

溶融塩

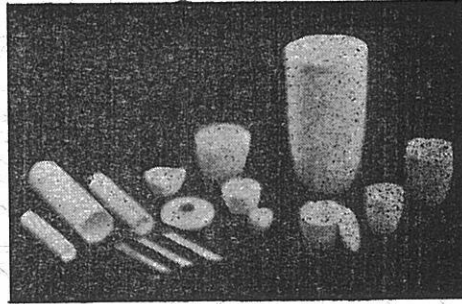
1965. 11. Vol. 8 No. 4

溶融塩委員会

CC の SSA 磁器

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の三種類の素地に区分して製作を致しております。



SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。

SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。

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

特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸水率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐火度 °C	1920	—	2000
機械的強度 kg/cm ²	7000	7000	—
熱膨脹係数 (20-1000°C)	7.8×10^{-6}	—	8.1×10^{-6}
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属溶解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ボート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩堝・ボート アルカリ熔融用坩堝
摘 要	1600°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい	特に耐磨耗に優れている。	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

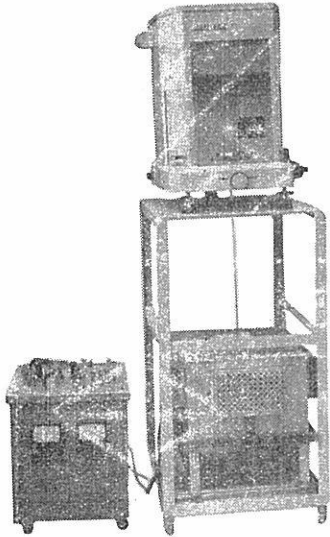
大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 ㊤ 1414

目 次

- Chemical Abstract 1965年 Vol.62 No.9-13
までの抄録 525
 - 研究報告，特別講演 569
 - 文 献 紹 介 661
 - 溶融塩委員会記 687
-

高温における物質の化学構造の変化、反応メカニズムの追求に

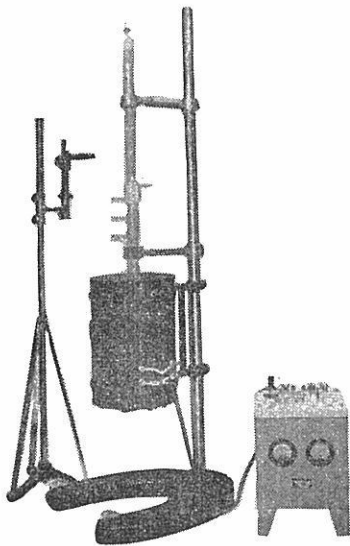
長計量器の各種簡易型熱天びん



直示天びん型熱天びん

床下ひょう量用の直示天びんと特別に設計された電気炉、天びん用架台をくみ合せて、天びんから炉の中につり下げられた試料の重量変化を測定します。

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



石英スプリング式熱天びん

試料の重量が比較的小さくてしかもガス入れかえや、真空中での測定が必要な場合この熱天びんを使用します。

試料の重量変化によるスプリングの伸びをカセットメーターでよみます。

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

株式会社

長計量器製作所

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

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

第32回 溶融塩委員会プログラム

【期 日】 昭和40年11月26日(金), 27日(土)

【会 場】 11月26日(金)「八重洲建物」9階会議室

東京都中央区西八丁堀二丁目2の3 (TEL (552) 5371)

特別講演, 研究発表, 懇親会

11月27日(土) 工場見学 古河マグネシウム(株) 小山工場

栃木県小山市大字土塔560 (TEL 小山(2) 1339)

【申込み切】 昭和40年11月15日(月)

【参加費】 業 界 1,500円 学 界 800円

11月26日(金)

於:「八重洲建物」9階会議室

開 会 の 辞

10:00

研究発表討論会

10:05~10:45 塩化物溶融塩の中の白金の不動態化特性と酸素イオン濃度との関係

(横浜国大工) 高橋正雄, 勝山吉久, 神崎 愷

学 術 講 演

11:50~12:00 クロノポランシオメトリーとfriction Coefficient

(金材技研) 河村和孝

昼 食

12:00~13:00 [この間に実行, 抄録合同委員会を開催致します]

研究発表討論会

13:00~13:40 2価塩を含む溶融NaF-KF 浴の過剰部分モル自由エネルギーについて

(金材技研) 福島清太郎, 荻原尚男, 小山田了三

13:40~14:20 アマルガム法による金属ナトリウムの製造試験

(鉄興社) 三浦正道, 山田易宏, 太田 稔

14:30~15:10 溶融塩電気素子

(東大工) 向坊 隆, 朝倉祝治

15:10~15:50 液体Na の純度管理について (第1報)

(原 研) 古川和男, 二瓶 勲, 井口八枝

特 別 講 演

16:00~17:00 最近の科学技術行政について

(科学技術庁) 事務次官井上啓次郎

懇親会 於：同ビル9階ロビー

17:30~19:30

11月27日(土)

工場見学

古河マグネシウム(株) 小山工場

9:20

西武観光センター前集合

9:30

出発

12:00

小山着

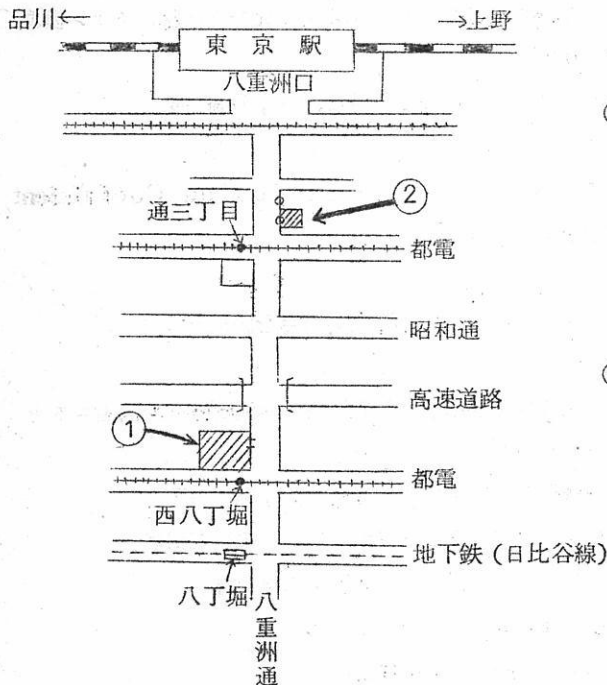
昼食

13:00~15:00 古河マグネシウム(株) 小山工場見学

18:00(必着) 西武観光センター前(集合地)にて解散

(注) 工場の御意向によつて、見学を御遠慮願わねばならない方があるかも知れませんが、
予めお含みおき下さい。

会場案内



- ① 11月26日(金) 会場
八重洲建物9階会議室
(TEL(552)5371)
(角に「大垣共立銀行」の看板あり)
- ② 11月27日(土) 前9:20
工場見学集合場所
西武観光センター(日動八重洲ビル前)
(八重洲口中央口から徒歩5分)

[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.9—13までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論,物性,測定法	527
2. アルミニウム	539
3. アルカリ,アルカリ土類	544
4. Be, Ti, Zr, Hf	546
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	550
6. RE, Th, U	553
7. ハロゲン	559
8. 耐火物,硝子, Slag	561
9. その他	564

A : 研究抄録

B : 特許抄録

[注]

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

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

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス＝特性及用途

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

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

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

- 特性；
- 1 衝撃強度 8.89 cm^{kg}/cm²
 - 2 膨張係数 6.60×10^{-5} (室温800°C)
 - 3 耐酸性、耐アルカリ性大

- 用途；
- 小型電気用炉体、熱板、発熱用ボビン、ルツボ針金用糸道
ガイドローラー、ノズル、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.

ハロゲン化物の熱的性質 XVI 金属ハロゲン化物の "bell method" による蒸気圧の測定 (C.A. 11173 c)

Werner Fischer 他2名; Z. Anorg. Allgem. Chem. 333 (4-6), 226-34 (1964)(Ger); cf. CA 55, 4121 d

ZrF₄, SnF₄, BeCl₂ の3-5 mm から 1 atm, MgCl₂ の 125 mm までの蒸気圧を "bell method" で測定した。CaCl₂ については近似値が併られたにすぎなかった。蒸気圧 (in mm) を示す式として次のものが得られた。

$$\log p = - (A/457T) + B$$

Halide	A	B	Temp. range
ZrF ₄	52300	12.569	640~905°
HfF ₄	56900	12.91	721~956°
SnF ₂	26900	8.11	496~827°
BeCl ₂	34300	13.010	365~400°
BeCl ₂	28900	11.263	404~480°
MgCl ₂	42900	8.66	863~1162°

3°K から融点までの Si, 300°K から融点までの Ge の熱伝導度

(C.A. 11174 a)

Charles Joseph Glassbrenner; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich), Order No. 64-3533, 208 pp.; Dissertation

Abstr. 25 (7), 4215-16 (1965) (Eng); cf. CA 60, 15159d.

金属錯イオンの Calorimetric studies (C.A. 11212h)

James Chuo Wang; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich),
Order No. 64-13310, 137 pp.; Dissertation Abstr. 25 (7),
3838 (1965) (Eng)

溶融有機塩中の金属塩化物の e.m.f series I. 溶融 DMAH 中の
H 電極及び acid-base equilibrium

(C.A. 11420 e)

A. Kiszka; Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sic. Chim. 12 (10),
707-12 (1964) (Eng.)

DMAH 中における水素電極のチェックを Pt, H₂ | DMAH || DMAH, AgCl | Ag
電池を用いて行ない、再現性のある安定な emf の値を得た。Pt, H₂ | DMAH ||
DMAH, HCl | H₂, Pt 電池では, DMAH⁺ = DMA + H⁺ の反応について研
究した。170°~195° で得られた結果は

$$\Delta G = 14218 + 1.165 T$$

$$\Delta H = 14218 ; \Delta S = 1.165$$

II. DMAH 中の AgCl

Ibid. 713-17

電池 Pt, H₂ | DMAH || DMAH, AgCl | Ag における濃度および温度の e.m.f
に及ぼす影響について研究した。

Ag⁺ + 1/2 H₂ = H⁺ + Ag の反応に関する得られた熱力学的数値は,

$$\Delta G^{\circ} = -2406.6 + 11.24 T$$

$$\Delta H = -2406.6 ; \Delta S = -11.24$$

LiCl-KCl 共融浴中の H, Rh, Ir 電極の電位 (C.A. 11421b)

H.A. Laitinen 他 1名; J. Am. Chem. Soc. 87 (6), 1202-6
(1965) (Eng.)

溶融 LiCl-KCl (450°) 中で使用に適した水素電極を, 溶融中に浸漬した
platinized Pt flag に精製 H₂ および HCl の混合ガスをバブルさせ

て作った。この電極の電位はPt (II) に接触させたPt foils を対照として求めた。 $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ の反応に関する自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーの値をHおよびCl 電極の電位から計算して求め、N.B.S. values と一致した値を得た。Rh (II) -RhおよびIr (II) -Irについての標準電位をも併せて求めた。

高温で難融化合物の物理化学的性質の測定 (C.A. 11505 d)

V.V.Fesenko 他1名; Silikaty i Okisly v Khim.Vysokikh Temperatur, Moscow, Sb.1963, 51-62 (Russ)

NbC, TaC等の熱伝導度, 融点, 比抵抗, 蒸発率などの測定用真空装置及びその測定法がのべられている。TaC, NbCの比電気抵抗は温度の増加とともに直線的に増大した。TaCの2960~3965°での熱伝導係数は0.067~0.042 cal/cm. sec.degreeであつた。

Limestone の示差熱分析 (C.A. 11565 a)

S.Balakrishna 他1名; Indian Mineralogist 5 (1), 74-82 (1964) (Eng)

示差熱分析法によつて calcite, dolomite, quartzの比率を求めた。limestone中における超音波の速度はCaCO₃の含有量の増加につれて増大した。

マイクロプローブによるFeO-MnO固溶体中に於けるFe, Mnの拡散の研究 (C.A. 12465 b)

N.Libanati, J.Philibert, J.Manenc, compt.Rend 240 (4), 1156-9 (1965) (Fr)

FeO-MnO 固溶体中に於ける拡散係数がエレクトロンマイクロプローブにより, 800-1250°の間測定され, $\log D - 1/T$ のプロットから

$$D = 4 \times 10^{-4} \exp(-27,000/RT) \quad (\text{MnO } 1-10\%)$$

結果はFeO中のFeの自己拡散係数の測定結果とよく一致する。

尚DはMn濃度の増加と共に急激に減ずる。

カーケンダール効果は見られない。

Al₂O₃ の熱膨脹，グリウナイゼンパロメーター，格子振動周波数の温度依存性 (C.A. 12474 b)

Alois Schauer ; Can. J. Phys. 43 (4) , 523-31 (1965) (Eng)

Al₂O₃ 多結晶の線膨脹係数を干渉測定法により 100-1500 °K の間測定した。使用した干渉計は広温度範囲で極めて正確に働いた。Al₂O₃ のグリウナイゼンパロメーターは全温度範囲 1.35 ± 0.05 である。又 Al₂O₃ の格子振動周波数の温度依存性が計算された。

アルカリ硝酸塩中の Ag⁺ と Br⁻ 間の錯塩の溶解度の研究

(C.A. 12498 h)

R. Cigen, N. Mannerstrand ; Acta chem. Scand. 18 (10) , 2203-8 (1964) (Eng)

KNO₃-NaNO₃ 当モル溶解塩中の AgBr の溶解度を 0.001 ~ 2M 自由 {Br⁻} の函数として研究された。

{Br⁻} の変化による溶解度の変化は AgBr ($\beta = 267$) , AgBr₂⁻ ($\beta = 2.3 \times 10^4$) , AgBr₃²⁻ ($\beta = 6.7 \times 10^4$) , Ag₂Br₆⁴⁻ ($\beta = 2.2 \times 10^{10}$) の生成によつて説明される。

純粋な融液中の AgBr の溶解度積は 2.7×10^{-7} である。

二重層容量法による RbCl-MgCl₂ , CsCl-MgCl₂ の熔融混合物の研究 (C.A. 12506 g)

E.A. UKshe, N.G. Bukun ; Zh. Neorgan. Khim. 10 (2) , 551-2 (1965) (Russ) Cf. CA 61, 2726 e

800 °C で RbCl-MgCl₂ , CsCl-MgCl₂ , の熔融混合物に於て, Pb 電極の微分容量を測定した。

二重層容量対電極電位曲線は大体拋物線である。

最小の微分容量は塩の相の組成に極めて影響し, 両相共容量は融液の当モル組成で極少を示し, MgCl₃⁻ 錯イオンが支配していることを示した。

起電力法による Ga - Sb の熱力学的性質の研究 (C.A. 12509 h)

L.N.Gerasimenko, V.A.Zaitsev et al; Zh.Prikl.Khim. 38 (2), 422-3 (1965) (Russ)

Ga - Sb の熱力学的性質を次の濃淡電池の起電力測定により求めた。

$\text{Ga} | \text{GaCl}_3 (0.2 \text{ wt. } \%) , (\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{NaCl}) \text{ eutectic} | \text{GaSb} + \text{Sb} \quad 380^\circ - 460^\circ$

$\Delta F, \Delta H, \Delta S$ は Schottky, Bever (CA, 52, 12540 f) の熱量測定結果と一致した。

液体金属への溶解による熱量計 (C.A. 12510 d)

S.Kravity and J.S.L.Leach; J.Sci.Instr. 42, 192-7 (1965)

この熱量計は液体金属中に試料を溶解する方法に基くものである。適用温度は $240 - 500^\circ\text{C}$ で、非常に安定な熱的雰囲気と熱損失減少のために高感度と精密さが得られる。これは金属系の固相反応に伴う生成熱溶解熱、エネルギー変化の測定に用いられる。

純金属の相変態熱と温度依存性 (C.A. 12512 e)

I.Z.Kopp; Zh.Fiz.Khim. 39 (2), 360-3 (1965) (Russ)

金属の蒸発熱 $r_{\text{evap.}}$ 、溶融潜熱 i_m の多くの価値ある Data は次式によつて関係づけられる。

$$i_m = 0.737 T_{m.p}^{1.14} \quad \text{Cal/atom}$$

$$r_{\text{evap.}} = 1.93 T_{b.p}^{1.33} \quad \text{Cal/atom}$$

燐化アルミニウムの生成エンタルピー (C.A. 12515 a)

W.Kischio; J.Inorg.Nucl.Chem 27, 750-1 (1965)

Al の HCl への溶解熱及び PH_3 の生成エンタルピーに基いて、AlP の 22° の生成エンタルピーは $\Delta H = -39.5 \pm 0.5 \text{ Kcal/mole}$ と決定された。

reciprocal Salt pairs の融液の電気伝導度

K.Cs || Cl, Br 系

(C.A. 12561 C)

B.F. Markov, V.D. Prisyazhnyi; UKr. Khim. Zh. 31 (1),
117 (1965) (Russ)

種々の KCl - CsBr, KBr - CsCl 混合物の電気伝導度と電気伝導度の活性化エネルギーがグラフに示してある。

種々の温度における融解硝酸塩の電解中の白金電極上の陽極反応の動力学

(C.A. 12743 d)

W.E. Triaca 他 1 名; Electrochim Acta 10 409-27 (1965)

融解硝酸塩の電解中におこる白金極上の陽極反応の動力学を研究した。220°~470°C において動力学パラメーターを電位電流曲線, 定電流密度の電極電位の回復, 陽極過電圧の減量から得た。電流密度は 1~500 mA/cm² にわたって変化させた。*

純融解硝酸銀中の交換電流

(C.A. 12752 b)

A.N. Barabshkin, 他 2 名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 160 145-8
(1965)

純 AgNO₃ の電解中の白金極上の Ag 結晶核の生成について得られたデータは純 AgNO₃ についての交換電流の計算に用いることが出来る。交換電流は Pt 極で得られたデータから 220~350°C について計算し 3.14 × 10⁻⁴, 7.85 × 10⁻³ cm² を得た。

融解酸化物とグラフアイトから鉄の還元に関する動力学の電気化学的研究

(C.A. 12752 c)

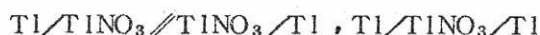
V.N. Boronenkov 他 2 名; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 160 151-3
(1965)

次の反応式 FeO + C = CO + Fe にしたがう融解酸化物とグラフアイトから Fe の直接還元に関する動力学は 2 つの反応 Fe²⁺ + 2e = Fe, C + O²⁻ = CO + 2e についての分極曲線を得て 350°C ですでに発表した回転円盤法によつて研究した。*

融解硝酸塩中の固体タリウム電極 (C.A. 12752 d)

Michel Bakes 他1名; Compt. Rend 260 537-40 (1965)

次に示す安定な再現性のある電池について研究し、その設計について記述した。



211°Cにおいてこの電池の熱起電力は約 133 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ であった。

融解塩のポーラログラフイー III 断続的に分極した電極使用による

LiCl - KCl 浴中のポーラログラフイー (C.A. 12754 e)

E. Schmidt 他2名; Electrochim. Acta 10 429-43 (1955)

指示電極に断続的に分極させた Pt 極を用い、Pt, Pb, Bi, Sb の直流ポーラログラムを融解 LiCl - KCl 浴中で 450°C で測定した。

Pd (11) 電極と Pt (11) 電極の電流-電位曲線の結果はよく知られている Kolthoff-Lingane の式によく一致し、活量を 1 と仮定すると B; Sb は不溶性の物として Pt 表面に析出する。

密度測定 XXIII 熔融中の体積変化の測定のための改良毛管法と、アルカリ金属のハライド及び硝酸塩とそれらの二成分混合相における新測定法 (C.A. 13871 f)

Herbert Spindler and Franz Sanerwald; Z. Anorg. Allgem. Chem. 335 (5-6) 267-80 (1965)

cf. CA 55 19392 C, 毛管法の改良により、熔融中の体積変化測定の精度は増した。フッ化物, CsI, CsBr 以外のアルカリ金属ハライドに新測定法が行われ、 ΔV 及び dT/dp を与えた。 $\Delta V\%$ の新測定値は単にアニオン, カチオンの半径比 r_K/r_A に関するだけである。

r_K/r_A 対 $\Delta V\%$ のグラフから, CsBr と CsI の $\Delta\%$ 値は外挿法で求められた。付加的測定が 10 個のアルカリ金属ハライド (Na, K 塩) の二成分混合相の体積変化になされた。 $\Delta V\%_{\text{Cal Cd}} - \Delta V\%_{\text{exp}}$ の差は, 対 NuCl - KCl, NaBr - KBr, NaI - KI では大で (1% 以上) 系はシャープな f. p 減少を示す。対 KCl - KBr, NaCl - NaBr, KCl - PbCl の $\Delta V\%_{\text{Cal Cd}} - \Delta V\%_{\text{exp}}$ 値は小で f. p 減少は平直である。これは半径比に関係し, 第 1 グループでは $r_K^+/r_{\text{Na}}^+ \sim 1.4$, 第 2 グループでは $r_{\text{Br}}^-/r_{\text{Cl}}^- \sim r_{\text{Rb}}^+/r_{\text{K}}^+ \sim 1.1$ である。相互対 NuCl - KBr, NaBr - KI

が研究され、 $\Delta V\%$ 値が表示された。 $RbNO_3$ の $\Delta V\% = -0.6\%$ 、対 $PbNO_3 - KNO_3$ 、 $RbNO_3 - LiNO_3$ が考慮された。

LiNO₂ - LiNO₃、PbNO₂ - RbNO₃ 及び CsNO₂ - CsNO₃ 系の示差
熱分析 (C.A. 13908 f)

P.I. Protsenko and R.P. Shisholina; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenni, Khim. i Khim. Tekhnol 7 (6) 887-90 (1964)

上の系は固溶体をなし、その溶解度は $Li < Pb < Cs$ の順に増し、その成分の結晶化の格子エネルギーの差はその順に減少する。LiNO₂はLiNO₃より87°低い93°で異像化する。その固溶体は147°で共融分解する。液相線の極少部は183°、30% LiNO₃である。RbNO₃は3つの異像変化を持つ(165, 225, 290°) RbNO₂が存在すると、1次と3次の変化は消え、2次は低くなる。CsNO₂は151°で異像変化をもつが、CsNO₃を加えると消える。液相線の極少部は375°、55% CsNO₂である。

三成分系 AlCl₃ - NbCl₅ - POCl₃ 及び AlCl₃ - TaCl₅ - POCl₃ の熱
分析 (C.A. 13915 f)

A.S. Barabanora and B.A. Voitovici; Ukr. Khim. Zh 30 (12) 1298-1304 (1964)

AlCl₃ - NbCl₅ - POCl₃系の図を与える。結晶相は次のものを形成する：
AlCl₃、NbCl₅、POCl₃、AlCl₃ - POCl₃ (m. 188°)、2 AlCl₃ - 3 POCl₃ (m. 166°)、NbCl₅ · POCl₃ (m. 124.5°) AlCl₃ · NbCl₅ · 3 POCl₃ (m. 198°)。同様のAlCl₃ - TaCl₅ - POCl₃系では、AlCl₃ - TaCl₅ · 3 POCl₃ (m. 217.5°)とNbCl₅とAlCl₃が共融混合物(m. 138°)を形成する。

溶融銀 - ナトリウム硝酸塩における活量 (C.A. 13930 d)

M. Liguornik and Y. Marcus; AEC Accession No. 2273, Rept. No. 1A-941, Avail. AEC, 13

溶融Ag-Na硝酸塩の混合物は普通の溶液の如く挙動するという素人の考えを批判

している。完全なモル溜分域とm.pから4000°の温度域で新しいポテンシヨメトリックな測定がなされ、混合の過剰エントロピーは零でないことが結論された。部分的な熱力学的量がデータから計算され、得られたエンタルピーが、報告されたカロリメトリックな値と比較された。NuCl.Sci.Abstr. 19 (2) 278 (1965)より。

溶融塩の陰極的限界電流

V. 溶融した $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に溶けた種々の金属酸化物の白金微小電極を使用
しての高温ポーラログラフイー (C.A. 14180 g)

Yoshiyasu Kimura and Yasumasa Hayakawa; Denki Kagaku
32 (2) 160~2 (1964)

1000°での $\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の限界電流密度は濃度に独立で、濃度(g.ZnO/
ml $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$)半波電位(v)限界電流密度(10^{-2} amp./sq.cm)は次の如し。
6.5×10⁻⁵, 0.83, 1.67; 1.3×10⁻⁴, 0.77, 1.62; 1.0×10⁻³, 0.88,
1.50; 8.0×10⁻³, 0.87; 1.55; 1.6×10⁻², 0.93, 2.46。温度(°C)限界
電流密度(10^{-2} amp./sq.cm)は次の如し。850°, 0.2; 950°, 0.85; 1000°,
1.60; 1070°, 3.0; 1100°, 5.5; 限界電流密度の著しい増加は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
の粘性の減少に帰せうだろう。半波電位(v)と限界電流密度(10^{-2} amp./sq.
cm)が種々の金属に対し、2.0×10⁻⁴ g-原子金属/35 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と1000°
で測定された。

いくつかの溶融した三成分系の電気化学的挙動 (C.A. 14181 a)

G.Coccia and G.Serravalle; Met.Ital. 57 (1) 26-30
(1965)

三成分系は金属Mとそれより貴でない金属M'とアニオンX(ハロゲン, 普通Cl)
をもつそれらの塩から成る。溶融系の電気化学的挙動は金属MとM'で各々カバ
ーされたW電極又は, 一方は金属Mでカバーされ, 他方は, Cl₂で飽和したC電極で研
究され得る。CdCl₂+ZnCl₂又はCdCl₂+ZnCl₂+アルカリクロライドの簡
単な混合物はZnとCd電極で研究された。その電極反応はZnとCdの陽極の解離
と陰極の析出であつた。

銅精製でのニッケルを含む電解質の電気伝導度と粘度

(C.A. 14230 e)

A.V.Pomoshor and G.N.Prishvitsyna; Igv. Vyshikh, Vchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met 7 (6), 45-50 (1964)

Cuの精製での電解質の電気伝導度と粘度の, Ni^{2+} , CuSO_4 , H_2SO_4 の濃度への依存のデータは広温度範囲に対する最適条件を与えた。電解質中の Ni^{2+} の濃度は, 電導度と粘度の増加によつて, そのことに対する影響は大である。

熔融塩化物の自己拡散および構造

(C.A. 15454 b)

J.O'M. Bockris 外2名; J. Phys. Chem., 69 1627~37 (1965)

熔融 NaCl , KCl , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 および HgCl_2 中の陽イオンおよび陰イオンの自己拡散係数を "毛細管中への拡散" を用いる方法により, 恒圧のもとで, 200° の温度範囲において温度の函数として測定した。測定結果は流体粘度により補正した。 ZnCl_2 を除くすべての塩について $D^* = D_0^* \exp(-E_D^*/RT)$ の関係式を用いることが出来る。 ZnCl_2 では $\log D_0^* - 1/T$ 図は曲線を示した。(*)

振動法による溶液の粘度測定

(C.A. 15454 h)

A.N.Solov'ev, A.B.Kaplun; Teplofiz. Vysokikh Temperatur, Akad. Nauk. 3 139~48 (1965)

鼎垂体の高周波振動に基づき, 粘度測定法の理論について述べてある。熔融金属の粘度の連続的变化を測定するための装置の構造について記述している。

熔融金属の粘性の活性化エネルギー

(C.A. 15455 a)

L.I. Chesnokov; Zh. Fiz. Khim. 39 699~703 (1965)

液相において, 相互の結合力の弱いもの, 即ち過冷された H_2O , Hg , Na , K および Cd 等は融点の $50\sim 100^\circ$ 程度高い温度において $\ln \mu = f(1/T)$ の関係をプロットすると $\ln \mu - 1/T$ 図は直線から僅かにズレた曲線を示す。粘性の活性化エネルギー E は温度により僅かに変化する。しかし相互結合力の強い Pb , Sn および Bi 等の溶体では, $\ln \mu = f(1/T)$ は2つの直接部分よりなり

1つはm.pから10~30° 上迄とそれ以上の温度とに区分される。この領域では溶体は凝結晶構造をもち、それ以上の高温では液体金属の構造を示す。

ウラニウム化合物の蒸気圧 (C.A. 15457 f)

V.E. Ivanov 外4名; Thermodyn. Nucl. Mater. Proc. Smymp., 735~46 (1963)

USn₃は1,025~1,295°の範囲で, UO₂については1,650~1,930°の範囲において円筒状のルツボからの蒸発速度により蒸気圧を測定した。USn₃では $\log P (\text{mm}) = 9067 - (17,233/T)$, UC; $\log P = 21,306 - (49,200/T)$, UO₂; $\log P (\text{mm}) = 12,096 - (32,150/T)$ 昇華の潜熱はUSn₃: 78.8 Kcal/mole UO₂; 143 Kcal/moleである。

K⁺, Cd⁺²-Cl⁻, Br⁻の相互系における表面張力

(C.A. 15484 c)

R.B. Ellis, A.C. Freeman; J. Phys. Chem. 69 1443-6 (1965)

K⁺, Cd⁺²-Cl⁻, Br⁻の相互系の溶融塩において、錯イオンの存在を観察するという観点から、組成及び温度の変化による表面張力の変化について検討した。500, 600および700°Cにおける等表面張力線を記入した。Cl:Brの比の一定断面において、この曲線は階段的に変化し、Cd×3⁻又はCd×4²⁻の存在を示している。

三成分系における電解浴の熱力学 (C.A. 15495 a)

R.H. Stokes; Proc. Australian Conf. Electrochem., (1963) 99~106

総説

溶融塩の統計熱力学 (C.A. 15496 h)

H. Recis; Thermodyn. Nucl. Mater., Pro. Symp., Vienna 1962 93~106

溶融塩の取扱いに、統計熱力学を応用するためには、まずこの溶融塩において、存

在しうる，すべてのイオン対を考えイオン対のポテンシャルエネルギーを考慮しなければならない。

熱力学的データ表 (C.A. 15500 b)

Anon. Tech. Rept. Ser., Intern. At. Energy Agency No. 38, 95
(1964)

イオン結晶中の拡散 (C.A. 15507 h)

Per. Kofstad; Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 25, 6-12
(1965)

固体中の拡散およびイオン性結晶 NaCl および AgBr 中における拡散の機構について述べてある。

平衡二重層の理論 (C.A. 15758 b)

J. Ross Macdonald C.A. Barlow, Jr.; Proc. Australian
Conf. Electrochem., Ist. Sydney. (1963) 199~247

70の文献の紹介

溶融塩電解における陰極への金属の晶出 (C.A. 15761 g)

Yu. V. Baimakov, P. V. Polyakov; Tr. Leningr. Politekhn.
Inst. 239 193~207 (1964)

硝酸塩の電解において，陰極面における結晶の活性点の生成速度は還元される陰イオン濃度；浴温度および陰極面の表面の諸条件に關係する。浴中に表面活性イオンが存在すると，これらは結晶の活性点の生成に影響を及ぼす。

2. アルミニウム

A.

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 系の液相部分 (C.A. 9851 d)

K. Matiasovsky 他 1 名; Chem. Zvesti 19 (1), 41-5 (1965)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の初晶面および Al_2O_3 の溶解度に対する Na_2SO_4 の影響

フッ化物溶融塩の中の過電圧 I. KHF_2 中の Al 電極の腐食 (C.A. 10078 e)

S. Pizzini 他 2 名; Corrosion Sci 4 (3), 345-52 (1964)

KHF_2 溶融塩の中の水分による Al の腐食を galvanostatic な方法および重量法で研究した。(*)

電気炉によるアルミナの炭素還元でアルミニウムを製造する方法 (C.A. 10122 g)

N. T. Tarashchuk; Tsvetn. Metal. 37 (12), 46-52 (1964)

$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_4\text{C}_3 = 8\text{Al} + 4\text{CO}$ の反応がおこる。

1025°C に於ける酸化物の融解氷晶石中で陽極効果を起すに必要な電気量の決定 (C.A. 12752 a)

Pierre Mergault 他 1 名; Compt. Rend. 260 529-32 (1965)

La_2O_3 , ThO_2 , B_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 の溶液についての測定は融解塩中の最初の酸素濃度の函数として報告した。

アルミニウム電解槽における溶融塩の温度の測定 (C.A. 13878 h)

V. I. Lakh, R. A. Portak and L. S. Terebukh; Poroshkovaya

Met., Akad. Nauk Ukr. SSR 5 (1) 96-7 (1965)

溶融塩の温度測定のための主な困難さは熱電対を保護するジャケットの材質に関してであ

り、それは、耐化学性、耐熱性、熱伝導性がよく、溶解度（フリオライト- Al_2O_3 塩への）が低い必要がある。耐火性材質の溶解度 (α) は、単位面積 (s cm^2) あたりに還元される単位時間 ($t \text{ hrs}$) あたりの重量の減少 (Δm) から求まる。
 $\alpha = \Delta m / St$. 耐火性材質は次の α の値を持つ。 Ce_2O_3 2.1×10^{-1} , MgO 1.3×10^{-1} ,
 (Si 窒化物 50 + SiC 50%) 8.9×10^{-3} , (Si 窒化物 75 + SiC 25%)
 8.5×10^{-3} , (Si 窒化物 25 + SiC 75%) 9.3×10^{-3} , SiC 1.8×10^{-2} ,
 B窒化物 2.1×10^{-3} , グラファイト化 B窒化物 $2.6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{hr}$. 後の二種を
 除けば、すべてそれらは、熱電対の保護ジャケットとして使用できない。

熔融塩電解によるアルミニウムの製造のための電解槽

(C.A. 14186 f P)

Pechiney-Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Cby Andre Daurat; Fr. 1387, 155
 (Cl.C22 d) Jan. 29, 1965, Appl. Dec. 4, 1963 13 pp.

Al の熔融塩電解のための粗材料としての Al_2O_3 の製造

(C.A. 14211 e)

H.Ginsberg, and W.Heuttig; Metall 19 (3) 201-5 (1965)
 KAlO_2 や NaAlO_2 溶液から 20, 40, 60 及び 90° で CO_2 によって Al_2O_3 が沈殿すると、bayerite は 60° までは形成される。bayerite は微量 hydrargillite をもって 90° で製造されるが、それは、24 時間中に完全に hydrargillite に変化する。
 AlCl_3 溶液から NaOH 又は KOH で Al_2O_3 を沈殿させる時は、OH 濃度及び温度は非常に重要な因子である。沈殿生成物は IR で研究された。最終生成物はゲル、bagerite, hydrargillite 又は boehmite であろう。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の煅焼の間に、hydrargillite はコランダムに変化する。

Al 電解炉の融体の温度と熱損失との関係

(C.A. 15837 f)

V.I.Dmitriev; Tsvetn.Metal. 38 49~52 (1965).

熱損失算出の種々の式について論じている。

B.

アルミニウム電解炉用炭素アノードの導電用鉄ボルトの硫化鉄生成を防止する方法 (C.A. 10083 hP)

J. Brun. ; Norw. 104,752, July. 25, 1964

ボルトの近くの炭素材中に微粉にしたAl, CaC₂, Na を加え, アノード中のS をAl₂S₃, CaS, Na₂S とする方法

溶融アルミニウムの脱ガス用フラックス (C.A. 10189 eP)

R. Yanagawa ; Brit. 981,795 Jan. 27, 1965

NaCl 5~40, NaF 5~40, KCl 5~30, CaF₂ 5~20, Na₃AlF₆ 2~20, LiCl 2~10 wt % の組成からなるフラックス

Al の電解精製 (C.A. 11429 gP)

Schweizerische Aluminium A.-G. ; Swiss 381864 (Cl. 40 c) Nov. 14, 1964, Appl. Dec. 22, 1959 ; 3 pp

Al-halide のNH₃ compds の溶融中でのAl の電解精製を行なうに際し, 被精製金属を陽極, 精製金属の析出融体を陰極, Al-halide-NH₃ compd (化学量論的よりAl halideを過剰に含有) を電解浴として用いた。halide としては主としてAlCl₃ が用いられ, 100~200°, 陰極は廻転させ, 隔膜で陽極と分離, 乾燥保護ガス下で操作できるようにされている。

Al 電解槽の底部炭素電極の電流による焼成と予熱

(C.A. 11432 gP)

"Montecatini" Societa Generale per l'Industria Mineraria e chimica ; Ger. 1181930 (Cl. e 22 d), Nov. 19,

1964 ; Ital. Appl. June 28 , 1960 ; 5 pp

Al 電解槽のmonolithic, compact C bottom electrodesを得るのに、電解槽の陰極を陽極と陰極に交互に変えて a.c. または d.c. で短時間加熱した。数種の陰極-陽極の配置図が示されている。電極の局部過熱はおこらず、電解槽の寿命が延びた。

Al 電解製造における高電流効率の獲得 (C.A. 11432 gP)

Swiss Aluminium Ltd. ; Brit. 970798 (Cl. C 22d) , Sept. 23 , 1964 ; Swiss Appl. Oct. 17 , 1961 ; 5 pp

cryolite中の Al_2O_3 の溶融塩電解によるAlの製造において電解浴温度 $940-960^\circ$ 、電解浴中の Al_2O_3 5-7%、過剰 AlF_3 5-7% (3NaF · AlF_3 の計算基に比し)の時に最高の電流効率を得た。電流効率は陽極ガス中のCO、 CO_2 の分析によつて求めた。

Al 製造用の TiB_2 - Ti carbide 電極 (C.A. 11433 bP)

British Aluminium Co., Ltd. ; Brit. 981962 (Cl. C 22d) , Feb. 3 , 1965 , Appl. Nov. 28 , 1960 ; 14 pp

Al 製造用電極として、溶融浴にほとんど溶解せず、クラックがつかず崩解もしないものを製造した。

溶融塩電解によるAl製造炉の電極の配置 (C.A. 11433 dP)

Elektrokemisk A/S ; Ger. 1183699 (Cl. C 22d) , Dec. 17 , 1964 ; Norw. Appl. Dec. 5 , 1953 ; 3 pp

陽極の昇降装置付Al電解製造槽 (C.A. 11433 dP)

Schweirerische Aluminium A.-G. ; Ger. 1188300 (Cl. C 22d) , March 4 , 1965 ; Swiss Appl. June 25 , 1963 ; 3 pp.

Alの溶融塩電解槽 (C.A. 11433 eP)

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G. ; Ger. 1187809 (Cl. C 22d)

Feb. 25, 1965, Appl. Nov. 22, 1963; 7 pp

Al 製造用の多電極装備電解多槽炉 (C.A. 11433 eP)
"Montecatini" Societa Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica and Giuseppe De Varda; Fr. 1373582
(Cl. C 22 d), Sept. 25, 1964; Ital. Appl. Nov. 10, 1962;
8 pp.

金属の電解製造用炭素電極 (C.A. 11433 fP)
Pechiney-Compagnie de Produits Chimiques et Electro-
metallurgiques; Ger. 1187807 (Cl. C 22 d), Feb. 25,
1965; Fr. Appl. March. 27, 1962; 9 pp.
溶融塩電解法により金属 Al を製造するのに用いる prefired C
anode は, 上部に凹みをもち, その面上には溝ができ, それが一種の鋸歯状の刻目
を形成し, 陽極と金属導体との接触を良好にする。

溶融塩電解による Al の製造 (C.A. 11434 eP)
Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.; Ger. 1187808
(Cl. C 22d), Feb. 25, 1965, Appl. Aug. 17, 1963; 3 pp
溶融塩電解による Al の製造において, 通常の fluxes の外に Li, Be, Mg
などのフッ化物を電解質に添加すると 900~945° で電解できるが, その際の揮発
性 F compd による F の損失は, cryalite または AlF₃, あるいはその両者
を通常の電解の場合における使用量よりも 15~50% 少なくすることによつて減少
せしめることができる。

Al 製造用電解槽 (C.A. 11436 bP)
British Aluminium Co. Ltd.; Brit. 978,169 (Cl. C 22 d),
Dec. 16, 1964, Appl. June 29, 1962; 7 pp.

工業的塩化アルミニウム製造装置 (C.A. 11436 dP)

Aluminium Laboratories Ltd.; Ger. 1178215 (Cl.C 22b),
Sept. 17, 1964; U.S. Appl. Aug. 4, 1961; 4 pp

Al-subhalideの製煉炉を設計するに際し、腐食防止の役割を果たす AlCl_3
gasの保護層が電極の周囲に形成するようにした。

3. アルカリ, アルカリ土類

A.

NaHSO_4 - KHSO_4 共晶の熔融塩電解 (C.A. 10076 h)

F. Le. Ber; Comm. Energie At. (France) Rappt. No R-2567,
69 pp. (1964)

HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_3O^+ が存在し, Pt, Ag, Au, Hgなどの電極での電流
-電圧曲線, AgCl, AgBrの溶解度積を決定した。

食塩の熔融塩電解 (C.A. 10077 b)

Y. Terada; *Denki Kagaku*, 32 (6), 424-8 (1964)

40% NaCl - CaCl_2 , 570~650°, 2000 Aの電解を行う場合の技術的問
題

フッ化マグネシウムの高温加水分解の kinetics

(C.A. 11195 a)

Donald Royal Messier; Univ. Microfilms (Ann Arbor,
Mich), Order No 64-13054, 44 pp; Dissertation Abstr.
25 (7), 4026-7 (1965) (Eng)

LiCl-KCl 共融浴中での塩素による Tl^+ の酸化

(C.A. 11212 b)

I. Slama 他2名; Collection Czech. Chem. Commun. 30 (3), 904-7 (1965).

LiCl-KCl 共融浴中での塩素による Tl^+ の酸化平衡定数を 400° , 450° , 500° で求め $K' = 0.91, 3.9, 21$ を得た ($K' = [Tl^+] \cdot PCl_2 / [Tl^{3+}]$) 反応の平衡は Cl_2 の分圧と直線関係を示した。このことは、塩化物溶融体中に Tl^{3+} の存在することを示した。水溶液中では Tl^{3+} の酸化力は Fe^{3+} , Cu^{2+} よりはるかに強いが、塩化物溶融浴中では逆に Tl^{3+} の酸化力は他のものより弱かった。このことは、 Tl^{3+} を定安化させる錯イオンの形成によつて説明された。

Mg 及び Ca 混合酸化物の Al-Si による還元の熱力学的検討

(C.A. 12850 e)

G.G. Gvelesiani and N.D. Mgaloblishvili; Tr. Inst. Met. Akad. Nauk Gruz. SSR 13, 151-7 (1962)

反応の熱力学的解析の結果、金属酸化物の還元に実際用いられる温度範囲では、真空中で処理を行う必要がある。Al-Si 合金の総ての組成において、 $1200^\circ C$ でかなりの反応速度が見込まれる。合金中の Al 含量の増加は還元により良好な結果をもたらす。

溶融した塩化ナトリウムにおける酸化カルシウム結晶の成長

(C.A. 13942 e)

Chiaki Sakamoto and Mashiro Setoguchi; Sekko To Sekkai 16:73 234-40 (1964)

$CaCO_3$ の煅焼における微量の NaCl の効果の研究のため、沈殿した $CaCO_3$ の色々の混合物又は粉末結晶性石灰岩と NaCl を 950° で Pt-坩堝中で6時間まで加熱した。 $CuCO_3/NaCl$ の重量比の減少及び加熱時間の増加に伴つて、CaO は針状から、板状又は正八面体に変化した。正八面体の極大サイズは $0.5-1 \mu m$ であつた。 $CaCO_3$ のかわりに CaO を使用すると、CaO の結晶成長は非常におそかつた。それ故 $CaCO_3$ はその分解前に、NaCl 溶融塩に溶けている。

塩化マグネシウム水和物の塩化水素中での流動床脱水

(C.A. 14204 e)

A.I. Lystsov, T.S. Pechenik and O.I. Timofeeva; Ts
vetn. Metal. 38 (1), 62-6 (1965)

MgCl₂ 水和物の Fluidized bed 中で HCl (乾燥) 気流による脱水の最適温度と条件が記された。その装置が述べられた。考慮される因子は時間、温度及び HCl ガスの流速であった。初期生成物は 20~8% H₂O をふくみ、最終生成物はただの 0.4~0.9% MgO と 0.6~0.9% H₂O をふくんでいた。最適温度域は 270-80° で 280° 以上の温度にするのはよくない。

NaOH - NaCl 系

(C.A. 15486 c)

Roger Cohen-Adad 外 2 名; Compt. Rend. 260 2200~2 (1965)

NaCl 含有量の少ない領域では α -NaOH と NaCl との結晶混合物が存在する。固相および液相線は 9 wt % NaCl で最低温度 314° を示す。355° で包晶点が存在し固体の NaCl、固溶体 (53.5 wt % NaCl) と液相 (33.6 wt % NaCl) が共存する。

β -NaOH - NaCl 系 では共晶が存在し共晶点は 205° である。

4. Be, Ti, Zr, Hf

A.

酸化タンタルのカルシウムによる Bomb 還元

(C.A. 10157 h)

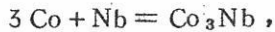
C.K. Gupta 他 1 名; J. Less-Common Metals 8 (2), 90-8
(1965)

97~8% MgO で内張りされた鋼製のホエブ中で Ta₂O₅ を Ca で還元した。

Co-Nb 系合金の熱力学 (C.A. 10175 d)

V.N.Drobyshev 他1名; Zh.Fiz.Khim. 39 (1) 151~6 (1965)

Pt | Co-Nb alloys, NbO | solid electrolyte | Fe, Fe_xO | Pt の起電力を 1275~1425°K にわたって測定



Nb + 0.5O₂ = NbO の ΔG を決定した。

溶融 NaCl 中における金属 Ti とその塩化物との平衡

(C.A. 11212 a)

V.G.Gopienko; Titan i ego Splavy, Akad.Nauk SSSR,

Inst.Met. 1963 (9), 205-12

NaCl-TiCl₂-TiCl₃-Ti 系において、過剰の TiCl₄ は平衡を TiCl₃ の方に移行させる。すなわち, $\text{Ti} + 3\text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{TiCl}_3$; $\text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{TiCl}_3$, TiCl₄ の存在しないときは平衡は TiCl₂ の方に移る。Ti + 2TiCl₃ → 3TiCl₂, 平衡時には溶融体は 85~91% の TiCl₂ を含む。迅速な平衡は, Ti を上層におき激しく攪拌したときに得られる。不活性ガス (Ar) を用いたときの平衡は空気, 酸素, 窒素を用いた時のそれを本質的に同じであるが, CO₂ 雰囲気では Ti⁺⁺ および Ti の総溶解度は減少する。

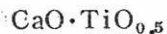
高温で電気化学的測定から決定したチタン酸カルシウムの熱力学的性質

(C.A. 12509 g)

A.N.Golobenko, T.N.Rezukhina; Zh.Fiz.Khim. 38 (12),

2920-3 (1964) (Russ) Cf. CA.56 9902 i

CaTiO₃ の熱力学的性質を次の電池の 1180~1290°K 間の起電力測定から定めた。 Pt | CaTiO₃ | 固体電解質 | 照合極 | Pt



照合極は Fe-Fe_{0.95}O, Nb-NbO からなり, 固体電解質は LaO_{1.5} 15 モル% と ThO₂ 85 モル% からなる。起電力 E は温度に無関係であつた。Fe_{0.95}O + Fe に対して E = 0.974 ± 0.003 V, Nb-NbO に対して E = 0.320 ± 0.001 V, Fe_{0.95}O を CO で還元する平衡恒数 K_e は $\log K_e = 732.6/T - 0.975$ となる。

CaTiO_3 を元素から生成する熱力学的数値は $\Delta H_{1300}^\circ = -385.8 \text{ kcal/mol}$,
 $\Delta G_{1300}^\circ = -314.7 \text{ kcal/mol}$, $S_{1300}^\circ = 72.6 \text{ e.u}$ である。

電気精錬ベリリウム， 原型セルの操作 (C.A. 14229b)

Morton Min Wong and J.E.Klosterman; AECA Accession
No. 34031 Rept. No. BM-R I - 6489, Avail. OTS. 19. pp. (1963)

Be薄圧 (1-ミナル96-97% Be) を 52.4 LiCl, 36.3 KCl, 11.3 mol %
BeCl₂ からなる電解質 408 lb の原型セルで電気精錬する。セル温度 500°, 型
通り $10 \frac{3}{4}$ 時間の析出周期で金属 0.415 lb を製産した。金属は ppm で次の不純分
をもつ。C 700, O 610, Al 34, Ca 32, Cu 20, Fe 25, Mg 9, Mn 23
二年間の原型セルの操作は、電気精錬過程の拡大規模操作への応用には機能、最適条
件の持続及び生成物の純度管理における困難さはほとんどないことを示した。消費陽
極材料は 5% HNO₃ に溶解し、微粒子を除去してから、それをいくつかの分析試験
に循環した。生成金属は新鮮な薄圧よりの金属より幾分不純分が高かった。NaCl,
Sci. Abstr. 18 (19) 4567. (1964) より。

チタニウム-酸素合金の電気的精錬 (C.A. 14230b)

Oliver Q. Leone and F.S. Wartman; U.S. Bur. Mines, Rept.
Invest. No. 6588 (2), 20 pp (1965)

25 wt % 以下の O をもつ陽極合金における O の効果が Ti を TiCl₂ として 4%
溶解した熔融 NaCl 中で研究された。Ti 電気精錬は O が 0.5% 以下の時最もよかつ
た。逆起電力は電気精錬での合金の目安である。O を 0.02, 0.52, 1.06, 2.06 wt %
もつ陽極の Brinell 硬度は平均して、73, 230, 320, 460 であつた。陽
極電流効率は O 成分増加とともに、陽極のそれよりも高速度で減少するし、過程の根
本的限界となる。数% までの合金の精製で 2 個の新 Ti-O 合金を形成した。一つは
陰極析出物で、陽極のそれより O 成分が低かつた。もう一つは、鱗状に陽極にでき、
陰極析出と金属の陽極解離がつりあっていると、陽極のものより O の割合が高く、最
高 14% までとなつた。

NaCl - TiCl₃ 系における中間化合物の測定 (C.A. 15483 h)

E.F.Klyuchnikova, V.G.Gopienko; Zapodsk.Lab. 31
469 (1965)

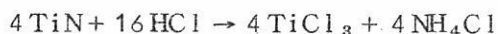
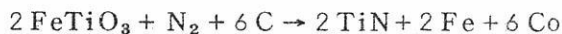
NaCl - TiCl₃ 系において, NaCl, Na₃TiCl₆, NaTiCl₄ および TiCl₃ の含有量を光学のおよび組成に基ずく性質を調べる事により測定した。TiCl₃ 含有量 25% 以下の溶融体では Na₃TiCl₆ のみが認められた。TiCl₃ 含有量の大きい系では, NaTiCl₄ は不安定であり, Na₃TiCl₆ と TiCl₃ が認められた。

B.

二酸化チタン (C.A. 12789 cP)

Robert.M.Mckinney; U.S. 3,171,719 March 2 (1965)

鉄化チタン物質は窒素と還元剤として 1000°C に加熱する。作られた TiN は揮発性の TiCl₄ に変えられ TiCl₄ は酸素あるいは水蒸気と熱することによつて TiO₂ にかえられる。この反応は次のように与えることが出来る。



気相からの高純度のチタニウム又はシリコニウム (C.A. 14288 fP)

Siemens & Halske A.G. (by Hermann Pfisterer and Friedrich Bischoff); Ger. 1,185,894 Jan. 21, 1965, Appl. March 4, 1955

H と Ti 又は Zr の気体ハライドを純化されるのと同じ金属電極の間に通す。気相の電気的な放電は, 金属 (Ti 又は Zr) が少くも一方の電極に溶融物として凝結して, 持続する。同時に電極を凝結結晶の速度と同じ速度で引離す。電極は更に低いエネルギー準位でガス放電を達するために石英反応器中で高温に保たれる。この高温は金属ハライドの蒸発温度より高く, アークなしで分解がおこらないように分解温度より低くなければならない。低エネルギー放電はかくして得られ, 液体のままの金属の

小滴を散らそうとするガスの高速度の起生を防ぐのである。

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

A.

溶融浴中での水素化物の電気化学的合成 (C.A. 11419 h)

W.Sundermeyer 他1名; Chem.Ingr.-Tech. 37 (1), 14-18
(1965)

B, Si, Ge, Pのhalidesの水素化についての方法がのべられている。この中, SiCl_4 の反応について詳述されている。U-tube型電解槽 (single or double) が図示され, 連続操作装置も示されている。

NbBr₅, TaBr₅の飽和蒸気圧と密度 (C.A. 12472 d)

S.S.Berdonosov, A.V.Lapitskii, E.K.Bakov; Zh.Neorgan.
Khim.10 (2), 322-7 (1965) (Russ).

NbBr₅, TaBr₅の飽和蒸気圧と密度をsealed glass ampul
(Rosen & Davis, CA, 47, 9790 h)中の静的状況下で⁹⁵NbBr₅,
¹⁸²TaBr₅のため決定した。NbBr₅に対して

$$\log P = (12.52 \pm 0.33) - (5782 \pm 158)/T \quad (205 - 252^\circ)$$

$$\log P = (9.784 \pm 0.260) - (4347 - 147)/T \quad (252 - 356^\circ)$$

TaBr₅に対して $\log P = (12.51 \pm 0.10) - (5546 \pm 80)/T$
(180 - 255°)

$$\log P = (8.07 \pm 0.166) - (3204 \pm 93)/T$$

(255 - 344°)

融点及沸点 (計算値) はNbBr₅は夫々 $252^\circ \pm 1.5^\circ$, $356^\circ \pm 1.5^\circ$, TaBr₅
は夫々 $255^\circ \pm 1.5^\circ$, $344^\circ \pm 1.5^\circ$ であつた。

五臭化ニオブウム及びタンタリウムの正気圧密度及び臨介パラメーター

(C.A. 13871 h)

L.A. Nisel'son and T.D. Sokolova; Zh. Neorgan. Khim. 9
(9) 2066-7 (1964)

Cf. CA 59, 1109 d, CA 61, 13893 e の補正。NbBr₅ 及び TaBr₅ の液及び蒸気の正気圧密度 ρ を測定した。温度対 ρ のプロットの極大値から求めた臨界温度は、NbBr₅ では 736.0°, TaBr₅ では 700.00° で Pcr. 各々 1.05 及び 1.26 であった。255.0° と 441.0° の間では、NbBr₅ で $\rho = 3.324 - 2.92 \times 10^{-3} \Delta t + 0.81 \times 10^{-6} \Delta t^2$ 。 $t_{mp} = 268.4^\circ$ から 413.0° までの TaBr₅ に対しては、 $\rho = 3.718 - 3.70 \times 10^{-3} \Delta t + 2.48 \times 10^{-6} \Delta t^2$ ここで $\Delta t = t - t_{m.p.}$

TaCl₃ - NaCl - KCl 系

(C.A. 13912 c)

V.V. Safonov and B.G. Korshunov; Zh. Neorgan. Khim. 10
(3) 672-5 (1965)

TaCl₃ - NaCl - KCl 系の溶融図を色々な時間対温度曲線を記録する熱グラフ法により、決定した。NaCl - KCl 固溶体、K₂TaCl₅ 及び TaCl₃ の結晶化域に対する境界がわかった。4相平衡点は共融点であつて 516° であり、TaCl₃ 27.7; NaCl 10.0 KCl 62.3 mole % の成分を持つ。その熱グラフのデータは X 線相分析により確認された。

ニオブウムとタンタリウムの化学

XXXVI. 低い臭化タンタリウム

(C.A. 14155 e)

Harald Schaefer, Rudolf Gerken and Heinz Scholig;

Z. Anorg. Allgem. Chem. 335 (1-2) 96-103 (1965)

Cf. CA 61, 12925 c, 62, 12540 d

TaBr_{2.5} に密封したる隔室を持つ石英容器中で Ta と TaBr₅ の反応によつて形成される。隔室 1 は 330° で TaBr₅ が、隔室 3 に入り、Ta 620° でと反応して TaBr₄ となる。後者は 450° の隔室 2 に分配され TaBr_{2.5} を得る。TaBr_{2.5} は黒い結晶で、 x_g^∞ 値が 90, 195, 296° でそれぞれ 0.42, 0.33, 0.26×10^{-6} をもち、 $d_{25} = 6.29$ の常磁性体である。X線回析図は TaCl_{2.5} のそれに類似する。

塩化ナトリウム及び塩化カリウムと塩化タンタリウムの反応

(C.A. 14171 a)

V.V.Safonov 他3名; Zh.Neorgan.Khim. 10 (3) 669-71
(1965)

Cf. CA 58 224 b. TaCl_4 -NaCl 系は m.p. 270° , 55 mole % NaCl を含む共融混合物よりなる。 TaCl_4 -KCl 系は m.p. 732° で等方性で $d=3.017$ の化合物 K_2TaCl_6 から成り, 二つの共融混合物は 25.0 及び 51.0 % TaCl_4 をもつて 590° 及び 215° で溶融した。

四沃化シリコンの熱分解によるシリコンの多結晶棒の製造

(C.A. 14305 c)

Saizaburo Maeda and Kimihiko Sato; Asahi Garasu
Kenkgo Hokoku 14 107-22 (1964)

Si を高純度 SiI_4 の熱分解により石英管の内表面に析出した。析出物は, 反応の初期で分解が SiI_4 のガス相で支配的なら石英と粗に結合し, 反応が石英表面でおこれば, 石英と密着する。粗に結合した析出 Si は, 空冷後粉碎せずに石英管から引離せえた。企てた析出の形成及び成長は生じたが, SiI_4 の分解による活性な Si 原子の Si 表面への移動速度の調節により抑制された。企てた析出の形成に対するメカニズムが提案された。

Nb_2O_5 -FeO, Nb_2O_5 - Fe_2O_3 系 (C.A. 15481 b)

A. Burdese, M. Lucco Borlera; Met. Ital. 57 150-5
(1965)

Nb_2O_5 -FeO 系および Nb_2O_5 - Fe_2O_3 系について研究した。 Nb_2O_5 -FeO 系は CoO 又は NiO の二元系と同様 FeNb_2O_6 又は $\text{Fe}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ を形成する。 Nb_2O_5 - Fe_2O_3 系においては FeNbO_4 を形成する。状態図の研究においては, 粉体混合物を酸素又は不活性ガス雰囲気中で $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ の間で 20 ~ 200 時間焼結して行なつた。これを白金ボートに入れ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱し液相線を記録した。冷却後, 顕微鏡および X 線で観察した。(*)

B.

IV, V, VI subgroup—ことに Ta, Nb— 金属製造用の溶融塩電解槽

(C.A. 11436 dP)

CIBA Ltd.; Ger. 1184965 (Cl. C 22d), Jan. 7, 1965;

Swiss Appl. Nov. 15, 1962; 5 pp.

溶融浴 (アルカリおよびアルカリ土類塩化物およびフッ化物の混合物) 表面へ metal halides—例えば $TiCl_4$, VCl_5 , $VOCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, WCl_6 または $WOCl_4$ など—を流導するパイプを装備する電解槽の陰極は棒状で、円筒状の黒鉛陽極中に挿入している。電解浴を連続循環させるためには、陽極の上部 (溶融浴面より下で) に適当数の孔を設ける必要がある。metal halides を供給する chamber は電解槽の外部に同心円的に配置される。

高純度のケイ素炭化物 (C.A. 12789 hP)

N.T. Wakelyn and R.A. Jewell; U.S. 3,174,827 (1965)

$SiCl_4$ で飽和されたガス状の H を、 $4000^\circ F$ の電気炉に流して固体炭素に衝突させ、最高温度を超える所で反応管の表面に SiC の結晶を折出させる。

6. RE, Th, U

A.

Pu—O 系状態図 (C.A. 9850 c)

E.R. Gardner 他 2 名; J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (3), 541—51 (1965)

$PuO_{1.5} \sim PuO_2$ の間を $900^\circ C$ まで測定した。測定は高温 X 線廻折により格子

常数を求めて行った。

Pu および Pu 合金の溶融塩電解精製 (C.A. 10076 g)

L. J. Mullins 他 1 名; U. S. At. Energy Comm. LA-3118, 33
(1964)

Pu-10 at % Fe, Pu-3 at % Ga 合金などを電解精製して < 100 ppm
とした。

Sc および R. E. metals の熱伝導度 (C.A. 11174 e)

R. W. Powell 他 1 名; Phys. Letters 14 (3), 171-2 (1965)
(Zng)

多結晶性試料の 18° における熱伝導度を thermal comparator method
で測定し次のような平均値をえた。

ScO 157, Ce 0.112, Nd 0.165, Sm 0.133, Gd 0.091,
Tb 0.103, Dy 0.104, Ho 0.106, Er 0.138 w/cm-degree.

ハロゲン化物の蒸留による Eu の精製 (C.A. 11389 b)

Gerard Schiffmacher; Compt. Rend. 260 (1), 182-5 (1965)
(Fr)

Eu (II) - halides は他の希土 (II) halides よりも蒸発率が低いという
事実を利用して、蒸留による Eu の精製が行なわれた。

一窒化トリウムの融点と分解圧 (C.A. 12471 f)

W. M. Olson, R. N. Mulford; J. phys. chem. 69 (4) 1223-6
(1965) (Eng.)

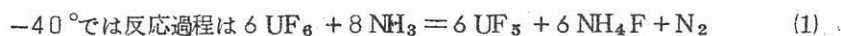
$\text{ThN}(s) = \text{Th}(\ell) + 1/2\text{N}_2(g)$ 反応の 2416-2790° 間の分解圧の
測定が記されている。ThN は N 1 気圧以下で 2790° ± 30° で溶解する。ThN 中
に不純物として ThO₂ の存在は融点及分解圧に極めて影響する。純 ThN の分解圧-
温度関係は次式で示される。

$$\log P (\text{atm}) = 8.086 - 33224/T + 0.958 \times 10^{-17} T^5$$

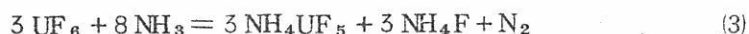
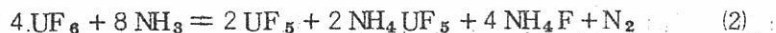
UF₆とNH₃と反応の熱効果 (C.A. 12512 f)

N.P.Galkin, B.N.Sudarikov, V.A.Zaitsev, ; Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. 1963 (43), 64-6, (Russ)

気体状UF₆とNH₃の反応熱が特別に設計したカロリメーターで決められた。反応のΔHは温度-50°から125°の増加で204 kcal/mol・UF₆増加した。



ΔH = -67 ± 2 Kcal/mol・UF₆ 0°-25°, 100°-125°では夫々



-30°-0°の反応は(1)と(2)の反応が起り, 25°-100°では(2)と(3)の反応が起る。

NH₄UF₅の生成のΔHは-674.2 Kcal/molであつた。

From Ret. Zh. Khim 1964, Abstr. № 22 B 351

ユーロピウム酸化物のジルコニウム熱還元 (C.A. 12742 d)

G.G.Grelesian 他2名; Soobshch. Akad. Nauk. Cruz. SSSR

37:121-6 (1965)

真空中でZr金属によるEu₂O₃の熱還元について研究した。温度範囲は1000°~1300°CでEuの生成量はZr/Eu₂O₃の比が3.75以上に増加すると増加する。実際には一定に保たれる。両反応物の粒子サイズとbriquetの調製に用いる圧力は生成量と反応の動力学に著しい影響を与える。

U₃O₈-Nb₂O₅系における固相反応生成物 (C.A. 12787 e)

A.I.Komkov 他1名; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 160:1172-4

(1965)

850°~900°CでUO₂(NO₃)₂を焙焼してU₃O₈を作りNb粉末を950°Cで焙焼してNb₂O₅を作りこれらを種々の濃度(U; Nb = $\frac{1}{2}$ ~6)で混合し電気炉中で1000~1300°Cで空气中で焙焼する。

焙焼生成物はX線回折で研究解析した。

ウラン酸化物 (UO_2) のカーボン還元 (C.A. 12805 a)

H.A. Wilhelm; U.S. At. Energy Comm. IS-1023 (1964)

UO_2 - C 混合物の熱還元によつて少量の C を含む U 金属を製造する方法が集録されている。

焼結した UO_2 と Al_2O_3 の高温における熱伝導率

(C.A. 12874 d)

T. Nishijima, T. Kawada, and A. Ishihata; J. Am. Ceram. Soc. 48, 31-4 (1965)

焼結した Al_2O_3 の 400 から 1700° の熱伝導率は、最初温度上昇と共に減少し、約 1300° で最小値 $0.0138 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ となる。これ以後は温度と共に増加する。 UO_2 の熱伝導率は ~ 1400° まで減少し最小値 $0.0059 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 、これより高温では増加し、2100° で $0.0105 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ となる。

PuO_2 - MgO 系 (C.A. 12865 d)

D.F. Carroll; J. Am. Ceram. Soc. 47 (12), 650 (1964)

PuO_2 - MgO 二元系の状態図が得られた。共晶は 43 mole %、 $1985^\circ \pm 35^\circ$ で生ずる。

電流加熱による金属酸化物の気化速度の測定 (C.A. 15457 c)

N.M. Voronov 外 2 名; Thermodyn. Nucl. Mater. Proc. Symp. Vienna 1962 789~800

電気抵抗炉を用い、金属酸化物の蒸発速度を決定する方法によつて、 UO_2 については、1450~2300°、 ThO_2 では、1500~2000°C における蒸発速度を測定した。

UO_2 : P (mm) $(30, 707 \pm 303/T)$ $10,915 \pm 0.038$, 気化熱 $140.5 \pm 1.4 \text{ Kcal/mole}$. ThO_2 , ZrO_2 の気化速度は 1500°C; 5×10^{-10} , 1600°C; 5×10^{-9} , 1700°C; $1.5 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。

金属イットリウムの蒸気圧 (C.A. 15457 f)

A.N.Nesmeyanov 外2名; Thermodyn.Nucl.Mater., Proc.Symp., Vienna (1962) 667~73

Knudsen. 法に若干改良を加えた方法により真空中におけるYの蒸気圧を測定した。

$$\log P (\text{mm}) = 7.8130 - 15,803/T (1,361 \sim 1,671^\circ\text{K})$$

蒸発潜熱: 72.31 Kcal/g. atom

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Nd}_4(\text{SiO}_4)_3$ 系および $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{La}_4(\text{SiO}_4)_3$ 系の状態図 (C.A. 15482 a)

N.A.Toropov, N.F.Fedorov; Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 1, 126~30 (1965).

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Nd}_4(\text{SiO}_4)_3$ 系および $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{La}_4(\text{SiO}_4)_3$ 系の状態図をX線およびcrystallo-optical analにより 1650° から各組成のm.p.迄の範囲で作成した。これらは $\alpha - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ と $\text{Nd}_4(\text{SiO}_4)_3$ 又は、 $\text{La}_4(\text{SiO}_4)_3$ との共晶を有する単純共晶二元系を示す。

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Y}_4(\text{SiO}_4)_3$ 系の組成図 (C.A. 15485 g)

N.A.Toropov, N.F.Fedorov; Zh.Neorgan.Khim. 10 666~8 (1965).

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Y}_4(\text{SiO}_4)_3$ 系について 1650° からm.p.迄について研究した。中間化合物の生成は認められなかった。固溶体の範囲は $\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_3$ が0.5~40%迄である。 $\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_3$ 40%以上含む試料は $\alpha - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ と $\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_3$ よりなっている。共晶点は $1750 \pm 20^\circ$ で51% $\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_3$ である。

高融点ウラニウムおよびトリウム化合物の熱力学

(C.A. 15493 e)

E.Rudy; Thermodyn.Nucl.Mater., Proc.Symp., Vienna 243~69 1962

実験的に得られた平衡状態図より、化合物の生成自由エネルギーの誘導法について

検討し、その基本式を多元系に適用する様にした。

質量分析による磷酸トリウムの熱力学的研究 (C.A. 15494 e)

K.A.Gingerich, J.Efimenko; Thermodyn.NuCl.Mater.,
Proc.Symp., (1962) 477~86

トリウムの磷酸塩について、質量分析とKnudsen effusion cellとにより蒸気圧を測定し、磷酸塩素の熱力学的安定性を研究した。種々の種のイオン強度を温度および時間の函数として記録しこの強度を組成と対応させた。

起電力測定法による溶融金属中におけるCeおよびErの熱力学的性質の研究 (C.A. 15495 c)

A.P.Bayanov, V.V.Serebrennikov; Zh.Fiz.Khim. 39:
717~21 (1965)

$Ce_s | KCl - LiCl + 4\% CeCl_3 | (Ce - M)_l$ のセルにおける400~550°Cにおける起電力および $Er_s | KCl - LiCl + 2\% ErCl_3 | (Er - M)$ の500~700°Cにおける起電力を測定した。金属MにはZn, Cd, Pb あるいはBiを用いた。すべての系は理想溶液より負に偏し、この偏りは温度が高くなるにしたがつて次第に減少した。

ウラニウム硫化物の蒸気圧および熱力学的性質 (C.A. 15497 f)

E.D.Cater 外2名; Thermodyn.NuCl.Mater., Proc.Symp.,
Vienna 1962 487~99

USおよびUSと UO_2 との混合物の熱力学的性質および蒸気圧を測定するために、気体のUS, UO_2 , UOS および固体のNSについて生成自由エネルギー、エントロピー等を解析した。USが気化すると大部分は気体のUS, 一部はUとSとに解離するUSの蒸気圧は $\log P \text{ (atm)} = (3.127 \times 10^4 / T) - (1.3181 \times 10^8 / T^2) + (9.3776 \times 10^{10} / T^3) - 1.7382$.

希土類金属とAlとの RA_1 , R_3Al_2 型の間接化合物

(C.A. 15517 g)

K.H.J. Buschow; *J. Less-Common Metals* 8, 209~12 (1965)

LaAl, CeAl, PrAl, NdAl, SmAl, GdAl, TbAl, DyAl, HoAl, ErAl, Gd_3Al_2 , Tb_3Al_2 , Ho_3Al_2 , Er_3Al_2 , Y_3Al_2 等の間接相の格子定数について述べてある。これら化合物の安定性は希土類金属の半径とは無関係である。

イットリウムハロゲン化物のMg還元によるY-Mg合金の製造

(C.A. 15847 e)

P. Caro; *J. Less-Common Metals* 8, 235~55 (1965)

希土類金属は一般にそのハロゲン化物をCaで還元することにより容易に得られる。Mgを用いた場合にはMg合金が得られる。Yの特殊の場合として、熔融塩中に $Mg-YCl_3$ を溶解させた場合の平衡反応について研究した。熱力学計算により得られた値と実験結果とは極めて良く一致した。(*)

7. ハ ロ ゲ ン

A.

無水フッ酸製造装置および100Aフッ素電解槽 (C.A. 11415 a)

Nobuatsu Watanabe 他2名; *Denki Kagaku* 29 (4), 245-50 (1961) (Japan)

凝縮法によつて H_2SO_4 と CaF_2 とから純度98%HFを得た。KF 1.8HF~KF 2.2HFを電解質とし、陽極にNi plated bard C, 陰極にsteelを、隔膜としてCuまたはFe網(10 mesh)を用い、 $\sim 100^\circ C$, $3.5 \sim 1.1 A/dm^2$ で操作した100Aフッ素電解槽(鉄製)がのべられている。電解質中の H_2O が除

かれると、電極の消耗、フッ素の純度、電圧の上昇などが改良されるので、本電解に先立つてNi陽極を用いて予備電解を行ないH₂Oを除いた。電解槽中の陰・陽極室の圧力差や隔膜のbipolarをできるだけ小さくすれば、槽内での爆発を防止できる。陽極効果の抑制にはLiFの添加が効果的であつた。オーム損は電流密度を高くすると増加した。これは、発生ガスの抵抗増加によるものである。適切な電解条件下では、鉄製電解槽、炭素電極の消耗はほとんどなかつた。

フッ素製造用の80A電解槽 (C.A. 11415 f)

J. Slivnik 他2名; Vestn. Sloven. Kem. Drustva 9, 61-4
(1962) (Ger); cf CA 62, 7363 h

電解質 KF 1.8~2.1 HF, 陽極はC, 陰極はFeのフッ素電解槽がのべられている。最高操作電流130A, 通常80A, 陽極電流密度0.08 A/rq.inで電流効率95%であつた。

フッ素およびフッ素化合物製造に関する研究 III. フッ素電解における陽極の濡れ (C.A. 11424 f)

Nobuatsu Watanabe 他2名; Denki Kagaku 29 (7), 497-502
(1961) (Japan)

フッ素電解における陽極効果は主として陽極の濡れによるものであるので、陽極表面から発生する気体の大きさ、形状について研究した。陽極分極は陽極の濡れすなわち発生ガスの極面被覆作用と直接的な関係をもち、濡れの小さいときに分極は大きくなる。黒鉛および炭素は、その表面にfluorocarbonを形成するのでよい濡れを示さず、F発生後間もなく陽極効果がおこる。黒鉛および炭素電極面で発生したガスは、大きな泡となり、数mmの径に達し、接触角は150°以上となり、lense-typeになり、電極から仲々はなれない。金属陽極は電解質中でよい濡れを示し、分極や陽極効果は容易におこらなかつた。

B.

熔融 LiI から I の遊離 (C.A. 11452 cP)

Jennings B. DuBais, Jr.; U.S. 3169830 (Cl. 23-216), Feb. 16, 1965, Appl. Oct. 18, 1963; 2 pp.

遊離 I を製造する方法としての熔融 LiI の酸素による酸化法 (CA 56, 8652b) を改良した。すなわち、400~650° で酸素と等量または過剰の水蒸気の存在下で酸化した。こうすることによつて Li_5IO_6 の生成を減少せしめることができた。乾燥酸素によるときは 2.7~1.9% の Li_5IO_6 を生じ、I の収率は 89.9~85.5% であつたが、水蒸気法によるときは Li_5IO_6 は 0.6~9.3% となり、I の収率は 92.4~88.6% であつた。

塩素の製造のための電解槽 (C.A. 14187 aP)

Philflack Ltd.; Brit. 986, 223, March 17, 1965; V.S. Appl. April, 1960; 4 pp

純粋な Cl₂ 製造の電解槽は槽の床を流れる熔融した Pb の陰極の上にサスペンドしたグラフアイトの陽極からなる。アルカリメタル・クロライド電解質から逃げる Cl₂ は空気又は金属表面と接触せずに、陽極の通路を通つて移動する。

8. 耐火物, 硝子, Slag

A.

酸化物融体の表面張力 (C.A. 10113 c)

V.V. Pavlov 他 1 名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 7 (6), 30-7 (1964)

FeO, MnO, MgO, CaO, CaS, FeS系の研究

ガラス中の鉄の構造論的状態 Na-Fe-SiO₂ ガラスの電極特性
(C.A. 10195 c)

A.A. Belyustin 他1名; Zh. Fiz. Khim. 38 (12), 2913-19
(1964)

Na₂O-Fe₂O₃ (FeO)-SiO₂ 系ガラスのガラス電極としての特性

Nd₂O₃-SiO₂ 系の相平衡 (C.A. 11501 c)

R.O. Miller 他1名; J. Am. Ceram. Soc. 47 (12), 653-4
(1964)

Nd₂O₃-SiO₂系の相平衡図が提出されている。

溶融高アルミナ (mullite) 耐火材の相組成 (C.A. 11507 a)

S.F. Rustambekyan 他1名; Ogneupory 30 (2), 28-32
(1965) (Russ)

SiO₂-CaF₂ 状態図 (C.A. 12865 d)

L. Hillert; Acta Chem. Scand. 18, 2411 (1964)

1100-1700°C, 0-100% CaF₂ の二元系状態図が与えられた。

溶融ケイ酸塩の構造 (C.A. 12865 e)

B.I. Markhasev; Zh. Strukt. Khim. 6, 83-7 (1965)

ケイ酸塩の液相の特性は、最初の結晶構造の配位関係が溶融状態でも保たれている事を示している。これはOとMの配位よりもOとSiの配位に関して、より正しい。同じ半径のイオンの場合、M³⁺のケイ酸塩のlayered areaはM²⁺のそれより小さい。これは前者の方が分極性が大きいためである。

ケイ酸ナトリウムガラス中のナトリウムイオンの拡散と電気伝導率

(C.A. 12868 a)

Y.Havew and B.Verkerk ; Phys.-Chem.Glasses 6 38-45
(1965)

ケイ酸ナトリウムガラス中のNa イオンの自己拡散と電気伝導率は、相関係数 $f = 0.4 - 0.5$ を導入すれば、Nernst-Einsteinの式によつて相互を関連づける事ができる。

耐火材の研究 (C.A. 12873 b)

G.M.Kibler, T.F.Lyon, M.T.Lineusky and V.J.DeSautis
AEC Rept. WADD-TR-60-646 (1963)

Knudsen 流出法とガスの捕集測定の併用によりHf とTa の窒化物の蒸気圧を求めた。ZrB₂の気化もKnudsen 法により調べたが、この場合には凝縮量を連続的に測定して流出率を求めた。ZrO₂, HfO₂, ThO₂ のmatrix isolation を調べた。更に単結晶のW. パイログラフアイト, Ta 窒化物のスペクトル放射率を求めた。(*)

・ BaCO₃-BaO-SiO₂ 系における固相反応の熱力学的解析

(C.A. 15499 c)

G.M.Matveev ; Silikaty i Okisly v Khim.Vysokikh
Temperature, Akad.Nauk SSSR, Inst. Khim. Silikatov,
Vses, Khim.Obshcheatvo in D.I. Mendeleeva 1963,
322-34

BaO-SiO₂ 系において最も存在し得る錯塩はBaO 2 SiO₂, 2 BaO 3 SiO₂, BaO·SiO₂, 2 BaO·SiO₂, 3 BaO·SiO₂ である。

これら錯化合物の生成反応は以下の反応により生成するものと考えられる。

B.

炭化ホウ素製造用のアーク炉 (C.A. 10110 gP)

J.J.Scott (Norton Cs). ; U.S. 3,161,471, Pec.15, 1964.

外部を水冷した鋼製円筒からなるアーク炉

9. そ の 他

A.

熔融水晶石からの WO_3 , MoO_3 結晶の成長 (C.A. 9871 g)

V.N.Vigdorovich 他1名; Dokl.Akad.Nauk SSSR 159 (2),
416-19 (1964)

長さ10cmの単結晶が得られた。

KSCN 熔融塩の電気化学的研究 (C.A. 10077 c)

G.Metzger; Comm.Energie At. (France) Rappt. № R-2566,
37 (1964).

K^+ , SCN が存在し, $SCN^- + 2e \rightarrow S^{2-} + CN^-$, $SCN^- + 2e \rightarrow S \downarrow$
 $+ 1/2 (CN)_2^-$ の電極反応が起る。

R.E. oxide および $MnO-MgO$ 固溶体上におけるアンモニアの分解

(C.A. 11189 g)

Edwin Gayle Vrieland; Univ.Microfilms (Ann Arbor,
Mich.), Order № 64-12351, 107 pp; Dissertation Abstr.
25 (6), 3294-5 (1964) (Eng)

炭素による金属酸化物の還元 (C.A. 11195 f)

A.Krupkowski ; Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci., Tech.
12 (10), 737-42 (1964) (Eng)

金属酸化物の炭素による還元を3つのグループに分けた。第1のグループは酸素と金属との結合の弱いものでCO₂のみが得られた。第2のグループは両者の化合親和力がやゝ強いもので、CO₂とCOの混合ガスが発生するものである。第3のグループは強い結合を示すものでCOのみが得られた。熱分析の結果、最高還元率を示す温度はCuOで658°C、NiOでは790~841°Cであった。

メタンによる溶融鉍石の高温還元 (C.A. 11463 e)

D.I.Ryzhonkov 他1名 ; Ispol'z.Tverd.Topliv,Sernistikh
Mazutov i Gaza, Akad. Nauk SSSR, Energ.Inst. №5,
178-81 (1964) (Russ)

Fe-oreのCH₄による還元について研究した。Fe-oreの組成はFe (total) 55.6, FeO 2.0, CaO 2.0, SiO₂ 15.7, Al₂O₃ 4.8, MgO 0.7, S 0.08%であった。シリコニアルツボを用い、還元温度は1450~1800°Cであった。またCH₄の流速は≤ 50 m/secであった。還元率とCH₄流速と曲線は~ 20 m/secでmax.を示し、還元溶融物中のCの含有量は低く、還元温度の上昇と共に減少した。

非水溶媒中におけるアミンと塩化コバルトの化合物

(C.A. 12736 d)

Sarja Prasad 他2名 ; J.Indian Chem Soc 42 46-8 (1965)

この化合物はEtOH中の塩化コバルトにEtOH_C中のアミンの過乗を加えることによつて精製される。沈殿物は濾別し、EtOAcでCoCl₂溶液と沈殿物を生じなくなるまで洗滌する。

溶融塩から単結晶を引離す過程の最適調節 (C.A. 13941 f)

S.A.Malyi ; Izv.Akad.Nauk SSSR, Tekhn.Kibernetika
1964 (6), 164~8 (Russ)

溶融塩から単結晶を引離す過程が考慮されている。その過程の最適調節の三つの基準が設置される。それらは、ランダムなパラメーターをもつ系の最適調節の理論に基づいて解明されうる。

溶融塩及び金属酸化物とフェライトとの反応 (C.A. 14021 b)

L.M. Viting and K.G. Khomyakov; Vestn. Mosk. Univ, Ser. II, Khim. 20 (1) 36-7 (1965)

フェライトの単結晶の成長を促進するような高融点溶媒をみつけるために、Mg フェライトと $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ の相互作用が研究された。熱分析と、微細構造法より得られた $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$ の相ダイヤグラムはフェライトの単結晶を成長させる新しい溶媒として $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ が関与しうることを示している。何故ならば、溶融金属が 40 mol % 以上のフェライトを含んでいる場合に、フェライトは結晶してゆくからである。

窒素雰囲気中での揮発による鉛凝縮物からの不純分の除去

(C.A. 14222 f)

Takeshi Azakami and Mihoko Abe; Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Tho 20 (1) 65-72 (1964)

Zn 凝集物に含まれる種々の硫化物の揮発挙動は硫化物の蒸気圧のデータより求まり、実際の Zn 凝集物は $400 - 1100^\circ$ に加熱され、揮発によつて硫化物を除くべき実験的規模で N 下で行われた。蒸気圧のデータにより、結果は見積りとよく結合した。不純物の除去は加熱温度と時間が増せば効果的だが、純 Zn の損失が増す。CdS と PbS は 1100° に加熱すれば完全に除去された。Bi は 800° で完全に除去された。Sn は 800° で 50 %、Sb は 900° で 40 % 除去された。In と Ag はほとんど除去されなかつた。

B.

高純度 Ga の電解による製造 (C.A. 11434 cP)

Siemens-Schuckertwerke A.-G. ; Ger. 1183249 (Cl. C 22d),
Dec. 10, 1964, Appl. June 15, 1963 ; 1 pp

Ga complex-Ga (GaX_4) type - の nonag. org. solv. 中での電解
分離による高純度 Ga の製造は, Ga (AlX_4) のように Ga を Al で代えること
によつてコストを大いに低下させることができる。X が Br の場合, C_6H_6 に対する溶
解度は 20° で ~ 1200 g/l であり, 60% 濃度溶液の比伝導度は 22° で 0.015 ohm⁻¹
cm⁻¹, 40° で 0.02 であつた。

熔融塩電解によるマンガン合金 (C.A. 14188 cP)

Manganese Chemicals Corp. (by Jay Y. Welsh and Harold
R. Peterson) ; Ger 1 187 810 (Cl C 22 d) Feb. 25, 1965
Appl. Dec. 1, 1961 ; 2 pp

熔融塩電解による Mn 合金特に Mn-B 合金製造の過程で, 純 MnO が出発物とな
り, 塩は CaF_2 , アルカリ土金属の酸化物 MgO 又は Al_2O_3 。そして随意の SiO_2
を含み, 陰極に形成された液体 Mn 合金は断続的にたゞき落される。5% までの B の
Mn-B 合金製造では, 電解槽をまず CaF_2 と Al_2O_3 (85:15) で満たし, 次
に Na ホウ化物と高純度の MnO を加え Mn : B = 95 : 5 の比を得るようにし, そ
の後, Na ホウ化物を B_2O_3 で置換する。他の合金は, Mn-Co ($Co \leq 75$),
Mn-Cr ($Cr \leq 20$) Mn-Si ($Si \leq 50$ %) Mn-Zn, Mn-Sn, Mn-As,
Mn-Sb である

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5800 S. UNIVERSITY AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60637
TEL: 773-936-3700
FAX: 773-936-3701
WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

PROFESSOR OF CHEMISTRY
AND
DIRECTOR OF THE
INSTITUTE FOR CHEMICAL PHYSICS
AND
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5800 S. UNIVERSITY AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60637
TEL: 773-936-3700
FAX: 773-936-3701
WWW: WWW.CHEM.UCHICAGO.EDU

研 究 報 告

1. 塩化物熔融塩の中の白金の不動態化特性と酸素イオン
濃度との関係 571
(横浜国立大) 高橋正雄・勝山吉久・神崎 愷

2. 2価塩を含む熔融KF浴の凝固点降下 583
(金 材 研) 福島清太郎・○佐久間 晃

3. アマルガム電解による金属ナトリウムの製造について 592
(KK 鉄 興 社) 土居峰夫・○三浦正道
山田易宏・太田 稔

4. 熔融塩電気素子 606
(東 大 工) 向坊 隆・朝倉祝治

5. 液体Na 冷却機の純度管理について (第1報) 625
(日本原子力研) 古川和男・二瓶 勲・井口八枝

- 融解塩クロノポテンシオメトリーとFriction
Coefficients 641
(金 材 研) 河 村 和 孝

塩化物溶融塩の中の白金の不動態化特性 と酸素イオン濃度との関係

横浜国立大学 工学部

高橋 正雄

勝山 吉久

神崎 橙

1. まえがき

塩化物溶融塩は非常に濃厚な塩素イオンを含むイオン性の融体である。したがって、塩化物溶融塩の中で各種の金属をアノードとして分極すれば、きわめて容易にアノード溶解をおこす。このような溶融塩の中での金属の溶解および析出反応の交換電流密度は温度の高いこともあいまつて、水溶液では想像もできぬような大きい値であり、数10から数100 A・cm⁻²にもなるほどの可逆性を示し、活性化過電圧は全く現われない。したがって、アノード溶解の場合の分極は、アノード溶解を行つている金属表面の拡散層の中で、その溶出金属イオンが溶融塩の内部へと拡散するために必要な濃度勾配の生成に原因する濃度分極が現われるだけである。本研究は溶融塩系での金属の腐食現象を電気化学的に解明するための基礎研究として行つているものの一部であり、すでに塩化リチウムと塩化カリウム（共晶）の混合溶融塩の中での金、白金、タングステン、ニッケル、銀、銅のアノード分極特性を明らかにした。これらは、すべて、上述の単純な拡散支配のアノード分極特性を示すことが明らかにされ、その局部分極曲線図からの自然電極電位は実測値とよく一致した。⁽¹⁾⁽²⁾しかし、白金とタングstenはアノード溶出の電流密度を次第に大きくしていくと、急に溶解を停止して、不溶性陽極のようになつて塩素ガスの発生に至ることが認められた。この現象は、水溶液にみられる不動態化現象によく似た特性を示している。そもそも、30規定濃度にも達する濃厚な塩素イオンを含む溶融塩の中で、しかも、400°C以上の高温下で、白金が酸化被膜を生成して不動態化する現象は非常に興味深いものである。また、この不動態化が人為的に酸素イオンを添加しなくても、塩化物溶融塩の中に残つている精製不十分のための微量の水分や酸化物によるごく微量の酸素イオンによつて起ることも興味深い。溶融塩の中での白金酸化物についてはPtO₂について溶解度積が決定されているので、溶融塩の中の酸素イオン濃度と白金アノード表面で溶出Pt²⁺が

PtOとなつて析出しはじめるPt²⁺の濃度、いかえれば白金アノードの電位あるいはアノード溶解の電流密度との関係を平衡論的に推定することができる。PtOの溶解度積は、 $L = [Pt^{2+}][O^{2-}] = 10^{-8}$ (イオン分率単位) であるから、酸素イオンが $[O^{2-}] = 10^{-6}$ イオン分率程度の微量でも存在すれば、白金は単純溶解を行い、その表面のPt²⁺濃度が、 $[Pt^{2+}] = 10^{-2}$ イオン分率にまでなれば、PtOを生成し溶解を停止する。さらに電位を上げれば、わずかな不働態化の保持電流が流れ、可逆的な塩素の発生電位を約1Vも越えた電位でやつと塩素ガスが発生する。不働態化は白金の2価の酸化物、PtOの生成で起ることはたしかであるが、次第に電位を上げてPtOのままであり、そのまま塩素電極反応を行うものか、電位によつて、PtOはPt₂O₃やPtO₂へと次第に高級な酸化物に移つていくものかは明らかでない。本報告では、これらの点を明らかにすることを目的として行つたもので、白金の不働態化特性に対し、主役である酸素イオンの濃度がどのように影響するかを検討し、前報⁽²⁾の定性的な現象の報告を定量的な形に補足した。酸素イオン濃度の影響を中心に研究するためには、まず塩化物溶融塩の酸素イオン濃度の調節および測定が重要となる。酸素イオンは塩化物溶融塩によくとける金属酸化物の形で添加するが、この金属イオンは充分に卑なものでなければならない。白金の不働態化特性をその極特性から究明するのであるから、この電位スパン範囲では無関係でなければならないからである。本研究では酸化バリウムを選び、所定濃度になるように秤量添加した。酸素イオン濃度は溶融塩の塩基性を示す尺度であり、水溶液系のpH値に対応して $pO^{2-} = -\log [O^{2-}]$ で表示し、溶融塩系の電極反応や諸平衡を考える上に重要な量である。⁽³⁾ 溶融塩の中の酸素イオンだけに対応する起電反応を示す電極で、酸素イオン以外のすべてのイオンには無関係であるか、あるいは、非常にわずかな影響しか受けない電極系があれば、この電極電位を測定して pO^{2-} 値を知ることができ、水溶液のガラス電極pH計とならんで溶融塩系の pO^{2-} 計として重要である。すでに述べた比較的難溶性のPtOを利用するPt/PtO、O²⁻の第2種電極を pO^{2-} 計として利用することも考えられるが、その溶解度積が 10^{-8} (イオン分率単位) であることは、O²⁻の希薄な溶液の測定ではPtOがとけて、O²⁻およびPt²⁺による汚染が考えられ不適當である。このような欠点のないものとして久松らは酸化ウラン電極を提案している。⁽³⁾

本研究では、酸素イオンの調節に酸化物の秤量添加に併用してUO₂電極を pO^{2-} 計として補助に試用した。

2. 実験方法および装置

白金の試験電極は径0.3mm. の白金線を硬質ガラス管に封入し、表面積を 0.1 cm^2 としたものである。熔融塩は塩化リチウムと塩化カリウムの共晶組成を用い、対極には黒鉛を、電位を測定するための照合電極には、塩化銀電極、 $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(l)} (N_1 = 0.1)$ 、 LiCl (4.3.9 wt %), KCl(l) を用いて白金試験極のアノード分極特性を測定した。分極特性の測定は、ポテンシヨスタットを用いて電位規正下で試験電極の電位を $10 \text{ mv} \cdot \text{sec}^{-1}$ の走査速度で掃引し、この条件下の分極特性を電流-電位曲線として、X軸、Y軸記録計で自動記録する Potentiokinetic 法で行った。これらの装置および方法は前報⁽¹⁾⁽²⁾ に詳細に記載されている。酸素イオン濃度のモニター用の pO^{2-} 計としての UO_2 電極は、径2m.m, 長さ5m.m の円筒状に焼結したものの上部に白金線でリードをとつたもので、下部を熔融塩の中に浸漬して、電位を測定した。

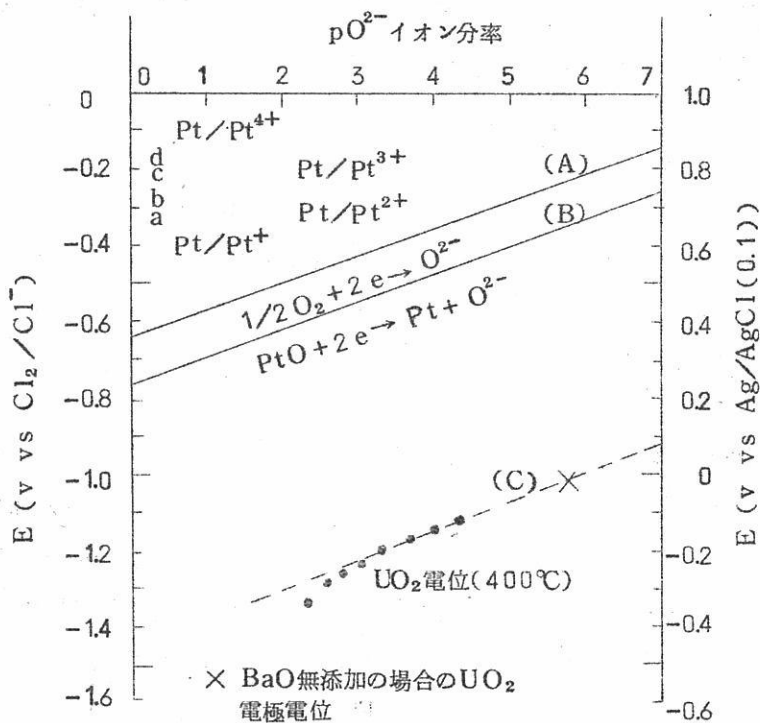


図 1 Pt-O²⁻系の電位-pO²⁻図(450°C)とUO₂電極の電位(400°C)

3. 測定結果と考察

3.1. pO^{2-} 計用酸化ウラン電極電位の予備測定

塩化リチウム，塩化カリウム（共晶）熔融塩に酸化バリウムを $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ イオン分率の間の各濃度になるように秤量添加した熔融塩の中での UO_2 電極の電位を測定した結果は図1の(C)に示されている。BaOを添加しない場合の UO_2 電極電位は vs Ag/AgCl(0.1)で約OV附近であり，BaOを加えて， pO^{2-} を次第に小さくすれば，電位は次第に卑に移っている。 $pO^{2-}=4 \sim 3$ の間は pO^{2-} に対し(2.3 RT/2F)に近い傾斜であり， $pO^{2-} < 3$ では卑にかたよってくる。 $pO^{2-}=4 \sim 3$ を延長した点線は $U_3O_8 + 4e \rightarrow 3UO_2 + 2O^{2-}$ の平衡電位⁽⁴⁾に近い値である。BaOを加えない熔融塩の中での UO_2 の電位がOVであるところから，(C)の点線で，この熔融塩の中の pO^{2-} を推定すれば，すなわち，水その他の不純酸化物により 10^{-6} イオン分率の酸素イオンを含んでいることとなる。前報⁽²⁾に述べたように，黒鉛電極を用いて，-1.5 V vs Ag/AgCl(0.1)において，予備電解を行えば，不純物の水分の電解によるカソードの拡散電流は，水分の除去につれて次第に減少し，約4時間で，初期の値の1/10以下になる。この場合に， UO_2 電極を浸漬し，酸素イオンの変化を同時に検討してみると，最初の 10^{-6} イオン分率から，水分が除かれた4時間の電解脱水の後に 10^{-5} イオン分率へと，わずかながら，かえつて増大するという興味ある結果を得ている。したがって，このような形式の予備電解では，水分は除去されても，酸素イオンは，ある程度の限度まで除かれるだけで，かえつて増加することもある。このような酸素イオンの希薄な領域では， UO_2 電極の電位をモニターとして測定を進めた。

3.2. 白金の不動態化特性と酸素イオン濃度との関係。

表面積， 0.1 cm^2 の白金線を用い， $10 \text{ mv} \cdot \text{sec}^{-1}$ の走査速度でアノード方向に掃引して求める分極特性を酸素イオン濃度を变化させて求めたものの例が図2～7である。

図2は前述の予備電解後の熔融塩の中での分極特性であり， UO_2 電極電位の測定から $[O^{2-}] = 3 \times 10^{-6}$ イオン分率と推定される。OV vs Ag/AgCl(0.1)からアノード方向に電位を上げていくと，0.4 V附近から $Pt \rightarrow Pt^{2+}$ となつて拡散支配の単純な溶出がはじまる。縦軸(Y軸)の電流感度は $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{div}^{-1}$ であり，溶出電流が増大して，目盛一杯となれば，順次感度を低下させ，2.5さらに $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{div}^{-1}$ として測定している。アノード電位が0.65 V，アノード溶出電流密度が $140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

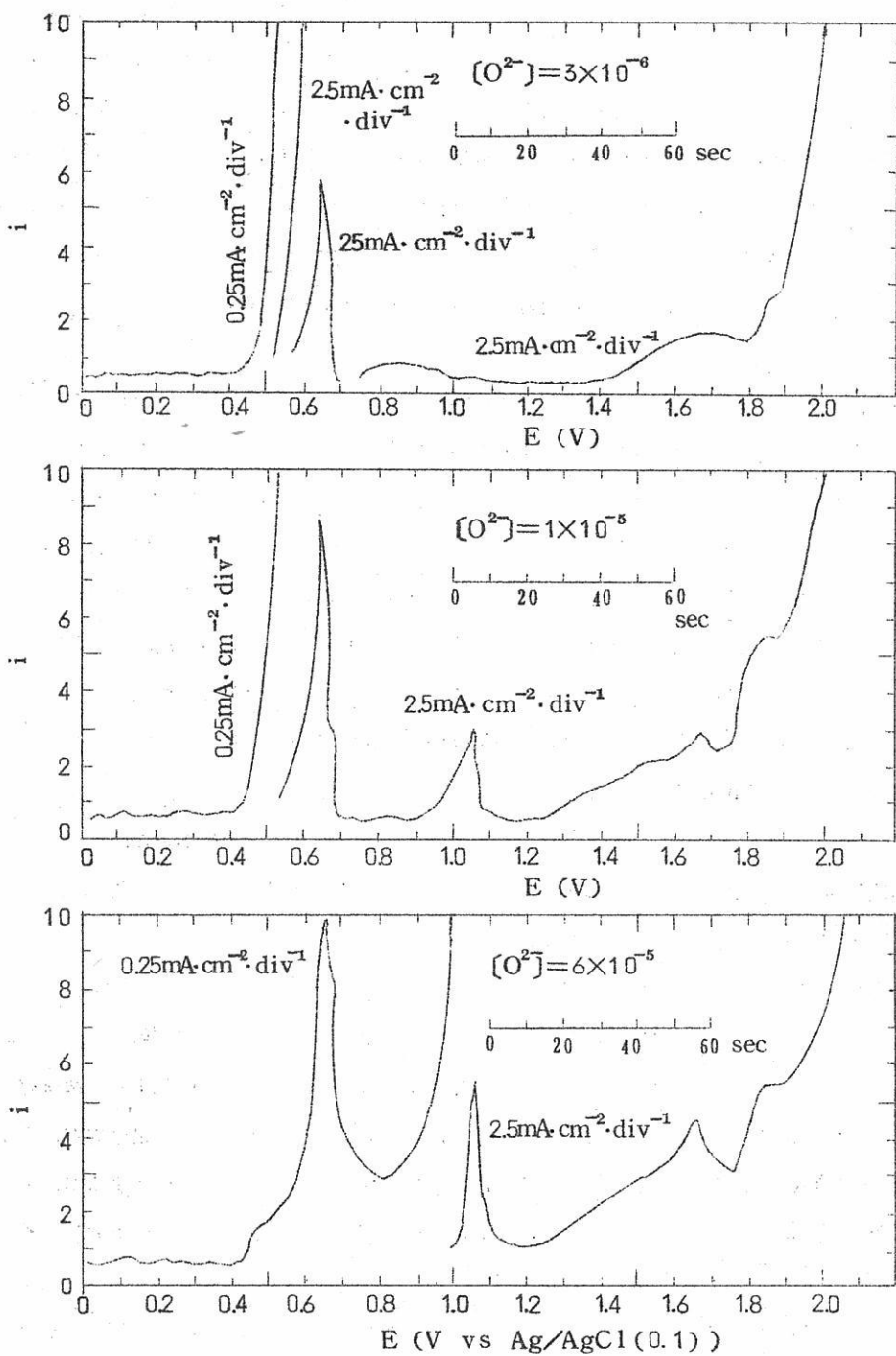


図2~4 電位走査法(走査速度 $10\text{mv}\cdot\text{sec}^{-1}$)によるLiCl-KCl 溶融塩中のPtの分極特性。400°C, $[\text{O}^{2-}] = 3 \times 10^{-6}, 1 \times 10^{-5}, 6 \times 10^{-5}$

に達すると、急に溶解は停止し、不働態化特性が現われている。さらに電位を上げれば、わずかな不働態化の保持電流が流れ、1.0 Vの可逆塩素電極電位では塩素ガスは発生せず、1.4 V附近から、徐々に流れはじめ1.8 Vからさかんに塩素が発生する。0.65 Vでの溶解停止、不働態化は図1の $\text{Pt}-\text{O}^{2-}$ 系の電位-p O^{2-} 図の(B)が示しているPtO生成の可逆電位として理解できる。0.4 Vからの Pt^{2+} としての溶出量を電気量から検討すれば0.65 Vの不働態化まで7,000 milli coul. cm^{-2} にもなっている。したがって、相当の白金が溶出し、これが白金表面に強固なPtO被膜を生成して不働態化するものである。この溶出量は温度の上昇とともに次第に大きくなり、600°Cともなれば、この程度の希薄な酸素イオン濃度では、もはや緻密な被膜は生成しなくなり、単純に溶解するだけとなる。図2の0.65 VでPtOとなつた白金は、さらに電位が上つてもPtOのまま塩素を発生するに至るものか、あるいは、電位に応じてPtOが Pt_2O_3 あるいは PtO_2 と次第に高級な酸化状態へと変化していくものかはこれだけでは判断としない。

図3は図2での酸素イオン濃度、 3×10^{-6} イオン分率の約30倍に増加させた $[\text{O}^{2-}] = 1 \times 10^{-5}$ イオン分率での特性である。0.4 Vからの Pt^{2+} としての溶出は0.5 V附近から分極が大きくなり、PtOの生成を示している。しかし、完全な溶解停止は0.65 Vであり、ピーク電流の値は図2の $140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ が $22 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ と小さくなり、溶出量も7,000 milli coul. cm^{-2} から1,450 milli coul. cm^{-2} へとずつと小さくなっている。この外に、図3の特性の特長は1.0 Vと1.6 Vからのふたつの溶出電流がみられる点である。これらから、0.65 Vで生成したPtOは塩素発生まで何らかの変化をうけることが推定される。

図4は $[\text{O}^{2-}] = 6 \times 10^{-5}$ イオン分率の特性であり、0.4 Vからの溶出は0.5 Vで、すでにひどい分極を示し、PtOの生成を示すが、溶出量が小さいためか溶解停止は示さず、さらに溶出をつづけ、260 milli coul. cm^{-2} の溶出の後不働態化する。溶解停止にすぐつづいて、0.8 Vから1.1 Vにかけて、別な溶出が起り、この溶出量の方が、かえって大きくなってくる。1.2 Vになれば、この溶出も停止して、再不働態化するが、すぐつづいて1.2 Vから1.7 Vにかけて、第3の溶出が起る。これが停止して塩素発生となる。 $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{PtO}$ である第1の溶出と不働態化は $[\text{O}^{2-}]$ の増加により、PtOの生成電位は卑にずれ、溶出量も小さくなる反応であるのに反し、1.1 Vおよび1.7 V附近に溶出のピークをもつ、第2、第3の溶出および再不働態化は、第1とは全く反対であり、 $[\text{O}^{2-}]$ の増加により、溶出のはじまる電位が卑にずれ、溶出量が次第に大きくなる

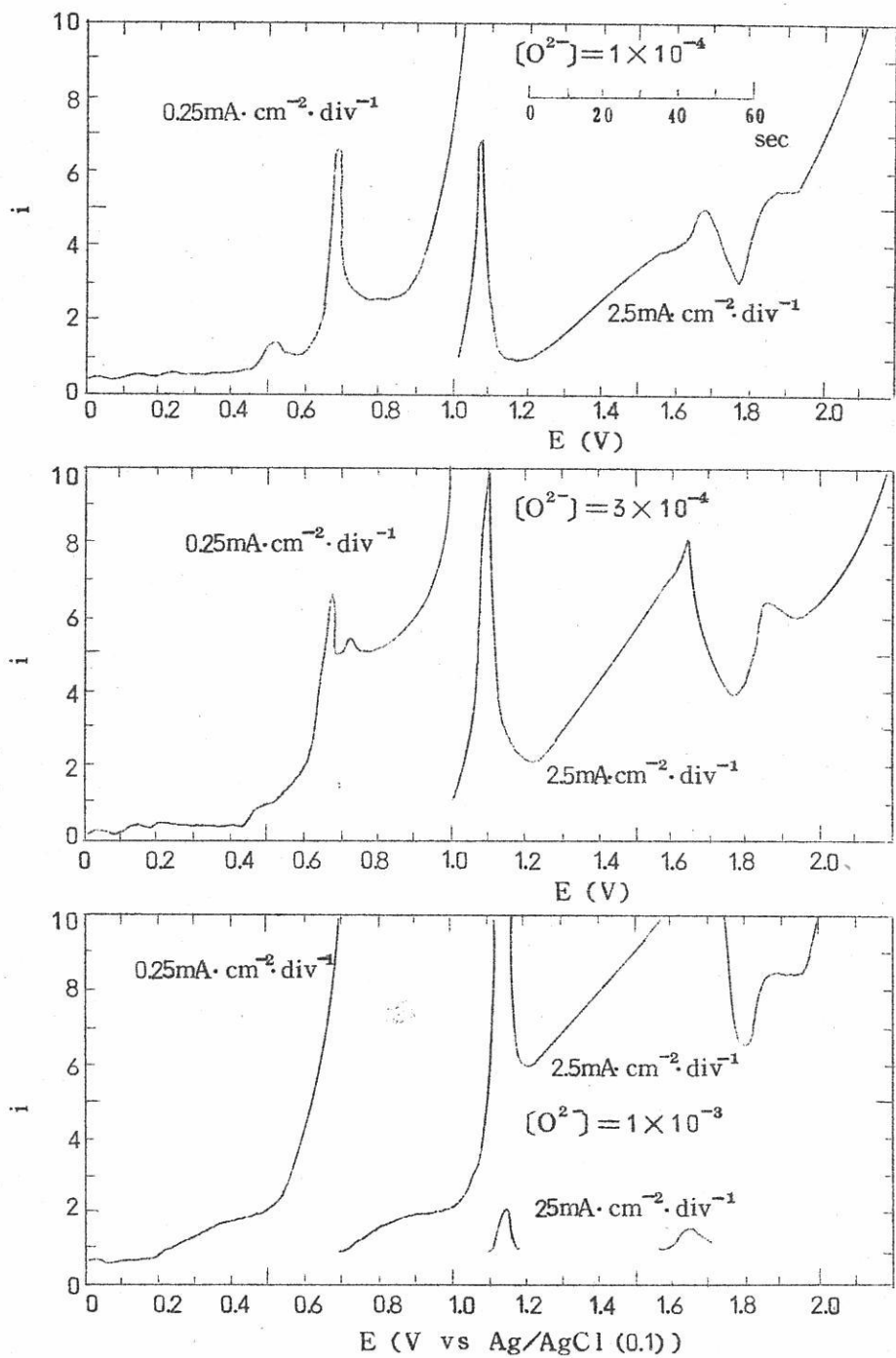


図5~7 電位走査法 (走査速度 $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$) による LiCl-KCl 熔融塩中の Pt の分極特性。400°C, $[O^{2-}] = 1 \times 10^{-4}$, 3×10^{-4} , 1×10^{-3}

反応である。

酸素イオンをさらに増加させて、 1×10^{-4} 、 3×10^{-4} 、 1×10^{-3} イオン分率にした場合の分極特性が図5~7に示されている。Pt \rightarrow Pt $^{2+}$ の溶出電気量は $[O^{2-}] = 1 \times 10^{-4}$ イオン分率で80 milli coul. cm $^{-2}$ にまで減少している。PtOの生成による溶解停止にすぐつづいて、0.8 Vからの溶出電流が $[O^{2-}]$ の増加とともに、次第に0.8 Vより卑で起りだし、 $[O^{2-}] = 1 \times 10^{-3}$ イオン分率ではPtOの溶解停止より卑で起るようになる。1.1 Vと1.7 Vにピークのある第2、第3の溶出電流は $[O^{2-}]$ の増加につれて大きくなっている。

図7の $[O^{2-}] = 1 \times 10^{-3}$ イオン分率の特性には、0.2 Vからのアノード電流がみられるが、これは酸素発生の拡散電流で、 $[O^{2-}]$ の増加につれて次第に大きくなる。

図8~11は $[O^{2-}]$ を 4×10^{-3} イオン分率にまで増加させた場合の、酸素の拡散電流と $[O^{2-}]$ との関係を示したものである。これらのアノード電流は白金の過渡的な溶出電流とはちがつて、定常的に流れるものである。

図12は、図2~11の結果をまとめたものであり、0.4 Vからはじまる第1の溶出のピーク電流密度の値を(1)に示し、 pO^{2-} との関係を明らかにしている。これはPt \rightarrow Pt $^{2+} + 2e$ の溶出とPt $^{2+} + O^{2-} \rightarrow$ PtOの不働態化である。(2)は1.1 V附近からの第2の溶出で、 $[O^{2-}]$ の増大につれて、溶出電流が大きくなることから、PtOが2価以上の白金の酸化物アニオンとなつて溶出する、PtO $+O^{2-} \rightarrow$ PtO $_2 + e$ および2PtO \rightarrow Pt $_2$ O $_3 + O^{2-}$ となるPt $_2$ O $_3$ の生成による再不働態化と考えることができる。(2)のピーク電流は $[O^{2-}]$ の増大とともに増加している。(3)は1.7 V附近の第3の溶出のピーク電流密度であり、第2と同様に $[O^{2-}]$ の増大に応じて増加するところから、Pt $_2$ O $_3$ がさらに高級な白金酸化物アニオンとなつて溶出する、Pt $_2$ O $_3 + 3O^{2-} \rightarrow 2PtO_3^{2-} + 2e$ およびPtO $_3^{2-} \rightarrow$ PtO $_2 + O^{2-}$ となるPtO $_2$ 生成の再不働態化と考えることができる。

これも(2)と同様、 $[O^{2-}]$ の増大とともに増加する。(4)は $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e$ の酸素発生の拡散電流の定常的な値と $[O^{2-}]$ 濃度との関係を示している。

(1)、(2)、(3)は、すでに述べたように、過渡的に流れる電流であり、その電気量と pO^{2-} の関係は図13に示されている。(1)のPt $^{2+}$ としての単純溶出は $[O^{2-}]$ の増加とともに急激に減少し、(2)、(3)の酸化物アニオンとしての溶出は増大している。

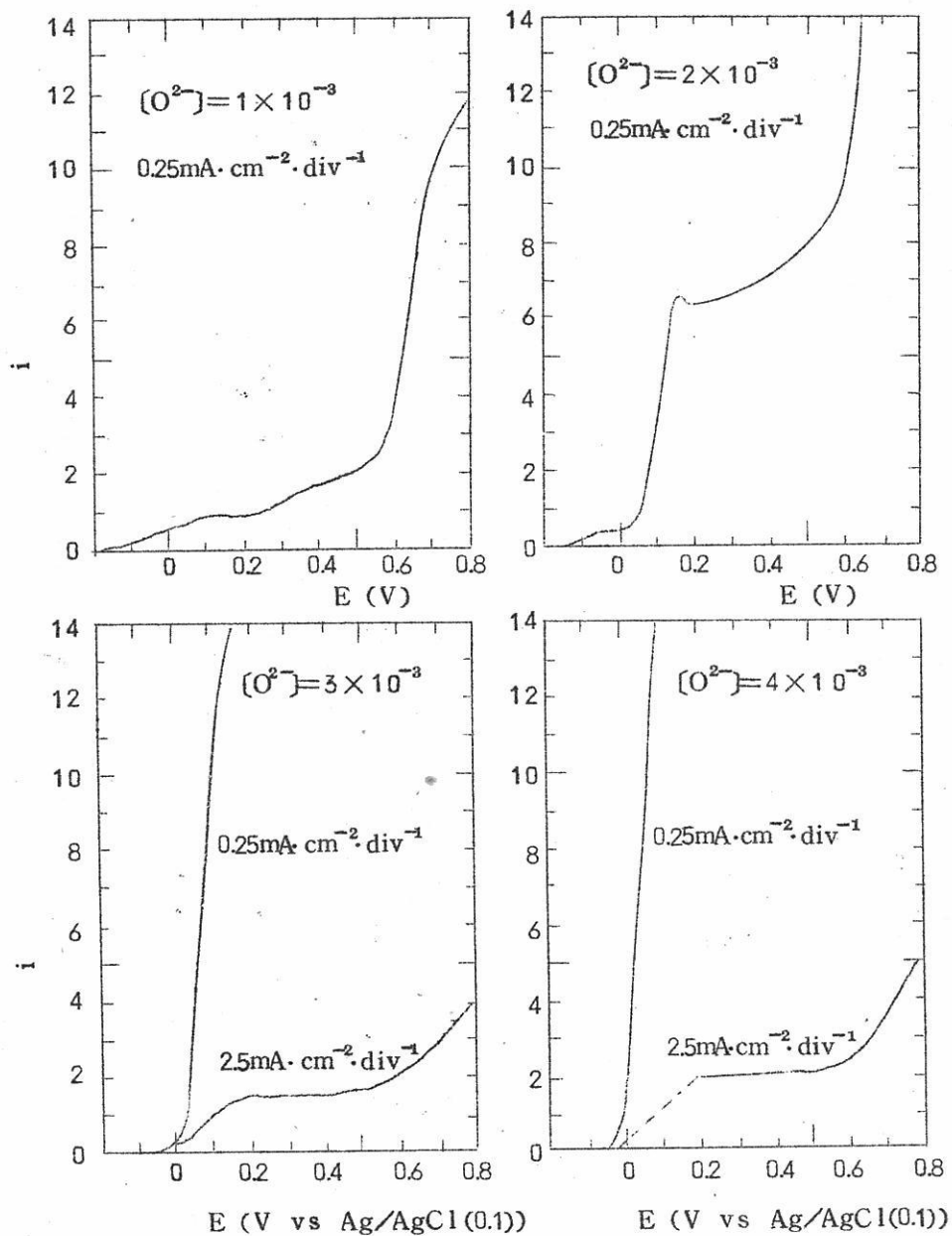


図8~11 $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ の拡散電流と O^{2-} 濃度との関係

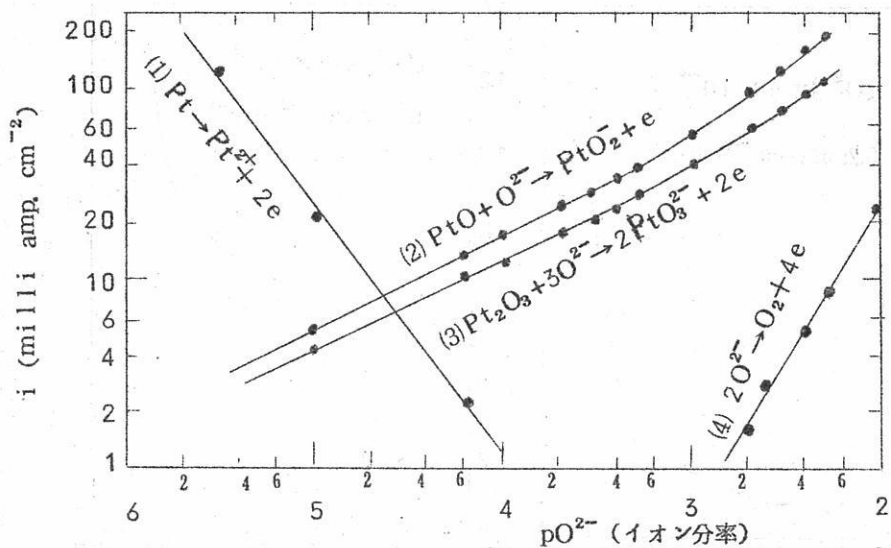


図12 (1) $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e$, (2) $\text{PtO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{PtO}_2^- + e$, (3) $\text{Pt}_2\text{O}_3 + 3\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{PtO}_3^{2-} + 2e$ (4) $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4e$ の各反応の波高と pO^{2-} との関係

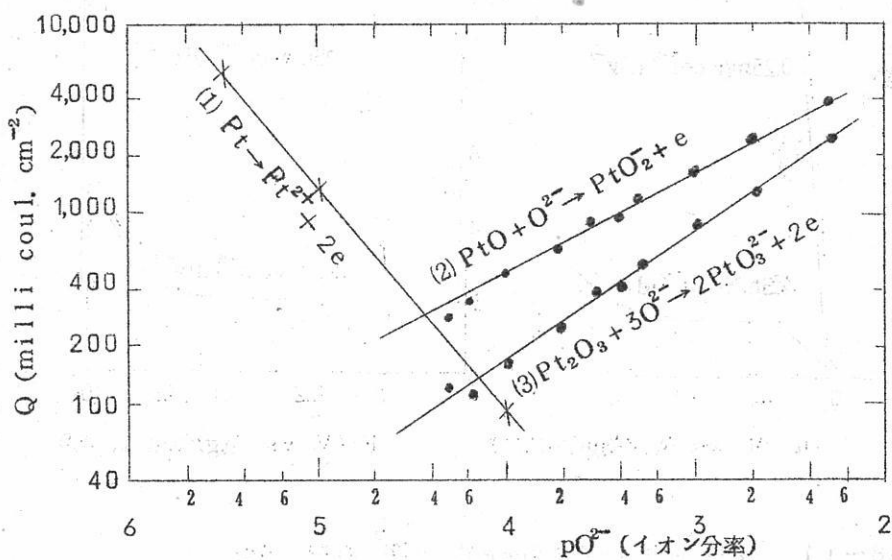


図13 (1) $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e$, (2) $\text{PtO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{PtO}_2^- + e$, (3) $\text{Pt}_2\text{O}_3 + 3\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{PtO}_3^{2-} + 2e$ の各反応に対応する電気量 Q と pO^{2-} との関係

4. あとがき

熔融塩系での金属の腐食反応の基礎研究として、塩化リチウム、塩化カリウムの共晶熔融塩の中での白金のアノード分極特性を検討した。本研究は、熔融塩系での腐食反応に対しても電気化学的な方法が有用であることを示すと同時に、熔融塩系での電極反応論的知識の集積をはかるために行っている。

塩化物熔融塩の中で、白金は拡散支配の単純な溶出を示すと同時に、微量でも酸素イオンが存在すれば、PtOの酸化被膜を生成して不働態化する。電位を上昇させると、表面のPtOはさらに高級な酸化物、たとえばPt₂O₃、PtO₂へと2段階にわたって変化し、大きい過電圧を示して塩素ガスを発生する。酸素イオン濃度が増大してくると、わずかなPt²⁺の溶出でPtOが生成し、不働態化するが、このPtOがPt₂O₃へ酸化される過程での溶出電流は次第に大きくなり、Pt₂O₃がPtO₂へと酸化される過程の溶出電流も、同様に大きくなる。この溶出は、酸素イオン濃度が増大するほど大になるところから、白金の3価および4価の酸化物アニオンとしての溶出と考えられる。

このように、塩化物熔融塩系でも、酸素イオンが微量で、いちじるしい影響を与える場合がおおいので、熱力学的な電位-pO²⁻図がこれらの予測に有力である。しかし、熔融塩系の測熱値の集積はまだ不完全であり、本研究で扱っている白金の系でもPtOが予測できるだけで、その他はすべて熱力学的には不明である。このような場合には、本研究で行ったような、電位走査の方法で、定常的な電極反応は勿論のこと過渡的に起る不安定な反応やその平衡の様子を認識することが、測定値の非常に少ない熔融塩系の研究の第1段階として意義があるものと考えられる。

本研究に対し、昭和39年度、昭和40年度文部省科学研究費、各個研究の助成を受けた。また、本研究は東京工業大学理工学部 杉野喜一郎教授を代表者とする昭和39年度、昭和40年度文部省総合研究「応用電気化学プロセスのメカニズム解明」の一部となるものである。記して心からの謝意を表わす。

文 献

- (1) 高橋正雄, 天田祐治, 電気化学, 32, 140 (1964)
- (2) 高橋正雄, 勝山吉久, 溶融塩, 7, 682 (1964)
- (3) 久松敬弘, 増子 昇, 溶融塩, 7, 520 (1964)
- (4) 東京大学工学部 久松研究室 高野宏氏からの私信。

2 価塩を含む熔融 K F 浴の凝固点降下

金材研 福島 清太郎
○佐久間 晃

1. 緒言

筆者らはこれまで NaCl, KCl および NaCl-KCl (1:1) 系に対し, 2 価塩が混入した場合の凝固点を測定して熔融塩溶媒の基礎的性質を検討してきたが,^{1), 2)} 同様な観点からフツ化物浴について検討したのでその結果を報告する。

NaF 系についてはすでに Cantor が報告しているので,³⁾ KF 系についてのみ実験し, NaF 系に関する Cantor の結果と簡単な比較を試みた。

2. 実験方法

塩化物の場合と同じ要領で冷却曲線を描き, 凝固点を測定した。たゞし試料を熔融するルツボおよび熱電対の保護管には東海電極社製のグラツシーカーボンを使用した。試料ルツボはさらにニッケル製の大型ルツボに納めてふん囲気を調節し, 測定中は毎分 100mℓ の割合で精製アルゴンを流した。

試料の KF はアルゴン気流中で約 400°C に加熱, 乾燥して使用し, 添加塩の方は約当量の NH₄F を混合してアルゴン気流中で 250°C に加熱, その後さらに 400°C に温度を上げ, 十分乾燥して使用した。試料の調製はグローブボックスの乾燥アルゴンふん囲気の中で行ない, 1 回の試料は 20 g を用いた。

KF 浴に添加する 2 価イオンは BaF₂, SrF₂, CaF₂ および MgF₂ のアルカリ土金属フツ化物とし, 実験の組成範囲はそれぞれの二元系状態図を参照して下記の如く選んだ。^{4), 5), 6), 7)}

BaF ₂	0.2 モル分率
SrF ₂	0.2 ♪
CaF ₂	0.15 ♪
MgF ₂	0.1 ♪

BaF₂ から MgF₂ に向うにつれて共晶点は KF 側に近づき, 共晶温度も上昇する傾

向がある。

3. 実験結果

KF浴の凝固点を各溶質のモル分率に対して図1に示した。凝固点降下がRaoult-Van't Hoff式に従うとした理想状態から各溶液系の凝固点はBaF₂, SrF₂, CaF₂, MgF₂の順に、負のより大きなずれを生ずる。これは塩化物浴の場合と同様である。

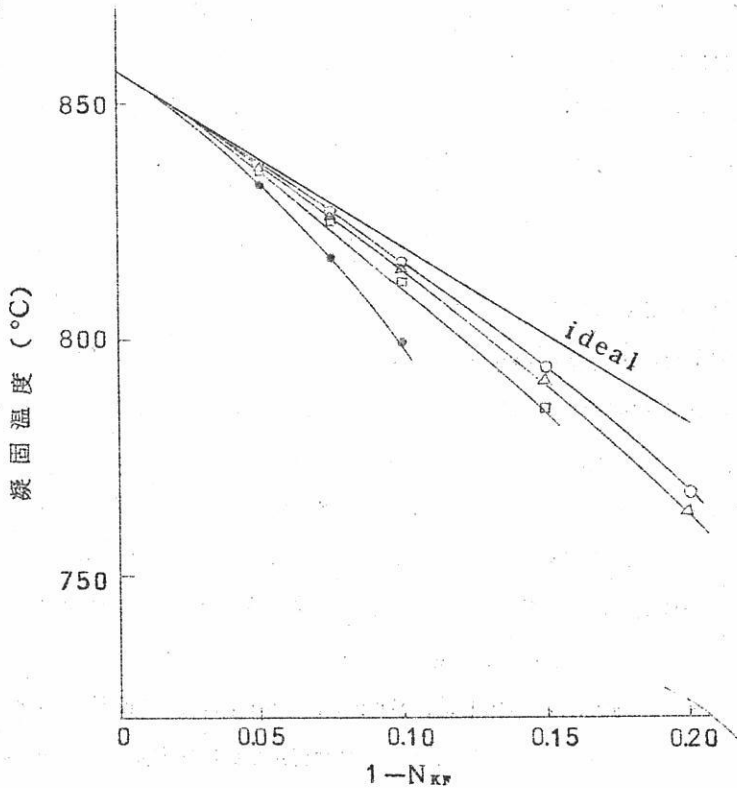


図1. 2価塩の混入によるKF浴の凝固点降下

○: BaF₂ △: SrF₂ □: CaF₂ ○: MgF₂

4. 考察

4. 1 KF浴について

溶液のKFの活量 a_{KF} とそれから固相のKFが析出する温度 T との関係式

$$-R \ln a_L = \left(L_M - \Delta a T_M - \frac{\Delta b}{2} T_M^2 \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \Delta a \ln \frac{T_M}{T} + \frac{\Delta b}{2} (T_M - T) \quad (1)$$

ここで T_M : 純KFの融点, L_M : T_M におけるKFの融解熱, Δa , Δb : 比熱の温度式から導かれる定数にそれぞれ $T_M = 1,130^\circ\text{K}$, $L_M = 6,750 \text{ cal}$, $\Delta a = 1.97$ および $\Delta b = 2.85 \times 10^{-3}$ を代入して活量を計算し⁸⁾, さらに活量係数を求めて図2に示した。

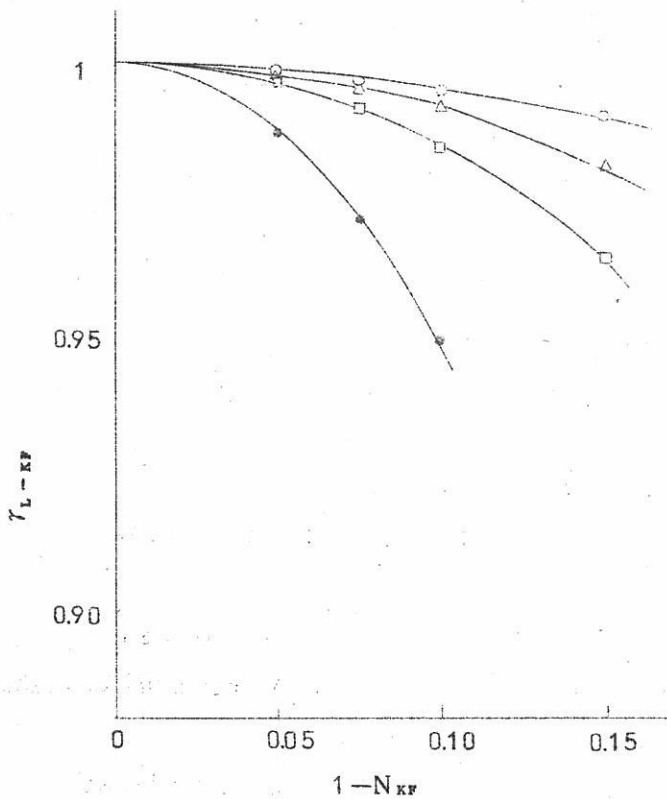


図2. 各溶液系のKFの活量係数

○ : BaF₂ △ : SrF₂ □ : CaF₂ ⊙ : MgF₂

実験範囲内で各溶液ともKFの活量係数は大略1に近い。しかしCaF₂とMgF₂, 特にMgF₂との溶液は理想状態から大きくずれる傾向にあることを示し, 溶液中におけ

る Mg^{2+} はその濃度の増加とともに共有結合性が強まることが予想される。

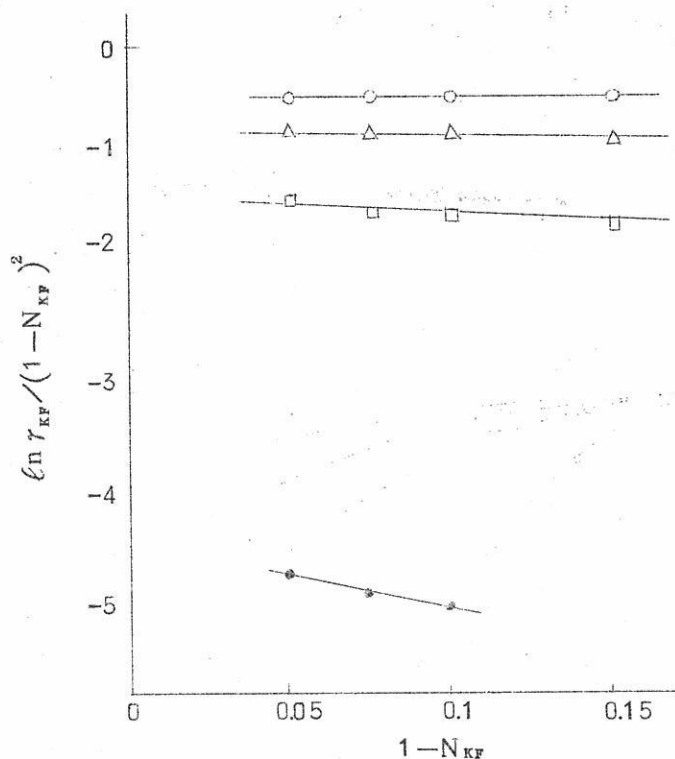


図3. KFを溶媒とする溶液系の α 関数

○: BaF₂ △: SrF₂ □: CaF₂ ●: MgF₂

図3はこれらの溶液の性質を α 関数を用いて示したもので、BaF₂、SrF₂ および CaF₂ を含む溶液がほぼ正則溶液であること、およびMgF₂ との溶液が測定濃度範囲では未だ準正則溶液の状態にあることがわかる。

次に過剰部分モル自由エネルギーを $(1 - N_{KF})^2$ の関数として図4に示した。また図5はNaF系溶についてCantorが指摘した $(\bar{V} - V^0)^3 \text{solvent} / (1 - N_{\text{solvent}})^2$ と $(1 - N_{\text{solvent}})$ の関係がKF系溶においても成立つことを示したもので、イオン半径が溶媒のイオン半径より小さい溶質を含む溶液では両者の関係は負の傾斜をもち、イオン半径の大きさの順、 $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ に応じて傾斜はさらに大きくなることが見られる。イオン半径が溶媒イオンより大きいBa²⁺では正の傾斜を示す。

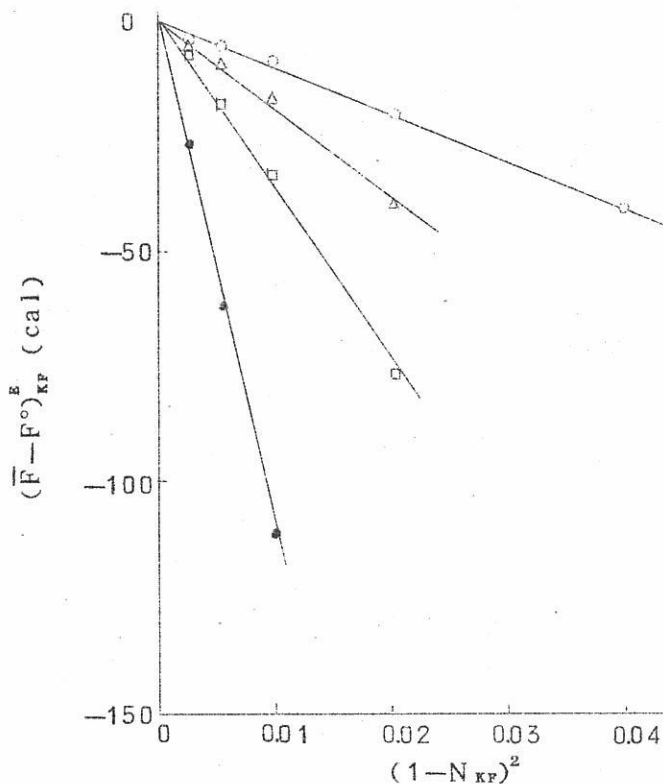


図4. 各溶液系におけるKFの過剰部分モル自由エネルギー

○: BaF_2 △: SrF_2 □: CaF_2 ●: MgF_2

4. 2 NaF 浴について

この系についてはCantor がその報告ですでに多くを論じているが、KF浴と比較する意味で簡単に述べる。

(1) 式にCantor の測定値および彼の用いた $L_M = 8,017$, $\Delta a = 6.09$, $\Delta b = -3.88 \times 10^{-5}$ を代入してNaF の活量係数およびNaF 系各溶液の α 関数を求めると BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 との溶液はKF浴の場合と同様ほぼ正則溶液であり, MgF_2 を含む溶液は特にモル分率0.15以上で正則溶液から大きくずれてくることがわかった。

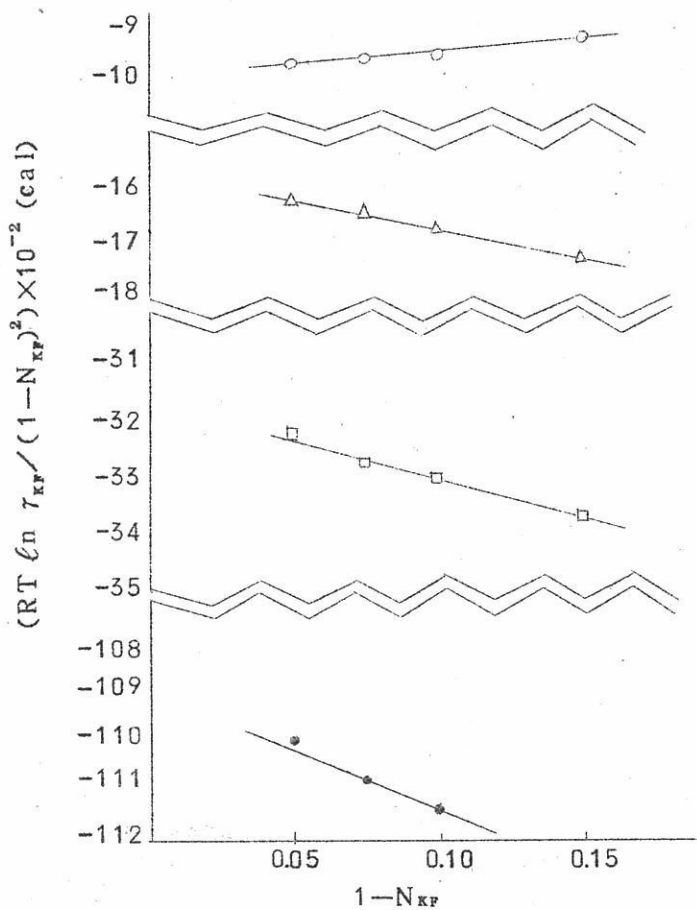
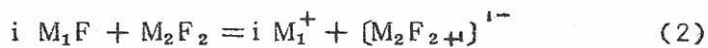


図5. KF浴におけるRTαと濃度との関係

○: BaF₂ △: SrF₂ □: CaF₂ ●: MgF₂

4. 3 イオン型について

筆者らが塩化物浴について行なった方法と同じ要領で、次の反応を仮定し、KF浴あるいはNaF浴中に確率的な意味でその存在が考えられる錯イオンの型を推定する。



ここでM₁ : アルカリ金属, M₂ : アルカリ土金属である。

凝固点附近の温度で理想性を仮定すると、この反応の結果生ずる凝固点の降下は

$$\Delta T = (RT_M^2 / \Delta H) \left[n_{M_2F_2} / \{ n_{M_1F} - (i-1)n_{M_2F_2} \} \right] \quad (3)$$

で示される。ここで n_{M_1F} は KF , NaF のモル数, $n_{M_2F_2}$ はアルカリ土金属フッ化物のモル数である。

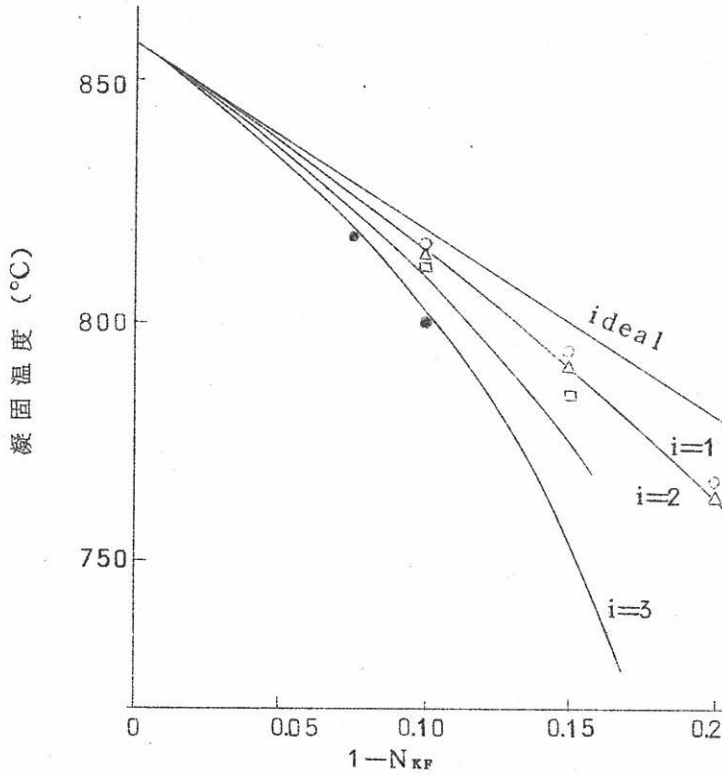


図6. 凝固点の計算値と実測値の比較 (KF浴)

○BaF₂ △SrF₂ □CaF₂ ○MgF₂

$i=1, 2, 3$ を代入して(3)式を計算した結果(実線)と実測値との比較が図6, 図7に示される。ただし図7のNaF系の実測値はCantorの結果を利用した。

KF浴, NaF浴ともにBa²⁺, Sr²⁺およびCa²⁺は溶液中で錯イオンを作る傾向は少ないと云える。強いて云えば $[M_2F_3]^-$ の型が考えられるが, その結合力は特にNaF浴中においては極めて微弱であろうと推定される。これはCl⁻に較べて電子雲の拡がりの小さいF⁻においては当然考えられることであるが,イオン半径が非常に小さいMg²⁺

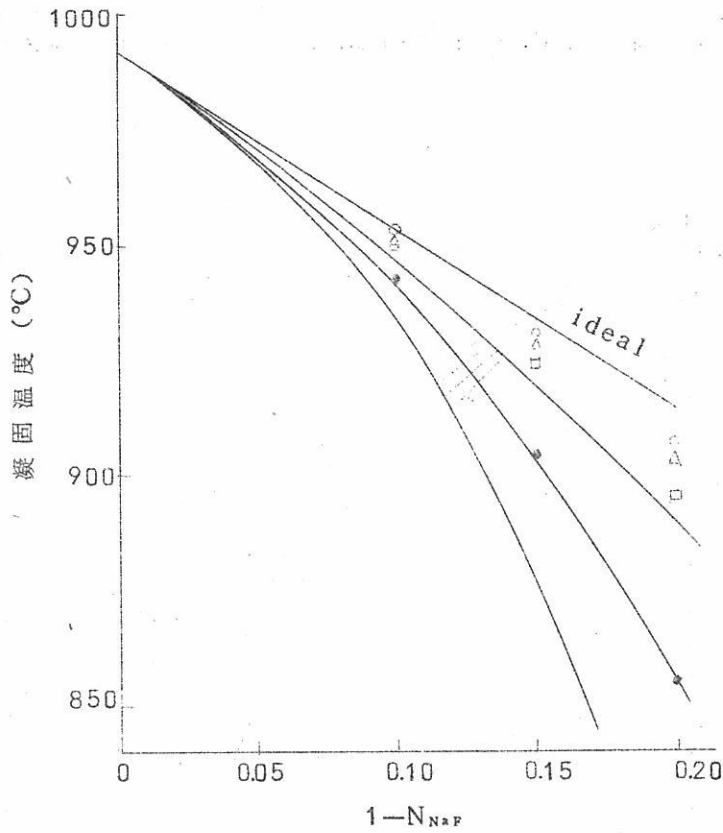


図7. 凝固点の計算値と実測値の比較 (Na F 浴)

○BaF₂ △SrF₂ □CaF₂ ◇MgF₂

になるとフッ化物浴でも錯イオン形成の傾向がはつきり現われてくる。すなわちNa F 浴中においては $[MgF_4]^{2-}$, KF 浴中ではさらに大きな錯イオン $[MgF_5]^{3-}$ の存在が考えられる。

5. 総括

フッ化物系溶融塩溶媒の基礎的性質を検討する目的でKF 浴にアルカリ土金属 2 価塩が混入した場合の凝固点降下を測定し、溶液論的に考察した。

1) BaF₂, SrF₂ それぞれ 0.2 モル分率, CaF₂ 0.15 モル分率, MgF₂ 0.1 モル分率の組成範囲でKF 浴の凝固点は Raoult-Van't Hoff 式から負のずれを生

じ、ずれの程度は BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 , MgF_2 の順に大きくなる。

2) 実験の組成範囲内で KF の活量係数はほぼ 1 に近い。また BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 を含む溶液は大略正則溶液と認め得る。しかし MgF_2 との溶液は正則溶液から大きくずれる傾向がある。

3) フッ化物浴中では Ba^{2+} , Sr^{2+} および Ca^{2+} は錯イオンを形成する傾向は少ない。しかし Mg^{2+} は NaF 浴中で $[MgF_4]^{2-}$, KF 浴中では $[MgF_6]^{3-}$ の形で存在する可能性がある。

文 献

- 1) 福島清太郎, 小山田了三, 萩原尚男: 電化 33 (1965), 430.
- 2) 萩原尚男, 小山田了三, 福島清太郎: 電化 33 (1965), 831.
- 3) S. Cantor: J. phys. Chem., 65 (1961), 2208.
- 4) E. M. Банашек, А. Г. Бергман: Изв. Сектора Физ.-Хим. анализа ИОНХ АН СССР. 20 (1950) 90.
- 5) В. Т. Бережная, Г. А. Бухалова: Ж. неорган. химии, 5 (1960), 925.
- 6) И. Э. Краузе, А. Г. Бергман: Докл. АН СССР. 35 (1942), 21.
- 7) R. C. DeVries, R. Roy: J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 2481.
- 8) C. E. Wicks, F. E. Block: Bureau of Mines Bulletin 605 (1963), 94.

アマルガム電解による金属ナトリウムの製造について

株式会社鉄興社

土 居 峰 夫
○三 浦 正 道
山 田 易 宏
太 田 宏 稔

目 次

1. 緒言
2. 6,000 A水平陽極回転式電解槽による試験
 - 2.1. 試験装置および試験方法
 - 2.2. 試験成績
 - 2.3. 考察
3. 18,000 A水平陽極回転式電解槽による試験
 - 3.1. 試験装置および試験方法
 - 3.2. 試験成績
 - 3.3. 考察
4. 結言

1. 緒言

金属ナトリウムはガソリン用アンチノック剤四エチル鉛の合成原料、金属チタン製造の場合の還元剤、有機合成工業における還元剤、触媒などの用途のほか、ソジウムメチレート CH_3ONa 、ソジウムハイドライド NaH として、各方面における用途も開拓されつつある状態で、今後大巾な需要の増加が期待される。金属ナトリウムの製造方法については、古くからいろいろの方法が検討されてきたが、現在工業的に採用されているのは、塩化ナトリウムを熔融電解するダウンス法と水酸化ナトリウムを熔融電解するカストナー法だけである。ほかに、鉛を陰極として塩化ナトリウムを熔融電解する方法などが、研究されつつあるようであるが、まだ工業化の段階にはないようである。

本報で述べるのは水銀法食塩水電解でえられるナトリウムアマルガムを電解する方法で

あり、これについては古くから安価な金属ナトリウムの製造方法として着目され、Du' Pont 社、I. G. 社において第2次大戦前、大戦中に試験が行なわれた。これらの試験成績からすれば、本法は電解温度、電解電圧とも他の方法よりひくく、コストが安くつくことは明白であるが、I. G. 社は1,000 A縦型陽極回転式電解槽による試験を行なつたのみで中止されたままであつた。京都大学吉沢、渡辺らは500 A縦型陽極回転式電解槽による試験を行なつたのであるが、わが国における金属ナトリウムの需要増加の見通しと、苛性ソーダを併産しない塩素の製造を考慮し、ダウンス法のように経済生産単位の高くない金属ナトリウムの製造法として本法は十分検討を行なう必要があるとの見地から、われわれは京都大学吉沢、渡辺らとともに電解槽の構造を再検討し、200 A水平陽極回転式電解槽を作成し、実験を行ない、縦型陽極回転式電解槽より、良好な成績をえた。¹⁾ この間において、電解浴についても検討の結果、I. G. 社で用いた水酸化ナトリウム (NaOH) —臭化ナトリウム (NaBr)—ヨウ化ナトリウム (NaI) 最低融点混合物 (融点約215°C) より、融点のひくい水酸化ナトリウム (NaOH) —シアン化ナトリウム (NaCN) —ヨウ化ナトリウム最低融点混合物 (融点195°C, NaOH 49 wt%, NaCN 16 wt%, NaI 35 wt%) を発見した。200 A電解槽による実験成績は既報¹⁾ のとおりであるが、ここでは6,000 A電解槽および18,000 A電解槽で行なつた試験の成績を報告する。

2. 6,000 A水平陽極回転式電解槽による試験

200 A電解槽による実験で、水平陽極回転式電解槽の大型化が可能であり、大型化によつて電解成績の向上も期待出来る見通しがえられたので、6,000 A電解槽を製作し、最適電解条件のほか、経時変化をともなる要素の検討、食塩水電解槽への影響などの検討を行なうこととした。

2.1. 試験装置および試験方法

電解槽の概略を図1に示す。材質はすべて軟鋼である。下部には水平陽極円板(1)をもち、この陽極円板の中心に中空の回転軸(2)があり、この中心(3)を通してアマルガムを供給した。アマルガムは陽極円板の中央から遠心力で陽極円板上を流れ、電解された後、電解槽の底盤(4)の一部に設けられたアマルガム排出管(5)から取出される。

1) 溶融塩 6 [2] 323~338 (1963)

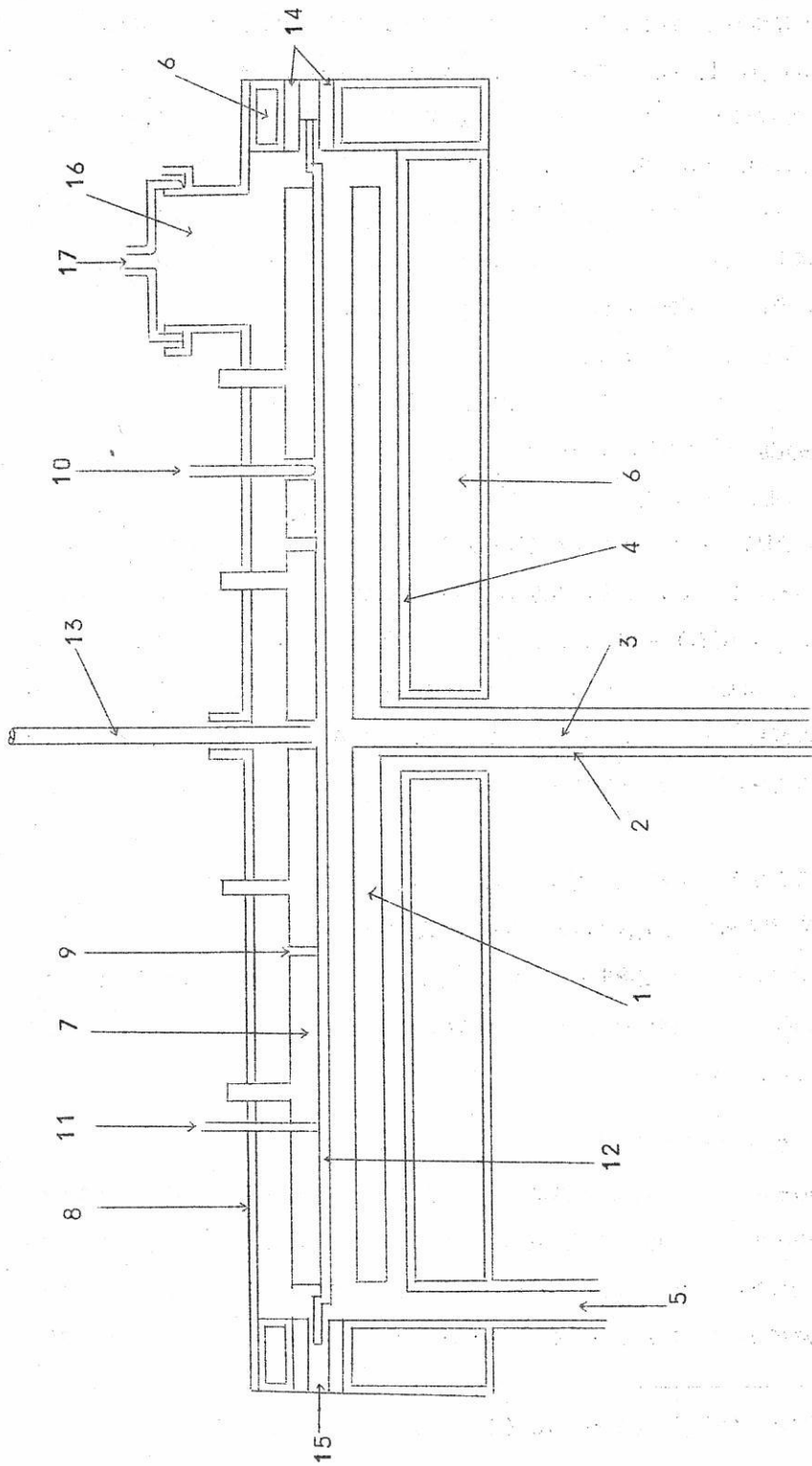


図 1 アマルガム電解槽

陽極円板の回転数は1~20 rpmに可変出来るようにした。電解槽の底部および、側面には外套(6)を設け、この内部に熱媒をいれて循環し、電解槽内の温度を保持した。陰極板(7)は陽極板に対向し電解槽の上蓋(8)に支持され、多数の穴(9)をあけて、析出ナトリウムをこれから浮上させることとし、またこの一つの孔には温度計(10)を挿入して電解温度を測定した。水素は陰極板を貫通した水素吹込管(11)を通して極間に吹込んだ。陰極面にはこれに密接して回転するかきとり羽根(12)をとりつけて、陰極面に析出したナトリウムをすみやかに集合浮上させることとし、かきとり羽根の回転軸(13)は上蓋中央にとりつけ、変速機に連結して0~30 rpmに回転数を調節出来るようにした。かきとり羽根の外縁部は電解槽の上部および下部の間に挿入された絶縁物(14)の上に設けられた鉄製リング(15)の上を滑動させることとし、羽根が彎曲したりして、陰極面からはなれ、析出ナトリウムの陰極面からの剝離が不可能となつたり、または陽極面と接触して短絡することを防止した。極間距離は上蓋と底盤の間にいれた絶縁物の厚みを調節した。電解浴は陰極上面を蔽う程度にいれ、浮上したナトリウムは槽内を窒素で置換した後ナトリウム採取口(16)から採取し、排出水素はナトリウム採取口の蓋に設けた排気管(17)から排気した。

試験のフローシートを図2に示す。本試験では12,000 A食塩水電解槽および、これに付設した解汞塔と連絡して、連続運転を行なつた。食塩水電解槽(1)より出た0.2~0.3 wt %のナトリウムアマルガムはセパレーター(2)によつて水分などを分離し、電流カッター(3)で電気回路を遮断した後、熱交換器(4)で取出アマルガムと熱交換し、

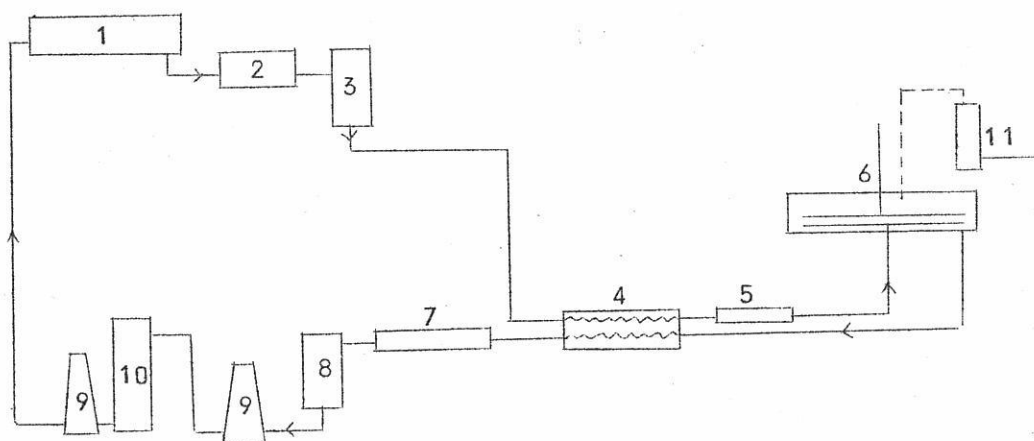


図 2 フローシート

ついで熱媒を循環するジャケットのついた予熱器 (5) で予熱してアマルガム電解槽 (6) に供給した取出アマルガムは熱交換器および、水冷式冷却器 (7) で冷却した後、電流カッター (8) を通し、水銀ポンプ (9) で解汞塔 (10) におくり解汞し、水銀として食塩水電解槽へもどした。水素は乾燥器 (11) で脱水した後、各水素吹込管より、極間浴中に吹込んだ。

電解槽およびアマルガム予熱器の加熱と温度保持は、別に設けた加熱炉で加熱した熱媒を循環して行なつた。

直流電源はゲルマニウム整流した 12,000 A 電流を用いることとし、アマルガム電解槽と鉄帯抵抗体を並列に結び回路中にいれ、鉄帯抵抗体の断入によつて、アマルガム電解槽の電流を調節した。全電気回路を図 3 に示す。

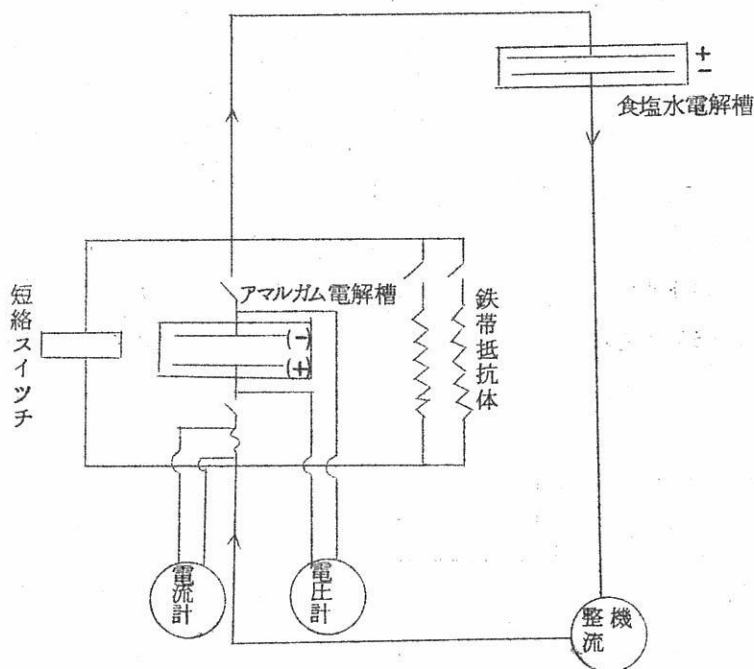


図 3 電気回路図

2.2. 試験成績

本試験は NaOH~NaCN~NaI 最低融点混合物を電解浴に用い、陽極、かきとり羽根の回転数、水素吹込量その他の各種条件を装置として可能な全範囲に渡つて変化させ

て実験した。表1の成績は陽極10~15 rpm, かきとり羽根5~10 rpm, 水素は電解浴1kg当り6~12 l/Hrに於て2ヶ月間の連続運転を行つた時の成績である。

表 1

		1	2	3	4	5	6
電 流	A	5,000	5,500	6,000	6,000	6,000	7,000
陽 極 電 流 密 度	A/dm ²	32.4	35.7	39.0	39.0	39.0	45.5
アマルガム供給濃度	wt%	0.190	0.242	0.241	0.259	0.236	0.253
アマルガム取出濃度	wt%	0.138	0.158	0.121	0.131	0.118	0.104
電 解 温 度	°C	220~230	220~230	220~230	220~230	220~230	225~235
槽 電 圧	V	2.25	2.35	2.49	2.54	2.61	2.78
電 流 効 率	%	94.6	95.1	94.8	93.2	91.7	93.0
ナトリウムの水銀含有率	wt%	0.85	0.93	0.41	1.62	1.70	1.81

また運転期間前後の電解浴組成は表2に示した通りであつて、運転中は特に浴組成の調整は行なわなかつた。

表 2 電 解 浴 組 成 変 化 (wt%)

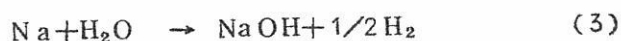
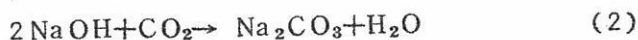
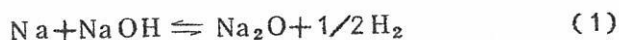
成 分	電 解 前	電 解 後
NaOH	44.15	47.85
NaCN	15.13	14.36
NaI	35.52	33.46
Na ₂ CO ₃	3.71	3.72

2.3. 考察

2.3.1. 電圧

電解時において槽電圧に影響する主要素には、極間距離、電解浴比伝導度、電流密度、アマルガム濃度などが考えられ、電解浴比伝導度は電解温度、電解浴組成に左右される。電解浴組成についてみると、本電解槽においては、水素吹込流速を電解浴1kgあたり6~12 l/Hrに保持した場合、水素の浴中への拡散、極間電解浴の流動、析出ナトリウムの

浮上が良好に行なわれたため(1)式の反応による酸化ナトリウムの蓄積が防止され、浮上ナトリウム採取時空気中から混入する炭酸ガスによる炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの増加もたいしたことがなく、2ヶ月程度の運転では、電解浴の比伝導度に影響するに至らなかった。



200A電解槽では、極間フランジ絶縁部分に浮上ナトリウムが沈着して短絡がおこるため、浮上ナトリウムが極間フランジ部分にこまないよう隔板を設けていたが、今回は隔板をとりつけないで行ない短絡現象がおこらなかったことは電解槽のスケールアップにより、電解浴の流動が良好であつたためと考えられる。

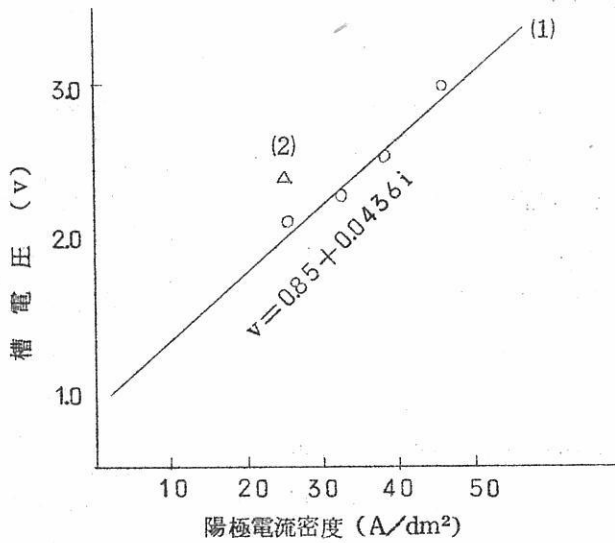
6,000A通電時における電解温度と成績は表3のとおりであつて、電圧は温度の上昇とともに電解浴の比伝導度が増加するために低下するが、ナトリウムの水銀含有率は増加し、電流効率もさがる傾向があつた。これは温度の上昇とともに析出ナトリウムの活性度と、電解浴中の水銀の揮発拡散が増大したためである。

表 3 電 解 温 度 と 成 績

電 解 温 度 (°C)	電 圧 (V)	ナトリウムの 水銀含有率 (wt %)	電 流 効 率 (%)
225	2.52	1.01	93.3
230	2.49	0.41	94.8
235	2.42	1.21	92.4
240	2.35	1.89	91.5

ナトリウムアマルガム濃度は高いほど、電解電圧の低いことが考えられるが、陽極回転を10~15rpmで行なう場合には、取出ナトリウムアマルガム濃度は0.1wt%以下にならぬ限り、この影響はみられなかつた。

なお、電流密度と電圧の関係は図4に示したとおりであつて、200A電解実験成績から推定したより、低い値を示した。これは極間の電解浴の流動がよく、Na₂Oなどの蓄積がみられなかつたためと考えられる。



- (1) 6000 A電解槽による試験
 (2) 200 A電解槽による試験

図 4 電 流 密 度 と 電 圧

2.3.2. 電流効率とナトリウムの水銀含有率

電流効率のよい場合にはナトリウムの水銀含有率も小さくなり、この時には電圧もひくくなる傾向があつた。これは電解温度が220~230°Cの適度に保持され、析出ナトリウムの集合浮上が円滑に行なわれ、極間電解浴中に Na_2O 、 Na_2CO_3 などが蓄積されない場合に当然期待される結果である。したがつて、電流効率とナトリウムの水銀含有率に影響をおよぼす要素は電圧の場合と同様に考えてよいが、陽極回転、かきとり羽根回転、水素吹込などについてみると、前記の定常運転における各範囲をこえると電圧の上昇、電流効率の低下、ナトリウム水銀含有率の増大などがおこる。かきとり羽根回転がおそい場合は析出ナトリウムの浮上がわるく式(1)の反応によつて Na_2O が増加し、浴粘度が大きくなつて析出ナトリウムの浮上が妨害されるという悪循環がおき、回転のはやい場合には、析出したナトリウムの浴中への再分散がおこるためナトリウムの活性度が増加し、 Na_2O の生成が促進され、おそい場合と同様の悪循環が起る。水素吹込流速についてもおそい場合は式(1)における Na_2O の生成防止反応が阻害され、速すぎる場合は析出ナトリウムの分散または、陰極面の陰蔽などがおきる。陽極回転はナトリウムアマルガムの陽極面における流れをきめるもので、回転のはやすぎ、おそすぎに限界がある。これらによつて、前

記のような適正条件が説明できる。

2.3.3. その他

本試験における前後の電解浴組成は、表2に示したとおりであつて、電解浴はこの程度の組成変化では220~230°Cにおける運転に支障のないことがわかつた。NaOH—NaCN—NaI 3成分系混合物の融点から判断するならば、さらに長期間の継続運転が可能である。なお、今回の試験は12,000A食塩水電解槽と、アマルガム電解槽を連結して行ない、定常運転中数回両電解槽の止電を行なつたが、両電解状況は良好に継続された。

3. 18,000A水平陽極回転式電解槽による試験

6,000A電解槽による長期間の運転で、縦型陽極回転の場合の2倍以上の電流密度において良好な成績がえられたので、18,000A電解槽による工業化試験を行なうこととした。本工業化試験では、電解槽その他の装置構造諸元および、電解条件の検討を行なつた。

3.1. 試験装置および試験方法

電解槽の概略を図5に示す。材質は6,000A電解槽と同様にすべて軟鋼である。陽極円板(1)の中心には中空の回転軸(2)があり、これからアマルガムを供給する。アマルガムは円板の中心から遠心力により均等に円板上をひろがつて流れ底盤(3)の一部に設けたアマルガム排出管(4)から取出された。陽極円板の回転は回転軸にとりつけた歯車をかいして変速機につなぎ回転速度を0~20rpmの間で変更できるようにした。電槽下部には底盤をへだてて熱媒を循環するジャケット(5)を設け、電解槽内の発熱に応じ、別に設けた加熱炉で加熱又は冷却器で冷却した熱媒を循環して、電解温度を保持した。陰極(6)は析出ナトリウムの浮上を容易にするために、多数の小穴をあけた。上蓋(7)は析出ナトリウムの浮上集合を容易にするため変型円錐型とし、周辺フランジ部分(8)は底盤との間に絶縁物をはさんで絶縁した。陰極面に析出するナトリウムのかきよせと、極間電解浴中への水素の吹込はかきとり羽根(9)によつた。*かきとり羽根は上蓋の中心にあるグランド部分を通した軸(10)にとりつけられ、陰極周辺にとりつけた支持輪によつて羽根のたわみによるたれさがりを防止した。かきとり羽根の回転軸と羽根は中空と

* 特許出願中

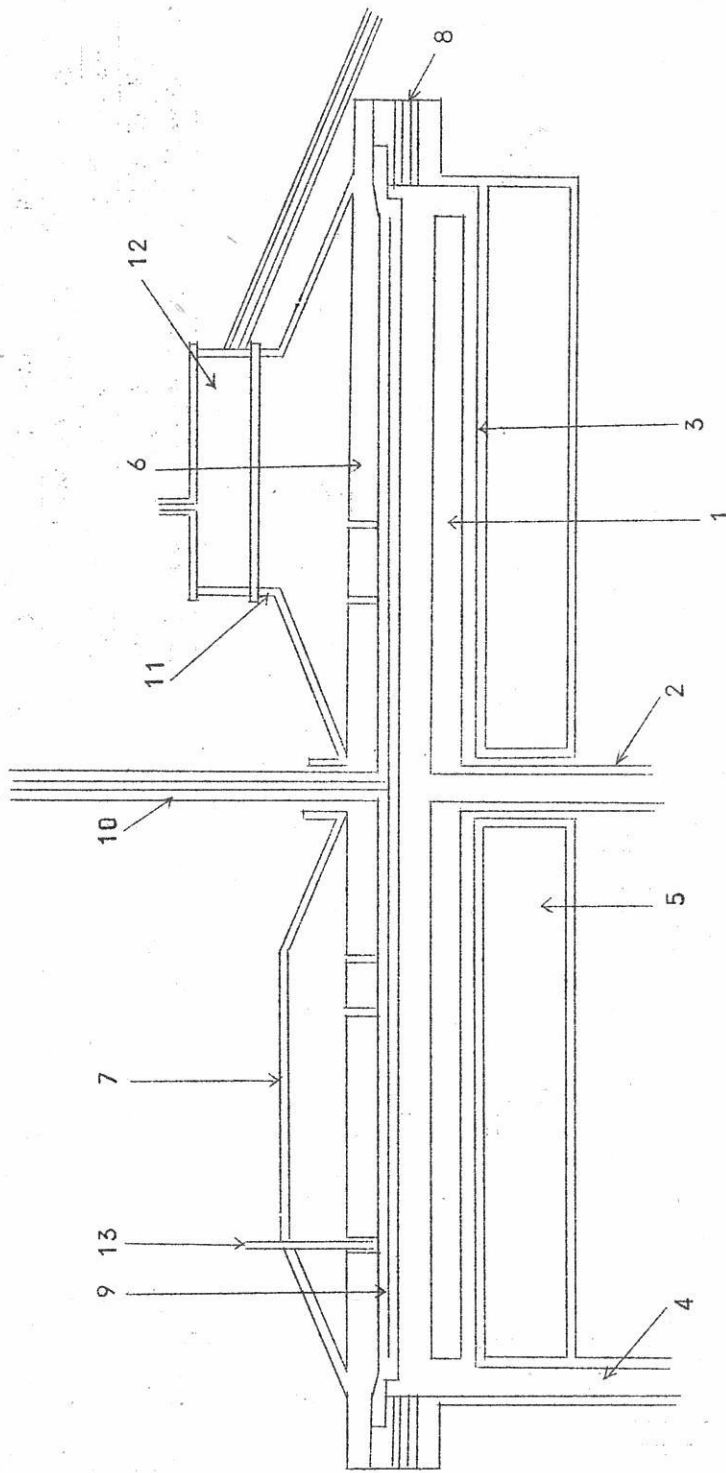
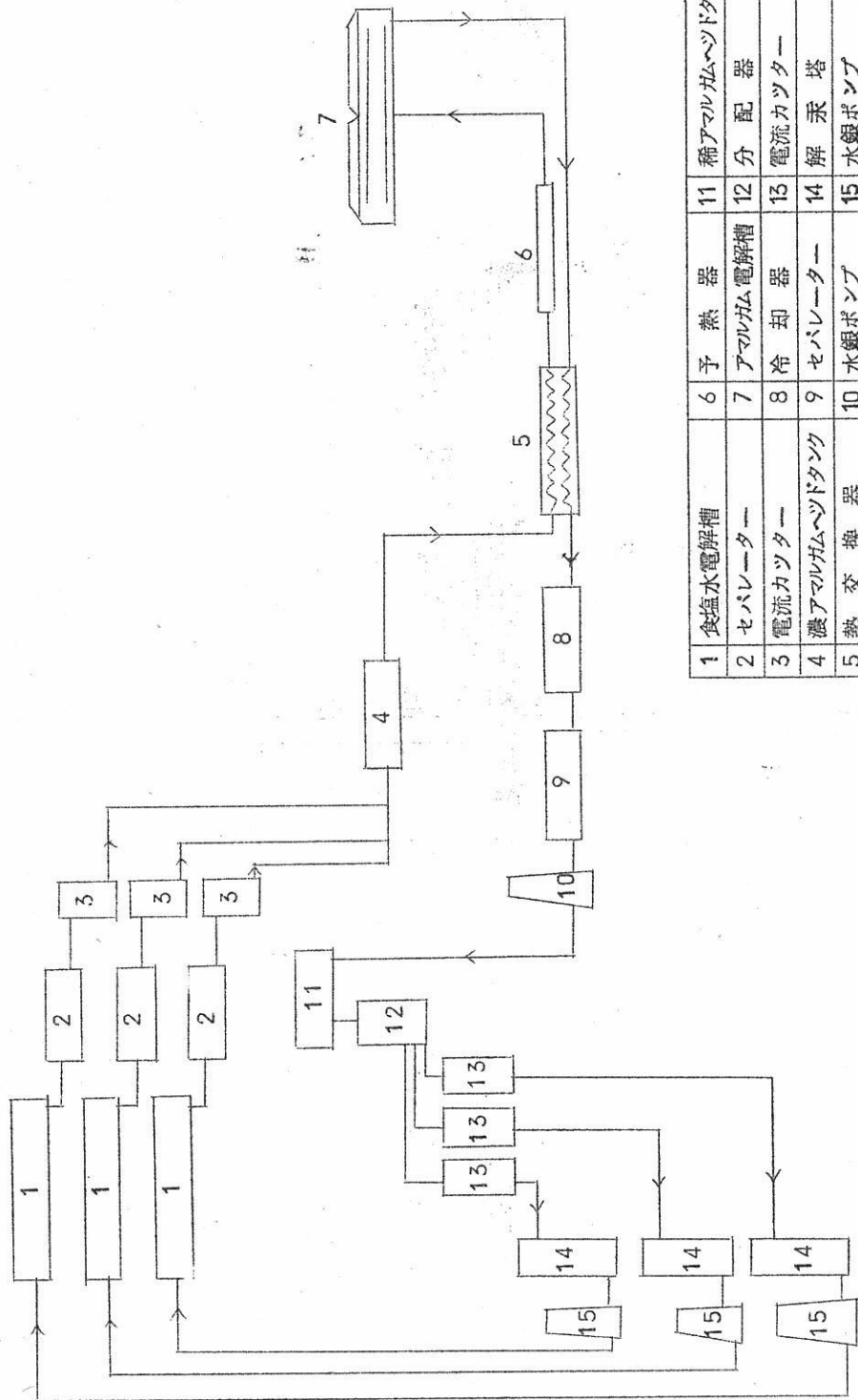


図 5 アマルガム電解槽



1	食塩水電解槽	6	予熱器	11	稀アマルガムヘッドタンク
2	セパレーター	7	アマルガム電解槽	12	分配器
3	電流カッター	8	冷却器	13	電流カッター
4	濃アマルガムヘッドタンク	9	セパレーター	14	解汞塔
5	蒸交換器	10	水銀ポンプ	15	水銀ポンプ

図 6 フローシート

し、羽根には多数の小穴をあけて、乾燥した水素はこれから吹込むようにした。上蓋の一部にはナトリウム採取口(11)を設け、これに自動汲出装置(12)をとりつけて、浮上ナトリウムを汲出せるようにした。電解温度は陰極のナトリウム浮上穴の一つに温度計(13)をとりつけて測定した。

試験のフローシートは図6に示したとおり、おおむね6,000 A電解槽と同様であるが、12,000 A食塩水電解槽3槽のナトリウムアマルガムをまとめて、アマルガム電解槽に供給し、取出アマルガムは3等分して解汞した後、各食塩水電解槽にもどした。なお、今回は水素は一部回収循環した。

3.2. 試験成績

本試験は約2ヶ月の長期間連続運転を行なった。陽極回転4~7 rpm, かきとり羽根回転2~5 rpm, 水素吹込は電解液1kgあたり2~5 l/時で経続的運転を行なった成績は表4に示した。

表 4

		1	2	3	4	5
電 流	A	12,000	14,000	16,000	18,000	18,000
陽 極 電 流 密 度	A/dm ²	2.66	3.10	3.54	3.98	3.98
アマルガム供給濃度	wt%	0.261	0.353	0.360	0.345	0.356
アマルガム取出濃度	wt%	0.122	0.194	0.152	0.114	0.120
電 解 温 度	°C	220~230	220~230	220~230	220~230	220~230
槽 電 圧	V	2.25	2.44	2.71	2.87	2.96
電 流 効 率	%	93.5	93.7	94.2	92.7	93.4
ナトリウムの水銀含有率	wt%	0.97	1.14	0.92	1.23	1.52

3.3. 考察

本試験において、12,000~18,000 A (電流密度2.66~3.98 A/dm²) 通電した場合の電解最適条件は

電解温度	220~230°C
陽極回転数	4 ~ 7 rpm
かきとり羽根回転数	2 ~ 5 rpm

水素吹込流速（電解浴 1Kgあたり） 2~5 ℓ/Hr

取出アマルガム濃度 0.1 wt %以上

である。電圧は 6,000 A 電解試験成績から算出した電解浴の比伝導度を用いて推定したものとほとんど一致し、電流効率は 92~95%、ナトリウムの水銀含有率は 0.8~1.6% wt %で、電流密度はもつと大きくできると考えられる成績がえられた。これらの最適条件をみとさない場合には、6,000 A 電解試験の考察に述べたと同様、電解状況がわるくなり、電圧の上昇、電流効率の低下、ナトリウムの水銀含有率の増加などの現象がみられた。

今回は水素吹込をかきとり羽根を利用したため、電解浴中への水素の吹込分散が円滑となり、吹込水素流速は 6,000 A 電解試験からの推定値より少量で足りることが判明した。また水素の循環使用と、ナトリウムの自動採取を行なうことの出来たことは大きな成果であつた。電解浴の試験前後の組成は表 5 に示したが、電解槽のスケールアップと水素の循環使用などによつて、電解浴組成変化による電解状況の悪化は大きな問題とならないことが明らかとなつた。高温におけるアマルガム取扱などから危惧された環境衛生の点については各セパレーター類はシールし、ナトリウム採取の自動化を行なうことなどで、空気中の水銀含有率も 0.1 mg/m^3 の恕限度をこえることはなかつた。装置構造材質については、腐蝕などの現象はきわめて少なかつた。

表 5 電 解 浴 組 成 変 化 (wt%)

成 分	電 解 前	電 解 後
NaOH	46.16	48.75
NaCN	15.64	14.80
NaI	33.64	32.16
Na ₂ CO ₃	3.49	4.23

4. 結言

われわれは、水平陽極回転式電解槽によるナトリウムアマルガム電解試験を 200 A、6,000 A、18,000 A で検討を行なつた。18,000 A 電解試験は、食塩水電解槽よりのナトリウムアマルガムの集合分配も含めて行なつたのであるが、前記のとおり、他で行なつた時の 2 倍以上の電流密度で、良好な成績を得ることが出来た。本法は水銀を要す

ること、電解槽に回転部分を持つことなどの欠点も考えられるが、現在行なわれている他のナトリウム製造方法と比較して、消費電力量の少いことのほか、電解温度が低いため装置材質についての問題が少ないことなどの点で極めて有利である。

ナトリウムアマルガムの電解で得られるナトリウムは、多少の水銀含有をまぬがれないので、これから水銀を除去精製する必要があるが、現在までの成績では水銀含有率 1 ppm 以下の精製ナトリウムを得ている。

18,000 A 電解槽による電解試験は昭和 38 年度の通産省鉍工業技術研究補助金の交付をうけて行なつたものであり、試験遂行にあつては、京都大学吉沢四郎教授、渡辺信淳助教授から有益な御示唆を賜りましたので、両先生ならびに関係各位に厚く御礼申しあげます。

また、本発表をこころよく御承認下された当社佐野隆一会長、前島憲平社長、福田昌雄常務取締役等に深謝する次第であります。

溶 融 塩 電 気 素 子

東京大学工学部 向 坊 隆
朝 倉 祝 治

1. 緒 言

近頃、液体電気素子をエレクトロニクスの分野にとり入れようとする試みが、特にアメリカを中心に盛んに行なわれている。半導体素子やすぐれた電子管の現われる以前には、電解整流器をはじめ、多くの液体素子が用いられていた。しかし、物質変化 → エネルギー、というきわめて有利な変換を行う電池をのぞいては、液体の不安定性ゆえに、液体を含む素子は電気工学者から敬遠されていた。しかしエレクトロニクスの発展にともない、固体、気体の素子では、なしえない種々の働きを液体素子に求めるようになった。そこで、エレクトロニクスに対応して、イオンの挙動を利用した素子に対してはイオニクス、電極界面の性質を利用した素子に対してはエレクトロデーキスなどという名前がつけられている。又生体現象が多く電気化学的な要素を含んでいるので、液体を用いた生体現象に類似した素子が作れる可能性もあり、この方面の研究もバイオニクスとよばれて、進められている。さて従来の電気素子は、常温においてはすぐれた作動をするが、200~300°C 以上では、殆んど電気素子は働かなくなる。これからのべる液体電気素子は、溶液中又は電極での、電気化学的性質をたくみに利用したものであるから、常温で行える殆んど働きは、熔融塩などを溶媒にした高温度の系へ拡張できると思われる。従つて高温下で働く電気素子としては、熔融塩を用いた液体素子がきわめて有用になると考えられる。そこで、ここではまず今までに知られている液体素子の概要をのべ、次で筆者らが熔融塩を用いて行つた実験のいくつかを紹介し、最後に今後の熔融塩電気素子の可能性について論じたいと思う。

2. 液体電気素子の概要¹⁾

2.1. エレクトロニクスと電気化学現象の類似性

溶液中のイオンの伝導機構（イオニクス）が半導体の電子と陽孔の伝導機構に似ていた

り、²⁾ ³⁾ 電極界面での反応 (エレクトロデイクス) が真空中への電子放射に似ていたりする⁴⁾ ことは、新しい液体電気素子を生み出す一つの指導原理になっている。例えば、電解質の電気伝導度と半導体のそれとは、いずれも正、負の荷電体の伝導度の和として書けることはよく知られている。しかし、多くのイオンは溶液中をストークスの的に泳動して行くので半導体の伝導機構とことなるが、 H^+ 、 OH^- の行方陽子転移の伝導機構は半導体の場合によく似ている。更に水分子からプロトンがぬけ出したからが水酸イオンであると考れば、プロトンを電子に、水酸イオンを正孔に対応させることが妥当であるといえる。電子が正孔にとらわれること (束縛電子) は、 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ の中和反応に相当しよう。通常の酸、アルカリでは、 H^+ 、 OH^- のみがキャリアになることはないので n 型、p 型半導体に相当するものはないが、アニオンが極めて大きい高分子酸 (例えばポリビニルトルエンスルホン酸) や、その逆の高分子塩基 (ポリビニルトリメチルベンジルアンモニウム) 又は H 型の陽イオン交換膜や、OH 型の陰イオン交換膜は、各々 H^+ 、 OH^- が実効的なキャリアとなるので、それぞれ、n 型、P 型半導体に相当する電解質といえよう。金属面からの電子放射と金属電極の溶出の間には次のような類似がある。

電子放射: 金属 \rightleftharpoons 真空中の電子 + 金属中の正電荷

電極反応: 金属 \rightleftharpoons 溶液中の金属イオン + 金属中の電子

電圧電流曲線にも両者の平行性は現われる。

電子放射 (リチャードソンの式)

$$i_{\text{electron}} = K e n T^2 \exp(-\phi/kT) \dots\dots\dots (1)$$

電極反応速度

$$i_{\text{electrode}} = K e d T \exp\{- (E - f(V))/kT\} \dots (2)$$

但し、 ϕ : 仕事函数、E: 活性化エネルギー、V: 界面電位差

現在研究されている液体電気素子のすべてが、この対応に基づいているわけではないが、多くの場合この種の対応を見い出すことができ、エレクトロニクスと電気化学現象を結びつける、かけ橋となる考え方であろう。

2.2. ソリオン

ソリオン (Solion) は Solution と Ion の縮合語で「溶液中を動きまわるイオン」という意味を持つており、液体電気素子の代表的なものである。ソリオンの芽ばえは第二次大戦前に、Shell Oil Co. で地中の圧力などを測るために、電極での濃度分

極の性質を利用しようとした研究にみられる。次でN. O. L. で $I_3^- - I^-$ の Redox 系を用いた素子の開発が大戦中に行なわれた。1956年ころからこれらの研究は民間へ移され、Texas 大学, Texas Research Corp. (TRACOR), Union Carbide Corp. G. E. など開発が進められている。これからのべるように、ソリオンは外部から与えられる信号でイオンの挙動が変化し、それを電気信号としてとり出すという点では一般のエレクトロニクス素子とよく似ている。しかしイオンは電子にくらべて 10^5 倍 (I_3^- の場合 233000 倍) の質量をもつので易動度も $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 倍になり、速い信号には追従できなくなる。所で液体電子素子全体をさして、ソリオンとよばれることもあるが正しくは次の4種類の素子のことである。第1は Redox 電極反応の拡散過程の性質をたくみに利用したダイオード、テトロードなどで、第2は界面動電現象を利用して、電気信号を流れや圧力に変る素子、第3は流れによつてイオンの輸送過程が変る性質を利用して、力学量の信号を電気信号に変える素子、第4は以上の素子を組合せて作った結合素子である。

2.2.1. 微小電極ダイオード⁵⁾

ソリオンダイオードの代表的な例は、図1に示すようなものである。カプセルの中には支持塩と Redox 系を含む水溶液が入っている。電極は大きい面積の白金網極 (A 極) とガラスに封じこまれて、先端のみがわずかに露出している白金微小極 (B 極) とからなっている。このダイオードは、電極反応に関与する酸化型、還元型イオンの拡散過程を利用するので電極反応はなるべく可逆であることが望ましい。Redox 系としては $Ce^{3+} - Ce^{4+}$, $Fe^{3+} - Fe^{2+}$, $Fe(CN)_6^{4-} - Fe(CN)_6^{3-}$, $I_3^- - I^-$ などの系が試みられたが、 $I_3^- - I^-$ が、最もよいことがわかった。支持塩としては KI が用いられ、これに必要な量の I_2 を加えれば、 $I_3^- - I^-$ の Redox 系ができる。実際

TYPICAL SOLION DIODE CONSTRUCTION

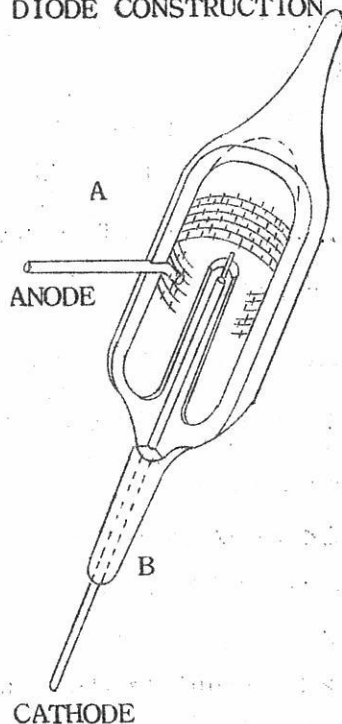
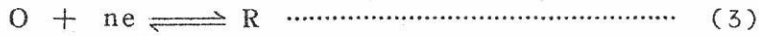


図 1. ソリオンダイオード

にはKIは1M程度、 I_2 は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ M程度がよい。まずこの素子が定電流作用、整流作用を持つていることを示そう。B極にくらべてA極は著しく大きいと考え、A極は無分極電極として働くと考え、B極のみの分極に注目する。B極の反応は可逆であり、液抵抗は無視できるとして取扱う。又、Redox反応は簡単のために



と考えることにする。今A極を基準にしてB極に加わる電圧をVとし、その時に流れる定常電流を $i_{1,t}$ とする。O, R, の沖合濃度を C_0^O, C_0^R , B極上での濃度を $C_0(O), C_R(O)$ で表わす。Dを拡散定数, AをB極の面積, δ を拡散層の厚さとすれば, (4)

(5)式が成り立つ。

$$\begin{aligned} i_{1,t} &= nFAD_0\delta^{-1}\{C_0(O) - C_0^O\} \\ &= nFAD_R\delta^{-1}\{C_R^O - C_R(O)\} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$V = V_0 \ln C_R^O C_0(O) / C_0^O C_R(O) \dots\dots\dots (5)$$

$$V_0 = RT/nF$$

上の二式から, $C_0(O), C_R(O)$ を消去して, $i_{1,t}$ とVの関係を求めると(6)が得られる。

$$i_{1,t} = nFAD_0C_0^O\delta^{-1}\phi(V) \dots\dots\dots (6)$$

ここで, $\phi(V) = \{ \exp(V/V_0) - 1 \} / \{ 1 + \theta \exp(V/V_0) \}$

$$\theta = D_0C_0^O / D_R C_R^O$$

さて, $D_R \sim D_0, C_0^O \ll C_R^O$ とすれば,

$$i_{1,t} = i_{1,0} \{ \exp(V/V_0) - 1 \} \dots\dots\dots (7)$$

但し $i_{1,0} = nFAD_0C_0^O\delta^{-1}$

であるから, 典型的な整流作用を表わす式が得られる。Vが負の方向に加われれば, $i_{1,t}$ は急速に $-i_{1,0}$ に近ずき一定となるので定電流素子の機能があらわれる。定電流値の電圧に対する勾配は1M Ω 程度である。ダイオードの特性例を図2に示す。実効的な整流比は500:1程度であるという。さて次に過渡状態を調べて定常状態に致る時間($t_{1,t}$)を求めてみよう。対流が現われない短かい時間範囲では, 半無限の線型拡散を考えてよい

から (8) (9) を適当な条件でとけばよい。

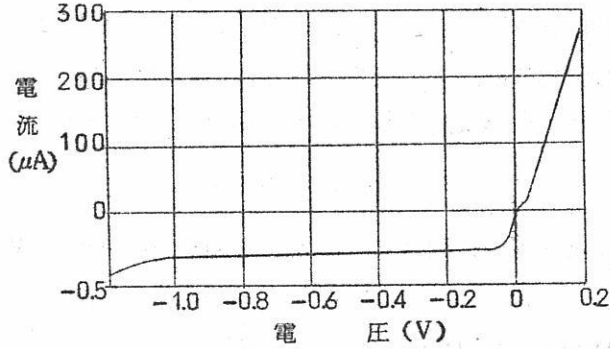


図 2 ソリオンダイオードの特性

$$\partial C_\nu(x, t) / \partial t = D_\nu \partial^2 C_\nu(x, t) / \partial x^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$C_\nu(\infty, t) = C_\nu(x, 0) = C_\nu^0 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 ν はOとRを表わす。

ステップ電圧Vを加えた時の応答電流は

$$i_1 = nFA\sqrt{D_0} C_0^0 \phi'(V) / \sqrt{\pi} \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (10)$$

但し、 $\phi'(V)$ は $\phi(V)$ の θ を $\theta' = C_0^0 \sqrt{D_0} / C_R^0 \sqrt{D_R}$ でおきかえた函数である。一般に $D_R \sim D_0$ であるから、 $\theta' \sim \theta$ 、従つて $\phi'(V) \sim \phi(V)$ である。よつて i_1 は近似的に(11)のように書ける。

$$i_1 \cong (\delta / \sqrt{\pi D_0}) (1 / \sqrt{t}) i_{1,\dots} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$i_1 \sim i_{1,\dots}$ になる時間を対流が作用し始めて、定常状態に移る時間($t_{1,\dots}$)と考えれば、 $t_{1,\dots} = \delta^2 \pi^{-1} D_0^{-1}$ となる。 $D_0 = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $\delta = 10^{-2} \text{ cm}$ として試算すれば、 $t_{1,\dots}$ は3秒程度となる。従つて定常状態下で現われる整流作用や、定電流作用は数分の1サイクル以上では現われなくなる。次にステップ電圧の代わりに負の方向に

$$V = kt \quad \dots\dots\dots (12)$$

の電圧を加えると、 $V \sim V_0$ の時、 $i_p \propto \sqrt{k}$ のピーク電流が現われ、短絡効果を示す。従つてクリツパーとして用いることもできる。

2.2.2. 近接平行板極ダイオード

図3のようにダイオードの二つの電極を充分接近させ、その距離Lを拡散層の厚さ δ よ

りも小さくすると、電極反応生成物が互に作用をおよぼし合つて、二つの電極はもはや独立には働らなくなる。このような状態での電極反応は Letaw, Bardeen, によつて、トランジスタのエミッタとコレクタに対応付けて研究された⁷⁾ 図3のように一对の電極板でできている電解室は、マイクロセルとよばれる。 $L \ll \delta$ では、対流状態で変化する δ が入つてこないで、マイクロセルの傾きや

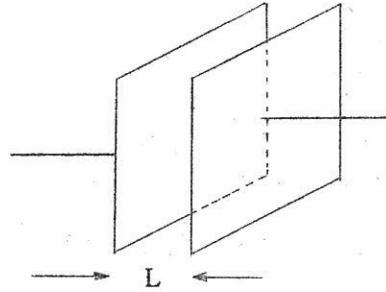


図 3 マイクロセル

振動によつて拡散の過程が乱されないという大きな特徴を持っている。これからのべるように、このダイオードを流れる電流はマイクロセル内の反応イオンの平均濃度 (C_0^0) に正確に比例する、きわめて安定な定電

流であるので、後述するテトロードでは、セル内の C_0^0 を測るのに用いられる。又無極性の定電流ダイオードとしても安定に働くであろう。さて、2.2.1 で用いられた Redox 系を含む溶液がマイクロセル内に満されているとして定常状態下の電圧—電流曲線を導いてみよう⁸⁾。定常状態であるから、 $\partial C_\nu / \partial t = 0$ 、従つて $\partial^2 C_\nu / \partial x^2 = 0$ で、濃度は

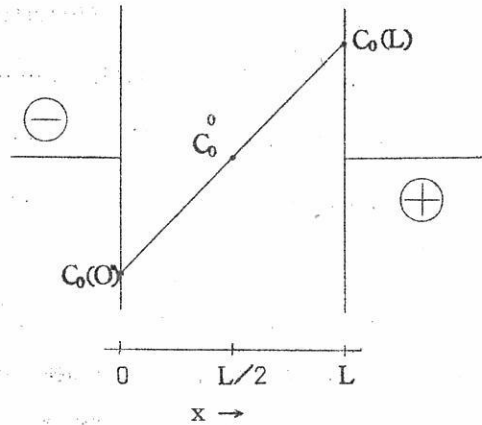


図 4 マイクロセルの濃度分布

x の一次函数である。図4の記号に従つて (13) で濃度分布を表わせる。

$$C_\nu(O) + (\Delta C_\nu / L) x = C_\nu(x) \quad \dots\dots\dots (13)$$

但し $\Delta C_\nu = C_\nu(L) - C_\nu(O)$, $\nu = O, R$,

(3)の反応が起つているとすれば電極面上での物質保存の関係から

$$\Delta C_R + \Delta C_O = 0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

両極では、同種の互に逆向きの反応が起つているわけであるから、セル内の O, R, の量は不変で各々の平均濃度は、電解前の濃度 C_0^0 , C_R^0 に保たれる。

$$1/2\{C_V(O) + C_V(L)\} = C_V^0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$C_V(x) > 0$ であることから、 ΔC_V は次の範囲内にある。

$$|\Delta C_V| < 2C_V^0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

従つて、 $C_0^0 \ll C_R^0$ であれば

$$|\Delta C_R/C_R^0| = |\Delta C_0/C_R^0| < 2C_0^0/C_R^0 \ll 1$$

となり、(17)に示すように $C_R(O)$ と $C_R(L)$ の相対的变化はごく小さい。

$$C_R(L)/C_R(O) = (C_R^0 + 1/2\Delta C_R)/(C_R^0 - 1/2\Delta C_R) \approx 1 \quad \dots\dots (17)$$

従つてセルの電圧は実質的には $C_0(O)$ と $C_R(O)$ で定まつてしまう。

$$V = V_0 \ell n \frac{C_0(L) C_R(O)}{C_R(L) C_0(O)} \approx V_0 \ell n \frac{C_0(L)}{C_0(O)} \quad \dots\dots\dots (18)$$

さて、 C_0 は(19)(20)を満していなければならない。

$$i_{2,\dots} = n F A D_0 \Delta C_0 / L \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$2C_0^0 = C_0(O) + C_0(L) \quad \dots\dots\dots (20)$$

(18), (19), (20) から $C_0(L)$, $C_0(O)$ を消去すれば $i_{2,\dots}$ と V との関係が求まる。

$$i_{2,\dots} = 2 n F A D_0 C_0^0 L^{-1} \tanh(V/2V_0) \quad \dots\dots\dots (21)$$

この式から、 $i_{2,\dots}$ は V の増加にともない急速に定電流となり、その値は C_0^0 に比例していることがわかる。前節と同じようにして定常状態に致る時間($t_{2,\dots}$)を求めてみると、 $L^2/4\pi D_0$ 秒で、 $t_{1,\dots}$ に於て $\delta = L/2$ とおいた場合に相当する。しかし δ は対流状態などから必然的に定まつてしまう量であるが、 L は人為的に変えられる量なので、 L を小さくして $t_{2,\dots}$ を小さくし、応答周波数を大きくすることができる。

2.2.3. 積分ダイオード

図5に示すような構造のダイオードである。B室には濃い I_3^- を含む溶液が入っており、A室にはごく薄い溶液が入っている。従つて始めは端子間には大きな濃淡電位差が現われているが、通電にともないA室の I_3^- の濃度は増加して、端子電圧は減少する。端子電圧の変化から通過電気量($\int idt$)を求めることができる。又直接A室の色度の変化を色度表と比較して、10%程の誤差で積分量を検出できるという。

2.2.4 ソリオンテ
トロード

4極構造の素子で本質的に積分機能をもっているために、ソリオン積分器ともよばれる。図6に構造と記号を示す。I-C, R-C, I-S, という三種類のダイオードの組合せでできている。I極は面積を大きくして、分極が起りにくくなっている。S極はリザーバ

ーから流れてくる I_3^- を還元して I^- とし同量の I_3^- をI極に生成させ、見かけ上 I_3^- のシールドの役割をはたしている。R-Cの間は前にのべたマイクロセルを形成していて、I-C間に流れた電流でC極に生成した I_3^- がセル内の濃度を变化させ、その濃度を(21)に従って電流として検出すればI-C間の通電量を測ることができる。積分器として動作させた場合の例を図7に示す。この場合 I_0 と I_1 は

$$I_0 = K \int I_1 dt \dots\dots\dots (22)$$

で表わすことができる。Kを積分感度とよび、 $K=2D/L^2$ で与えられる。又C極をエミッタ、R極をコレクタ、I極をベースと考えて、トランジスタ類似の増巾作用を行なわせることができる。しかし、しや断周波数が、 $f_0 =$

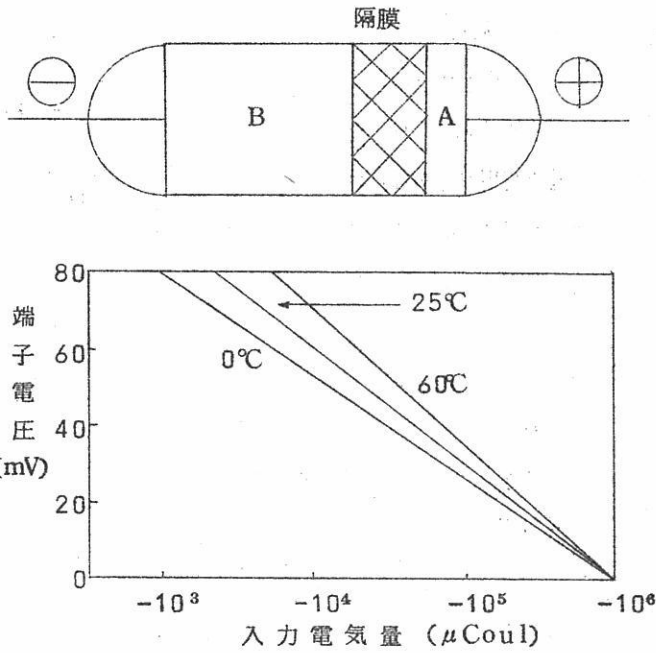


図5 積分ダイオード

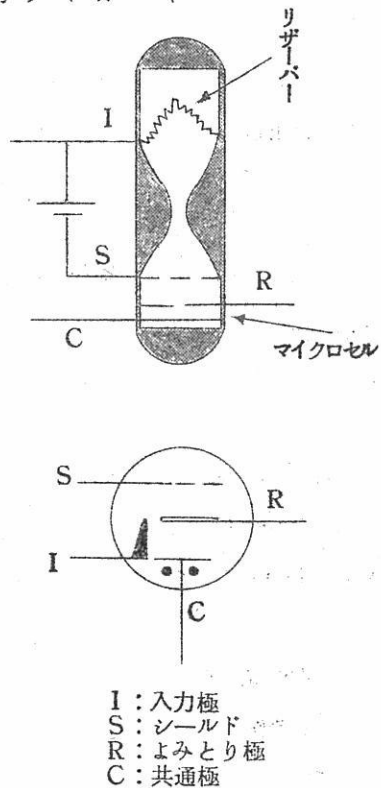


図6 ソリオンテトロードの構造と記号

$K/2\pi$ で与えられ、現在得られる最大の K は 40 程度であるので最大の使用周波数は 7 c/s 程になる。この他各種の利用が考えられているがここでは省略する。又ここで紹介した以外のソリオン素子についても他にゆずる。³⁾

2.3. 酸化皮膜の性質を利用した素子

バルブメタルとよばれる一連の金属 (Al, Ta, Ti 等) を電解液にひたすと整流作用があることは古くから知られていた。最近 Ovshinsky らは、バルブメタル/酸化皮膜/電解液、の系に電氣的な刺激を与えると、界面インピーダンスが変化することを見出した。この現象を利用して、リレー作用や増巾を行なわせる素子を作ることができオービトロンとよばれている。⁸⁾ この素子の着想は神経機能の研究から芽ばえたと

いわれる。酸化皮膜は金属の側が負に電解液の側が正に帯電した半透膜と考えられ、電気刺激により電位波が表面に広がり、半透膜はイオンを通しやすくなり、従つて界面のインピーダンスが変化すると、説明されている。又酸化皮膜の変化が、針金を伝播して行く現象が神経の伝達現象とよく似ていることから、この現象を用いた素子はニューリスト (Neuristor) とよばれ、バイオニクスの一分野として開発されている。⁹⁾

3. 溶融塩電気素子の試み

3.1. 整流作用

2.1.でのべたダイオードを溶融塩中で組立てれば、全く同じ作用が現われるはずである。

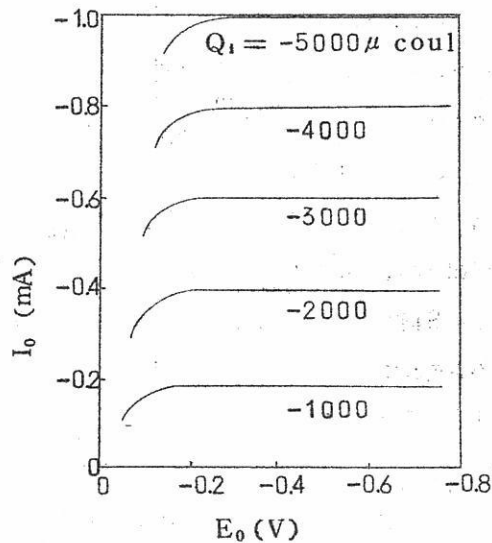
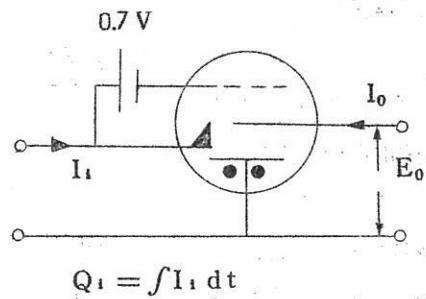


図 7 ソリオンテトロードの特性例

筆者らは、Redox系を用いなくて、更に単純な金属の溶解析出の電極反応を用いて整流を行なわせることを試みた。実際には、このような素子では、電極が使用中に変化して行くので、実用性には乏しいが、素子の可能性を調べるモデルには適している。2.1と殆んど同じようにして整流作用が導びける。浴にはあらかじめ、ごくうすく金属(M)のイオン(C°)をとかしておく。微小極も大面積の無分極電極も共にMできているとする。微小電極上でのMイオンの濃度をC(O)とし、電極反応は可逆と考える。無分極電極はC°のMイオンと平衡していると考えられるから、両極の電位差は(23)で表わされる。

$$V = V_0 \ln C(O) / C^\circ \quad \dots\dots\dots (23)$$

(活量係数の変化が現われない範囲で考える。)

定常状態で流れる電流は、

$$i_{s, \text{st}} = nFAD \{ C(O) - C^\circ \} / \delta \quad \dots\dots\dots (24)$$

であるから、(23)(24)からC(O)を消去すれば、整流作用を示す式(25)が得られる。

$$i_{s, \text{st}} = nFADC^\circ \delta^{-1} \{ \exp(V/V_0) - 1 \} \quad \dots\dots\dots (25)$$

さて実験には、LiCl-KClの共融系を無水塩化水で脱水した浴を用いた。金属としては白金と銀を用い、微小極は各金属の線を硬質ガラスに封じ先端を研磨して、金属線の断面を露出させて作った。対極は微小極と同種の金属板を用いた。白金の場合には、電解的に 10^{-4} モル分率程度のPt^{II}を導入した。銀の場合には 10^{-3} モル分率のAgClをあらかじめ

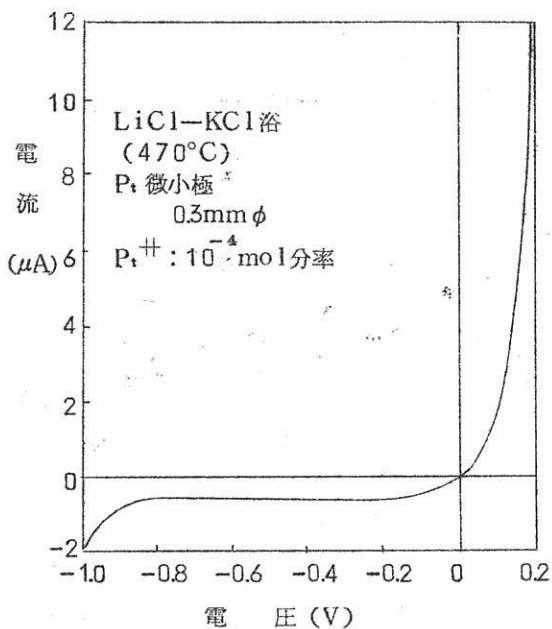


図 8 Pt微小極-Pt板極ダイオード

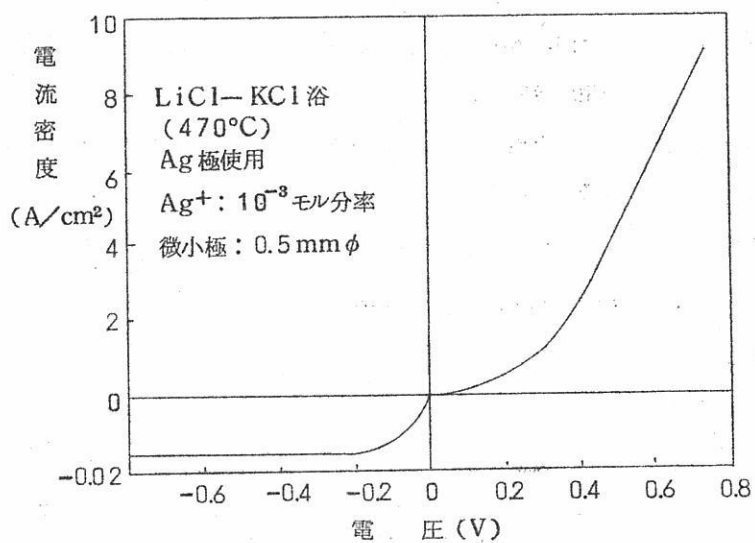


図 9 Ag 微小極-Ag 板極ダイオード

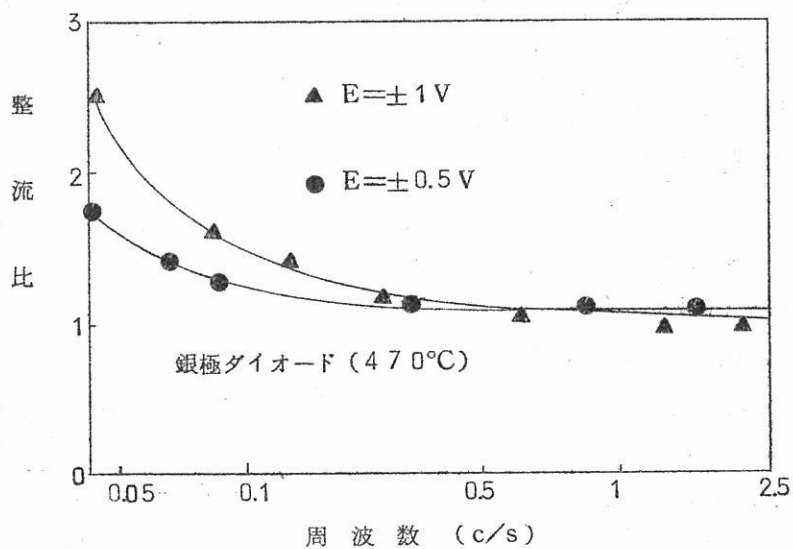


図10 周波数と整流比

加えた。定常状態で求めた電圧電流曲線を図8, 図9に示す。いずれの場合にもVが正方向に大きくなりすぎない限り(25)の関係を満たしている。白金の場合には, 正方向の電圧が増しすぎると不働態化が起り, 再び電流は著しく減少してしまう。¹⁰⁾ 銀の場合は, 正方向の300mV以上では, 微小電極上が純塩化銀でおおわれ, 拡散よりも電場によるイオンの泳動が支配的となりオーム的な性質が現われる。¹¹⁾ いずれの場合にも負の電位で長時間放置すると金属の電析がおこり電流は不安定となる。周波数に対する整流効果を調べるために±Eの矩形波を加え, 正, 負方向の半周期ごとに流れた電気量の比をとり, 整流比を求めた。(図10) 数分の1サイクル以下では整流作用が現われることがわかる。これは2.2.1で検討した限界周波数と一致している。

3.2. 増巾作用

Letawらの行つた電気化学トランジスタの実験⁷⁾を行うには, エミッタとコレクタに相当するマイクロセルを作る必要があり, これは高温下では

なかなか困難である。そこで3.1の銀極のダイオードを用い微小極を周期的にエミッタとコレクタとして働かせ, トランジスタ作用を行なわせてみた。

図11に原理を示す。エミッタ電流は定電流で与え, コレクタ側の負荷にはRを用いる。eとcと交互に切換た時の i_e と i_c

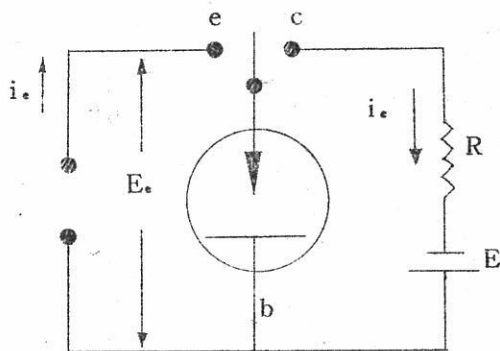


図11 ベース接地型増巾回路

の関係を図12にあげた。エミッタ入力電流量とコレクタ出力電流量の関係を図13に示した。これはトランジスタのベース接地型増巾動作の場合の電流増巾率(α)を表わしている。直線の勾配から α を求めてみると0.75~0.6程度であつた。(理想特性: $\alpha=1$) 又E.は時間と共に変わるが, 平均して, エミッタ入力抵抗を求めると40 Ω 程度になる。これから電力増巾率を計算すると, 9~15倍となる。一方直流電圧に交流電圧を重ねさせてダイオードに加えると, 直流の電圧によつてダイオードのインピーダンスが変化して交流電流は振巾変調を受ける。前の実験に用いたダイオードに200c/s 250mVの矩形波を直流電圧(E_0)に重畳して加えた場合の電流応答の例を図14に示す。交流出

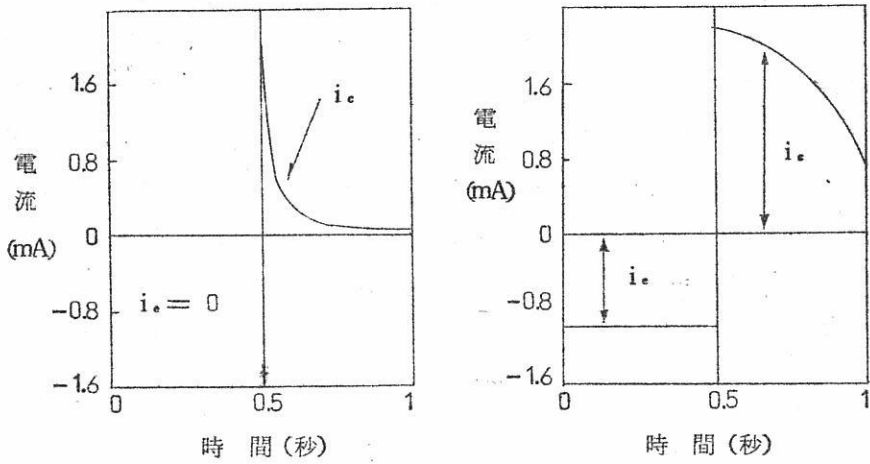


図12 i_c と i_e の変化

力電流となるのは電流振巾の絶対値となるのに対し、ダイオードの交流に対する非対称性から生ずる直流電流の成分は、正、負方向の平均電流値の差である。図14でわかるように、交流電流の波形はほぼ対称であり、非対称性にもとづく直流成分はごく小さい。図15に E_0 による交流平均電流の変化と直流電流成分を示した。この図から直流的には殆んど電流を流さずに電位を変えるだけで交流電流を制御できることがわかる。同様の実験を 50 c/s 100 mV の正弦波交流について行つた結果を図16に示す。 $E_0 = 0$ の近くでは約10倍の電流利得があることがわかる。

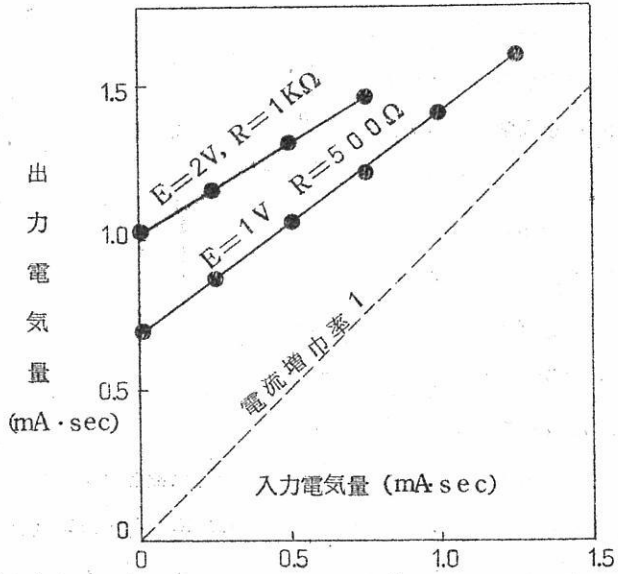


図13 入力電気量と出力電気量

同様の実験を 50 c/s 100 mV の正弦波交流について行つた結果を図16に示す。 $E_0 = 0$ の近くでは約10倍の電流利得があることがわかる。

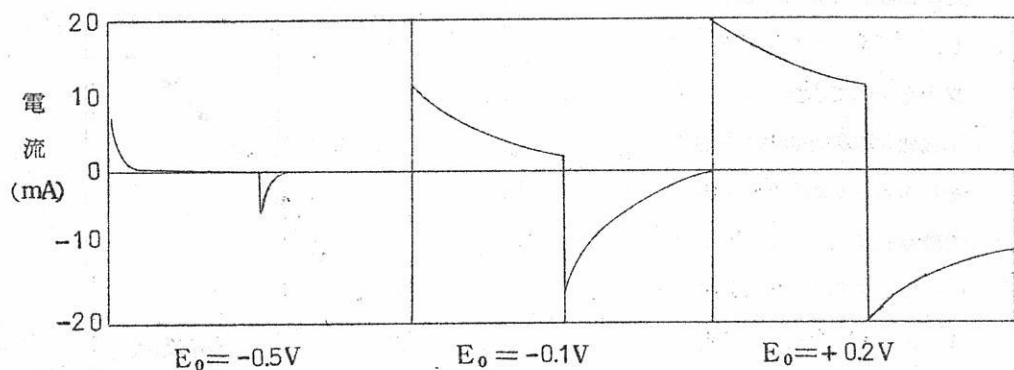


図14 出力電流波形

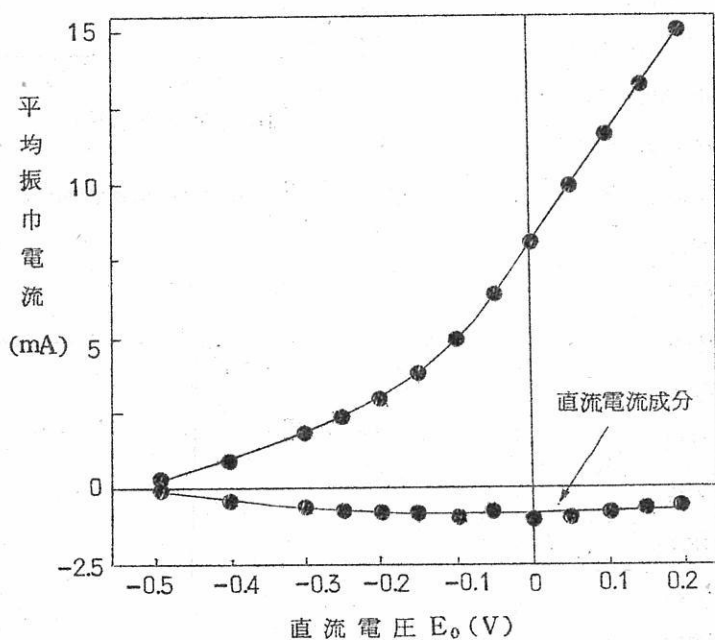


図15 E_0 による矩形波の変調

3.3. 不働態化現象の利用

2.3でのべた素子に相当するものが熔融塩中でも可能であるかどうかを検討してみた。すでに白金、タングステンは浴中の微量の酸素イオンによつて不働態化することが知られており、電位走査法による詳細な解析が行なわれた。¹⁰⁾そこで筆者らはこの現象を素子として利用することを試みた。実験装置は白金極を用いたダイオードの場合と全く同じで、

他に白金線の照合電極を挿入し、電子管式ポテンシostatを用いて実験した。まず不働態化現象と負性抵抗性をたしかめるために色々な速度で直線的に走査する電圧を用いて電流変化を調べた。図17に、5 V/Secで走査した場合の結果を示す。10 mV/Sec~10 V/Secの走査速度範囲で200~300 mV (白金極照合)で不働態化が起つた。この不働態化現象が負性抵抗素子として用いられることを確かめる

ために、規制された正弦波電流を加え、電位変化との関係を調べた。図18に20 c/sの場合の結果を示す。この図に見られるループは負性抵抗を有する素子が示す典型的な図形である。このループが現われるためには不働態化保持電

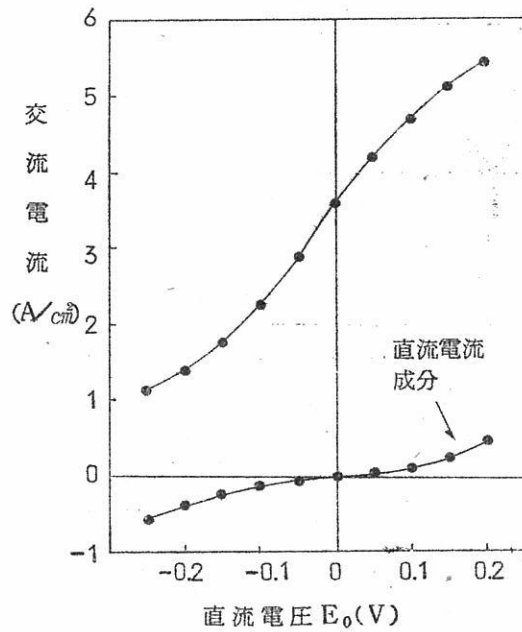


図16 E_0 による正弦波変調

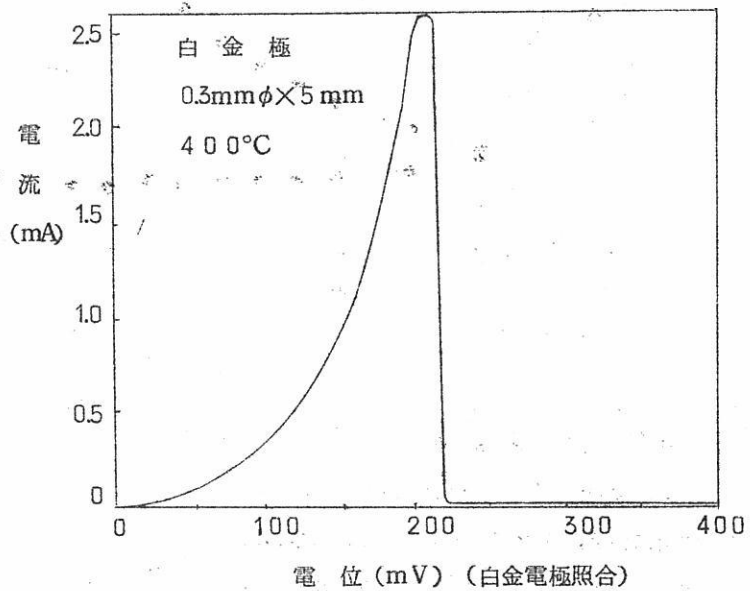


図17 白金の不働態化

流に相当する微小な正方向の電流を常に流しておく必要がある。この実験では 15 mA/cm^2 であつた。さてこの負性抵抗性を用いれば、トンネルダイオードで行える色々な働きをこの素子でも模倣できるであろう。最も単純な例として、スイッチング作用を行なわせてみた。即ち不動態化保持電流に、正、負方向の電流パルスを重ねて加え、電位変化を調べてみた。図19に 500 c/s のパルスを用いた時の結果をあげた。装置の制限から高い周波数の実験は行えなかつたが、パルス間隔が 0.5 m Sec 程度まではスイッチング効果が現われた。次に不動態化にともない、表面のインピーダンスが変化する性質を利用して、交流を変調することを試みた。実験方法は3.2で行つた交流変調の方法と同じである。 200 c/s 100 mV の正弦波交流を直流に重畳させて加えた時の交流電流の変化を図20に示した。 850 mV 以上では、すでに不動態化している

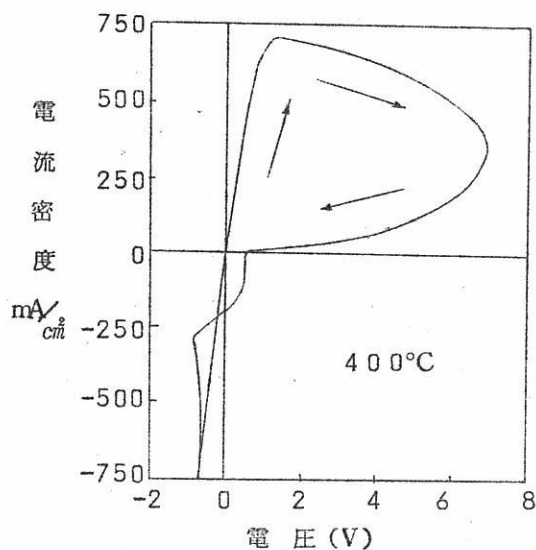
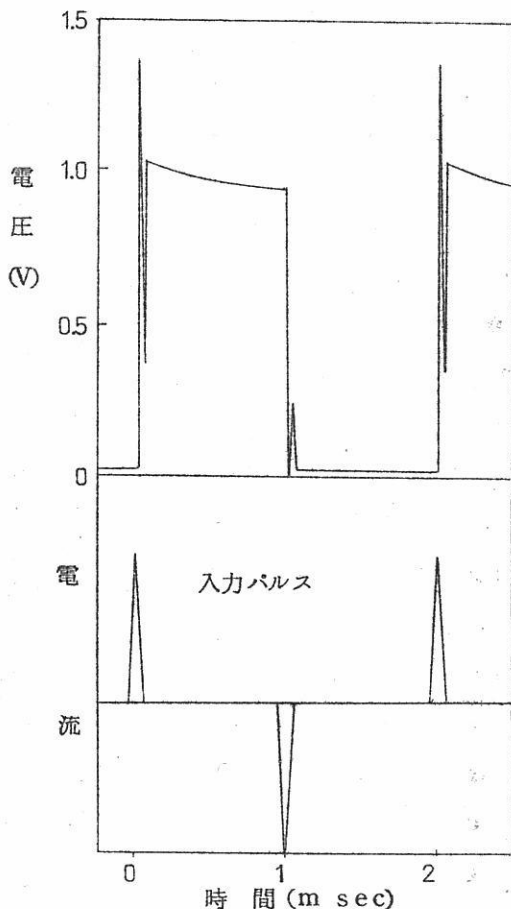


図18 電流規制下の電位変化



— 621 — 図19 スwitching作用

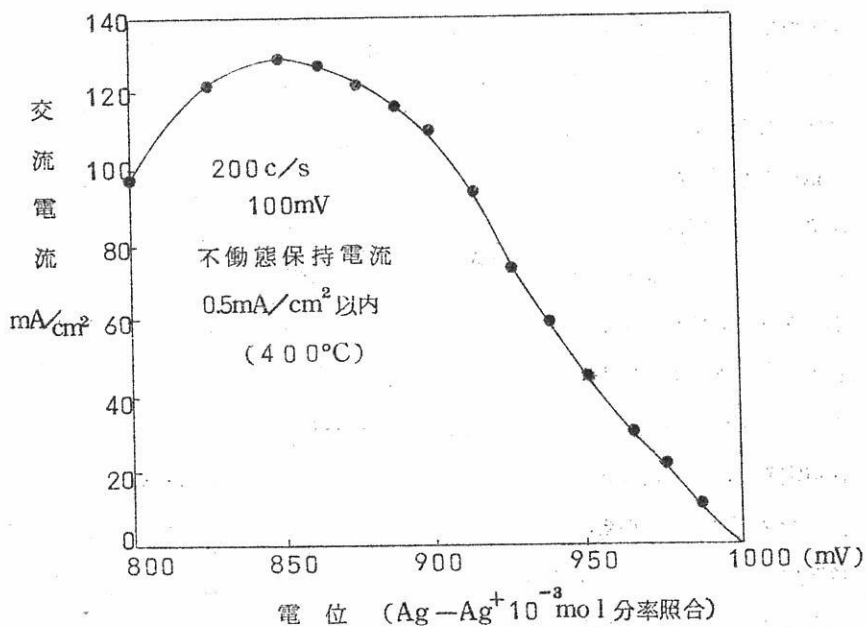
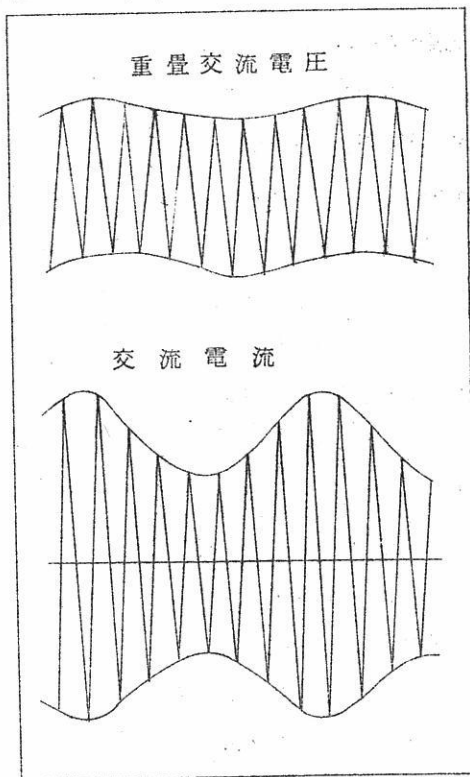


図20 不働態化による交流変調

ので、不働態化保持電流はごく小さく (0.5 mA/cm²程度)、インピーダンスは殆んど電力のいらない直流電位で定まり、交流を制御できる。充分高い電位 (図20では1V以上) ではインピーダンスはごく大きくなるので、数KCまでは事実上絶縁体となり、交流スイッチとしても使えるであろう。さて、次に直流成分の電位変化をかなり早く行なわせた場合にインピーダンスの変調が行えるかどうかを調べた。1000 c/s を50 c/s で変調した場合の実験例を図21に示す。上の図が加え



た交流電圧 (50 c/s : 10 mV, 1000 c/s : 50 mV), 下の図が電流である。重畳交流全体の中間電位は, 図 20 に相当する図で最も勾配の急な所においた。更に興味のあることは動作条件を適当に選ぶと, パルスによつて, インピーダンスもスイッチングできることがわかつた。即ち図 22 のように, 負, 正のパルスにより交流電流を, ON-OFF できるのである。くわしい性質については現在実験中である。

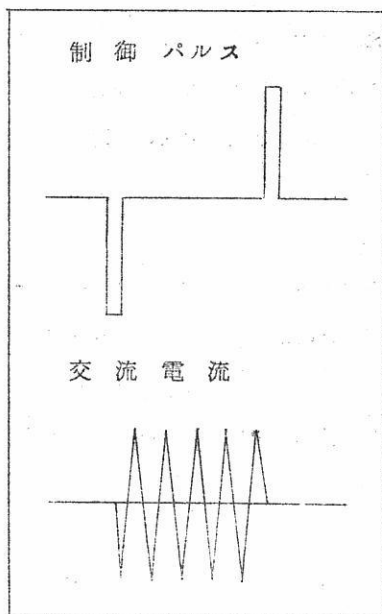


図 22 パルスによる交流制御

4. 熔融塩電気素子の可能性

高温で働く電気素子は一見無用のように思われるが, 応用範囲は意外に広いと思われる。一つは宇宙開発にとまなりものであろう。飛行体中又は高温の天体での苛酷な条件下では多くの用途をもつてあろう。身近な所では熔融塩を用いた力学量のデテクターができれば, 巨大な製鉄炉や電気炉の局所の情報が得られるので, 炉の工学に役立つであろう。又地球内部の様子も直接知ることができるので, 地球物理学にも有用な観測手段を提供できると思われる。又熔融塩電極反応の性質から, 1 cm^2 当り数アンペア~数十アンペアの制御が可能な場合もあるので, 低電圧大電流の制御素子としても有望であろう。さて熔融塩素子の働きの可能性について考えてみよう。これまでのべてきたように, 2.2 でのべたソリオン素子の内の第 1 の場合はほぼ水溶液系と同じように実現できることがわかつた。第 3 の場合の力学量のデテクターは, やはり電極近くでのイオンの輸送の性質を用いたものであるから熔融塩中でも同じように作れるであろう。(Delimarskii らは熔融塩中で, 回転円板電極上の物質移動の研究を行つている。¹²⁾ その他の水溶液素子も大部分が熔融塩系へ拡張できるであろう。更に水溶液の系では見られない色々な現象を用いることも考えられる。その一つに金属霧の現象がある。即ちある金属 (M) のハライド MX の熔融物は, 更に M を溶しこみ金属溶液をつくる性質がある。B 属の金属, アルカリ金属, アルカリ土類金属, ランタニド, がこの性質をもっている。B 属金属は一般に,

subhalideを作つていると考えられ特異な現象は現われませんが、アルカリ、アルカリ土類、ランタニドの金属は、金属の濃度が増すと著じるしい電子伝導性があらわれる。液体アンモニアにアルカリ金属をとかした場合とよく似た現象である。この現象がどのように利用できるかは、今後の問題であるが、キャリアとして電子が加わることは興味深い。

5. 結 言

筆者らが興味を持った液体素子の一部の概要を紹介し、それらの熔融塩系への拡張の試みを実験に基づいてのべた。最後に高温度電気素子の可能性について検討したが、筆者らの私見にすぎない点も多かつたと思う。御叱正、御批判願えれば幸である。なお東京大学工学部、笛木和雄助教授からはいろいろ御助言をいただいた。ここに謝意を表わさせていただく。

文 献

- (1) くわしい紹介及び議論は近く「電気化学」に総説として掲載される予定である。
- (2) H. Reiss, J. Chem. Phys. 21 1209 (1953)
- (3) C. S. Fuller, Rec. Chem. Progr., 17 75 (1956)
- (4) J. OM. Bockris, B. E. Conway Rec. Chem. Progr. 25 (1) 31 (1964)
- (5) 朝倉祝治, 尾上秀夫, 松野武雄, 電気化学協会第30回講演会, B205 (1963)
- (6) 筆者らが簡単にとり扱い方で導いた。Oshida (J. Phys. Soc. Japan, 15 2288 (1960)) は詳細な取扱いから同じ結果を導いている。
- (7) H. Letaw, J. Bardeen, J. Appl. Phys. 25 (5) 600 (1954)
- (8) S. R. Ovshinsky, Direct Current 4 (8) 242 (1960)
- (9) H. D. Crane, Proc. IRE, 50 (10) 2048 (1962)
- (10) 高橋正雄, 勝山吉久, 熔融塩, 7 (4) 682 (1964)
- (11) 向坊 隆, 朝倉祝治, 電気化学協会32回大会講演会 C312 (1965)
- (12) Delimarskii, Yu. K., et al. Collection Czech. Chem. Commum., 25 3061 (1960)

液体 Na 冷却材の純度管理について (第1報)

日本原子力研究所 材料工学研究室

古川和男, 二瓶 勲, 井口八枝

原子力により日本のエネルギー問題を解決するには、高速増殖炉を必要とすることはよく知られている。その冷却材としては液体 Na が最適であるが、この技術は戦後に始まったものであり、特性を充分活かし、しかも安全性の高い利用にはまだ多くの問題が残っている。

原研においても、日立製作所の協力を得つつ初期的取扱い技術習得を経て、今年より総合的技術開発に着手している所である。その中で中心的課題の一つがここで報告する精製法、不純物濃度測定法および化学分析法に関する部門である。

まず、ごくかんたんだ概説を行うこととする。さらに詳細については引用文献⁽¹⁾等を参照していただきたい。

I 概論

Na 中の不純物は、その冷却能を悪化させるばかりでなく、炉の構造材、燃料被覆材、燃料等に悪影響を及ぼし、冷却系の運転においては、流路の閉塞の原因となる。微量に存在するだけで、その影響が顕著であり、ぜひ管理の必要なものとして、特に、酸素、炭素、水素、窒素があげられる。⁽²⁾⁽³⁾

(1) 酸素の影響

① Na 中の酸素は、構造材、燃料被覆材等の炉材の腐食を促進する。600°C 付近で Cr-Ni 合金鋼は 10 ppm 以上の酸素濃度の Na により、腐食量(質量移行現象を含む)は増大し、脆化するといわれている。

② 酸化膜、又は酸素固溶による材料の脆化と熱伝導性の悪化を起す。Nb, V, Zr, Ta, Ti 及びそれ等の合金においてこの影響は顕著であり、恐らく 1 ppm 以下の酸素濃度におさえねばならない。

③ 冷却系の低温部に Na₂O として析出し、流路の閉塞を起す。飽和温度を常に回路温度より低く制御せねばならない。

(2) 炭素の影響

①材料を浸炭し、材料の機械的性質を劣化させ、熱伝導度を低下させる。600°C以上の温度で、10数ppmの炭素が存在すると、オーステナイト系ステンレス鋼、及び高Cr鋼は浸炭され、表面硬化と脆化を起す。特に材料が応力を受けている状態でこの影響は促進されるといわれている。Nb, V, Mo, Zrも同様の影響を受ける。又逆に炭素が少なすぎると、Cr-Mo鋼などの脱炭軟化が起る。

②酸素と同様、低温部に析出し、流路の閉塞を起す。

(3) 水素の影響

①Nb, V, Ta、及びその合金は、水素が100ppm以上固溶すると、著るしい機械的強度の劣化を起す。数ppm以下の濃度に制御する必要がある。

②低温部にNaHが析出し、流路の閉塞を起す。

(4) 窒素の影響

窒素は低温においては、ほとんど影響はないが、窒素をカバーガスとして使用した場合、550°C以上で液面付近でオーステナイト系ステンレス鋼が窒化され、脆化したという報告がある。

(5) Na汚染の原因

Na地金は、原子炉級の特に精製したものが使われる。昭和電工で国産化されており、O約10ppm, Ca約5ppm, Cl約25ppm, C約20~30ppm, 他の金属各々10ppm位のよいものである。しかし、ループ運転に際して、次のような原因により汚染され、かなりの不純物濃度になる場合がある。

①酸素は、機壁酸化物、カバーガス中の酸素および水分から混入する。

②炭素は、カバーガス中の炭酸ガス、有機物、機壁の有機物、構造材中の炭素により増加する。

③水素は、地金、カバーガス及び機壁の水分、有機物より入る。

(6) Na精製法の種類

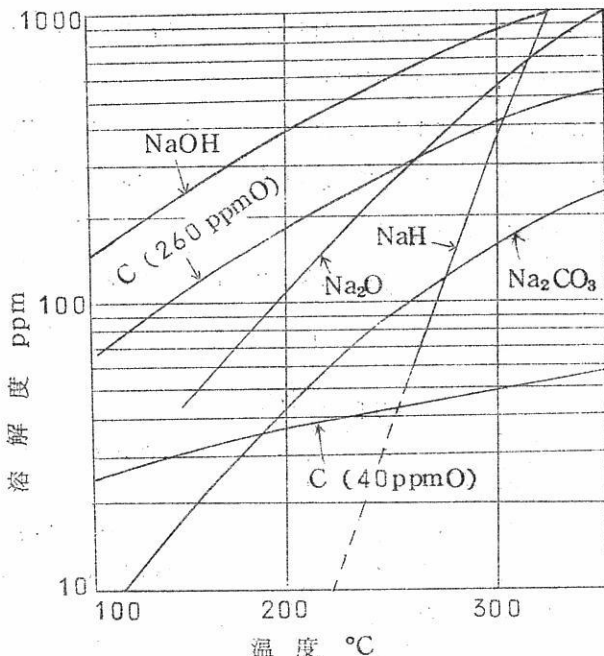
先に述べた理由から、Na中の不純物はできるだけ低く管理しなければならない。Naの精製法には、①cold trapping ②hot trapping ③真空蒸留法 ④フィルターによる濾過法 ⑤薄膜拡散法等の方法がある。このうち原子炉において、冷却系を運転しながら精製を行う方法として、まずcold trappingとhot trappingが普通使用される。我々は昭和38年より、Na精製試験ループを作製し、この2

つの方法について、種々の研究を行つている。今回は、この実験結果の概要について述べる。

次に化学分析法の開発が極めて重要で、現在酸素、炭素につき、昭和電工中研の協力をえつつ研究を進めている。今回は炭素につき中間報告を行いたい。

II コールド・トラップ

第1図に、酸素、炭素、水素の飽和溶解度曲線を示す。不純物の温度による飽和溶解度の差を利用し、Naを低温(約120°C前後)に保ち、過飽和の不純物を析出させることにより精製を行う方法がコールド・トラップである。コールド・トラップには、ループ中のNa純度管理を目的として使用される循環型コールド・トラップと小規模な実験に用いられる拡散型コールド・トラップがある。



第1図 Na中の飽和溶解度

(1) コールド・トラップの

運転方法

先に述べた汚染の原因等により、運転開始時の不純

物濃度は、かなり高いものと思われる。このため、コールド・トラップの温度を常に系の最低温度以下に保つて運転し、系内の不純物濃度をプラグ計で測定し、系の温度をプラグ温度以上に保つ。系内にコールド・ポイントのないよう充分な注意が必要である。系内の飽和温度(プラグ温度)が、コールド・トラップの最低温度に一致するまで、この精製作業を続ける。一般にコールド・トラップの操作温度は120°C前後で、それにより制御される酸素濃度は約10 ppmが限度である。

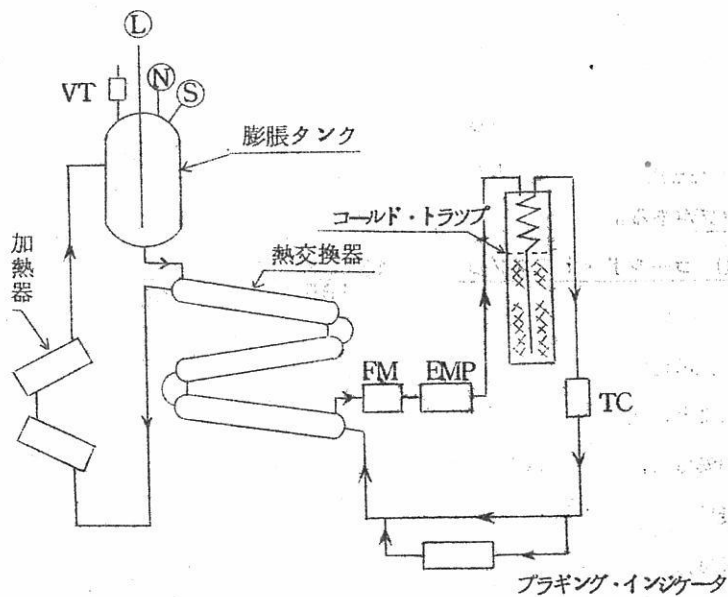
(2) 不純物濃度計

ループ運転中の不純物濃度計としては、プラグ計と誘導抵抗型濃度計がある。前者は、冷却されたNaが、過飽和の不純物をオリフイス上の孔に析出することにより、流れの減少を起すことを利用し、プラグ温度を知り、飽和溶解度曲線により、不純物濃度を推定する方法である。検出限界はプラグ温度約130°Cである。後者は、Na中の不純物濃度により、電気抵抗が変化することを利用したものである。その検出限界は酸素換算で12±2 ppmである。我々の実験では、プラグ計を使用した。ただし、これらでは不純物の種類は分らない。

(3) 実験目的

ループ中でのNa純度管理を目的として、精製試験ループにまずコールド・トラップを取り付け、種々の研究を行つた。1964年9月より、ループの運転を開始し、1965年6月までに延1100時間のコールド・トラップの実験を行つた。主な実験目的は、

- ①コールド・トラップ温度の制御によるプラグ温度の管理
- ②酸化物捕集速度の測定
- ③酸素を添加し、Naを汚染した場合の性能試験



- | | |
|-----------|--------------|
| ① 液面計 | VT ベーパー・トラップ |
| ② 覗窓 | FM 流量計 |
| ③ サンプルング孔 | EMP ポンプ |
| TC 温度調節器 | |

第 2 図 Na 精製試験装置 (コールド・トラップ)

④コールド・トラップが閉塞した後、解体し酸化物捕獲の状態を観察し、その捕獲酸化物の総量測定をおこなうこと等である。

(4) 装置の概要

Na 精製試験装置を第2図に、使用した循環型コールド・トラップを第3図に示す。上部に熱交換を目的としたエコノマイザ(コイル状の25.4φ管)を内挿している。コールド・トラップの有効内容積は、約30ℓである。ステンレス鋼金網(200φ, 30meshと40meshの混合)を充填した内部は図の如く、8段に分け、流れが均一になるよう工夫された。(各段毎の温度は内挿の温度計により記録された。)金網の充填密度は、 $0.177\text{ g/cm}^3 \sim 0.25\text{ g/cm}^3$ である。冷却法は窒素冷却が最適であるが、今回は扇風機による空冷である。

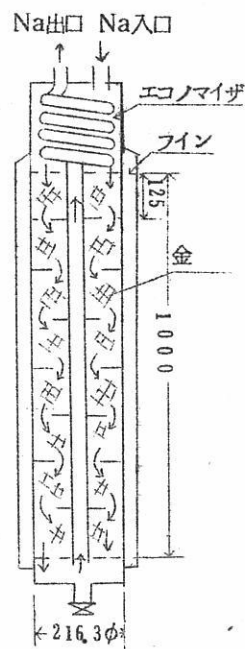
(5) 実験結果および検討

①ループのNa 純度管理は、使用したコールド・トラップの温度制御により、流量4~10ℓ/minの範囲で、プラグ温度 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の間に任意に制御可能であつた。ループ運転中のコールド・トラップ最低温度とプラグ温度測定値の関係を第4図に示す。(コールド・トラップにより、種々の不純物が制御されるが、實際上最も汚染を受け易いのは酸素である。以下析出物は Na_2O として考察することにする。)このプラグ温度を酸素濃度に換算すると、約8~50ppmである。

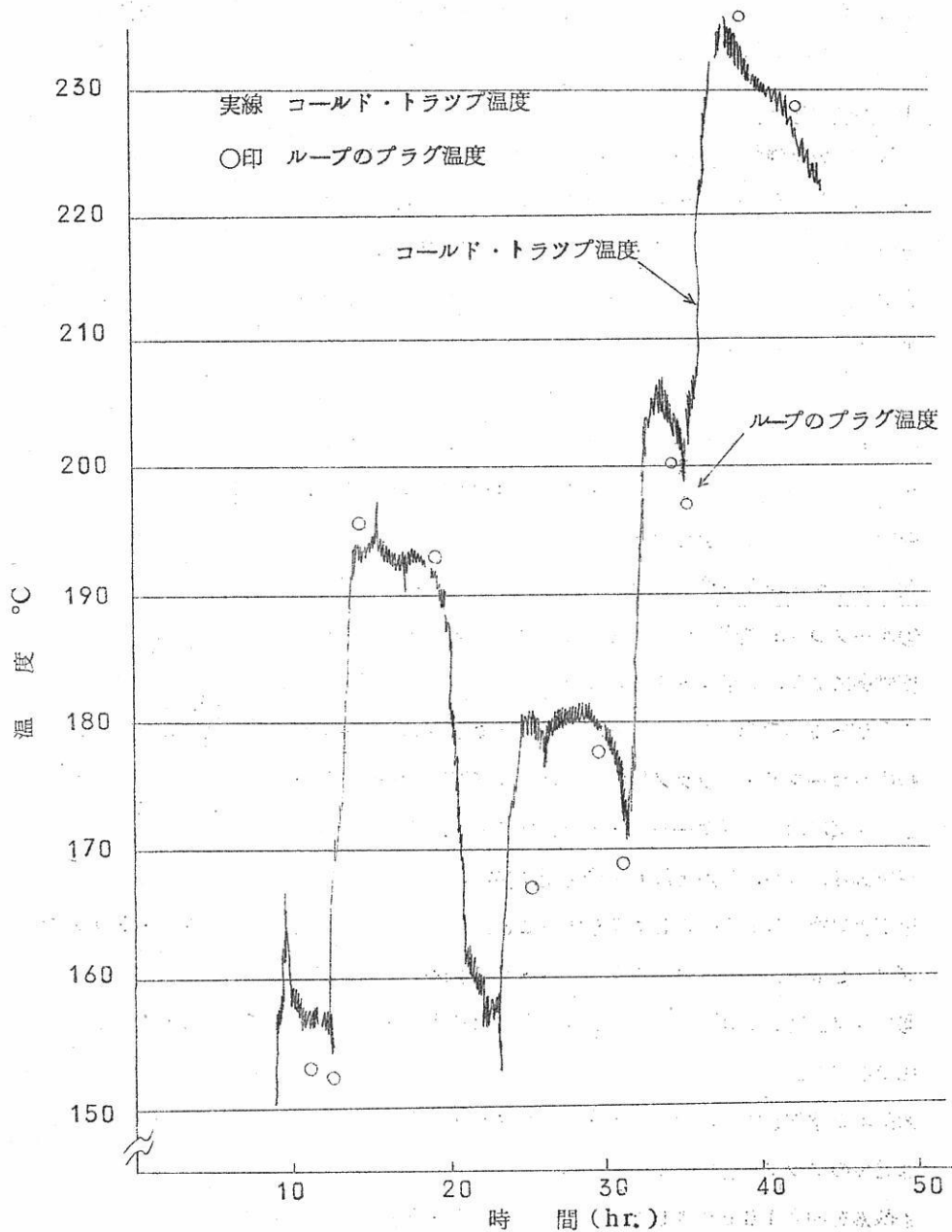
②プラグ温度 250°C のものを1時間以内に 120°C のプラグ温度に下げることが可能であつた。

③酸素を添加しても、コールド・トラップを1回通過させることにより、ほぼ除去され、通過後のプラグ温度には変化がなかつた。

④酸素を約210g添加した時、このコールド・トラップは閉塞した。特殊グローブボックス(アルゴンガス 囲気)中で外気に触れることなく解体し、析出状態を観察した。 Na_2O は充填したステンレス製金網の表面をとりまくように付着しており、最下段の網(コールド・トラップ中の最低温度部)に最も多く凝集され、この場所が閉塞したものと思われる。ほかの段はまだ、かなりの余裕を残していた。各段毎に網のサンプリングが行



第3図
コールド・トラップ



第 4 図 コールド・トラップ運転中のループのプラグ温度

なわれ、アルカリ滴定により、付着物の不純物濃度が測定された。 Na_2O 捕獲総量は約
 1300g (酸素量で約340g)であつた。これは、解体後の重量測定と分析の結果か
 ら算出された。このコールド・トラップは、酸素濃度50ppmのNaをおよそ8ton

(約 10 m^3) 処理する能力を持つ。

(6) 結論

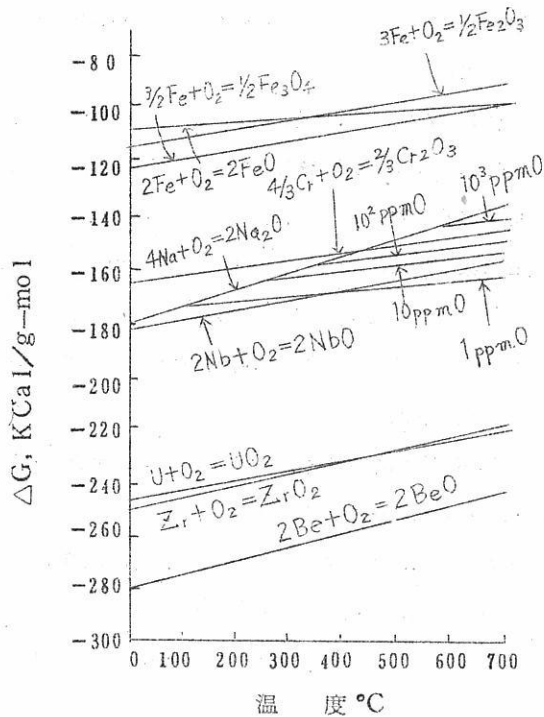
使用したコールド・トラップの設計方式は、合理的であり、充分な不純物除去能力を発揮した。しかし、不純物をコールド・トラップ内に均一に凝集させるならば、さらにその容量は増すであろう。冷却方式、内部充填物の形状、密度、Na の流れの状態、内部温度分布、不純物の分析法等の総合的検討が必要になる。

III ホット・トラップ

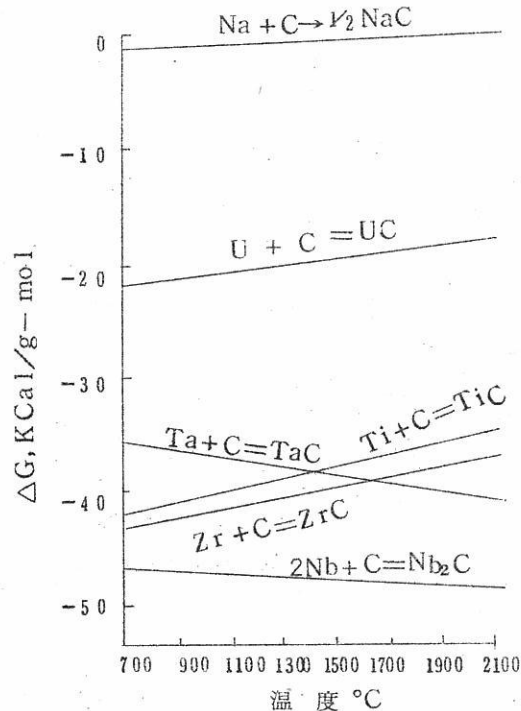
第5図と第6図に、酸化物生成自由エネルギーと、炭化物生成自由エネルギーを示す。これがNa のそれより負で大きいものは、Na 中から酸素、炭素を奪う。このことを利用して、Na を精製する方法をhot trapping という。

(1) ホット・トラップ用材料の条件

循環Na ループにおいて、ホット・トラップ用不純物ゲッタ材として使用するには、次の条件を満たす必要がある。①Na 中に溶解しない金属であること、②安定な化合物ができること、③それが、表



第 5 図 酸化物生成自由エネルギー



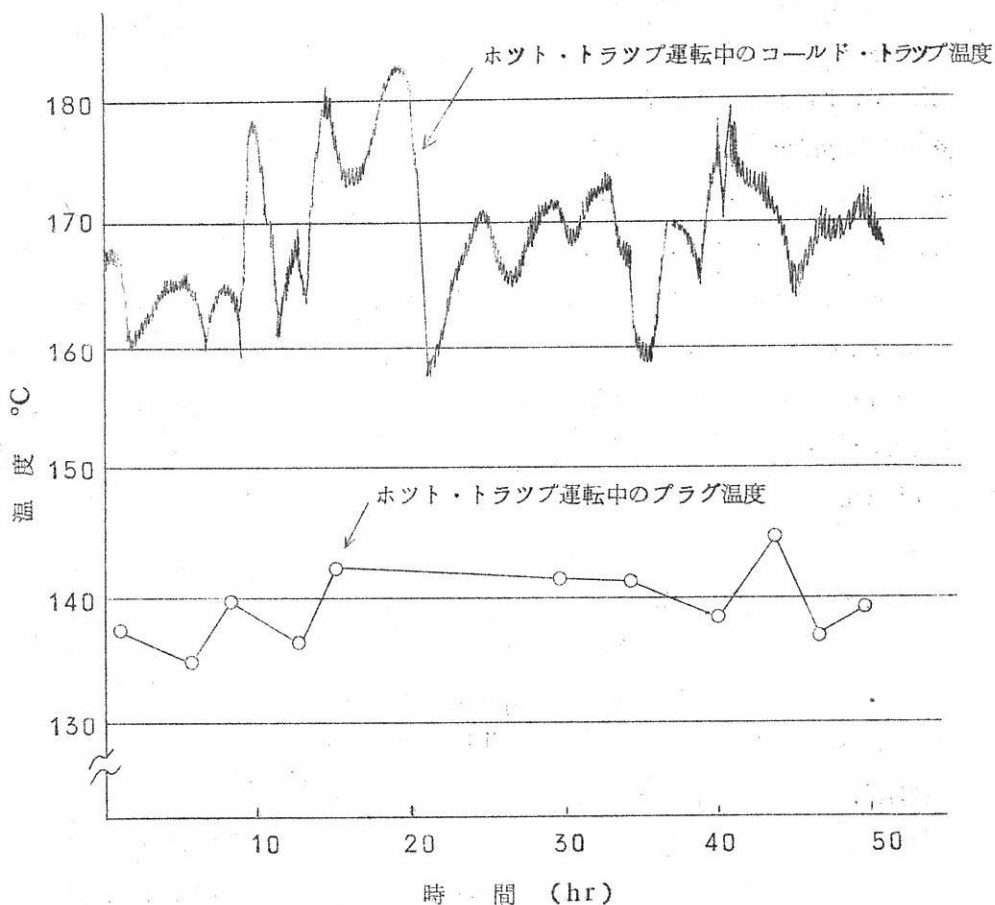
第 6 図 炭化物生成自由エネルギー

ツクス（アルゴン雰囲気中）内で、外気に触れることなく、解体され、種々の観察が行なわれた。

(5) 実験結果および検討

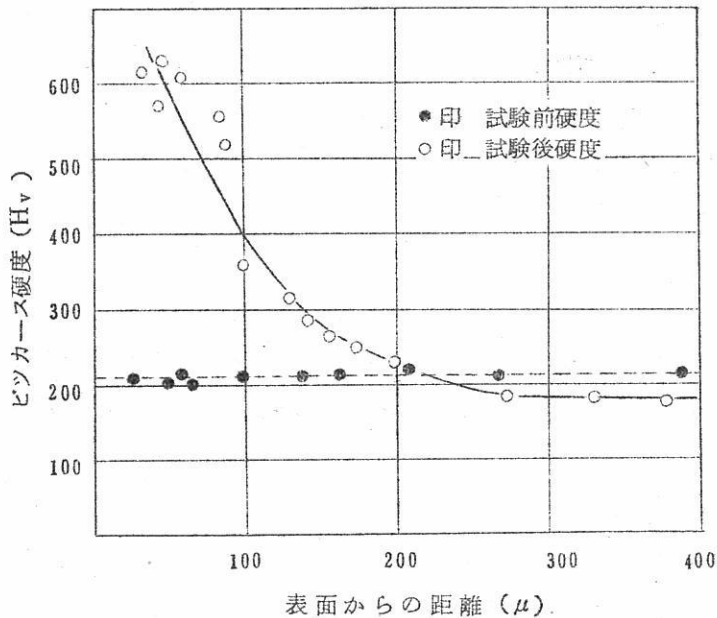
①コールド・トラップを $170^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$ (推定酸素濃度 15 ± 2 ppm) に保ち、ホット・トラップを前述の条件で運転すると、プラグ温度、 $140^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$ (推定酸素濃度 7 ± 2 ppm) で平衡した。その状態を第10図に示す。

②反応生成物は、電子線回折、およびX線回折により ZrO_2 (monoclinic) であることが判明し、分析の結果、炭素の濃度変化は認められなかつた。300時間後の総酸素捕獲総量は約60gであつた。平均酸素捕集速度は、約 0.2 g/hr ($15\text{ mg/hr}\cdot\text{m}^2$) であつた。



第 10 図 ホット・トラップ運転中のループのプラグ温度

③Zr の酸化状態は、場所により、非常に差がある。ホット・トラップ入口と、箔の筒の中心部（全体の約2割）に著しい酸化が観察された。又、波付けされたものと平板状のものが接触している部分は、ほとんど酸化されておらず、全表面積の約4割がこれにあたる。これは、入口付近の酸素濃度が高いことと、流れの影響によるものと思われる。Zr の酸化状態を観察するため、顕微鏡検査とマイクロビツカース硬度計による測定を行った。その結果、酸化膜の厚さ約5 μ までが使用限度であり、それ以上になると、酸化膜および内部に割れが生じ、著しく脆化していた。硬度の変化を第11図に示す。約150 μ 程度、酸素固溶による硬度の上昇が認められる。



第 11 図 Zr の 硬 度 変 化

④Zr-Ti 合金においては、Ti の含有量が増すと、酸化速度は増す傾向があるが、酸化皮膜は剝離を起していた。このため、この合金は長時間使用には不向きであろう。

(6) 結論

70 $^{\circ}$ C, 推定酸素濃度15 \pm 2 ppm のNa 中で、Zr は充分な酸素捕獲能力を持つことが判つた。しかし、未酸化の部分が相当に存在していた。このため、①箔のかさなりによる未反応部分を出来るだけ小さくするような設計にすること。②部分的な流れが生じないようにするため、じやま板等の考慮をすること、等の改良を行う必要がある。今回は

プラグ計の検出限界の制約から、酸素濃度 1 ppm 前後の制御はおこなわなかつた。さらに高純度の制御を行うべき、ホット・トラップを現在計画中である。

IV Na 中の炭素濃度

(1) 概要

炭素分析法として基本的には乾式燃焼法、湿式燃焼法、分光分析法、放射化分析法等があげられる。分光分析法は Na 試料の融点、蒸気圧等の問題から ppm オーダ迄定量するのは困難と思われ、又放射化分析法^{註1}も困難な問題が多いとの理由から従来 Na 中の炭素分析には乾式、湿式燃焼法が多く行われている。乾式燃焼法は Na の場合燃焼が激しく容器材質も問題となるために、我々は昭電中研の協力を得て湿式燃焼法を検討してきた。

Na 試料を水蒸気で溶解した後、リン酸水溶液で酸性とし蒸発乾固する。これに酸化剤水溶液を添加して湿式燃焼させ酸素をキャリアガスとして発生炭酸ガスを液体窒素トラップに捕集し、キャピラリ水銀マンオメータによつてその圧力から炭素量を知る方法である。

(2) 実験

a) 装置

酸素キャリアガスの精製系、試料の燃焼分解系、発生炭酸ガスの脱水系、炭酸ガス捕集装置及び定量装置と真空系より成る。酸素ガスは電気炉で 700°C に保つた酸化銅のつめてある管を通し、ソーダライム、アンヒドロンで精製した。脱水は濃硫酸、五酸化リンによつて行つた。

b) Na 溶解法

Na を直接水溶液とする場合危険を伴うので含水炭酸ガスを吹きつけ、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ とした後、酸性水溶液によつてこれを分解しつ水溶液にする方法が考えられたが検討の結果蒸気で溶解した場合の炭素分析値の約 10 倍あるいはそれ以上となりバラツキがあつた。その原因はまだ分つていないが Na または不純物元素の含炭素化合物が生成するため、もしくはこれが分解し、C が何か安定な形となつて残るためだろうと思われる。従つて我々は水蒸気で溶解する方法を行つた。^{註2} この場合は顔被いのほかに防爆シールドをおくが、容器中を Ar で充分置換しながら空気の混入を防ぎ、水蒸気量を加減すれば危険はない。

c) 酸化剤溶液

湿式酸化法では従来硫酸を主体とした Van Slyke 試薬^{註3}が用いられている

(Pepkowitz & Porter Method)⁽⁴⁾ が、温度その他の条件によつてSO₂ が発生する可能性がありこれ等のトラップが必要になる等の理由から昭電中研の提案により強リン酸-重クロム酸カリ溶液^{註4}を採用した。

d) Na 試料

低炭素濃度の標準試料が得られなかつたため、昭電より購入したNa 地金を150~200μのSUSフィルターを通してサンプリングし、一部を切りとつて一定量のサツカロースを添加し回収試

験を行つた。又各種Na 地金試料 (Na loop で使用済みの試料, 未使用Na, フィルター済みNa - いずれも昭電製) をサンプリングし分析を行つた (Table 3, 4, 5)。

サンプリング法はバイレックスガラス管を

真空にした後封じその先端を熔融Na タンク中で割つて吸い上げる。あるいは開放ガラス管に熔融Na を注射器等で吸い上げ、冷却固化した後にその一部を切りとつて分析用の試料とした。

(3) 結果

酸化試薬のブランク、回収率、Na 試料の分析結果を次に示す。

Table 2 回 収 率

Na 量 (gr)	添加炭素量 (ug)	ブランク炭素 (ug)	全炭素量 (ug)	検出炭素量 (ug)	回 収 率 (%)
0.53	106	30	136	138	102
0.34	106	19	125	128	103
0.45	220	25	245	221	90
0.50	220	28	248	221	89
0.50	340	28	268	225	84

Table 1 酸化剤のBLANK

Total Carbon (ug)			
Batch	No. 1	Batch	No. 2
	20		19
	18		15
	14		11
	21		19
	15		14
	9		13

*Avg=16 **S.D.=1.6 Avg=15 S.D.=1.4

* Average

** Standard deviation

Table 3 未使用Na*中の炭素

No	Na 量 (gr)	検出炭素量 (ug)	ブランク炭素 (ug)	炭 素 量 (ppm)
1	0.30	45	11	113
2	0.33	45	11	104
3	0.35	39	11	83
4	0.42	41	11	71

Avg=93

*ドラムカン入りNa地金

Table 4 Filter済みNa*試料中の炭素

No	Na 量 (gr)	検出炭素量 (ug)	ブランク炭素 (ug)	炭 素 量 (ppm)
1	0.33	32	11	60
2	0.29	30	11	67
3	0.40	27	11	41
4	0.28	27	11	57

Avg=55

*ドラムカン入り未使用Naをsus170 μ filterで濾過したもの

Table 5 Na LOOP 試料*中の炭素 (II)

No	Na 量 (gr)	検出炭素量 (ug)	ブランク炭素 (ug)	炭 素 量 (ppm)
1	0.32	44	9	109
2	0.35	64	9	157
3	0.32	52	9	134
4	0.36	59	9	140

Avg=135

*Expansion tankより200°Cでガラス管にsampling

(4) 検討

試料の大きさ、酸化剤との反応温度、時間の条件を適当にすることによつて良好な結果が得られた。サンプリング法の差によつてデータのバラツキがあつたが、回収率試験の結

果はかなり良かった。しかし低C濃度(20 ppm以下)のNa試料については検討が不十分であるためこれ等の標準Na試料を調整する必要がある。この場合、前記の様にNa溶解法として Na_2CO_3 法を採用した場合、異常に炭素量が多くなると云う事実から、サンプリング中、空気中の CO_2 による汚染を充分注意しなければならない。従来これ等の点は無視できるとして比較的開放状態でサンプリング操作を行つたが、外気に触れないサンプリング装置を準備中である。

ループ中Na試料の分析値は、知られている炭素飽和度[200, 500°Cで37 ppm, 69 ppm(酸素40 ppmにおいて)]をはるかに越えているにもかかわらず、ステンレス鋼に対する浸炭現象は見られず、C活性度は高くないと考えられる。使用済みNaの場合、不溶解炭素元として懸濁炭素、安定な各種金属の炭化物、炭酸塩等が考えられる。

分析法改良の一つの方向として今後ガスクロマトグラフィーによる発生ガスの定性定量⁽⁵⁾を準備中である。

註1. $\text{C}^{12}(n, 2n)\text{C}^{11}$, $\text{C}^{12}(\alpha, n)\text{N}^{13}$, $\text{C}^{13}(r, n)\text{C}^{11}$ 等の反応が鉄鋼中の炭素定量法に利用された例がある。

註2. 急激に蒸気を流すと危険であるし、又分析誤差の原因となるので、含湿ガス状態で緩かに反応させた。

註3. HCrO_3 13 gr, H_2SO_4 165 ml, H_3PO_4 85 gr の割合で混合したもの。

註4. リン酸を300°C迄加熱した後冷却して強リン酸とし強リン酸200 grに対して重クロム酸カリ30 grを湯浴上で溶解させたもので粘性のある濃赤色液体。

V むすび

第1報として、工学的にまず手がけねばならぬ2, 3の課題に触れたわけであるが、それら自身まだ多くのなすべきことがあるばかりでなく、理論的解析に入ろうとすると余りにも無数の疑問に遭遇するという現状である。その中で是非手がけるべきことは、

- 1) 高純度Naの調整(不純物<1 ppm)
- 2) 金属および非金属元素の分析法および単独溶解度
- 3) それら不純物の相互作用による溶解度変化、活性度変化(第1図にCとOに関する1

例があるが、信頼度は低い。)である。予想以上の困難が予測される。学界、業界の研究者の御協力が得られれば誠に幸いである。

原研としては、実際上の要請から、工学的な解析が当面主体となろう。例えば、実用材料の腐食、質量移行現象(脱・浸炭を含む)を指標に使いつつ、それが一部不純物を変動させることにより、どの程度の変化を受けるか確認して行くことを一方で行う積りである。

終りに種々の形で御援助をたまわつた、昭和電工中研北野幸夫氏、その他の方々、神戸製鋼草道英夫氏、および日立製作所、河原誠二氏、厚母栄夫氏その他の方々に厚く謝意を表します。

文 献

- (1) 古川和男 “液体Na技術”，日本金属学会報3 (1964) 391, 457；“液体ナトリウム技術と高速増殖炉開発上の諸問題”，原子力工業，11 (1965) NO. 10, 11, 12；“原子力開発と液体金属”，金属，(1965) 10/1, 10/15, その他種々の原研所内調査報告書あり。
- (2) Tyzack, C. (1960). Steels for Reactor Circuits. P179. The Iron and Steel Institute.
- (3) D. M. Donaldson, “Compatibility Problems in Fast Reactor” Technology, Engineering and Softey vol. 5.
- (4) L. Pepkowitz and R. T. Porter, Anal. Chem., 28:110 (1956)
- (5) G. E. AP-4540, W. W. Sabol et al., Sodium Mass Transfer “The Determination of Total Carbon in Sodium”

融解塩クロノポテンシオメトリーと Friction Coefficients*

科学技術庁
金属材料技術研究所 河村和孝

1. 緒言

融解塩の動力学的現象を系統的に整理し、それを微視的なモデルから説明したいと云うのがわれわれの目的であり、最終のゴールである。そこでまず手近に得られる動力学的現象の実験値（電気伝導度、輸率、拡散（ordinary mutual diffusion, thermodynamic mutual diffusion and self diffusion）係数など）を出発点とし、それらの動力学的測定値がとられた場合の特殊条件**と非可逆熱力学の現象論的方程式から、動力学的現象の共通のパラメーターである融解塩構成イオンの速度恒数（以後Friction Coefficientと呼ぶことにする）を求め、更に進んでそのFriction Coefficientと微視的に考えたモデルのイオン間に働く各種の相互作用の力（クーロン力、ファンデアワールス力、分極力等）との対応をつけ、その考えたモデルの妥当性を明らかにして行くと言う手順を追うことにする。

しかし乍ら現在のところ、この全体を述べられるだけの資料も又思考の方も進んでいない。

従つて本報では比較的動力学的データの豊富な硝酸塩をとりあげ、クロノポテンシオメトリーで測定した拡散係数から計算出来る各種イオン間のFriction Coefficientについてその値と、その意味するところを説明してみたいと思う。

Friction Coefficientは恒温恒圧下N成分系では次式によつて定められるものである（Appendix 1 参照）。

$$-(\nabla\mu_i \pm Z_i F \nabla\phi) = \sum_k^N r_{ik} X_k (v_i - v_k) \quad (1)$$
$$r_{jk} = r_{ki} \quad i = 1, 2, \dots, N-1$$

* CITCE (1964年10月ロンドン) と ACS Meeting (1964年9月シカゴ) に発表された論文をまとめたものである。

** たとえば電気伝導度、輸率では化学ポテンシヤル（濃度）勾配がなく、拡散では電気ポテンシヤル勾配がない。

ここで $\nabla\mu_i$ は化学ポテンシャル勾配, Z_i は考えているイオンの絶対電荷, $\nabla\phi$ は電気ポテンシャルの勾配, r_{ik} は i および k イオン間の Friction Coefficient, X_k は k イオンのモル分率, v_k はその速度である。他は普通の常数である。この式からもわかるように左辺は荷電を持つたイオンの熱力学的力であるため, Friction Coefficient はこの力と注目しているイオンが k なるイオンに対する相対速度との間の比例恒数になり次元は $\text{Joule sec, cm}^{-2}, \text{mole}^{-1}$ であらわされる。ここで重要なことはこのようにして定められた Friction Coefficient は速度差のみに関係しているので, 速度基準としてとつた reference がどのような運動をしようとする無関係にきめられ得ると云う特徴を有している。従つてどれを reference にした測定値も使うことが出来, しかも reference としてある種のイオンをとれば, その速度を 0 とおくことが出来るので測定値をへらすことが出来る利点 (たとえば輸率などその好例) を有している。

今 2 種の cation と共通の anion を有する系 ($1 = \text{Ag}^{+}, 2 = \text{Na}^{+}, 4 = \text{NO}_3^{-}$ といずれも完全に解離していると仮定する) を考える。この場合動力学的測定値と Friction Coefficient との間には次式で示される関係がある。^{1) 2)}

$$t_{14} = \frac{Z_1 X_1 (Z_4 \gamma_{12} + Z_1 \gamma_{24})}{Z_4^2 X_4 \gamma_{12} + Z_2^2 X_2 \gamma_{14} + Z_1^2 X_1 \gamma_{24}} \quad (2)^{*1}$$

$$\frac{A}{F^2} = \frac{Z_4^2 X_4 \gamma_{12} + Z_1^2 X_1 \gamma_{24} + X_2 Z_2^2 \gamma_{14}}{(\gamma_{12} \gamma_{14} X_1 + X_2 \gamma_{12} \gamma_{24} + X_4 \gamma_{14} \gamma_{24}) X_4 Z_4} \quad (3)^{*2}$$

$$\frac{D_{12}'}{RT} = \frac{Z_4 X_4}{(X_1 + X_2)(Z_1^2 \gamma_{12} X_4 + Z_2^2 \gamma_{14} X_2 + Z_1^2 X_1 \gamma_{24})} \quad (4)^{*3}$$

$$\frac{D_{11}'}{RT} = \frac{1}{X_1 \gamma_{11} + X_2 \gamma_{12} + X_4 \gamma_{14}} \quad (5)^{*4}$$

ここで t_{14} は 4 イオンに対する 1 イオンの輸率, A は電気伝導度, D_{12}' は 1-2 イオン

*1 4 イオン (anion = NO_3^{-}) を reference にとつてある。従つて $V_4 = 0$

*2 特に定まつた reference はない。

*3 一つの thermodynamic mutual diffusion coefficient をとるようになるため

$X_1 V_1 + X_2 V_2 = 0$ になるように reference をとつている。

*4 1 イオン (Ag^{+}) の全フラックスが 0 になるように reference をとつている。

間の thermodynamic mutual diffusion coefficient, D_{11} は 1 イオンの self-diffusion (厳密には tracer diffusion) coefficient, 残りは通常の恒数である。

Ag^{1+} , Na^{1+} , NO_3^{1-} を考えるといずれも $Z_1=Z_2=Z_4=1$ であるから(4)式と electroneutrality の条件

$$Z_1 X_1 + Z_2 X_2 - Z_4 X_4 = 0 \quad (6)$$

と, それにクロノポテンシオメトリーの場合 1 イオンの濃度が小さい $X_1 \rightarrow 0$ という条件がら,

$$\frac{D_{12}'}{RT} = \frac{X_4}{X_4(\gamma_{12}X_1 + \gamma_{14}X_2 + X_4\gamma_{24})} = \frac{2}{\gamma_{12} + \gamma_{14}} \quad (7)$$

一方, $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系の輸率の実測値から $\gamma_{24} = \gamma_{14}^{3,4}$ なることが知られている。 γ_{24} の実際の値は(3)式の電導度の式から求められる。

$$\begin{aligned} \frac{A}{F^2} &= \frac{X_4(\gamma_{12} + X_1\gamma_{14} + X_2\gamma_{14})}{(\gamma_{12}\gamma_{14}X_1 + X_2\gamma_{12}\gamma_{14} + X_4\gamma_{14}^2)X_4} = \frac{(\gamma_{12} + \gamma_{14})}{(\gamma_{12}\gamma_{14}X_1 + \gamma_{14}^2 X_4)} \\ &= \frac{2}{\gamma_{14}} = \frac{2}{\gamma_{24}} \end{aligned} \quad (8)$$

一方 D_{12}' は 1 イオンの濃度が小さいクロノポテンシオメトリーの拡散係数に相当するので (Appendix II 参照), クロノポテンシオメトリーの式 (Appendix III 参照) から知りうる。

$$D_{12}' = \frac{4I^2\tau}{Z_1^2 F^2 \pi C_1^{02}} \quad (9)^*$$

この際 C_1^0 は 1 イオンの bulk 濃度 mole/cm³, I は電流密度 A/cm², τ は遷移時間 sec, 他は普通の常数である。

電気伝導度 A から γ_{14} , γ_{24} が求まり, 実験的に D_{12}' が知れるので, (7)式から残りの

* 厳密には $D_{12} = \frac{4I^2\tau}{F^2\pi C_1^{02}}$ である。 D_{12}' は ordinary diffusion coefficient D_{12} と

$$D_{12}' = D_{12} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln X_1} \right)$$

(γ_1 は 1 イオンの活量係数) なる関係にあるが, 1 イオンの濃度が小さいので, $d \ln \gamma_1 / d \ln X_1 = 0$ になり $D_{12}' = D_{12}$ になる。又(4)(5)式で $X_1 \rightarrow 0$ とすれば, 同時に $D_{11} = D_{12}' = D_{12}$ が得られる。

Friction Coefficient γ_{12} が計算出来る。

なお $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ 浴 ($3=\text{K}^{1+}$) についても同様なことが云える。この際は $t_{14}/X_{14} = t_{14}/2X_1 = 1.36^{5)*}$ であるから (2) 式から、

$$1.36 = \frac{\gamma_{12} + \gamma_{24}}{\gamma_{13} + \gamma_{14}} \quad (10)$$

(3) 式から

$$\frac{A}{F^2} = \frac{2}{\gamma_{34}} \quad (11)$$

(7) 式と同様に

$$\frac{D_{13}'}{RT} = \frac{2}{\gamma_{13} + \gamma_{14}} \quad (12)$$

電気伝導度 A から γ_{34} を知り、(12) 式から $\gamma_{13} + \gamma_{14}$ を求め、これを (10) 式に代入して γ_{13} を知る。

$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-AgNO}_3$ 系についても同様にクロノポテンシオメトリーにより拡散係数を測定したが、それらから 3 元系についての各種の Friction Coefficient を求めることについては、後述する。

2. 実 験

定電流装置は第 1 図に示すように五極管のグリッド電位をチョツパーアンプリファイヤで調節し、チョツパーと五極管のカソード間の電圧をあらかじめ定められた電圧にひとしくなるようにしたもので、電流はカソードバソアスを変えて変化させる。そして電流の大きさは標準抵抗の両端の電圧降下をポテンシオメーターにより測定して知る。start のボタンをおすと水銀リレー A 用のコイルが直ちに働らき、C.R.O. の掃引が始まる。一方水銀リレー B はサイラトロングリッド電位が放電電位になるまで開いているので、C.R.O. 上の電位-時間曲線上に 0 の点をきめることが出来る。この遅延時間は 5ms~5sec であつてこの時間後リレー B が入り定電流が電解槽に流れる。また掃引を始めるのと、繰返しを行なわさすために発振器を用いている。クロノポテンシオメトリーでは遷移時間を

* X_{14} は equivalent fraction で mole fraction との間には

$$X_1 = \frac{X_{14} Z_3 Z_4}{Z_1 Z_3 + X_{14} Z_3 Z_4 + X_{34} Z_1 Z_4} = \frac{X_{14}}{2} \text{ なる関係がある}^1)$$

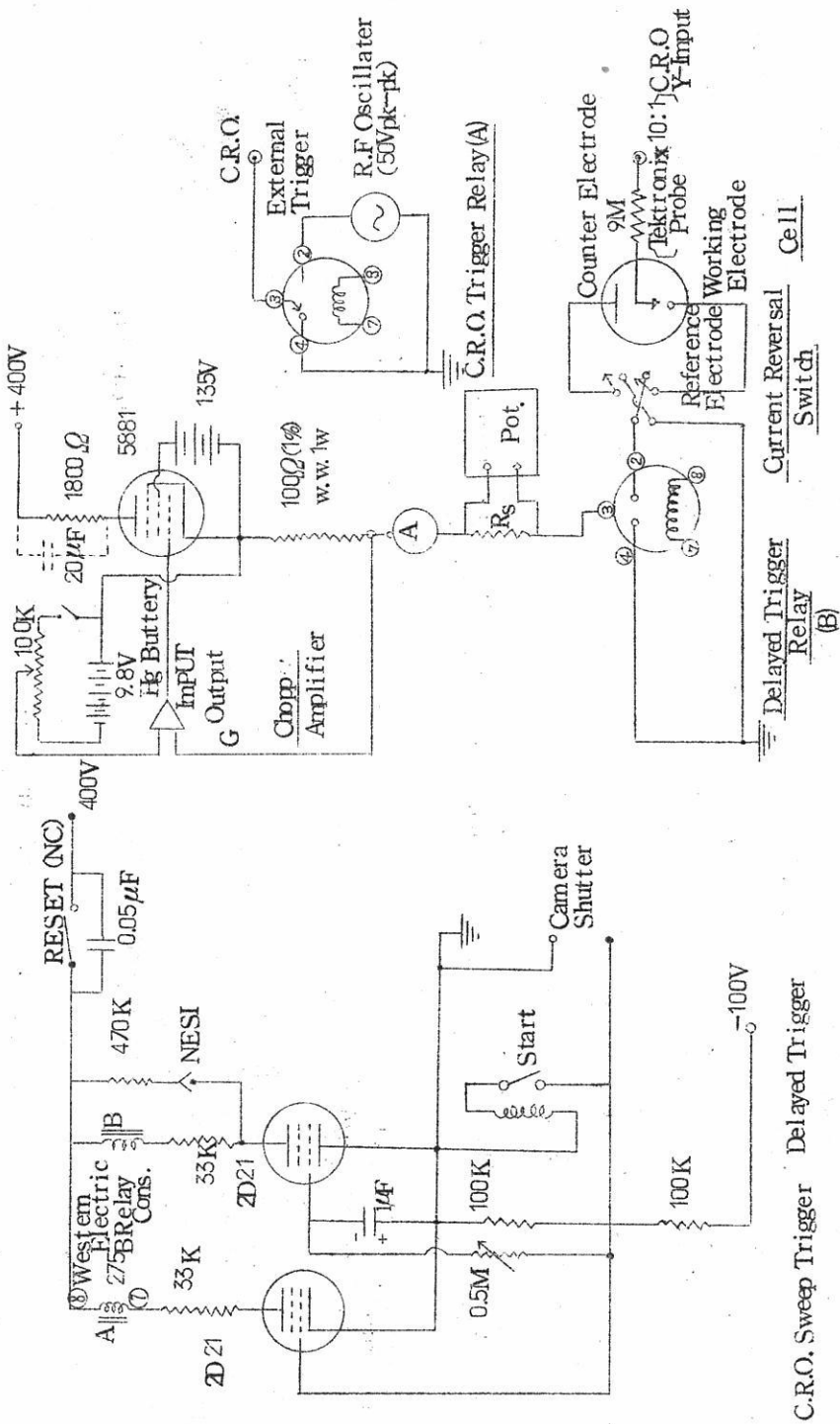


Fig. 1 Variable Delay Triggered Constant Current Source for Chronopotentiometry

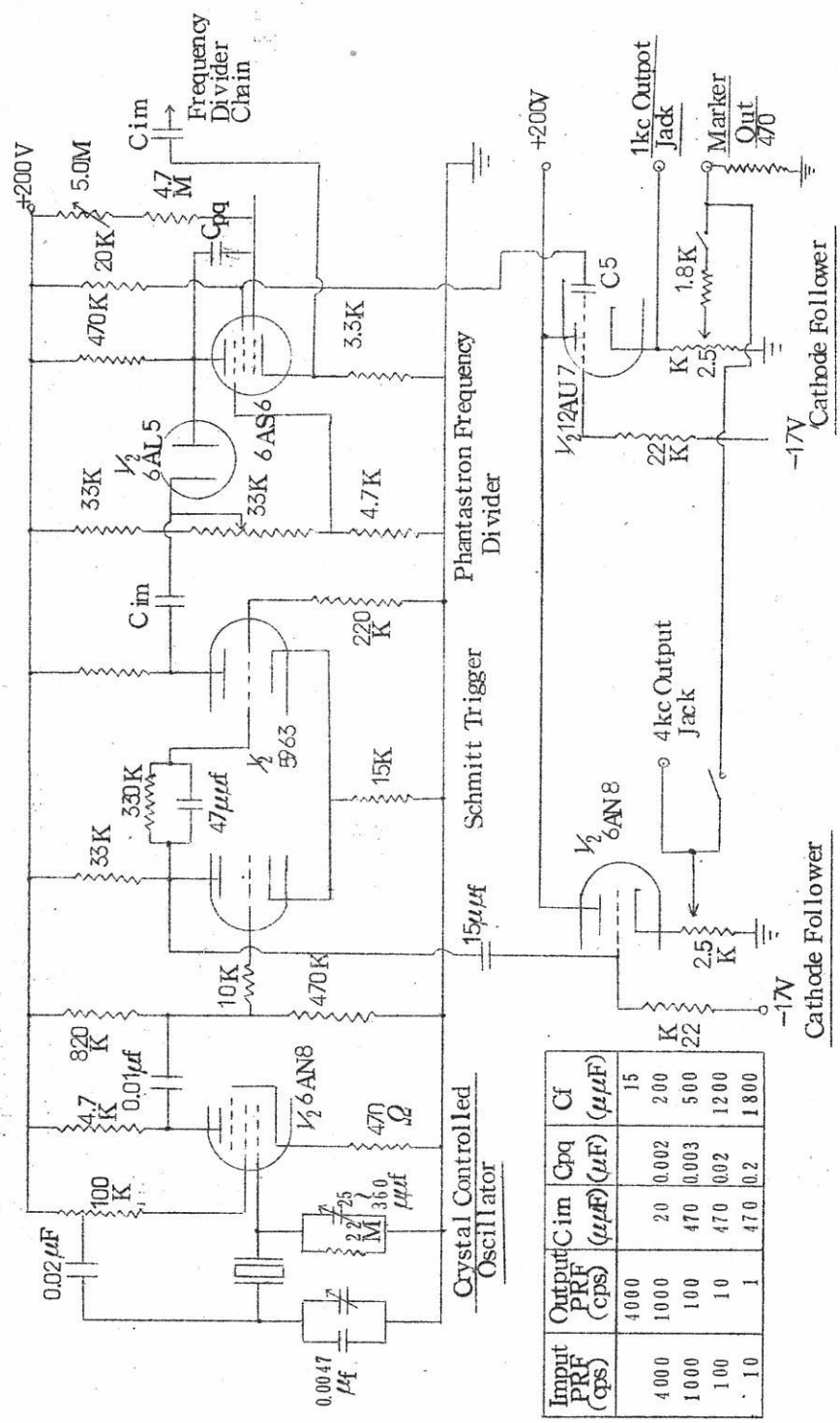


Fig. 2. Time Mark Generator

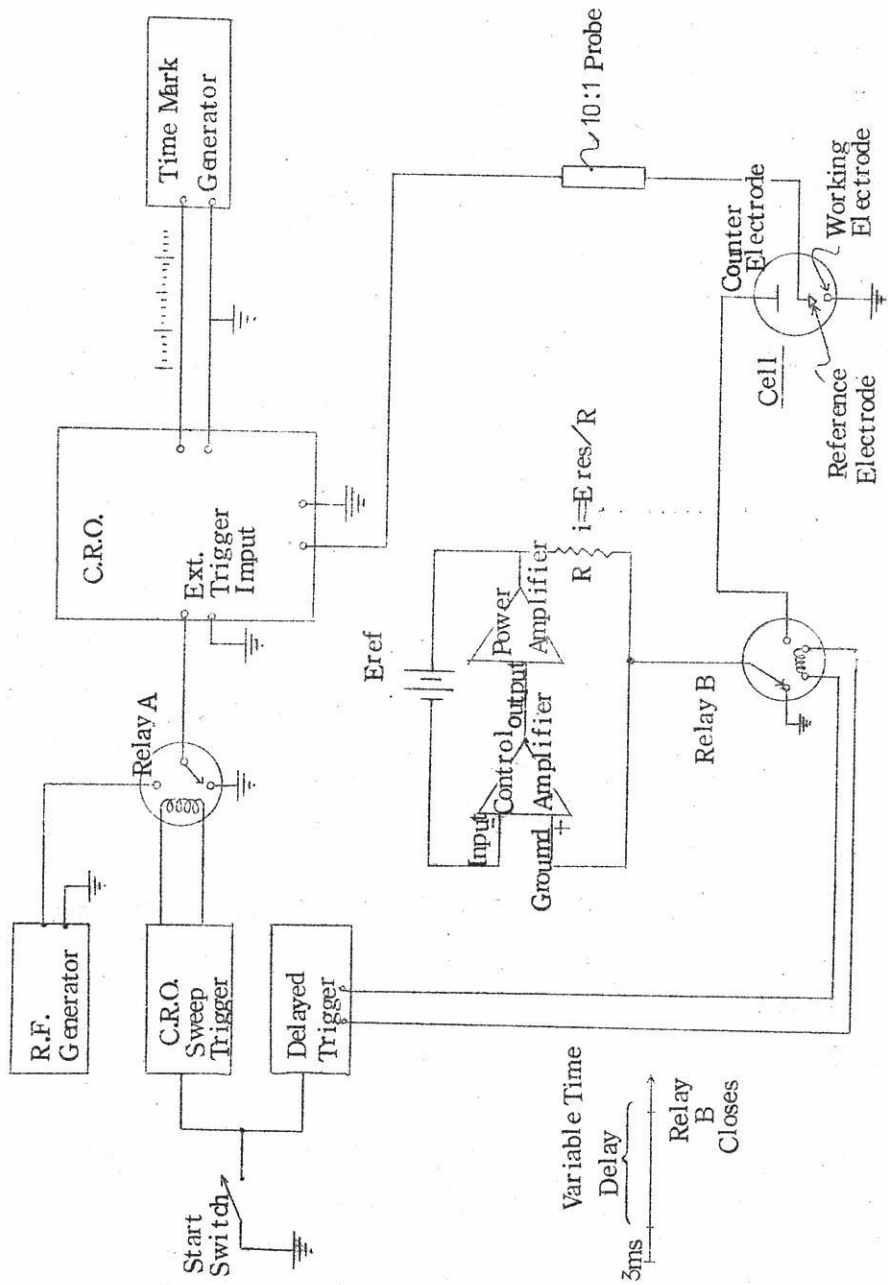


Fig. 3. Chronopotentiometry Apparatus Block Diagram

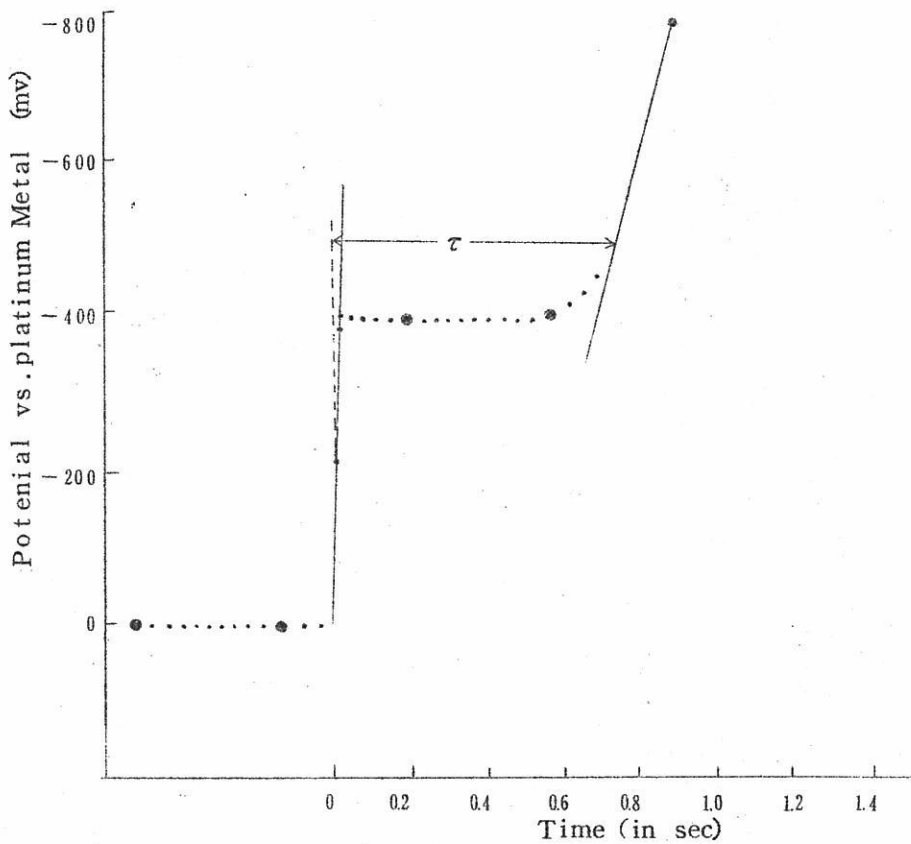


Fig. 4. Typical Experimental Curve for Silver Nitrate in Sodium Nitrate

正確に知る必要があるため、第2図に示すようなタイムマーカーをC.R.O.の輝度変調軸に入れクロノポテンシオダイアグラム上に輝点を入れて時間の読みを正確にしている。その全体のグロック図を第3図に、また得られた代表的なクロノポテンシオダイアグラムを第4図に示す。

電解槽は5cm径、30cm高サの円筒形バイコール製で、陽極は2.5cm径の銀板、陰極は0.13cm径の白金線をバイレックス管に封じこんだものである。測定はすべてチツ素気流中で行なわれ、電解槽全体は NaNO_3 - KNO_3 共晶浴の恒温融解塩バス中に浸けられている。

3. 結 果

Ag¹⁺の拡散係数は $I\tau^{1/2}$ と C^0 をプロットしその勾配から方程式(9)によつて求め得る。なお測定温度は315°C, 340°C, 360°C, 測定浴はAgNO₃-NaNO₃, AgNO₃-KNO₃, AgNO₃-NaNO₃-KNO₃ であり, それらの結果をまとめたのが第1表である。また拡散の活性化エネルギーも同時に第1表に示してある。

Table 1. Thermodynamic Mutual (Self) Diffusion Coefficient of Silver Ion in Sodium Nitrate-Potassium nitrate.

KNO ₃ conc. in Melt. Mol %	Temp. °C	Diffusion Coefficient $\times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	Activation Energy of Diffusion Kcal/mole
100	340	1.85 ± 0.06	3.9 ± 0.70
	360	2.05 ± 0.06	
80	315	1.68 ± 0.03	4.0 ± 0.22
	340	1.98 ± 0.03	
	360	2.17 ± 0.03	
60	315	1.78 ± 0.04	3.5 ± 0.37
	340	2.09 ± 0.04	
	360	2.24 ± 0.06	
40	315	1.81 ± 0.05	3.8 ± 0.50
	340	2.09 ± 0.06	
	360	2.28 ± 0.08	
20	315	1.97 ± 0.03	3.4 ± 0.23
	340	2.22 ± 0.03	
	360	2.43 ± 0.04	
0	315	2.01 ± 0.05	3.2 ± 0.30
	340	2.25 ± 0.05	
	360	2.46 ± 0.05	

すでに脚注で述べた通りクロノポテンシオメトリーの拡散係数は自己拡散係数にひとしいのでAg¹⁺の自己拡散係数と種々のNaNO₃-KNO₃組成の関係を315, 340, 360°Cについてプロットしたのが第5図である。図からも明らかなようにKNO₃の濃度上昇につれ直線的に変化し, そのほかには何も特に目立つた変化はなさそうである。種々なるNaNO₃-KNO₃浴についてのNa¹⁺, K¹⁺の自己拡散係数についてはF. Lantelme and M. Chelma⁶⁾の結果があるので, Ag¹⁺の自己拡散係数の値とともに第5図に示

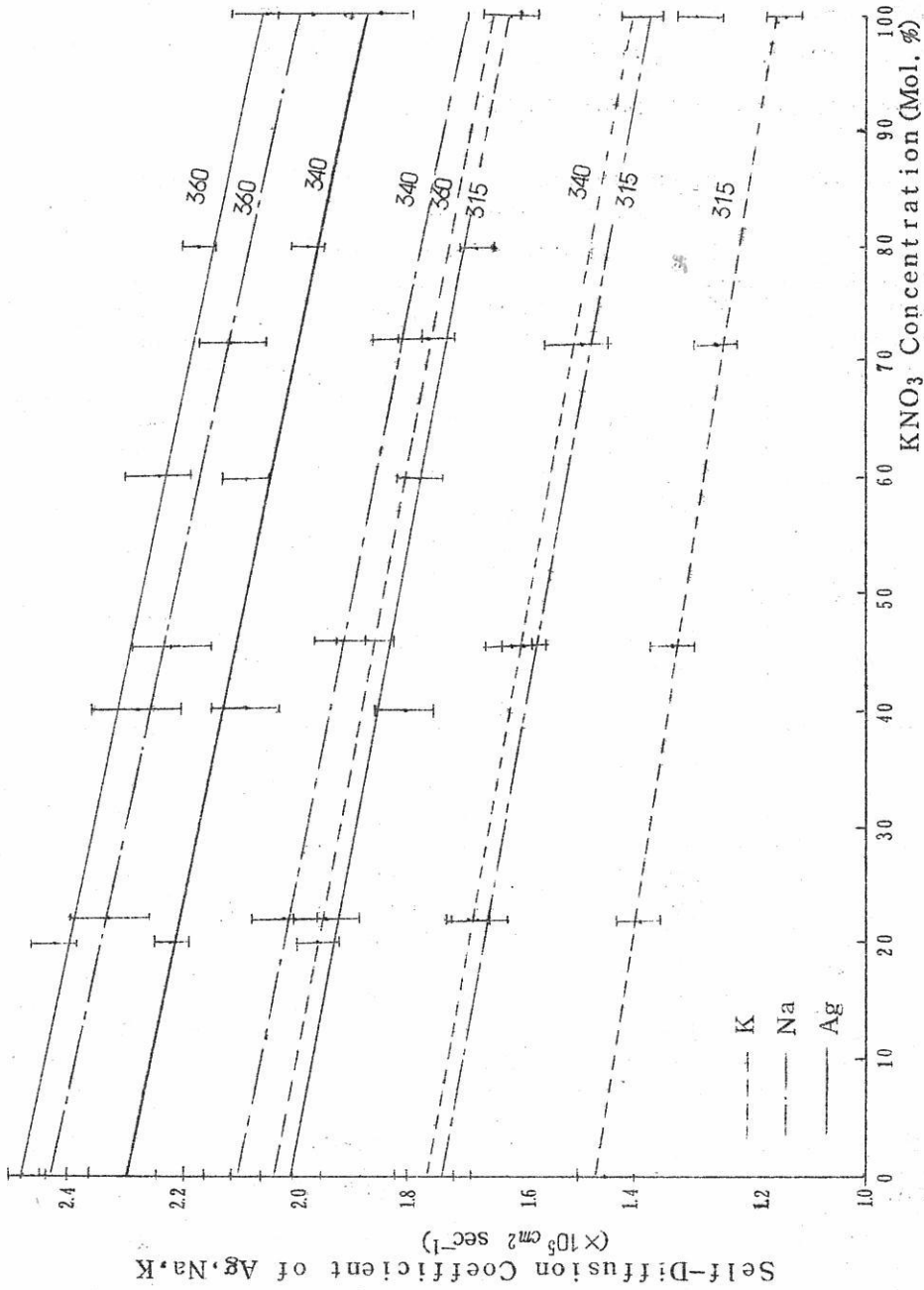


Fig. 5. Self-Diffusion Coefficient of Ag⁺, Na⁺, K⁺ in NaNO₃-KNO₃ Melts.

してある。D_{AgAg} は一般に D_{NaNa} , D_{KK} より大きく, またいずれのイオンの場合も KNO₃ の増加とともに直線的に減少し, しかも各直線の平行性からその変化の様子が同じ傾向を示しているのは面白い。従つてこの事から NaNO₃-KNO₃ 浴中の各種イオンの自己拡散係数, D_{AgAg} , D_{NaNa} , D_{KK} におよぼす K⁺ の影響はほとんど同じであろうと見做すことが出来る。

一方拡散の活性化エネルギーは無限稀釈の場合をとると Ag⁺ の場合には第 2 表に示すように Na⁺, K⁺ の場合より幾分低い。

Table.2. Self-Diffusion Coefficient of Silver, Sodium and Potassium Ion in NaNO₃ and KNO₃ at Infinite Dilution.

	315°C	340°C	360°C	Activation Energy of Self-Diffusion Kcal/mole
D _{AgAg} (in NaNO ₃)	2.01±0.05	2.25±0.05	2.46±0.05	3.2±0.30
D _{AgAg} (in KNO ₃)	1.62±0.06 ^{a)}	1.85±0.06	2.05±0.06	3.9±0.30
D _{NaNa} (in KNO ₃)	1.39±0.04	1.69±0.05 ^{b)}	1.95±0.06 ^{b)}	5.6±0.30
D _{KK} (in NaNO ₃)	1.46±0.04	1.75±0.05 ^{b)}	2.00±0.06 ^{b)}	5.2±0.30

a) : Extrapolated

b) : Calculated from data of F.Lautelma and M.Chemla

4. Friction Coefficient

共通 anion と 2 種の cation (そのうち 1 種の cation 濃度が非常に小さい) を有する系についての Friction Coefficient の求め方については既に前述したので, 共通 anion と 3 種の cation (うち 1 種の cation の濃度は非常に小さい) を有する系について述べる。既に述べた通り, 便宜上 1=Ag⁺, 2=Na⁺, 3=K⁺, 4=NO₃⁻ とすると自己拡散係数⁷⁾は

$$\frac{D_{II}}{RT} = \frac{1}{\gamma_{11}X_1 + \gamma_{12}X_2 + \gamma_{13}X_3 + \gamma_{14}X_4} \quad (13)$$

X₄ → 0 とすると

$$\frac{D_{II}}{RT} = \frac{1}{\gamma_{12}X_2 + \gamma_{13}X_3 + \gamma_{14}X_4} \quad (14)$$

クロノポテンシオメトリの拡散係数は既述通り self-diffusion coefficient にひとしいとして D_{11} に入れる。ここでもし γ_{14} , γ_{13} がわかれば (13) 式から γ_{12} を求めることが出来る。 γ_{14} の値は (8) 式を用い NaNO_3 中では F.E.W. Wetmore⁸⁾ らの値, KNO_3 中では G. J. Janz⁹⁾, F. R. Duke¹⁰⁾ の値を用いて求めることが出来るが NaNO_3 でも KNO_3 中でも γ_{14} の値はほとんど同一である。従つて $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ 中でもほとんど全域にわたり γ_{14} の値は一定で $3.37 \times 10^8 \text{ Joule sec cm}^{-2} \text{ mole}^{-1}$ を有するものとして計算を進めて見る。一方 γ_{12} の NaNO_3 中での値は (7) 式から上述の γ_{14} を用いて $\gamma_{12} = 0.88 \times 10^8 \text{ Joule sec cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ を知り, 同様に γ_{13} の KNO_3 中の値も (11), (12), (10) 式から $2.11 \times 10^8 \text{ Joule sec cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ であることを知る。そこで再び, 上述の γ_{12} , γ_{13} の値がそれぞれ NaNO_3 78.1 Mol%, KNO_3 71.61 Mol% まで保持されると仮定する。そうすると γ_{13} (NaNO_3 78.11 Mol%) と γ_{12} (NaNO_3 28.39 Mol%) の値が (14) 式から計算出来る。 KNO_3 中の γ_{34} は G. J. Janz⁹⁾, F. R. Duke¹⁰⁾ の値を用い (11) 式から求められる。 NaNO_3 中の γ_{24} は既述した通り γ_{14} にひとしい。 NaNO_3 中の γ_{22} , KNO_3 中の γ_{33} は F. Lantelme⁶⁾ らの与えた $\gamma_{24} + \gamma_{22}$, $\gamma_{34} + \gamma_{33}$ の値とすでに求めた γ_{24} , γ_{34} から知ることが出来る。その他の γ_{24} , γ_{34} , γ_{22} , γ_{33} , γ_{23} は $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ 系にて研究された E. P. Honig の値¹¹⁾ を用いた。 γ_{11} の値は $X_1 = 0$ における D_{11} , γ_{12} , γ_{13} , γ_{14} の値が $X_1 = 0.05$ でも変わらないとして (13) 式から求めたもので, 従つて大きな誤差を含むものと考えられる。

以上の結果をまとめたのが第 3 表である。この表からもわかるように cation-anion Friction Coefficient は通常 cation-cation Friction Coefficient よりも大きい。またすべての Friction Coefficient の濃度依存性は小さいので ideal として考えてもよさそうであり¹²⁾, すべての cation-cation Friction Coefficient が正の値*を占めることから association もないらしい¹²⁾。硝酸イオンの安定性から考えれば, この系ではすべてのイオンが単独で動力学的現象にあずかっていると考えても決して不都合はなさそうである。

更に Na^+ , K^+ よりも容易に歪められる (polarize) 性質の強い Ag^+ は一般に γ_{14} が γ_{24} , γ_{34} よりも小さい傾向にある。ことに NaNO_3 側での γ_{14} と γ_{34} との比較,

* γ_{11} および KNO_3 側の γ_{12} , NaNO_3 側の γ_{13} には大きな誤差が入っているのであまり信頼性はない。

Table.3. Various Friction Coefficients in
 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-AgNO}_3$ Melt at 350°C
(Joule sec. cm^{-2} mole $^{-1}$ $\times 10^{-8}$)

NaNO_3 Mol%	100	78.11	54.33	28.39	0
γ_{14}	3.53 \pm 0.22 ⁸⁾	3.37 \pm 0.34 ^{a)}	3.37 \pm 0.34 ^{a)}	3.37 \pm 0.34 ^{a)}	3.21 \pm 0.34 ^{9) 10)}
γ_{24}	3.53 \pm 0.22 ⁸⁾	3.86 \pm 0.10 ¹¹⁾	4.18 \pm 0.11 ¹¹⁾	4.72 \pm 0.14 ¹¹⁾	5.37 \pm 0.28 ¹¹⁾
γ_{12}	0.88 \pm 0.23 ⁸⁾	0.88 \pm 0.23 ^{a)}	0.77 \pm 0.90	0.42 \pm 2.10	
γ_{34}	3.94 \pm 0.14 ¹¹⁾	4.26 \pm 0.18 ¹¹⁾	4.46 \pm 0.12 ¹¹⁾	4.70 \pm 0.10 ¹¹⁾	5.12 \pm 0.50 ^{9) 10)}
γ_{13}		2.19 \pm 1.70	1.97 \pm 0.82 ^{a)}	2.11 \pm 0.30 ^{a)}	2.11 \pm 0.30 ^{9) 10)}
γ_{22}	0.82 \pm 0.21 ⁶⁾	0.58 \pm 0.75 ¹¹⁾	0.58 \pm 1.16 ¹¹⁾	\sim 0.58 ¹¹⁾	\sim 0.58 ¹¹⁾
γ_{33}	\sim 1.74 ¹¹⁾	\sim 1.74 ¹¹⁾	1.74 \pm 1.16 ¹¹⁾	1.74 \pm 0.77 ¹¹⁾	1.70 \pm 0.34 ⁶⁾
γ_{23}	1.06 \pm 0.53 ¹¹⁾	1.06 \pm 0.75 ¹¹⁾	1.06 \pm 0.68 ¹¹⁾	1.06 \pm 0.60 ¹¹⁾	1.06 \pm 0.56 ¹¹⁾
γ_{11}	2.27 \pm 4.1	1.23 \pm 5.3	1.94 \pm 7.4	1.43 \pm 7.5	0.42 \pm 4.5

a: assumed

KNO_3 側での γ_{14} と γ_{23} との比較からこのことは明らかであろう。

cation-cation Friction Coefficient は cation-anion Friction Coefficient に比べて小さいことはすでに述べたが, cation-cation Friction Coefficient も cation-anion Friction Coefficient も大きさの order がほとんど同じであることは注目すべきことである。すなわちこのことは, この融体中での動き得るイオンの密度が高いことを意味し, 従ってそれら動き得るイオン間の干渉効果を考えなくてはいけないと云うことを意味しているからである。これら干渉効果のうち NaNO_3 中での γ_{12} がほとんど γ_{22} と同じ値を示していること, および輸率の結果から NaNO_3 中では $\gamma_{14} = \gamma_{24}$ であることなどから考えると, NaNO_3 中では Ag^{1+} も Na^{1+} も区別出来ない程似ていると云うことが云えそうである。事実 M. Blander も O. J. Kleppa らもこの考えを支持し Na^{1+} , Ag^{1+} 半径が実際の 0.95, 1.26 Å に対し, 少くとも硝酸塩系では Ag^{1+} を 0.99 Å として, ほとんど Na^{1+} のそれと同じ大きさとして考えた方が妥当であるとさえ云っている^{13) 14) 15)}

cation に対する同種の cation または他種の cation の影響については, 温度が

上昇するにつれ小さくなる傾向があるので¹²⁾、高温では cation-anion 間の Friction Coefficient 程重要でなくなる。このことは cation-cation の配列が cation-anion の nearest neighbor に対し next nearest neighbor であることから容易にうなずけることであろう。

Appendix I¹⁶⁾

水溶液の場合とことなり融解塩中ではよい reference と考えられる水分子が存在しないので、ある特定イオンを reference にとり、それに対して目的イオンの速度を規定する方法がとられている。そこである特定イオン N をとりそれに対する速度を考えると、i イオンのフラックスは

$$J_i = C_i (v_i - v_N) = CX_i (v_i - v_N) \quad (15)$$

ここで C_i は i 種イオンのモル濃度、 C は全体のイオンのモル濃度、 J_i は i イオンのフラックスである。

非平衡熱力学の出発点である熱力学的力と、それによつて生ずる流れの間には一次的な関係にあると云う“運動の熱力学方程式”を (15) 式に適應すると、力を電気化学ポテンシャルの勾配でおきかえることが出来るので、N 成分系では

$$X_i (v_i - v_N) = \sum_k^N L_{ik} \nabla \tilde{\mu}_k \quad (16)$$

ここで L_{ik} は対象性のマトリックス、 $\tilde{\mu}_k$ は電気化学ポテンシャルである。なお電気化学ポテンシャルと化学ポテンシャル μ_k との間には

$$\nabla \tilde{\mu}_k = \nabla (\mu_k + Z_k \phi F) \quad (17)$$

なる関係がある。ここで ϕ は電気ポテンシャルである。化学ポテンシャル間には Gibbs-Duhlem 則を、電気ポテンシャル間には「融解塩中である動力学的現象がおこつても電気的中性が保たれる」と云う電気的中性の条件を入れると、(16) 式のパラメーターが 1 つへるので、

$$X_i (v_i - v_N) = \sum_k^{N-1} L_{ik} \nabla \tilde{\mu}_k \quad (18)$$

一方 $i = N$ のとき上式の左辺は 0 になり意味を有しなくなるので i も $1, 2, \dots, N-1$ である。

(18) 式を書きかえると、

$$\nabla \tilde{\mu}_i = \sum_k^{N-1} L_{ik}^{-1} X_k (v_k - v_N) \quad (19)$$

(i = 1, 2, \dots, N-1)

対象性のマトリックスは inverse にしても対象性を失わないので、これを γ_{ik} ($\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$) と書くことにする。ここで γ_{ik} を Friction Coefficient と呼ぶ。

$$\nabla \tilde{\mu}_i = \sum_k^{N-1} \gamma_{ik} X_k (v_k - v_N) \quad (20)$$

(i = 1, 2, \dots, N-1)

さてここで γ_{iN} , γ_{Ni} を定義していないので、定義することにする。それと同時に(20)式では i イオンの電気化学ポテンシャルは式中にあらわれているが、肝心の i イオンの速度 v_i が式中にあらわれていないので v_i を (20) 式に入れると云う意味もあつて、

$$\sum_k^N \gamma_{ik} X_k = 0 \quad (21)$$

$\gamma_{iN} = \gamma_{Ni} \quad (i = 1, 2, \dots, N-1)$

を定義する。(21) 式に v_i をかけ、(20) 式から引くと、

$$-\nabla \tilde{\mu}_i = \sum_k^N \gamma_{ik} X_k (v_i - v_k) \quad (22)$$

(i = 1, 2, \dots, N-1)

を得る。

あるいは $i = 1, 2, \dots, N$ として Gibbs-Duhlem の関係式、電気中性の関係から (N-1) 個が独立であるとしてもよい。

Appendix II

2種類の cation (1, 2) と共通の anion (4) を有する系の恒温恒圧下での現象論的方程式は (22) 式から

$$-\nabla \tilde{\mu}_1 = -\nabla (\mu_1 + Z_1 \phi F) = \gamma_{12} X_2 (v_1 - v_2) + \gamma_{14} X_4 (v_1 - v_4) \quad (23)$$

$$-\nabla \tilde{\mu}_4 = -\nabla (\mu_4 - Z_4 \phi F) = \gamma_{41} X_1 (v_4 - v_1) + \gamma_{42} X_2 (v_4 - v_2) \quad (24)$$

電気的中性の条件

$$Z_1 X_1 + Z_2 X_2 - Z_4 X_4 = 0 \quad (25)$$

と電流 I は

$$I/F = Z_1 J_1 + Z_2 J_2 = Z_4 J_4 \quad (26)$$

で表わされる関係式, 更に 1-4 塩の化学ポテンシャル μ_{14} は

$$\mu_{14} = Z_4 \mu_1 + Z_1 \mu_4 \quad (27)$$

で示されると云う関係式から J_1 を $\nabla \mu_{14}$ であらわしてみると,

$$J_1 = \frac{-Z_2 X_1}{V(Z_1^2 \gamma_{24} X_1 + Z_2^2 \gamma_{14} X_2 + Z_4^2 X_4 \gamma_{12})} \nabla \mu_{14} + \left(\frac{X_1}{X_4} \right) J_4 \\ + \frac{Z_1 X_1 (Z_4 \gamma_{12} + Z_1 \gamma_{24})}{(Z_1^2 \gamma_{24} X_1 + Z_2^2 \gamma_{14} X_2 + Z_4^2 \gamma_{12} X_4)} \frac{I}{Z_1 F} \quad (28)$$

になる。ここで V はイオン 1 モルが占める体積で $C_i V = X_i$ なる関係がある。(28) 式の右辺の第 1 項は Thermodynamic Mutual Diffusion Coefficient D'_{12} と (4) 式より次のような関係がある。

$$\frac{-Z_2 X_1}{V(Z_1^2 \gamma_{24} X_1 + Z_2^2 \gamma_{14} X_2 + Z_4^2 \gamma_{12} X_4)} \nabla \mu_{14} \\ = \frac{-(X_1 + X_2) Z_2}{X_4 Z_4} D'_{12} \frac{X_1}{V} \nabla \ln a_{14} \\ = \frac{-(X_1 + X_2) Z_2}{X_4 Z_4} D'_{12} \frac{\partial \ln a_{14}}{\partial \ln X_1} \nabla C_1 = -D_{ch} \nabla C \quad (29)$$

ここで D_{ch} はクロノポテンシオメトリーの拡散係数である。今無限稀積 $X_1 \rightarrow 0$ を考え、 $Z_1 = Z_2 = Z_4 = 1$, $\frac{1}{Z_4} \left(\frac{\partial \ln a_{14}}{\partial \ln X_1} \right)_{X_1 \rightarrow 0} = 1$ を用いると,

$$D_{ch} = D'_{12} \quad (30)$$

が得られる。

本文の脚注で述べた通り無限稀積では $D'_{12} = D_{11}$ であるから, 結局無限稀積においては 4 種類の拡散係数, chronopotentiometric, thermodynamic mutual, ordinary, self の diffusion Coefficient はひとしくなる。

$$D_{ch} = D'_{12} = D_{12} = D_{11} \quad (31)$$

Appendix III

融解塩中のイオンの移動を電気化学的に取扱うためには泳動 (migration) と拡散 (diffusion) を考えに入れる必要がある。

再び cation を 1, 2, 共通 anion を 4 とすれば, 上述の 2 つの現象を考慮した場合の

平面電極面上への cation 1 の流れは

$$J_1 = -D_{ch} \frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{I t_{14}}{Z_1 F} \quad (32)$$

(32) 式は (28) 式で anion を reference にとつた場合に相当する。

Divergence Theory および $\phi_H = \frac{t_H}{C_1}$ を用いると、

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\nabla J_1 = D_{ch} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{\phi_H I}{Z_1 F} \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (33)$$

在来の、(33) 式のうち右辺第 1 項しか考えに入れなかつたのに対し、ここでは migration の項をも考慮して (33) 式をクロノポテンシオメトリーの初期および境界条件を入れて解き、 $C_1(x, t)$ を求めてみよう。

クロノポテンシオメトリーの初期および境界条件は

$$C_1(x, 0) = C_1^0 \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-I t_{24}}{Z_1 F D_{ch}} = \lambda \quad (35)$$

ここで C_1^0 は bulk の 1 イオンの濃度、 D_{ch} 、 t_{24} は 1 イオン濃度の小さな変化では無関係であると仮定すれば (32) 式は constant になる。それを λ とおくことにする。

今、式を簡単化するため

$$C_1^* = (C_1^0 - C_1) \exp \left[\frac{E^2 t}{4D_{ch}} - \frac{Ex}{2D_{ch}} \right]$$

$$\text{但し } E = \phi_H I / Z_1 F \quad (36)$$

とおき、(34)、(35) 式を書きかえると

$$C_1^*(x, 0) = 0 \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial C_1^*(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \lambda \exp \left(\frac{E^2 t}{4D_{ch}} \right) - \frac{E}{2D_{ch}} C_1^*(0, t) \quad (38)$$

更に $C_1^*(0, t) = F(t)$ とおく。

(38) 式を (33) 式に応用すると、

$$\frac{\partial C_1^*(x, t)}{\partial t} = D_{ch} \frac{\partial^2 C_1^*(x, t)}{\partial x^2} \quad (39)$$

$C_1^*(x, t)$ の Laplace 変換形を $\bar{c}_1(x, s)$ とすると

$$s \bar{c}_1(x, s) = D_{ch} \bar{c}_1''(x, s) \quad (40)$$

$$\bar{c}_1(0, s) = f(s) \quad (41)$$

ここで $f(s)$ は $F(t)$ の変換形である。

これから、

$$\bar{c}_1(x, s) = f(s) e^{-x\sqrt{s/D_{ch}}} \quad (42)$$

が導れる。

(38) 式から

$$\left(\frac{\partial C_1^*(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \lambda \exp\left(\frac{E^2 t}{4D_{ch}}\right) - \frac{E}{2D_{ch}} F(t)$$

この函数の変換形は

$$-\sqrt{\frac{s}{D_{ch}}} f(s) = -\frac{E}{2D_{ch}} f(s) + \frac{\lambda}{s - \frac{E^2}{4D_{ch}}}$$

$$f(s) = \frac{\lambda}{\left(\frac{E}{2D_{ch}} - \sqrt{\frac{s}{D_{ch}}}\right) \left(s - \frac{E^2}{4D_{ch}}\right)} \quad (43)$$

$$a = \frac{E}{2\sqrt{D_{ch}}} \quad \text{とおくと、}$$

$$f(s) = \frac{\sqrt{D_{ch}} \lambda}{(a - \sqrt{s})(s - a^2)} \quad (44)$$

(42) 式に代入すれば

$$\bar{c}(x, s) = \frac{\sqrt{D_{ch}} \lambda}{(a - \sqrt{s})(s - a^2)} \exp(-x\sqrt{s/D_{ch}}) \quad (45)$$

$$\bar{c}(0, s) = \frac{\sqrt{D_{ch}} \lambda}{(a - \sqrt{s})(s - a^2)} = -\lambda \left(\frac{1}{2\sqrt{s}(s - a^2)} + \frac{1}{2s(s - a^2)} \right) D_{ch} \dots \dots \dots (46)$$

(46) 式の逆変換形は表¹⁷⁾から

$$c^*(0, t) = \sqrt{D_{ch}} \lambda \left(\frac{-1}{2a} e^{a^2 t} \operatorname{erf}(a\sqrt{t}) - \frac{t}{\sqrt{\pi t}} - a t e^{a^2 t} \operatorname{erfc}(-a\sqrt{t}) \right) \quad (47)$$

(47) 式に (36) 式を代入すれば

$$C_1(0, t) = C_1^0 - \frac{I t_{24}}{Z_1 F \sqrt{D_{ch}}} \left\{ \sqrt{\frac{t}{\pi}} e^{-a^2 t} + a \operatorname{erfc}(-a \sqrt{t}) + \frac{1}{2a} \operatorname{erf}(a \sqrt{t}) \right\} \quad (48)$$

aの小さなところでは $t_{24} \doteq 1$ であり (48)式は

$$C_1(0, t) = C_1^0 - \frac{2I}{Z_1 F \sqrt{D_{ch}}} \sqrt{\frac{t}{\pi}} \quad (49)$$

$C_1(0, t) = 0$ になる時間を τ 遷移時間とすれば

$$D_{ch} = \frac{4 I^2 \tau}{Z_1^2 F^2 C_1^0 2 \pi} \quad (50)$$

文 献

- 1) R. W. Laity; J. Chem. Phys. 30, No. 3, p682~691, (1959) March
- 2) R. W. Laity; J. Phys. Chem. 67, No.3, p671~676 (1963) March
- 3) R. W. Laity; J. Am. Chem. Soc., 79, No.8, p1849~51, (1957) April 20
- 4) F. R. Duke, R. W. Laity and B. Owens; J. Electrochem. Soc., 104, No.5, p229~300 (1957) May
- 5) F. R. Duke and B. Owens; J. Electrochem. Soc., 105, No.8, p476~477, (1958) Aug.
- 6) F. Lantelme and M. Chemla; Bull. Soc. Chim. p969~972 (1963).
- 7) 河村和孝; 電気化学セミナーで発表 (プリンストン大学), (1964) Feb.
- 8) J. Byrne, H. Fleming and F. E. Wetmore; Can. J. Chem., 30, No. 12, p922~923, (1952) Dec.
- 9) G. J. Janz and M. R. Lorenz; Rev. Sci. Inst., 31, p18~22, (1960).
- 10) F. R. Duke and R. A. Fleming; J. Electrochem. Soc.,

- 105, No.7, p412, (1958) July.
- 11) E. P. Honig; Doctor Thesis, p1~115, (1964).
 - 12) R. W. Laity; Annals N. Y. Acad. Sci., 79, No.11, p997~1022 (1960) Jan.
 - 13) L. S. Hersh and O. J. Kleppa; J. Chem. Phys. 42, No.4, p1309~22 (1965) Feb. 15.
 - 14) M. Blander; J. Chem. Phys, 36, No.4, p1092~3 (1962) Feb. 15.
 - 15) M. Blander in M. Blander Ed., "Molten Salt Chemistry". Interscience Publisher. N. Y. (1964).
 - 16) A. Klemm; Z. Naturforschung, 8a, Heft 7, p397~400, (1953) Juli.
 - 17) R. V. Churchill, 洪四方次訳, 応用ラプラス変換, 彰国社, 東京, (1963).

文 献 紹 介

「熔媒抽出法による希土類元素の分離」に関する文献集 643

(阪大工) 塩川二朗・新池 孜



酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高純度

- 1. 医薬用
- 2. 工業用

用
業
縁
の
他
ゴ
窯
絶
そ
ム

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
 東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地

TEL 代表(81) 3 1 6 6
 TEL (431) 2177 6257

「熔媒抽出法による希土類元素の分離」に関する文献集

(阪 大 工)

塩 川 二 朗 ・ 新 池 孜

「熔媒抽出法による希土類元素の

1. 有機相として, アルコール・エーテルなどを用いた実験

文 献	報 告 者	目 的
Naturwissensch- aften, <u>25</u> , 348 (1937).	W. Fischer, W. Dietz, O. Jube rmann.	希土のKの測定
J. Am. Chem. Soc., <u>63</u> , 2029 (1941).	D. B. Appleton, P. W. Selwood.	希土のKの測定
J. Am. Chem. Soc., <u>70</u> , 3967 (1948).	C. C. Templeton, J. A. Peterson.	La, Ce, Nd のKの測定
J. Am. Chem. Soc., <u>71</u> , 2187 (1949).	C. C. Templeton.	La, Ce, Pr, Nd, Sm の Kの測定
J. Phys. Colloid . Chem., <u>54</u> , 640 (1950).	G. F. Asselin, L. F. Audrieth, E. W. Comings.	希土からThの分離

分離」に関する文献集

阪大工 塩川 二郎, 新池 孜

抽出系	結果
ハロゲン化物 水- アルコール類 エーテル類 ケトン類	Kの値は, 元素によりことなり, その差は溶媒抽出による希土の分離に利用出来る程大きい。 抽出系を変化させると, Kは変る。
硝酸塩およびチオンアネート 水- n-ブチルアルコール (HNO ₃ aq.) アセトン (HSCNaq.) エチルエーテル	硝酸塩では, 両相の密度差は余りない。 チオンアネートの場合 n-ブチルアルコールに非常によくとける。 $\beta_{Nd/La} = 1.06$
硝酸塩 水- n-ヘキシルアルコール (HNO ₃ aq.)	アルコール中の Ln(NO ₃) ₃ のモル分率は, 水相中の Ln ³⁺ のモル分率の 4 乗に比例。 $\beta_{Nd/La} = 1.5$
硝酸塩 水- n-ヘキシルアルコール (HNO ₃ aq.)	Ceを除くと Z (原子番号) と共に Kは大きくなる。
硝酸塩, チオンアネートなど 水- 1-ブタノール 1-ペンタノール	硝酸塩-1-ブタノール系; Kは大, $\beta_{Th/Ln}$ は小。 チオンアネート-1-ペンタノール系; $\beta_{Th/Ln}$ は大。 Nd, Th の混合物での実験で良い結果を得る。 有機相 70% Th → 97% Th

Zh. Neorgan. Khim., 9, 2659 (1964).	E. A. Belousov, S. D. Khaqbaev.	Pr, Sm, Ho, Yb のKの 測定。
Z. Anorg. Allgem. Chem., 249, 146 (1942).	W. Fischer, R. Bock.	Scの分離
Tr. Leningr. Tekhnol. Inst. im. Lensoveta, 1961, No. 55, 108.	S. P. Rosyanov, N. K. Kopycheva, A. P. Musakin.	ThとCeの分離

2. 有機相として、有機りん酸を用いた実験

2.1 Tri-n-butyl phosphoric acid (T.B.P) を用いたもの。

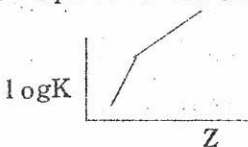
[(GO)₃PO G=n-butyl]

文 献	報 告 者	目 的
J. Am. Chem. Soc., 71, 3257 (1949).	J. C. Warf.	Ce (IV) のKの測定
J. Phys. Chem., 57, 294 (1953).	D. F. Peppard, J. D. Faris, P. R. Gray, G. W. Mason.	希土のKの測定 および向流抽出

<p>硝酸塩 水— アルコール類 ($\text{HNO}_2 \text{ aq.}$) (0~10M)</p>	<p>3M-硝酸-ブタノール系; K最大 $K_{Pr}=0.145, K_{Sm}=0.118,$ $K_{Ho}=0.082, K_{Yb}=0.054.$ $\beta_{Sm/Pr}=0.69\sim0.88, \beta_{Ho/Pr}=$ $0.80\sim0.90, \beta_{Yb/Pr}=0.27\sim0.71,$ $\beta_{Ho/Sm}=0.91\sim1.30$ (ただし, 1~3M-硝酸-ブタノール系)</p>
<p>チオシアネート 水— エチルエーテル ($\text{NH}_4 \text{ SCN}$)</p>	<p>ScのKの測定および不純物の挙動を求め、 よい分離結果を得た。</p>
<p>サリチル酸塩 水— エチルエーテル ($\text{CH}_3 \text{ COOHaq.}$)</p>	<p>>5N酢酸; 酢酸濃度増→K小 0.3N酢酸 { Th 93% 抽出 { Ce 1% 抽出 硝酸アンモン ($\text{NH}_4 \text{ NO}_3$) を加えると CeのKが更に減少。</p>

抽出系	結果
<p>硝酸塩 水— T.B.P. ($\text{HNO}_3 \text{ aq.}$) (100%)</p>	<p>硝酸が存在したほうが、二相の分離良好。 98~99%が有機相に移る。</p>
<p>硝酸塩 水— T.B.P. ($\text{HNO}_3 \text{ aq.}$) (Gulf Solvent BT) (dibutyl ether)</p>	<p>$\log K-Z$ 直線関係 (100%T.B.P.- 15.6M硝酸), YのKはDyとHoの間。 ScはKがY, Lnよりはるかに大。 向流液々抽出で希土を2つに類別出来る。 Tm-Luは有機相。</p>

J. Am. Chem. Soc., <u>75</u> , 6063 (1953) .	D.F. Peppard, P.R. Gray, M.M. Markus .	アクチニドおよびランタニド のKの測定
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>2</u> , 633 (1955) .	T.V. Healy, A.C. McKay	有機相への抽出 species の研究
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>4</u> , 326 (1957).	D.F. Peppard, W.J. Driscoll, R.J. Sironen, S. McCarty .	ランタニド, Y, Am, の Kの性質。
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>9</u> , 279 (1959) .	E. Hesford, E.E. Jackson, A.C. McKay .	Kの性質
Ekstraktsiya . Teoriya, Primene- nie, Apparatura, Sb. Statei 1962 (2) 117 .	G.V. Korpusov, I.V. Eskevich, E.N. Patrusheva, V.V. Evchenkev .	Kの測定
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>24</u> , 1257 (1962)	H. Yoshida .	Kの性質
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>26</u> , 473 (1964) .	E.V. Robinson, N.E. Topp .	Kの性質

<p>硝酸塩 水- T.B.P. (HNO₃ aq.) (Gulf Solv- (15.6N, 12.0N) ent BD)</p>	<p>アクチニドはランタニドと同様 logK-Z 直線関係。 K ∝ [TBP]³</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (kerosene)</p>	<p>抽出 species: Ce(NO₃)₃ · 3 TBP UO₂(NO₃)₂ · 2 TBP</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (CCl₄)</p>	<p>logK-Z Z=64 (Gd) で交わる2つの直線。 勾配は、酸濃度が大なる程急になる。 2つの直線の勾配差は、酸濃度が大なる程小さくなる。</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (kerosene)</p>	<p>抽出 species: Ln(NO₃)₃ · 3 TBP</p> 
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (toluene) (benzene)</p>	<p>Kと { TBP濃度 Z 温度 } の関係を調べる。</p>
<p>チオシアネート 水- TBP (NH₄ SCNaq.) (CCl₄)</p>	<p>K ∝ 1/[H⁺] 抽出 species: Eu(SCN)₃ · (TBP)₄</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (kerosene)</p>	<p>水相が2N以下の時、有機相に希土存在せず。 酸濃度大 → K大 (3N-6N) KとZの関係</p>

J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 619 (1964).	H. Yoshida.	Kの性質
J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 319 (1959).	J. R. Ferraro.	抽出 species の赤外による研究。
Ekstraksiya, Teoriya, Primenenie, Apparatura, Sb. Statei, 1962 (2), 112.	V. F. Eskevich, P. M. Seredenko.	Kの測定
Redkozem, Elementy, Akad. Nauk. SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Khim., 1963, 224.	G. V. Korpusov, E. N. Patrusheva, N. P. Petrakova, V. E. Sokolova.	Kおよび β の測定
J. Am. Chem. Soc., 75, 3943 (1953).	B. Weaver, F. A. Kappe Imann, A. C. Topp.	Gd 大量精製

	<p>35% TBP Smで極大をもつ曲線 TBP濃度大→極大Hoの方へ移る。 $\beta_{Pr/La}$は、有機相のTBP濃度大なる 程大きくなる。$\beta_{max}=3.44$</p>
<p>過塩素酸塩 水- TBP (HClO₄ aq.) (CCl₄)</p>	<p>抽出 species: Ln (ClO₄)₃ · (TBP)₃。 KはZと共に減少。</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.)</p>	<p>Ln (NO₃)₃ · 3 TBPとLn (NO₃)₃ · nH₂Oと比較。 TBP中での硝酸塩は高度に共有結合性を もつイオン結合性であり、水中での硝酸塩 より共有結合性は大である。</p>
<p>EDTA キレート 水- TBP (NH₄ NO₃ aq.) (100%)</p>	<p>Kは pH に大きく左右される。 Er と Lu を85~90%の濃度まで分 離する為には、150%過剰のEDTAが必 要である。</p>
<p>EDTA キレート 水- TBP (LiNO₃)</p>	<p>有機相へは希土は硝酸塩の形で抽出される。</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (versol) (12N)</p>	<p>向流液々抽出 Gd₂O₃: 63%→95% $\beta_{Tb/Gd}=6\sim 8$; $\beta_{Gd/Tm}=19$。 $\bar{\beta}=\sim 2$</p>

J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 304 (1957).	D. Scargill, K. Alcock, A. C. McKay, J. M. Fletcher,	Yの精製
Ekstraktsiya. Teoriya. Primeni- nie, Apparatura, Sb. Statei, 1962 (1), 125.	G. V. Korpus, I. V. Eskevich, E. P. Zhirov.	希土混合物の抽出による類別
Ekstraktsiya. Teoriya, Primene- nie, Apparatura, Sb. Statei, 1962 (2), 154.	G. E. Kaplan, S. D. Moiseev, V. M. Garvrilin, G. I. Semenov, V. P. Vorotilin	Th と希土の分離
Izv. Akad. Nauk SSSR. Utd. Tekhn. Nauk, Met. i Topl- ivo 1962 (6), 185.	I. N. Plaksin, K. F. Barysheva, A. V. Astafeva	湿式冶金生成物から希土の分 離
U.S. At. Energy Comm. I.S-780, 150pp. (1963). Ind. Eng. Chem. Process design Develop. 4, 49 (1965).	B. M. Sharp, M. Smutz.	モナズの抽出研究

<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (xylene)</p>	<p>Yと軽希土の分離に有効 $\beta=2$ 抽出 species: Y(NO₃)₃ · 3TBP Ce(NO₃)₃ · 3TBP</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.)</p>	<p>多段向流抽出 2 4段 8.4 M-硝酸-TBP系 La-Nd; 水相, Sm-Lu, Y; 有機相。 3 4段 8.2 M-硝酸-TBP系 La-Gd; 水相, Dy-Lu, Y; 有機相。 Tb; 両相に残る。</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.) (xylene) (kerosene)</p>	<p>Th 濃度大→K小 4~5 M-硝酸でK_{Th} 最大。 40% TBP (kerosene) -4~4.5M 硝酸。 K_{Th} = 2.1~4.9, K_{Lu} = 0.011~0.036。 1 2段向流抽出 Th 90%→99%以上</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.)</p>	<p>鉍石を50%硝酸80~90℃で処理。 濾過, 濾液を多段向流抽出。 Ca, Fe から希土 (純度94~98%) の 分離可能。</p>
<p>硝酸塩 水- TBP (HNO₃ aq.)</p>	<p>1段抽出におけるKおよび水とTBP相互 の immiscibility から, 抽出に必 要な段数を計算。 さらに, 多段抽出による希土の分離実験を 行なう。</p>

2.2 Di-alkyl phosphoric acid: $(GO)_2PO(OH)$ } を用いた
 Mono-alkyl phosphoric acid: $(GO)PO(OH)_2$ } もの

文 献	報 告 者	目 的
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>5</u> , 141 (1957).	D. F. Peppard, G. W. Mason, S. W. Moline.	Kの測定
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>7</u> , 276 (1958).	D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll, R. J. Sironen.	Kの有機溶媒による相異
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo, 1962 (4), 59.	Yu. S. Kuznetsova, I. N. Plaksin, N. A. Suvorovskaya.	Kの測定
Redkozem. Elementy Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Khim., 1963, 251.	Yu. S. Kuznetsova.	Kの測定
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>27</u> , 1369 (1965).	T. Goto, M. Smutz.	β の理論式

抽 出 系	結 果
硝 酸 塩 水- (GO) ₂ PO (OH) (HNO ₃ aq.) (toluene) G=2-ethylhexyl	La, Pr, Pm, Eu, Tm の K値の測定。 Ce (IV) のKはCe (III) のKの10 ⁴ 倍。
硝 酸 塩 水- (GO) ₂ PO (OH) (HNO ₃ aq.) (GO) PO (OH) ₂ (toluene) G=2-ethylhexyl: (EH) =para (1,1,3,3-tetra-methyl-butyl) phenyl: (Oφ)	KはOφよりEHの方が小さい。 Oφ: (GO) ₂ の方が (GO) よりK大 (Sc, Y, La, Ac) EH: (GO) ₂ は (GO) よりK大 (Sc) (GO) ₂ は (GO) よりK小 (Ac) Kα [有機溶質 (りんさん)] ³ / [H ⁺] ³ (GO) ₂ PO (OH) Kα [有機溶質] / [H ⁺] ³ (GO) PO (OH) ₂
水- (GO) ₂ PO (OH) (HCl aq.) (kerosene) (HNO ₃ aq.) G=2-ethylhexyl	Kは [Cl ⁻], [NO ₃ ⁻] 濃度に左右されず [H ⁺] 濃度に左右される。 0.03 N 塩酸: La ₂ O ₃ 100%有機相。 0.15 N 塩酸: " 52%有機相。
水- (GO) ₂ PO (OH) (HNO ₃ aq.) (toluene) G=2-ethylhexyl	[HNO ₃] aq大→K小 La, Sm: 酸濃度の影響大 Y ; " 小 低酸濃度で、この系は希土の抽出による分離に用い得る。
水- (GO) ₂ PO (OH) (HCl aq.) (Amsco 125-82) (HNO ₃ aq.) G=2-ethylhexyl	βNd/Pr を示す理論式を実験より求める。 β=F (溶媒自身の抽出能) × (ligandに依存する項)

U.S. At. Energy Comm. JAERI-1039, 6pp. (1962)	T. Ishimori, C.T. Rhee.	希土の相互分離
Ind. Eng. Chem. Process design Develop., <u>2</u> , 105 (1963).	M.A. Mandil, G.W. Mason, D.F. Peppard.	Y^{91} と Pm^{147} の分離
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>13</u> , 332 (1960)	G. Duyckaerts, Ph. Dréze, A. Simon.	希土の β の測定
Bull. Soc. Chim. Belges, <u>71</u> , 306 (1962)	G. Duyckaerts, Ph. Dréze.	希土, アクチノイドのKの測定
Zh. Neorgan. Khim., <u>6</u> , 732 (1961)	V.B. Shevchenko, V.S. Sme lov.	Ce, Eu, Yの分離
Zh. Neorgan. Khim., <u>8</u> , 1980 (1963)	Z.A. Sheka, E.I. Sinyarskaya.	希土とThの分離

硝酸塩 水 - (GO) ₂ PO (OH) (HNO ₃ aq.) (toluene) G=2-ethylhexyl	8段向流抽出 希土の濃縮には効果的 精製は不可能
硝酸塩 水 - (GO) ₂ PO (OH) (HNO ₃ aq.) (toluene) G=2-ethylhexyl.	Pm/Yの比を0.08から135に変化させ連続抽出により Pm:99%, Y:97%のものを得た。
過塩素酸塩 水 - (GO) ₂ PO (OH) (HClO ₄ aq.) (dibutylether) G=n-butyl	抽出 species: Ln (H (DBP) ₂) ₃ (ただしHDBP= (GO) ₂ PO (OH)) $\beta=2.6$ (軽希土) $\beta=1.95$ (重希土)
過塩素酸塩 水 - (GO) ₂ PO (OH) (HClO ₄ aq.) (dibutylether) (C Cl ₄) G=n-butyl	$\log K-Z$ Gdで勾配のかわる2つの直線 C Cl ₄ と Bu ₂ Oで、各々の元素のKは変化するが β は変化しない。
硝酸塩 水 - (GO) ₂ PO OH (HNO ₃ aq.) (benzene) (0.1M) G=butyl	$\beta=4 \times 10^2$ Y-Ce $\beta=5.5 \times 10^2$ Y-Eu
硫酸塩 水 - (GO) ₂ PO (OH) (H ₂ SO ₄ aq.) (kerosene) G=iso-butyl	抽出 species: Ln (HA ₂) ₃ Th (HA ₂) ₂ ただし Bu ₂ HPO ₄ = HA (2量体として存在) KはZと共に増加 $K_{La} = 17.1, K_{Yb} = 21.1, K_{Th} = 24.5$. 6N-硫酸 - 0.15M - Bu ₂ HPO ₄ 系

J. Inorg. Nucl. Chem., <u>27</u> , 1683 (1965).	D.F. Peppard, G.W. Mason, G. Giffin.	Eu, AmのKおよび β の測定

2.3 (GO)GPO(OH)
(GO)₂GPO

を用いたもの

文 献	報 告 者	目 的
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>18</u> , 245 (1961).	D.F. Peppard, G.W. Mason, I. Hucher.	アクチニドのKおよび β の測定
Can. J. Chem., <u>40</u> , 1684 (1962).	P.G. Manning	Th および希土のK, β の測定

	Th, 12.5% → 78.4% 有機相 ↘ 0.7% 水相
塩化物, 過塩素酸塩, 水- (GO) ₂ PO(OH) (HCl aq.) (benzene) (HClO ₄ aq.) (cyclohexene) G = hexo-x-ethyl	K _α [有機溶質] ^{2.5} / [H ⁺] ³ ベンゼンよりシクロヘキセンの方がKは 500倍 βEu/Am = 3.2 (ベンゼン) βEu/Am = 3.3 (シクロヘキセン)

抽出系	結果
塩化物, 硝酸塩, 過塩素酸塩 水- (G'O) GPO(OH) (HCl aq.) (toluene) (HNO ₃ aq.) (HClO ₄ aq.) G' = 2-ethylhexyl G = 2-ethylhexyl, Chloromethyl, Phenyl	水相のイオン強度 (μ) 一定の時 K _α 1 / [H ⁺] ³ K _α [有機溶質] ³ 有機溶質濃度, μ, [H ⁺] 同一の時 KClO ₄ ⁻ > KCl ⁻ > KNO ₃ ⁻ (Pm, Cm) μが大なる程 Kは小になる log K - Z : 直線 (勾配 0.44) β = 2.8 (アクチニド)
硝酸塩 水- (GO) ₂ G PO (HNO ₃ aq.) (kerosene) G = butyl	β : TBPの場合より大 (軽希土) TBPと同程度 (重希土) βTh/Ln : TBPより大

3. その他の有機酸を用いた実験

文 献	報 告 者	目 的
U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6369, 19pp. (1964).	D. J. Bauer, R. E. Lindstrom	β の測定 Yの精製

4 アミンを用いた実験

文 献	報 告 者	目 的
U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5923, 15pp. (1962)	A. C. Rice, C. A. Stone.	Kおよび β の測定
U.S. Bur. Mines., Rept. Invest. No. 6205, 16pp. (1963).	A. C. Rice.	β の測定

抽 出 系	結 果
硫酸塩 水- Naphtenic acid (H ₂ SO ₄ aq.) (ethylether) (hexano l)	DTPAおよびEDTAを加えると β が大きくなる。 EDTA: Yグループに対し効果的 $\beta=2.2$ DTPA: Ceグループに対し効果的 $\beta=3.5$ EDTAを加え pH<8ではYはTbとDyの間 pH10ではYはNdの位置 2回抽出で、Yの精製可能

抽 出 系	結 果
硫酸塩 水- Primene 81-R (H ₂ SO ₄ aq.) Primene JM-T N-benzylhept- adecylamine (BHDA)	ZとともにK大きくなる。 $\beta=1.4$ Kおよび β はアミンの濃度、希釈溶媒の種類、希土の濃度には影響されず、pHおよび用いたアミンの形に左右される。
硫酸系 水- 上記アミン (H ₂ SO ₄ aq.) +EDTA	上記の系の水相に、EDTAを加えると、 β が36%大きくなる。 他のアミノポリサクサンでも同様効果あり。

5. アセチルアセトンとのキレートを用いた実験

文 献	報 告 者	目 的
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>13</u> , 119 (1960).	W.B. Brown, J.F. Steinbach, W.F. Wagner.	アセチルアセトンへの溶解度およびKの測定
J. Inorg. Nucl. Chem., <u>25</u> , 429 (1963).	W.B. Brown, G.W. Pope, J.F. Steinbach, W.F. Wagner.	アセチルアセトネートの溶解度の測定
Nippon Kagaku Zasshi, <u>84</u> , 263 (1963).	T. Shigematsu, M. Tabushi, M. Matsui, Y. Nishikawa, S. Goda.	Yと希土からScの分離

抽 出 系	結 果
アセチルアセトネート 水-アセチルアセトン	溶解度およびKはZが大なる程大きくなる。 元素のちがいによるアセチルアセトネートの 溶解度およびKの相異は分別に用いる程の 大きさである。
アセチルアセトネート 水- benzene CCl ₄ 水-メタノール-アセチルアセトン -CHCl ₃ 水-アセチルアセトン	ベンゼン中への溶解度：過剰のアセチルアセ トンが存在すると、キレートの溶解度は小さ くなる。 水-メタノール-アセチルアセトン-CHCl ₃ 系。 メタノールが存在すると、水相のキレートの 溶解度が大きくなる。 水-アセチルアセトン系：Kの差大 $K_{Yb} = 7.0, K_{Er} = 2.2 \cdots K_{Nd} = 0.41$ Ybの分離に効果的
アセチルアセトネート アセチルアセトンaq. -ベンゼン dibenzoylmethane	TTA (thenoyltrifluoroacet- one) - ベンゼン系と同様に有効である。 抽出は、pH<2ではTTAよりも良好であ る。

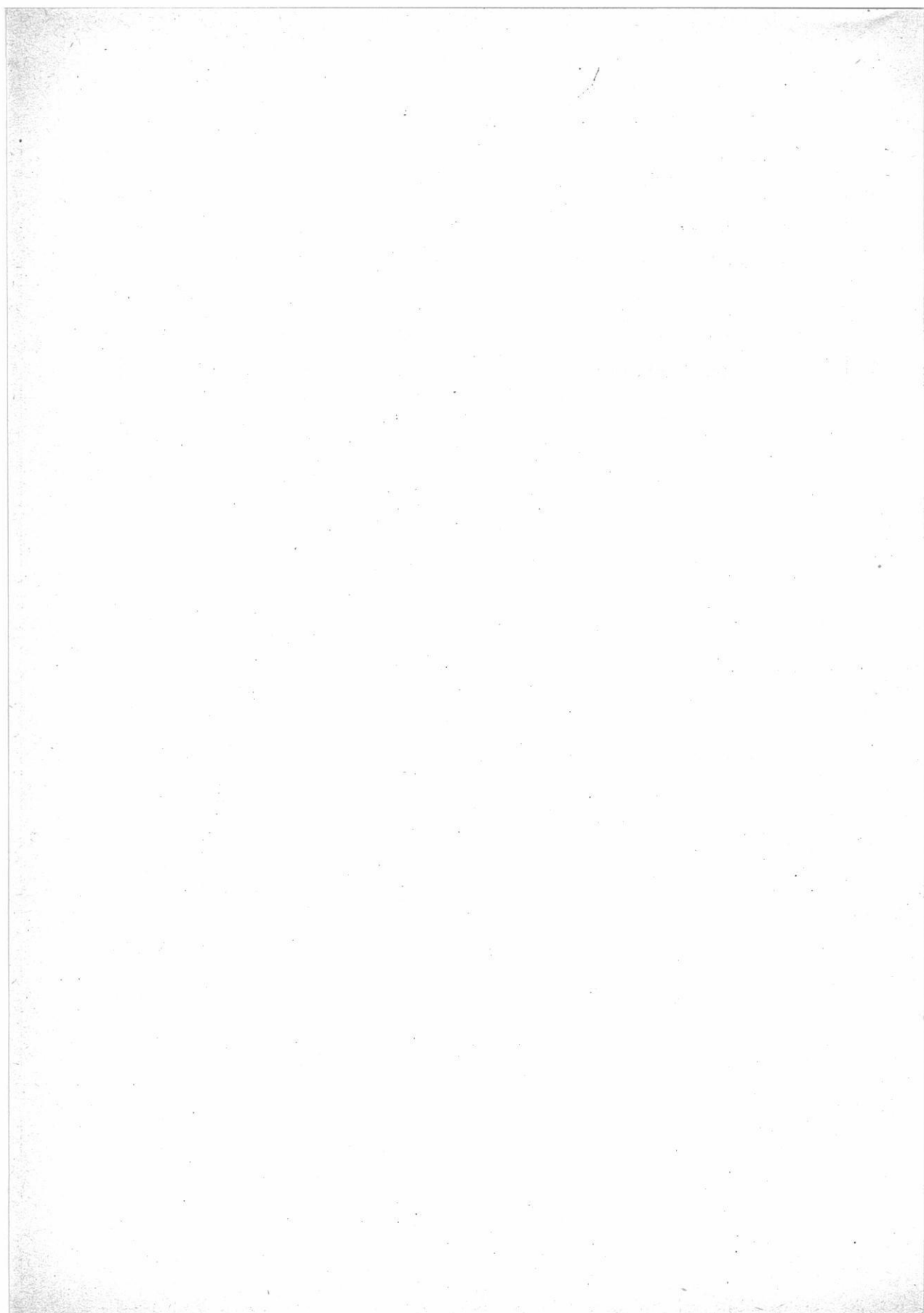
6. 溶融塩からの抽出を行なつた実験

文 献	報 告 者	目 的
J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 152 (1961).	N.M. Issac, P.R. Fields, D.M. Gruen.	溶融塩相と有機相とのKの測定

$$K: \text{分配係数} = \frac{\text{有機相中の金属濃度}}{\text{水溶液相中の金属濃度}}$$

$$\beta_{I/II}: \text{分離係数} = \frac{K_I}{K_{II}}$$

抽 出 系	結 果
熔融塩相 $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (eutectic) (mp. 120°C) 有機相 TBP (polyphenyl)	Kは濃硝酸水溶液を用いる場合より $10^2 \sim 10^3$ 大きい。 (Eu (II) , Nd (III) Am (III) Cm (III) Np (V) Np (VI) U (VI)) $\beta_{\text{Am/Cm}} = 3.2$; $\beta_{\text{Eu (III)/Nd (III)}} = 3.8$



溶融塩委員会記

静置型
 攪拌型
 大阪労働基準局缶体検査証付

ホートクレープ

乾燥に！研究に！
 滅菌に！
 調節度、分布度の精密を誇る
 電気恒温乾燥機

可搬型
 縦型 側面型
 あらゆる液体の攪拌には

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社・工場 大阪府守口市東光町2-32 電話 大阪 992-0371~9
 東京支店 東京都台東区台東1丁目1番地の2 電話 東京 832-3311~5



タイプ・謄写
 オフセット・電子写真印刷

有限会社 北斗プリント社

本社 京都市左京区百万辺電停上ル西入 電話 78 8909 79 1426
 出町営業所 京都市左京区川端今出川下ル 電話 77 0231・2359

第 3 1 回 溶 融 塩 委 員 会 記

第 3 1 回 溶 融 塩 委 員 会 は 8 月 2 7 日 (金) , 2 8 日 (土) の 兩 日 神 戸 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 8 月 2 7 日 (金)

於 神 戸 国 際 会 館 5 階 集 会 室 A , B

開 会 の 辞

吉 沢 副 委 員 長

研 究 発 表 討 論 会 (1 0 : 1 0 ~ 1 0 : 4 0)

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 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 (1 0 : 5 0 ~ 1 1 : 5 0)

融 解 塩 を 用 い る 電 気 メ ッ キ

(阪 府 大 ・ 工) 林 忠 夫

昼 食 (1 2 : 0 0 ~ 1 3 : 0 0)

講 義 (1 3 : 0 0 ~ 1 4 : 0 0)

2 , 3 の 粘 度 測 定 に つ い て

(岡 山 大 ・ 工) 高 橋 克 明

特 別 講 演 (1 4 : 1 0 ~ 1 7 : 2 0)

金 属 触 媒 に つ い て

神 大 ・ 理 ・ 教 授 葛 原 逸 朗

宇 宙 線 を 中 心 と し て

神 大 ・ 理 ・ 教 授 皆 川 理

懇 親 会 (1 7 : 5 0 ~ 2 0 : 0 0)

同 会 場 に て

第2日 8月28日(土)

工場見学 (13:00~16:00)

神戸製鋼所 大久保工場

明石工場

第31回溶融塩委員会は神戸地区で開催された。

第1日は神戸港及び神戸市街の俯瞰できる神戸国際会館を会場とし、研究発表、講義および特別講演がなされた。いずれも内容豊かで、各委員も暑さを忘れ拝聴、充実した1日を終った。懇親会は引続いて同会場にて開かれ、和気溢れる雰囲気の中に終始した。

第2日は神戸製鋼所、大久保工場（化学機械装置 Ti ライニング、酸素発生装置、建設機械）及び明石工場（切削工具）を見学し智見を広めた。

終りに、本委員会開催に当り、種々御高配頂いた井上嘉亀、柳田彦次両委員に心から感謝致します。

第 3 1 回 溶 融 塩 委 員 会 出 席 者

学 界 委 員	所 属	業 界 委 員	所 属
石 野 俊 夫	阪 大 工	阿 部 方 明	住 友 化 学
吉 沢 四 郎	京 大 工	池 田 八 郎	"
森 山 徐 一 郎	"	矢 野 喜 美 雄	"
平 井 竹 次	岡 山 大 工	奥 鶴 美	"
高 橋 克 明	"	大 庭 信 博	"
有 森 毅	京 工 織 大	金 谷 泰 宏	大 阪 曹 達
小 島 林 平	信 大 工	仁 加 保 幸 雄	"
三 根 剛 四 郎	九 大 工	武 繩 主 一	日 本 カ ー ボ ン
林 忠 夫	大 府 大 工	岩 本 正 男	住 友 金 属 鉱 業
松 村 嘉 高	京 大 工	加 藤 薫	ダ イ キ ン 工 業
亀 頭 直 樹	阪 大 工	渡 辺 英 哉	昭 和 電 工
向 正 夫	東 工 大	木 佐 木 尚	東 洋 曹 達
田 村 英 雄	阪 大 工	真 淵 俊 介	"
塩 川 二 朗	"	柳 田 彦 次	新 日 本 金 属 化 学
菟 原 逸 朗	神 大 理		
皆 川 理	"		
井 上 嘉 亀	神 大 工		
金 治 幸 雄	"		

事務局 ニ ュ ー ス

- 昭和40年8月27日 } 第31回溶融塩委員会 (於 神戸国際会館)
28日 }
10月14日 } 塩川上京, (東大工) 久松委員, (日本カーボン (株))
15日 } 井上, 武縄両氏および (本部主事) 武井氏と第32回溶融塩委
員会開催につき打合せ
10月25日 第32回溶融塩委員会プログラム発送
11月18日 塩川上京, 日本カーボン (株) 折戸氏, (八重洲建物 (株))
石光氏と第32回溶融塩委員会の件につき打合せ
11月20日 (京大工) 吉沢委員と「CITCE」の件につき打合せ

第 8 卷 溶 融 塩 第 4 号

昭和40年11月20日 印刷

昭和40年11月25日 発行

大阪市都島区東野田町九丁目

編集兼 大阪大学工学部応用化学教室内

発行者 電気化学協会 溶融塩委員会

塩 川 二 朗

京都市左京区百万遍電停上ル

印刷所 北 斗 プ リ ン ト 社

京都(79) 1426・(78) 8909

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

発行所 電気化学協会 溶融塩委員会

大阪 (351) 6351~7

世界の最高水準 1600°C

特許 シリコニット 発熱体

柄附形 (JIS 1種), 棒形 (JIS 2種), 螺管形
其他異形各種豊富・品質, 納期責任納入

高級シリコニット電気炉

管状炉・箱形炉・坩堝炉・ガス雰囲気炉
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SK38 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



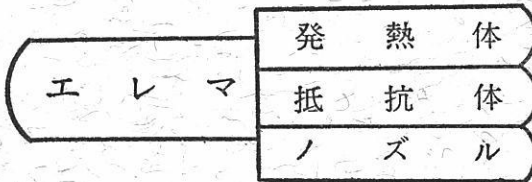
シリコニット高熱工業株式会社

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(352) 5247・2527・2528
本社工場 埼玉県足立町
及研究所 電話 志木215・216・311朝霞0484(6)4558

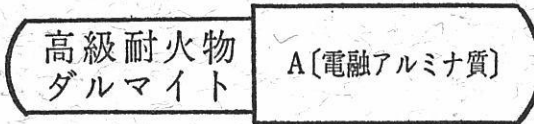
設計要項付総合カタログ1963年版
広告誌名記入御申込の方に贈呈



特徴・用途



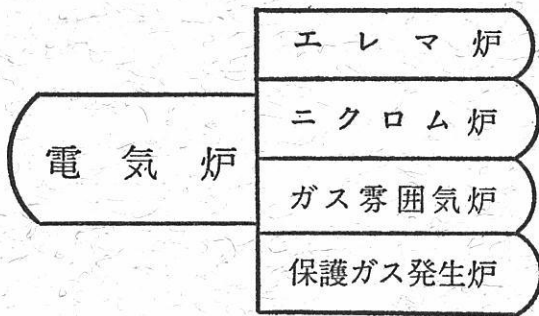
最高使用温度 1600°C
 発熱容量大 (ニクロム線の10倍)
 無誘導抵抗 (5~100,000Ω)
 コットレル収?
 水銀整流器、充電抵抗
 超硬質、耐摩耗大 (鋳物の数十倍)
 サンドブラスト、ロケット



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



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



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
 焼付用
 調整雰囲気各種発生装置



東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26 2465 7513)
 (名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362.9922)
 (名古屋)