$ - $\text{LiNO}_3$  系の完全な状態図を作った。これよりこの系の complex ion についても述べている。\*

電池における溶融塩中の収部電極の容量のオツシログラフ的研究

(C.A. 6150 b)

O.V. Gorodiskii 外 1 名; Ukr. Khim. Zh., 30 (10) 1060-4 (1964)

オツシログラフ法による容量と抵抗の測定法について述べている。

電気化学的研究用多目的装置

(C.A. 6150 c)

R.C. Propst; U.S. At Energy Comm. DP. 903 (1964)

この装置は増巾器と 10 ケの plug-in unit を含んでいる。この適用として, cyclic voltametry, chronopotentiometry, chronoamperometry, controlled-potential and stepping coulometry, synchronization and timing functions, controlled potential, square-wave single-drop. その他を含む。

溶融塩の中の金属の腐食現象の電気化学的研究 (II) 溶融塩の中の金属のアノード分極特性 (C.A. 6152b)

M. Takahashi 外1名; *Denki Kagaku* 32 (2) 140-5 (1964)

LiCl-KCl eutectic 中での Cu, Ag, Ni, W, Pt, Au の陽極分極が 500°C で2次元記録計を用いて求められた。電極電位と log anodic c.d. との直線関係より, 陽極反応が濃度分極に依らない事が分る。これらの金属の極限の c.d. が決められた。

共融 LiCl-KCl 融態中での金属 Ce の陽極拡散による分極

(C.A. 6151g)

Y. S. Sokolovskii 外1名; *Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk Filial No. 5* 17-22 (1964)

KCl-LiCl 共晶物と Cl 及び Ce の電極を入れた corundum のルツボを CeCl と | Ce anode の分極が測定された。c.d. の低い所では陽極電位は c.d. に関係ないが c.d. の高い所では電位は増し, Ce の自己拡散の c.d. より上では濃度分極に関係している。417° 及び 802° では拡散 ion は  $Ce^{3+}$  であり 612° では 33% が  $Ce^{++}$  であつた。

溶融塩電解中の crystal nucleation I. 硝酸塩溶液からの Ag の析出 (C.A. 6151h)

A. N. Baraboshkin 外2名; *Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk Filial No. 5* 89-100 (1964)

$KNO_3-NaNO_3$  (1:1) 溶融物と 1, 2.5, 及び 5%  $AgNO_3$  を混合した溶液で 15-20 min. He を bubble させて混合した後焼結ガラスでロカする。磨いた白金電極上の nucleation の数は理論上は過電圧曲線より得られるが, 実験値よりはるかに大きく出た。この実験条件では過電圧は 40-50 mV を越えなかつた。

溶融塩電解における陽極効果 (C.A. 6152d)

N. Watanabe 外1名; *Denki Kagaku* 29 (6) 363-72 (1961)

陽極で halogen gas が発生するような熔融塩系の電解で、電流を突然減少すると電圧が突然上る陽極効果が調べられた。陽極からの気泡の散逸と発生、陽極効果の起る極限の c.d. cell の浴成分と極限 c.d. 陽極材と極限 c.d. 電解槽への付加物と極限 c.d. 温度効果、イオン放電機構と陽極効果等が論ぜられている。

LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 共融支持溶液中によるアルカリ金属塩化物のポーラログラフ的研究 (C.A. 6153 d)

G.V. Shilina 外1名; Ukr. Khim Zh 30 (10) 1045-51 (1964)

LiNO<sub>3</sub> が 150° で NaCl や KCl と反応し Cl を作りこれが陰極波により観測される。0.0003~0.0012 の metal chloride モル分率では限界電流は Cl 量に比例する。Cl の溶解度は 10<sup>-6</sup> mol/ml 拡散係数は (0.5 ± 0.02) × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec. 拡散層の厚さは 0.00215 cm であつた。

融液中の自由容量と拡散-伝導の関係 (C.A. 7135 d)

C.A. Angell; J. Phys. Chem. 69, 399-403 (1965)

種々の純粋熔融塩が、Nernst-Einstein 式からずれる原因を、最近提出された熔融塩中の輸送の自由容量モデルに関連づけて説明した。

熔融塩溶媒中でのポテンシヨメトリーとポーラログラフイー

(C.A. 7385 a)

John Mac Mullen Chamberlin; Univ. Microfilms, Order No. 64-11,501, 290 pp;

金属の亜硝酸化物熔融塩の分解電圧 (C.A. 7385 e)

P. I. Protsenko 他1名; Ukr. Khim. Zh. 30, 1051-4 (1964)

亜硝酸化アルカリ金属の分解電圧が報告されている。金属、陽極、温度、分解電圧、 $-(\Delta E / \Delta t) \times 10^4$  の順に若干上げると Li, Pt, 269°, 3.17, 2.17; Rb, Pt, 478°, 1.44, 4.79; Na, Pt, 360°, 1.70, -3.10; K, Ag, 497°, 1.12, -8.71 などである。電極反応は  $M^+ + e^- \rightarrow M$  と  $2NO_2^- \rightarrow NO_3^- + NO + e^-$  と考えられる。

金属二成分系の濃度と共融温度の予知 (C.A. 7453 e)

V.M.Vozdvizhenskii ; *Izv.Vyshikh Uchebn.Zavedenii*,  
*TsueIn, Met.* 7, 107-13 (1964)

$T_A - T_B = C_B (T_A - T_E)$  が提出された式である。

$T_A$ , 溶媒のm.p.;  $T_B$ , 溶質のm.p. (ただし  $T_A > T_B$ );  $T_E$ , 共融体の  
m.p.;  $C_B$ , 共融体中の溶質のアトム分率。

CsF-ZrF<sub>2</sub> の相平衡 (C.A. 8429 c)

G.D.Robbins 外2名; *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27(3) 559-68  
(1965)

凝縮系CsF-ZrF<sub>2</sub>系相平衡状態図が熱分析, 結晶した弗化物混合物の観察, 急冷法を使用して得られた結果を結び合せて作られた。相の同定は, X線と鉱物学的解析で行なわれた, CsF-ZrF<sub>2</sub>系では3つの中間化合物が分離, 同定された; Cs<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>, Cs<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, CsZrF<sub>5</sub>, Cs<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>とCsZrF<sub>5</sub>の融点はそれぞれ784, 518°, Cs<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>は530°で溶解してCs<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>と液相となる。多形がCs<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>とCsZrF<sub>5</sub>にはあつて, 後者は330°以下に冷却すると著しい発熱の転化がある。\*

溶融イオン混合体の活量計算への欠陥構造モデルの適用

(C.A. 8432 d)

K.Hagemark 外1名; *Ber.Hunsenges.Physik Chem.* 68(10)  
946-53 (1964)

溶融イオン混合体の欠陥構造モデルはSchottky欠陥とアニオンとカチオンの位置の数の比に基いて出されている。このモデルはFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の混合物活量計算に応用できる。同様なモデルは溶融塩化物や硫化物に対しても可能である。

PdCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl 溶融共晶混合物中に溶解したAgClの熱力学特性 (C.A. 8444 g)

Yu.G.Roms 外1名; *Ukr.Khim. Zh.* 30(1) 1151-6 (1964)

Ag | AgCl || AgCl (N<sub>1</sub>), PbCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl (共晶) | Ag 電池の起電

力が 450 - 600° で測定され、450° では次の熱力学的値が計算された。

$N_1$	0.3162	0.1	0.05	0.02	0.01
$dE/dT \times 10^{-3}$	0.12	0.28	0.38	0.45	0.58
$\Delta S \text{ cal/degree mole}$	2.76	6.45	8.76	10.37	13.37
$E \text{ v.}$	0.056	0.105	0.136	0.182	0.217
$\Delta F \text{ cal/mole}$	-1292	-2421	-3136	-4197	-5005
$\Delta H \text{ cal/mole}$	703	2242	3197	3301	4661

表はこれらの定数と 500°, 550°, 660° でのこの値の液相溶液からのずれを与えている。錯化合物を作るような証拠は全くないが、AgCl はこの溶液中で会合する。e. m. f. の値は  $b \log (1/N_1) - A$  の関係を満足する。b と A (mV) は次のようである。450°, 107.3, 2; 500°, 125.3, 11.3; 550°, 141.3, 8.4; 600°, 154, 8.7.

#### 溶融系の電気化学量の測定法 (C.A. 8667d)

Giovanni Serravalli; *Rie. Sci. Rend. Sez. A* 4 (5) 549-62 (1964)

濃度分極の測定が Cd - CdCl<sub>2</sub>, Zn - ZnCl<sub>2</sub>, Cd - CdCl<sub>2</sub> - KCl, Zn - ZnCl<sub>2</sub> - KCl 溶融系について述べてある。

#### 溶融塩電解中の新しい型の分極 (C.A. 8671g)

K. Delimarskii 外 1 名; *Zh. Fiz. Khim* 38 (12) 2962-4 (1964)

結晶化分極と名付けられる新しい型の分極が固体微少陰電極と融点近傍の同じ金属液体の大きな陽極より成るセルで観測された。第 1 近似として次のようである。

$\eta_{\text{crystn}} = \Delta H_m / nF$  ここで  $\Delta H_m$  は金属の溶解潜熱である。Zn, Gd, Sn, Pb, Sb の  $\eta_{\text{crystn}}$  の値はそれぞれ 38, 25, 36, 25, 45 mV.

#### 溶融塩用比較電極に関する測定 (C.A. 8672e)

M.A. Reid 外 1 名; *Rev. Sci. Instr.* 34 940-1 (1963)

観測は、溶融成分を共う (Ag | AgNO<sub>3</sub>, アルカリ金属硝酸塩) 電極についてアスベストファイバー、フリット、およびガラス隔膜を通して行なわれた。ガラス隔膜



を持つた電極は、電位の安定に3時間を要した。この時間はテスラー放電によつてガラス隔膜に穴をあけると短かくすることができる。討議は次の事項に及んでいる；ガラス隔膜の不整電位；光の効果；銀線の位置と直径，Ag線が電極の内側に移された後の電位の変化は電解質-金属界面に於ける温度変化に対して調べられた。

#### 溶融塩のヴォルタメトリーとポーラログラフによる研究

(C.A. 8675 a)

Stanislaw Jusiak 外1名；Ann. Univ. Marie-Sklodowska  
Lublin-Polonia Sect AA16 113-16 (1961)

Hg 微量電極上における 66.65  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  , 25.76  $\text{LiNO}_3$  , 7.55 モル%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合物中の  $\text{Ti}^+$  ,  $\text{Pb}^{++}$  ,  $\text{Cd}^{++}$  ,  $\text{Bi}^{3+}$  ,  $\text{Sn}^{++}$  ,  $\text{Sb}^{3+}$  ,  $\text{Cu}^{++}$  ,  $\text{Zn}^{++}$  および  $\text{Co}^{++}$  の還元可逆性が  $120^\circ$  で調べられた。 $\text{Co}^{++}$  を除く他のすべてのイオンの還元は可逆的である。

#### 溶融塩の溶解データの相関々係

(C.A. 8687 h)

R.W.Horton 外2名；Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 60 (47)  
69-75 (1964)

この相関々係はジルカアロイ-2と  $550-700^\circ$  の溶融塩浴中の無水HFの間の溶解反応速度に溶融塩の性質を関連させている。反応室へのHFの供給速度は、金属表面での反応生成物の濃度を決定するだけでなく、溶融塩を循環し反応生成物を除去するための駆動力を与える。反応物質と反応生成物の溶融塩への溶解度はその組成と温度の関数である。この溶解反応は、一連の金属製の反応室で研究された。塩を溶融し、Yの温度に保つに要する熱は抵抗炉で供給された。モネルとCuを使った廃ガス系統は未使用のHFを除去するための凝縮系統を含んでいた。

#### 溶融Mg-Ga融体の熱力学特性

(C.A. 8444 e)

H. Slaby 外1名；Bull. Acad. Polon Sci Ser. Sci. Chim. 12  
(9) 581-5 (1964)

電池  $\text{Mg (固体)} | \text{溶融ヘライト} | \text{Mg (x) Ga}_{(1-x)} \text{(液体)}$  の可逆起電力と  $dE/dT$  が以前に溶融Mg-Tl溶液で用いられたのと同じ方法で  $0.050 \leq x \leq 0.830$  の

範囲で測定された。Mg, Ga の等活量線および組成と  $\Delta G^{\text{excess}}$ ,  $\Delta S^{\text{excess}}$  および  $\Delta H^{\text{mix}}$  の間の関係は特に  $\text{Mg}_5\text{Ga}_2$  の近傍で理想溶液からの著しい偏位を示し、このことは微視的規則性を有する構造があることを示している。Mg-Ga と Mg-Tl の熱力学的性質はほとんど全組成で異なっている。

## 2. アルミニウム

### A.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の液体-固体変態

(C.A. 1300 f)

A.R.Das, R.M.Fulrath; U.S.At.Energy Comm. UCRL-11166, 22p (1963)

D.C アークプラズマで  $9\sim 104\mu$  の範囲の合成サファイヤを作り、この楕円形の粒を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の準安定形成についての研究のためその粒子の大きさ、密度のはつきりしたものを用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の過冷却液体からの固相の核形成の運動にもとづいた仮定を安定な  $\alpha$ -相に対する準安定相の割合を説明するために提示した。

アルミニウムのプラズマ陽極酸化

(C.A. 224 b)

G.J.Tibol, R.W.Hull; J.Electrochem.Soc. 111 (12) 1368-72 (1964)

ガラス物質上の Al 陽極酸化に酸素イオンの低圧ガスプラズマを適用している。酸化フィルムは低電圧では  $22\text{A/V}$  で成長するが、 $50\text{V}$  以上ではやゝ成長速度が劣る。

$25\sim 350^\circ$  における各種濃度の NaOH およびアルミン酸ソーダ溶液の蒸気圧

(C.A. 3431)

I.A.Dibrov, 外 2 名; Zh.Prinkl.Khim. 37 (9), 1920-9 (1964)

cf. CA 60, 9941 d. 5~50% NaOHの $Al_2O_3$ を0~23.58%を含む溶液の25~350°における蒸気圧を測定した。この結果は木山, 北原の結果 (CA 52, 14288 a) とよく一致したが, I.C.T. についでいる値より可成り低かった。この相違は, 温度および $Na_2O$ 濃度の増加によつて大きくなる。一定のイオン強度すなわち $Na_2O:H_2O$ の比が一定であればはじめに $Al_2O_3$ の濃度に関係がないが, 温度,  $Na_2O$ 濃度が高くなると上昇する。(  $Na_2O$  40%以上, 200°以上)

希薄溶液では,  $Al_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2Al(OH)_4^-$  で濃厚溶液では  $Al_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2AlO_2^- + H_2O$  となるものと考えられる。

#### 液体Alの抵抗

(C.A. 5966 d)

N.W.Ashcroft 外1名; Phys. Letters 14 (1) 23-4 (1965)

相関々数 $a$  (K) と擬ポテンシャル因子 $V$  (K) が700°でのAlについてX-線の実測データより計算された。得られた結果はZimanの理論を支持している。

#### アルミ合金の濃度不均一におよぼす融液過熱の影響 (C.A. 7449 b)

V.S.Zolotoveuskii 他1名; Fiz. Metal i Metalloved., 18, 862-8 (1964)

AlとCu, Mg, Mnの合金にBeを少量加えて過熱の影響を調べた。過熱を進めると共に, 微小結晶の周辺部の合金元素の濃度が増して内部晶出が多くなつたが, 中心部は変化しなかつた。この現象は結晶化の間に液中の拡散が増すことによるとしている。

#### 高温でのアルミナの光学のおよび赤外特性

(C.A. 8521 g)

D.A.Grynak 外1名; AD 606793 Avail OTS (1964) 39 pp

研究は波長と温度の関数として吸収係数と $n$ について行なわれた。 $Al_2O_3$ の単結晶(サファイア)の試料は種々の温度で2020°まで加熱された。吸収係数と $n$ は波長0.546  $\mu$ から~6  $\mu$ の関数として測られた。多結晶 $Al_2O_3$ (高温炉用材料)の輻射率の測定は一般的に輻射率は単結晶サファイアの吸収係数に基いて予額されるものに類似していることを示している。

水酸化アルミニウムよりの塩化アルミニウム酸化したアルミニウムと石炭を含む団鉱の製造 (C.A. 8703 a)

P.C. Bandrowska 外 1 名; Przemysl Chem. 43 (10) 551-4 (1964)

一連の実験は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と石炭または硬ピッチ、中ピッチ、軟ピッチを含むピッチコークスで団鉱を作る方法を開発するために行なわれた。塩化に最も適する団鉱は 4.7% 工業用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (水分 20%)、28% 石炭、18% 軟ピッチおよび水 7% の混合物から作られた。これ以上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が増すと団鉱の機械的強度の低下と塩化プロセスの収率の低下を来した。団鉱は 200 気圧、 $\sim 100^\circ\text{C}$  で装置中で成型され、 $100-200^\circ$  で 8 時間乾燥し、 $800-900^\circ$  で 4 時間灼熱された。

石炭の最適粒度は 1 mm 以下であった。

団鉱の機械強度は成形圧が増すと増大した。塩化実験はパイロットプラントで行なわれた。このプロセスの諸元は：団鉱 40-60 Kg, Cl の平均流速 32-35 l/min. 内部温度  $700-900^\circ$ 、底部温度  $300-500^\circ$ 、内部圧 40-60 mmHg、凝縮温度  $150-30^\circ$ 、1 回の実験周期 10 時間。このユニットの生産性は炉 0.5 m<sup>3</sup> 当り 24 時間で 77-100 Kg  $\text{AlCl}_3$ 。成品は 97-9%  $\text{AlCl}_3$ 、0.1% Fe、極微量の Cl と 2% の水化した  $\text{AlCl}_3$  を含んでいた。塩化プロセスの収率は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の使用量の  $\sim 95\%$ 。残渣は (団鉱の重量の 50%) 3-5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、77-95% 石炭と 2-8% 灰分を含んでいた。

アルミニウムに富んだクリオライト融体とアルミニウムの反応

(C.A. 8729 b)

M.M. Vetyukov.; Tr. Leningr. Politekh. Inst 1964 (239) 39-56

Al と融体の反応に対する電解質組成の影響が、実験室的条件のもとで調べられ、この反応に対する攪拌と分極の影響が明らかにされた。2-9 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  でクリオライト比が 2.2、2.5 と 2.8 の 3 つの融体について研究された。アルミニウムに富んだクリオライトと Al との反応は Al と Na の低級弗化物の生成を来す。クリオライト化が減少すると共に前者の生成反応が増し、後者の生成が減少する。溶解した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が増すにつれて Al と融体との反応の強さは減ずる。電解条件および電流を

通さぬ場合のAlと融体との反応に対する攪拌の影響についての研究は陰極前面の拡散層を通して低級弗化物の拡散が金属の損失を決定することを示した。

## B.

### アルミの溶融塩電解炉

(C.A. 1372 d)

Elektrokemisk A/S; Ger. 1,179,722 Oct. 15, 1964.

高電流量に適した炉を考案した。即ちゼーダーベルグ式陽極を円筒状の穴をもった陽極に改良したものである。

### 溶融塩電解によつて得られる金属の添加剤

(C.A. 238 b)

Elektrooophysisikalische Ansalt Bernhard Berghaus; Brit. 970,360 Sept. 23 (1964), Jan. 10 (1961)

対象金属は, Al, Mg, Be, Ca, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Mo, U, Ce。添加電解質は0.2~0.5%の $\text{NH}_3$ または $\text{N}_2\text{H}_4$ 。10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 90%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  から1kgのAlを得るのに,  $\text{AlCl}_3$ と $\text{NH}_3$ の化合物を添加すると, 電力は20 KWHから1~2 KWHに減る。

### 鋼と耐火性金属硼化物又は炭化物との結合

(C.A. 3774)

Richard A. Alliegro (to Norton Co.); U.S. 3,160,480

(Cl 29-195) Dec. 8 1964

溶融Alや氷晶石スラックに接触するAl電解における陰極バーなどに,  $\text{TiB}_2$ 又は同等の耐火性金属化合物を鋼にAg-Mn合金でロウ付けするが, 靱性のあるKovar Ni-Co-Mn-Fe合金を中間に鍍金して鋼と結合させる。Kovarは耐火性金属化合物の熱膨脹係数,  $\sim 8 \times 10^{-6}$ , とほど等しいので温度によるクラックの心配はない。またKovarと鉄とは $14 \times 10^{-6}$ の鋼の熱膨脹係数であるがいずれも靱性があるので安定に結合している。電気抵抗は3つの材質ともに $10 \sim 50 \mu\Omega/\text{cm}$ の範囲で問題はない。\*

### 3. アルカリ，アルカリ土類

#### A

高温における NaOH 中の NaH 融液の密度 (C.A. 38 e)

I.P.Knigavko, V.G.Karpenko ; Khim.Prom., Inform-Nauk-Tekhn. Zb. 1964 (3) 15-17 (ukrain)

NaH 4.24wt% まで, 350~500 °C を, 重量-容量法により, 融液の密度を測定している。精度は 0.004 g/cc.。

塩化カリウム-塩化リチウム溶融塩中の相対的陽イオン易動度

(C.A. 70 k)

C.T.Moynihan, R.W.Laity ; J.Chem.Phys. 68 (11) 3312-7 (1964)

Hittorf 型の輸率実験装置を用いて, LiCl-KCl 系の広範囲にわたって, 640°C で, K, Li の易動度をしらべた。

溶融塩化カルシウム中に溶解せる酸化カルシウムの電解による金属カルシウムの製造 (C.A. 227 f)

W.D.Threadgill ; J.Electrochem.Soc. 111 (12) 1408-11 (1964)

駆動電極型により, 溶融 CaCl<sub>2</sub> 中に溶けている CaO の電解により金属 Ca を製造。比較のため塩化物の電解も実施。塩化物だけの時より, 浴電圧は 23% 少ない。

溶融硝酸ソーダの可逆分解電圧 (C.A. 232 d)

A.J.Arvia 他 2 名 ; Electrochim. Acta 9 (11) 1417-22 (1964)

セルは Na (l) | NaNO<sub>3</sub> (l) | NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Pt.

$\text{Na (l)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{NaNO}_3 \text{ (l)}$  の反応に対する熱力学的データから計算した理論値と本実験値は非常によく一致した。

NaBr - RbBr 及び NaI - RbI 系 (C.A. 1121 f)

R.G.Samuseva, V.E.Plyushchev; Zh.Neorgan.Khim. 9 (10), 2436~7 (1964)

NaBr-PbBr系は単純な共晶をもつ系でその共晶温度は全組成範囲に渡って495°Cである。尚共晶点は55 mol % RbBr に存在する。NaI-RbI系では両端に限られた固溶体の範囲が存在する。その固溶体の組成範囲はNaI側では最大15 mol % RbI, RbI側では20 mol % NaIであつた。しかしこの組成範囲は温度の低下と共に著しくせまくなる。共晶点は50 mol % RbIで475°Cである。

KI - RbI, KI - CsI, RbI - CsI 系 (C.A. 1121 g)

R.G.Samusva, V.E.Plyushchev; Zh.Neorgan.Khim. 9 (10), 2433~5 (1964)

KI-RbI系では融解曲線には極小が見出されなかつた。KI-CsI系では55 mol % CsIで516°Cの極小を示した。又RbI-CsI系では65 mol % CsIで566°Cの極小を示した。

KCl の高圧相の構造及び圧縮率 (C.A. 1135 c)

長崎, 箕村; J.Phys.Soc.Japan 19 (8), 1496~7 (1964)

Drickamer等によつて開発された anvil 型のデバイカメラを用い、圧力媒体として無定形のB粉末を用いた。結果は19~23 Kilobarの所で変態が起り、CsCl型の結晶へと変態する。

アルカリカルボニル IV COと熔融Kとの反応 (C.A. 1309 f)

W.Buechner, E.Weiss; Helv.Chim.Acta 47 (6), 1415~23 (1964)

熔融KとCOとの反応から得られる  $(\text{KCO})_n \text{ (I)}$  は  $\text{KOC} : \text{COK} \text{ (II)}$ ,  $\text{KC (OK) : C : O} \text{ (III)}$ ,  $\text{C}_6 \text{ (OK)}_6 \text{ (IV)}$  の混合物であることを確かめ、その各々の物質の種々の性質について述べている。

BaF<sub>2</sub> - BF<sub>3</sub> 系 (C.A. 1312 b)

J. Ravez, P. Hagenmuller; Bull. Soc. Chim. France 1964 (8), 1811~14

Ba (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と Sr (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の熱分解の結果は対称的であつた。即ち Ba 塩は 133 mmHg, Sr 塩は 724 mmHg の分解圧をもつ。反応機構としては Ba (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ⇌ BaBF<sub>5</sub> + BaF<sub>3</sub>, BaBF<sub>5</sub> ⇌ BaF<sub>2</sub> + BF<sub>3</sub> の 2 段反応であるとした。この反応は X 線回析から推定したものである。尚 Ba (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, BaBF<sub>5</sub> の分解のエンタルピーは夫々 24, 23 kcal である。

融解 NaCl - CaCl<sub>2</sub> - BaCl<sub>2</sub> 電解質よりナトリウムの分離

(C.A. 2510 b)

K. Ya. Grachev 他 1 名; Zh. Prikl. Khim. 37, 2061~3 (1964)

20% NaCl - 46% CaCl<sub>2</sub> - 34% BaCl<sub>2</sub> の融解電解質を用いて、スチールを陰極にグラフアイトを陽極に 540~80° で 2.0 および 0.3 amp/cm<sup>2</sup> の直流で 1 時間電解を行なうと、ナトリウムとカルシウムを含む黒いスポンジ状の生成物を得た。その時の電解効率は低く 9~18% であつた。同じ電解質に 2% の NaF を添加するとナトリウム金属の電着を得、その時の効率は 87~98% であり、KCl の添加 (10, 40, 60%) では Na-K 合金の電着物を得た。

アルカリとアルカリ土の塩化物の蒸気組成 (C.A. 3431)

G. I. Novikov 外 1 名; Vestn. Leningr. Univ. 19 (16), Ser. Fiz. i Khim. No. 3, 143-9 (1964)

アルカリとアルカリ土の塩化物の二成分系の蒸気の熱力学的性質を Raoult の法則  $P_{MCl_2} = P_{MCl_2}^0 \bar{x}$  ( $\bar{x}$  は融体中の MCl<sub>2</sub> の全モル分率) を用いて近似的に求めた。CaCl<sub>2</sub> と SrCl<sub>2</sub> の蒸気圧は非常に異つているので分圧を求めることは非常に困難である。そこでこの分圧を、CaCl<sub>2</sub> - KCl および SrCl<sub>2</sub> - KCl を夫々求めて、 $P = P_{KCl} + P_{K_2Cl_2} + P_{KMCl_2}$ ;  $N = P_{KCl_3} / P_{KCl_3} + 2P_{K_2Cl_2} + P_{KMCl_3}$  を解いた。こゝに N は凝縮物中の MCl<sub>2</sub> と KCl のモル数の比である。そのほか、KCaCl<sub>3</sub>, KSrCl<sub>3</sub>, KBeCl<sub>3</sub>, NaBeCl<sub>3</sub> および NaBeF<sub>3</sub> の系の熱力学的性質を求めた。  
 $(KCaCl_3) = (KCl) + (CaCl_2) \Delta H_{1373^\circ K}^0 = 63 \pm 3 \text{ kcal/mole.}$   
 $\Delta S_{1373^\circ K}^0 = 30 \pm 2 \text{ e.u.}; (KSrCl_3) = (KCl) + (SrCl_2) \Delta H_{1373^\circ K}^0 = 67 \pm 17 \text{ kcal/mol.} \Delta S_{1373^\circ K}^0 = 32 \pm 2 \text{ e.u.}^*$



溶融塩の電気化学 VIII  $MgCl_2(l) - [LiCl(43.9wt\%), KCl]$   
(共晶)  $Cl$  系の熱力学的性質と  $Mg(s) / MgCl_2(l)$  電極の単極電位  
(C.A. 3667)

Masao Takahashi; *Denki Kagaku* 29 (2), 90-4 (1961)  
cf. *ibid.* (1), 15.

$Mg(s) | MgCl_2(l) (N_1), [LiCl(43.9wt\%), KCl](l) (N_2), | atm.$   
 $Cl_2(g) | C$  の溶融塩電池の起電力を、 $MgCl_2$  のモル分率の 1,000 ~ 0.100 での  
範囲について、400 ~ 600°C で測定した。溶質 ( $MgCl_2$ ) および溶媒 ( $LiCl -$   
 $KCl$  共晶混合物) の熱力学的性質を起電力測定によりしらべた。この溶液は正則溶  
液の性質を示す。混合のエネルギー  $w_{1,2}$  は大きな負の値を示し、これはこの溶融溶  
液が安定なことを示している。

精製過程におけるマグネシウムの品質の変化 (C.A. 3704)

A.E. Andreev. 外 7 名; *Tsvetn. Metal.* 37 (10), 45-7 (1964)

Ti スポンジを製造するに用いる Mg に対する品質要求が増大した。N, O および  
C は Ti スポンジの性質にいちごるしい影響をもつ。これらの不純物が Mg の製造工  
程, その精製工程および Ti 還元反応炉への融体輸送中に如何に変化するかをしらべ  
た。Fe は融体 Mg を輸送途中で幾分減少することが観察された。これは Mg 融体が  
少し冷えて, Fe の沈殿を促進するためである。O や N を減少させるためには, フラ  
ックスによる精製が必要である。しかし Mg 電解槽から Mn を除去する方法の改良に  
よつて, フラックスによる精製工程が不要になるものと考えられ, Ti の還元剤とし  
て電解 Mg を用いられるものと思われる。

アルカリ金属の亜硝酸塩の溶融物の密度と分子容 (C.A. 4638 g)

P.I. Protsenko 外 1 名; *Zh. Fiz. Khim.* 38 (11), 2688-9  
(1964) (Russ)

アルカリ金属の無水亜硝酸塩の溶融物の密度を測定して, その分子容を計算によつ  
て求めた。その結果次式を得た。  $(d - d_1) / (d_2 - d_1) = (t - t_1) / (t_2 - t_1)$   
ここで  $d, d_1, d_2$  はそれぞれ  $t, t_1, t_2$  における密度である。分子容もまた  $t$   
と直線関係になる。

$MgCl_2 - KCl - BaCl_2$  溶融混合物の密度とモル容量 (C.A. 7174e)

J.N. Reding; *J. Chem. Eng. Data* 10, 1-4 (1965)

800°での密度, モル容量, 密度の温度係数を各組成について示している。

塩化リチウム，塩化カリウム共融融解塩中の金属の腐食現象の平衡論的研究 (C.A. 7376 a)

M. Takahashi; *Denki Kagaku* 28, 607-12 (1960)

LiCl (43.9 wt %), KCl の共晶塩融液中に AgCl, PbCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> etc を溶かし, M | MCl<sub>n</sub>, LiCl, KCl, | atm Cl<sub>2</sub> (g) | C の起電力を濃度 1-10<sup>-6</sup> の範囲にわたつて求めた。上記電池の塩素電極電位を等しいと仮定して金属電極電位と金属塩化物濃度の関係を求めた。上の仮定の妥当性は実例で示した。この電極電位図から溶媒の安定領域，金属の熱力学的性質が与えられた。

水素化ソーダ-水酸化ソーダ混合物融体の粘性 (C.A. 8407 c)

I. P. Knigavkor 外 1 名; *Khim. Prom. Inform. Nauk. - Tekhn. Zb* 1964 (4) 16-17

溶融した NaOH-NaH の粘性 ( $\eta$ ) が回転球と落下球の組合せ法を用いて 350-575°, 0-50 mole% NaH の範囲で測定された。~26% NaH で  $\eta$  の等温線は高い熱安定性を有するペルソライト型化合物の生成に基く極小がある。溶融 NaOH-NaH の種々の組成の  $\eta$  の値が 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, 575° で表にされている。

アルカリ土類金属-アルカリ土類金属ハライド系 VIII アルカリ土類-アルカリ土類ハライド系に対する N の影響 (C.A. 8429 g)

H. H. Emons 外 2 名; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 333 (1-3) 99-107 (1964)

無水 MX<sub>2</sub> と M<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (M=Ca, Sr; X=Cl, Br, I) の混合物を共に N 中で溶融させたら，一般式が M<sub>2</sub>NX の化合物が生成する。X線および熱分析はこの生成物が異なつた種のものであることを示した。Ba について解析の結果は Ba<sub>2</sub>NCl, Ba<sub>2</sub>NBr と Ba<sub>2</sub>NI を与えた。

アルカリ土類のハロゲン化物の溶融エンタルピー (C.A. 8446 h)

Hans. Heinz Emons 外 1 名; *Wiss. Z. Teck. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg* 6 (3/4) 261-5 (1964)

Ca, Sr, Ba の塩化物，臭化物，沃化物の溶融エンタルピーが示差熱法を用いて測られた。溶融エントロピーは計算された。結果は CaI を除いて今までのデータとよく一致する。

#### 4. Be, Ti, Zr, Hf

##### A.

溶融弗化カリウムジルコニウム塩の電解還元 (C.A. 234 a)

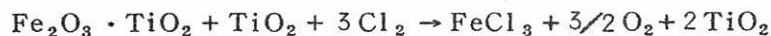
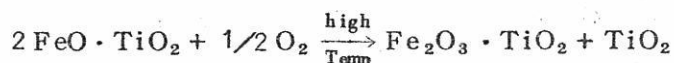
M.J.Barbier, J.Cotteret; Rev.Hautes Temp. Refractaires  
1 (1) 41~4 (1964)

Ar 電流中で850°において,  $K_2ZrF_6$  を電解して,  $Zr^{4+}$  の直接還元。 $K^+$  の還元は, 陰極で起らない。陽極における  $ZrF_6^{2-}$  の酸化は不可逆。

イルメナイトの塩素化 (C.A. 1366 c)

I.B.Ketteridge; Brit.Chem.Eng. 6 (6), 405~7 (1961)

ルチルとイルメナイトの混合物からFeを分離するため分別酸化, 塩素化法による多段反応の形式を採用した。反応は



に従って>95% 進行する。

EDTAの共存のもとにアセチルアセトンによる溶媒抽出法での純酸化ベリリウムの製法 (C.A. 4939 b)

C.E.L.Bamberger 外2名; U.S.At.Energy Comm. ORNL 3733,  
47 pp. (1964)

99.998%のBeOをKgスケールで製造した。水酸化ベリリウムをアセチルアセトン(HX)の四塩化炭素溶液に溶解してキレートBeX<sub>2</sub>を生成させる。金属不純物をEDTA水溶液で抽出し, BeはHNO<sub>3</sub>溶液で逆抽出する。ついでNH<sub>3</sub>でBa(OH)<sub>2</sub>を沈殿させる。

溶融 LiCl-KCl 共融中の Ti に関する電気化学的研究

(C.A. 6153 g)

R. Baboian 外2名; Can. J. Chem. 43 (1) 197-205 (1965)

450°及び550°でKCl-LiCl eutectic中のTi(II)とTi(III) ionの研究が potentiometry と polarography により行われた。Ti(II)の溶液はTi metal の陽極溶解でTi(II)はPt(II)を使ってTi(II)の coulometric で作られた。Ti(II)/Tiと、Ti(III)/Ti対Pt(II)/PtとAg(I)/Ag 参照電極に対して見かけの標準電極電位が測られた。

フッ化物あるいはフッ化物-塩化物混合溶融塩中の Zr の陽極溶解

(C.A. 7385 c)

I. N. Sheiko 他2名; Ukr. Khim. Zh. 30, 1055~60 (1964)

溶融KF 900°中のZrの溶解速度は $5.33 \text{ g/cm}^2 \text{ hr}$ で反応は $\text{Zr} + 4\text{KF} \rightleftharpoons \text{ZrF}_2 + 2\text{K}_2\text{F}$ と考えられる。KF-NaF中のZr陽極は低電流密度では2以下の見掛けのイオン価で溶解する( $0.508 - 0.05 \text{ A/cm}^2$ のとき)が、C.D.が高くなると見掛けのイオン価も大きくなる( $3.38 - 0.45 \text{ A/cm}^2$ のとき)。この点で陽極の沈殿は明らかに少なくなるがこれ以下のC.D.ではZrは全部Zr(II)として沈殿中に存在する。

ベリリウムの電解精製 2-サイクル電解

(C.A. 8671 h)

M. M. Wong 外1名; U.S. Bur. Mine. Rept. Invest. No. 6570 (12)

8 pp (1964)

高純Beを得るためスクラップ金属の電解精製により作られたフレイクはLiCl 51.7, KCl 36.9, BeCl<sub>2</sub> 11.4 mole% の電解浴中で500°で第2段の電解精製のセルの原料として使用された、フレイク中の金属不純物は>108 ppm 以上であつた。2-サイクルの電解精製で得られた金属中の不純物はCaの35 ppmを除いて、分光分析の限度以下であつた。

## B.

チタニウム，ジルコニウムの繊維状結晶 (C.A. 240 d)

B.B.Raney; U.S. 3,152,885, Oct. 13, (1964)

酸化物を含まないアルカリまたはアルカリ土類金属の臭化物溶融塩浴で，この浴をアルカリまたはアルカリ土類金属で飽和させて，不活性気流中で電解する。

TiCl<sub>4</sub> の精製 (C.A. 1361 b)

National Distillers and Chemical Corp; U.S 3,156,630  
Nov. 10, 1964

ルチルの塩素化によつて得られるTiCl<sub>4</sub>を油処理，不活性気流中での蒸発，凝縮後分別蒸溜によつて精製した。

得られるTiCl<sub>4</sub>中の不純物量はV<50, Si<50, Fe<50, Sn<25,  
COCl<sub>2</sub><1 ppmであつた。

ベリウム酸化物 (C.A. 3687)

Brush Beryllium Co.; Brit. 975,330 (Cl.CO1f), Nov. 18,  
1964; U.S. Appl. July 28, 1960

BeSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O と尿素又は (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O を重量として10~15%  
混合し，これを875~1000° に加熱する。出来たBeOの純度は97.2~98.5%  
で密度は理論値に近い。

3 塩化チタン (C.A. 8711 h)

A.A.Furman 外1名; Fr. 1,369,455 Aug. 14, (1964) Appl.  
July 1. (1963)

700-1100°でのTiCl<sub>4</sub>のSiによる還元はTiCl<sub>2</sub>を含まないTiCl<sub>3</sub>の  
高い収率が得られる。生成物の凝縮部はTiCl<sub>4</sub>やSiCl<sub>4</sub>の凝縮をさけるために  
200-300° に保たねばならない。重合のさいの触媒剤として使用するに適した良  
く分散した形でTiCl<sub>3</sub>を得るには，TiCl<sub>3</sub>は20-30° で凝縮する。このTiCl<sub>3</sub>

は高品位のTi 金属の製造に使用するために十分な品位を用いている。

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

### A.

ヴァナディウムイオンの還元 (C.A. 227h)

V.V.Pigleyskii 他3名; Zh.Prikl.Khim. 37 (9) 1898-1902  
(1964)

$V^{5+}$  から  $V^{++}$  への還元について、陶器を隔膜として、鉛陰極、炭素陽極を用い、  
1.0 amp/dm<sup>2</sup> でしらべた。 $VO^{++}$  から  $V^{++}$  への還元は95%以上になるが、 $V^{+++}$   
から  $V^{++}$  への還元は84%以下、時には63%以下となる。これは、 $2V^{++} + 2H^+$   
 $= 2V^{+++} + H_2$  による部分酸化のため。

In 融体の蒸気圧 (C.A. 3431)

C.C.Herrick; Trans.AIME 230 (6), 1439-42 (1964)  
(Eng)

1000°~1422°K で、In の蒸気圧は

$$-R \ln P = (5.782 \times 10^4/T) - 25.29 \quad (P \text{ は atm})$$

1気圧でのB.P.は2329°Kと計算される。298°Kの蒸発熱は58.09 Kcal/mole  
(第3法則による)、58.39 Kcal/mol (第2法則から求める) ガス状のインジウ  
ムは単原子である。

ニオブ化合物中のニオブ炭化物の電解分離 (C.A. 3467)

N.M.Popova 外1名; Spektral'ni Khim.Metody Analiza  
Materialov, Sb.Metodik 1964, 95-7

無水アルコール中に1% HCl を加えた溶液中で c.d. 0.08 A/cm<sup>2</sup> で 10~60分

間電解分離を行なった。電解時間は合金中の炭素量によつて決めた。この方法は Nb-C合金 (Cを0.2, 0.25, 0.3, 0.4および1%含む) ものについて行なつた。炭化物相中の炭素は夫々2.73, 3.31, 4.38, 5.84および15.16% となつた。沈殿物のX線分析結果は炭化物は六方晶構造を示し,  $M_2C$  に相当する。

加圧焼結した硼化炭素の二三の性質 (C.A. 3783)

W. Rutkowski 外1名; Inst. Nucl. Res. (Warsaw) Rept. No. 497/14, 30 pp. (1964) (Eng)

150~200  $Kg/cm^2$  の圧力で1950~2050° で1~2時間焼結した。この硬度は92.5~94.0  $Kg/mm^2$  曲げ強さは1630  $Kg/mm^2$ , 顕微鏡組織は, あらかじめ粉碎, 研磨, 脱脂したのち, 20% NaOH中で陽極的にエッチしてしらべた。この組織と密度とは相関がある。密度は2.47  $g/cm^3$ , すなわち理論値の98.5% であつた。電子線回折によつて $B_4C$  の存在をたしかめた。

融解塩中の酸-塩基電位差滴定 溶融 $KNO_3$ との反応からの推論としてのバナジウム酸化物グループの酸特性 (C.A. 4690 a)

A. M. Shams EL Din, 他2名; J. Electroanal. Chem. 8 (4) 312~23 (1964)

$P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $V_2O_5$  の酸特性は350°における溶融 $KNO_3$  と反応してメタ塩を作る反応にもとづいて比較された。その割合は $P_2O_5 > As_2O_5 > V_2O_5$  の順に減少する。 $VO_3^-$  イオンは塩基性電解液と反応して $V_2O_7^{2-}$  を生ずる。

Nb, Taの halides VIII  $NbF_5$ ,  $TaF_5$  の密度, 粘度および自己イオン化 (C.A. 6118 g)

F. Fairbrother 外2名; J. Chem. Soc. (1965) 761-5

$NbF_5$  と  $TaF_5$  の溶融状態での密度と粘度が測られた。m. p.での密度は夫々2.6955, 3.8800である。m. p.での動的粘度は夫々91.41, 70.31中である。これらより1%以下の自己イオン化と分子の会合についてのべている。

$B_2Cl_4$  と B-halides との反応 (C.A. 6134 c)

S.B.Riatti 外1名; J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1) 247-9  
(1965)

$B_2Cl_4$  と  $B_2H_6$  を  $0^\circ C$  の気相中で反応させ 12 hrs 後に固相と気相を生成してこの中に  $B_2H_6 \cdot BCl_2H$ ,  $B_2H_5Cl$  及び H が認められた。かなり不安定な  $B_2H_5Cl$  が分別凝縮で分離され、分子量は 65.4 と決定された。この compounds の性質は ir スペクトルをとり monoalkyldiborane のスペクトルと比較して得られた。

融液から生成した結晶 B の構造 (C.A. 7198 f)

F.N.Tavadze 他4名; Kristallografiya 9, 918-20 (1964)

X線試験を解析すると  $\beta$  斜方格子であった。1000°迄の膨脹計試験法、或いは 2000°におよぶ熱分析の結果からも多形化は認められなかった。

NbO, NbO<sub>2</sub> 陽極による溶融塩化物の電解 (C.A. 7384 b)

L.E.Ivanovskii 他3名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, 5, 111-17 (1964)

NbO および NbO<sub>2</sub> 陽極は  $Nb_2O_5 + Nb$  を真空中、1600°で焼いて作った。実験は、Mo 陰極を用い、等モル混合した KCl と NaCl からなる電解液で Ar 雰囲気で行なった。陰極に析出したのは NbO, NbO<sub>2</sub> で Cl を含んでいた。析出電位は純 Nb の析出に比べ 0.2-0.4 V 高い。以上から反応式の推定を行なった。

溶融塩からモリブデン上への珪素の電析 (C.A. 8672 c)

E.N.Schetnikov 外3名; Zh. Prikl. Khim. 38 (1) 197-201  
(1965)

MoSt<sub>2</sub> の緻密で、平滑な被覆が 33%  $Na_2SiO_3$  と 67% NaF を含む融体から 1100°, c.d. 0.3 amp./cm<sup>2</sup>, 4~6 hr. で電解析出された。50  $\mu$  の析出物は 1600°で 7-10 hr. の間 Mo の酸化を防ぐことが確かめられた。



## B.

$\text{NbCl}_5$  (C.A. 1360 e)

E.I. du Pont de Nemours & Co ; U.S. 3,153,572 Oct 20, 1964

95% 以上の  $\text{NbCl}_5$  を Nb 酸化物から直接、経済的に作った。方法は高 Ni 合金管中  $510^\circ\text{C}$  で Nb 50% を含む鉍石と木炭と混合物に塩素を  $1.7 \text{ ft}^3/\text{min}$  の速度で通じて作った。

鉍石の塩素化は 96.5% であった。

$\text{SiCl}_4$  の還元 (C.A. 1363 c)

F.A. Topsoe ; Dan. 99,302 Oct. 12, 1964

$\text{SiCl}_4$  と H を H :  $\text{SiCl}_4 = 10$  の割合の混合物を Si の加熱線 ( $1100^\circ\text{C}$ ) 上に導いて還元反応を行なわしめた所  $\text{SiCl}_4$  の約 11.5% が Si として又 15% が  $\text{SiHCl}_3$  迄還元された。 \*

## 6. RE , Th , U

### A.

$\text{UO}_3$  および  $\text{UO}_3$  水和物 (C.A. 211)

V.J. Wheeler 他 2 名 ; J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (11) 1829-45 (1964)

$\text{UO}_3$  の 5 同質異線 ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \zeta$ ) について述べている。水和物は結晶学的に認められるのは、 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の 3 型、 $\text{UO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  の 5 種。

酸化ウランウムの弗素による弗素化機構 I.  $U_3O_8$  および  $UO_3$  の弗素化  
(C.A. 219 d)

M. Iwasaki ; J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (11) 1853-61 (1964)

$U_3O_8$  および  $UO_3$  と F の反応を, 350-440 °C にわたって熱天秤でしらべた。反応は 2 段階で, まずこれらの酸化物はウラニル弗化物となり, ついで  $UF_6$  となる。この第 2 の反応の活性化エネルギーは,  $U_3O_8$  では 21.3,  $UO_3$  では 22.0 kcal/mole である。

酸化ウランウムの弗素による弗素化機構 II.  $UO_2$  の弗素化  
(C.A. 219 f)

T. Yakata, M. Iwasaki ; J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (11) 1863-7 (1964)

$UO_2$  の弗素化を 300-400 °C にわたってしらべた。反応は  $U_3O_8$ ,  $UO_3$  の場合と同様, 2 段階で,  $UO_2 \rightarrow UO_2F_2 \rightarrow UF_6$ 。2 種の  $UO_2$  を用い, 第 2 の反応の活性化エネルギーは活性  $UO_2$  では 33.1, 不活性  $UO_2$  では 29.4 Kcal/mole。

熔融  $KBr-AlBr_3$  に於ける  $UBr_3$  の融体 Al による還元  
(C.A. 1316 f)

R. H. Moore ; Inorg. Chem. 3 (12), 1738-40 (1964)

$KBr-AlBr_3$  熔融塩中での  $UBr_3$  の Al による還元平衡反応によって稀薄な U-Al 合金を得た。しかし同じような塩化物系に於ける還元と比較して良くなかった。この事は複合イオン化合物の生成によるものと考えられる。

酸化ビスマス-フツ化鉛融体中より酸化トリウムの結晶化  
(C.A. 2299 a)

A. B. Chase 他 1 名 ; Am. Mineralogist 49, 1469-71 (1964)

最大 6 mm の  $ThO_2$  の結晶が 15 mol %  $Bi_2O_3$ -78 mol %  $PbF_2$  混合融体中より, 温度間隔 1260-1000 °C の間で除冷することによって得られた。

LiCl-KCl および LiCl-KCl-LiF 熔融塩混合物中の Ce (III) の拡散係数 (C.A. 3462)

Yu.S.Sokolovskii 外2名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk Filial 45, 41-5 (1964)

LiCl-KCl および LiCl-KCl-LiF 熔融塩中での 400~750° においてクロノポテンシヨメトリックに  $Ce^{3+}$  の拡散係数  $D$  を求めた。

実験式は,  $\log D_{Ce^{3+}} = -2.75 - (1680/T) \pm 0.05$  (LiCl-KCl)

$D_{Ce^{3+}} = -2.70 - (1800/T) \pm 0.07$  (LiCl-KCl-LiF)

ここで  $T$  は温度

四弗化ウランのマグネシウム還元熱力学 (C.A. 3620)

I.M.Dubrovin 外1名; Kernenergie 3 (6), 577-9 (1960)

$UF_4 + 2Mg = U + 2MgF_2$  に対する諸文献から平衡定数, 自由エネルギー  $F$ , および  $Mg$  の平衡蒸気圧を計算した。298~1960°K の範囲についての結果をのべている。 $UF_4$  の b.p. も与えている。理論的な還元温度は 1263°C である。

LiCl+KCl 共晶融体中における  $LaCl_3$  の反応 (C.A. 3641)

M.V.Smirnov 外2名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk. Filial 45, 53-60 (1964)

アランダム製ルツボに溶融した  $LaCl_3$  を入れ, これを LiCl-KCl 共晶融体を入れた大きな容器中につるした。塩素電極を LiCl-KCl 融体中に, La 電極を  $LaCl_3$  中に入れた。不活性ガス中で 415~650° の範囲で温度を一定に保つて起電力を測定した。溶融した  $LaCl_3$  浴中の  $LaCl_3$  の濃度は 0.348-39.3 mole%  $LaCl_3$  とした。融体が 5 mol%  $LaCl_3$  以下である場合には理想溶液に近い。塩素電極に対する La 電極の電位は  $\leq 5$  mol%  $LaCl_3$  の場合には実験式として

$E_{La} = -3.601 + 6.86 \times 10^{-4} T + 0.661 \times 10^{-4} T \log (\text{Conc. La})$  で示される。

LiCl-KCl 混合融体中に  $LaCl_3$  を溶融すると,  $LaCl_3$  は  $M_3LaCl_6$  型の錯体を生ずる。M は K 又は Li である。1 mol の  $LaCl_3$  と 3 mole の  $MCl$  の混合エンタルピーは -223 kcal/mole ( $LaCl_3$ ) およびエントロピーは 56 cal/

0. moleである。

溶融塩化物中における四塩化ウランの加水分解 (C.A. 3644)

D.Naumann 外2名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 332 (1-2),  
63-8 (1964)

760°においてNaCl-KCl (1:1) の混合融体中でUCl<sub>4</sub> の加水分解によつてUO<sub>2</sub> になる過程で生ずる中間生成物, UOCl<sub>2</sub>, が安定かどうかをしらべるため, 水蒸気を飽和させたアルゴンを, 融体中に種々の時間通して, 生じたUO<sub>2</sub> を濾過し, 融体中のCl:Uの比を分析した。この比は融体中のUの含有量が漸次減少するにもかかわらず350の一定の比に保たれた。UO<sub>2</sub> は融体中で不溶性であるから(UOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>なる錯体が存在することが判る。また $K_{\alpha} = \frac{\gamma(\text{UOCl}_2)_2}{\gamma\text{UCl}_4} = 0.133$ である。

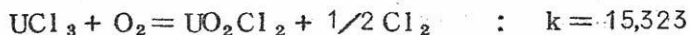
NaCl-KCl 塩中の酸素とUCl<sub>3</sub>, UCl<sub>4</sub>の相互作用の熱力学

(C.A. 3647)

M.V.Smirnov 外1名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR,  
Ural'sk Filial №5, 3~6 (1964)

原子状酸素および水蒸気はNaCl-KCl融体中にとけているUCl<sub>3</sub>およびUCl<sub>4</sub>を酸素を含んだ化合物に変化せしめる。可能な反応について平衡定数を熱力学的に計算し, 最も可能性のある生成物はUO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>であると推定した。

1000°Kにおける平衡定数は, 夫々



である。

イツテルビウムの酸化物の熱還元 (C.A. 3704)

G.G.Gvelesiani 外1名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met.i Gorn,  
Delo 1964 (5), 57-65

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl還元法は次の通り: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (固) + 3Al (液) = ZYb (蒸) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (固) この反応での平衡蒸気圧は  $P = 8.953 - (12,666.7/T)(1254 \sim$

1473°K) で与えられる。

この $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の熱還元の恒圧ポテンシャルの温度依存性は、 $Z_T^\circ = 115,900 - 55.57 T$   
(1254 - 1473°K)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  還元的最適条件は、モル比 $\text{Al}/\text{Yb}_2\text{O}_3 = 3$ 、温度  
1200°、時間2時間、充填圧力は、5000 ~ 7500  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、Alの粒度 $0.25 \pm 0.1$   
 $\mu\text{m}$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粒度 $1.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 。真空度 $0.01 \sim 0.001 \text{ mmHg}$ 。  $\text{Al}_x \text{Yb}_y$  および  
 $\text{YbAlO}_3$  が中間生成物としてできる。初期還元速度はYbの蒸気相への移行速度に  
よって決る。この反応は固体スラッグ相の凝集ののち、拡散的に進行する。  
上記の条件によって得たYbには0.11 wt %のAlとCaの痕跡がみとめられる。

#### KCl - LiCl 融解塩中のCe(II)とCe(III)イオン間の平衡

(C.A. 4666 d)

M.V. Smirnov 他2名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR  
Ural'sk Filial №5 7-16 (1964)

Ceを0.84, 1.65, 5.62 w% 含んだKCl - LiCl (共晶)混合溶液の平衡電位  
を400 ~ 1073° で測定した。700°ではCeは(3+)酸化状態より小さく1073°  
ではCeの原子価は2.54である。実験データにもとずいてKCl - LiClの無限  
希釈Ceの標準電極電位( $E^\circ$ )を計算すると

$$E^\circ_{\text{Ce}^0/\text{Ce}^{3+}} = -3.61 + 7.4 \times 10^{-4} T \pm 0.610 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Ce}^0/\text{Ce}^{2+}} = -3.36 + 5.8 \times 10^{-4} T \pm 0.020 \text{ V}$$

#### La - $\text{LaCl}_3$ 系の溶解度図

(C.A. 4677 g)

M.V. Smirnov 他2名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR  
Ural'sk Filial №5 119-22 (1964)

La -  $\text{LaCl}_3$  系の溶解度図は0 ~ 28 モルパーセントLaの領域にわたって600°  
~ 900°Cで熱分析法によって研究された。液相は $\text{LaCl}_3 + \text{LaCl}_2$ の組成で融点  
852 ~ 827°C、固体は $\text{LaCl}_3$ とLa金属の細い分散相からなっている。

#### 溶融LiCl - KCl共晶中のウラン(IV)塩化物、弗化物の結晶学的研究

(C.A. 4689 f)

Aleksander Bogacz 他1名; Rooziki Chem. 38 (5) 723~8

(1964)

溶融LiCl-KCl共晶体,あるいはそれに少量のLiFやKFを含んだ液溶で稀積されたUCl<sub>4</sub>とUF<sub>4</sub>の溶液の結晶学的実験はアルゴン雰囲気で行なわれ,理想イオン溶液(テムキンのモデル)の挙動からの大きなずれが示された。

状態図にもとづいたアルカリ塩化物浴でのウラン(四)塩化物の熱力学的特性 (C.A. 4692 f)

Aleksander Bogacz 他1名; Roczniki Chem. 38 (5) 729~44 (1964)

UCl<sub>4</sub>とLiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl二元系液体の熱力学的性質は状態図と融解熱から検討された。次に示す融点の値は高純度化された試料について示したものである。UCl<sub>4</sub>: 490.5°, L: Cl: 609.8°, NaCl: 800.6°, KCl: 771°, RbCl: 722°, CsCl: 648.5°±0.2°

高線束密度における硫酸溶液中の四価セリウムの放射線還元機構

(C.A. 4807 d)

A.K. Pikaer and P. Ya. Glazunov; IZV. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964 (11), 1944-51

Ce<sup>4+</sup>またはCe<sup>4+</sup>とCe<sup>3+</sup>の硫酸溶液を(3-6)×10<sup>15</sup>または10<sup>21</sup>-5×10<sup>23</sup> ev./ml-secの速度で1-Mevの電子線で照射した。

硫酸溶液中のCe<sup>4+</sup>の濃度0.4M, 2×10<sup>-4</sup>Mの溶液では,G値(Ce<sup>3+</sup>)とG値(H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)は線量率(10<sup>21</sup>から5×10<sup>23</sup> ev./ml-sec.)の増加にともなつて,増大する。また,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度とともに(H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)のG値が増大するが,(Ce<sup>3+</sup>)のG値は減少する。(Ce<sup>3+</sup>)のG値はCe<sup>4+</sup>の濃度(2×10<sup>-4</sup>から3×10<sup>-3</sup>M)に依存する。そしてG(Ce<sup>3+</sup>)とG(H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)はCe<sup>3+</sup>の濃度が10<sup>-4</sup>から10<sup>-1</sup>Mに増すに従つて減少する。これはOHのラジカル反応に抑制されるためである。

HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>+OH→HSO<sub>4</sub>+OH<sup>-</sup>, Ce<sup>3+</sup>+HSO<sub>4</sub>→Ce<sup>4+</sup>+HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>; Ce<sup>3+</sup>+OH→Ce<sup>4+</sup>+OH<sup>-</sup>; 2OH→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; OH+HSO<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>の反応速度定数を求めた。

1406 °K ~ 1850 °Kにおける液体ウランの表面張力

(C.A. 5016 g)

J.A.Cahill 他1名; J.Inorg.Nucl.Chem. 27 (1) 73-61  
(1965)

液体ウランの表面張力はその融点 1406 °K から 1850 °K にわたって最大気泡圧法  
によつて誤差 40 dynes/cm, あるいは融点において 2.5 % の誤差で測定された。ア  
ルゴン雰囲気で Mo 管を入れた Th<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ルツボ中に入れられた液体ウラン中に外径  
2 mm, 壁厚 0.3 mm, 長さ 5 mm の測定チップをつけた不透過性の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と浸した。

希土類元素およびウランの酸化物から電解採取 (C.A. 6152 c)

T.A.Henrie; J.Metals 16 (12) 978~81 (1964)

fluoride melt 中で酸化物から直接実験室規模で Ce, La, U 金属が電解  
採取された。Cell はグラフアイトの陽極と, Mo, W 或いはグラフアイトの陰極  
をもつたグラフアイトのルツボである。弗化物電解液を cell に入れて melt す。  
電解は He 及び C 酸化物 gas 中で行つた。gas feed の速度は d.c. に関係  
し陽極からの Co 及び CO<sub>2</sub> 発生と同じ割合で cell に送り込んだ。

熔融塩電解法による核燃料の精製法の進歩 (C.A. 7333 b)

N.Hamabe; Denki Kagaku 32, 171-6 (1964)

引用文献 26 の総説

高温冶金法による核反応物質 (C.A. 7333 b)

S.Lawroski 他1名; At.Energy Rev. 2, 3-69 (1964)

引用文献 191 の総説

塩化トリウム-アルカリ金属塩化物および塩化トリウム-共晶塩化物系  
の相状態図 (C.A. 8435 e)

Seiidri Tanii; 電気化学 32 (2) 167-70 (1964)

相状態図が示差熱分析法によつて ThCl<sub>4</sub>-LiCl, ThCl<sub>4</sub>-NaCl, ThCl<sub>4</sub>-  
KCl および ThCl<sub>4</sub>-共晶塩化物について得られた。ThCl<sub>4</sub>-ZiCl 系は融点

452°の包晶化合物  $4\text{LiCl} \cdot \text{ThCl}_4$  と 417° 35 mole %  $\text{ThCl}_4$  の共晶点を持つ、 $\text{ThCl}_4$ - $\text{NaCl}$  は融点 435° の  $\text{Na}_2\text{ThCl}_6$  と 28 mole %  $\text{ThCl}_4$  366° , 44 % , 397° の 2つの共晶点を有する。

## 7. ハロゲン

### A.

核燃料の塩化物蒸留処理 (C.A. 4869 a)

T.A.Gens ; Chem.Eng. Progr., Symp. Ser. 60 (47) 37-47  
(1964)

Zr, Ni, Al, H 等を含んだU合金は 300~800° の燃料要素温度で塩酸処理される。Zr, Ni, Al 等の塩化物は 200~300° の炉壁温度で昇華する。余剰の  $\text{UCl}_3$  や不純酸化物は 500° の  $\text{CCl}_4$  蒸気と反応して揮発性の塩化物となる。

$\text{CdCl}_2$ -Cd 系金属霧に関する研究 (C.A. 5941 b)

Masatoshi Okada 外 2 名 ; Denki Kagaku 32 (2) 128~33  
(1964)

熔融  $\text{CdCl}_2$ - $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  中に Cd を入れた溶液 ( $10 - 50 \times 10^{-3}$  mole  $\text{Cd}/\text{CdCl}_2$ ) 内で 600°C に於いて e. m. t 及びポーラログラフ法により  $\text{Cd}^{2+}$  ion が認められた。



## 8. 耐火物，硝子，Slag

### A.

主要なガラス生成酸化物の物理的特性とそのガラス構造との関連性

#### I. 熔融とその粘性 (C.A. 302 a)

R. Bueckner; *Glastech. Ber.* 37 (9) 413-25 (1964)

$B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $SiO_2$  ガラスを研究している。実用的な文献のデータと新しい測定から、粘度-温度関係を追究している。 $SiO_2$ ,  $GeO_2$  の構造は  $B_2O_3$  より緻密構造。1670~2000°Cの粘度は、従来の文献より高い値を得た。

#### 二、三の珪酸塩ガラスの弾性 (C.A. 302 g)

Jie-Jian Cheng 他2名; *Kuei Suan Yen Hsuch PaO* 2 (4)

199~211 (1963)

珪酸鉛，ナトリウム硼珪酸ガラスについて、超音波衝撃法によりヤング率 (E) を測定。珪酸鉛ガラスは、ネットワーク形成イオン，小電荷にして大きいイオンを加えると、Eは減少。ナトリウム硼珪酸ガラスでは、 $B_2O_3$  が増すとEは増加するが  $Na_2O$  12.5% で極大。

#### 一酸化炭素による耐火物の損傷 (C.A. 304 g)

M. J. Schoendoerffer; *Corrosion Anti-Corrosion* 12 (6)

265-74 (1964)

COの分解によつて生じたCが400~500°Cにおける耐火物の損傷に非常に関連がある。殊に高炉において然り。この損傷は化学的よりむしろ物理的で、沈積Cの膨脹に誘因がある。400~450°Cで $CO_2$  気流中にすれば、この損傷をかなり軽減できる。

高温における純セラミツク酸化物の蒸発 (C.A. 306)

E.S.Lukin, D.N.Poluboyarinov; Ogneupory 29 (9) 418-24 (1964)

$10^{-4}$  mm Hg の真空およびHe 雰囲気 (0.2 atm) 中で 1700~2300 °C にわたり測定。蒸発開始温度は MgO 1700 °, MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1800 °, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1900 °, CaO で安定化した ZrO<sub>2</sub> 2000 °, BeO 2100 °~2150 °。

蒸発速度も測定。

熔融塩中に浸漬したガラスの電導度 (C.A. 5967 d)

K.H.Stern; J.Electrochem.Soc. 112 (2) 208~11 (1965)

熔融塩中に浸した high SiO<sub>2</sub> glass の電気伝導度が 800 °~900 ° で測られガラス内の Na<sup>+</sup> 及び Li<sup>+</sup> 伝導の活性化エネルギーが求められた。

原子炉のセラミツク燃料 (C.A. 6096 f)

T.J.Davies; Mutech Chem.Eng.J. 169 45-8 (1964)

原子炉のセラミツク燃料としての Th と U の compounds の物理的及び核的性質がまとめられている。

最近の実験によると UN と AlN の混合物が、1600 °C 迄反応を起さないからセラミツク燃料として適している。

Electric furnace refractories 電気炉用耐火物

(C.A. 6238 c)

H.Parnham; Iron Steel Inst. (Condon) Spec. Rept. 1687 138-44 (1964)

新しい耐火材が大出力 O-blown arc steel melting units を導入した為についた問題を扱っている。

ガラス融液中の気泡の成因についての研究 (C.A. 7473 c)

K.H.Schier 他2名; Silikattechnik 15, 276-80 (1964)

ガラクロマトグラフ法でガラス融液中の気泡の気体組成と量の変化を分析した。組

成の異なるガラス融液中の気泡について、気体の組成が比較されている。

#### 回転試料を用いた、ガラス融液中の耐火物の腐食試験

(C.A. 7478 e)

T. Lakatos 他1名; Glastechn. Ber. 37, 506-11 (1964)

静止試験に比べ、回転試料法の方が定量的資料を与える実験結果から腐食減量に関する1次と2次の因子が明瞭に分離できた。

#### B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液からの脱水とそれによつて得られるガラス

(C.A. 7478 h)

Wingolf Poch; Glastechn. Ber., 37, 533 (1964)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液から残留H<sub>2</sub>Oを除いた結果、得られたガラスは0.28%のH<sub>2</sub>Oを残すガラスとはかなりの差を示した。脱水法は12時間Pt槽で850°Cに保ち、次いで1300°C、真空中5時間Ptルツボで加熱、さらに純Cのルツボに移して同じ条件で6時間加熱した。残留H<sub>2</sub>Oは0.001%程度で特に顕著な特性は200~300mμの紫外線透過性の向上である。

#### 新しいナトリウム・亜鉛珪酸塩

(C.A. 8462 c)

B. N. Litvin 外3名; Kristallografiya 9 (6) 943-5 (1964)

Na<sub>2</sub>O/(ZnO+SiO<sub>2</sub>)比, R, 1:10-2:1の10-25% NaOH水溶液中のZnO 12 SiO<sub>2</sub> 10%の混合物がTiで内張したオートクレイブ中で0.5°C/cmの温度勾配で350-500°Cに加熱された。7つの相が新しく分離された, C<sub>NaOH</sub> = 10% R=1:10で2ZnO·SiO<sub>2</sub>; C<sub>NaOH</sub> = 12% R=1:1でNa<sub>2</sub>O·ZnO·3SiO<sub>2</sub>, 単斜; Na<sub>2</sub>O·2ZnO·2SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O·3ZnO·2SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O·ZnO·2SiO<sub>2</sub>, 全て斜方; Na<sub>2</sub>O·ZnO·SiO<sub>2</sub>, 単斜 (C<sub>NaOH</sub> = 25% R=2:1) MnOで活性化した化合物はNa<sub>2</sub>O·3ZnO·2SiO<sub>2</sub>を除き黄緑部にルミネッセンスがある。2ZnO·SiO<sub>2</sub>とNa<sub>2</sub>O·ZnO·3SiO<sub>2</sub>化合物は圧電性を持つ。

珪酸ソーダスラグより貴金属の抽出 (C.A. 8724 e)

N.I.Utkin 外1名; Tsvetn Met 37 (9) 36-43 (1964)

電解スライムを処理したスラグは $\text{SiO}_2$  37-40, Fe 7-9,  $\text{Na}_2\text{O}$  10~21% Pt 族金属 15-20, Ag 7-9, Au~3 g/tonを含んでいた。鉱物学的, 化学的研究は, 貴金属は珪酸塩スラグに事実上不溶解で,  $\leq 2\text{mm}$  の粒状で, 機械的にFeを含むスラグ成分の近傍または中に含まれていることを示した。貴金属は粉碎したスラグと固体還元剤の混合物を電炉で $> 1400^\circ$ で製錬して回収された。還元された金属状Feは貴金属の捕集剤として働いた。その大部分は下部にたまり, 残りは製錬スラグを $1\text{mm}$ 以下に粉碎し磁選した。金属層の量はスラグの重量の0.5~7%であった。これは金属状Ptを0.5~3Kg/ton含んでいた。

スラグ中のFe含有量が10から1%まで減少するとPt族金属の収量は $> 90\%$ まで増した。

チタンスラグの粘性 (C.A. 8730 c)

I.N.Zakharov 外2名; Tr. 1-oi Sverdl. Nauchn-Tekhn. Konf. Molodykh Uchenykh Sverdovsk Sb. (1964) Pt 1 63-5

スラグの粘性が $1350-1600^\circ$ でシンクロモーターの付いた回転粘性計で測られた。不活性雰囲気にするため, 浄化した窒素ガスが炭素内張り炉内に吹き込まれた。融体は $1-3^\circ/\text{min}$ で冷却された。実験は $\text{TiO}_2$  66.0-73.5, CaO 6.0-15.8,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.4-2.8, MgO 2.3-3.1 および $\text{SiO}_2$  7.6-10.6% 含む8つのスラグについて行われた。これらスラグの粘性は $1550^\circ$ で0.8から $> 200$  pois. まで変化した。

すべてのスラグに共通な特徴は液体から固体への迅速な変態と非常に結晶化の傾向が大なることであつた。 $1400-50^\circ$ で溶融するスラグは $\text{TiO}_2$ 含有量65-70%で得られた。 $1500^\circ$ でもこれの混合されたスラグは炭素と接触して1~2時間流動性を保ち, Ti マグネサイト精鉱を含を含む融体の製錬に使用できる。

鉄酸化物融体の酸化還元速度 (C.A. 8733 g)

P.Grievesson 外1名; Trans. AIME 230 (7) 1609-14 (1964)

実験結果は $\text{CO} + \text{CO}_2$ 混合ガスによる $1550^\circ$ における純FeO 融体中の $\text{Fe}^{++}$ か

ら  $\text{Fe}^{++}$  への酸化速度を与えている。律速段階は融体中の Fe と O 原子の内部拡散である。Fe および O の融体中での内部拡散性は実験結果から得られ  $(5.0 \pm 1.0) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の値が  $1550^\circ$  では推奨される。熔融 FeO の還元速度は融体中の拡散により律速される。だが、これらの実験から明らかな内部拡散性の値は密度差による対流があるので酸化実験で得られたものより 10 - 20 % 高い。酸化実験の結果は熔融 FeO 中の Fe の自己拡散性  $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の計算に使用された。

冶金スラグの構造と性質 V. 石灰-アルミナ-珪酸系の密度と電気伝導度の測定 (C.A. 8765 h)

Roland Kammel 外 1 名; Z. Erzbergbau Metallhuettenw. 18 9-17 (1965)

$\text{CaO}$  35 - 60,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 - 20,  $\text{SiO}_2$  30 - 60 % を含む 26 のスラグの密度と電気伝導度が測定された。密度は温度と組成に関して示されるスラグの密度は  $\text{SiO}_2$  の増加, そして  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が減少すると増し, そして融体中の  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  比に比例する。電気伝導度は主として  $\text{CaO}$  含有量に依存する。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の組成範囲で著しい電気伝導度の増加がある。詳細な測定結果は表と図で示されている。

熔融硼酸ガラスの O イオンの活量 (C.A. 8806 e)

B. Csakvari 外 2 名; Magy. Kem. Polyoirat 70 (9) 400-3 (1964)

O イオンの活量と普通の熔融ガラス中に含まれているカチオンの有効電界力の関係が研究された。各周期の等電荷イオン ( $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ;  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ti}$ ;  $\text{Li}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{B}$ ) について, 電界力の逆数に対する e.m.f. のプロットは直線を与えた。有効電界力の高いカチオンと遷移元素のカチオンは普通ガラスの塩基度の同様に O の活量を下げる。

Nernst の式を用いて次の式が導かれた,  $a_{\text{O}^{2-}} = A \exp \text{Br}^2 / Z_{\text{eff}}$ . ここで  $a_{\text{O}^{2-}}$  = O イオンの活量,  $Z_{\text{eff}}$  = 電解力, と A と B 等電荷の当該イオンについては定数・分極, 非分極の大ざっぱな研究がなされている。

## B.

### 純コランダム (C.A. 1358 b)

Pechiney-Compagnie de Produits Chimiques ; Fr. 1,367,406  
July 24, 1964

2000 °C で過剰のCを持つ溶融原料に~2% MgO を加えるとコランダムから不純物金属及び炭素を撰択的に回収することが可能である。最終的な組成は 0.05 Si, 0.04 Fe, 0.04 Ti, 0.2 CaO, 1.8 MgO, 97.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。若し必要ならばHgO は稀塩酸で抽出する。

### 熱衝撃に強い電鋳耐火物 (C.A. 311 b)

Corhart Refractories Co. ; Brit. 972,266 Oct. 14 (1964)

電鋳アルミナ耐火物の耐熱衝撃性を向上すべくCaOを0.5-4%添加。すなわちAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaO・6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成されるようにする。原料はMgO 1%以下。その他の不純物も合計1%以下なるを要す。

### スラッグの微粉碎装置 (C.A. 3680)

SOFRESID Societe Francaise d'Etude d'Installations  
Sideurgiques ; Fr. 1,363,373 (Cl. C21 b)

溶融スラッグを直接水砕する回分式装置の設計

### マグネシウム酸化物 (C.A. 3687)

Manfred Schubert 外1名 ; Ger. (East) 28,740 (Cl. C. O 1 f)  
May 25, 1964

MgCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O を1000~1200° に保った炉中にガス流とともに噴射し、脱水した状態でサイクロンにあつめる。完全に乾燥したMgOを700~950°Cにしてとりだす。MgCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O溶液は、MgCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oとして315~460 g/l のものを用いる。

## 9. そ の 他

### A.

融解硝酸塩を用いるイオン交換および溶媒抽出 (C.A. 2463 b)

Y. Marcus, 他3名; U.S. At. Energy Comm. IA-864 16 pp  
(1963)

陽イオン交換剤としてLinde zeolite 4Aを使用した。このものはcell 1本当りに $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ の9~10 molsを吸収するが $\text{TlNO}_3$ は吸収されない。

抽出は, 融解 poly phenyl と (K-Li) nitrate との間で, 微量の塩化水銀の分配を塩化物の濃度と温度の函数として求めた。その場合Hgにつき陰イオン性のクロロ錯体の存在が考えられる。

融解トリメタリン酸ソーダより2リン酸塩の生成

### III

(C.A. 2486 e)

R. Klement 他1名; Monatsh, Chem., 95, 1403-16 (1964)

融解トリメタリン酸ソーダ ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) 中にTi (IV), Ni, Coの酸化物を溶解させることにより, それぞれ $\text{Na}_2(\text{TiO})\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  が生成する。Mn (II) はポリリン酸塩  $[\text{Mn}(\text{PO}_3)_2]_n$  を生成する。

PbO; SrOを種々の比率で溶解させると, それらの比率に応じて $\text{Na}_2(\text{Sr, Pb})\text{P}_2\text{O}_7$  が生成する。

融解塩熱電池

(C.A. 2504 e)

Gail D. Ulrich; 137 pp (1964), NASA Accession No. N64-20647 Rept. No. NASA-CR-56014

4つの熱電池の起電力測定が行われた。

4つとも全て塩素-グラフアイト電極よりなるが, 電解質は異なる。即ち融解塩とし

て各々LiCl, NaCl, KCl, AgCl よりなり, 起電力が圧力と温度 (mps ~ 1300 °C) との関数として求められている。

ニッケル表面上での Pt-Pt (Rh) 熱電対の誤差 (C.A. 2513 h)

J.T. Jensen 他 2名; Reu. Sci. Inotr. 35, 1717-18 (1964)

Pt - Pt (10 % Rh) 熱電対の起電力がニッケルスリーブを用いた場合について測定され, 950 °Cでは24日間でその起電力が15~30%減少した。

Ni - Mo スリーブの場合にはその減少は5%以下。

Pt スリーブの場合には変化がなかった。

この原因はベース金属の拡散によるものと考えられる。

液体マンガンおよびその合金液体中の炭素の溶解度に及ぼす種々元素の影響 (C.A. 2578 b)

B.P. Burylev; Izv. Vysshikh Uchebn. Zaredenii, Chern. Met. 7, 5~12 (1964)

Mn - C, Mn - As - C, Mn - Si - C, Mn - Cu - C, Mn - V - C, Mn - In - C, Mn - Sn - C, Mn - Sb - C, Mn - Si - C, Mn - Nb - C, Mn - Al - C, Mn - Ga - C, Mn - Ge - C, Mn - P - C, Mn - Co - C, Mn - Cr - C, Mn - Mo - C, Mn - W - C, Mn - Ni - C, Mn - B - C, Mn - Ta - C等の2成分あるいは3成分系について1600 °Cでの炭素の溶解度を求め, 文献値を比較し, 元素間の関係が論じられている。

1200 ~ 1650 °における黒鉛と水素との反応 (C.A. 3644)

Earl A. Gulbransen 外 2名; J. Electrochem. Soc. 112 (1), 49-52 (1965)

19気圧の許で静止または流動状態で黒鉛と水素との反応をしらべた。

1650 °で19気圧下でこの反応速度は,  $6.0 \times 10^{17}$  atoms of C/cm<sup>2</sup>, sec と測定された。この反応速度は静止, 流動の如何にかかわらずかわりない。

反応速度の測定値は, Arrhenius型の式にあてはまり,  $dn'/dt = Ke^{-\Delta H/RT}$  ことに  $\Delta H = 72 \pm 2$  kcal/mole 反応生成ガスを質量分析でしらべたところ



CH<sub>4</sub>あるいは他のC-Hガスはみとめられなかつた。

このことは反応后直ちにC-H化合物が分解することを示すものである。したがつて反応生成物は反応進行をさまたげる層とはならない。

KCl-SnS系融体からのSnの電解分離 (C.A. 3660)

A.A.Velikanov 外1名; Zh.Prikl.Khim. 37 (9), 2066-70 (1964)

KClとSnSの比が15:2となるように混合した融体をSnを陰極, Cを陽極として820°Cで1A/cm<sup>2</sup>で電解し, Sn-K合金を電流効率31%で得た。電流密度を0.65A/cm<sup>2</sup>とすると効率は49%に上昇した。

Sn-K合金のSn含有量は96.41%であつた。

2500°Cまでの温度測定用のタングステナーレニウム合金熱電対

(C.A. 4920 e)

S.K.Danishveskii 外3名; Zavodsk.Lab. 29 (9), 1139-41 (1963) (Russ.)

5, 10, および20%のReを含むW合金の電氣的性質と機械的性質を研究した。これらの合金電極の組み合わせによつて熱電対が得られた。この熱電対は真空中では1800°Cまで正確な測定ができる。またH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HeあるいはAr中では溶融した鋼, Ti, Moなどの温度を2600°Cまで測定できる。

溶融フッ化物中のGe酸化物溶液の電解 (C.A. 6152 a)

R.Monnier 外1名; Helv.Chim.Acta 47 (8) 2203-10 (1964)

Ge-C-O<sub>2</sub>系の種々の考えられる反応の自由エネルギーに基いてvolatile GeOの生成による損失は900°C以下で電解を行うと1分以内で防がれた。Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, NaF, KFの混合物での実験でこれが確証された。極限でのGeの損失は5%であり電着したGeの純度は99.9%であつた。電解の機構はGeO<sub>2</sub>がGe<sup>4+</sup>とO<sup>2-</sup>に分離し, これらのイオンが直接放電するというものであつた。

非水溶媒中の化学反応

(C.A. 7121 d)

G.T.Austin 他1名; Chem.Eng.71, (18) 81-3 (1964)

総説

融点から 1300 °K にいたる間の液状 Tl の粘度と自己拡散

(C.A. 7137 a)

J.A.Cahill 他1名; J.Phys.Chem., 69, 518-21 (1965)

液状 Tl の粘度  $\eta$  を振動ルツボ法で測定した。m.p. 577 °K の  $\eta$  は 2.65 cp. 自己拡散は  $0.16 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec, 1000 °K の  $\eta$  は 1.05 cp. で自己拡散は  $0.80 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec となり, 粘度の活性化エネルギー  $-H_{\eta}$  は 2500 cal/gatom であつた。

溶融炭酸塩浴中の炭素電極の陽分極

(C.A. 7384 g)

G.G.Arkhypov 他1名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad Nauk SSSR 5, 75-7 (1964)

Na, K, Li の炭酸塩の共融混合物を用い 500-900 °C  $10^{-5}$ -1 A/dm<sup>2</sup> の範囲で分極した。500°,  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> で C 極は大きく分極したが温度を上げると分極は低下し 900° では再び分極が大きくなつた。600°, 50-500 mA/cm<sup>2</sup> で発生したガスの分析から陽極反応は  $C + 2DO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4e$  である。

非水溶媒による電気化学的研究

(C.A. 7383 e)

I.V.Nelson; Univ Microfilms, Order No 64-8509, 150 pp.

溶融塩化物からの銅の電析

I. 純 CuCl の電解

(C.A. 7384 d)

N.A.Saltykova, 他1名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR 5, 101-10 (1964)

電極として用いた銅はあらかじめ 900° で 6 時間焼いてから硝酸でエッチングした。その結果 1 cm<sup>2</sup> 当り 7-10 のグレインが出ていた。

低温で電解すると (450, 570 °) 陰極は不動態化して, これが電着に影響し,

不均一となつて電着物が脱落することもあつた。この時の析出は、C.D. の関数である。900°になると電着は均一化してどのグレインにも析出した。

CeCl<sub>3</sub> を添加した熔融 KCl-LiCl, KCl-NaCl の電解による Mo 陰極の分極 (C.A. 7384 e)

Yu.S.Sokolovskii 他1名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR 5, 23-31 (1964)

炭素を陽極にして KCl-LiCl 浴は 400-600° で, KCl-NaCl 浴は 700-900° で, Mo の陰分極を検討した。Ce の電析は非常に高い残余電流部で起つた。Ce の析出電位は標準電位に近かつた。LiCl-KCl 系に CeCl<sub>3</sub> が 3.5-10 wt % 含まれた浴では Ce の共析は 400° の時 0.1-1 A/cm<sup>2</sup> で 600° のとき 0.2-2 A/cm<sup>2</sup> で起つた。NaCl-KCl 系に 1.5-7 wt % の CeCl<sub>3</sub> を含む浴からの Ce の共析は 700° で 0.2-1 A/cm<sup>2</sup>, 800° で 0.6-4 A/cm<sup>2</sup> のとき起つた。

塩化物-フッ化物熔融塩中の Ce 電解における電極反応

(C.A. 7384 h)

Yu.S.Sokolovskii 他1名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, 5, 47-51 (1964)

KCl-LiCl 熔融塩に 5% か 10% の LiF を加えても Ce 陽極の分極は殆んど変わらない。更に CeCl<sub>3</sub> を 0-12 wt % の範囲で加えて Mo 陰極の分極を測定した。測定電位は Ce の電析についての計算値に一致した。密着のよい Ce の電着には、温度が高すぎないこと、Ce の濃度が大きいことが必要である。一般に Mo の陰極挙動も LiCl-KCl-LiF 中と KCl-LiCl 中とで差がない。

KCl-LiCl 系中の Ce (III) イオンと F<sup>-</sup> イオンの反応

(C.A. 7385 b)

M.V.Smirnov 他1名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR 5, 33-40 (1964)

KCl-LiCl 系に 2.5-20 wt % LiF と 10.9-85.3 wt % CeCl<sub>3</sub> を加え、600-750° の範囲で Ce 電極の電位を測定した。

850 - 1050 °Kの範囲で  $F/Ce = 5/40$  のとき  $Ce^{3+}$  は  $CeF_m^{(3-m)+}$  ( $m = 1.16 - 1.08$ ) の錯塩を形成した。その解離定数は  $\sim 10^{-3}$  であつた。Ce の標準電位の実験式は、 $E_{Ce/Ce^{3+}}^0 = -3.61 + 7.4 \times 10^{-4} T + 0.01 V$ 、電極電位の実験式は、 $E = -3.730 + 7.0 \times 10^{-4} T + 0.661 \times 10^{-4} T \log [CeF^{(3-m)+}] - 0.661 m \times 10^{-4} T \log [F^-] \pm 0.01 V$  である。

### スカンディウム 3 塩化物—スカンディウム系とスカンディウム低級固体塩化物の存在の問題 (C.A. 8652 g)

John D. Corbett; Inorg. Chem. 4 (2) 260-2 (1965)

熱分析のデータが  $Sc-ScCl_3$  系で得られた。そして温度—組成状態図が表された。Sc は 803° (共晶) で  $ScCl_3$  に 18.5%、960° で 22.2% 溶解する。

Sc の低級塩化物の存在する証拠は何も見出されなかつた。この結果は Polyachenok と Novikov の結果と事実上一致しない。彼等は  $ScCl_3$  と  $2 ScCl_3 \cdot ScCl_2$  の存在を述べているが、その存在する何らの証拠をも示していない。

### 3 硫化アンチモニーと無水塩化銅間の反応 (C.A. 8654 e)

M.H. Khundar 外 1 名; Z. Anorg. All. Chem. 334 (5-6) 329-36

$Sb_2S_3 + 3 CuCl_2 = 2 SbCl_3 + 3 CuS$  反応が 200 - 400° の温度範囲で研究された。理論値より少ない  $CuCl_2$  の比率で、 $SbCl_3$  の生成は定量的である ( $CuCl_2$  の消費)、化学量論的  $CuCl_2$  では収量は少ないが、温度上昇と共に 250°, 62.5%, 400°, 87.9% と増す。収量が少なくなるのは  $CuCl$  の生成による。この反応は Sb 化合物として最も良く使用される純  $SbCl_3$  の形の好ましい製造法を与える。この反応は熱力学的に有利である。熱力学的値は  $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$  の式で計算された。この反応の  $\Delta G_T$  の値は (-27,880 - 2070 T) である。 $\Delta G$  の値は温度が 100° 上昇すると 2000 Cal 減少する。この式は 430° K ( $SbCl_3$  の融点) 以下で満足される。この温度以上では  $SbCl_3$  の融解や沸騰が起る。

## B.

### 真空溶融装置 (C.A. 4933 c)

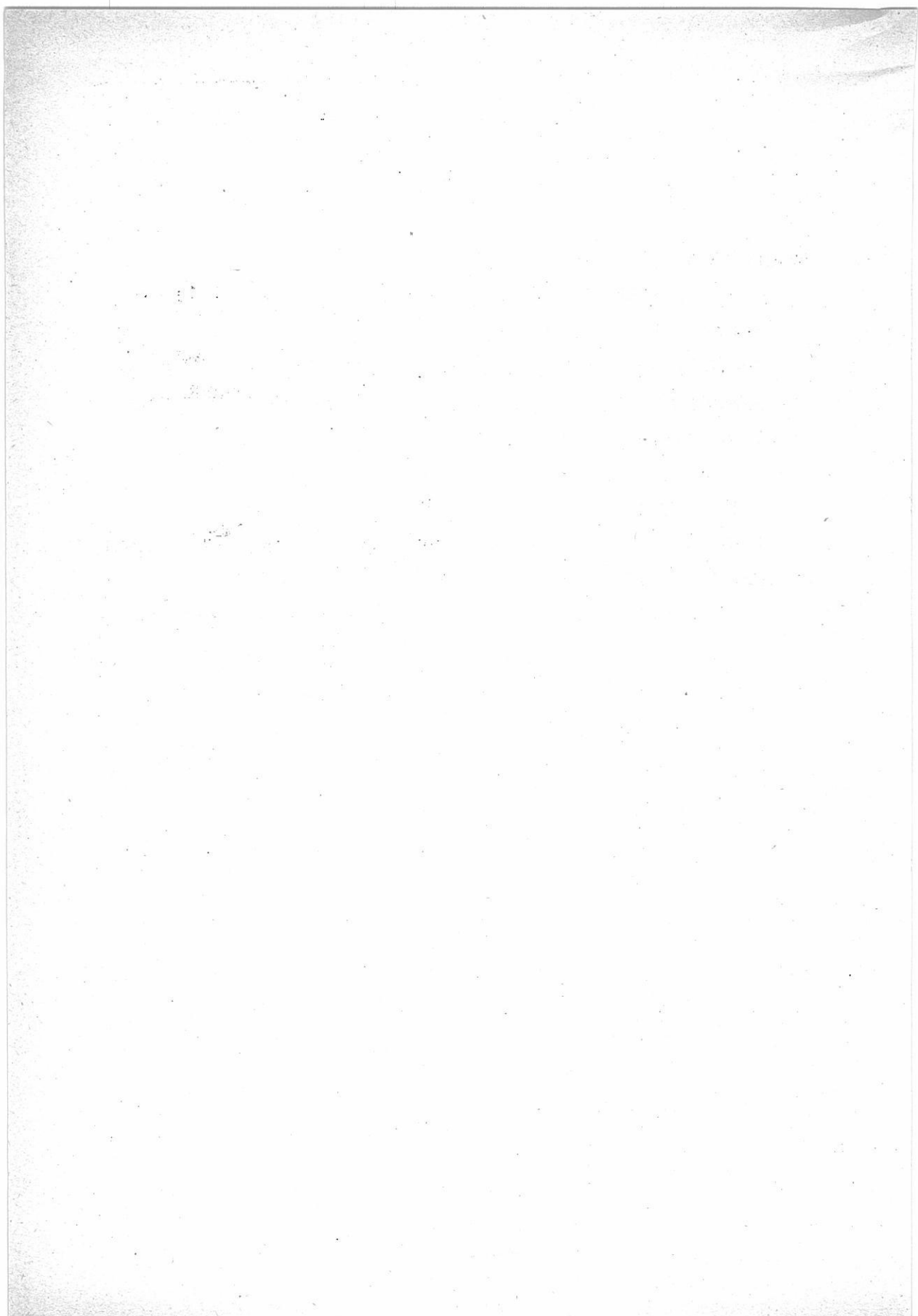
Wacker-Chemie G.m.b.H.; Ger. 1,181,669 (Cl.B.01j),  
Nov. 19, 1964, (Appl. June 3, 1958)

挿入した被溶融物は真空中で磁石式に支えた棒の先で誘導加熱によつて溶融される。  
溶融物は希望する時間の間そこに保たれ、ついで結晶を成長させるために磁石式に支えられた2番目の棒の上に滴下される。

### テルルの電解製造 (C.A. 7396 eP)

Institute of Chem. Acad of Sciences, Azerbaidzhan S.S.R.;  
U.S.S.R. 165,544 Oct. 12, (1964)

25% KCl, 25% LiCl, 50% TeO<sub>2</sub>の溶融浴から高純度のTeが電着する。



# 研 究 報 告

有機含酸素化合物の電解フッ素化によるペルフルオルカルボン

酸の製造 ..... 429

(東洋曹達工業) 井本利一郎・迫村 寿男

木佐木 尚・真淵 俊介

## 講 義

融解塩浴を用いる電気メッキ ..... 447

(阪府大工) 林 忠 夫

2, 3の粘度測定法について ..... 468

(岡山大工) 高橋 克明・谷岡 守

## 特 別 講 演

金属表面の各種活性中心 ..... 483

(神大理) 原 逸 朗

第30回 溶融塩委員会における溶融塩物性に

関する懇談会：抄録 ..... 493



# 酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高純度 ●

1. 医薬用

2. 工業用

ゴム用  
窯業用  
絶縁の他  
そ の 他

## 協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル) 電話(866)8037~8  
 大阪市北区橋之上町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

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



# 有機含酸素化合物の電解フッ素化による

## ペルフルオルカルボン酸の製造

東洋曹達工業株式会社 井本利一郎・迫村 寿男

木佐木 尚・真淵 俊介

### 1. 緒 言

無水フッ酸浴中で各種の有機含酸素化合物を電解的にフッ素化し、トリフルオル酢酸を主とするペルフルオルカルボン酸の製造を行った。本実験に用いた含酸素化合物の大部分については次に示すごとくすでに報告されているが、<sup>1)</sup> 収率や電流効率の低い原因についてはほとんど述べられていないので、できる限り全電解生成物を捕集し分子裂断の状況をしらべた。

ペルフルオルカルボン酸は対応する酸フルオリドの加水分解によつて製造した。電解によつてペルフルオルカルボン酸フルオリドを与える物質としてはカルボン酸、<sup>2)~4)</sup> エーテル、<sup>4)</sup> 酸無水物、<sup>3, 5)</sup> 酸ハロゲン化物、<sup>3, 6)</sup> ケトン、<sup>2, 3, 10)</sup> 酸アミド、<sup>4)</sup> アルコール、<sup>7)</sup> エステル、<sup>8)</sup> アルデヒド、<sup>9)</sup> などが報告されている。

最高の収率を与える条件は当然原料物質の種類によつて異なるとされているが、<sup>11)</sup> 一応同一の条件で含酸素化合物十種からトリフルオル酢酸を製造した。これらのうちかなり収率のよかつた酢酸エチルエステルとアセチルフルオリドについてやゝ詳しく電解条件の影響をしらべた。酸フルオリドはすぐれた原料であるため、さらに炭素数3, 4個の物質を電解フッ素化し、それぞれ対応するペルフルオルカルボン酸を製造した。

### 2. 実験装置および方法

#### 2.1 装 置

5 cm × 3 cm のニッケル板 (厚さ 0.5 mm) 4 枚を陽極、5 枚を陰極とし、2 mm の間隔で交

互に配列した電極を銅管製ソウ体内にとりつけた。各極の合計面積は  $1.2 \text{ dm}^2$  である。これを低い温度の定温ソウ内につけ、浴は磁力でかく拌しつつ電解した。

発生するガスは図 1 に示したそれぞれの吸収装置や流量計をへて最後に水素のみを放出した。

電解はスライダツクの調節により一定電流下で行い、通電量は積算電量計で測つた。試料の消失により浴電圧の急上昇があるため、電圧記録計をつけて電解終了時間を看視した。

## 2.2 試料

無水フツ酸はボンベ入り市販品（ダイキン社製）を単蒸留で取り出し、約  $1 \text{ l}$  づつ別の電ソウで予備電解（主として脱水）したものを貯ぞうして用いた。

トリフルオル酢酸をうるために用いたエチルアルコール、酢酸、酢酸エチルエステル、無水酢酸、アセトン、ジエチルエーテルは特級、塩化アセチル、パラアルデヒドは一級の試薬を使つた。その他アセトアルデヒドはパラアルデヒドより常法に従つて調整し、アセチルフルオリドは Calloway の方法<sup>12)</sup> に従つて調整したものを赤外線吸収図で確認してから用いた。

プロピオン酸フルオリドおよび *n*-, *iso*- 酪酸フルオリドはそれぞれ一級の酸無水物試薬から後述の方法で調整して用いた。

## 2.3 方法

電極が充分かくれるまで無水フツ酸 ( $9.5 \text{ cc}$ ) を入れ、一定の条件（温度  $5^\circ \text{C}$ 、電流  $1 \text{ A}$  で  $1.2 \text{ V}$ ）に達するまで予備電解した後、上述の試料を加えた。

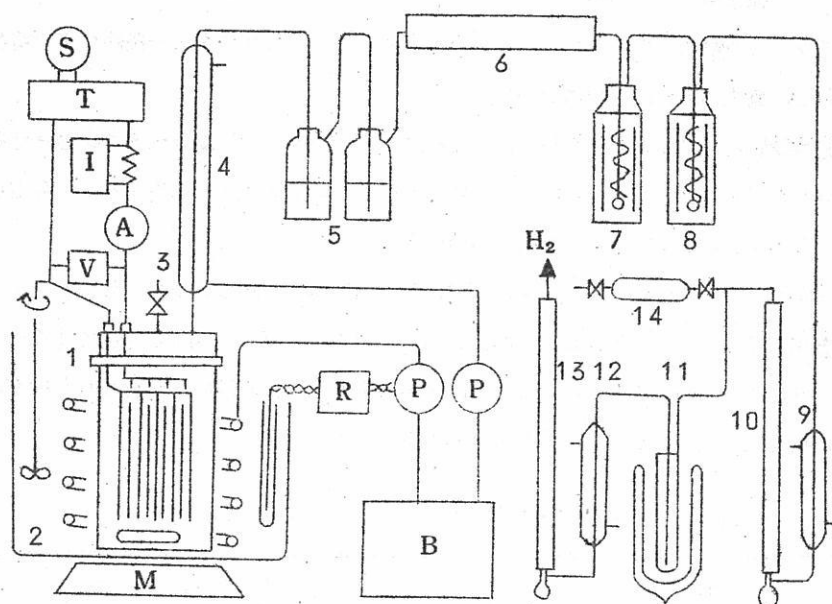
試料はすべて液体であるため、補正したポリエチレン製メスピペットを用いて所定のモル量を加えた。

発生ガス中のペルフルオルカルボン酸フルオリドは水と反応させて吸収せしめ、二フツ化酸素は亜硫酸ソーダ溶液、炭酸ガスは苛性カリ溶液にそれぞれ吸収させた。水素およびフロン類は第一の石けん膜流量計で合計流速を測り、次に液体酸素トラップでフロン類を固化してから第二の流量計で水素を測つて放出した。

水に吸収されたペルフルオルカルボン酸は共存するフツ酸を除くため、過剰の炭酸カルシウムで中和し、フツ化カルシウムを濾過した。次に濾液の一部を水素型陽イオン交換樹脂のカラムに通して酸にもどし、中和滴定を行つた。小島、長瀬らのアルコール抽出法<sup>7)</sup> と比較した結果は良く一致したので大部分の分析は迅速に行えるイオン交換法に従つた。

フロン類は水素と混合したまゝ、又はトラップ内容物を全部気化させたのちシリカゲル

カラムのガスクロマトグラフで定量した。各ピークは気体セルで赤外線吸収図をとつて同定した。組成は各ピーク面積が重量に比例するとして求めた。



- |  |               |
|--|---------------|
| 1. 電解ソウ (極板ニツケル, 1.2 dm <sup>2</sup> )     | M マグネチックスターラー |
| 2. 定温ソウ (-20°C ~ 15°C)                     | A 直流式電流計      |
| 3. 試料, 無水フツ酸入口                             | I 積算電流計       |
| 4. 無水フツ酸還流器                                | V 記録式電圧計      |
| 5. 吸収ビン (H <sub>2</sub> O)                 | S スライダツク      |
| 6. フツ化ナトリウム管                               | T セレン整流器      |
| 7. 吸収ビン (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) | R 温度調節器       |
| 8. 吸収ビン (KOH)                              | P ポンプ         |
| 9. 12. 定温器 (水)                             | B 冷凍機ブライン溜    |
| 10. 13. 石ケン膜流量計                            |               |
| 11. トラツプ (液体酸素)                            |               |
| 14. ガスサンプル管                                |               |

図1 実験装置

### 3. 実験結果

#### 3.1 各種含酸素化合物の電解フッ素化

トリフルオル酢酸を得るため表1に示した十種の含酸素化合物を同一条件の下で電解フッ素化し、副生物の量、種類についてしらべた。

各原料物質は75m.molを用い、電流密度5A/dm<sup>2</sup>、浴温度3~6°Cの一定条件で電解した結果が表1である。試料の浴中濃度ははじめが約5%に相当するが、浴電圧が急上昇し9Vに達した時をもつて試料の消失とみなした。

なお試料のうち酢酸エチルエステル、無水酢酸は1molから2molのトリフルオル酢酸を生ずるとして75m.molの半分を用い、パラアルデヒドは同じ理由で1/3を用いた。ジエチルエーテルは1molから1molのトリフルオル酢酸しか得られないが電解時間が長くなるため初めから37.5m.molを用いた。

表1 各種含酸素化合物の電解フッ素化

試料名		1 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2 CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3 CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	4 CH <sub>3</sub> COOH
必要電気量 Fr./mol		10	16	14	10
電解時間/理論時間		1.14	1.05	1.02	0.90
H <sub>2</sub> 発生効率 (%)		99.6	100.1	99.1	95.8
CF <sub>3</sub> COF 電流効率 (%)		29.9	45.1	35.2	18.8
CF <sub>3</sub> COF の収率 (%)		34	48	35	17
OF <sub>2</sub> 生成率 (%)		8	6	6	20
F <sub>2</sub> CO 生成率 (%)		20	24	37	58
CF <sub>3</sub> COF 生成量 (m.mol/Fr)		29.5	56.3	25.5	18.8
フロン類 生成量 (m.mol/Fr)		59.7	36.5	104.9	97.0
フロン類組成 (%)	CF <sub>4</sub>	78.6	79.6	79.3	74.3
	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	6.0	4.9	2.9	1.2
	CF <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub>	3.9	2.9	0.9	0.6
	CF <sub>3</sub> H	2.6	3.2	1.2	20.6
	その他 (種類数)	8.9(2)	9.5(4)	5.5(5)	3.2(3)
		C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> 10.2			

必要電気量は今までの報告などに従った。(表1第2行)すなわちフッ化水素またはフッ素によつて酸素を一つ含む分子となり、生成した酸フルオリドや裂断片の水素はすべてフッ素による置換を受けると仮定したものである。

水素は陽極のフッ素と再結合することも考えられるので<sup>13)</sup> 有効なフッ素の生成速度を推定するために測定した。

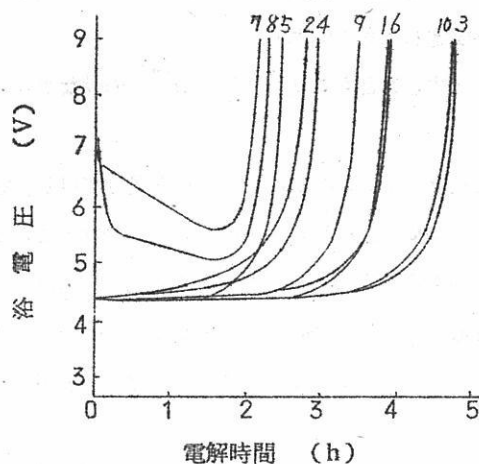
含酸素化合物の酸素、たとえばカルボニル基はフッ素化を受けてOF<sub>2</sub>を生じ、また酸フルオリドのフルオルフォルミル基が離脱したときはF<sub>2</sub>COになることが予想される。表1のF<sub>2</sub>COは炭酸ガスの測定値から求めたものである。炭酸ガスはフルオルカーボニルが図1の吸収ビン(5)を通るとき加水分解を受けて生成したものとみなした。<sup>14)</sup>

なおフッ化炭素を主とする気体はガスクロマトグラフの各ピーク面積が重量に比例するとして求めたものである。

水素ならびにフロン類の発生速度は図5の一例でもわかるごとく常に一定ではない。表1に示した値は電解中に測つた3~7点の平均値である。

5 (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	6 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7 CH <sub>3</sub> COF	8 CH <sub>3</sub> COCl	9 CH <sub>3</sub> CHO	10 (CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>
16	18	6	6	8	24
0.86	1.29	1.14	1.17	1.33	1.77
97.8	88.8	99.8	99.2	78.7	74.2
20.3	32.7	70.1	32.0	18.3	13.3
32	43	76	38	24	24
10	2	3	—	35	37
48	7	19	—	22	29
25.4	18.2	116.7	53.4	22.9	16.6
76.6	64.8	38.1	79.2	44.7	49.7
79.2	18.1	74.2	89.9	39.5	34.2
1.9	42.3	47	4.3	2.69	27.0
0.9	0.5	2.4	2.1	1.1	1.0
15.4	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H 1.2	16.1	2.5	6.6	6.3
2.6(3)	1.0(2)	2.5(3)	1.2(3)	8.7(4)	9.4(4)
CF <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	0.5			未確認物質 1.62(1)	2.21(1)
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	3.55				

図2は表1の結果を得たときの電解時間と浴電圧を示したものである。



No. は表1の各試料と対応。

図2 浴電圧の時間的变化

表1と図2から次のことが見られる。

- 1) トリフルオル酢酸の製造にはアセチルフルオリドが最もすぐれ、つぎに酢酸エチルエステル、アセチルクロリドなどであつた。
- 2) ジエチルエーテルはトリフルオル酢酸の生成に対する収率が比較的よいが、分子の構造上フツ酸ならびに電気の消費量大きい。なおエーテル結合は切れにくいのがみられる。
- 3) アセトアルデヒドとパラアルデヒドからの生成物は非常に似ているが、後者は電解終了までに長い時間を要した。両者とも水素の発生効率は低い、とくに後者は初期に低かつた。アルデヒド内のカルボニル基は非常にフツ素化を受けやすい点特徴的である。
- 4) 酢酸および無水酢酸はこの条件ではかなりはげしい破かいを受け、試料のほぼ半分はカルボキシル基の離脱したのがみられる。すなわちコルベ型反応がおこつたと思われる。<sup>15)</sup>
- 5) アセチルクロリドは無水フツ酸に添加したさい、塩酸を遊離してアセチルフルオリドになるとされている。しかし収率はフルオリドの約半分であつた。フロン類の発生が多く、大部分は四フツ化炭素であることから、無水フツ酸と作用するときかなりの分子裂断がおこるのではないかと思われる。
- 6) 一般の含酸素化合物は図2にみられるごとく試料がほとんど消失するまで良好な電導

度を与える。しかしアセチルフルオリドおよびクロリドは初期に浴電圧が高く、試料の減少につれて低くなった。電導性のよい中間化合物の存在が考えられるが明らかでない。

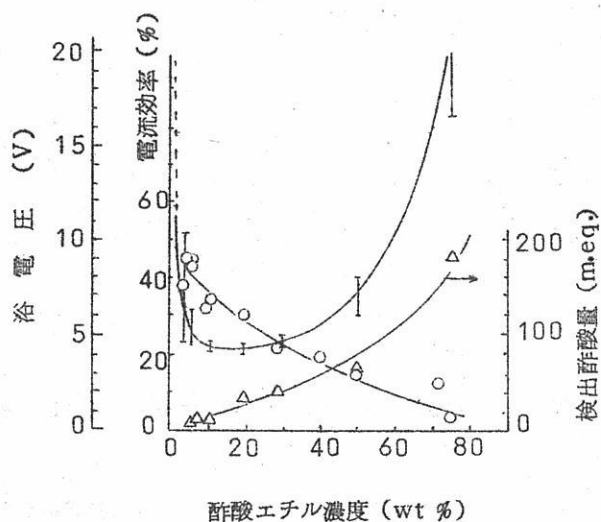
### 3.2 酢酸エチルエステルの電解フッ素化

本物質はトリフルオル酢酸の収率が大きかつたものの一つである。すでに長瀬<sup>7)</sup>によつて電流密度  $3.5 \text{ A/dm}^2$  以下でアシル部とアルキル部の影響が検討されている。

こゝでは十分浴をかきまぜつつさらに高い電流密度で濃度の影響をしらべた。

試料の浴中濃度は一般に約 15% 以下がよいとされているが<sup>11)</sup> 約 75% まで試験した。電解条件は表 2 に示した。

一定時間電解した後の浴を炭酸カルシウムで中和してから濾過し、濾液から浴中に存在せる酢酸およびフルオル酢酸の検出と定量を試みた。陰イオン交換樹脂 (アンバーライト



○トリフルオル酢酸に対する電流効率

□浴電圧

△検出酢酸量

電流密度  $5 \text{ A/dm}^2$

温度  $3 \sim 6^\circ\text{C}$

電解時間 4 h

図 3 酢酸エチルの濃度と電流効率, 浴電圧, 検出酢酸量の関係

IRA-400-CI型)に吸着せしめたのち0.5N食塩溶液で溶離した結果は酢酸のみが存在し、部分的にフッ素化された酢酸は全く存在しなかつた。濾液および各フラクションの乾燥物を用いた赤外線吸収図も酢酸のナトリウム塩のみ検出された。

図3はエステル濃度とトリフルオル酢酸の生成に対する電流効率、その時の浴電圧、浴中の酢酸フルオリドを示したものである。

表2はさらに代表的な3点をえらび、副生物の状況を示したものである。

表2 酢酸エチルの濃度と生成物

酢酸エチル濃度 (初期Wt%)	10	47	72
H <sub>2</sub> 発生電流効率 (%)	95.4	93.8	86.9
CF <sub>3</sub> COF 生成速度 (m.mol/Fr.)	44.9	24.9	15.2
OF <sub>2</sub> 生成速度 (m.mol/Fr.)	2.54	0.79	0.29
F <sub>2</sub> CO 生成速度 (m.mol/Fr.)	30.7	27.6	12.8
フロン類 発生速度 (m.mol/Fr.)	46	48	37
CF <sub>4</sub>	69	75	80
フロン類 組成 (Wt%)			
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	8	6	6
CF <sub>3</sub> H	8	6	4
CF <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub>	3	3	2
その他3種	12	10	8
電流密度	5 A/dm <sup>2</sup> ,		浴温度 3~6°C
電解時間	4 h		通電量 24.0 Ah

これらからエステル濃度の増加は電流効率、浴電圧の点で不利な条件であることがわかった。

電流効率の低くなる原因として、二フッ化酸素やフルオルカルボニルの生成量が小さくなることから分子の裂断は考えにくい。一方浴中に酢酸フルオリドの状態が存在すると思われる部分が増していることから、濃度の高い時の電流は主に酸フルオリドの生成に消費されていると思われる。

なお電流密度の影響をみるために7.5、10 A/dm<sup>2</sup>に上げ、他は表1と同じ条件で実験したが5 A/dm<sup>2</sup> (表1No.2)とほぼ同様な状況であつた。



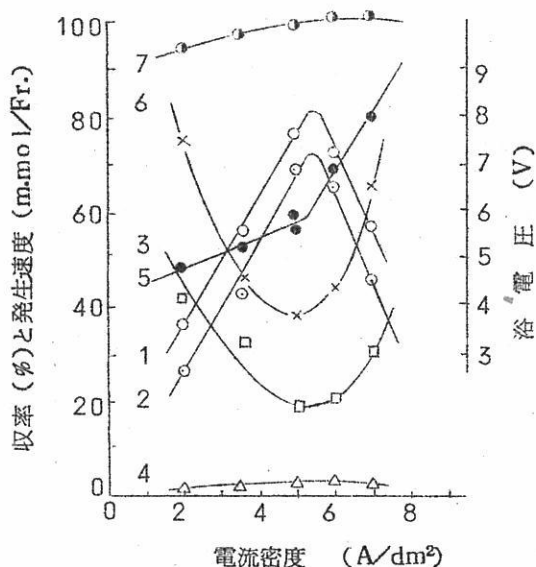
### 3.3 アセチルフルオリドの電解フッ素化

本物質は表1にも見られるごとくトリフルオル酢酸の製造に對しすぐれた原料である。

主として電流密度、浴温度、かく拌の有無、水分などの影響をしらべた。試料はいつれの場合も75m.molを95ccの無水フッ酸に添加して行つた。一般に試料を添加してから通電を始めるまでの時間が収率に影響を与えると言われている<sup>16)</sup>ので長くとも2分以内に通電を始めた。

#### 1) 電流密度の影響

図4は電流密度を変えて各種の生成物を測定した結果である。本実験の条件ではトリフルオル酢酸の生成に對する電流効率ならびに収率の最高値を与える電流密度は約5.3 A/dm<sup>2</sup>であつた。この時の電流濃度は約67 A/ℓに相當する。



- |                                 |                            |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1. CF <sub>3</sub> COF 収率 (%)   | 5. 浴電圧 (V)                 |
| 2. CF <sub>3</sub> COF 電流効率 (%) | 6. フロン発生速度                 |
| 3. F <sub>2</sub> CO 生成率 (%)    | 平均値 (m.mol/Fr.)            |
| 4. OF <sub>2</sub> 生成率 (%)      | 7. H <sub>2</sub> 電流効率 (%) |

図4 アセチルフルオリドの電解フッ素化における電流密度の影響

浴電圧はいつれの実験も図2の曲線7のごとくしだいに低下し、試料消失とともに急上昇した。たゞし試料添加量が同一であるから所要時間は表3に示したように低電流密度ほど長くなる。

表3 アセチルフルオリドの電解フッ素化における電流密度の影響

電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	2	3.5	5	6	7
電解時間 (h)	6.8	3.7	2.3	1.9	1.8
含酸素フッ化物合計* (m.mol)	60.8	68.9	73.1	71.2	66.1
1Fr.当りのCF <sub>3</sub> COF (m.mol/Fr.)	45.8	70.7	116.7	104.9	75.8
電力量** (KWh/kgCF <sub>3</sub> COOH)	2.6	1.8	1.4	1.5	2.5

\* CF<sub>3</sub>COF, OF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>CO 三種の合計。全試料は75m.mol

\*\* 図4の浴電圧を用いて算出

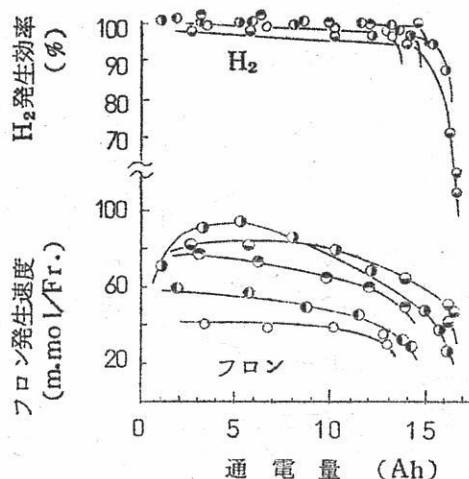
Schölbergらの特許<sup>6)</sup>によれば約2 A/dm<sup>2</sup>における連続的電解で収率71%がえられている。その時の電流濃度は約1.3 A/lと推定される。回分的に行われた本実験の2 A/dm<sup>2</sup>における電流濃度は約2.5 A/lに相当し、この時の収率は約27%であつた。その他の条件はほぼ類似しているが収率の点でかなり異つた結果をえた。

一方高い電流密度における収率の低下は浴電圧の変動状況から推定するに、一部単体フッ素が発生し激しいフッ素化が行われたのではないかと思われるが明らかでない。

酸素を含む生成物はCF<sub>3</sub>COF, F<sub>2</sub>CO, OF<sub>2</sub>のほかフロン類ガス中に少量のCF<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>が見出される。その他の未同定物質(3種)の量は非常に小さいので前記の4種でほとんど全部の含酸素生成物を占めるとみなされる。ペルフルオルジメチルエーテルは試料の種類にかかわらず生成し(表1), さらに酸素を持たぬ試料<sup>13)</sup>でも水分のあるときは微量ながら生成するので二フッ化酸素と試料裂断片などの反応によつて得られる場合も考えられる。

全試料に対し電流密度2 A/dm<sup>2</sup>の例ではそのうちの約57%が、また5 A/dm<sup>2</sup>で約18%が四フッ化炭素を生じたことになつた。フロン類ガス中の組成は70%以上が四フッ化炭素であつた。

図5はフロン類ガスと水素の発生速度の時間的变化を示したものである。両者とも試料の減少につれて発生速度が低下している。とくに水素は試料がいちじるしく減少したとき



温度 3~6°C

● 7 A/dm<sup>2</sup>, ○ 6 A/dm<sup>2</sup>, □ 5 A/dm<sup>2</sup>,  
 △ 3.5 A/dm<sup>2</sup>, ◇ 2 A/dm<sup>2</sup>

図5 フロン類および水素発生速度の時間的变化

の発生効率が下ることからフッ素との再結合が考えられる。

### 2) 温度の影響

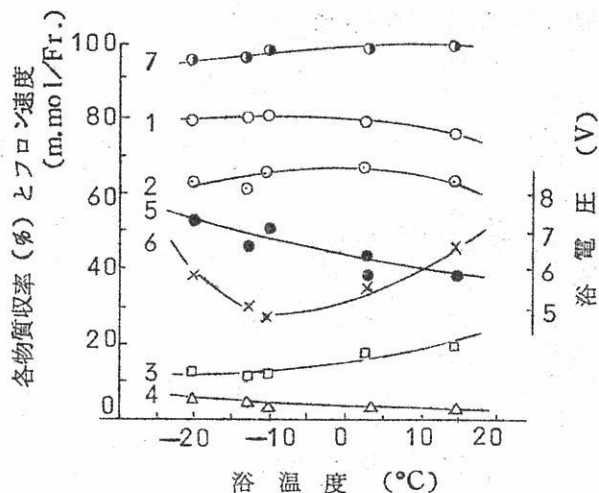
電流密度 5 A/dm<sup>2</sup> に固定して浴温度 -2.0°C から +1.5°C の範囲で比べた結果が図 6 である。トリフルオル酢酸の生成に対する温度の影響はあまりみられない。しいて言えば収率、電流効率とも -1.0°C 前後が良好であつた。しかし低温ほど浴電圧が高くなるので、操作の容易さ、消費力量などの点から 0~1.0°C が適当と思われる。

なおフロンの発生速度や組成は図 5 および表 1 Na. 7 に示した値とほとんど同じようであつた。

### 3) かく拌と水分の影響

無水フッ酸の予備的電解、試料濃度、電流密度、浴の温度などの条件を同一にし、たゞかく拌を全く行わなかつた場合とあえて同モルの水 (7.5 m.mol) を添加した場合を表 4 にまとめて示した。かく拌がないときはフルオルカルボニルの生成が多くなることからかなり激しく炭素間結合の切断がおこつていると思われる。

水分の存在は酢酸のフッ素化状況 (表 1 Na. 4) に類似した結果を与えている。しかし酢



電流密度 ; 5 A/dm<sup>2</sup>

- |                             |                        |
|-----------------------------|------------------------|
| 1. CF <sub>3</sub> COF 収率   | 5. 浴電圧 (V)             |
| 2. CF <sub>3</sub> COF 電流効率 | 6. フロン発生速度 (m.mol/Fr.) |
| 3. F <sub>2</sub> CO 生成率    | 7. H <sub>2</sub> 電流効率 |
| 4. OF <sub>2</sub> 生成率      |                        |

図6 アセチルフルオリドの電解フッ素化における温度の影響

酸そのものの例よりはやゝ良好な収率などを示した。

単体フッ素ガスによるアセチルフルオリドのフッ素化ではフッ素のモノまたはジ置換体が主で、トリ置換体は少いとされている<sup>17)</sup>のに対し、この場合はトリ置換体のみ得られた。

### 3.4 炭素数の多いカルボン酸フルオリドの電解フッ素化

一般の試料については炭素数多くなるほどDegradationにより対応するペルフルオルカルボン酸の収率は下るとされている。<sup>7,8,18)</sup> 酸フルオリドについてもこれを確かめるためにプロピオン酸フルオリド、*n*-および*iso*-酪酸フルオリドを用いて生成物をしらべた。これらの試料はそれぞれの酸無水物を塩化チオニルで酸塩化物とし、それを酸無水物溶媒中で酸性フッ化ナトリウムと反応させてつくつた。おのおのは沸点と赤外線吸

表4 各種カルボン酸フルオリドの電解フッ素化

試料名	CH <sub>3</sub> COF*			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COF		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COF	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COF
	かく拌あり	かく拌なし	水分あり	NaFなし	あり	あり	あり
浴電圧 (V)	6.5→ 4.8	7.3→ 6.7	4.7→ 4.4	6.5→ 13.0	4.8→ 5.5	4.5→ 5.1	4.8→ 5.3
電解時間 (h)	2.3	2.7	3.2	3.5	3.4	4.7	4.9
H <sub>2</sub> 発生効率 (%)	99.8	97.1	96.0	98.9	94.7	98.5	94.2
R <sub>1</sub> COF収率 (%)	76.1	60.5	28.2	46.9	55.6	42.8	30.3
OF <sub>2</sub> 生成率 (%)	2.7	3.7	18.5	2.6	1.8	3.3	6.4
F <sub>2</sub> CO生成率 (%)	19.2	35.0	48.7	26.1	8.8	6.9	7.7
フロン速度 (m.mol/Fr.)	38.1	72.0	92.7	35.3	16.3	35.9	28.5
CF <sub>4</sub>	74.2	95	76	7.5	1.9	1.5	6.7
** 組 C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	4.7	0.7	1.1	71.3	72.4	1.2	1.7
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	—	—	—	2.8	1.9	29.8	35.5
成 C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	—	—	—	—	—	n-C <sub>3</sub> 3.0	n-C <sub>3</sub> 3.8
CF <sub>3</sub> H	16.1	2.2	17.9	少	少	少	少
(%) C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H	少	少	少	8.0	7.1	少	少
未確認物質	—	—	—	9.8	14.9	—	—
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> O	—	—	—	—	—	5.7	5.1
CF <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub>	2.4	1.4	1.8	0.6	少	少	2.2
*** R <sub>1</sub> COF 電流効率 (%)	70	46	18	45	52	43	29

電解条件 試料量; 75m.mol, 無水フッ酸; 95cc, NaF; 0.85g  
 電流密度; 5 A/dm<sup>2</sup> 浴温度; 3~6°C  
 かく拌; 磁力かく拌 約300r.p.m.

- \* 何れの場合も添加剤NaF 用いず。
- \*\* 主な成分のみ示した。 %はガスクロマトグラフのピーク面積比。
- \*\*\* 対応するペルフルオルカルボン酸フルオリドとして算出した。

収函で純度を確認してから用いた。

これらの酸フルオリドは無水フッ酸によくとけるが、電導性は非常に小さい。そこで電

導性附与のためフッ化ナトリウムを約0.5%添加して電解し、約0.7Vの電圧急上昇が見られる点をもつて試料の消失とみなした。添加剤を入れると陽極板の腐食がかなり目立つようになった。

電解条件と結果は表4に示した。同表には先のアセチルフルオリドに対するかく拌と水分の影響を合せて示した。

えられたペルフルオルカルボン酸は長瀬らの方法でナトリウム塩とし、赤外線吸収法<sup>7)</sup>とイオン交換樹脂法で分析した。

なお二フッ化酸素、フルオルカーボニル、ペルフルオルカルボン酸フルオリド以外の含酸素フッ化物はアセチルフルオリドで試料の約2%、プロピオン酸フルオリドで3.4%、*n*-酪酸フルオリドで4.7%、*iso*-酪酸フルオリドで5.5%に相当した。これらは水素やフロン類ガスとまじつてえられるが、その主なものはアセチルフルオリドの場合ペルフルオルジメチルエーテルであり、*n*-および*iso*-酪酸フルオリドの場合ともにペルフルオルテトラヒドロフランであつた。プロピオン酸フルオリドの場合は未確認であるが、赤外線吸収図には $\text{CF}_3$ -基が見られずエーテル結合と $-\text{CF}_2-$ 基の大きな吸収があること、<sup>19)</sup>  $-30^\circ\text{C}$ の温度では捕捉できないこと<sup>20)</sup> などからペルフルオル1,3プロピレンオキシドが予想される。

炭素数6個以上のカルボン酸を原料とした場合に五員および六員環のペルフルオルシクロエーテルが生成するとされているが<sup>21)</sup> 酸フルオリドの場合炭素数6個以下でも生成した。なお*iso*-酪酸フルオリドは側鎖がいくらか切れやすいこと、また転位をおこし

表5 ペルフルオルカルボン酸塩の組成

試料物質名	$\text{CH}_3\text{COF}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}$	$\overset{n}{\text{C}}_3\text{H}_7\text{COF}$	$\overset{iso}{\text{C}}_3\text{H}_7\text{COF}$
$\text{R}_1\text{COONa}$ 分子量	136.01	186.02	236.03	236.03
$\text{R}_1\text{COONa}$ 実測分子量 <sup>1)</sup>	136.0	183.4	227.7	227.5
$\text{CF}_3\text{COONa}$ (モル%) <sup>2)</sup>	100	8.5	5.1	} 約 10
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COONa}$ ( % ) <sup>2)</sup>	—	91	4.3	
$\text{C}_3\text{F}_5\text{COONa}$ ( % ) <sup>2)</sup>	—	—	<i>n</i> -90	$\overset{n}{i}$ } 約90

1) 秤量した乾燥物質をイオン交換樹脂(H型)で酸にもどして滴定

2) 赤外線吸収法(文献7)による。

n-と同じようにシクロエーテルを生成することがわかった。

ナトリウム塩として取得したペルフルオルカルボン酸の組成は表5に示した。

#### 4. 総 括

トリフルオル酢酸を製造する目的で含酸素化合物10種を電解フッ素化し、比較的収率のよかつた酢酸エチルエステル、アセチルフルオリドについてくわしくしらべた。さらに炭素数の多い酸フルオリドを電解した。

1) 収率低下の主な原因としてアルデヒドはカルボニル基のフッ素化が主であり、その他の化合物は炭素間結合のフッ素化切断が主であつた。カルボン酸、酸無水物はとくに炭素間結合の切断がはげしかつた。

2) アセチルフルオリドはトリフルオル酢酸の原料としてすぐれている。電流密度の影響が大きく、本実験では $5.3 \text{ A/dm}^2$ において最高収率約83%, 電流効率約71%, 消費電力量約14 kWh/Kg でトリフルオル酢酸をえた。電導性附与のための添加剤は必要としなかつた。

3) 炭素数の多い酸フルオリドからペルフルオルカルボン酸をうる時の収率低下は炭素間結合の切断も理由の一つであるが、ペルフルオルシクロエーテルの生成も大きな原因であつた。iso- 酪酸フルオリドからの生成物にn-化合物と同様な物をえたことからフッ素化中の転位が考えられる。

本研究で名古屋工業技術試験所の長瀬俊治氏の御厚意により討論および赤外線吸収法による分析を行つて頂いた。なお同所村松広重氏、犬飼鑑氏からも熱心な御討論を頂いた。これら三氏に厚く感謝いたします。 (昭和40年7月12日受理)

文 献

- 1) M. Schmeisser, P. Sartori, *Chemie-Ing-Techn.* 36, 9 (1964).
- 2) J.H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* 95, 47 (1949)  
U.S. P. 2, 519, 983 (Aug. 22, 1950) 日特, 224, 948 (公告  
昭26-12465, 31, 5, 19)
- 3) 小島林平, 林 禎一, 高木終司, *名工試報* 9, 516 (1960)
- 4) A.R. Diesslin, E.A. Kauck, J.H. Simons, U.S. P.  
2, 567, 011 (Sept. 4, 1951) U.S. P. 2, 593, 737  
(Apr. 22, 1952)
- 5) E.A. Kauck, A.R. Diesslin, *Ind. Eng. Chem.* 43,  
2332 (1951)
- 6) H.M. Scholberg, S.P. Minn, H.G. Brice U.S. P.  
2, 717, 871 (Sept. 13, 1955) 日特 221, 494 (公告,  
昭31-268, 31, 1, 20)
- 7) 長瀬俊治, 小島林平, *工化*, 64, 1397 (1961) *名工試報* 10,  
716 (1961)
- 8) 長瀬俊治, 小島林平, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1468  
(1961) *名工試報*, 11, 91 (1962)
- 9) 長瀬俊治, 馬場 甫, 小島林平, *Bull. Chem. Soc. Japan*  
35, 1907 (1962) *名工試報* 12, 84 (1963)
- 10) 長瀬俊治, 馬場 甫, 小島林平, *工化*, 64, 2126 (1961),  
*名工試報*, 11, 229 (1962)
- 11) M. Stacey, J. C. Tatlow, AG. Sharpe, " *Advances  
in Fluovine Chemistry* " Vol 1 p134 (1960)  
Butterworth Sci. Pub. London
- 12) N. O. Calloway, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1476  
(1937)



- 13) 真淵俊介, 木佐木 尚, 迫村寿男 日化17年会講演要旨集, P10,  
(1964) 電化投稿中
- 14) O. Ruff, G. Miltschitzky, Z. anorg und allg. Chem.  
221, 154 (1934)
- 15) 11) のP146
- 16) J. H. Simons "Fluorine Chemistry" Vol 1 P239  
(1950) Academic Press Inc. Pub. New York  
および11) のP145
- 17) W. T. Miller Jr, M. Prober J. Am. Chem. Soc.  
70, 2602 (1948)  
加藤 薫, 秋山 亨, 上吹越勉, 日化17年会講演要旨集 P232  
(1964)
- 18) 11) のP148
- 19) 犬飼 鑑, 村松広重, "赤外線吸収スペクトル第12集" P119  
(1961) 南江堂
- 20) E. A. Kauck, S. P. Minn, J. H. Simmons U. S. P.  
2, 594, 272 (Apr. 29, 1952)
- 21) E. A. Kauck, J. H. Simmons USP 2, 644, 823  
(July 7, 1953), B.P. 718, 318 (Nov. 10, 1954)



# 融解塩浴を用いる電気メッキ

大阪府立大学工学部

林 忠 夫

## 1. はじめに

現在、工業的に電気メッキに利用されている金属は16種類しかなく、残りの金属は水溶液から電着できなかつたり、また電着が可能でもそのコストが高すぎるために実用化されていない。

周期律表からわかるように70種類の金属があるが、そのうちで約30種類が水溶液から電着可能なことがわかっている。

一方、融解塩を用いるときは、ほとんどすべての金属の電着が可能になるが、一般に電着状態が悪く、樹枝状あるいは粉末状の析出になりやすく、密着性も悪く、いわゆる平滑な電着面を目的とする電気メッキには利用できない。

しかし、近年原子力工業、ロケット工学などの急速な進歩によって、いままでの工業分野では考えられなかったような苛酷な使用条件に耐える新しい構造材料およびその保護皮膜(メッキなど)が要求されるようになり、Ti, Zr, Mo, Wなどのいわゆる耐火性金属の工業的利用が注目されるようになったことを考えると、もう一度ここで、この方面の従来の研究をふりかえてみることも大切な問題と思われる。とくに、これらの金属はいずれも水溶液から電着できなく、したがって電気メッキに利用するためには非水溶媒あるいは融解塩浴を用いる電解に解決の途を求めるとよりしかたがない。

ここでは、水溶液から電着できない金属に対して従来どのような電着が試みられてきたかを融解塩電解に注目して眺めてみるとともに、その問題点を考えてみたいと思う。

## 2. 融解塩浴を用いる電気メッキ

融解塩浴を用いる電気メッキの対称となっている金属は水溶液から電着できないTi, Zr, Mo, W, Nbなどの耐火性金属およびAl, Mg, Beなどであるが, 特殊な用途としてIn, Sn, Cd, Pbおよびそれらの合金(低融点金属), またPt族金属, さらに鋼板ストリップの高速メッキを目的としたSnが挙げられる。

このような融解塩を用いる金属電着についての基礎的な問題として, 融解塩の導電度, 輸率, 電極電位の測定, 過電圧の測定, ポーラログラフィーなどが考えられるが, これらについてはそれぞれ参考になる文献があるのでこゝでは取り上げないことにする。

融解塩における電極反応の実験方法についてはHillsら<sup>1)</sup>の総説がある。また, 電極電位, 過電圧の測定で問題になる照合電極については, Ives, Janz<sup>2)</sup>の成書がよい。また, 融解塩についての文献はReddyの総説<sup>3)</sup>に詳しい。

融解塩を用いる電気メッキで最も注目されているのはTi, Zr, Mo, W, Nbなどのメッキであり, またAlは融解塩浴からのメッキがアメリカで工業化の見通しがあるので, こゝでも主としてこれらの金属のメッキについて述べることにする。

Alメッキには主として $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ の低温融解塩浴が用いられているが, Ti, Zr, Mo, Wなどの耐火性金属のメッキについては高温でメッキ操作を行なうためにいろいろ問題が多い。たとえば, これらの金属が高温で活性なためにメッキを不活性雰囲気中で行なわなければならないこと, また素地金属上に密着性のよい金属析出を得ることが困難であることなど。

Ti, Zr, Mo, Wなどのメッキには電解槽も特殊な構造のものが要求され, 気密型のものが一般に用いられている。図1にSteinbergら<sup>4)</sup>の用いたTiおよびZr電着用電解槽を示した。

このような高温浴におけるメッキでは通常陰極はWまたはNiが用いられるが, これらの金属が融解塩化物中で耐食性がよいからである。

実験室的な電解装置としては, 容器に硬質ガラス, パイコールなども使用できるが, 高温実験には使用できない。図2にBrennerら<sup>5)</sup>の用いた装置を示す。

融解塩浴を用いるAlメッキの場合には通常200℃以下で操作できるので, パイレックスガラス製の電解槽を用いることができる。著者ら<sup>6)</sup>の用いたセルの構造を図3に示す。

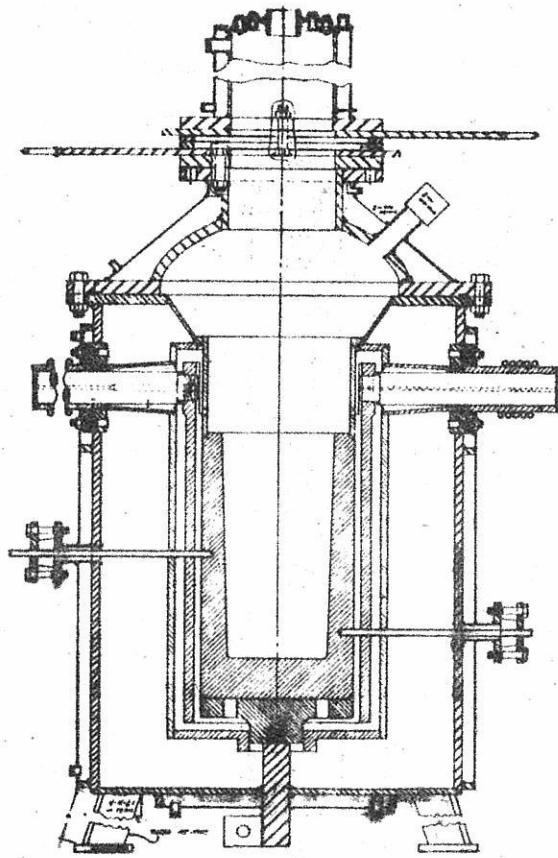


図1 チタンおよびジルコニウム電着用セル<sup>4)</sup>

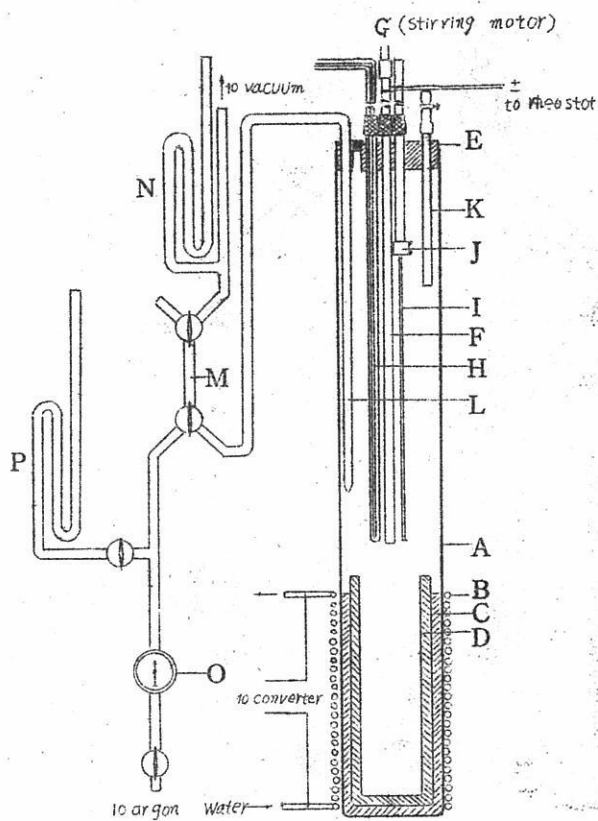


図2 モリブデン電着用セル<sup>5)</sup>

A: パイレックスガラス

B: 電気炉

C: セラミック管

D: グラファイトルツボ

E: ゴム栓

F: 陰極

G: モーターシャフト

H: 熱電対保護管

I: 陽極

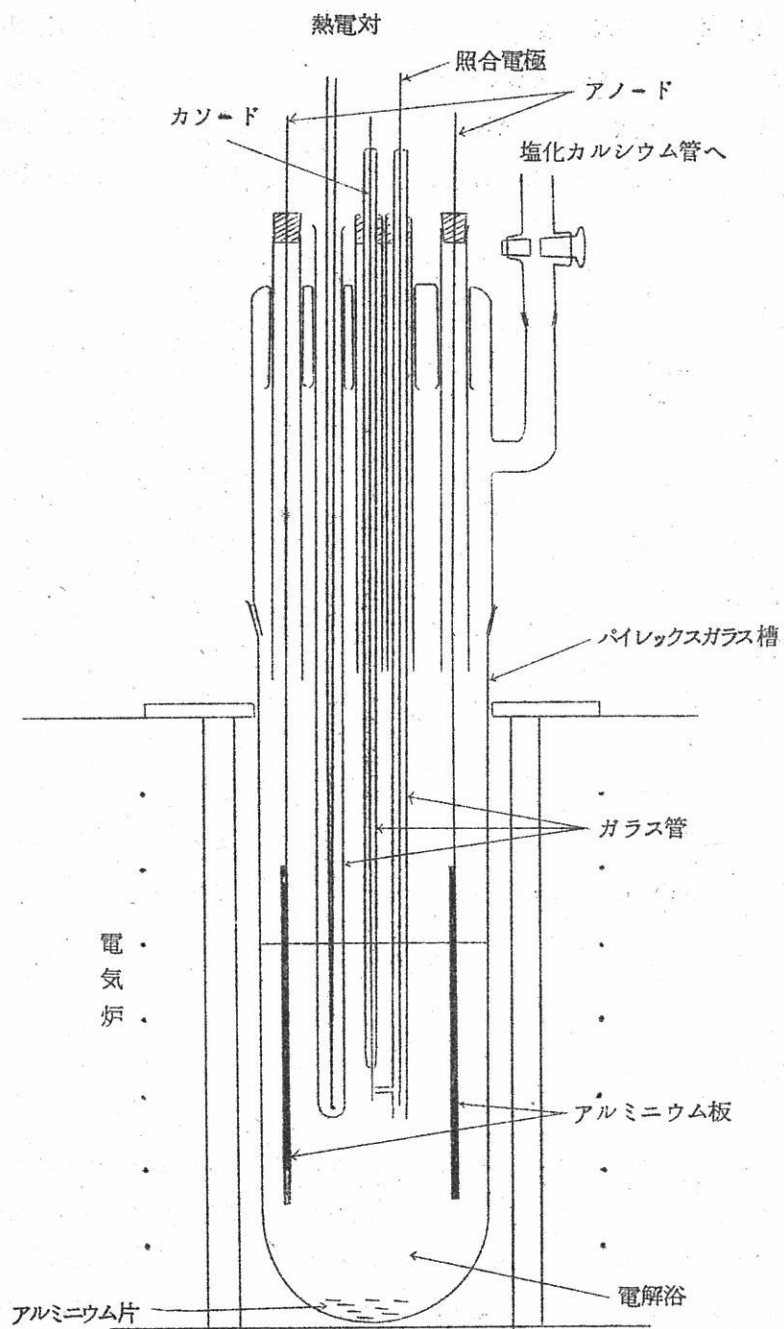


図3 アルミニウム電着実験用電解槽<sup>6)</sup>

Wを除いてTi, Zr, Moなどの金属はハロゲン化物の融解塩から電着できるので, Na, K, Li, Caなどの塩化物が浴成分として用いられているが, これらの混合塩の融点が低く, 操作が便利である。最も代表的なものはKCl-LiCl 共融混合物で352°Cで融解し, 通常のガラス容器を用いて実験できる利点がある。表1に代表的な金属ハロゲン化物の融点を示す。

表1 各種アルカリ金属, アルカリ土類塩化物の融点

融液の組成 (モル%)	融 点 (°C)
NaCl	801
KCl	776
CaCl <sub>2</sub>	772
KCl, 50; NaCl 50	660
LiCl	610
CaCl <sub>2</sub> , 51.5; NaCl 48.5	505
NaCl, 28; LiCl 72	552
KCl, 41; LiCl 59	352
LiCl, 57; CsCl 43	332
MgCl <sub>2</sub> , 50; NaCl, 20; KCl, 30	396

### 3. アルミニウムメッキ

融解塩浴を用いるアルミニウムメッキ法はアメリカではストリップの連続メッキ法が完成され, メッキ厚さ0.125-25 $\mu$ が用いられ, 0.75 $\mu$ のメッキでもピンホールがないといわれている。また最近では, Mnを添加した光沢アルミニウムメッキも完成した。

アルミニウムメッキを目的とする融解塩浴については, 古く, 1854年にSainte<sup>7)</sup>によりAlCl<sub>3</sub>-NaCl浴が用いられ, それ以来, 非常に多くの報告がある。とくに, Plotnikovら<sup>8)</sup>(1933)の研究は鉄鋼製品にアルミニウムメッキが可能なこと明らかにし, その耐食性についても詳しい検討を行なっている。1950年以降においては, Couch



ら<sup>9)</sup>, Collins<sup>10)</sup>, 緑川<sup>11)</sup>, 久松<sup>12)</sup>, Mohan<sup>13)</sup>らの $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  (または $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ )浴についての報告がある。とくに、最近行なわれたAustinら<sup>14)</sup>のMn添加光沢アルミニウムメッキ法は注目に値する。この外、亀山ら<sup>15)</sup>による $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$  低温融解塩浴についての研究も興味深い。

### 3.1 アルミニウムメッキ浴のつくり方<sup>16)</sup>

アルミニウムメッキの融解塩浴は主として $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  (80-20wt%), または $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  (80-10-10wt%)の組成の浴が用いられている。浴の作成には無水塩化アルミニウムをメッキ槽の中へ湿気にふれないように注意して入れる。湿気にふれると激しく $\text{HCl}$ ガスが発生するので、大規模な実験にはとくに換気を十分行なうことが大切である。

$\text{NaCl}$ は純品をよく乾燥して用いる。(200°C)メッキ浴をつくる時には $\text{AlCl}_3$ 上に $\text{NaCl}$ の適当を加え、メッキ槽を加熱して両者を融解する。メッキ槽は気密型を用い、大気中の湿気は塩化カルシウム管などで防ぐ。この浴が融解するとき泡が発生するのは浴中に湿気が残存することを示すもので、作業温度以上でしばらく融解を続けるか、予備電解を行なう必要がある。

$\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 融解塩浴では、ほとんどすべての金属がアルミニウムとともに共析し、二、三の例外を除いてメッキに悪影響を与えるので、不純物の混入には十分注意することが大切である。また、不純物金属は予備電解により除去できる。

浴の作成において最も注意すべき点は、前記不純物とともに湿気の混入することを防ぐことである。 $\text{AlCl}_3$ は水と容易に反応してアルミニウムオキシ塩化物を生じ、浴中の $\text{AlCl}_3$ の有効成分を減少させることになる。また、このアルミニウムオキシ塩化物が浴中に増加すると $\text{AlCl}_3$ を追加してもよいアルミニウムメッキが得られなくなる。湿気を防ぐためには、電解槽を完全密閉型とし、十分乾燥した熱風を浴の上に通すとよい。もちろん乾燥したチッ素、アルゴンガスを用いてもよい。

### 3.2 作業条件

アルミニウムメッキ浴は150-175°Cで作業を行なう。この温度範囲では浴のかくはんを行なわなくてもC.D. 5A/dm<sup>2</sup>まで良好なメッキが得られる。浴のかくはんによりC.D. 15A/dm<sup>2</sup>以上で使用できる。

陰極電流効率は約80%で、金属不純物および水分の存在によって電流効率は低下する。メッキ速度は電流効率80%で0.268g/Amp·hrとなり、これはC.D. 5A/dm<sup>2</sup>で12.5μ/15minに相当する。浴電圧は陰-陽極間距離によって異なるが、5cm間隔で、C.D. 5A/dm<sup>2</sup>のとき約2Vとなる。一般に、1-3Vで操作できる。また、複雑な品物に対しては、品物と陽極を少なくとも2.5cm離し、“やけ”の生ずるのを防ぐようにする。このアルミニウムメッキ浴の均一電着性は悪い。

純粋なAlCl<sub>3</sub>を用いるときは、ち密な、白色の無光沢アルミニウムが得られ、適当な条件を選べば、平板あるいは多少不規則な形状のものにも良好なアルミニウムメッキが得られる。

前処理を正しく、行なえばメッキの密着性もよく、アルミニウムメッキした板を加工してもはく離を起こすことはない。しかし、メッキのピンホールを完全になくすことは難しい。メッキの前処理、またメッキ浴中の水分がピンホールの発生に影響を及ぼすといわれる。

メッキ浴の管理は、浴中のAlを分析し、定期的にAlCl<sub>3</sub>、NaClを補給することによって管理する。水分が混入するとAlオキシ塩化物の生成により、全Alの分析値が増大し、誤差をまねくことがある。

### 3.3 陽極および槽材料

アルミニウムメッキ浴に用いる陽極は不純物の少ないAlがよいが、2S級のAlでも十分使用できる。メッキ槽はAlCl<sub>3</sub>-NaCl浴に浸されないものを用いればよい。金属アルミニウムを槽に用いることもできるが、グラスライニングをしたものの方がよい。

パイプ、ポンプなどもグラスライニングしたものの方がよいが、メッキ槽ほどの耐食性は要求されない。テフロンなどのフッ素樹脂材料も使用できないこともないが、浴の温度が高いときは注意を要する。耐食性合金材料についてもいろいろ検討されているが、不純物混入のおそれがあり、現在安心して使用できるものはない。

### 3.4 素地の予備処理

アルミニウムメッキを行なう素地の予備処理で重要なことは、グリース、油、酸化物皮膜を完全に除くことで、アルカリ溶液中における電解脱脂が最も効果的である。酸化物皮膜を除去するには15-20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中、21-38°Cで陽極的酸洗(C.D. 10A/dm<sup>2</sup>)

を行なえばよい。もちろん、酸洗について、洗浄、速やかに乾燥することが大切である。

ストリップの高速メッキでは、素材をアルミニウムメッキ浴に入れる前に予熱する必要がある。個々の品物をメッキする場合は、浴中に予め浸漬し、予熱したのちメッキをするとよい。もちろん、この場合にも不純物が混入しないように十分注意することが大切である。

### 3.5 メッキ製品の後処理

アルミニウムメッキの光沢を得るためには、板あるいはストリップは冷間圧延する必要がある。アルミニウムシートと同じような光沢を得ることは困難であるが、缶詰用に適するものが得られる。アルミニウムメッキが十分厚いときは、メッキ層を溶融して光沢にしてもよい。

耐食性の向上、あるいは塗料の密着性をよくするためには、クロメート処理などの化学処理を行なえば効果がある。

表2 AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl (80-10-10%)浴におけるMnの影響\*

メッキ浴中の Mn (%)	電着Al中の Mn (%)	電 着 状 態
0	0	白色，無光沢
0.11	0.4	やゝ黒灰色，平滑
0.21	3.4	2 A/dm <sup>2</sup> 以下で灰色で無光沢
0.32	7.3	均一な光沢メッキ，とくに5 A/dm <sup>2</sup> 以上
0.41	16.2	〃 ，周定部くもる
0.53	16.2	均一な光沢メッキ
0.59	-	
0.66	21.7	} 均一な光沢メッキ
0.79	26.5	
0.88	24.1	

\*) L.W.Austin, M.G.Vucich, E.J.Smith. *Electrochem. Tech.*, 1, 267 (1963)

この融解塩を用いるアルミニウムメッキについては、Austinら<sup>14)</sup>により、添加剤として $MnCl_2$ を用いる光沢のよいAl-Mn合金メッキが見出され、アルミニウムメッキの光沢性とMn含量との関係が検討され、10%のMnを含むメッキはきわめて光沢がよく、このAl-Mnメッキ鋼板は塩水噴霧試験の結果、純Alメッキ鋼板より耐食のよいことが明らかにされた。

表2に $AlCl_3-NaCl-KCl$ 浴におけるMn添加による電着成分および電着状態を示した。

#### 4. チタンおよびジルコニウムメッキ

チタンおよびジルコニウムは比重の割合に強度が大きく ( $Ti, d = 4.5 g/cm^3$ )、酸、アルカリに対して耐食性がよいので、鉄鋼に対する防食皮膜として最も適している。チタン、ジルコニウムは現在ではいずれもKroll法によって製造されているが、かつては融解塩電解法も試みられたことがある。

融解塩によるチタンの電着については、1950年頃よりアメリカにおいてその研究が活潑に行なわれるようになり、その後10年間のうちに非常に多くの成果が報告された。中には電気メッキを目的としたものもあるが、むしろ、電解精製に主眼をおくものが多く、現在なお電気メッキ法として確立されたものはない。

チタンの電着の浴組成としては i)  $TiCl_3-NaCl-KCl$ <sup>17)</sup>, ii)  $K_2TiF_6-NaCl$ <sup>18)</sup>, iii)  $TiI_4-NaI-KI$ <sup>19)</sup> などが提案されているが、電気メッキを目的とする場合その優劣を判断することは困難である。

チタンメッキを塩化物融解塩から有効に行なうためには

- a) 低原子価のチタン化合物原料の製造
- b) 電解槽の隔膜の利用

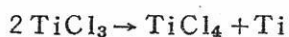
の二つの問題がまず考えられる。

$TiCl_4$ は揮発性のために、メッキ浴には低原子価化合物( $TiCl_3$ など)が適している。低原子価のTiのハロゲン化物の製造には従来もかなり関心が払われてきた。たとえば、水素還元法、 $TiCl_4$ と $H_2$ を加熱したタングステンフィラメント上に通す法、 $TiCl_4$ を不活性有機溶媒中でアルカリ金属により還元する方法、などがある。

Brennerら<sup>17)</sup>は前述の還元法によって $NaTiCl_4$  ( $Na_3Ti_2Cl_8$ )を製造し、 $LiCl-KCl$ 浴、 $500^\circ C$ でチタンメッキを行なった。この場合、電解初期の析出状態は悪いが、

電解によりメッキの析出状態は改善されることを認めた。しかし、0.05mmのメッキでは、表面がスポンジ状、粉末状あるいは樹枝状となって電気メッキには適しないことがわかった。したがって、この樹枝状析出を阻止する方法が見出されない限り、実用的なチタンメッキは得られないといえる。

この場合の樹枝状析出は、浴中で、次の不均一化反応によりチタンの析出が起こるためと考えられている。



Steinberg, Sibert<sup>18)</sup>はチタンより卑な金属(鉄鋼など)へのチタンメッキ法として、 $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl}$ 浴を提案し、高電流密度で電解することにより、密着性のよい、拡散層を有するチタンメッキを得た。

浴組成は $\text{K}_2\text{TiF}_6$ (15-17%)- $\text{NaCl}$ 、温度850-950°C、電流密度50-500A/dm<sup>2</sup>を用いた。この浴に、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ を添加するとチタンメッキと素地鉄板との拡散層の生成が促進されることがわかった。浴温度もメッキに影響を及ぼし、800°C以下ではメッキが不連続になり、はがれやすい。800-900°Cではチタンメッキと素地との間に拡散層ができ、鉄素地の場合には $\beta$ -Ti相を形成し、密着性がよくなるといわれる。このようなチタンメッキは耐食性もよく、20% $\text{HNO}_3$ 中に24時間浸漬してもなんらの変化が認められなかった。

この他、Fortinら<sup>19)</sup>は被メッキ試料を誘導加熱によって、メッキ浴の温度より200°C高く保ち、チタンメッキを行ない、密着性のよいメッキを得ている。

この場合の浴組成は、 $\text{TiI}_4\text{-KI-KF}$ で、チタンを陽極に用いた。メッキ条件によってチタンメッキの析出状態は異なるが、C.D. 0.4-0.7 A/dm<sup>2</sup>、浴温度725-750°C、陰極の温度、925-950°Cで、密着性のよい平滑チタンメッキが得られた。

融解塩を用いるチタンメッキについては、さらにGratsianskii, Vorkozon<sup>20)</sup>による $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-NaF}$ 浴を用い、300°C、C.D. 0.5 A/dm<sup>2</sup>で、陽極にZn-Ti合金を用い、銅または鉄上にZn-Ti合金メッキ(Zn60-Ti40)を得る報告もある。

ジルコニウムメッキについてはまだ十分検討されていないが、従来の研究は主として電解採取を目的としたものが多い。

Steinberg, Sibert<sup>21)</sup>はチタンメッキの場合と同様に、 $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-NaCl}$ 融解塩浴によるジルコニウムの電着を試みているが、樹枝状析出を与え、電気メッキには適

していない。

この他、Andrieux, Dauphin<sup>22)</sup>の融解塩化物浴からのジルコニウム電着、Freenan<sup>23)</sup>のジルコニウムの電解採取に関する報告があるが、電気メッキに適する浴の開発は今後の課題といえる。

### 5. モリブデンおよびタングステンメッキ

#### モリブデンおよびタングステンメッキ

モリブデンおよびタングstenは融点が高く、(Mo, 2610°C; W, 3410°C)高温でも強度が大で、ガスタービン、ジェットエンジン、ロケットプロペラなどに使用できる高温耐熱材料として重要なものである。

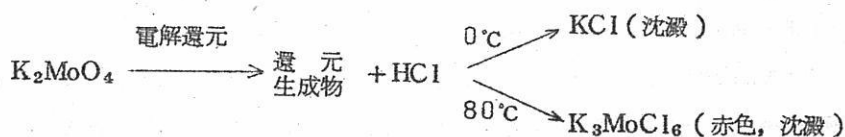
しかし、モリブデンは800°C以上で容易に酸化され、しかもMoO<sub>3</sub>は揮発性のために高温で使用する場合には保護皮膜を必要とする。

一方、モリブデンおよびタングstenは耐食性が優れているので、他の金属の保護皮膜としての利用価値は大きく、とくにタングstenは強酸および王水にも溶解しない特性をもっている。

融解塩を用いるモリブデンの電着については、Sendorff, Brenner<sup>24)</sup>の詳しい報告がある。浴組成としては、次の二つが提案されている。

(a)	NaCl	37.5%	(b)	LiCl	34%
	KCl	37.5%		KCl	41%
	K <sub>3</sub> MoCl <sub>6</sub>	25%		K <sub>3</sub> MoCl <sub>6</sub>	25%
	温度	900°C		温度	600-900°C

Brenner<sup>25)</sup>は低原子価のモリブデン化合物がメッキ浴には必要なものと考え、K<sub>3</sub>MoCl<sub>6</sub>の製造について検討し、K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>から電解法による製法を確立した。すなわち、次のように、電解還元生成物とKClとの溶解度の相違を利用してK<sub>3</sub>MoCl<sub>6</sub>を分離精製した。



モリブデンメッキはBrennerら<sup>24)</sup>の提案した(b浴では600°C, C.D. 3A/dm<sup>2</sup>で密着性のよいメッキが得られるのに対し, 他の条件ではほとんど粉末状, あるいは樹枝状の析出を与え, 電気メッキとして利用するためにはさらに今後検討を加える必要がある。

この(b浴では, 600°C, 0.25A/dm<sup>2</sup>まではMo<sup>3+</sup>が直接放電反応に関与するが, それ以上の電流密度では, Mo<sup>3+</sup>の電極界面濃度が0となり, (MoCl<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>の解離反応が律速段階になることが, 分極曲線の解析から推論されている。

また, 900°Cでは, この錯イオンの解離が十分速いので, MoはMo<sup>3+</sup>の単純イオンから直接放電するものと考えられる。

Mo電着についてはさらに, Heinen<sup>26)</sup>の最近の報告がある。

タングステンモリブデンと化学的性質は類似しているが, 融解塩からの電着条件については非常に異なっている。

モリブデンは塩化物の融解塩のみから電着できるが, タングステンはいろいろの塩類, オキシ酸, たとえば, Li-tungstate, borate, phosphateなどの酸素を含む塩類の融解塩からも電着可能で, 空気中でも電解できる利点がある。

タングステン電着については, 1867年Zednowによる融解Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>の電解が試みられたのがその最初のもといわれている。現在までに, タングステンの融解塩電解については25以上の報告がある。このうち, タングステンの電着に成功したもので最も古いものは, 1925年のVan Limptのもので, 粉末状ではあるが密着性のよい電着を得たといわれる。浴組成はつぎのものが用いられた。

{	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	38%	温度: 1000°C
	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	32%	C.D.: 20-80 A/dm <sup>2</sup>
	WO <sub>3</sub>		

タングステンメッキ用の融解塩を800°C以下で電解すると, タングステン金属は得られず, W-ブロンズが析出する。これはモリブデンなどの場合と異なり, 電気化学的には異常な反応といえる。

融解塩浴からのタングステンの析出機構については, いろいろの議論があるが, 電解によりまず, アルカリ金属が析出し, タングステン化合物と反応しタングステンを還元析出させるものと考えられている。Van Limptは低温におけるW-ブロンズの生成は, WO<sub>4</sub>の還元によってブロンズを生ずるものと考えた。高温においてはこのW-ブロンズは分解して金属タングステンとWO<sub>4</sub>を生ずるとした。

Brennerら<sup>27)</sup>はタングステンの電着についても、モリブデンの場合と同様に、3価のタングステン化合物を原料として融解塩浴をつくることを考えたが、モリブデンと同じ型のタングステン化合物は得られず、 $K_2WO_4$ の還元生成物として $K_3WC l_9$ を得た。しかし、この化合物は $K_3MoCl_6$ と異なり、空气中で不安定で、融解塩浴には利用できないことがわかった。

タングステンとモリブデンとのもう一つの著しい相違は融解塩中で $500^{\circ}C$ でMoは容易に陽極溶解が起こるのに対し、Wはごく低い電流密度で不働態化し、陽極溶解によってメッキ浴をつくることができない点である。

#### 6. ニオビウムメッキ

ニオビウムは従来、密着性のよいシート状、あるいは粉末状でもこれをメッキとして工業的に利用することはできなかった。

最近、Senderoffら<sup>28)</sup>は耐火性金属のメッキに対する一連の研究の第一報としてニオビウムのメッキについて興味ある結果を報告している。

すでに、ニオビウムの粉末状または樹枝状の電着についてはoxide-fluoride融解塩浴について検討されているが、電着物がもろく、メッキとしては利用できなかった。

また、かなり純粋なニオビウムの粉末状電着は塩化物-フッ化物浴から得られている。

Senderoffら<sup>28)</sup>は、 $K_2NbF_7$ および $NbF_5$ をアルカリ金属フッ化物浴に融解したものを浴組成としてNbメッキに成功した。

#### 浴組成

{	$NbF_5$	10	wt%	}	共融点 $454^{\circ}C$
	$LiF$	26.2	"		
	$NaF$	10.5	"		
	$KF$	47.0	"		
	$K_2NbF_7$	16.2			

#### メッキ条件

{	温 度	$700-825^{\circ}C$
	C. D.	$5-125 mA/cm^2$ ( $50 mA/cm^2$ 最もよい)
	浴 電 圧	$0.1-0.25V$



浴中の $\text{NbF}_5$ の濃度が減少すると限界電流密度が小さくなる。(  $\text{NbF}_5$  5%で  $20 \text{ mA/cm}^2$ となる ) また、 $\text{NbF}_5$  30%では浴温度を  $825^\circ\text{C}$ にする必要がある。図4にニオブウム電着用セルを示した。

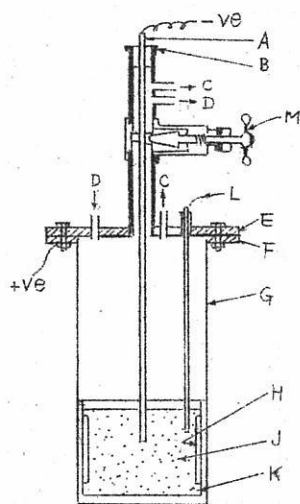
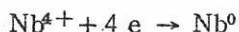


図4 ニオブウム電着用セル<sup>28)</sup>

この融解塩浴は、 $\text{KF}-\text{LiF}$ または $\text{KF}-\text{NaF}$ 浴を用いても、良好な $\text{Nb}$ メッキが得られる。融解塩中では $\text{Nb}$ は大部分 $\text{Nb}^{4+}$ の状態が存在し、反応は



に従うものと考えられ、その電流効率も100%に近い。

電着したニオブウムは柱状組織を与え、硬さは $93 \pm 3 \text{ DPH}$ で、不純物としてつぎの元素が分析された。 $\text{Fe} 0.029, \text{Cr} < 0.01, \text{Cu} < 0.01, \text{Ni} 0.022, \text{Ta} < 0.01, \text{N} 0.001, \text{H} 0.003, \text{O} 0.039$

電気メッキで得られたニオブウムは電気的特性もすぐれ、とくに電気容量特性がよい。

メッキの均一電着性は水溶液からのニッケルメッキに必適し、非常によい。3-5ミルのニオブウムメッキを銀の上に施したものは1:1の $\text{HNO}_3$ に対しても浸されず、25 $\mu$ のメッキでもかなり耐食性のよいことが確かめられた。鉄鋼、ステンレススチール、ニッケル、銅、グラフアイト上にも密着性のよいメッキが得られる。

## 7. その他のメッキ

融解塩を用いる電気メッキについては、上述の金属以外についても検討されているが、それぞれ、特殊の用途に用いられているので、簡単に説明を加える。

タンタルのメッキについては、 $TaCl_5-NaCl$ 、または $TaCl_5-AlCl_3-NaCl$ の融解塩を用いるものが銅、あるいは鉄素地に用いられている。<sup>28)</sup>

また、 $K_2TaF_7-Ta_2O_5-KF$ 浴<sup>29)</sup>を用いるNi, Fe, Mo上へのタンタルメッキが試みられているが、実用化についてはいろいろ問題がある。

ベリリウムメッキについては、阿部・中村<sup>30)</sup>の $BeCl_2-NaCl$ (57-43%)融解塩にNaF, KF,  $BeF_2$ を添加したメッキ浴が検討され、軟鋼、13クロム鋼素地への比較的厚い(0.05-0.07mm)、密着性のよいベリリウムメッキが得られている。

さらに、銅上のベリリウムメッキについてはAnfinogenov<sup>31)</sup>の最近の報告がある。白金族のメッキについてはNaCN-KCN融解塩を用いる報告がある。

Wintherら<sup>32)</sup>はモリブデン上への高温耐熱メッキとしてIrメッキを行なった。すなわち、NaCN-KCN(70-30%)融解塩で、600℃、1-2A/dm<sup>2</sup>で、ステンレススチールまたはモリブデン上にイリジウムメッキを行ない、高温(1000℃)における耐食性のよいメッキを得た。このようなメッキは航空機およびミサイル部品に利用されている。

また、Rhoda<sup>33)</sup>は同じようなNaCN-KCN浴についてIr, Pt, Ruの光沢メッキの得られることを報告している。この場合、Pd, RhはNaCN-KCN浴では300℃以上で分解が起こり、メッキ浴として使用できないことを認めた。表3にIr, Pt, Ruの電着条件および析出状態などを示した。

表3 NaCN-KCN 融解塩浴を用いる白金族のメッキ

金属	浴組成	金属濃度 (%)	温度 (°C)	C. D. (A/dm <sup>2</sup> )	C. E. (%)	硬さ KHN25G	析出状態
Ir	NaCN	0.3	600	1.4-5.1	9-20	800	光沢, 平滑, 密着性よい
Pt	NaCN	0.3	600	0.3-3.0	65-98	85-93	同上
Ru	(NaCN 53% KCN 47%)	0.5	560	0.5-1.8	11-45	610-935	光沢, 密着性よい

表4 低融点金属および合金のメッキ

金属又は合金	M.P. (°C)	浴組成 (wt%)	温度 (°C)	メッキ組成 (%)
Bi	271	37BiCl <sub>3</sub> -47ZnCl <sub>2</sub> -16NH <sub>4</sub> Cl	320	100Bi
Cd	321	15CdCl <sub>2</sub> -85ZnCl <sub>2</sub>	340	100Cd
In	156	100InCl	250	100In
In	156	79InCl-21ZnCl <sub>2</sub>	265	100In
Pb	327	10PbCl <sub>2</sub> -90ZnCl <sub>2</sub>	350	100Pb
Sn	232	100SnCl <sub>2</sub>	270	100Sn
Sn	232	70SnCl <sub>2</sub> -30ZnCl <sub>2</sub>	260	100Sn
Tl	302	100TlCl	460	100Tl
Zn	419	100ZnCl <sub>2</sub>	460	100Zn
Cd-Pb	248	8CaCl <sub>2</sub> -13PbCl <sub>2</sub> -69ZnCl <sub>2</sub> -9NH <sub>4</sub> Cl	250	20Cd-80Pb
In-Cd	123	6CaCl <sub>2</sub> -56InCl-38ZnCl <sub>2</sub>	255	75In-25Cd
In-Sn	117	79InCl-21SnCl <sub>2</sub>	265	50In-50Sn
In-Sn	117	60InCl-2SnCl <sub>2</sub> -38ZnCl <sub>2</sub>	185	50In-50Sn
Pb-Sb	252	7PbCl <sub>2</sub> -2SbCl <sub>2</sub> -64ZnCl <sub>2</sub> -27NH <sub>4</sub> Cl	270	90Pb-10Sb
Sn-Pb	183	27SnCl <sub>2</sub> -18-PbCl <sub>2</sub> -55ZnCl <sub>2</sub>	300	60Sn-40Pb

低融点金属およびその合金のメッキとして、<sup>34)</sup> In, Sn, Cd, Pb, Zn, Hg, Ga, Bi, Tl およびそれらの合金が融解塩浴を用いて線材, ストリップのメッキに利用され, 金属線の先端のメッキとして電子部品に用いられている。この場合, 高電流密度が使用でき, 1 sec. 以内にメッキが完了するので高速度メッキとして利用価値が大きい。

表4にそれらの浴組成, 析出条件などを示した。

ソ連においてはスズの高速メッキとして融解塩を用いるメッキ法<sup>35)</sup>が試みられ, 中間工業実験も行なわれ, 優れた結果を得ている。

浴組成は

{	SnCl <sub>2</sub>	75-80%
	KCl	15-20%
	ZnCl <sub>2</sub>	5%

浴温度, 350-400°C, 電流密度 150-300 A/dm<sup>2</sup>, メッキ時間 3sec で 4-7μ の Sn メッキができ, ストリップの速度は 15-20m/min の高速メッキが可能であるといわれる。

最近では, とくにメッキ浴の保護のために各種の雰囲気について検討され, CO<sub>2</sub>あるいは N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> (1:3) の混合ガスがよい結果を与えた。<sup>36)</sup>

また, ニッケルストリップの片面のスズメッキ<sup>37)</sup>として, SnCl<sub>2</sub> 80%, KCl 20% 浴を用い, 280°C でメッキを行ないピンホールのない平滑なスズメッキを得ている。この場合スズ金属は融解状態で析出する。このスズメッキニッケル板はセミコンダクターへの応用が開発されている。

## 8. む す び

以上融解塩を用いる電気メッキについて従来の研究および今後の問題点について述べたが, アルミニウムメッキは工業化の段階にあるものと考えられる。しかし, チタン, ジルコニウム, モリブデン, タングステンなどの耐火性金属のメッキについてはまだ実用化できるメッキ法がなく, 今後この方面の基礎的研究ならびに工業的開発が望まれる。

(昭和40年7月14日受理)

文 献

- (1) G.J.Hills, D.Inman, L.Young, C.I.T.C.E., 8, 90(1956)
- (2) D.J.G.Ives, G.J.Janz, "Reference Electrode", p.524  
(1961)
- (3) T.B.Reddy, Electrochem.Tech., 1, 325(1963)
- (4) M.A.Steinberg, M.E.Sibert, E.Wainer, J.Electrochem.  
Soc., 101, 63(1954)
- (5) S.Senderoff, A.Brenner, *ibid.*, 101, 16(1954)
- (6) 林忠夫, 吉田誠, 桑義彦 電化, 33, 8月号(1965)
- (7) H.Sainte, C.Deville, Compt.rend., 39, 325(1854)
- (8) V.A.Plotnikov, N.N.Graziansky, Z.Elektrochem., 39,  
62(1933)
- (9) D.E.Couch, H.Shapiro, A.Brenner, J.Electrochem.Soc.,  
105, 485(1958)
- (10) F.R.Collins, Iron Age., 16, Jan.No.3, 100(1952)
- (11) 緑川林造, 電化, 24, 366, 419, 511, 562(1956)
- (12) 久松敬弘, 金属表面技術, 4, 95(1953)
- (13) J.Mohan, J.Balachandra, Symposium on Electrodeposition  
Metal Finishing Proc., (India), 1957, 31(1960); CA.,  
55, 12113(1961)
- (14) L.W.Austin, M.G.Vucich, E.J.Smith, Electrochem. Tech.,  
1, 267(1963)
- (15) 龜山直人 他, 電化., 3, 127, 223(1935)
- (16) F.A.Lowenheim(Ed), "Modern Electroplating", p.55(1963)
- (17) A.Brenner, S.Senderoff, J.Electrochem.Soc., 99, 223c  
(1952)
- (18) M.E.Sibert, M.A.Steinberg, *ibid.*, 102, 641(1955)
- (19) B.J.Fortin, J.G.Wurm, L.Gravel, R.J.A.Potvin, *ibid.*,  
106, 428(1959)

- (20) N.N.Gratsianskii, A.D.Vorkogen, Zap. Inst. Khim. Akad. Nauk Ukr. R.S.R., 7, 173(1940); CA., 35, 3530(1941)
- (21) M.A.Steinberg, M.E.Sibert, E.Wainer, J. Electrochem Soc., 101, 63(1954); B.C.Raynes, E.L.Thellman, M.A.Steinberg, E.Wainer, *ibid.*, 102, 137(1955)
- (22) J.Audrieux, J.Danpain, Compt.rend., 245, 1359(1957)
- (23) M.L.Freeman, J. Electrochem. Soc., 107, 934(1960)
- (24) S.Senderoff, A.Brenner, *ibid.*, 101, 31(1954)
- (25) S.Senderoff, A.Brenner, *ibid.*, 101, 16(1954)
- (26) H.J.Heiner, U.S.Bureau Mine, Rept. Invest., 6445(5) 17pp.(1964). CA, 61, 5201(1964)
- (27) A.Brenner, Record Chem. Progress, 16, 241 (1955); A.Brenner, J. Electrochem. Soc., 103, 652(1956)
- (28) G.W.Mellors, S.Senderoff, J. Electrochem. Soc., 112, 266(1965)
- (29) F.H.Driggs, W.C.Lilliendal, Ind. Eng. Chem., 23, 634(1931)
- (30) 阿部光伸, 中村孝夫, 溶融塩, 5, 111(1962)
- (31) A.I.Anfinogenov, Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. S.S.S.R., Ural'sk Filial, No.4, 55(1963); C.A., 60, 12965(1964) A.I.Anfinogenov, et al, *ibid.*, No.4, 47(1963) CA., 61, 309(1964)
- (32) J.C.Withers, P.E.Ritt, Tech. Proc. American Electroplater's Soc., 44, 124(1957)
- (33) R.M.Rhoda, Plating, 49, 69(1962)
- (34) G.L.Schnable, J.G.Javes, Electrochem. Tech., 2, 201(1964)
- (35) A.I.Vitkin, U.S.S.R. pat. 409, 486(1958) C.A., 52, 15311 (1958) A.I.Vitkin, T.P.Plotnikov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 120, 588(1958); CA., 53, 11047(1959)
- (36) A.V.Chetvrevihov, N.A.Pavlenko, O.A.Tyutyunik, sb. Tr.

- Tsentr.Nauchn-Issled.Inst.chevn.Met., No. 34, 45 (1963);  
CA., 60, 12894 (1964)
- Yu.K.Delimarskii, A.V.Chetvriko, N.A.Pavlenko, *ibid.*,  
No. 34, 40 (1963); C.A., 60, 12895 (1964)
- A.V.Chetverikov, N.A.Pavlenko, V.F.Makogen, *ibid.*, No. 34,  
40 (1963); CA., 60, 12895 (1964)
- A.V.Chetverikov, N.A.Pavlenko, V.F.Makogen, *ibid.*,  
No. 34, 51 (1963); C.A., 60, 15439 (1964)
- (37) G.G.Andreeva, Sb, Tr.Tsenty.Nauchn.-Issled.Inst.Chern.  
Met.No. 34, 17 (1963); C.A., 60, 12894 (1964)

## 2.3 の粘度測定法について

岡山大学工学部 高橋 克明  
谷岡 守

### 1. はじめに

液体、融液等の動力学的性質の1つである粘度 $\eta$ は、周知のように、

$$\eta \equiv f_{xy} / \frac{\partial v}{\partial x} \quad (1)$$

で定義される。この $\eta$ が速度勾配 $\partial v / \partial x$ に依存しない場合、その液体をNewton液体、 $\eta$ が $\partial v / \partial x$ によって変るような液体を非Newton液体と呼んでいる。ただし $f_{xy}$ はYZ平面に平行な単位面積に働く剪断応力である。

(1)式に示した定義からも判るように、粘度 $\eta$ は、時間や長さ等のような直接実測出来る量ではなく、次に示す手続で求められる、いわゆる間接測定量である。

A. 流動機構の選択 装置の中心部にどのような流動機構を用いるか、並びに流動の原因となる力としてどのような力を選ぶか。

B. 流動を表わす関係式の理論的導出(又は実験的決定)

C. Bで得た関係式中に含まれる時間、力等の直接測定量の測定

D. 関係式と実測された直接測定量とを用いた粘度の決定

以上の4つの手続の内、A並びにB項で述べた手続により粘度の測定法はいくつかの形式に分類され、それぞれの測定法について独特なC並びにDの手続によって粘度が決定される。このため粘度値の誤差も、粘度測定に用いる関係式、直接測定量等の違いにより、検討の仕方が若干異なる。



## 2. 粘度測定法の分類

粘度の測定法としては、流動機構並びに流動の原因となる力の違いによって

- 1) 毛管法 (毛管内の試料の流動)
  - a 自然流出法,      b 強制流出法
- 2) 回転円筒法 (同心2円筒間の試料の流動)
  - a 内筒回転法,      b 外筒回転法
- 3) 球落下又は引上げ法 (試料内部での球の運動)
  - a 球 (自然) 落下法,      b 球 (強制) 引上げ法
- 4) 振動減衰法 (試料内部での振動子の減衰)
- 5) 棒埋没法 (試料内部への棒の陥入)
- 6) ガラス糸伸張法 (ガラス糸の伸張)
- 7) その他の方法

等が用いられている。この内5), 6) は高粘度測定法である。又1)~4) で述べた諸方法の内, 1) a, 3) a, 4) 等のような強制外力による流動ではないものは、一般に一つの装置の粘度測定範囲は狭く、いくつかの粘度域に応じた装置定数をもつ幾種類かの装置を準備することが必要である。

高温で粘度を測定するときには、粘度が温度に依存して大きく変化する場合もあり、試料の粘度値や測定温度に応じて適当な測定法や装置を選択せねばならない。

ここでは上記の諸方法のうち毛管法および球引上げ法をとり上げて概要を述べると共に精度に関する諸因子に触れて見たい。ことに球引上げ式天秤法においては、著者等が最近2, 3の検討を行って来たのでその概要について述べるつもりである。

## 3. 毛管法

### 3.1 毛管法による粘度測定の原理

Navier-Stokes の方程式

$$\eta \left[ \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} \right] = \frac{dp}{dx} \quad (2)$$

を境界条件,  $r = a$  で  $u = 0$  (3)

のもとで解くと, 管内の流動速度  $u(r)$  は次式で表わされる。

$$u(r) = \frac{dp}{dx} \frac{1}{4\eta} (r^2 - a^2) \quad (4)$$

ただし  $a$  は毛管の半径である。この結果から, 平均速度  $\bar{u}$  並びに流量  $Q$  を求めれば

$$\bar{u} = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a 2\pi r u(r) dr = -\frac{a^2}{8\eta} \frac{dp}{dx} \quad (5)$$

$$Q = \pi a^2 \bar{u} = -\frac{\pi a^4}{8\eta} \frac{dp}{dx} \quad (6)$$

が得られる。今

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\Delta P}{l} \quad (7)$$

とすれば, いわゆる Poiseuille 式と同形式の式が得られる。<sup>1)</sup>

$$Q = \frac{\pi a^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} \quad (8)$$

ここで,  $l$  は毛管の長さ,  $\Delta P$  は毛管の両端の間に圧力差である。実際には毛管の入口で殆ど静止していた液体が, 毛管の出口でかなりの速度で流動するので, 運動エネルギーの補正を行なわねばならない。毛管の両端の間の圧力差  $\Delta P$  によってなされる仕事  $Q\Delta P$  は

$$Q\Delta P = Q\Delta P' + T \quad (9)$$

で表される。  $T$  は運動エネルギー,  $\Delta P'$  は内部摩擦に対抗する圧であり, (8) 式の  $\Delta P$  はこの意味を持っている。(4) 式を用いれば

$$T = \rho Q^3 / \pi^2 a^4 \quad (10)$$

が得られ,<sup>2)</sup> これを(9)式に代入すると

$$\Delta P' = \Delta P - \rho Q^2 / \pi a^4 \quad (11)$$

となる。ただし  $\rho$  は試料の密度である。(8) 並びに (11) 式とを用いれば, 運動エネルギー補正を考慮した式

$$\eta = \frac{\pi \Delta P a^4}{8 l Q} - \frac{\rho Q}{8 \pi l} \quad (12)$$

が得られる。

### 3.2 自然流出法 (Ostwald型粘度計)

第1図にOstwald粘度計の概略を示す。試料を厳密にVccだけとり、試料の液面が上球のA線からB線まで、(即ち $v_{cc}$ )降りる時間 $t$ を測定すれば、流量 $Q$ は

$$Q = \frac{V}{t} \quad (13)$$

で表わされる。又自然流出法であるので $\Delta P$ は

$$\Delta P = \rho g h \quad (14)$$

となる。 $g$ は重力加速度、 $h$ は上球並びに下球の両液面の高さの差である。(12)式に(13),(14)式を代入すれば

$$\eta = \frac{\pi g h a^4}{8 l v} \cdot \rho \cdot t - \frac{v}{8 \pi l} \cdot \rho \cdot \frac{1}{t} \quad (15)$$

となるが、通常 $v, a, h$ 等を正確に測定することが困難であるので、2種の標準液体を用いて

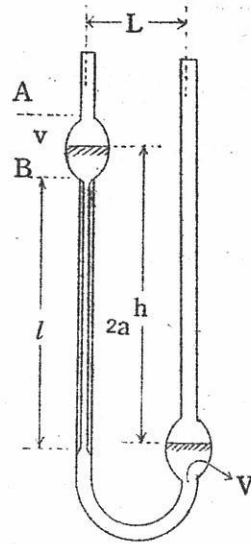
$$\eta = \rho \cdot A \left( t + \frac{B}{t} \right) \quad (16)$$

の係数 $A, B$ を実験的に決定し、この式を粘度測定に用いる。

### 3.3 強制流出法 (Ubbelode-Bingham型粘度計)

この方法は気体を減圧又は加圧して圧力差 $\Delta P$ を生じさせる点を特徴とし、前項で並べた自然流出法よりも広い粘度測定範囲をもっている。この型の粘度計の概略を第2図に示す。この場合の粘度式は、(12)式に(13)式を代入して求められる

$$\eta = \frac{\pi a^4}{8 l v} \cdot \Delta P \cdot t - \frac{v \rho}{8 \pi l t} \quad (17)$$



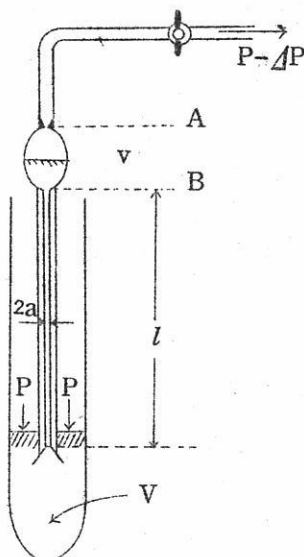
第1図 Ostwald粘度計

$\Delta P = \rho g h$ ; 圧力差,  $\rho$ ; 試料の密度  
 $V$ ; 試料の体積,  $v$ ; 上球の容積,  
 $a$ ; 毛管の半径,  $l$ ; 毛管の長さ  
 $h$ ; 液柱の平均高さ,

(16)式に対応する式は

$$\eta = A \cdot \Delta P \cdot t + B \cdot \rho \cdot 1/t \quad (18)$$

となり、試料の密度 $\rho$ が(18)式の主要な第1項に入らない式となる。



第2図 Ubbelohde-Bingham型粘度計

$a$  ; 毛管の半径,  $l$  ; 毛管の長さ,  $v$  ; 上球の容積  
 $V$  ; 試料の体積,  $\Delta P$  の圧力差

### 3.4 装置並びに測定と関連した諸条件並びに測定誤差

運動エネルギー補正項を小さくするための条件<sup>2)</sup> 粘度式の運動エネルギー補正項は装置定数( $a, l$ )毛管両端の圧力差( $\Delta P$ )並びに測定すべき粘度範囲等を適当に選べば、いくらかでも小さくすることが出来る。

$$\left| \frac{\delta\eta}{\eta} \right| = \left| \frac{\rho Q}{8\pi l \eta} \right| = \left| \frac{a^4 \rho \Delta P'}{64 l^2 \eta^2} \right| < \frac{f}{100} \quad (19)$$

〔(12)並びに(6), (7)式参照〕(19)式は運動エネルギー補正項を考慮しない場合、運動エネルギーによる誤差を $f\%$ 以下とするための条件式である。

粘度の測定誤差(再現性)

粘度の相対誤差は、(8)並びに(13)式を用いて

$$|\delta\eta/\eta| = |\delta t/t| + |\delta v/v| + |\delta\Delta P/\Delta P| + |\eta| \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right) \delta T \quad (21)$$

で表わされるので、(21)式の各項の検討を行なう。

1) 流出時間  $t$  の測定誤差 流出時間 (又は吸上げ時間の測定を、通常 stop watch で行なうので、 $\delta t = 0.1 \text{ sec}$  程度であり

$$\delta t/t = 0.1/t \quad (22)$$

となる。即ち  $t$  の値が小さくなると、この種の誤差は急激に大きくなる。有効数字 3 桁を必要とする場合には、 $t$  の値が、問題にしている試料について 100 sec 以上となるような装置を選ばねばならない。

2) 上球の容積  $v$  と関連した誤差  $v$  と関連した誤差としては、 $v$  の読取誤差  $\delta v_1$  並びに上球内に試料が附着することに帰因する誤差  $\delta v_2$  とがある。前者は 0.0 1% 程度、後者は常温において高分子溶液の相対粘度を測定する場合には前者と同じく 0.0 1% 程度と云われているが、<sup>3)</sup> 容器に附着しやすい試料の粘度測定では、かなり問題になると思われる。

3) 圧力差  $\Delta P$  と関連した誤差

自然流出法では、 $\Delta P = \rho gh$  であるので、

$$\left| \frac{\delta\Delta P}{\Delta P} \right| = \left| \frac{\delta\rho}{\rho} \right| + \left| \frac{\delta h}{h} \right| \quad (23)$$

となる。右辺の第 1 項は密度測定の誤差で 0.0 1% 程度であるが、第 2 項は試量の量  $V$ 、粘度計の傾き並びに表面張力に依存している。

試料の量  $V$  に依存する項  $\delta h_1$  は、下球の断面積を  $A$  とすると、

$$\delta h_1 = \delta V/A \quad (24)$$

となる。又粘度計の傾き  $\theta$  による項  $\delta h_2$  <sup>5)</sup> は、

$$\delta h_2 = h(1 - \cos\theta) \pm L \sin\theta \quad (25)$$

となる。 $L$  は第 1 図に示した 2 つのガラス管の間の距離である。表面張力に依存する項  $\delta h_3$  <sup>6)</sup> は、

$$\delta h_3 = \Delta h_1 - \Delta h_2 \quad (26)$$

で表わされる。 $\Delta h_1$ ,  $\Delta h_2$  はそれぞれ上球並びに下球での表面張力の影響を

$$2\pi r\gamma \doteq \rho g \Delta h \quad (27)$$

で換算したものである。 $\gamma$  は表面張力である。

$h \doteq 10 \text{ cm}$ ,  $A = 4.5 \text{ cm}^2$ ,  $\delta V = 0.05 \text{ cc}$  とすれば,  $\delta h_1/h \times 100$  は 0.1% 程度となり,  $\delta h_2/h \times 100$  は  $\theta$  と  $L/h$  を変えると 0.2%~3% とかなり大きく変化する。常温での高分子溶液の粘度測定でも,  $\delta h_3/h \times 100$  は 0.1% 程度であると云われているが,<sup>6)</sup> 表面張力の大きい試料等では, この誤差は更に大きくなると思われる。

強制流動法では,  $\Delta P$  を気体の加圧又は減圧により生じさせるので, 気体の圧力差の測定精度に左右される。

この外, 高温で粘度の測定を行なう場合には, 装置並びに試料の熱膨脹に帰因する誤差, 試料の粘度の温度変化に依存する誤差等についても検討しなければならないが, こゝでは省略する。

#### 4. 球引上げ法

静止液体中を球が等速度運動を行なう場合, 球は Stokes の法則によって表わされる粘性力を受ける。この粘性力と釣合う力並びに球の運動を測定して粘度を求めるのが本法で, 球落下法と引上げ法との 2 種があるが, 前者は種々の観点から見て余り実用的ではないので, こゝでは球引上げ法について述べる。

##### 4.1 球引上げ法の粘度測定原理

無限に広がった試料内部で球が等速運動を行なっているとき球の受ける粘性力  $F_{11}^v$  は, Stokes の法則  $F_{11}^v = -6\pi r\eta \frac{dx}{dt}$  (28) によって表わされる。こゝで  $r$  並びに  $x$  は球の半径並びに座標である。実際の場合は球が坩堝内部で運動しているため, (28) 式は成立しなくなり, このような場合の粘性力については Ladenburg<sup>7)</sup>, Francis<sup>8)</sup> 等の研究がある。

$r/R < 0.09$  の場合 (Ladenburg 式)

$$F_{12} = -6\pi r\eta \frac{dx}{dt} (1 + 2.4 r/R) (1 + 3.3 r/H) \quad (29)$$

$r/R > 0.1$  の場合 (Francis 式)

$$F_{11} = -6\pi r \eta \frac{dx}{dt} (1 - r/R)^{-2.25} (1 + 3.3 r/H) \quad (30)$$

球引上げ法では、鉤のついた球を金属線で引き上げるので、球に働く粘性力  $F_{11}$  のみでなく、鉤、金属線に働く粘性力  $F_{12}$ ,  $F_{13}$  を考慮しなければならない。Hanlein<sup>9)</sup> は、金属線に働く粘性力  $F_{12}$  が

$$F_{12} = -2\pi l_e \left[ l_n \frac{R}{r_e} \right]^{-1} \eta \frac{dx}{dt} \quad (31)$$

で表わされるとしているが、鉤に働く粘性力  $F_{13}$  も (31) 式と同形式の式

$$F_{13} = -2\pi l_h \left[ l_n \frac{R}{r_h} \right]^{-1} \eta \frac{dx}{dt} \quad (32)$$

で表わされるとすれば、球、鉤、金属線に働く粘性力  $F_1$  は、 $r/R < 0.01$  の場合

$$\begin{aligned} F_1 &= F_{11} + F_{12} + F_{13} \\ &= - \left[ 6\pi r (1 + 2.4 r/R) (1 + 3.3 r/H) + 2\pi \left( \frac{l_e}{l_n} \frac{R}{r_e} + \frac{l_h}{l_n} \frac{R}{r_h} \right) \right] \eta \frac{dx}{dt} \end{aligned} \quad (33)$$

で表わされる。R は坩堝の半径、 $r_e$ ,  $r_h$  は線並びに鉤の半径、 $l_h$  は鉤を延ばして線としたときの長さ、H は試料の深さ、 $l_e$  は金属線の試料に浸漬している部分の長さである。

#### 4.2 球引上げ法 (強制運動法)

球引上げ法の装置の概略を第 3 図に示す。<sup>10)</sup> 通常この方法では、球の運動の原因となる力  $F_2$  を、精密天秤を用いて球に作用させる。天秤が釣合っているときの荷重を  $W_0$  とすれば、 $F_2$  は

$$F_2 = (W - W_0)g \quad (34)$$

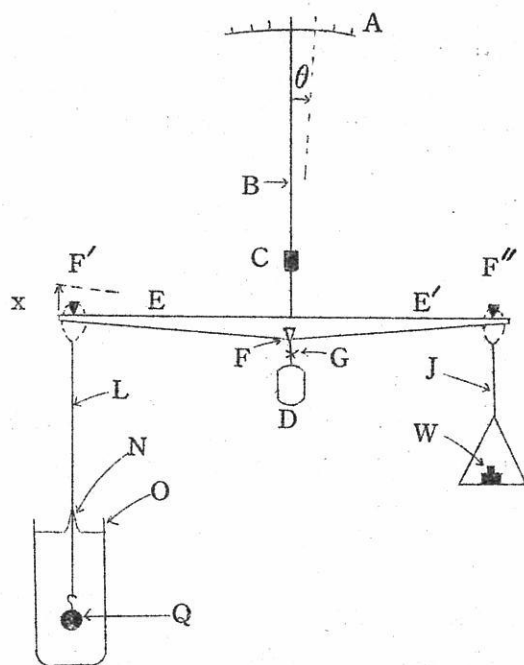
で与えられ、(33) 式で示される粘性力  $F_1$  と  $F_2$  との釣合条件から、粘度式

$$\eta = \frac{(W - W_0)g}{6\pi r \left[ 1 + 24 \frac{r}{R} \right] \left[ 1 + 3.3 \frac{r}{H} \right] + 2\pi \left\{ \frac{l_0}{l_n} \frac{R}{r_0} + \frac{l_h}{l_n} \frac{R}{r_h} \right\}} \cdot \left( \frac{dx}{dt} \right)^{-1} \quad (35)$$

が得られるが、粘度既知の標準液体を用いる場合には、実験的に

$$\eta = K (W - W_0) \left( \frac{dx}{dt} \right)^{-1} \quad (36)$$

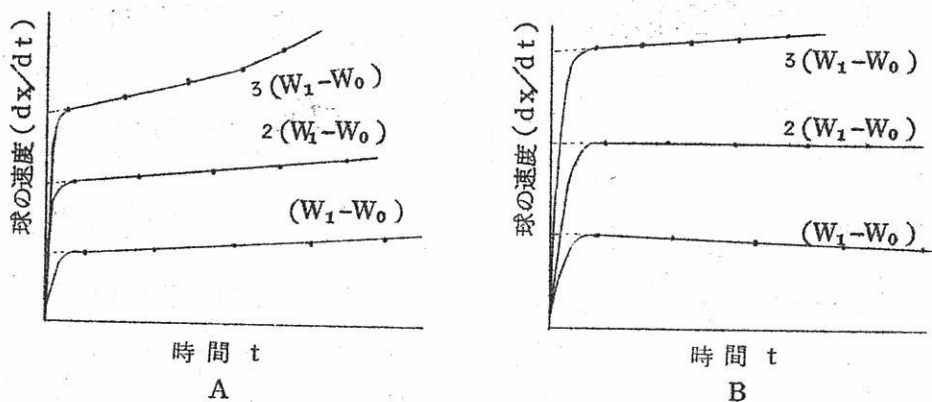
のKを決定し、この実験式と実測値W、 $\left( \frac{dx}{dt} \right)$ とを用いて粘度の決定が通常行なわれている。



第3図 球引上げ式天秤型粘度計

A ; 目盛板, 天秤部 (質量  $M_0$ , 慣性能率  $I_0$ ) [B ; 指針, C ; 調子玉, D ; 重心玉  
E, E' ; 天秤の腕 (腕の長さ  $a$ ), F ; 中心刃先, G ; 重心 (FG間距離  $h$ ) ]  
着力点  $F'$ ,  $F''$  ; 刃先, J ; 分銅皿, W ; 分銅 試料部 (O ; 坩堝 (半徑  $R$ , 高さ  $d$ ), Q ; 球 (半徑  $r$ , 鉤半徑  $r_h$ , 鉤長さ  $l_h$ ) L ; 金属線 (半徑  $r_0$ ), N ; 附着試料]





第4図 速度の時間的变化

A ; 高粘度での挙動 B ; 低粘度での挙動

#### 4.3 球引上げ法の諸問題

- 1) 等速運動からのずれに関する問題<sup>11)</sup> 球の運動を実験的に検討すると、第4図に示すように、球は初期過途状態(加速状態)を経た後、殆どの場合減速又は加速状態となり等速状態からずれることが判った。このことは(36)式を使用することが不適當であることを示して居るので、著者等は更めて天秤を含めた系の運動方程式として(37)式を導いた。

$$I_0 \frac{d^2 \theta}{dt^2} = (F \times a)_1 + (F \times a)_2 + (F \times a)_3 \quad (37)$$

$$\left. \begin{aligned} (F \times a)_1 &\equiv F_1 \times a \quad [(33) \text{式参照}] \\ (F \times a)_2 &\equiv (W - W_0') \cdot 8 \times a \\ (F \times a)_3 &\equiv -M_0 g h' \theta \\ x &= a \theta \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

これを初期条件

$$t=0 \text{ で } \theta = \theta_0 \text{ (又は } x = x_0), \frac{d\theta}{dt} = 0 \text{ (又は } \frac{dx}{dt} = 0) \quad (39)$$

のもとで解けば、粘度測定が可能な領域の速度式として、

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{K(W-W_0)}{\eta\sqrt{1-TK^2h'\eta^2}} \left[ \exp\left\{-\frac{s\eta}{2k} \left(1-\sqrt{1-TK^2h'\eta^2}\right)t\right\} - \exp\left\{-\frac{s\eta}{2k} \left(1+\sqrt{1-TK^2h'\eta^2}\right)t\right\} \right] \quad (40)$$

が得られる。ただし

$$K \equiv g \left\{ 6\pi r \left[ 1+2.4 \frac{r}{R} \right] \left[ 1+3.3 \frac{r}{H} \right] + 2\pi \left[ \frac{l_e}{l_n \frac{R}{r_e}} + \frac{l_h}{l_n \frac{R}{r_h}} \right] \right\}^{-1}$$

$$S \equiv ga^2 I_0^{-1}, \quad T \equiv 4M_0 I_0 a^{-4} g^{-1} \quad (41)$$

$$h' \equiv h + a^2 M_0^{-1} \sigma, \quad W_0 = W'_0 + M_0 x_0 ha^{-2}$$

である。こゝで、 $\theta$ は天秤のふれの角、 $x$ は天秤の指針が中央を指すとき( $\theta=0$ )の球の位置を原点とした座標、 $W$ は分銅の質量、 $W'_0$ は天秤が $\theta=\theta_0$ で釣合うときの分銅の質量、 $g$ は重力加速度、 $a$ 、 $M_0$ 、 $I_0$ は天秤の、腕の長さ、質量並びに慣性率、 $\sigma g$ は金属線が単位長さ上昇したときの附着量、浮力、粘性の変化を重力の単位で表わしたもので、 $h$ は天秤部分のみに関する重心と刃先との間の距離である。

又等速度に近い場合には、(40)式は

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{K(W-W_0)}{\eta} \left\{ 1 - \frac{M_0 K h'}{a^2 \eta} t \right\} \quad (42)$$

で近似される。この式から金属線の上昇に伴う附着量、浮力、粘性力等の変化、並びに天秤の重心と刃先との不一致等の諸因子が、等速度運動からずれることの原因となっていることが判る。

したがって、測定に当たってまず(42)式が近似的に成立するよう条件を調整した後、種々の荷重での速度変化を測定し、それぞれ $t=0$ に外挿して得る外挿速度 $(dx/dt)_{t=0}$ と荷重 $W$ とを(36)式に代入すれば粘度の決定を行なうことができる。速度変化が大きい場合には、(42)式は成立しなくなるので、こゝでは省略したが、それぞれの条件に応じた近似式又は(40)式を用いなくてはならない。

## 2) 試料表面, 坩堝側壁, 坩堝底の影響

(42)式中の $K$ が, 球の坩堝内の位置の違いによって, どのように変化するかを実験的に検討した結果, 坩堝側壁より $0.2\text{ cm}$ 以内, 坩堝底より $0.5\text{ cm}$ 以内に球表面が入るか, 試料表面より $0.5\text{ cm}$ 以内に鉤表面が入るかしないかぎり,  $K$ の変化は殆ど見られなかった。しかし上述の諸領域に球又は鉤表面が入ると $K$ は急激に減少し, 粘度値の誤差の大きな原因となるので, 粘度測定用坩堝の高さ $d$ , 半径 $R$ として

$$d > 1 + 3 + 2r + l_h, \quad R > 2(r + 0.2), \quad (43)$$

が必要である。上式の数値 $1\text{ cm}$ は球又は鉤表面が入ってはいけない領域,  $3\text{ cm}$ は球の運動範囲である。

## 3) 粘度測定の精度

高温での粘度測定で生ずる粘度値の誤差は

- (a)  $W, \Delta t, \Delta x$ 等直接測定量の測定誤差
- (b) 理論式の適用時に入る系統的誤差
- (c) 温度の測定誤差
- (d) 温度の不均一性, 非定常性によって生ずる誤差
- (e) 密度の温度変化によって生ずる容器係数 $K$ の変化に帰因する誤差
- (f) 試料の組成に関連した誤差

等によって決まる。

(a), (c)はこれらの諸量(直接測定量)の測定法, 測定装置を変えないかぎり, 小さくすることの出来ない誤差で, 装置の調整条件, 測定条件が一定の場合, 測定粘度値の再現性はこの誤差によって決まる。著者等の粘度測定では, 通常の場合,  $W, \Delta t, \Delta x$ の測定誤差は $1\%$ 以下,  $2\%$ 以下,  $1\%$ 程度であった。

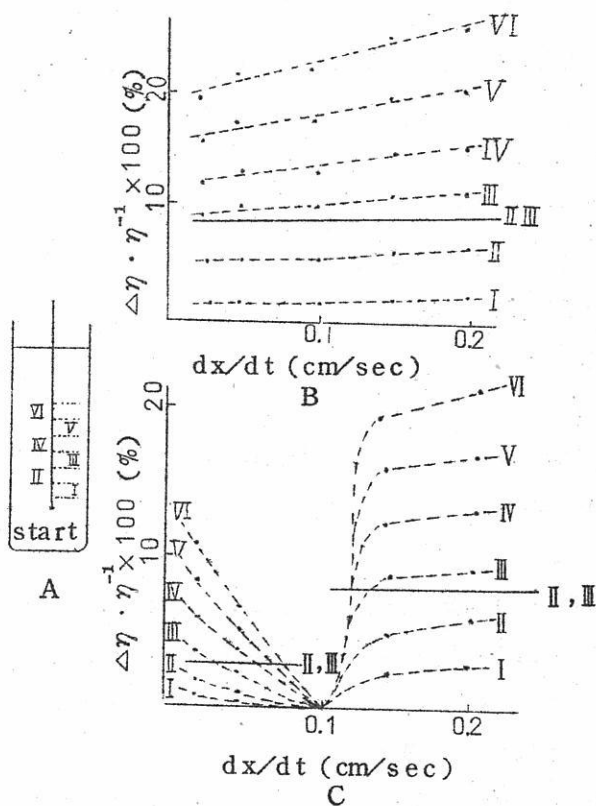
(d)並びに(f)は装置の性質, 調整条件, 試料の純度等に帰因し, 注意すればかなり小さくすることが出来る。

又(e)は, 坩堝, 球, 試料等の熱膨脹を検討すれば, その結果を用いて取り除くことの出来る誤差で, 試料の熱膨脹が大きい程大きい。熱膨脹率の大きい $67\text{ mole}\% \text{ SiO}_2 - 33\text{ mol}\% \text{ K}_2\text{O}$ ガラスの場合, 試料の温度が $1000^\circ\text{C}$ から $1500^\circ\text{C}$ に上げられたときの容器係数の増加は $2\%$ 程度であった。

(b)は理論式(又は実験式)の適用条件が満足されないときに生じ, 理論式の選択が適当

であれば、原理的には除くことの出来る系統的誤差である。

(36)式を用いて粘度を求める場合、球を離す位置、速度測定区間 $\Delta x$ の取り方、速度の大きさ等測定条件の違いによって第5図に示すような、かなりの系統的誤差を生ずる。同じ装置の容器係数が測定者、測定条件の違いによりかなり違った値になることがあるが、これは粘度式が適当でないからである。この種の誤差は10%~25%におよぶことがある。



第5図 系統的誤差

B;高粘度, C;低粘度

.... W,  $W_0$ ,  $\Delta x/\Delta t$ より $\eta$ を求める場合

— W,  $\Delta x/\Delta t$ 関係より $\eta$ を求める場合

以上の種々の誤差が粘度値の精度を決定するのであるが、上述の除きうる誤差を取除いた場合、 $10 \text{ poise} \sim 10^4 \text{ poise}$ の粘度域では、粘度値の誤差は±3%程度である。

4) 低粘度測定法<sup>11)</sup> 今まで述べて来た方法による粘度測定精度が、数 poise 以下で急激に悪くなることの理由は、4, 3, 1) で述べた初期過途状態〔加速状態〕を経る時間が急激に大きくなり始めること並びに天秤の調整条件、金属線の上昇に伴う諸力の変化が、球の運動に対して粘性力と同程度の影響力を持つようになること等に帰因する。

著者等は、天秤の重心と刃先間の距離  $h$  を天秤の感度式を変形した式

$$h = a^2 M_0^{-1} \gamma^{-1} \quad (44)$$

と実測した天秤の感度  $\gamma$  とを用いて求め、第3図に示した重心玉、調子玉の位置  $Z_1$ ,  $Z_0$  と  $h$  との関係を実験的に求め、 $h$  を定量化すると共に、 $h$  を変化し、金属線の上昇に伴って変化する諸力の影響を相殺する方法を見出した。勿論この方法によって、(41)式中の  $\sigma$  を実験的に求めることが出来る。このような場合には、 $h' = 0$  であり、初期過途状態を過ぎた後殆ど等速度状態となる。

$h' = 0$  のとき、(40)式は

$$\left( \frac{dx}{dt} \right) = \frac{K(W - W_0)}{\eta} \left[ 1 - \exp \left\{ - \frac{s\eta}{K} t \right\} \right] \quad (44)$$

となり、初期過途状態を経る時間  $\tau$  を、(44)の指数函数項が  $f/100$  となるに要する時間であるとすれば、 $\tau$  は

$$\tau = \frac{KI_0}{ga^2} \left( \ln \frac{100}{f} \right) \cdot \frac{1}{\eta} \quad (45)$$

となるので、この  $\tau$  を実測し、(45)式を用いて粘度を測定することが出来る。

この方法の粘度測定範囲は、数 poise  $\sim$  0.1 poise で、減衰振動法と同程度の狭い粘度域でしか使用出来ない。又この方法による測定値の精度は、刃先の位置、刃先における摩擦、 $\tau$  の測定誤差、空気の粘性抵抗等に左右される。実測した結果、空気の粘性抵抗を試料の粘度値と同形式で表わした値  $\eta_A$  は

$$\eta_A = 0.2 \text{ poise} \pm 0.01 \text{ poise} \quad (46)$$

であった。この方法での粘度値の測定誤差は±5%程度であり、(46)式に示した空気の粘性抵抗を考慮しないと

$0.2/\eta \times 100$  (%)

(47)

の誤差を含むことになる。

(昭和40年7月13日受理)

## 文 献

- 1) 玉本章夫, 流体力学Ⅱ, p.29. 共立出版(1960)
- 2) Dorsey, N.E., Phys. Rev., 28, 833(1926)
- 3) Jones, G., Stauffer, R.E., J. Am. chem. soc., 59, 1630(1937)
- 4) 黒田章晃, 和田英一, 実験化学講座8, 高分子化学上, 5章, P.131, 丸善(1956)
- 5) 松本昌一, 高分子化学, 11, 91(1954)
- 6) Janes, G., Fornwalt, H.T., J. Am. Chem. soc., 60, 1683(1938)
- 7) Ladenburg, R., Ann. Physik, 23, 447(1907)
- 8) Francis, A.W., Physics, 4, 403(1933)
- 9) Hänlein, W., Glastechn. Ber., 11, 162(1933)
- 10) 功力雅長, 山手有, 溶融塩, 2, 99(1959)
- 11) 高橋克明, 谷岡守, 河本昌男, 窯協誌, 72, c716(1964)

# 金属表面の各種活性中心

神戸大学理学部 菟原逸朗

## 1. 固体表面で化学的諸現象は均一に起こるか。

面上の数 正常点  $n$   $>$   $n'$  特異点

1この活性  $A$   $<$   $A'$

活性 : 正常面  $nA$  全特異点  $n'A'$

どちらが大きいかは場合により異なる。

変化の活性化エネルギー  $\Delta E$   $>$   $\Delta E'$

変化の温度係数  $>$

それゆえ温度が低いほど特異点 (活

性中心) の作用が相対的にいちじるしく現われる。

## 2. 金属中の格子欠陥

稜, かど, 階段のほか面上に特異点がある。転位 Dislocation は目で見る事ができるが, 一般には表面欠陥は bulk の欠陥と物性との関係から追究する。

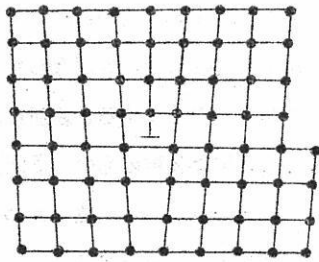


図1. 刃状転位

上印のところ。黒点は結晶原子の中心をあらわす

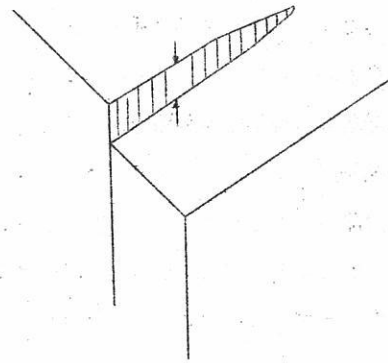


図2. ラセン転位

結晶の手前がわがおし下げられるとラセンの一部をなす斜面とクサビ形の階段ができる

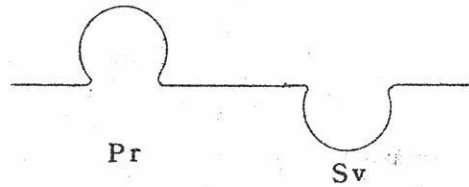


図3. 表面点欠陥 (P)

原子が凸出したのと原子のぬけた孔と2種類考えられる

金属中に欠陥をつくるには急冷, 照射, 機械的加工, 不純物添加, はげしい電解, 化学反応 (還元によつて金属をつくる) 蒸着, 合金中の一成分の溶解などの方法がある。その結果電気抵抗 (R), 硬度 (H), 比重 (D), 熱起電力 (E) などがいくらか変り, ひずみエネルギー (Q) も貯えられる。これを焼きなますとき正常値への復帰およびQの熱としての放出が独自の温度域で起こる。

Ni, Pt では変化が2段に起こり  $T_V$  では点欠陥が消失,  $T_D$  では転位が消失する。

(5図) Cu, Agでは  $T_V$  が低いので低温で測らぬ限り変化は1段,  $T_D$  のみで起こる。

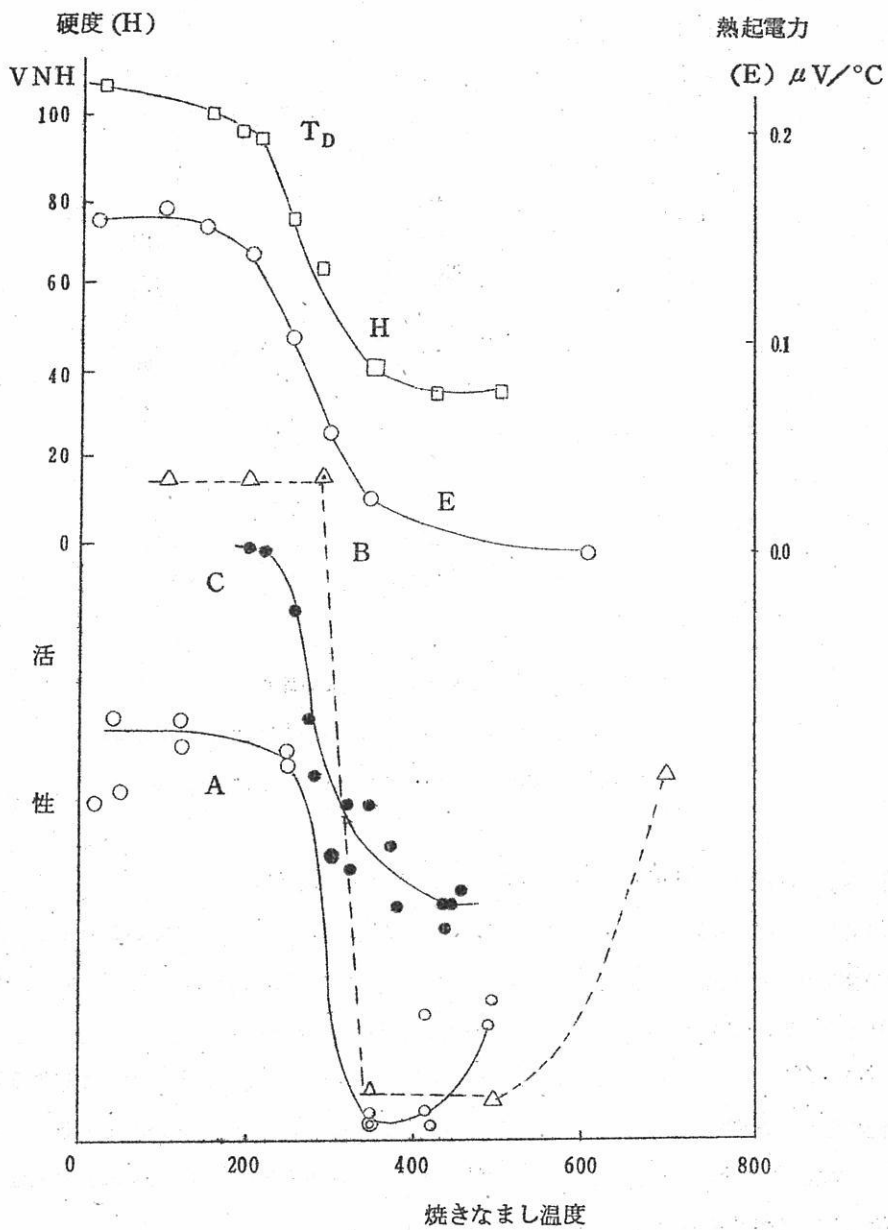
(4図)

$T_D$  は加工度, したがつて欠陥濃度がますほど低下しその結果  $T_V$  と  $T_D$  が重なるため焼きなましにより欠陥の種類を決めることが困難となる。ゆえにこの目的のためには構造の乱れの少ない試料を用いる必要がある。また不純物があると  $T_D$  は大いに上るから欠陥に起因する現象間の関係を論じるさいには同じ試料を用いて比較しなければならない。空格子点は  $T_V$  以上では可動で表面, 転位または粒界に拡散して消失する。表面における点欠陥 (P) としては欠陥濃度が小さいときにはもつとも簡単な2種のもの (3図) が考えられる。そしてこれらの消失温度は  $T_V$  と実験上ほとんど一致する。転位はふつう表面に開口しているからこの末端 (D) は転位全体と同じ温度域  $T_D$  で消失する。

### 3. 金属触媒の活性中心 (I)

加工Cu, Ag (4図) をいろんな温度に焼きなましてその触媒能の変化をみると  $T_D$  において急落することが分る。そこで活性中心が存在し, それは転位末端であると結論さ





第4図 加工Agの焼きなましによる物性と触媒活性の変化

A =  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解      B = エタノールの脱H  
 C = ギ酸の分解

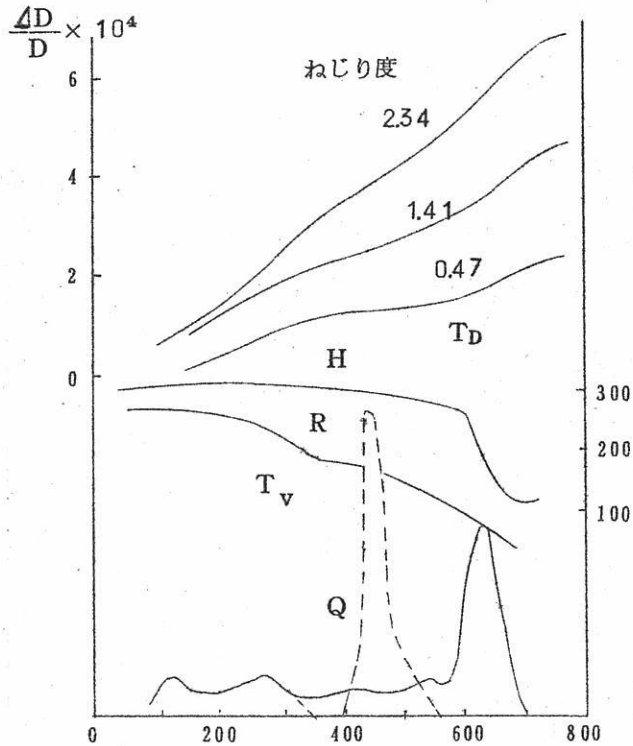


図5. 加工 Ni の焼きなましによる比重 ( $D/D$ …ねじり  
をかえて計つた), 硬度 (H) 電気抵抗 (R) の  
変化と熱放出 (Q…点線は純度を上げたばあい)。

れる。反応によつては正常面がいくらかきくこともある。(C)

加工 Pt, Ni (6図) では一般に活性低下が2段 ( $T_{A1}$  と  $T_{A2}$ ) でおこり, これらが同試料の物性変化から求めた  $T_V$  と  $T_D$  にほぼ一致する。そこで  $T_{A1}$  で低下する活性は P によるもの,  $T_{A2}$  で低下する活性は D に起因すると判断される。

Ni, Pt 電極の焼きなましによる水素過電圧の上昇 ( $2H^+ \rightarrow H_2$  反応に対する触媒能の低下) が同様段階的に行なわれることは電極反応の不均一性を物語っている。

欠陥濃度がますますこの方法による活性中心の決定が困難となること, 低温還元金属が欠陥のごく多い構造をもつことが7図に示されている。

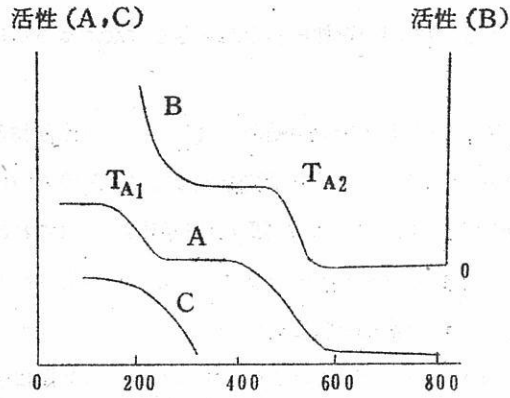


図6. 加工Niの触媒活性

(A)  $>C=C<$ の水素添加 (B)  $C_2H_6OH \rightarrow H_2 + CH_3CHO$   
 (C) ベンゼンの水素添加 (還元Niによる)

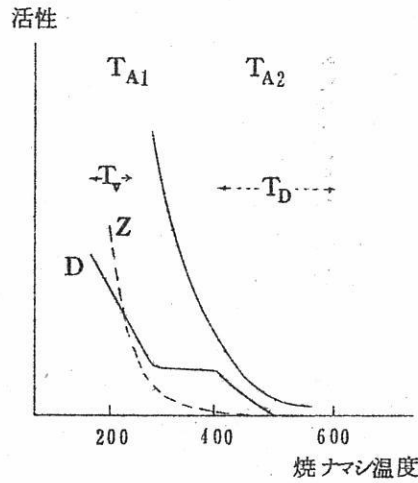


図7.  $H_2$ のp-o転換に対するNiの触媒活性

D. 軽加工Ni- $T_{A1}$ と $T_{A2}$ が分離してあらわれる  
 Z. 重加工Ni } 活性中心をつきとめることが不可能  
 X. 還元Ni }

#### 4. 金属触媒の活性中心 (I) 被毒法

加工した各種金属につき3の方法によりP, Dの区別までは可能である。活性中心の種類による化学活性 (∴被毒性) のちがいを利用し選択被毒を行なえばさらにこまかく分類ができる。

Ni 触媒は (I) ベンゼン, (II) エチレン結合, (III) ニトロ化合物の水素化ができるが久保田, 吉河によれば 180 °でチオフェンで被毒すると (I) の能力のみが失われる。その上に硫化エチルを働かすと (II) も失われ (III) のみが残る。(これは H<sub>2</sub>S により消失) 各活性中心を (I), (II) (III) と名づけよう。これら中心が他の反応に対しても有効かつ特性的に働くことが次の諸例から証される。

エタノールの脱水素反応は P と D で行なわれるが被毒のもようは 8 図に示される。

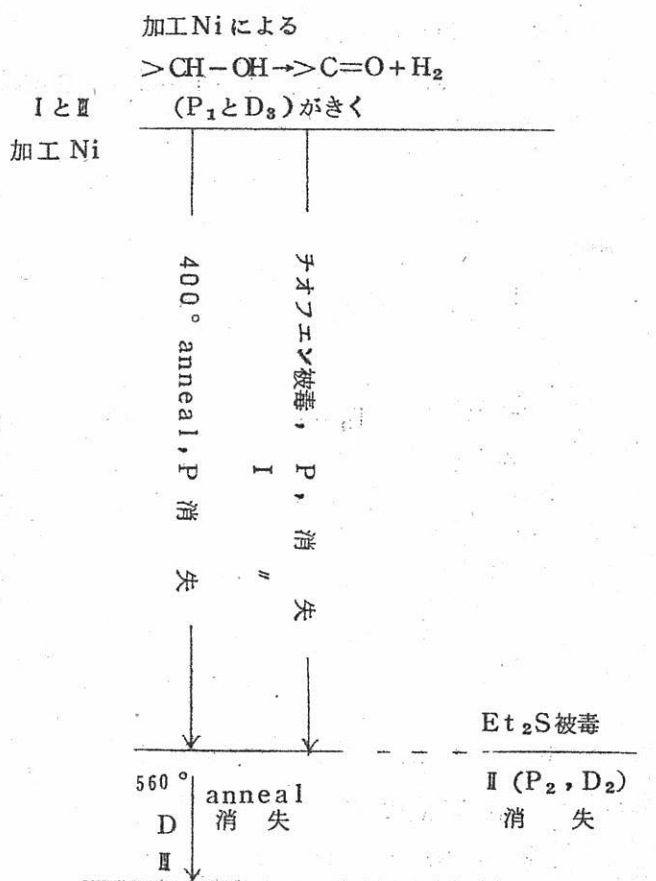


図 8.

チオフェン被毒による失活=Pの焼きなましによる失活なる事実から  $I=P$  今これを  $P_1$  と記す。この反応にきくDは硫化エチルに浸かされないことから この  $D \equiv III$ 。これを  $D_3$  と記す。エチレン結合の水素化もPとDで行なわれるが、このPはチオフェンで浸かされぬので  $P_1$  とは別物で  $P_2$  と記す。このさいのDは硫化エチルに浸かされる点で  $D_3$  と異なる。これを  $D_2$  と記せば  $II=P_2 + D_2$

アセトンの水素化を還元Niで行なうとき8図と同じようなことになり、正逆反応の活性中心が同じであること、欠陥濃度の大きな試料においても活性中心は互に独立に作用し被毒により区別できることが確かめられた。

表 1. Ni 触媒の活性中心

(水素化される物質)

ベンゼン	$P_1$		
$>C=C<$		$P_2 D_2$	
$-NO_2$	$P_1$		$D_3$ 正常面
$>C=O$	$P_1$		$D_3$
$-C \equiv C-$	$P_1$		$D_3$
$CO (\rightarrow CH_4)$	$P_1$		$D_3$ 正常面

(他の反応)

$>CHOH$ 脱 $H_2$	$P_1$		$D_3$
$pH_2$ 転換	$P_1$		$D_3$

久保田, 吉河の命名      I                  II                  II

### 5. 化学吸着のおこる点

COはベンゼンの水素化は妨げないから  $P_1$  に附かぬわけだがエチレンの水素化の全部とニトロやカーボニール基の水素化の一部を妨げるので  $P_2 D_2 D_3$  に吸着し毒することが分る。溶液中のアミノ酸は  $>C=C<$  の水素化は妨げないが  $>C=O$  のそれは止めることから  $P_1$  と  $D_3$  に吸着し毒すると考えられる。Ni 板上のHの化学吸着を  $3_H$  を用いるオートラジオグラフ法を上記焼きなまし法 (9図), 被毒法と組合せて調べるとこれが  $P_1$  と  $P_2$  で行なわれることが示される。すなわち化学吸着はふつう信ぜられているよう

に固体面上の全原子によって均一に行なわれるものではない。

#### 6. 化学活性と格子欠陥

固体の腐食を適当な条件下で行なえば1つの転位は表面に1つの腐食孔を生じる。転位末端が化学的に活発なわけだ。

Cu, Ag などのSとの反応性を ( $^{35}\text{S}$  蒸気との結合をオートラジオグラフ法で) 調べた結果を10図に示した。

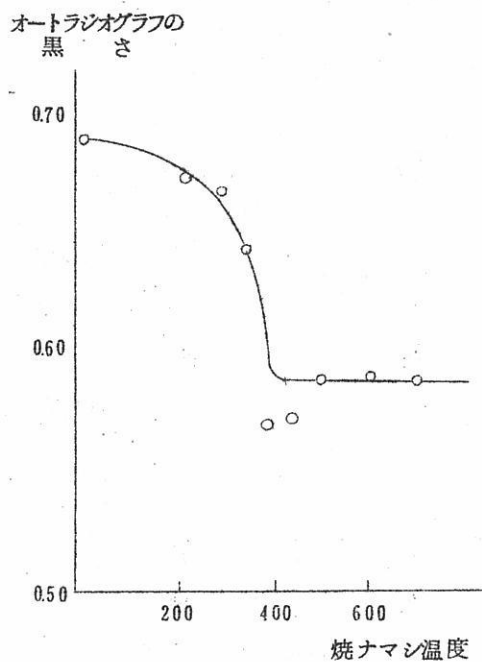


図9. 焼ナマシたNi板のオートラジオグラフの黒さ  
(吸着水素の量と平行する)

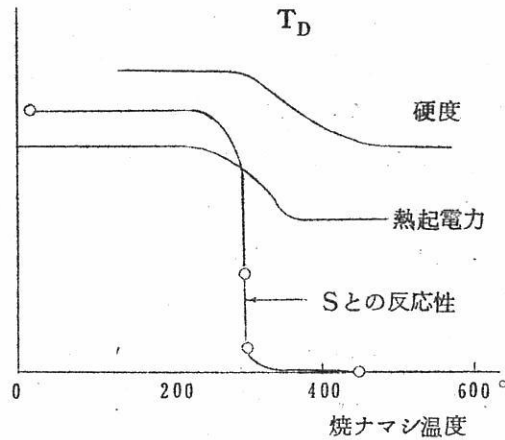


図10. 加工Cuの物性が急変する温度範囲 ( $T_D$  で転位が消滅する) でS蒸気との反応性 ( $15^\circ$ ) も急減する。  
 $300^\circ$ の値は上は10分, 下は25分反応させたもの。

#### 7. 成核 (Nucleation) 現象と表面欠陥との関係

ラセン転位が結晶成長を助けることはFrank以来よく知られている。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  などの過飽和溶液にふれても結晶のたねがひずみを含まない時には全然成長をしない。そしてひずみが大きいほど成長速度は大きく逆に焼なましによつていくらかでも小さくなる。いつぼうザロールや氷の成長には転位は全く無関係であつて自発的に面上に成核をくり返す機構によつて成長していく。

過冷水に固体がふれると触媒的成核によつて水が出はじめることがあるが、この作用はその固体面上の欠陥において特に強いであろうか。加工Niとそれを焼なまししてP, Dをのぞいた諸試料について零下何度から水が出るかを計つたら、どれも  $-4^\circ$  ほどで、氷核を発生するのにNi金属は有効ではあるがその作用は欠陥の有無には全く無関係であつた。成核の逆現象である蒸発や溶解が転位で行なわれることも考えられている。

#### 8. 活性中心の構造

現在のところNiについては  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  の4種の活性中心がみつかつており一方表面点欠陥 Pr, Sv, 2種の転位 (刃状, ラセン) の末端が考えられるが、これらはい

かに対応させるか。判断の材料となる事実または理論は十分とは言えないが次のとおりである。

- (a) Pr は Sv よりも不飽和で化学活性つよく被毒しやすいと考えられる。
- (b) 刃状転位はエネルギーしたがって化学活性がラセン転位よりも強く腐食孔も大きい。
- (c)  $P_1$  と  $D_3$  が対となつて接触作用や被毒が行なわれる例が多く構造の類似を思わせる。 $P_2$  と  $D_2$  についてもその例がある。
- (d) Sv と刃状転位は 1, 3 図で分るとおり面上の孔であつて性質の共通性が予想される。

これら条件を満足するのは次の結論のみである。

$P_1 = Pr$ ,  $P_2 = Sv$ ,  $D_2 =$  刃状転位,  $D_3 =$  ラセン転位。

結晶の稜やかどは構造上ラセン転位に似ているので共通な接触作用を行なう可能性がある。しかし昔となえられたようにこれのみが活性中心ではないし、またどの反応に対しても常に有効とは思われない。

#### 文 献

菟原, 岸本その他: J. Phys. Chem., 67, 996 (1963). 69, 880 (1965).

菟原, 触媒, 6, 363 (1964)

" , 表面, 2, 16, 12, 1 (1964)

" その他, 日化, 80, 1235 (1959)

関係文献は以上について見られたし。



## 第30回溶融塩委員会における

### 溶融塩物性に関する懇談会：抄録

**グループA** : 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)

討論内容 : 主として

1. 単極電位の基準を設けるべきか否か, あるいは基準状態のとり方は如何にすべきか。
2. 基準電極使用の経験
3. 過電圧測定の問題

について話し合った。

1. について坂井, 高橋両氏より意見がのべられ, 単独のイオンの相互比較には標準が必要である。しかし, これには実験的にその標準を決めるというよりは安定な可逆電極をいくつか選び, それによる測定値間の関連は熱力学的につけるのが妥当である。

2, 3 については相互に関連があり, 竹原, 坂倉, 一瀬, 三根, 高野, 飯田の諸氏から測定上の経験がのべられ, とくに塩素電極, 塩化銀電極などの可逆性をよくする方法についての経験がのべられた。その他酸素極, アルミニウム極についても話があつた。結局, 以上の話を総合して可逆的に安定な電極を基準電極として選び, それら相互の関連は熱力学的な手段によりつけるという考え方で進むのが妥当であるとの結論に達した。 (吉沢)

**グループB** : 粘度, 密度, 表面張力, 電気および熱伝導を中心

進行係 : 渡辺(信), 山手, 荻野

溶融塩物性の大部分を占めるグループのデスクアツションであるために, 討論の中心として参加者14名の最も関心ある項から始めるために, 各自の研究紹介と希望を披露した。その結果から融体の粘性に関するテーマが最初に選ばれた。もつとも参加者の関心は粘性という特質を通じて融体の性状を探索するか, 工業上の収率や性能の向上, 並びに管理に

応用したい目的であつたから、他の物性にも大いに関心があつた。従つてその目的達成には正しい粘性の値を求める必要があるとして、先ず測定法から意見の交換があつた。多くの方から貴重な経験に立つて種々の測定法の特長、精度、測定上の注意事項が述べられたが、結論はつぎのような内容であつた。

融体の粘性は広い範囲に亘り、 $10^{-2}$  poise のような低粘度のものから  $10^{11}$  poise という高粘度のものまであつて、これを一つの方法のみで求めることは高温という困難もあり、技術上現段階では不可能である。これらをまとめると、

1) 低粘性融体：オストワルド法が最も精度が高く、毛管の径によつて  $10^{-4}$  p. オーダの測定も可能であり、又中粘性 ( $10^2 \sim 4$  p) のものも測定できる。しかし耐食性毛管の径の細いものを製作することは技術的に困難であるから、減圧法により  $\Delta P$  を小さくすれば、径をたとへ太くしても精度を上げ得る。毛管の材質、製作法、塩の付着等については測定融体の性質および測定温度によつて適当に選ぶ。(渡辺信談)

2) 中粘性融体：円板振動減衰法が最も技術的に容易であり、精度も高い。しかし低粘性については検討を要する。目下実施中の NaCl-KCl 系融体について粘性と融体構造、活性化エネルギーの関係について 1 価塩は簡単であるが、多価の塩については多くの問題を残している。現場の浴への粘性測定の実用については条件が簡単でなく、塩と金属、黒鉛の共存があり、測定は装置材料の点からも困難が多くこれからの問題として取り上げたい。(西原談)

又この範囲の粘性測定にはルツボ回転法が適しており、 $\text{SiO}_2\text{-PbO}$  系の融体の粘性測定の実験からは、温度変動による粘性値の変化と装置的には centering の問題に留意すれば、精度のよい粘性値が得られる。(杉之原談)

3) 高粘性融体：多くの測定法があるけれども、測定および装置コストの点で  $10^2 \sim 10^6$  p の融体の測定には、功刀・山手式の白金球引上法が最も適している。しかし測定条件によつて白金球の運動方程式の適用には問題がある。すなわちつり線への塩の付着、表面張力による影響があるので、Storks の法則をそのまま適用せず補正を行つた運動方程式を用いて粘性の計算を行うべきである。すなわち定数項をすべての融体に同一とせずそれぞれについて求めることが必要であるが、工業上同一性能をもつ融体の管理に適用する場合は問題はない。(高橋克談)

4) 超高粘性融体：ガラス、ピッチ、タールのような  $10^6 \sim 10^{11}$  p という超高粘性融体の粘性測定は、前記の方法の何れも適用できず、このため陥入法が最もよい方法で

ある。測定が非常に簡単であり高温における耐食材料の選定も比較的容易である。

(山手談)

その外多くの方々から測定容器の材質，測定温度，加熱炉についても有意義な発言があったが，時間がなくその他の物性と共に，次回にゆずることにした。

最後に懇談会は非常に好評であつたが，終つて感じたことはBグループの討論内容には，Cグループのイオン構造の問題，拡散や熱平衡その上測温の問題もあつて，独立には進め難い。又腐食の問題からAグループの問題とも関連したものもでてきて，粘性問題のみに関する解決点を見出せた訳でもなかつた。これについては進行係として，とくに当日進行をやつた渡辺の責を感じる次第である。(渡辺信，山手，荻野)

**グループC** : 熱分析(測熱，測温)，熱平衡，拡散，融体構造を中心

進行係 : 森山，田村，中沢

このグループでは融体構造，拡散を中心としてこれに各種上記測定方法を加味した討議が行われた。最初田村委員より最近の溶融塩構造の研究についての説明があり，さらに融体構造の今日までの発展の径過についてその思考方法，実験手段の両面より広範囲にわたる解説があり，今後の研究についての指針を示した。そのあとで各委員より熱力学的方法による微視的構造への接近の可能性，溶融塩と金属の融体間の諸問題，わが国におけるこの種の研究の動向等について意見の交換が行われ，最後に中沢委員より高温における固体内拡散について報告が行われた。(森山)

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several lines of a letter or document.

# 文 献 紹 介

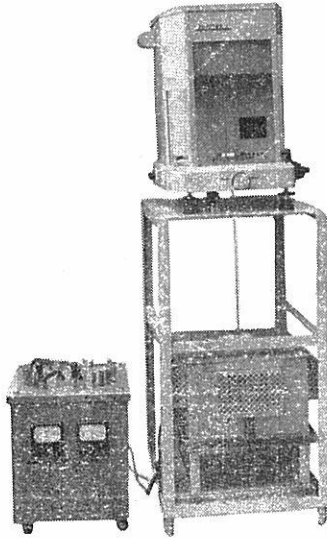
希土類の工業

499

訳者 (阪大工) 足立吟也, 塩川二郎

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

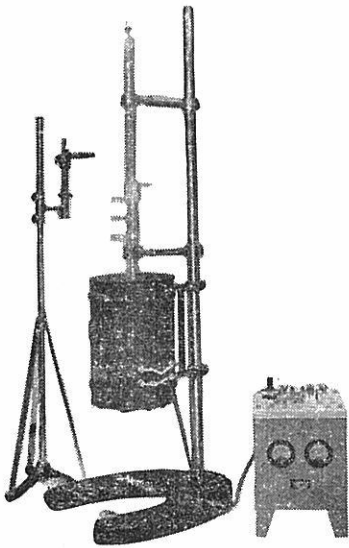
## 長計量器の各種簡易型熱天びん



### 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に入れかえや、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

## 希土類の工業\*

—— ベン・カートライトと彼の息子およびペンドロサは鮮明で、まさに生きているがごとき色彩でテレビの番組“ボナンザ”の中で活躍する。彼らバージニアンは、むらがる悪人どもとの決闘ののち、赤い、真にせまる色あいの夕陽の中に消えて行く。——

このカラーテレビの色は希土の一つであるユーロピウムを赤の蛍光体として用いて得られるものである。

このような新しい希土の用途がみ出されたと云うことは精製業者にとって活路の一つが発見されたことを意味するわけである。

研究者たちは、これを高純度希土の大量消費の第一のものとして、高価なこの希土に研究心をもやし、主眼を“希土をもつと廉価に”と云う点においている。

新しいテレビの蛍光体は、これのみならずエレクトロニクスの他の分野へも希土を利用できるのではないかと云う希望をユーザーにあたえた。

よつて、もし希土の価格がうんとやすくなれば、青息吐息のこの種の工業に活を入れるような、より広い用途が出てくるだろう。

希土類元素は原子番号57のランタンからはじまり、原子番号71のルテチウムに至る一連の元素と、原子番号39のイットリウムを指して云う。

イットリウムは他の希土と相伴つて産出し、希土工業の一翼をになつているものである。

全希土についてみるとこれは天然に産出する現在までに知られた金属の約4分の1にあたる。

希土類元素は電子配置からみればⅢB族のランタンの位置にすべてつめこまれるべきものであるが、通常は周期表の別表として示されている。電子は核電荷が増加しても内部の電子殻に入れられる。よつて3個の電子の入つた最外殻はどの希土類元素をみても同じである。

---

(脚註) \* Chem. & Eng. News, 43, 4619, May 10, 78~92

(1965) より抄録

(訳者) 阪大工 足立吟也, 塩川二郎

電子が内部の電子軌道に入り、最外殻は乱されることなくのこるため、電子数の増加はイオンの大きさにさして大きな影響をあたえない。それで、核電荷の増加につれてわずかづつではあるが、着実に大きさを減じて行く。

このように最外殻の電子配置が同じであることおよび、イオンサイズが似かよっていることが、希土の化学的性質が相互に類似している理由である。

### 希土の化学

希土はすべて金属で、塩基性酸化物をつくる。この元素はすべて、3価で、例外的に4価もしくは2価を示すものもある。希土相互の類似性をもつとも顕著にあらわれるのは塩類の水溶液においてである。このことが、希土の分離をいちぢるしく複雑にする。

しかしながら希土およびその化合物は物理的な性質ではかなりちがっている。たとえば、金属自身の沸点は1400°から3500°の広範囲にある。又、錯体たとえば、EDTAのキレート安定度定数はかなりちがいが、このちがいをもとにイオン交換分離がおこなわれる。

希土を含有するものもふつうの鉱物は、bastnaesite (希土の fluorocarbonate) と monazite (希土の phosphate) である。このほか、Euxenite (希土のチタンニオブ酸塩) もある。

希土混合物はこれら鉱物から酸抽出によつて得られ大量に存在する軽希土は95%の純度までなら比較的簡単な方法で分離しうるが、量の少ない重希土の分離や、軽希土の99%以上の精製にはやつかいなイオン交換法によらねばならぬ。

“希土の用途は現在のところかぎられている”

希土の大量需要は今のところ次の五つしかない。すなわち、ガラスの研磨、アークカーボン、クラッキング触媒、ライターの石およびノシユラー鑄鉄である。

しかもこれらは純度の高いものを必要とするわけではなく、混合物かせいぜいいく分か不純物をのぞいた程度のもので充分である。この需要は希土酸化物として年間約1800トンである。

アメリカで希土の工業がはじまつてもう50年以上にもなるのに6つの企業で、年に500万ドルの利益しかあげていない。

この希土工業のすがたは貧鉱をさまよう「老山師」にもたとえられる。



そして今、小さいながらもカラーテレビの蛍光体と云う“ポナンザ”（富んだ鉱山の意で転じて大当り、幸運の意味）をほりあてた。これとて短期間のうちに1億ドル/年の利益をあげるほどブームをよぶものではないだろうが、本年では売上げを50%のぼすことができた。

希土精製業者はこれまでしばしばいわゆる“新しい用途”にだまされて来たが、カラーテレビの需要は本ものらしい。

カラーテレビの蛍光体以外にもエレクトロニクスの分野には用途がある。たとえば、希土のガーネットはレーザー用に用いられるのが、その一つである。

ともあれ、希土工業が大企業の仲間入りするためには、新しい製造精製方式の開発と、しかるべき新しい用途が必要である。

用途が制限され、需要の伸びない原因の一つはコスト高と云う点にあるのはいうまでもない。

ガラス研磨に用いる希土混合酸化物のごとき安物にしても、ポンドあたり1.5ドルもし、希土金属の混合物（ミツシユメタル）は、ポンド2.6ドルである。高純度の元素や化合物にいたつては、ポンド数千ドルもする。

#### 将来への見とおしは有望

需要の欠乏と本質的に製造が困難であると云う根本的な問題をかかえているにもかかわらず、見とおしはわるくない。それは次のような理由による。

○希土そのものの存在量はおどろくほど豊富で、（表1参照）ルテチウムとかいつた二三のほんとうに“希”であるものに大量の需要が集中した場合以外は原鉱などの供給に関する懸念は全くない。

○いくつかの希土類元素は高価であるが、総じて、経済性はある。

○希土工業は劇的ではないが、ここ数年着実にのびており、U.S. Bureau of Minesによれば、1958年には酸化物に換算して、1600トン、1963年には2300トンであつた。

○蛍光体、電子機器材料および触媒などの新しい重要な用途がみい出された。

○希土は現在大いなる興味をもつて、大学、政府機関および企業の研究所で研究されている。

研究は広い範囲にわたっている。

いかに希土の研究がひろい範囲にわたっているかということは、1964年アリゾナ州のフェニックスでひらかれたRare earth research conferenceの盛会に如実に示されている。

これには8人の外国からの参加者に加え、21の大学、7つの研究所、22の会社、9つの政府研究機関が参加した。

会社はIBM, Westinghouse, Lockheed, General Telephone & Electronics, DuPont, Sperry Rand, およびU.S. Steelといった一流が加わっていた。

全米には200人以上の研究者が、希土の各方面の研究にいそしんでおり、この数は生産高に比較すれば、決して少ないものではない。一方、未知の分野の広いことも事実で、尚一層の研究者の充実充足が必要である。

#### 基礎的研究の現況

現在米国には大学院学生もふくめて約100人の希土の研究者がいる。

目標の一つは希土の錯化合物で、たとえば、Illinois大学のT. Moeller 一派は希土錯化合物の構造と安定度の研究を、Cornell 大学のL. Hoardは希土とEDTA錯体の立体化学の研究を行っている。

希土はチツ素、リン、ホウ素、イオウおよび炭素と反応して、チツ化物、リン化物、ホウ化物、硫化物および炭化物など、興味ある物質をつくる。これらは融点が高く、セラミックスとして利用できる。

これはKansas大学のP. Gilles, Texas 大学のH. Steinfink らによつて研究されている。

希土の酸化物のあるものは非化学量論的であり、希土と酸素との相平衡がArizona 州立大学のL. Eyring によつて研究されている。又、酸化物の磁氣的性質、電氣的性質については、同大学のC. J. Kevane, C. W. Schroeder, 極低温での熱的性質はMichigan大学のE. E. Westrum, 希土酸化物と他の金属との混合物の結晶構造はPurdue大学のK. S. Vorres が行っている。希土化合物の熱力学的な性質の解明はKansas州立大学のA. H. Daane が、錯化合物のそれについてはMinnesota 大学(Duluth)のL. C. Thompsonが行っている。

Denver 大学では希土合金の研究が行われている。

アメリカでもつとも希土の研究のさかんなのは Ames の Iowa 州立大学の原子力研究所で、F.H.Spedding の指導のもとに 1947 年以來、200 をこす報文を出している。

ここではその主目的を核反応への応用に関する研究にかぎっている。希土は核反応の生成物中に存在するし、希土それ自身の核反応の性質（たとえば、中性子の吸収など）も非常に興味あるものである。

F.H.Spedding と J.E.Powell は高純度の希土をイオン交換で Kg 単位で分離する方法を 1950 年に開発した。このことは希土の研究の歴史あるいは希土の利用の歴史をかえたと云つても良いぐらいのできごとで、以後、イオン交換法は希土の大量精製の基本的な方法となつた。

Ames では現在、約 25 人の研究者がおり、金属、合金、錯化合物、イオン交換分析、溶媒抽出などのほか、金属の磁気的な性質についても研究されている。

政府関係機関では Bureau of Mines で、希土フッ化物の溶融塩電解を行つている。

#### 業界での研究

これに対し、希土精製業界では希土の精製と応用の二方面の研究を進めているが、何といても精製に主力をそそいでいる。

#### 希土の応用研究

希土の応用についての研究は精製業界以外のところで研究がさかんである。

たとえば、希土のクラッキング触媒への応用は石油化学工業方面で開発された。希土の応用研究はそれを用いてある問題が手がかるに解決できる場合にのみ興味もたれている。それで、希土精製の企業が、この応用研究をくわだてても、おおむね採算があわない。AEC（アメリカ原子力委員会）はイツトリウムが原子炉に有用であることをみ出し、1956 年希土業界は原子力飛行機の炉用として数トンの高純度イツトリウムの注文をうけた。しばらくして夢は水泡に帰した。すなわち、空軍が原子力エンジンなど必要なしと決定してしまつたからである。

10 年前、鉄鋼業界で希土を用いて、鋼の改良を検討し、現在もつづけているが、満足すべき結果は得ていない。

今日、Sperry, Bell Telephone, GT&E などの電子工業関係がもつとも希土の応用には熱心で、これを用いたレーザー、蛍光体およびガーネットを研究している。

#### 蛍光体は有望

エレクトロニクス関係の希土利用の研究のうち、カラーテレビの蛍光体については、有望で、その需要は大きく、かつ長期にわたるものであろう。

テレビ業界は永い間、赤の蛍光体をさがしていた。カラーテレビには赤、緑および青の蛍光体が必要で、これまで赤用として、銀付活硫化亜鉛カドミウム (Zn, Cd) S : Ag が用いられてきたが、これには色調が鈍いと云う欠点があつた。それで、これとバランスするため、緑と青の蛍光体を慎重に弱めなければならない。よつて、全体の絵が鈍いものとなつてしまう。

GT&Eでは、この問題をユーロピウム付活バナジウム酸イットリウムの赤色蛍光体を用いることによつて解決した。以来、カラーテレビのあかるさは40%も増加した。

Westinghouse では、ユーロピウム付活の酸化イットリウムを赤の蛍光体として開発した。性能は、バナジウム酸イットリウムの方が酸化イットリウムよりもややよいようである。

1964年にアメリカでは、140万台のカラーテレビが作られ、ここ2~3年のうちに年産200万ないし250万台になるであらう。

かりに250万台とすると1台あたり蛍光体は0.03ポンド必要であるから、全体で75,000ポンドの需要がみこまれる。

バナジウム酸イットリウム系では、酸化ユーロピウム2200ポンド、酸化イットリウムが30,000ポンド必要である。

この見つもりは、海外からの需要を見こんでいないのでひくすぎるかも知れない。

米国最大の酸化イットリウムメーカーであるMichigan Chemicalの予想では、全世界の蛍光体としての希土の本年の年間需要は、酸化ユーロピウム4000ポンド、酸化イットリウムが80,000ポンドであらうとしている。

酸化ユーロピウムは1ポンド約800ドル、酸化イットリウムは1ポンド約50ドルであるから(表2参照)酸化ユーロピウム、酸化イットリウムの需要をそれぞれ2200ポンド、30000ポンドとすると、年間300万ドル程度のうり上げとなる。

## 希土業界は増産体制

American Potash は高純度希土酸化物精製の大手で、大きなユーロピウムおよびイットリウム酸化物の市場をもっているが、現在、プラントを増設中である。その他数社が、ユーロピウムおよびイットリウムのプラントをつくりつつある。

そもそも、米国で希土工業を最初に設立したのはLindsay Chemicalで、1958年にAmerican Potashと合併した。よって1964年には希土全体からみて、国内の70%のシェアをもつに至った。American Potash社は低品位の希土についても強力で、ガラスの研磨剤の大手でもある。この会社はイリノイのWest Chicagoに新しい装置を100万ドルかけて作り、さらに飛躍しようとしている。

Michigan Chemicalでは、イットリウムと、いわゆる重希土に力を注いでいる。蛍光体以前は、この種の作業はパイロットプラント程度のもので、ほそぼそと行なわれていたが、いまや、長足の設備拡張により、酸化イットリウムでは、最大のメーカーとなった。

このほか、Research Chemical社はカラーテレビ用の需要のおかげで、ここ2～3年のあいだに、500%ものびた。

現在、高純度希土精製でコマーシャルベースにのっているのは、American Potash、Michigan Chemicalおよび、Research Chemicalの三社で、もう少しすれば、酸化ユーロピウムの設備が稼動をはじめMolybdenum Corp.がこれに加わるだろう。

Molybdenum Corpはおそらく自由世界で最大と思われる希土の鉱床をカリフォルニアのバスにもっている。

鉱石はbastnaesiteで、この希土中の酸化ユーロピウムは0.11%で、わずかなものだが、モナズから得た希土中の0.04%にくらべれば、ずつとよい。

## 現在のマーケット

American Potashでは新しい蛍光体の需要はあるにしてもわずかで、これまでの大口需要であったガラス研磨剤、アークカーボン、触媒およびミツシユメタルが、今後とも業界にとって、バターつきのパンであると云っているのは正しい。しかし新しい蛍光体はジヤム位にはなるだろう。1964年中、イットリウムをふくめて、高純度希土のうり上げは希土業界全体のうり上げの10%をしめた。

低品位のものうち、ガラス研磨剤がもつとも大量である。おそらく、年間100万ポンド以上消費されているだろう。

研磨剤にはいろいろな種類があるが、そのほとんどは、酸化セリウムが50%、酸化ランタン24%、他の希土酸化物が少量混った組成をもつものである。

希土の研磨剤の有利な点は、ベンガラなどくらべて、硬度が大で、寿命が永いことにあり欠点はやや高価なことである。

希土の研磨剤は1ポンドあたり75セントから1.5ドルであるが、ベンガラはほんの10セントである。

希土の研磨剤が、伝統的に用いられているのはレンズみがきで、ベンガラにくらべ、速さにおいても、正確さにおいても非常にすぐれている。

#### アークカーボン

希土混合物の二番目の大口需要は、アークカーボン電極である。これには希土は酸化物あるいは弗化物としてふくまれている。アークをとばしたとき、希土は蒸発しアークの中に入る。希土原子中の電子のいくぶんかは、高レベルに励起され、次に基底状態にもどるときに光をはなち、アークの強度を約10倍にする。

このアークの光は太陽光線とほとんど同一の連続スペクトルをもっている。

販路は主として映画関係である。

希土酸化物がアークカーボンに用いられるのは年間800,000ポンドでUnion Carbideがそのほとんどを使っている。

#### 触媒としての利用

ここ2〜3年、クラッキング触媒として希土を用いることが、開発された。この触媒はSocony Mobil's Durabead 5とよばれている。希土の触媒はアンモニア合成、酸化チツ素の分解などの反応で試験されてきたが、それほど良いものではなかつた。

Durabead 5はこんなものではなく、すぐれている。これは、合成ゼオライトのナトリウムイオンの所へ、かわりに希土イオンが入ったようなものである。ナトリウムイオンと希土イオンとの置換は、塩化物水溶液からのイオン交換による。この触媒の希土含有量は酸化物として5%位で、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムおよびサマリウムがふくまれている。Durabead 5はふつうのシリカーアルミナ触媒にくらべて

石油ののぞむ溜分を多くすることができる。

現在、触媒として用いられている希土は年間700,000 ポンド位である。

#### ミツシユメタル

4番目に大きい需要はミツシユメタルで、Ronson Metalsが米国内最大のメーカーである。ミツシユメタルの需要は酸化物に換算して年間400,000 ポンドである。この半分はRonson がライター石をつくるのに使う。

ライター石は75%がミツシユメタルでのこりは鉄である。ライター石の需要ののびはここ2~3年期待できない。ミツシユメタルの一部はノデユラー鑄鉄の製造に用いられる。

10年ほど前から希土を入れて鋼の作業性を改良することが試みられてきたが、結果はかならずしも良いものではなかつた。

現在では、ミツシユメタルを入れた鋼を用いるのは、たとえば、化学反応塔などにかぎられているようである。この方面の需要は年間、数千ポンド程度である。

ミツシユメタルのいくぶんかは、非鉄金属の冶金に用いられる。マグネシウムにこれをまぜれば、高温クリープが減少する。よつてジェットエンジンに用いられるが、量は少ない。

その他、高純度の金属が、原子炉用の合金や研究用にごく少量使われている。

#### その他の用途

希土は少量づつではあるが、次の用途がある。すなわち、船よいの薬、ペイント、防水繊維、およびレンズなどである。Eastman Kodakでは、カメラレンズ用としてふつうのガラスとちがつて、シリカのない、主として酸化ランタンから成るガラスを作っている。希土のガラスは屈折率が大き、かつ分散が小である。

希土はそれぞれある波長の光を吸収するのでサングラスや溶接工用の眼鏡に用いられる。

ジスプロシウム、ユーロピウム、サマリウムおよびガドリニウムは原子力関係に用いられることがある。特にガドリニウムの同位元素は熱中性子吸収断面積が非常に大なので、炉制御棒に用いられる。

#### 新しい用途と希土の将来

希土業界が期待をかけている将来の市場はエレクトロニクスの分野である。たいていの

エレクトロニクスの部品は形が小さく、必要な材料も少量でよい。よつて希土そのものが高価であつてもたいしてハンディキャップとはならない。

螢光体以外に酸化イットリウムはガーネットにすでに用いられている。このイットリウムガーネットはレーザーとして実用化されつつある。希土はレーザー結晶のドーブ剤および、結晶基体、レーザーガラスのドーブ剤、および液体レーザーの錯体として有効である。

希土をふくむレーザーのうち、もつとも期待されているのはネオジウムでドーブしたイットリウム-アルミニウムガーネットである。これはBell Telephone で開発された。

レーザー用のネオジウムでドーブしたガラスはEastman Kodak, American Optical, Corning Glass Works, などで作られている。GT&Eはユーロピウムキレートと有機溶媒を用いたレーザーの開発を行つている。

レーザーは溶接や金属加工、化学反応の開始、および通信に大量に用いられるであろうことが、予想される。レーザーの基本物質に希土が用いられるならこれは業界にとって一大市場とならう。

又、希土の化合物のうちでは、半導性を示すものがあり、将来実用化されるだらう。

#### 希土の精製 — 価格と品位 —

高純度希土の精製にあつては次のような事実に直面しなければならぬ。

○希土（ランタニドの意）とイットリウムは常に相ともなつて産出する。

○希土とイットリウムは化学的性質が非常に似ている。

○一群の類似した元素から一つのを分離するのはけつして容易ではない。

○平均してみれば、希土類元素は豊富であるが、ユーロピウム、ツリウム、ルテチウムは少なく、したがつて、高価である。

希土の分離はコストも高く、時間もかかるが今後ともイオン交換法が用いられるであろう。American Potash では、希土を分離するのに約30日かけている。99.999%のものなれば実に1年の月日が必要となる。

このイオン交換法はAmes ではじめられたのであるが、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などが、溶離剤として用いられた。

現在のところ、これにまさるものはみい出されていない。Research Chemical では、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）を溶離剤として比較的高い温度で操作している。



溶媒抽出は現在のところ大量生産しているプラントはないが、個々の元素を分離するのに有用な手段の一つである。これと、イオン交換法とむすびつければ、すぐれた分離法となる。溶媒抽出でまず、必要な希土を濃縮し、次にこれをイオン交換で最終的に分離するわけである。

これによつて工程に要する時間は大巾に短縮することができる。

希土精製のコストは元素の種類によつて大いにことなり、かつここ数年、安くなるみとおしはない。

#### ま と め

希土工業はアルミニウムやマグネシウムのそれほど大きくなるとは思われない。しかしながら、かつてピーナツツ程度にしかみられていなかった状態からぬけ出すことは確実である。

なぜなら、希土そのものは多くの方面から注目されているからである。

表 1. 希土の存在量

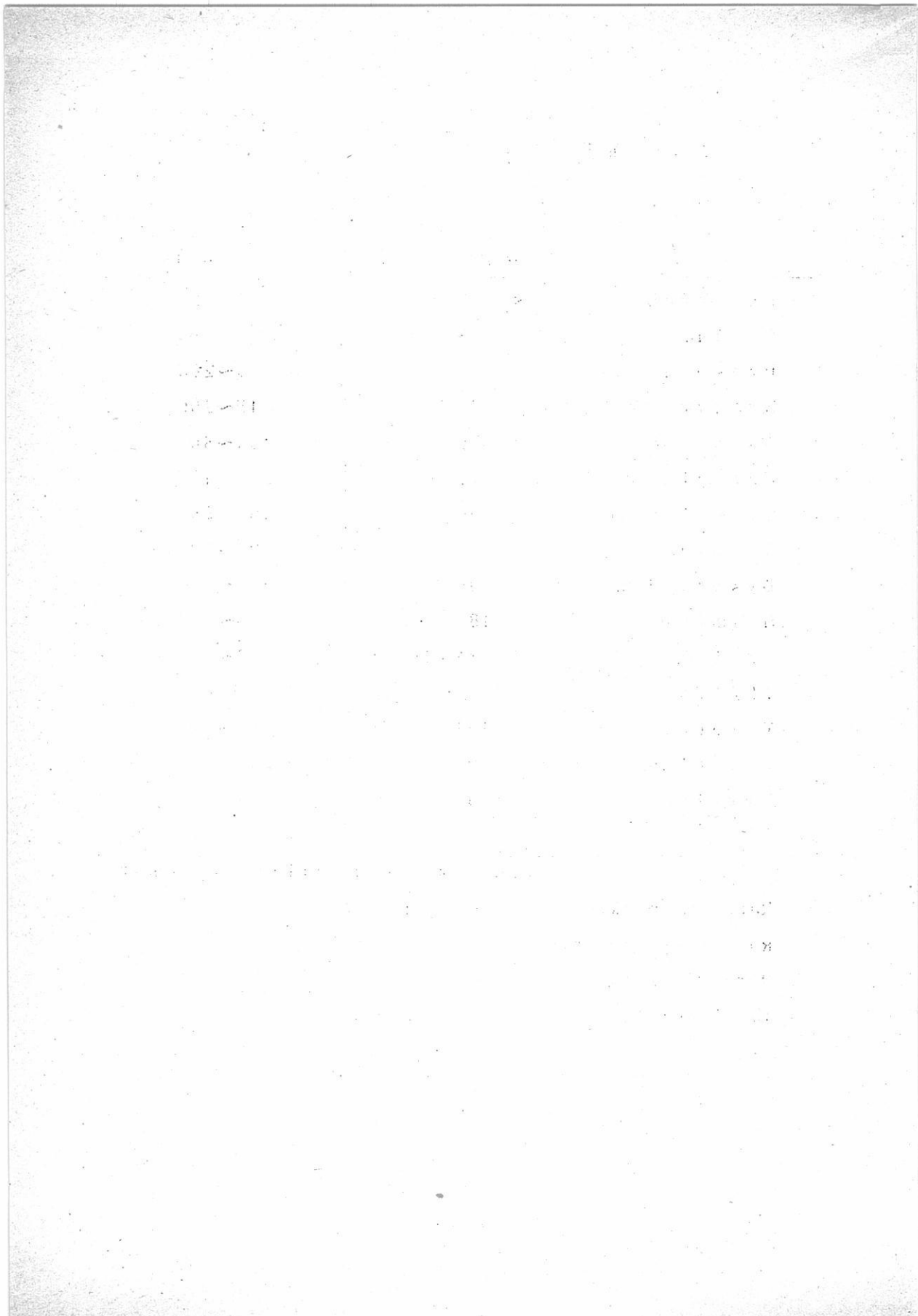
	ppm in igneous rock.
Cerium	46
Neodymium	24
Lanthanum	18
Samarium	6.5
Gadolinium	6.4
Praseodymium	5.5
Dysprosium	4.5
Ytterbium	2.7
Erbium	2.5
Holmium	1.2
Europium	1.1
Terbium	0.9
Lutetium	0.8
Thulium	0.2
Tin	40
Cobalt	23
Boron	3
Bromine	1.6
Silver	0.1
Gold	0.005
Platinum	0.005

表2. 希土の価格

	price per pound	
	99.9 pure oxide	99.9 pure metal
Lanthanum	\$ 8	\$ 70~180
Cerium	8	70~180
Praseodymium	40	130~200
Neodymium	35	115~200
Samarium	50	160~300
Europium	800	1200~1500
Gadolinium	80	185~285
Terbium	400~900	700~1800
Dysprosium	85	160~320
Holmium	180	200~500
Erbium	85~150	180~400
Thulium	1500~2000	2000~4000
Ytterbium	150~290	260~520
Lutetium	3500	5000
Yttrium	50	200

mixed rare earth (price per pound)

Rare earth oxide	\$ 1.50
Rare earth chloride	0.25
Rare earth fluoride	0.80
Misch metal	2.60



# 溶融塩委員会記

静置型 振盪型  
攪拌型 大阪労働基準局缶体検査証付

オートクレーブ

可搬型  
縦型 側面型  
あらゆる液体の攪拌には

乾燥に！ 研究に！  
滅菌に！ 分布度の精密を誇る  
調節度、電気恒温乾燥機

# 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 ㉞ 0231 番

## 事務局 ニ ュ ー ス

- 昭和40年 5月14日 } 第30回溶融塩委員会開催 (於京都タワーホテル)  
15日 }
- 6月 3日 第31回溶融塩委員会開催について井上委員と打合せ、  
会場、工場見学、特別講演などにつき協議
- 7月12日 第31回溶融塩委員会につき井上委員と打合、会場、特  
別講演—確定、工場見学先につき協議
- 7月13日 柳田副委員長と第31回委、工場見学先につき協議、神  
戸製鋼所大久保工場、明石工場の見学内諾
- 7月19日 「化学同人」と「溶融塩物性表」につき談合
- 7月22日 第31回溶融塩委員会プログラム発送
- 7月27日 神戸製鋼所本社を訪問、正式に工場見学許可、見学につ  
き打合
- 7月28日 } 塩川上京。(日本カーボン(株)武繩委員、(東工大)  
29日 } 舟木委員、(東大)久松委員、(金材技研)河村委員ら  
と第32回溶融塩委員会開催につき打合せ
- 8月 9日 神戸製鋼所大久保工場にて工場見学につき打合せ

## 第30回溶融塩委員会記

第30回溶融塩委員会は5月14日(金) 15日(土)の両日京都地区において行なわれた。その詳細はつぎのごとくである。

第1日 5月14日(金)

於：京都タワーホテル5階会議室

開会の辞

石野 委員長

新入会員の紹介

- 京大工 松村 嘉高
- 岡山大工 平井 竹次

再入会員の紹介

- 住友金属鉱山株式会社東京研究所

研究発表討論会 (10:00~10:40)

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

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 (13:30~16:00)

つぎの3グループに別れて懇談, 討論を行なった。

(A) 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)

(B) 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, 萩野

(C) 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

総括 司会 石野, 塩川



特別講演 (16:00~17:00)

創意工夫の生まれるまで

日本電池㈱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

第2日 5月15日(土)

於：日本材料学会 2階会議室

研究発表討論会 (10:00~11:50)

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

溶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

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

昼食 (11:50~12:50)

研究発表討論会 (12:50~14:20)

金属と溶融塩との相互関係について

(阪大工) 佐野忠雄, ○亀頭直樹, 井本正介, 浜 能子

溶融塩固体電極ボルタメトリにおける物質移動(1)

(京大工) 西 朋太, ○瀬光之尉

第30回溶融塩委員会は新緑の古都京都で開催され、内容豊かな特別講演、研究発表討論会、懇談会をもち、2日間にわたる委員会を盛会裏に終了した。

京大西原教授の特別講演は「電解析出物の内部歪」という、とかく看過され易い問題について広範な知見を披瀝され得るところ多かつた。

日本電池㈱岡田社長の特別講演は豊富な話題に啓発される点が多く、また教育面について反省させられるところが多かつた。

懇談会は討論会の新しい形式として試みられたものであつたが、各グループの参加者は④：20名、⑤：16名、⑥：14名の多きを数え、それぞれのグループごとで熱心な討論が行なわれ、予定時間を超過する活況を呈した。

第1日は、その建設にかくの物議をかもした京都タワービルを会場としたが、タワーに登り俯瞰した京の街は、新しい一つの視域でもありすばらしいものであつた。また第2日は、丁度葵祭の当日であり、昼食時の余暇を利用し、古都の代表的行事の一つをみる機会の得られたことは幸であつた。

なお、本委員会には当委員会の招待に応じ、御多忙中の処、本部から庶務理事早川保昌、主事武井実両氏の御来席あり、本部と委員会との密接な交流をはかり、また本委員会の活動の一端をみて頂くことのできたことを喜ぶ次第です。

終りに、本委員会開催に当り種々御高配を賜つた森山徐一郎、幸塚善作、吉沢四郎の各委員に心から感謝致します。

---

## 第 8 卷 溶 融 塩 第 3 号

昭和40年8月20日 印刷

昭和40年8月25日 発行

編集兼  
発行者 大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内  
電気化学協会 溶融塩委員会  
塩 川 二 朗

印刷所 京都市左京区川端通今出川下ル  
北 斗 プ リ ン ト 社  
京都 (77) 0231・2359

発行所 大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内  
電気化学協会 溶融塩委員会  
大阪 (351) 6351~7

---

第30回溶融塩委員会出席者

学 界 委 員	所 属	学 界 委 員	所 属
石 野 俊 夫	阪 大 工	植 月 徹	京 工 織 大
吉 沢 四 郎	京 大 工	桜 井 泰	大 工 試
森 山 徐 一 郎	"	亀 頭 直 樹	阪 大 工
渡 辺 信 淳	"	荻 野 和 己	"
足 立 彰	阪 大 工	柳 忠 高	"
佐 野 忠 雄	"	松 村 嘉 高	京 大 工
中 沢 泰 朗	京 工 織 工		
高 橋 克 明	岡 大 工	業 界 委 員	所 属
西 原 清 廉	京 大 工	武 繩 主 一	日 本 カ ー ボ ン
田 村 英 雄	阪 大 工	飯 田 一 生	住 友 化 学
平 井 竹 次	岡 大 工	大 村 圭 吾	"
坂 倉 富 良	名 大 工	大 庭 信 博	"
高 橋 正 雄	横 国 大	安 藤 武 雄	鉄 興 社
高 野 宏	東 大 工	山 本 和 弘	三 德 金 属
功 刀 雅 長	京 大 工	初 山 功	"
山 手 有	関 大 工	緒 方 豊 昌	大 阪 曹 達
杉 野 喜 一 郎	東 工 大	仁 加 保 幸 雄	"
倉 知 三 夫	京 大 工	金 谷 泰 宏	"
林 禎 一 夫	名 工 試	横 田 範 之	"
林 忠 夫	府 大 工	臼 杵 邦 夫	住 友 金 鉱
杉 之 原 幸 夫	九 大 工	渡 辺 英 哉	昭 和 電 工
幸 塚 善 作	京 大 工	須 川 敏 三	"
宗 官 重 行	東 工 大	池 内 晴 彦	三 菱 化 成
坂 井 渡	九 大 工	荻 野 寂	荻 野 化 学
三 根 剛 四 郎	"		
一 瀬 光 之 尉	京 大 工	特 别 招 待	
塩 川 二 朗	阪 大 工	早 川 保 昌	本 部 理 事
		武 井 実	本 部 主 事

## 新 会 員 紹 介

### 学 界 会 員

氏 名	所 属	職 名	住 所	電 話	自 宅
三 根 剛 四 郎	九州大学工業 教員養成所	助 教 授	福岡市箱崎町	(64) 1101	福岡市屋形原緑ヶ丘 (54) 6106
加 藤 金 二	北海道立工業 試 験 場	北海道庁 技 師	札幌市琴似町	(61) 3281	札幌市南十一條西九 丁目 (22) 6713

## 変 更

氏 名	所 属	職 名	住 所	電 話	自 宅
林 禎 一					愛知県瀬戸市西茨町 110
渡 辺 治	科学技術庁金属 材料技術研究所 超耐熱用材料研 究室	室 長	東京都目黒区中 目黒二丁目 三〇〇番地		
新日本金属化学 (株)					京都市上京区堀川通 今出川下ル 西陣アパート911号
徳島精油株 希元素事業部				(328) 1757	
大陽鋳工株 灘研究所 (樽谷勘三郎)				(87) 1291-2	

◎ 久島亥三雄氏 六月十二日 逝去

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 ポアラウンドム

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)  
 コットレル収?  
 水銀整流器、充電抵抗  
 超硬質、耐摩耗大 [鑄物の数十倍]  
 サンドプラスト、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)  
 マップル炉床板

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)  
 (名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台) 7513)

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362.9922)  
 (名古屋)