

溶融塩

1966. 6. Vol. 9 No. 2

溶融塩委員会

CC SSA アルミナ磁器

CC SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器ジintelコルンドを目標として、当社で研究、製造した特殊磁器であり、高純度な α - Al_2O_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3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 % | $Al_2O_3 > 95$ $SiO_2 < 5.0$ | $Al_2O_3 > 93$ $SiO_2 < 7.0$ | $Al_2O_3 > 99.5$ $SiO_2 < 0.3$ |
| 比 重 | 3.8 | 3.6 | 3.9 |
| 吸水率 % | 0-0.02 | 0-0.02 | 0-0.02 |
| 耐火度 $^{\circ}C$ | 1920 | — | 2000 |
| 機械的強度 kg/cm ² | 7000 | 7000 | — |
| 熱膨脹係数 (20-1000 $^{\circ}C$) | 7.8×10^{-6} | — | 8.1×10^{-6} |
| 硬 度 | — | モース9 | — |
| 用 途 | 金属熔解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ボート・その他 | 乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他 | 冶金研究用坩堝・ポトアルカリ熔融用坩堝 |
| 摘 要 | 1600 $^{\circ}C$ 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 $^{\circ}C$ で50時間浸漬した時の減量率であります。

日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 (23) 1414

目 次

| | |
|---|-----|
| ○ Chemical Abstract 1965年 Vol. 63 8~13 までの抄録 | 145 |
| ○ 研究報告 | 203 |
| ○ 文献紹介 | 261 |
| ○ 溶融塩委員会記 | 291 |

第34回溶融塩委員会プログラム

- 〔期 日〕 昭和41年6月3日(金), 4日(土)
〔会 場〕 京都府立総合資料館 4階 第1会議室
(京都市左京区下鴨半木町 TEL(78)9101~3)
6月3日(金) 講演・特別講演・懇親会
6月4日(土) 工場見学
〔申込〆切〕 昭和41年5月24日
〔参加費〕 業界 1,500円 学界 800円

6月3日(金) 於 京都府立総合資料館 第1会議室

開会の辞

講 演

- 10:00~11:00 高温型塩素, 水素燃料電池の放電機構の検討および試作
(京大工) 吉沢四郎, °竹原善一郎, 中西洋一
11:10~12:10 窒化硼素について
(昭和電工(株)中研) 矢野友三郎, °松尾 正
12:10~13:40 昼 食
13:40~14:40 電極反応からみた溶融塩系と水溶液系
(横国大工) 高橋正雄

特別講演

- 14:50~15:50 清水焼について
(陶芸家) 米沢 久
16:00~17:00 陶磁器焼成ガマについて
京工繊大 教授 寺田 清

懇 親 会

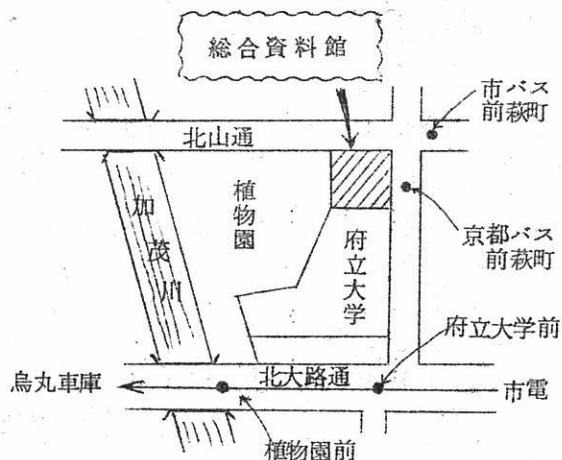
- 18:00~20:00 於 美松(京都・新京極・四条上ル)
TEL(22)4608, 6051

6月4日(土)

工場見学(観光バス使用)

| | |
|-------|----------------------------------|
| 9:00 | 新幹線京都駅(八条口)東寄り附近集合, 出発 |
| 9:15 | } 長計量器製作所着 (TEL(92) 6381~4 説明 |
| 9:40 | |
| 10:30 | } 同社および久世工業団地見学 |
| 10:40 | |
| 14:00 | } 京都観光 |
| 15:00 | |
| 15:10 | 清水焼窯元見学 |
| | 解散 |

会場案内図



| | | | |
|-------|------|---------------------|----------|
| 京都駅から | 市バス | ④または⑤(河原町三条, 四条を通る) | } (約30分) |
| | 京都バス | 博愛病院行, または木野幡枝行 | |
| | 市電 | ⑥植物園行き | |
| | タクシー | (350~400円) | |

[送金方法]

三和銀行 網島支店 普通預金帳 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.63

No.8~13までの抄録

抄 録 目 次

| | |
|-------------------------------|-----|
| 1. 理論,物性,測定法 | 147 |
| 2. アルミニウム | 161 |
| 3. アルカリ,アルカリ土類 | 165 |
| 4. Be, Ti, Zr, Hf | 171 |
| 5. B, Si, Nb, Ta, V, In | 175 |
| 6. RE, Th, U | 179 |
| 7. ハロゲン | 187 |
| 8. 耐火物,硝子, Slag | 188 |
| 9. その他 | 193 |

A : 研 究 抄 録

B : 特 許 抄 録

[注]

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

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

石英ガラス

営業品目

- (1) 石英ガラス製品
 - (A) 半導体製造用品
半導体精製用ボート, 拡散用チューブ, シリコン単結晶引上用BF₃るつぼ
 - (B) 高熱用品
高周波用反応管, 水素還元管, 燃焼管, 燃焼ボート, 熱天秤用スプリングるつぼ, フラスコ, レトルト, 蒸発皿, イマージョン用保護管
 - (C) 光学用品
光学用液槽(セル), プリズム, レンズ, 赤外線透過用円板, 紫外線透過用円板
 - (D) 紫外線光源用品
ラマン水銀灯, クセノンランプ, ジルコンランプ
 - (E) 各種理化学実験器具
蒸溜塔, 水溜塔, 超純水製造装置
 - (F) 石英ガラス繊維類
石英ウール, 石英シート, 石英織物シート
- (2) 遠赤外線ヒーター
- (3) 石英ガラス投込ヒーター
- (4) チタン磁器製品
- (5) 一般理化学用ガラス加工品一切
- (6) 理化学器械各種

株式
会社

大興製作所

京都市下京区西七条東石ヶ坪町四十七番地

電話 (37) 1119・1755

1. 理論，物性，測定法

A.

フェライトと塩および金属酸化物の融体との相互作用 (C.A. 9103h)

L.M.Viting 他1名; Vestn Mosk.Univ., Ser.11, Khim. 20, 60-2 (1965)

Mg Fe₂O₄ - PbMoO₄ 混合物を融解，冷却して得た試料の熱化学および構造分析が行なわれ，又 PbMoO₄ - Mg Fe₂O₄ 系の状態図が作製された。

20 mol% Mg Fe₂O₄ では 4 PbMoO₄ · Mg Fe₂O₄ (m.p. 1140°C) なる組成の化合物が生成し，一方 7 mole %，22 mole % ではそれぞれ 1040，1030°C の融点をもつものが生成した。

融解炭酸塩電解質；二成分，三成分系の電導度，密度，表面張力

(C.A. 9117a)

A.T.Ward, 他1名; Electrochim.Acta 10, 849-57 (1965)

アルカリ金属の炭酸塩系；Li₂CO₃ (53.3) - Na₂CO₃ (46.7)，Li₂CO₃ (42.7) - K₂CO₃ (57.3)，Na₂CO₃ (58) - K₂CO₃ (42)，Li₂CO₃ (43.5) - Na₂CO₃ (31.5) - K₂CO₃ (25.0 mole %) につき 500 ~ 900° での電導度，密度，表面張力が報告されている。

密度と表面張力にはこれらの系では大体の加成性が成立し，二成分系の電導度には次の実験式が成立する。

$$A_{\text{exp}} = (1 - \theta) A_{\text{Markov}} + \theta_i \text{Tobolsky parameter, } A_{\text{Markov}} ;$$
当量電導度 (by Markov)

融解 LiCl 中での Mo と Mo-イオンとの間の平衡 (C.A. 9118d)

M.V.Smirnov 他1名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk. SSSR.Ural'sk.Filial No.6, 11-17 (1965)

融解 LiCl 中, $620 \sim 905^\circ\text{C}$ で $2\text{Mo}^{3+} + \text{Mo} \rightleftharpoons 3\text{Mo}^{2+}$ なる反応を起電力測定法によつて調べた。

$E_{\text{Mo}/\text{Mo}^{2+}}^\circ$, $E_{\text{Mo}/\text{Mo}^{3+}}^\circ$, $E_{\text{Mo}^{2+}/\text{Mo}^{3+}}^\circ$, および平衡定数の温度依存性が調べられた。又, KCl を混入した場合に起る反応と Be についての同様な反応についても調査し, 両者の比較を行なつている。

相互に不混性の融液相間でのイオン交換過程 (C.A. 9118 h)

R.C.Scheidt 他 1 名; U.S.At. Energy Comm. USNRDL-TR-847 14 pp (1965)

(alkali oxide) - (boron oxide) - (alkali halide) 系での陽イオンの分配がイオン交換過程によつて生じると云う仮定をテストするために実験が行なわれた。 ^{22}Na を含む硼酸ソーダを 830° で KCl と平衡させ, 硼酸塩相中での Cl^- よりの K^+ の過剰濃度および KCl 相中での BO_2^- よりの Na^+ の過剰濃度を調べることにより不混性融液系の陽イオン交換の操作が説明される。

融解と結晶構造 (C.A. 9146 c)

A.R.Ubbelohde; Angew chem. 77, 614-18 (1965)

文献 34 を含む総説

cf. CA 61, 4975 c

融解塩混合物 VII 融解塩混合物の屈折率と分子屈折

(C.A. 9208 b)

H.Bloom 他 1 名; Australian J. Chem. 18, 777-82 (1956)

屈折率 $n = a - b(t - 700)$, ここで t は温度 ($^\circ\text{C}$) であり, 上式の係数 a , $10^5 b$ 値を種々の融解塩につき測定した。

NaCl ($a = 1.436$, $10^5 b = 19$), KCl (1.397, 12), PbCl_2 (1.995, 23), CdCl_2 (1.696, 10). 測定には Na-光 を使用した。

更に $\text{NaCl} + \text{CdCl}_2$, $\text{NaCl} + \text{PbCl}_2$, $\text{KCl} + \text{CdCl}_2$, $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$ 系についても同様の実験を行ない, その結果から分子屈折が求められた。

固体又は融解フッ化物，臭化物，ヨウ化物を含む電池の理論的起電力

(C.A. 9451 d)

W.J.Hamer, 他2名; J. Electrochem. Soc., 112, 750-5
(1965)

前報 (C.A. 50, 6224 d) の塩化物の場合と同様に, 69種の金属フッ化物, 90種の臭化物, 82種のヨウ化物について, それらの起電力がリストされている。電位は 25° ~ 1500° の温度範囲で温度の函数として与えられており, 又 25°C での水溶液系のもものと比較されている。

それらの数値は金属とハロゲンとの間に何等作用がないとした場合のものである。

融解亜硝酸塩の電気化学的挙動

(C.A. 9455 d)

A.J. Calandra; Electrochim. Acta. 10, 474-5 (1965)

融解 $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ (1:1) 中で Ag/Ag^+ を基準電極とし白金電極間で NaNO_2 が電解された。

陽極電流密度は $1.5 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-1} \text{ amp/dm}^2$ の範囲内で変化させる。電流を切ると逆電池が形成され, 又,

$\text{Na} | \text{NaNO}_2 | \text{NO}_2, \text{Pt}$ なる電池の起電力は 306° で, 2.72 V であつた。

融解アルカリ金属塩化物中での炭素電極上の陽極過程 (C.A. 9455 e)

J.C. Fondanai che 他1名; Compt. Rend. 260, 2801~4 (1965)

融解 NaCl 又は $\text{NaCl} - \text{KCl}$ 中での炭素電極上の Cl^- の放電は活性分極なしに起る。

複極は電流密度 $\sim 10^2 \text{ amp/cm}^2$ で観察され, これはグラフアイトの Cl^- による不飽和によるものとして説明される。 Cl^- - グラフアイトとの関係は吸脱着平衡に関する Langmuir 型の関係式が利用される。

液体金属の物理的性質 II . 沸点から 1300° の温度範囲

(C.A. 9582 f)

K.H. Spittler; Atomkernenergie 10, 215-27 (1965)

液体 Na , K , NaK について沸点から 1300° までの温度範囲で, それらの密度,

比熱，熱伝導度，粘度，蒸気圧，表面張力および蒸発熱が表示されている。

Na, K, NaK の物質の腐蝕性が要約されている。

Group I および II の熔融塩化物の自己拡散および構造 (C.A. 10713 a)
Sydney Raymond Richards; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 65-5798, 413 pp.; Dissertation Abstr. 25 (12), 6987-8 (1965) (Eng).

相平衡の研究に対する示差熱分析の応用 (C.A. 10744 f)

D.E. Etter; AEC Accession No. 15347, Rept. No. MLM-1163, Avail. CFST I, J-1-J-14 (1963) (Eng)

DTAに用いた熱電対および circuits について論ぜられ，DTAの装置および炉について詳述されている。そして，純Pu および240 ppmのFeを含むPuを用い，相平衡の研究にDTAがどのように応用されるかのべられている。Cu-Pu およびCe-Cu-Pu についても例示されている。

固溶体の熱分析 (C.A. 10756 h)

B.V. Baranov 他2名; Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis., Kim. Ser. 1965 (3), 301-8 (Russ)

InSb-AlSb系およびCd₃SnAs₂-InAs系について研究された。

Fe, Mg, Ca の炭酸塩の2成分混合物の示差熱分析 (C.A. 10757 a)

O. Cejchan 他1名; Silikaty 9 (3), 224-36 (1965) (Czech)

熔融硝酸塩共融物中における金属の反応 (C.A. 10993 a)

B.J. Brouzh; Inorg. Chem. 4 (9), 1353-6 (1965) (Eng)

Li, K硝酸塩の共融物中における0.1 M K-pyrosulfate融溶での15金属の反応が研究された。反応中に生成する気体(主としてNO₂, N₂O およびN) および金属の酸化生成物は確認され，発生ガスの割合，反応開始に要する温度なども求められた。還元性金属の場合には，nitrite, hyponitriteなどがnitrate ion の還元中間生成物として認められた。

溶融重硫酸塩溶媒をもつ Galvanic cell (C.A. 11000 d)

Ralph P. Seward 他 1 名; J. Phys. Chem. 69 (9), 3156-60
(1965) (Eng)

溶融重硫酸塩—主として NH_4HSO_4 を, Ag Hg (I), Hg (II) Pt 電極と可
逆的に働く galvanic cell の溶媒として用いた。

溶融塩中におけるクロノポテンシヨメトリックな拡散係数 I. 理論

(C.A. 11013.c)

Richard W. Laity 他 1 名; J. Am. Chem. Soc. 87 (17), 3806-12
(1965) (Eng)

炭素陽極上における溶融塩からの SO_4^{--} の陽極放電 (C.A. 11015 d)

I. T. Gul'din 他 1 名; Elektrokimiya 1 (6), 716-19 (1965)
(Russ); cf. CA 54, 10591 d

$\text{Na} | \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} | (\text{SO}_2 + \text{CO}_2)$ において, $700 \pm 1.0^\circ$ で Na_2SO_4
から黒鉛陽極で SO_4^{--} の陽極放電を研究した。この際の電解浴は共融物を用いた。

66% Na_2SO_4 を含む Na_2SO_4 の分解電圧は 1.51 V で

$\text{SO}_4^{--} - 2e + C = \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ の反応から計算した値は 1.609 V であった。
陽極ガスは SO_2 と CO_2 を含んでいた。

液状ヘリウム中の陰イオンのエネルギー〔測定〕 (C.A. 12329 h)

M. A. Woof, G. W. Rayfield; Phys. Rev. Letters 15 (6) 235
-7 (1965) (Eng)

液状ヘリウム中へ電子を注入するに要するエネルギーを光電効果を利用して測定す
る方法を簡単に概説している。光感面の仕事函数を真空中で測定する。(*)

酸化鉄—シリカ溶融体の密度 (C.A. 12344 g)

R. G. Ward, P. L. Sachdev; Trans. AIME 233 (8) 1496-9
(1965)

N 気流中で改良した気泡圧力法で珪酸鉄の密度を 1400°C で測定した。ウースタ

イト (FeO) 化合物は Ar 中でも測定した。SiO₂ 28 重量%以下を含む 熔融物
では N 中と Ar 中では相異を示す点に意義がある。

3 塩化アルミニウム , ガリウムの密度 , 粘度 , 表面張力

(C.A. 12345 b)

L.A.Nisel'son, T.D.Sokolova; Zh.Neorgan.Khim. 10 (7)
1516-9 (1965)

AlCl₃, GaCl₃ の ρ , η , σ を測定した。

$$\rho_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 1.2841 - 2.32 \times 10^{-3} \Delta t - 2.36 \times 10^{-6} \Delta t^2$$

$$\eta_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 3.602 \times 10^{-1} - 2.899 \times 10^{-3} \Delta t + 1.232 \times 10^{-5} \Delta t^2$$

$$\sigma_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 9.77 - 7.33 \times 10^{-2} \Delta t \quad (*)$$

良熱伝導材料の熱伝導度 I . 測定 (C.A. 12348 b)

R.K.Day; Am.Cer.Soc.Bull. 44 (8) 608-11 (1965)

たとえば BeO のような良熱伝導性セラミックスの熱伝導度を測定するために, 所謂 "Cut bar in vacuum" 法を述べている。標準の ASTM 法はこれを少し改良している。再現性, 信頼性向上の技術面も述べている。

セラミック材料およびセラミック反応の X 線分析 (C.A. 12817 h)

G.W.Brindley; Ceramica (Sao Paulo) 10 (40) 5-24 (1964)

綜説。

熔融塩二相混合物の粘度 KCl+NaCl, KCl+KBr, PbBr₂+KBr 系

(C.A. 14070 g)

I.G.Murgulescu 他 1 名; Rev.Roumaine Chim 10 129~139
(1965)

粘度決定に用いた方法は "ねじればかり" を基とした。密度は静水法を用いたが, このことによつて "つるし" 線への塩の蒸気の凝縮に伴なう誤差をさけ, 測定中は不活性気体雰囲気 (窒素) の中で保つことができた。 (*)

溶解岩塩における一価及び二価のカチオン塩化物の効果

(C.A. 14074 b)

Seitaro Fukushima 他2名; J. Electrochem Soc. Japan 33 (1) 43~50 (1965)

溶解NaClの基礎的な性質の知見を得るため、その溶液へアルカリ金属とアルカリ土類の塩化物をつけ加えることによつて生ずる氷点効果を測定した。理想的な挙動からのズレを説明するために、電気陰性度、分極率、自由体積の概念を用いた結果、ズレは電気陰性度と分極率の違いに依存することが判つた。

系は NaCl-KCl, -LiCl, -BaCl₂, -CaCl₂, -MgCl₂ である。

(*)

溶融塩混合物 IX 溶融窒化物系の熱伝導 (C.A. 14075 a)

H. Bloom 他2名; Australian J. Chem. 18 (8) 1171~1176 (1965)

NaNO₃, KNO₃, AgNO₃, NaNO₂ と NaNO₃-KNO₃, AgNO₃-NaNO₃, AgNO₃-KNO₃ 系の熱伝導Kを測定した。測定は定常法で2つの等軸垂直な銀中の溶融塩のうすい環帯 (annulus) を通る熱の移動をはかる方法である。 (*)

溶融レスプロカル塩混合物中の活性度計算の第一、第二近似の適要性

I. 第1, 第2近似 NaCl-KI, NaF-KBr LiF-NaCl 系相図

(C.A. 14112 c)

B. Scrosati 他2名; Kgl. Norsk Videnskab. Selskabs Foth 37 106~112 (1964)

最近接相互作用を考えた第二近似が述べてある相図は NaCl-KI, NaF-KBr, LiF-NaCl について実験の結果として表してある。

溶融レスプロカル塩混合物中の活性度計算の第一、第二近似の適要性

II. ある種のアルカリハライド混合物について (C.A. 14112 d)

B. Scrosati 他2名; Kgl. Narske. Videnskab. Selskab. Foth

37 113~118 (1964)

NaF-KCl, LiF-KBr 系のデーターをのせてある。

第一近似は $\Delta G/RT < 1.5$ の値では正確であり,

第二近似は < 3.0 で正確である。

これ等はランダムなイオン分布からずれていることを示す。

二相融融塩系の混合熱 (C.A. 14134 h)

I.G.Murgulescu 他 1名; Studii Cercetari Chem.Roumaine
Chim 9 (12) 793~799 (1964)

特別な高温熱量計を $PbBr_2 + PbCl_2$ と $LiNO_3 + KNO_3$ に対しては耐熱ステンレススチールを, $KBr + KCl$, $NaBr + KBr$ と $NaBr + NaCl$ に対しては Pt を用いて作り上げた。 (*)

AgCl-NaCl 固溶体の熱力学的性質 (C.A. 14143 b)

A.A.Nazarov; Zh.Fiz.Khim 36 (6) 1451~1457 (1965)

AgCl-NaCl 固溶体の生成熱を AgCl-NaCl-PbCl₂ 溶液のもとで, 組成成分による活量の実験的な依存性をもとに計算したが, この値は Wasastjerna の理論より計算した値と実験誤差内で 0 であつた。 (*)

溶解塩混合物の熱力学的性質 IV. NaCl-NaBr 系の飽和蒸気の組成 (C.A. 14143 h)

N.L.Yarym-Agaev 他 1名; Zh.Fiz.Khim. 39 (8) 1856~1859 (1965)

NaCl-NaBr 系の 880°C での蒸気相及び液相に於ける組成間の関係を決定した。この関係は, 飽和蒸気中に可成の量の Na_2Cl_2 , Na_2Br_2 , 及び Na_2ClBr が含まれている事実にもかかわらず, 大体理想溶液と同様に近似される。 (*)

ハロゲン化銀の微結晶の生長機構と構造 (C.A. 14152 a)

W.Romer; Wiadamosci Chem. 19 (7) 491-510 (1965)

ハロゲン化銀の微結晶の溶液中での生長機構および種々の形状の生成過程に関する

最近の進歩を述べている。特殊な条件の下で生じた結晶の完全性，層状欠陥の果す役割，結晶生長の一般的理論，潜像の理論について考察している。

液体 AsBr_3 の X線回折 (C.A. 14162 c)

R.Hoge and J.Trotten ; Can. J. Chem. 43 (10) , 2692-5
(1965)

単色化した $\text{Cu K}\alpha$ X線の回折強度から動径分布曲線を求め，液体 AsBr_3 の構造を調べた。測定結果より求めた分子の大きさは気体および固体のそれと同等である。固体格子中での分子間距離は大部分液体においても保たれている。

硝酸銀の溶融および固相状態の熱起電力 (C.A. 14172 a)

C.Sinistri ; Z.Naturforsch. 20 a 1045-6 (1965)

Ag 電極を用いた熱電池により，固相 (β 相) および液相の AgNO_3 の熱起電力 E を測定した。測定結果は次の通りである。

固相 β (160-209.4°) : $E = 237 \mu\text{V}/\text{degree}$, 液相 (209.4-350°)
: $E = (-304 - 0.077 \text{tm}) \mu\text{V}/\text{degree}$. AgNO_3 中の Ag^+ および NO_3^-
の輸送エントロピーを種々の温度について計算した。

溶融 Zn の熱起電力 (C.A. 14172 b)

A.Randsaln and A.Lunden ; Z.Naturforsch. 20 a , 1081-2
(1965)

$\text{W(s)}/\text{Zn(l)}/\text{W(s)}$ なる電池の熱起電力を 456-711°C の範囲で測定した。これより Zn の絶対的な熱起電力として $S = 0.164 + 1.298 \times 10^{-3} T_m$
 $\mu\text{V}/\text{degree}$ が得られた。なお， T_m は絶対温度で表わした平均値である。

酸化物融液中の円盤電極の陽極過程 (C.A. 14375 h)

V.N.Boronenkov, O.A.Esin, P.M.Shurygin ; Elektr okhimiya
1 (5) , 592-6 (1965) (Russ)

珪酸塩融液 (40% CaO , 40% SiO_2 , 20% Al_2O_3 , 1.03% FeO , 3.29%
 Fe_2O_3) 中 1350~1450° で Fe の陽極溶出速度を回転円盤電極で決めた。0.05V

以下の電位で分極は濃度に依存し次式で示される。

$$\eta = RT/2F(1+Ki), i = K_2\omega^{1/2}$$

0.05~0.2 Vでは η は電流密度により影響は少なかった。

$\eta = RT/4.3F(1+Ki)$ で示され、電流は回転速度(ω)に余り影響されない。 (*)

KNO₃-NaNO₃ 中の I₂, Br₂, の酸化ボルタメトリー

(C.A. 14376c)

H.S.Swofford, Jr., J.H.Propp.; Anal.Chem., 37(8), 974~7 (1965) (Eng).

Br⁻, I⁻ 共に 250° で KNO₃-NaNO₃ 共晶中で Pt 電極で可逆 | 電子陽極波を示した。I⁻/I₂, Br⁻/Br₂ の正確な電位はこれらの陽極波で示される。

第2の波は明らかに I⁻ の添加で、NO₂⁻ の生成により I の酸化による。

溶融 AgNO₃ の可逆分解電圧

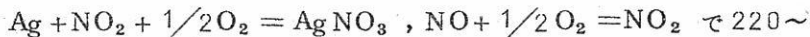
(C.A. 14376d)

W.E.Triaca, A.J.Arvia.; Anales Asoc. Quim.Arg. 52 (3-4) 211-21 (1964) (Span).

Pt 陽極, Ag 陰極で溶融 AgNO₃ の電解中形成される残余電気化学セル (residual electw chem.cell) は次のセルに相当する。



セルは可逆的で、その反応は



300° で高温では実験値は理論値より大きくなる傾向がある。

溶融塩ポーログラフイーの種々の電極材料

(C.A. 14379d)

I.D.Panchenko, K.M. Boiki.; UKr.Khim.Zh., 31(2), 190-4 (1965) (Russ)

溶融 NaCl-KCl (当モル) に於て、Pt, Mo, W は指示電極として、Pt, W, Mo, Ni, C (graphite) は、陽極として使用出来る。この中、Pt が最も安定である。Cr, Ag は陽極として使用出来ない。

Na, Cs || Br, I 系の融点 (C.A. 15589 f)

I. I. Ilyasov ; Zh. Neorgan. Khim. 10, 1931-2, (1965)

前の報告 (CA 52, 13397 bde) では, 2個の固溶体の相図の形に関する相互分解の影響を研究した。ここでは, 類似系 Na, Cs || Br, I を前述の方法 (CA 52 13397 e) で測定した。等温線を見ると, より安定な NaBr-Na I 系では曲線は簡明な凸形で, 不安定な Cs Br -Na I では凹形である。これは交換反応の熱効果を満足している。 (*)

溶融塩中の鉛及び銀イオンの拡散係数 (C.A. 15582 h)

E. A. Ukshe, Yu. M. Ryabukhin and S. V. Volkova ; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metall. 1965 (4) 89-91.

クロノポテンシオ法で, NaOH, LiBr, KBr 及び LiCl メルト中で Pb イオンの拡散係数を, NaCl 及び KCl のメルト中で Ag イオンのそれを測定した。温度に関する拡散係数の影響は指数方程式で表わされる。そのメルト中での拡散係数の値は自由体積にリニアに依存する。

アルカリ炭酸塩中での H^+ が存在する時の結合 O^{--} の交換的性質

(C.A. 15616 h)

N. Busson, S. Palous, R. Buvet and J. Millet ; Compt. Rend. 261 (3) 720-3 (1965)

cf. CA 63 12406 e, H_2O 蒸気の下での電極 O_2/O^{--} の平衡電位を 600° の三成分のアルカリ炭酸塩共融混合物中で研究した。系 H_2O/OH^- は O^{--} に対し弱い交換系で, 平衡 $CO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons CO_3^{--} + H_2O$ の K_A 定数は 10^{-5} と値が求められ, pK_β (K_A と K'_{CO_3} から) ~ 6 であつた。 (*)

銀-塩化銀及び銀-臭化銀系のクロノポテンシオメトリックな研究

(C.A. 15618 h)

John D. Van Norman ; J. Electrochem. Soc. 112 (11) 1126-9 (1965)

Ag の AgCl 及び AgBr 溶融塩への解離をクロノポテンシオ法で研究した。

in situ にクロノポテンシオで測定して、飽和達成されるまで Ag を加えてその溶解度を求めた。520° AgCl への Ag の溶解度は 0.0123 mole% で、AgBr へのそれは 500° で 0.0118 mole% であった。陽極クロノポテンシオグラムの波形解析は、それらの塩での可溶 Ag の酸化が可逆的な 1 電子過程であることを示した。Ag の拡散恒数は AgCl (520°) 及び AgBr (500°) 中で、各々 2.0×10^{-5} 及び $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。 (*)

浴からの物質の一定の結晶化における異像不純分の結晶内捕獲

(C.A. 15632 d)

A.N.Kirgintsev and E.G.Arrakumov ; Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorgan Materialy 1 (5) 638-42 (1965)

浴から多結晶鑄塊の一定の結晶化における異像物質の捕獲と攪拌速度や結晶化速度のような結晶化の条件との関係の数学的方程式を導いた。これらは色々の結晶化及び攪拌速度について、不純分 AgNO₃ をふくむ NH₄NO₃ の結晶化及び不純分 Ca(NO₃)₂ をふくむ KNO₃ の結晶化において得られた実験結果と一致した。

熔融上の臭化銀の熱電気力

(C.A. 15665 a)

Jean Ruch and Josette Dupuy ; Compt.Rend. 261 (4) 957-60 (1965)

実験的応用が 300-600° で温度の函数として AgBr の熱電気力の変化の正確な研究を許した。溶解は熔融 AgBr に対し、温度に独立して熱電気力に対しわずかな不連続性 (~50 μV/degree) からなる。イオン化合物、固体、液体中の熱電気力の符号は次のようであつた。高温端に関して冷たい側はプラスでそれ故符号はマイナスであつた。熱電気力は、本質的な電導性の面で固態では大きく減少した。液態では、広い温度域で一定 (-400 μV/degree) であつた。格子欠陥の効果に基きなく干渉が示されている。 (*)

アルカリチオシオネイト熔融塩における電気化学 (C.A. 15859 e)

Richard E.Panzer and Michael J.Schaer ; J.Electrochem. Soc. 112 (11) , 1136~43 (1965)

ポーラログラフィックなかつクロノポテンシオメトリックな研究を溶融KSCN及び共融混合物KSCN (70 mole%) - NaSCN (30 mole%) 中で行なつた。150~325° では、+0.25 V (vs. Ag/AgCl) で電気化学的酸化がおこり、チオサイアノゲン、(SCN)₂ を生じ、これは重合してパラサイアノゲン、(SCN)_x となつた。陰極で、-1.75 VでSCN⁻はS²⁻及びCN⁻に還元され、Na⁺及びK⁺に対する半波電位は-2.35 V及び-2.92 Vであつた。実験室用原型ビセル(厚さ1-3 mm, 直径1 cm薄片状)での一連の実験で、各種アルカリ金属陽極及び遷移金属酸化物、Ag塩、ニトロ有機化合物等の陰極物質を用いた。約100 ma/cm²で少なくとも5分間、閉回路電圧は1.50から2.50 Vにした。200°でこの挙動はLiCl-KCl (450°)でのサーマル・セルのそれとほぼ等価であつた。 (*)

アルカリ溶融塩中のソジウム・ビスマサイドNa₃Biのポーラログラフィー
(C.A. 15862 a)

Yu.K. Delimars'kii and O.G. Zarubits'kii; Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR 1965 (5), 619-21

340°でNaOHメルト中でNiの陽極挙動を研究した。自記オツシログラフでNa₃Biに対する電流-電圧及び時間-電圧曲線を得た。Niの陽極酸化はプラス側に対し、0.30-0.33 Vの変化で低い電位で進行する。Na₃Biの酸化は0のそれを1.5 Vだけこえたポテンシャルで進行する。強い還元剤のNa₃Biは不働化Ni電極を還元し、その安定電位を0.65-0.95 Vだけ変化させる。 (*)

炭酸塩の解離温度に影響する因子について (C.A. 17220 c)

K.A. Buzdov; Uch. Zap., Kabardino-Balkarsk. Gos. Univ. 20 37-40 (1964)

天然および合成のFeCO₃の解離温度は280~300°, 60~70 atmのCO₂中において処理すると未処理のものに比して2~10°高くなる。測定は10~500 mmのCO₂中において行なつた。

FeCO₃-MnCO₃固溶体の解離温度は、Fe:Mnの比が9:1, 4.2:1, 1:2.3 または1:9において、純物質に比し両者の中間の値となる。

硝酸銀と1族, 2族の硝酸塩混合物の熱力学的性質 (C.A. 17222 c)

M. Bakes, J. Guion & J. P. Brenet; *Electrochim. Acta* 10
1001~12 (1965)

アルカリ金属硝酸塩中における硝酸銀の活量係数を, 起電力測定法により測定した。又同様な事を, アルカリ金属およびアルカリ土類金属硝酸塩の混合物中においても行なつた。これらの混合塩の一部は正則溶液として取扱うことが出来る。第1の型の混合物中での測定結果は, 熱量測定法による結果とよく一致する。 (*)

イオン結晶体における溶融の体積変化と欠陥体積との関係

(C.A. 17232 g)

B. Cleaver.; *Nature* 207 1291 (1965)

格子欠陥の周囲には distortion が存在するため, 結晶体中の格子欠陥の分子容と, 完全格子の分子容 V_m とは等しくないと考えられている。

結晶中における陰イオン又は陽イオンによる空孔, 侵入型の陰イオン, 陽イオンによる欠陥, 又は溶融時の体積変化 ΔV_f 等のうち, いかなる型の欠陥が結晶体の生成欠陥の分子容 ΔV_d に対応するか考察している。 (*)

溶融 Al および水銀の構造

(C.A. 17254 f)

P. J. Black. J. A. Cundall.; *Acta Cryst.* 19 807~14 (1965)

常温における Hg および, 670~1000° における溶融 Al の X線回折を $\text{CuK}\alpha$ および $\text{MoK}\alpha$ を用いて行ない回折線の強度を求めた。 (*)

錫および錫-ニッケル合金の粘性

(C.A. 17626)

N. M. Bokareva 他4名; *Izv. Vaysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met.* 8 8~12 (1965)

Sn および Sn-Ni 合金の粘度を測定した。Ni 0.51~9 at % の Sn-Ni 合金を作るために, zone melting した 99.999% Sn および電解 Ni を用いた。この様な Ni 含有量の低い Sn 合金は Sn および Ni_3Sn の2相のみが存在するので測定には適当である。Sn + Ni_3Sn_4 の共晶組成は 99.7 at % Sn である。Sn の粘度を温度の関数として plot すると高温側に hysteresis loop の

存在が認められた。これはSn中の不溶性の不純物によるものと考えられる。(*)

Liの粘性 (C.A. 17626g)

D.V.Rigney, S.M.Kapelner & R.E.Cleary; U.S.At.Energy.
Comm. TIM-849 10 (1965)

600~1180°におけるLiの粘度を測定した。その粘度は次式で表わされる。

$$\log \eta = 726.07/T - 1.3380. \quad \eta: \text{c.poise}, T: ^\circ\text{K}$$

粘性流動の活性化エネルギーは3320 cal/molであることが確かめられた。

2. アルミニウム

A.

純粋なアルミニウムおよびアルミニウム合金の熱伝導度 II 融解アルミニウムおよびアルミニウム合金 (C.A. 9084e)

R.W.Powell, 他9名; Symp. Thermophys. Properties, Papers, 3rd Lafayette, Ind. 1965, 289-95

super pure Al および Al-Mg 合金の熱伝導度の測定がEY 9-グラフアイトを容器および基準物質として各々の融点から950°C, 700°Cの温度範囲で行なわれた。

一方, それぞれの試料について1050°C, 900°Cまでの電気抵抗も測定され, 熱伝導度, 電気抵抗とも温度の上昇とともに直線的に増大する。

Na₂O/Al₂O₃ 比の1より大きい場合でのアルミノゲルマン酸ソーダ (sodium aluminogermanate) 融体の構造 (C.A. 9118e)

E.F.Riebling; J.Chem.Phys. 43, 1772-7 (1965)

1050~1450°CでNa₂O/Al₂O₃ 比の1より大きい場合の一連のアルミノゲ

ルマン酸ソーダ融体の粘性と密度が測定された。

粘性のデータから調査された全ての化合物についてAl(Ⅲ)がAlO₄ 4面体の網目形成に寄与していることが解り、又40-mole% Na₂O と53および62-mole% GeO₂ 融体の分子容のデータはGeO₄ とAlO₄の4面体構造を含むモデルを考えることによつてよく説明される。

AlCl(g)の生成熱とAlCl₃(g)のエントロピー (C.A. 10757g)

Margaret A. Frisch 他2名; J. Phys. Chem. 69(9), 3001-15 (1965) (Eng)

2Al(l) + AlCl₃(g) → 3AlCl(g) 930~1034°Kの反応についてmol. flow effusion study からAlCl(l)のΔH_f 298 2nd-law value を求め、-13.3±0.4 kcal/mole を得た。また、AlCl₃(g)のS₂₉₈°を104.6±2.1 cal/degree-moleと算出した。

溶融クリオライト上の蒸気中におけるNaの存在についての分光的研究

(C.A. 11015e)

J. J. Stokes, Jr. 他1名; Ext. Met. Aluminium 2, 3~14 (1963) (Eng)

Al電解槽におけるクリオライト上の蒸気中に存在するNa蒸気の分圧をuv absorption spectrumの測定によつて求めた。電解槽の温度T(abs)とNa蒸気分圧p(mm)との間には750~1100°Cで、log p = (-7899/T) - 7.519なる関係があつた。

Alの電解製造における黒鉛陽極の消耗についての実験室的研究

(C.A. 11015f)

E. A. Hollingshead 他1名; Ext. Met. Aluminium 2, 31~49, discussion 49~50 (1963) (Eng)

種々の操作条件で電解し、c.d., baking tempの増加とともに、また電解浴の温度を低くするとともに、陽極の消耗と粗面化を減少することができた。一定温度では、Al₂O₃とCaF₂の添加は同様の結果を与えた。NaClの添加、およびNaF/AlF₃の比の減少は陽極の損耗を大にした。

Hall-Heroult cell からの陽極ガスについての研究

(C.A. 11015g)

J.D.Hamlin 他1名; Ext.Aluminium 2, 51~62; discussion
62~3 (1963) (Eng)

BN sheath をかぶせた C-anode をもつ実験電解槽で, Na_3AlF_6
81.4wt%, Al_2O_3 8.3wt%, CaF_2 8.0wt%, AlF_3 2.3wt% および
1.9wt% の Al を添加した電解浴について電解し, 陽極ガスの分析を flow
measuring system で分析した。

Al 電解の 10,000 A 実験槽からのフッ素発生に及ぼす要因

(C.A. 11016a)

Jack L.Henry; Ext.Met. Aluminium 2, 67-81 (1963)
(Eng)

全フッ素発生量に最も重要な要因として, 槽温度, NaF/AlF_3 の比および Al_2O_3
濃度が認められた。

電解中における表面張力の影響 (C.A. 11016c)

Ludwik Wasilewski 他1名; Zeszyty Nauk.Politech.Slask.,
Chem. No.24, 51-5 (1964) (pol)

Al_2O_3 を種々の割合で含有する熔融クリオライトと炭素極の濡れを photo-
graphing method で観察した。陽極の濡れは, 初めの間は電流とともに増加
したが, 最高値後は, surface-active anions の濃度の減少と陽極ガス
組成の変化 (CO_2 から CO および CF_4 へ) とともに減少した。

炭素ライニングと Hall-bath との反応 (C.A. 11016e)

M.B.Dell; Extr.Met.Aluminium 2, 403-15, discussion
416 (1963) (Eng)

アルミナ電解中における陽極過電圧 (C.A. 11016f)

B.J.Welch 他1名; Ext.Met.Aluminium 2, 15-30 (1963) (Eng)

960~1030°, CO の分圧を変化させたときの Al_2O_3 の電解における陽極過電圧を C, $CO_2-CO | Al_2O_3$ reference electrode を用い, steady state technique で求めた。

Al 電解槽への耐火性カーバイトおよびボライドの応用 (C.A. 11017 c)
C.E. Ransley; Ext. Met. Aluminium 2, 487-506, discussion 506-7 (1963) (Eng)

主として TiC , TiB_2 について記述され, elec. cond., thermal cond. Al またはクリオライトに対する溶解度などについて検討。Al 電解材料として論議している。

1500°C まで液状 Al の密度測定 (C.A. 12344 h)

E.I. Gol'tsova; Teplofiz. Vysokikh Temperatur, Akad. Nauk SSSR 3 (3) 483-6 (1965)

容積法で 1500°C までの液状 Al の密度測定法を述べている。Al を黒鉛円筒に入れ昇温し, その容積, レベルの高さから測定する。Al の温度係数は

$$d = 2.369 - 0.311 \times 10^{-3} (T - 659^\circ) \text{ g/cc.}$$

誤差は 0.5% までである。

溶融氷晶石からのコランダム晶の晶出 (C.A. 17226)

W. Kleber, W. Fehling; Z. Anorg. Allgem. Chem. 338 134~40 (1965)

溶融氷晶石からのコランダム単結晶の成長の研究について述べてある。この方法はかなり良好な結果が得られた。示差熱分析における $Na_3AlF_6 - Al_2O_3$ 系の液相線測定と同様 seeding, doping および結晶の内部歪の効果について検討した。

溶融 Al-Bi に及ぼす Mg の影響 (C.A. 17605 a)

John R. Weeks., ASM, Trans. Quart 58 424~6 (1965)

0.5% の Mg を添加すると Bi 中における Al の溶解度を 20% 減少させる。Mg は Bi と溶体中において Mg_2Bi_3 なる Mg-Bi の錯化合物を形成し, そのために Al の溶解度が減少すると考えられる。

3. アルカリ，アルカリ土類

A.

MgCl₂—NaCl—BaCl₂系の融体の粘性 (C.A. 9108 g)

N.V. Bondarenko 他1名; Zh. Prikl. Khim. 38, 1273—9 (1965)

MgCl₂, NaCl, BaCl₂につき二成分系および三成分系の粘性が730—1085°Cの温度範囲で測定された。

二成分，三成分系ではBaCl₂の含量が10—15%に増加するに従つて粘度(η)は低下し，三成分系でのηの極小が800°CでMgCl₂ 20—40, NaCl 50—60, BaCl₂ 10—15モル%に見られた。

MgCl₂—NaCl系ではMgCl₂ 35—40%にηの極小値が現われる。

融解KNO₃—LiNO₃系中でのLi⁺, K⁺, Na⁺の電氣的易動度と拡散

(C.A. 9119 a)

F. Lantelme 他1名; Electrochim. Acta 10, 663—71 (1965)

多孔性隔膜を使つて融解LiNO₃—KNO₃中でのLi⁺, K⁺, Na⁺の易動度を輸率の測定から求めた。一方アスベストのストリップ上での電気泳動の実験結果も参考にしている。

イオンの易動度の比は温度および浴組成によつていくらか変化する。350°C KNO₃中では u_{K^+}/u_{Li^+} , u_{K^+}/u_{Na^+} , u_{Na^+}/u_{Li^+} はそれぞれ1.3, 1.0, 1.3であり，LiNO₃中では0.93, 0.87, 1.07であつた。

一方毛管法によるイオンの自己拡散係数は温度，浴組成に関係なく $D_{Li^+} > D_{Na^+} > D_{K^+}$ であつた。

アルカリ金属の溶融炭酸塩の粘度 I. Na₂CO₃—K₂CO₃, Li₂CO₃—Na₂CO₃, Li₂CO₃—K₂CO₃系 (C.A. 10717 a)

G.V. Vorob'ev 他2名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk

SSSR, Uralsk. Filial No. 6, 39-45 (1965) (Russ)

Mg およびその合金 (C.A. 11098b)

Covdet Pamir; Demir ve Celik 14 (1), 14-5 (1965)
(Turk)

総説

熔融 KHF_2 の電解中の陽極反応に及ぼす二, 三の金属弗化物の影響

(C.A. 12681e)

A. J. Arvia, J. B. Cusminsky; Anales Asoc. Quim. Arg. 52
(3-4), 191-201 (1964) (Span)

$\text{Al}(\text{HF}_2)_3$, NaHF_2 , LiHF_2 は KHF_2 の電解過程にあまり影響しない。
しかし LiHF_2 の存在は電極-電解質界面に抵抗低下をひき起す。

高純度マグネシアの製造 (C.A. 12708h)

G. A. Kent.; Can. Dept. Mines Tech. Surv. Mines Branch
Res. Rept. R-163, 11pp (1965)

鉄含量の少ない MgO または MgCO_3 の製造を研究している。未仮焼の菱苦土鈹を浮選, 磁選すれば Fe は $\sim 2\%$, SiO_2 は $\sim 0.5\%$ 。仮焼して浮選, 磁選すれば Fe は $\sim 1\%$, SiO_2 $\sim 0.4\%$ 。この仮焼原鈹を稀 AcOH で抽出, 濃縮すれば $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.01\%$ 。 SiO_2 も少ない。

Li, Na, Cs 弗化物系 (C.A. 14364b)

G. A. Bukhalova 他 1名; Zr. Neorgan. Khim. 10 1880 (1965)

$\text{LiF} + \text{NaF}$ と $\text{NaF} + \text{CsF}$ の二元系はすでに Bergman と Dergunov, Deadmore, Machin によつて研究された。

$\text{LiF} + \text{CsF}$ 系はポリテリツク法によつて研究した CsF , LiCl の化合物の存在を示し, Machin, Deadmore の反対の見解をのべた。

リチウム，セシウム弗化物，塩化物系 (C.A. 14364 d)

G.A. Bukhalova 他1名; Zh. Neorgan. Khim 10 1886 (1965)

LiF+LiCl, LiF+CsF系についてはすでに研究された。LiCl+CsCl系の共晶は306°Cで40.5モル%のCsClでCsF+CsCl系の共晶は440°C49モル%のCsFでおこる。(Li, Cs)弗化物，塩化物系の次の組成の結晶化は次のようである。LiF, LiCl, CsCl, CsFとCsF, LiFの共晶点は297°CでLiF 25, CsCl 38, LiCl 59.5モル%である。 (*)

高圧でのハロゲン化カリウムの溶融曲線 (C.A. 15591 d)

Carl W.F.T. Pistritts; J. Phys. Chem. Solids 26 (9) 1543-8 (1965)

ハロゲン化カリウムの溶融曲線を41キロボールまで測定した。KClに対するその曲線は23キロボールまでクラークの曲線(CA 54 10439 b)と一致する。KCl, KBr, KIに対する低圧と高圧との間の三重点の圧力は，実験誤差以内で，低温での初期の研究の外挿により予期した値と一致する。

MgCl₂-MnCl₂系の溶融図 (C.A. 15617 c)

N.G. Korzhukov, M. I. Ozerova, K.G. Khomyakov and L.D. Onikienko; Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, khim. 20 (4) 59-60 (1965)

MgCl₂-MnCl₂系の示差熱分析をMgOを基準とし，単純及び示差加熱曲線を記録して行なった。MgCl₂-MnCl₂系は一連の固溶体を示した。その溶融図を与えている。

塩合金 NaCl-KCl-CaCl₂-BaCl₂の溶融度の研究 (C.A. 15617 d)

N.S. Prudan; Sb. Tr. Leningr. Inst. Inzh. Zheleznodor. Transp. No. 229, 177-88 (1964)

0-20 mole % KClで，題名の系の相図を熱分析で測定した。2個の定点があった。421°での共融混合物(KCl 8.00, NaCl 33.00, CaCl₂ 45.00, BaCl₂ 14.00 mole %)及び“遷移”共融混合物440°(KCl 15.00, NaCl 30.00, CaCl₂ 39.00, BaCl₂ 16.00 mole %)固相はKCl-NaCl固溶体, NaCl, CaCl₂, α-BaCl₂, β-BaCl₂, KCl-CaCl₂, 2CaCl₂-BaCl₂である。KCl+NaCl+CaCl₂+BaCl₂(第2成分の塩は共融物の比に保つ)系の相図7.5 mole % KClで最少固化温度425°を持った。液化温度はKCl濃度(>7.5

mole%)の増加とともにわずかに減少する。441°以下の融点の合金はNaCl 18.5, KCl 5.7, CaCl₂ 47.8, BaCl₂ 28.0 wt% (すべて±2 wt%)で生じる。

塩化ナトリウム浴へのナトリウムの溶解度 (C.A. 15619d)
E. I. Adaev and A. G. Morachevskii; Zh. Prikl. Khim. 38 (9)
2105-7 (1965)

NaCl溶融塩へのNaの溶解度に関する金属相中のPbの効果を810-900°でPb+50原子%Na合金を用いて研究した。液相のNaのモル分率 N_{Na} は経験的に純Na及び合金に対して各々次の如く表わされた。 $\log(N_{Na} \times 100) = 0.623 + 0.00383(T - 1093)$ 及び $\log(N_{Na} \times 100) = 0.335 + 0.00362(T - 1073)$

硝酸ナトリウムの電気伝導度 (C.A. 15668c)
C. Ramasastry and Y. V. G. S. Murti; Indian J. Pure Appl. Phys. 3 (7) 265-7 (1965)

Ba(NO₃)₂を含む溶液及び溶融塩浴から成長したNaNO₃の単結晶の直流電気伝導度を70-305°で、結晶の(100)面に垂直に測定した。試料は250°に加熱し、12時間なましたものを供し、再泡性は、1,2回の加熱・冷却ではよく精度も±10%の実験誤差内にあつた。(1) Ba(NO₃)₂を浴に 5×10^{-5} から 3×10^{-3} mole分率までもつものは電導度 σ を減ずる。(2)溶液から再結晶したものはわずかに高い σ の値(70-230°)。(3) $\log \sigma$ vs. $1/T$ のプロットは70-230°で $0.94 \pm 0.04 eV$ の勾配の直線で、230°以上では上に凸になる。結晶の電導度に関する各欠陥形の効果の解析からNaNO₃の電導度は主に間隙部のプラス・イオンの泳動によると結論される。

Li, Na, Cs || NO₃ 及び Li, Na, Rb || NO₃ の系 (C.A. 15820d)
G. G. Diogenov and I. F. Sarapulova.; Zh. Neorgan. Khim. 10 (8) 1932-5 (1965)

Li, Na, Cs || NO₃ 系で、化合物LiNO₃·CsNO₃が見つけれられた。かくして2個の共融点が存在し、第1は130°でLiNO₃ 47.5, NaNO₃ 16.5, CsNO₃ 36.0 mole% からなり、平衡相ではCsNO₃, NaNO₃ 及びLiNO₃-CsNO₃を持ち、第2は132°でLiNO₃ 40.5, NaNO₃ 13.5, CsNO₃ 47.0 mole% からなり、平衡相はLiNO₃, NaNO₃ 及びLiNO₃·CsNO₃である。Li, Na, Rb || NO₃ 系は5個の化合物からなる: LiNO₃, NaNO₃, RbNO₃, LiNO₃·RbNO₃, NaNO₃·2RbNO₃。3個の共融点があり、第1は130°で、LiNO₃ 28.5, NaNO₃ 20.0, RbNO₃ 51.5 mole% からなり、平衡相はLiNO₃。

RbNO₃, NaNO₃ · 2RbNO₃, NaNO₃ で, 第2は 134° で, LiNO₃ 45.0, NaNO₃ 21.0, RbNO₃ 34.0 mole % からなり, 平衡相は LiNO₃ · RbNO₃, LiNO₃, NaNO₃ で第3は 133° で LiNO₃ 27.5, NaNO₃ 15.0, RbNO₃ 57.5 mole % からなり, 平衡相は LiNO₃ · RbNO₃, NaNO₃ · 2RbNO₃, RbNO₃ であつた。

共融混合物 LiCl-KCl のポーラロ的研究 (C.A. 15862g)

J. Hladik and G. Morand; Bull. Soc. Chim. France 1965 (3) 828-31

50 c/s の回転 Au 電極と 30 mV/min の電位変化をもつポテンシオスタットを用いてポーラログラムを得た。照合極としては, 共融混合物と Pt⁺⁺ を受け入れたホウ珪酸ガラス中の Pt 電極である。450° で, LiCl-KCl 中の (25 と 5) × 10⁻² MKNO₃ 及び 2 × 10⁻² MKNO₂ は濃度に比例した拡散電流をもつポーラロ波を与えた。E_{1/2} = -990 mV ± 10 mV (NO₃⁻ + 2e → NO₂⁻ + O⁻), E_{1/2} = -1400 mV ± 10 mV (NO₂⁻ + e → NO + O⁻)

更に 20 mV/min で, 電極 Pt, C, Au, Cu, W で測定した。 (*)

1307 ~ 1806 °K における Li の蒸気圧 (C.A. 17178a)

D.V. Ringney, S.M. Kapelner & R.E. Cleary; U.S. At. Energy Comm. T IM-844 10 (1965)

1307 ~ 1806 °K における Li の蒸気圧を測定した。解析結果より得られたデータにより, log P (atm) = 4.8831 - (7877.9/T) 蒸発の潜熱は 36,049 ± 132 cal/mol である。

Knudsen および Langmuir 法による CdF₂ の昇華圧の測定 (C.A. 17178a)

G. Besenbruch, A.S. Kanaan, & J.L. Margrave; J. Phys. Chem.

921 ~ 1041 °K および 1092 ~ 1255 °K における CdF₂ の昇華圧を Knudsen 法および Langmuir 法を用いて測定した。得られたデータは log P vs. 1/T 式によく適用できた。

$$\log P_K = 7.391 \pm 0.015 - ((14.089 \pm 0.080) \times 10^3 / T),$$

$$\log P_L = 7.563 \pm 0.021 - ((14.341 \pm 0.113) \times 10^3 / T).$$

昇華潜熱 $\Delta H_{(K)1185}^\circ = 64.77 \pm 0.36 \text{ K cal/mol.}$

$\Delta H_{(L)990}^\circ = 65.62 \pm 0.52 \text{ K cal/mol.} \quad (*)$

液中でのTiの濃度(N)はTiCl₄の分圧(p)と直線関係にある。

$\text{TiCl}_4(g) + 2\text{Cl}^-(\text{melt}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_6^{-2}(\text{melt})$ なる反応の平衡定数(k)は次式で与えられる。

$$\begin{cases} \log k = -28 + (2000/T) \\ \log N = \log P - 286 + (2000/T) \end{cases}$$

融解NaCl-KCl中での塩化チタンの反応の熱力学

(C.A. 9123 c)

M.V.Smirnov 他1名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR. Ural'sk. Filial 46, 3-9 (1965)

融解NaCl-KCl(1:1)中700~1000°Cで次の反応の平衡定数の温度依存性, ΔG° , ΔH° , S° の各値が実験結果および文献値から計算された。

TiCl₂, TiCl₃, TiCl₄の生成反応およびこれらの化合物とCl, Ti, Na, O, H₂O(gas)との反応

融解塩からチタンの電解精製

(C.A. 9455 b)

V.S.Balikhin; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally 1965, 77-81

電解過程から空気を除き, 又電解槽の金属部分と電解質とを接触させないようにして850又は900°Cで高純度の粗結晶状のチタンが得られた。陽, 陰極の電流密度は0.08 amp/cm²で, 電解質中には2.8~3.0% Ti(塩化物)が含まれており, これは低い電流密度で前処理されている。883°でのTiの結晶は八面体でβ-Tiに対応し, 850°での結晶は六方晶系でα-Tiに対応する。

TiCl₄の蒸気圧 (C.A. 10718 f)

M.L.Pearce 他1名; J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (8), 1876-8 (1965) (Eng)

0~92°の温度におけるTiCl₄の蒸気圧を測定した。(cf. Arii (CA 24, 277))。つぎのような熱力学的データも得ている。 $\Delta H = 11,700 - 13.39 T$; $\Delta F^\circ = 11,700 + 308.9 T \log T - 107.50 T$; $\Delta H_{298.1} = 7710$; $\Delta F_{298.1}^\circ = 2390 \text{ cal/mole}$

Ti およびその将来性 (C.A. 11093 g)

L.H.Keys; Australasian Corrosion Eng. 9 (5), 9-14
(1965) (Eng)

BeO および他の II - VI 化合物の圧縮率 (C.A. 12344 f)

C.F.Cline, D.R.Stephens; J.Appl.Phys. 36 (9) 2869-73
(1965)

BeO, ZnS, CdS, CdSe, CdTe について 45 キロバールまで測定した。
CdS, CdSe, CdTe の固相転移はそれぞれ 17.5, 21.3, 31.8 キロバールでみ
とめられ, これはそれぞれ 16.0, 16.4, 16.4% の容積変化に対応している。

Y₂O₃ で安定化した ZrO₂ において 1300°C で通電することにより
ZrN の生成 (C.A. 12838 d)

J.P.Loup 他 2 名; Compt.Rev, 261 (1) (Groupe 7), 109-12
(1965)

10% Y₂O₃ を加えて安定化した ZrO₂ のイオン電導を直流で測定した。温度は
850-1300°C。気流は空気, Ar。1300°C で電解が起り ZrO₂ と ZrN の生
成がみとめられた。この電解は僅かの空気 (1-10 ppm) 含む Ar 気流中で電流密
度 125 amp/cm², 1300°C でみとめられた。

弗化物-塩化物溶融塩中の TiO₂ の電解による陰極生成物と電解浴の研
究 (C.A. 14376 h)

N.A.Baitenev, A.I.Milov, P.I.Korotkova; Tr.Inst.Met.
i Obogashch., Akad.Nauk Kaz.SSR 12, 65-70 (1965)
(ROSS)

380-400° で陰極析出は発熱効果があつた。これはこの温度で析出 Ti の酸化
が始まることを示し, 530, 600 790-870° で吸熱効果を示した。そして 900°
以上で分解揮発する。380-400° の発熱効果は析出物を空気のかわりにアルゴン
中で加熱するとなくなる。又, 揮発実験で 380-400° で Ti の酸化が起ることが
わかる。析出物は 25-40% 金属チタンを含み, その他 2 価, 3 価チタン (549-

純鉄およびケイ素含量 1.0, 2.0, 3.34, 5.0, 10, 12, 20 wt% の鉄-ケイ素合金の常磁化率が 800~1700 度の温度範囲で測定された。ケイ素について、低含有量領域での合金融体の $1/\chi$ (vs. Temp) 曲線の傾斜は γ -Fe のものに対応しており、一方より高い含有量のものの傾斜は Fe-Si 合金 (固体) の α -相のものより良い対応性が見られた。

高純度ケイ素の製造 I ケイ素と四塩化ケイ素との不均等化反応
(C.A. 9411 h)

T. Ishino 他 2 名; Kogyo Kagaku Zasshi 68, 262-5 (1965)

Si-SiCl₄ との間の不均等化反応を反応器内の SiCl₄ の圧力変化を測定することによって調査した。温度上昇速度 3°/min で 1300° まで高温にすると、 $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{SiCl}_2$ なる反応が 1100° 以上で起り、その反応の平衡定数 (K) は次式で示される。

$$\log K = -1621/T + 10.72$$

又反応熱は 74.2 ± 0.5 Kcal であつた。

高純度ケイ素の製造 II 金属亜鉛による四塩化ケイ素の還元機構
(C.A. 9412 f)

T. Ishino 他 1 名; Kogyo Kagaku Zasshi 68, 265-8 (1965)

前報 (Part I) と同様な測定法で SiCl₄ と Zn との反応が調べられた。

金属亜鉛による四塩化ケイ素の還元反応は 500~600° で急速に進行し、700°C でほとんど完全に進む。

1100° 以上では生成物の Si と過剰の SiCl₄ との間に反応が起る。

Boron and borax (C.A. 11055 b)

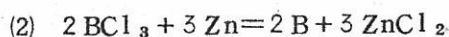
Guloren Yilmaz; Demir ve Celik 13 (12), 270-3
(1964) (Turk)

総説

$^{10}\text{BCl}_3$ から ^{10}B の製造 (C.A. 12643 b)

K. I. Bulgakova 他 2 名; Tr. Gos. Inst. Prikl. Khim. № 52
103-11 (1964)

BCl_3 から B の製造について工学的規模にもとづいて研究している。反応は



水素還元により純金属ニオブウムの製造 (C.A. 12727 b)

Hung-Hsueh Tsou; Chung-Kuo K'uo Hsueh Yuan Ying Yung
Hua Hsueh Yen Chiu So Chi K'an 1964 (11) 28-33 (Ch.)

$\text{Nb}-\text{Ta}$ 酸化物から純 Nb の製造に成功した。この混合酸化物をまず 550°C で塩素化して 5 塩化物にし、そして水素還元すれば NbCl_5 は NbCl_3 になるが TaCl_5 は未変である。この段階で Ta 不純物は 0.008% この NbCl_3 を 650°C で水素還元する。

溶融臭化物電解浴でヴァナジウムの電解精錬 (C.A. 12728 g)

T. A. Sullivan, F. R. Cattoir; U.S. Bur. of mines, Rept.
Invest. № 6631, 12 pp (1965)

臭化物電解浴を用いたのは、作業温度が低いからである。 NaBr と KBr を等モルに、124, 176, 182, 21.9 重量% の VBr_2 を含ませ $630-700^\circ$ で 4000 ppm 不純物の V 陽極から 500 ppm 以下不純物の V を得る。

液体 Pu 中への選択元素の溶解度 V Ta 研究の改訂

(C.A. 14498 b)

D. F. Bowersox, J. A. Leary; U.S. At. Energy Comm. LA-
3338, 11 pp. (1965) (Eng)

液体 Pu 中へ Ta の溶解度を $750-950^\circ$ 範囲で再決定した。

溶解度は次式で示される

$$\log N_{\text{Ta}} = 0.7690 - 3.938 \times 10^{-3} T^{-1}$$

ここで N_{Ta} は原子比で示した Ta の溶解度で T は $^\circ\text{K}$ である。

溶解度は 750° で 644 ppm Ta (重量) から 950° で 2667 ppm Ta (重量) に増加する。

超ウラン元素の回収 (C.A. 11056 c)

R.Kroebel; Chem.Weekblad 61 (34), 389-93 (1965) (Ger)

総説

二酸化ウランの $-57 \sim 1100^\circ$ における放射熱流法による熱伝導度

(C.A. 12349 a)

T.G.Godfrey 他4名; J.Am.Cer.Soc. 48 (6) 297-305 (1965)

熱流法による測定値の精度は $\pm 1.5\%$ 。

$1/k$ (k :熱伝導度)は $200 \sim 1000^\circ$ は直線的で傾きは $0.0233 \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。
 1000°C 以上は熱はフォノンで伝えられる。 $1000 \sim 1100^\circ$ では $1/k$ は少し乱れ
電子状態が影響してくる。 k は室温附近で最大を示す。

硫化ウラニウム製造のための熔融塩法の研究 (C.A. 12644 c)

D.R.Messier; U.S.At.Energy Comm. ANL-7008, 12 pp

(1965)

熔融塩法による硫化ウラニウムの製造を試みている。1法は溶解した UF_4 を含む溶
融ハロゲンアルカリに $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ 蒸気を作用させる。つぎに種々の硫化物を含む
 UF_4 または UCl_4 を熔融塩化物中で電解する。

熔融塩からUおよびThの電解製錬 (C.A. 12681 c)

W.Rafalski; AEC Accession No 16083, Rept-No. NP-tr-

1221, Avail.AEC, 31 pp (1963)

実験室的規模で、 1200°C 熔融塩電解により酸化ウランからウラニウムの製造を研
究している。さらに $\text{Th}-\text{Zn}$ 弗化物の熔融塩から $\text{Th}-\text{Zn}$ の合金を同様の方法で製
造している。浴温度は 1100°C 。陰極電流密度は 6 A/cm^2

高温拡散による $\text{Mo}-\text{UO}_2$ サーメットから UO_2 の消失

(C.A. 12821 c)

P.Wagner; J.Less-Common Metals 9 (1) 40-7 (1965)

$\text{Mo}-\text{UO}_2$ サーメットから UO_2 の消失について、温度 ($1700 - 2500^\circ\text{C}$) ,

時間 (1-30分), 試片の厚さ (0.010および0.020吋)の面から検討し, その結果を拡散理論から処理し, 拡散係数はつぎのようである。

$$D = 2.40 \times 10^{-3} \exp(-77,500/RT)$$

LiCl-KClの溶解共晶混合物中のランタニウムの弗化物錯塩の不安定定数 (C.A. 14129 b)

M.V.Smirnov 他3名; Tr. Inst. Elektrokhim Akad Nauk SSSR Ural'sk Filial №6 29~37 (1965)

$La \downarrow KCl-LiCl + LaCl_3 + xLiF \parallel KCl-LiCl \downarrow Cl_2$, Cなる電池の emf を $600^\circ \sim 800^\circ C$ で測定した。また電解質を色々の弗化物にかえて測定した。

金属 Ce とその熔融三塩化物の相互作用と $Ce(液体) + 2CeCl_3(molten)$ 反応の平衡恒数 (C.A. 14135 g)

M.V.Smirnov 他1名; Elektrokhiimiya 1 (7) 833~888 (1965)

溶解した $CeCl_3$ 中の Ce の飽和溶液の平均組成は $900^\circ C$ から $1000^\circ C$ で $CeCl_{2.1}$ から $CeCl_{2.5}$ まで変化する。

セル $Ce(液体) \downarrow 1 \text{ 飽和 } CeCl_3 + CeCl_{(3-n)} \parallel \text{ 溶解 } CeCl_3 + XCeCl_{(3-n)} \downarrow Mo$ の emf. は Ce の量が増えると減少し Ce を 29.4 mol % 過剰に加えると 0 になる *

放射性物質の結晶学的研究 (C.A. 14157 d)

J.Bloch. 他2名; Bull. Inform Sci. Tech. 92, 91-105 (1965)

放射性物質の X線回折に関する進歩総説である。主な結果は, 強く照射された U-Mo 合金などの β -, γ -放射体の結晶構造, UO_2 , UC の結晶に生ずる照射損傷, PuC-PuO および UC-UN 固溶体への O の溶解度などである。強度の α 放射体についての回折技術も述べている。*

四弗化ウラン水化物の結晶化学的性質 (C.A. 14164 a)

V.V.Bakakin 他4名; Z. Strukt. Khim. 6 (4) 563-6 (1965)

立方晶 $UF_4 \cdot nH_2O$ の密度計算値は実測値と一致せず, また面間隔 d は n の函数と

して異常な変化を示すが、これは格子中に含まれる分子数が整数でない事およびこの数が n の増加と共に減少する事と関連している。これは陰イオン構造に欠陥が存在し、これに伴って陽イオンが不足していることから説明される。

蒸溜による融解プルトニウムの精製に関する理論的計算

(C.A. 14323 f)

Benhardt Wiedenbaum 他1名; Dow Chem.Co., Rocky Flats Plant PFP-67 9 (1965)

融解プルトニウムの精製を理論的な基礎で考察し特別な条件下における不純物の任意の検出について精製の温度と検出の時間を計算した。

α -トリウム中へのプルトニウムの溶解度 (C.A. 14325 g)

A.Y.Portnoff 他1名; J.Less-Common Metals 9 74 (1965)

α -Th 中への Pu の溶解度を温度の関数としてプロットし今までのデータと比較した。

YCl₃-NaCl-KCl 系 (C.A. 14363 c)

B.G.Korshunov 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 10 1901 (1965)

YCl₃-NaCl-KCl 系の融体と結晶間について熱分析によつて研究した。
KNa₃Y₂Cl₁₀ の γ 相は 326°C で多様の移行を起し 545°C で完全に融解する。
三元系の最初の実験で液表面に最初の結晶場が存在することを示した。この場合は融体から次の相 YCl₃, K₃YCl₆, KY₃Cl₁₀, Na₃YCl₆ が生成することと一致する*

陰極に溶融金属を使用した溶融塩中での UC の電解

(C.A. 14375 d)

M.L.Iverson, R.J.Sullivan; U.S.At.Energy Comm. NAA-SR-10737, 23 pp. (1965) (Eng)

液体金属陰極中に析出 U, U の金属間化合物を得るため, UC l₃ を含む LiCl-KCl 共晶で UC を陽極酸化した。金属陰極に対する陰極電流効率は Pb, Zn, Bi, Cd の順に減少し, その範囲は 0.1~91% であり, 陽極効率も大略同じで 1~93%

範囲である。電流効率は最適の UCl_3 の濃度をこえて増加すると減少する。之は U^{3+}/U^{4+} の電流損失に起因する。(*)

融解 $LiCl-KCl$ 中のトリウム の酸化状態 (C.A. 14413 g)

Charles Hervey Dock.; U.S. AEC 1S-T-11 86 (1965)

紫黒色 $ThCl_3$ は $ThCl_4$ を $800^\circ C$ で 2 6 時間加熱し後急速に冷却して $650^\circ C$ で 6 4 時間保つて調製する。灰黒色の $ThCl_2$ は上と同様に調製し, $ThOCl_2$ は白色の線毛状として調製する。針状の結晶は $880^\circ C$ で 5 5 時間 $ThCl_4$ と ThO_2 を平衡に保つて作る。これらの化合物の X 線データを示した。*

$ErCl_3-KCl$ 系の気相における錯塩生成 (C.A. 15587 b)

G. I. Norikov and F. G. Gavryuchenkov; Zh. Neorgan. Khim. 10, 1668-74 (1965)

$ErCl_3$, KCl 及び KCl を 25, 50, 75 mol % ふくむ $KCl-ErCl_3$ の標準蒸気圧を測定した。(800~1200°)。気相の成分を Er 及び K について分析した。錯化合物 $KErCl_4$ の気相での揮発度及び安定度を研究した。平衡 ($KErCl_4$) = (KCl) + ($ErCl_3$) 及び仮定的な昇華過程 [$KErCl_4$] = ($KErCl_4$) の熱力学的特性値を計算した。 $\Delta F_T^\circ = 59,000 - 32T$ 及び $\Delta F_T^\circ = 57,000 - 41T$ 。 $KCl-LnCl_3$ 系では全てのランタナイドに対して強い錯塩が形成され, 錯化合物 $KLnCl_4$ は結晶では存在せず, 浴から蒸発する。この錯化合物の気相中の量はランタナイドの原子番号とともに増加する。

融解 $KCl-LiCl/Zn$ 系のウラニウム・カーバイドの反応

(C.A. 15803 e)

William C. Robinson, Jr., and Premo Chiotii; V.S. At. Energy Comm. IS-1061, 108 pp (1964)

UC は高温原子炉の燃料と有用であるから, 融解塩と液体 Zn の系で UC の反応を調べた。UC と Zn を $540 \sim 800^\circ$ で平衡に保つ。 725° 以下で Zn は UC を一部還元して, $U-Zn$ 化合物と O -リッチの UC 相を形成する。 800° では反応はない。 UC を含む Zn は $ZnCl_2$ を含有する $LiCl-KCl$ 共融混合物で処理する。(580

～802°) 塩の相に酸化されるUの分率は $ZnCl_2/UC$ 比の函数である。結局, UC格子はOにより安定化する。UCのOによる安定効果は460～760°でUを含有するセルとO-リツチのUC電極と $LiCl-KCl-UCl_3$ 電解質で起電力測定で定量的に調べられた。Oの量の函数として, 自由エネルギーの計算から, UC生成自由エネルギーは得られた。 $\Delta F^\circ = -16,915 - 1.90 T$

LiCl-KCl 溶融塩中のトリウムの酸化状態 (C.A. 15818fP)
Charles Harvey Dock; Univ. Microfilms Order № 65-7604
Dissertation Abstr. 26 (1) 292 (1965)

硝酸セリウム(IV)の熱化学 (C.A. 17220e)

Yu. A. Afanas'ev, A. I. Ryabinin & T. I. Koroleva; Zh. Fiz. Khim. 39 2296～8 (1965) (Russ)

$Ce(OH)(NO_3)_{2.9} \cdot 24 H_2O$ (I) および $Ce(NO_3)_{3.96} \cdot 52 H_2O$ (II) を合成し, これらの水 (H_2O) および T. B. P. (Bu_3PO_4) 中における溶解熱 (ΔH_S) および生成熱 (ΔH_f) を測定した。

H_2O 中における ΔH_S は 7,130 (I) および 12.34 Kcal/mol (II)

Bu_3PO_4 中における ΔH_S は -13.39 (I) および -13.42 Kcal/mol (II)

ΔH_f は -54.85 (I) および -68.49 Kcal/mol (II) である。

固体の起電力測定法による ThB_4 , ThB_6 の生成自由エネルギーの測定

(C.A. 17222d)

S. Aronson, A. Auskern; U.S. At. Energy Comm. BNL-9167, 7 (1965)

ThB_4 , ThB_6 の生成自由エネルギーの値を起電力測定法により得た。

- 1) $Th, ThF_4 | CaF_2 | ThF_4, ThB_6$ B; 2) $Th, ThF_4 | CaF_2 | ThF_4, ThB_6, ThB_4$; 3) $Th, ThF_4 | CaF_2 | ThF_4, ThB_4, Th_\alpha$; Th_α は ThB_4 との平衡状態において, 固溶した B を含む金属 Th である。起電力測定は 800～950°で行なつた。

生成自由エネルギーは

1) -542 ± 2 , 2) -47.1 ± 2 , 3) -1.4 ± 1 Kcal/g-atm Thである。

溶融アルカリ金属塩化物中の UO_2 と Cl_2 によるウラニル生成の起電力測定および熱力学的値 (C.A. 17452 c)

R.W. Stromatt.; J. Inorg. Nucl. Chem. 27 2331~9 (1965)

溶融塩中において

UO_2 と Cl とが反応して、 UO_2Cl_2 を生成する反応における熱力学的諸性質を計算するために、起電力を測定した。この反応についての熱力学的データは、共晶 $NaCl-LiCl$ 、共晶 $KCl-LiCl$ 、 $1:1$ $KCl-LiCl$ 、 $1:1$ $KCl-NaCl$ について存在し、起電力のデータは、 $NaCl-LiCl$ 、 $KCl-LiCl$ および $KCl-NaCl$ 系において存在している。溶媒組成によるこの種データの変化は、溶媒中の陽イオンの effective charge d の減少に伴ない UO_2 の安定度が増すことを示している。

UF_6 と SO_2 の反応における化学的、速度論的研究

(C.A. 17472 c)

B. Moncelon, J. Lucas & T. Kikindai; Compt. Rend. 261

1855~8 (1965)

UF_6 を SO_2 により $60 \sim 380^\circ$ で還元すると、 SO_2F_2 および、 $\alpha-UF_5$ 、 $\beta-UF_5$ 、 U_2F_9 又は UF_4 を、 SO_2/UF_6 の比および温度により生成する。反応は SO_2/UF_6 の比 2 において 2 次の反応である。

希土類金属 (C.A. 17603 e)

Raisa Czerniak; Rudy Metale Niezelazne 10 215~19

(1965)

諸工業の各部門への希土類金属の利用について、技術的、経済的に論じている。ランタン族は鋼、鋳鉄の製造に非鉄金属に又、セラミックス及びガラス工業に急速に利用されつつある。現在の使用例と将来への展望とについて述べてある。

250 ppmのFe, 700 ppmのAlを含むU中におけるUAl₂の等温成長 (C.A. 17610 b)

A.F. Smith; J. Less-Common Metals 9 233~43. (1965)

Fe 250 ppm, Al 700 ppm を含むUの3元合金におけるUAl₂析出物の成長を焼鈍温度と時間との関数として検討した。

α 相および β 相において加熱するとUAl₂析出物の数は減少し残留析出物の平均粒度は増大する。平均粒径は、時間により異なり $r^n = At$ として表わせる。Aは常数*

Y-Co系 (C.A. 17610 d)

J. Pelleg & O.N. Carlson; J. Less-Common Metals 9 281~8 (1965)

Fe: 200, Cu: 50, C: 120, O: 55, N: 15, H: 2 ppm を含むCoおよびFe: 150, Cu: 50, Ca: 100, Mg: 100, C: 150, F: 200, O: 400, N: 20, H: 150 ppm を含むYを用いY-Co系の状態図を顕微鏡組織, 熱分析およびX線回折等のデータに基き作製した。*

チタン合金の添加元素としてのウラニウム (C.A. 17626)

M. Ayvazian R.M. Colton; ASM, Trans. Quart 58 411~15 (1965)

Ti-6% Al-6% V-2% Sn-4% Zn 合金にUを0.25, 0.5および1.0%添加した。これらの合金を鍛造し, 抗張力および衝撃性について検討した。UはTi合金において β 相を安定させ共析反応を形成する元素として作用する。

7. ハ ロ ゲ ン

A.

熔融塩中の塩素および沃素のイオン化 (C.A. 12681 b)

G.N.Trusov, S.I.Borisova; *Elektrokhimiya* 1 (6) 709-13 (1965)

熔融 AgCl , PbCl_2 や共融 $\text{LiCl} + \text{KCl}$ 中において, C上, 実際には緻密な黒鉛電極上におけるClのイオン化, また熔融 PbI_2 中におけるW上のIのイオン化を研究している。C上における $550 \sim 650^\circ$ でのClイオン化の分極曲線は連続的である。

B.

フッ素およびNa-Pb合金の製造 (C.A. 11024 aP)

Sebastian V.R.Mastrangelo; U.S. 3,196,090 (Cl.204-60), July 20, 1965, *Appl.* March 12, 1962; 7 pp

無水 NaBF_4 の熔融塩を $385 \sim 500^\circ\text{C}$, 不活性ガス気流中で電解して純FおよびNa-Pb合金を同時に得た。陽極には黒鉛, 陰極には熔融Pbを用いた。

フッ素およびNa-Pb合金の製造 (C.A. 11024 cP)

Sebastian U.R.Mastrangelo; U.S. 3,196,061 (Cl.204-60), July 20, 1965, *Appl.* Oct. 1, 1964; 6 pp

U.S. Patent 3,196,090 と同様の方法で行なった。陽極材料について種々検討し, 主としてAu陽極を用いた場合について詳細されている。

8. 耐火物，硝子，Slag

A.

耐火化合物 (C.A. 10984 g)

Wu-Ch'ang Chang 他1名; Hua Hsueh Tung Pao 1965 (5),
14-19 (Ch)

耐火化合物をつぎの3つの型に分類した。(1)金属および非金属の化合物，例えば Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Wの borides, carbides, nitrides, silicides; (2)非金属化合物，例えばBおよびSiの borides, carbides, nitrides, phosphides, sulfides および合金。(3)金属化合物。これらの中(1), (2)の物理的，化学的性質が表に示されている。またこれらの製造法などものべられている。

titanic acid を含む溶融スラグの粘土の測定

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 (C.A. 11074 c)

Martin G. Froberg 他1名; Arch.Eisenhuettenw. 36 (7),
477-80 (1965) (Ger)

blast-furnace slag に対する TiO_2 の影響を rotation viscometer で測定し研究した。

溶融せる Cu-slag の界面張力に及ぼす分極の影響

(C.A. 11075 d)

A.A.Deryabin 他2名; Izv.Vyssshikh Uchebn.Zavedenii,
Tsvetn.Met. 8 (2), 32-8

slagとして $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系をとりあげて研究した。

鑄造アルミナ耐火物 (C.A. 11139 d)

Karl H. Sandmeyer 他1名; Am. Ceram. Soc. Bull. 44 (7),
541-4 (1965) (Eng)

fused cast alumina refractory (α - Al_2O_3 を主成分)は高電気
抵抗性, 高耐摩耗性, および熱衝撃に対してかなり高い抵抗性を有する。

ジルコニアを基体とする鑄造耐火物 (C.A. 11140 g)

V.A. Gel'man; Ogneupory 30 (6), 39-42 (1965) (Russ)
 ZrO_2 - Al_2O_3 - CaO , ZrO_2 - Al_2O_3 - MgO , ZrO_2 - CaO , ZrO_2 -
 MgO , および Al_2O_3 - MgO 系について研究されている。

溶融スラグの粘度 I CaO - SiO_2 -アルカリ土類弗化物系

(C.A. 12345 h)

白石豊, 齊藤常三; 日本金属学会誌 29 (6) 614-22 (1965)

粘度計 "Rotovisko" を用いて1450~1600°Cにわたり CaO - SiO_2 -
 CaF_2 , CaO - SiO_2 - MgF_2 , CaO - SiO_2 - BaF_2 系の溶融物の粘度を測
定した。これら溶融物はニュートニアン液状の挙動を示し, 粘性係数-温度関係は
Arrhenius式によつて示される。*

ガラス中の結晶成長 (C.A. 12819 h)

J.G. Morley; Contemp. Phys. 6 (5) 349-64 (1965)

綜説。 7文献

パイロセラムの非晶質相の決定 (C.A. 12819 d)

L.V. Tokareva 他2名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan.
Materialy 1 (6) 979-83 (1965)

X線散乱法で微晶ガラスの非晶質部分を基準ガラスを標準として測定している。こ
の方法で誤差5%以内でかなり満足な結果を得たと述べている。

チタニウム塩核ガラスセラミックス中にみとめられたチタン酸鉛の準安定等軸形 (C.A. 12820 b)

F.W.Martin; Phys.Chem.Glasses 6 (4) 143-6 (1965)

Pb, TiO₂ 濃度の高いガラスの失透中に新しい準安定な等軸形がみとめられた。この相は強い黄色を示し, 面心等軸晶形で単位格子は 104 Å。

アルカリのない珪酸塩ガラスの製造 (C.A. 12822 b)

B.Sunners, B.Narken; Am.Cer.Soc.Bull. 44 (8) 620-2 (1965)

Na 10 p.p.m以下のアルカリのないガラスの製造について述べている。

半導体ガラスの電導の機構と構造 (C.A. 12824 b)

B.V.Janakiramo-Rao; J.Am.Cer.Soc. 48 (6) 311-9 (1965)

GeO₂-P₄O₁₀-V₂O₅系ガラスについて記述。

Vイオンは本系のOイオンのパッキングに強い影響を有し, この系のイオン特性の全般的な増加を招く。SiO₂ の少量添加はガラス形成を破壊する。この系のガラスは常温では電子伝導を示す。

珪酸塩ガラスの熱的安定性と熱抵抗性 (C.A. 12825 d)

S.K.Dubrovo; Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorgan, Materialy 1 (6) 973-8 (1965)

M₂O-R₂O₃-SiO₂ (M=Li, Na; R=B, Al, Ga) 系のガラスを広範囲にわたって熱膨脹を測定している。R₂O 濃度の大きい程, αの減少に影響する。R₂O₃/M₂O 及びSiO₂量如何がαの増減に関係がある。*

ジルコン耐火物の侵食生成物 (C.A. 12838 a)

Fukui Tadaoki; 旭硝子研究所 15 33-43 (1965)

溶融ガラスあるいはガラスパッチによるジルコン耐火物の侵食生成物の鉱物学的性質について述べている。Na₂ZrSi₂O₇, Na₄Zr₂Si₃O₁₂ がみられるが, この

化学組成は完全なものではない。これらの結晶は耐火物の膨潤，破損を招く。

ZrO₂-MgO 固溶体の分解機構 (C.A. 14156 c)

D. Viechnicki and V.S. Stubican; J. Am. Ceram. Soc. 48
(6), 292-7 (1965)

ZrO₂-MgO 立方晶固溶体の分解曲線から，核生成と成長の過程で正方晶固溶体の生ずる事が伺われる。正方晶固溶体の核は結晶粒の表面に生じ，これが発達して界面となつた後内部へ延びて行く。分解過程でMg イオンは正方晶の領域から拡散して一部はMgO となり粒界に析出する。分解速度は欠陥の度合と共に増加し～1200°で最大になる。

Al₂O₃ と SiO₂ 融体中における MgO と S 含有物の活量と活量係数
(C.A. 14338 h)

R.A. Sharma. 他1名; Trans. AIME. 233 (8) 586~92 (1965)

Mn 酸化物と S 含有物の活量を 1650°C における MgO+Al₂O₃, MgO+SiO₂+Al₂O₃ の混合物中で測定した。S 含有物は 1650° で MnO+SiO₂, MgO+SiO₂, MgO+SiO₂+Al₂O₃, MgO+MnO+SiO₂, SiO₂+Al₂O₃ の融体と，結晶 CaO について活量等を測定した。*

Refractory metals の酸化機構 (C.A. 14490 f)

M. Laurent, M. Delzant; Ind. Chim. Belge 30 (5) 446-55
(1965) (Fr)

Na₂O-CaO-SiO₂ 中の Mo の腐蝕機構を述べている。硝子の最初の化合物は Mo を侵さないが 1000° から Mo は硫黄化合物で腐蝕され，作られたモリブデンの硫酸塩錯塩は 1200° 以上で硝子中にとける。

冶金反応におけるスラグの構造と酸化還元電位への依存性

(C.A. 17529 g)

A.G. Ponomarenko; Teoriya i Praktika Met., Sov. Nar.
Khoz. Chelyab. Ekon. Admin. Raiona, Nauchn. Issled. Inst.

Met. 200~9 (1964)

冶金反応におけるスラグの特性を、その組成の化学量論的組成との差と結びつけて検討した。スラグは種々の酸素量を含む相であり、スラグの物理化学的性質は、スラグが分散している媒質の酸化還元電位に依頼している。

1400~1800°におけるスラグの表面張力の測定

(C.A. 17530 g)

P.P.Evseev; Zavodsk. Lab. 31 1114 (1965) (Russ)

最大泡圧法を用い、1400~1800°におけるスラグの表面張力の測定を行なった。坩堝および毛細管にはMoを用いた。使用した毛細管の直径は0.1~0.2mm、熔融スラグ表面が接触した瞬間は標示ランプの点灯により指示した。気泡発生用のArは酸素、水分を除去したものをを用いた。マイクロマンメーターを用い、圧力は0.5mmの精度と測定した。*

Moとは反応しない混合物の平衡状態図 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系 (C.A. 17599 e)

Maurice Rolin, Pham-Huu-Thanh; Rev. Hautes Temp.
Refractaires 2 175~85 (1965)

酸化物の混合系の液相線を決定するための装置については前述した。(CA 59, 12232 g)。この装置により三つの液相について測定した。1) $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系, 2) $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ 系である。 $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系においては2つの化合物が証明された。1) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, 2) $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ である。1)は1780°で溶融し, 2)は $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 型のものであり1903°で溶融する。

B.

ガラス研磨材 (C.A. 63, 11144 gP)

W.R.Grace & Co.; Brit. 984,244 (Cl.CO1f), Feb. 24,

1965; U.S. Appl. May 22, 1961; 4 pp.

Rare Earth Oxide-H₂SiF₆系研磨材についてその製造法が記載されている。

Al-oxideを基体とする焼結高耐火物 (C.A. 11146 hP)

Max.H.Hoepli 他1名; Belg. 648,166, Sept. 15, 1964; Ger. Appl. May 21, 1963; 15 pp.

ZnOを可塑剤に用いAl₂O₃-Al(OH)₃-TiO₂-ZrSiO₄系ゾルから viscousmass を得、これを1600°C, 6 hrs. 焼成して得る。

高純度石英ガラス (C.A. 12842 gP)

B.Locsei; Hung. 150,166, May 31, 1963, Appl. July 24, 1961; 2 pp

SiF₄を950-1000°で加水分解してSiO₂をガラス形に濃縮する。SiF₄は、砂、珪酸アルミ、珪酸アルミ水和物を弗化アルミと950°C以上に加熱してくる。

9. そ の 他

A.

カドミウム-塩化カドミウム融液 (C.A. 9106 h)

Mario Fiorani 他1名; Nature 207, 289-90 (1965)

概知量のCu, Cd, CdCl₂を真空下でアンブルに封じ865°Kで12時間保たれた。分離した2相をポーロ的に分析し、 $Cd + nCd^{2+} \rightleftharpoons Cd_{(n+1)}^{(2n)}$ なる平衡の平衡定数を求めた。結果はn=1の場合のものと一致し、このことは融液中にCd₂²⁺の存在を示すことを意味する。

燃料電池の電解質としての熔融アルカリ金属炭酸塩中での化学的および電気化学的反応 (C.A. 10999 a)

J. Dubois ; Ann. Chim. (Paris) 10 (3-4) , 145-86 (1965)
(Fr)

ガス体燃料 (H. hydrocarbons, CO, city gas 等) で作動する高温燃料電池 (300~1100°) に熔融アルカリ金属炭酸塩が電解質として用いられる。

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (モル比で 1.75/1.25/1) の3成分共融熔融物 (m. p. 397°) について化学的および電気化学的研究がなされている。

溶融体から酸化物単結晶の成長 (C.A. 12331 a)

E. A. D. White ; Tech. Inorg. Chem. 4 31-64 (1965)

綜説 文献67

1750°C以上の高温で黒鉛から金属不純物の除去

(C.A. 12707 f)

D. W. George ; Carbon 3 (1) 43-52 (1965)

1750-2250°Cにおいて黒鉛表面から、高圧の不活性ガス (Ar または He) の存在の下で、介在せる金属不純物の除去を研究している。Ca, Ba, Sr, Al 原子除去の平均エネルギーは、Arrhenius 式を実験値に適用して 2.5-5.5 eV であった。

黒鉛るつぼの製造研究 I 黒鉛るつぼの保護融剤の研究

(C.A. 12827 c)

伊藤宇太郎 ; 産協誌 72 82-90 (1964)

好適な黒鉛るつぼの保護融剤は、クリオライトを少し含んだ硼珪酸ガラスである。これは特性を向上せしめ、特に吸水率を改善し、1100-1200°Cにおける曲げ強さ、圧縮強さを増し、耐酸化性を向上させる。

黒鉛上に炭化ニオブイウム、炭窒化硼素被覆 (C.A. 12839 h)

A. L. Burgkina, T. M. Arutshok ; Izv. Akad.-Nauk SSSR,

Neorgan. Materialy 1 (6) 996-8 (1965)

硬度, 耐久性, 高温における酸化抵抗等の諸性質を種々検討の結果, 液状Nbを黒鉛中に滲透せしめ熱処理して拡散せしめる炭化ニオブイウム被覆 (CA 62 5039 a) がよく, また炭窒化硼素被覆もX線的に検討した。

WO₂Cl₂ (C.A. 14162 d)

F. Schroeder; Naturwissenschaften 52 (13), 389-90 (1965)

CCl₄ 蒸気で飽和したHClガスを60°CでWO₃に通ずると薄い柱状の透明な結晶が得られる。この結晶はWO₂Cl₂であり, 吸湿性が強く, 密度は4.67である。X線回折の結果, これは斜方晶であり, $a=387$, $b=3892$, $c=13882$ Åである。Gmelinに記載されている黄色の結晶はCl含有量がWO₂Cl₂より少ない。

ガリウムとセレンウムの相互作用 (C.A. 14337 a)

P.G. Rustamov 他2名; Tzv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Materialy 1 543 (1965)

Ga-Se系を再検討しGa₂Se, GaSe, GaSe₃化合物の存在を確認した。Ga₂Seは930°Cで27 at. %のSeのところで生成する。

溶融塩化物中でのMoの電気化学的腐蝕 (C.A. 14376 e)

M.V. Smirnov, O.A. Ryzhik, Yu.P. Savochkin; Zashchita Metal. 1 (3), 335-7 (1965) (Russ)

KCl中Moの腐蝕に関する基本式

$$\varphi_{S.T} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} + (RT/nF) \ln (M_{KX} \delta \cdot i_{cor} / d_{KX} n F D_{M^{n+}})$$

ここで $\varphi_{S.T}$ は固定した電位, i_{cor} は腐蝕速度 (A/cm^2), $D_{M^{n+}}$ は金属イオンの拡散係数 ($cm^2/sec.$), δ は拡散層の厚さ (cm), M_{KX} , d_{KX} はKXの分子量及び比重 (g/cc)

800~950°の腐蝕速度は $10^{-7} A/cm^2$ 程度で純KCl中でのMoの腐蝕は無視し得るがTi⁴⁺のような還元元素の存在では腐蝕される。*

とについて、温度図がスケッチされた。

クロミウム・トリオキシドのクロミウム (IV) オキシドへの還元

(C.A. 15846 a)

C.C. Addison and M.G. Barker ; J. Chem. Soc. 1965 (Oct.)
5534-7

cf. CA 63 9438 b. Cr トリオキシドはNa の m.p. 付近で液体Na と反応し、非常に吸湿性の緑色粉末の化合物 Na_2CrO_3 を与える。Cr (IV) の酸化状態の理論は H_2O と接すればクロム酸 (VI) と Cr (III) 酸化物への変化及びその帯磁率から支持される。それは、LiCl-KCl 共融混合物中で緑色溶液となるがすぐ、溶融硝酸塩中で酸化される。600°までは化学的分解は生じないが0-600°での長い加熱の際、線分解が、低温でのX線回折で観測される。回折模型が載せられている (*)

溶融炭酸塩のペースト状電解質を持つ高温型燃料電池 I 一般的考察と実験結果 (C.A. 15849 b)

G.H. J. Broers, M. Schenke and G.G. Piepers ; Advan. Energy Conversion 4 (3), 131-147 (1964)

液態又は半固態で溶融塩を用いた高温型燃料電池に関するものである。後者では、溶融塩は、不活性な陶器体の硬質多孔性隔壁中に入れられるか又は、単に、不活性粉末と共に混合されて硬いペーストを形成させる。実験は70-50 wt % MgO と 30-50 % $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ のペーストで低い固有比抵抗で行われた。Ni 粉末又は微細燃料電極と Ag 粉末又はスクリーン・エア電極を炭化水素と同様に混合物 $\text{H} + \text{CO}_2$ とともに使用し、そのセルに600-700°で蒸気を付加した。電池の寿命は 25 ma/cm^2 では0.85-0.9 V で90日まで安定で、 $100-150 \text{ ma/cm}^2$ では7-14日であった(700°)修正したペースト成分では、700°, 100 ma/cm^2 で3100時間をこえた。固有出力は $\sim 0.70 \text{ KW/m}^2$ であった。(*)

溶融 $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ を支持電解質とし、対流拡散の条件下でのポーロ的研究 (C.A. 15863 b)

Yu. K. Delimarskii and G. V. Shilina ; Elektrokhimiya

1 (5), 532-7 (1965)

Tl^+ のポーラロの挙動を支持電解質として共融物を用い、回転 pt 円盤電極 (196 mm^2) で研究した。pt 電極 (1200 mm^2) は同時に陽極及び照合極として用いた。復極剤の濃度は直接波高に比例する。溶融支持電解質 (30% $LiNO_3$, 17% $NaNO_3$, 53% KNO_3) は NO_2^+ の還元により 2.4-2.6 V の半波電位を持つ。150°での Tl^+ の拡散係数は $7.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で、回転電極上の拡散層の厚さは $2.47 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となる。ポーラロ波形の復極剤の濃度による Tl^+ の電流/温度の関係から活性化エネルギー (6.1 Kcal/mole) を得た。

WO_3 の H_2 による還元 (C.A. 17471 b)

D.S. Parsons; Electrochem. Technol. 3 280-3 (1965)

タングステン酸化物の水素による還元反応の速度論的研究を行なった。625°以上の静止の状態では、反応速度はベッドからの H_2O 蒸気の拡散により限定される。理論的拡散式および実験的還元式を展開し、比較検討はしている。

溶融 Pu 中の特定元素の溶解度 VI Re (C.A. 17605 f)

D.F. Bowersox, J.A. Leary; U.S. At. Energy Comm. LA-3359
11 (1965) LA-3338 11

溶融 Pu 中における Re の溶解度を測定するため、温度 700~950° において Re 0~4% の範囲で検討した。見かけの溶解度は $\log N_{Re} = 0.1945 - 1,960 \times 10^{-3} T^{-1}$ で与えられる。

N_{Re} はモル分率で表わした Re の溶解度である。T は絶対温度である。

B.

半導体の p-n 接点の調製 (C.A. 15716 bP)

Siemens & Halske A.-G.; Ger. f., 197, 178 July 22, 1965

Si ボディーを Al と合金にするため 500-600° の浴 ($AlCl_3$ 80%, NaCl 18.5%, NaF 1.5%) にマスクなしで挿入する。電流が、マスクなしの面に Al を析

出させ合金をつくる。正極がAl になつておれば、 Cl^- は正極に移動して、 AlCl_3 をつくり、浴の消耗を除く。

研 究 報 告

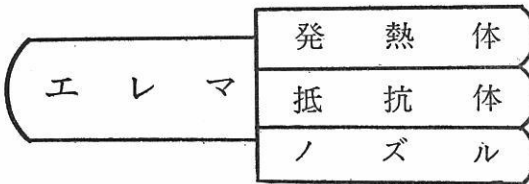
1. 高温型塩素水素燃料電池の放電機構の検討および試作 205
(京大工) 吉沢四郎 ○竹原善一郎 中西洋一

2. 窒化硼素について 227
(昭和電工(株)中央研) 矢野友三郎 ○松尾 正

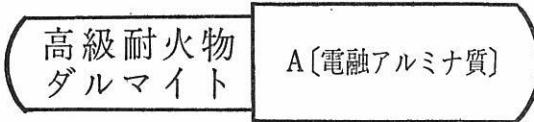
3. 電極反応からみた熔融塩系と水溶液系 245
(横浜国立大工) 高橋正雄



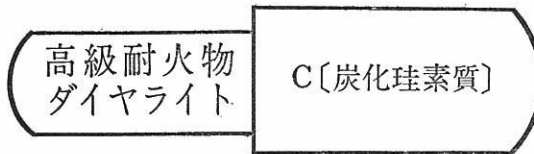
特徴・用途



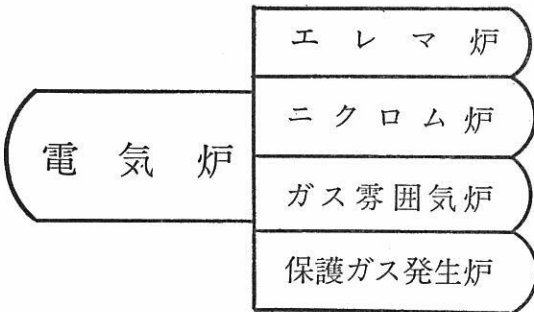
最高使用温度 1600°C
 発熱容量大 (ニクロム線の10倍)
 無誘導抵抗 (5~100,000Ω)
 コットレル収?
 水銀整流器、充電抵抗
 超硬質、耐摩耗大 (鋳物の数十倍)
 サンドブラスト、ロケット



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
 蝋付用
 調整雰囲気各種発生装置



東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

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

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362,9922)
 (名古屋)

高温型塩素水素燃料電池の 放電機構の検討および試作

京都大学工学部 吉沢四郎, °竹原善一郎, 中西洋一

1. 緒言

塩酸の合成は、塩素と水素とを合成塔内で、激しい発熱を放散させながら反応させ、38%塩酸とする方法によつてゐる。この反応を電池内で行なわせることができれば、塩酸あるいは塩化水素ガスを得ると同時に、自由エネルギー減少量に相当したエネルギーを電気エネルギーとして回収することができる。そこで、前報¹⁾において、このような目的から、

⊖水素(白金黒つき多孔質炭素) / 塩化水素(塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物中にて) / 塩素(多孔質炭素) ⊕

で示される高温型塩素水素燃料電池の検討を行ない、この電池を500°C程度で作動させることにより、上記目的が達成される可能性が十分あることを報告した。

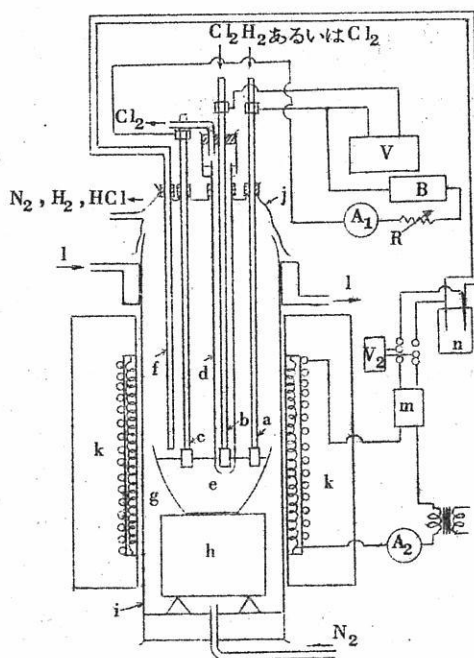
本報では、前報で検討した電池の性能をさらに向上させる目的で、塩素極および水素極でおこつてゐる反応を詳細に調べ、反応の律速段階を検討した結果、さらに、この電池を実用化する目的で、実際に使用し得る型の電池を試作した結果について報告する。

2. 高温型塩素水素燃料電池の放電機構

2.1 実験方法

前報¹⁾で用いたと同一の電解槽(図1)および電極(図2)を用い、塩素照合電極に対して、塩素極および水素極の平衡電位、分極特性が、塩素および水素の分圧の変化、浴液囲気の変化によりどのように変化するかを追跡し、放電機構の追跡を行なつた。

水素極には、濾過板用多孔質炭素(気孔率50%、孔の平均径60 μ)に触媒として白金を前報と同一条件で添加したものを、塩素極には、水素極に使用したと同一の濾過板用多孔質炭素に何ら触媒を添加しないものを用いた。この電極に水素あるいは塩素を十分精製、加熱した後、100~150 ml/min \cdot cm²の流速で通じた状態で電極を作動させ

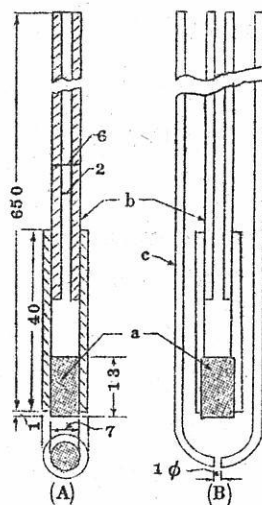


- a:水素極あるいは塩素極, b:照合電極,
 c:相手極(炭素棒), d:石英管
 e:電解浴〔塩化リチウム(58モル%)・塩化カリウム(42モル%)〕, f:熱電対, g:アルミナ製のつぼ, h:耐熱レンガ, i:耐熱性アルミナ管, j:バイレックス・ガラス製キャップ, k:電気炉, l:冷却水,
 m:自動温度調節器, n:熱電対冷接点
 A₁:直流電流計, A₂:交流電流計
 V₁:真空管電圧計または自記電位差計,
 V₂:直流電圧計, R:抵抗, B:鉛蓄電池

図1 両極での分極測定用電解槽の模型図

た。電解浴には、塩化リチウム(58モル%)・塩化カリウム(42モル%)の共融混合物を用い、この浴に塩化水素と窒素の混合気体を種々の割合で通じ、浴が一定圧力の塩化水素と平衡になるようにした。浴の温度は450~600℃の範囲で変化させ、種々の測定を行なった。また、浴中に含まれる水分は、電解槽を組み立て、所定の温度になった後、予備電解、塩素および塩化水素の通気を十分行ない、できるだけ除去するようにつとめた。

図1のように装置を組み、浴の温度が所定の温度に上昇後、外部電源より強制的に電流を流し、定電流放電させ、定常電位を測定することにより放電電流密度と電極電位との関係を求めた。また、定電流放電時お



- a:多孔質炭素極, b:炭素質導管
 c:石英管(単位mm)

図2 (A) 塩素あるいは水素極
 (B) 照合電極

よび開路時の電位の経時変化をシンクロスコープを用い追跡した。この場合、放電時間を $10\mu\text{sec}$ から 10sec の間で種々変化させて測定を行なった。また、放電時の iR 降下は炭素質導管の抵抗を測定することにより（浴の抵抗は小さいので無視した）、あるいは、電位の経時変化の瞬間的变化を測定することにより補正した。

2.2 平衡電位

1) 塩素極

極に供給する塩素に窒素を混合し、塩素の分圧を変化させた場合の平衡電位の変化を図3に示した。塩素分圧の減少とともに電位が負方向に変化し、この変化は、塩素極基準で、

$$E = \frac{RT}{2F} \cdot \ln P_{\text{Cl}_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

なる関係を満足した。この場合、浴の雰囲気（窒素、塩素、塩化水素）によつては電位に変化は現われなかつた。

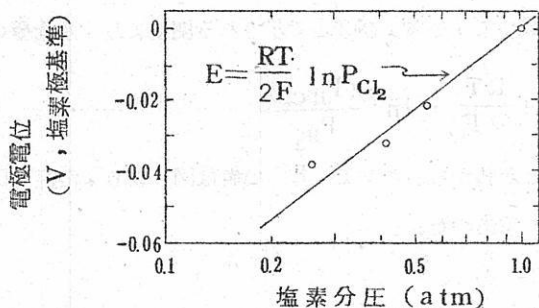


図3 塩素極電位と塩素の分圧との関係 (500°C)

ii) 水素極

極に供給する水素の分圧および浴に通気する塩化水素の分圧を変化させた場合の平衡電位の変化を図4に示した。1気圧の塩化水素を浴に通気しながら、極に供給する水素の分圧を変化（水素に窒素を混合）させた場合、水素分圧の減少とともに電位が正方向に変化し、この変化は、

$$E_2 = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

なる関係を満足した。また、極に供給する水素を1気圧に保つて、浴に通気する塩化水素の分圧を変化（塩化水素に窒素を混合）させた場合、塩化水素分圧の減少とともに電位が

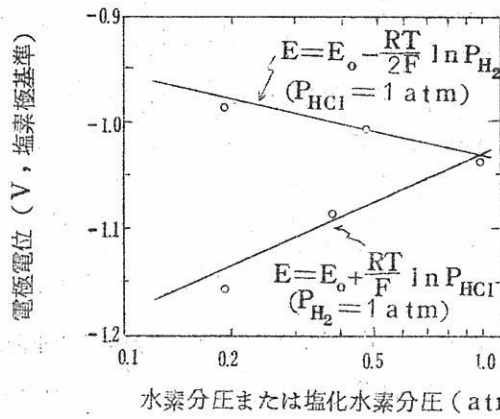


図4 水素極電位と、水素または塩化水素の分圧との関係 (500°C)

負方向に変化し、この変化は、

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln P_{HCl} \quad \dots\dots\dots (3)$$

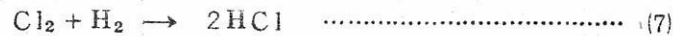
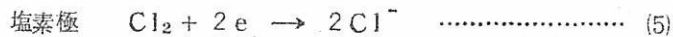
なる関係を満足した。従つて、(2)および(3)式で示される関係より、水素極の平衡電位は、

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

なる関係を満足することがわかる。こゝで、 E_0 の値は図4より、浴温 500°C の場合、塩素極基準で -1.03 V であつた。

iii) 考 察

上記結果より、高温型塩素水素燃料電池ではつぎに示すような反応がおこつているものと思われる。



尚、(7)式で示される反応は電極表面でおこり、電極面に吸着した水素と電極上で放電により発生する塩素とが直接反応するものと思われる。電位決定反応は (5) および (6) 式で示される反応であり、従つて、(5)および(6)式で示される反応に対してNernst の示した関係を適用し、1気圧の塩素照合電極を基準として電位を示すと、両極の電位は(8)式で示される。

$$E = \frac{RT}{2F} \cdot \ln P_{Cl_2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

(8)式と(1)式は同一であり、実測値は(8)式で示した関係をよく満足する。一方、水素極では、(7)式の平衡関係に対して(9)式が成立する。

$$\frac{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}{(P_{HCl})^2} = K_P \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9)式の関係を(8)式に代入すれば、

$$E = \frac{RT}{2F} \cdot \ln K_P + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

K_P は浴温が一定ならば、一定であり、(10)式と(4)式は同一であることがわかる。ここで、 K_P は 500°C において 5.24×10^{-14} であり²⁾、従つて、 500°C で $(RT)/(2F) \cdot \ln K_P$ の値は -1.03V となり、図4に示した関係をよく満足することがわかる。

また、塩素水素燃料電池を作動させた場合の起電力は(1)式の関係式より(4)式の関係式を引くことにより求められ、(11)式で与えられる。

$$E = -E_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}{(P_{HCl})^2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

浴温 500°C の場合、水素、塩素および塩化水素の圧力がそれぞれ1気圧であれば、 1.03V の起電力が得られることがわかる。

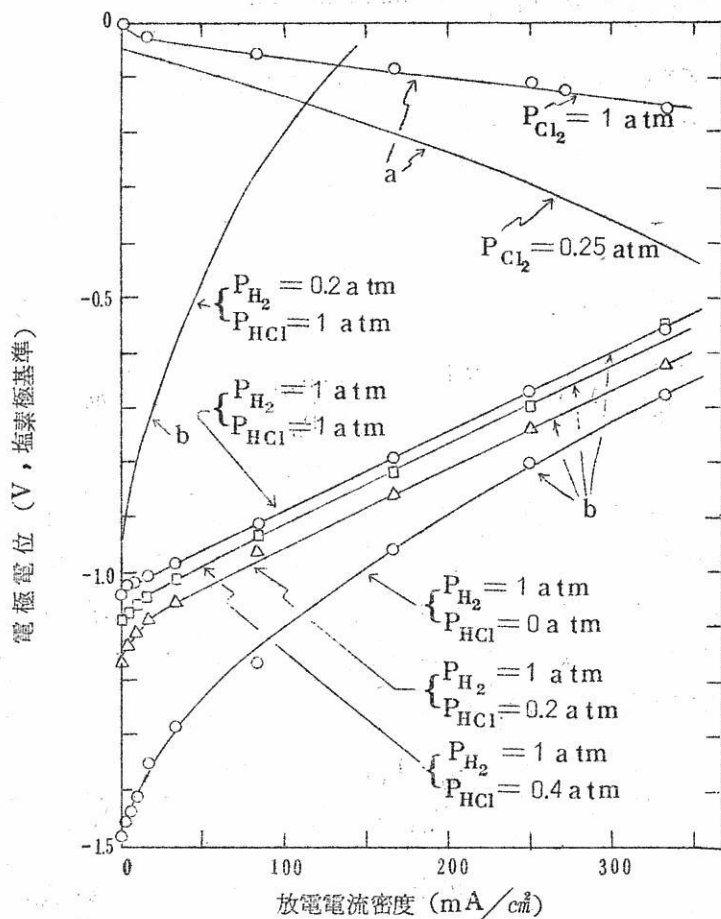
2.3. 放電特性

i) 塩素極

図5に塩素極の放電特性を示した。放電時の分極は非常に小さく、 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電で約 0.1V 程度であつた。分極の大きさは電極の状態によつて変化したが、浴の雰囲気によつては変化せず、また、供給する塩素の分圧が小さくなると分極は増大した。

ii) 水素極

図5に水素極の放電特性を併せ示した。放電時の分極は、供給する水素の分圧、浴の雰囲気の変化によつて変化し、水素の分圧が高い程、浴に通じる塩化水素の分圧が低い程分極は小さい値を示した。また、水素極は多孔質炭素のみでは作動せず、触媒の添加が必要



a : 塩素極の分極特性 , b 水素極の分極特性

図5 分極におよぼす分圧変化の影響 (500°C)

であつた。浴に塩化水素を通じない場合、分極電位および開路電位の安定性は非常に悪く、定常状態に達するにも長時間を要し、安定電位を得るには極表面での塩化水素の分圧を一定に保つ必要があることがわかつた。

さらに、浴温による分極特性の変化を図6に示した。浴温が高くなるほど、分極が小さくなることがわかる。

iii) 考察

上記結果は、塩素極では分極が小さいが、水素極では分極が大きく、しかも、水素極ではその電位が浴上の塩化水素の分圧によつてかなり影響をうけ、反応に塩化水素が関与していることを示す。これらの結果は2.2節で述べた反応機構をさらに裏づけるものである。

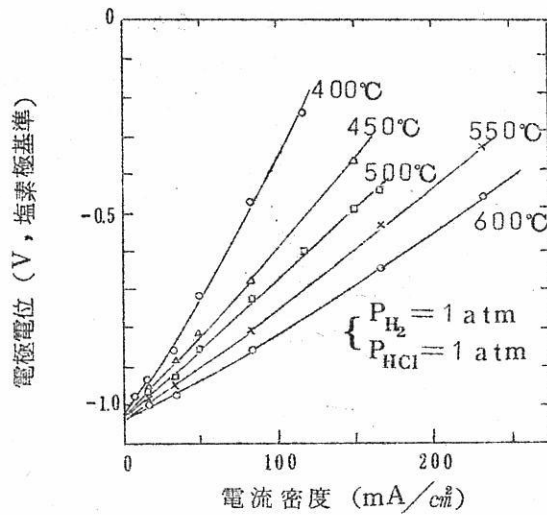


図6 水素極の分極特性の浴温による変化

2.4 放電時および開路時の電位の経時変化の追跡

i) 塩素極

図7に定電流放電時および開路時の電位変化を示した。電位変化は瞬間的な変化と約 10^{-2} sec 以降のやゝ遅い変化とからなることがわかる。この瞬間的な変化は電流密度に比例し、別に測定した炭素質導管の抵抗による iR -降下と一致した。

ii) 水素極

図8～11に定電流放電時および開路時の電位変化を示した。図8は、放電電流密度を変化させた場合、図9は浴温を変化させた場合、図10は供給する水素の流量を変化させた場合、図11は水素の分圧を変化させた場合に対する結果を示した。これらの図より、水素極においても、塩素極と同様、電位変化は瞬間的な変化と約 10^{-2} sec 以降のやゝ遅い変化とからなることがわかる。また、瞬間的な変化も炭素質導管の抵抗による iR -降下よりなることがわかった。

iii) 考察

a) 塩素極

炭素質導管の抵抗による iR -降下以外の分極は、その成長および減衰の速度が約 10^{-2} sec 以降の変化としてしか観察されない。従つて、放電時の分極は活性化分極支配ではなく、濃度分極支配によるものと思われる。この原因として、塩素の電極面への供給の遅

れと、電極面での塩素イオンの蓄積が考えられる。このうち、後者は浴が塩化物浴であることより、大きい因子にはならないと思われる。そこで、分極の原因が前者によるものと考え、開路時の分極の減衰について考察してみよう。

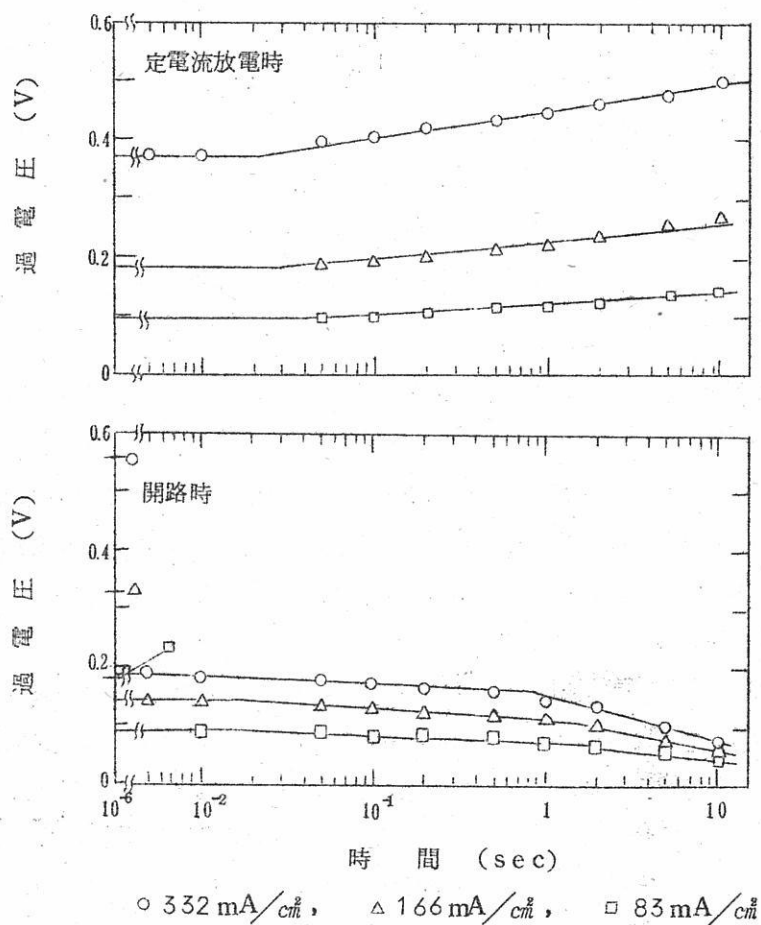


図7 塩素極過電圧の成長と減衰 (500°C)

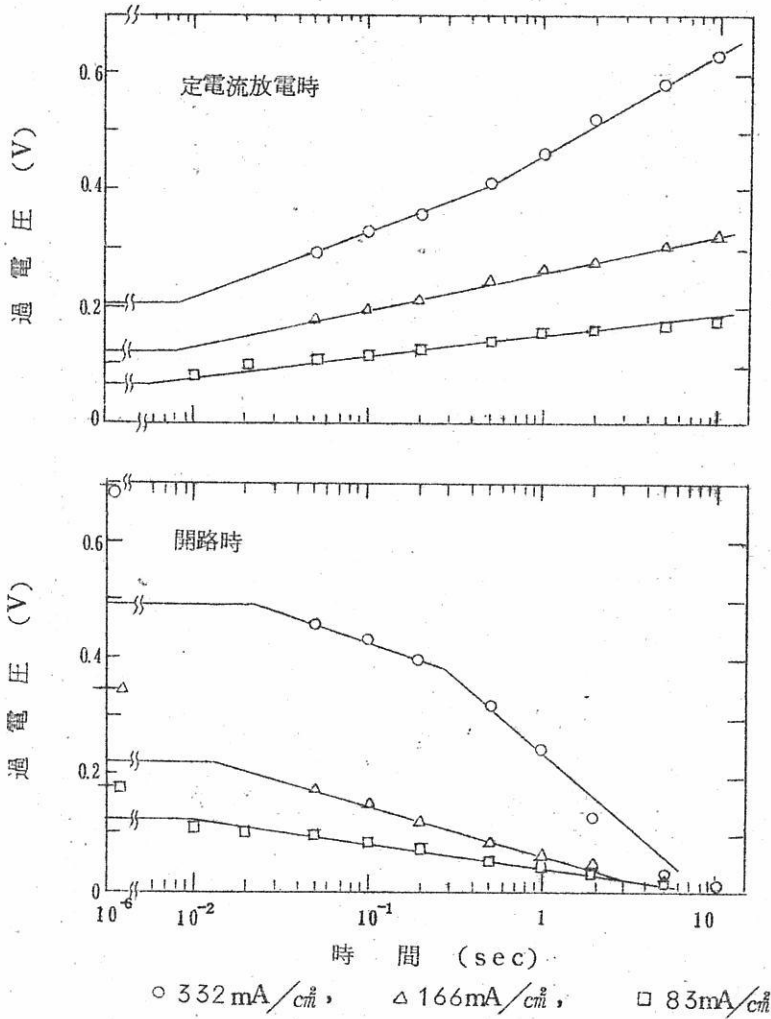
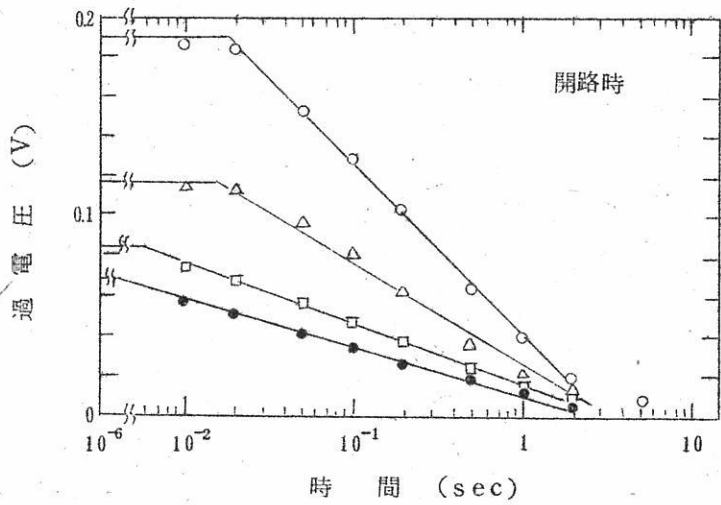
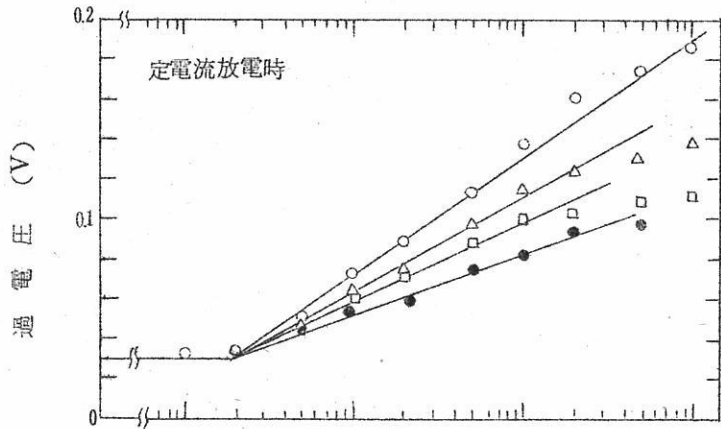


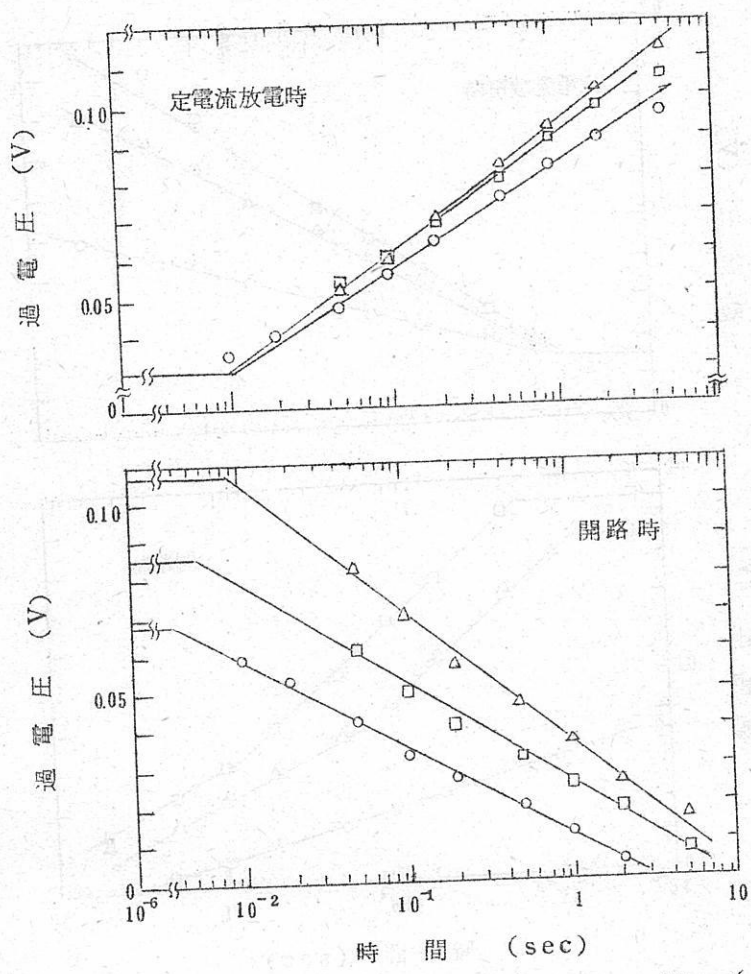
図8 水素極の過電圧の成長と減衰 (電流密度による比較)

($P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, $P_{HCl} = 1 \text{ atm}$, 500°C)



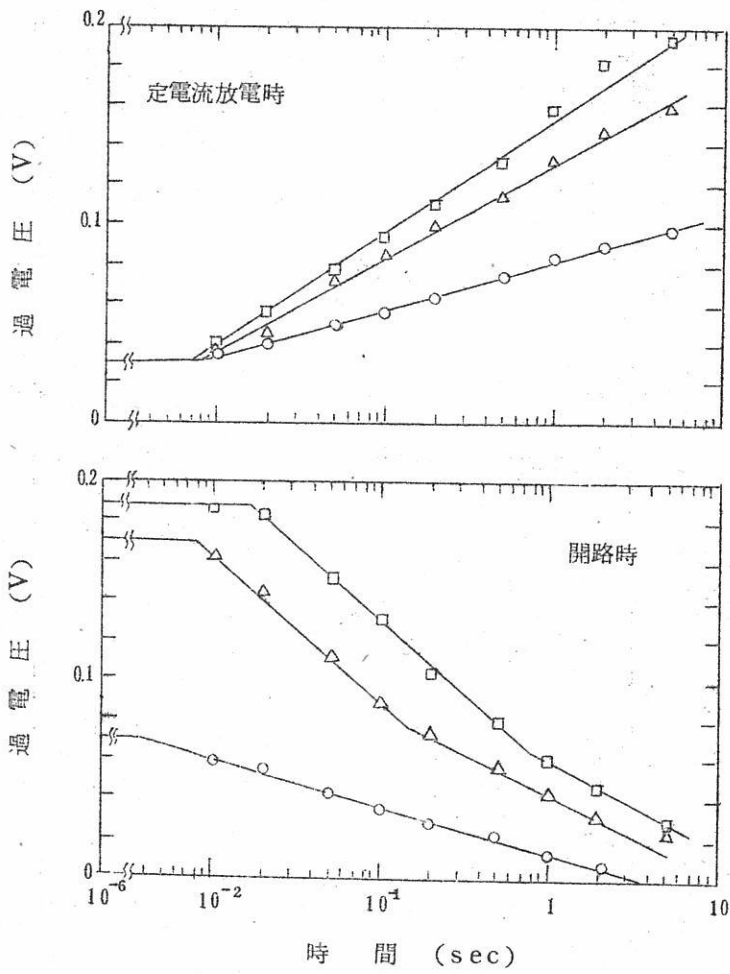
○ 400°C, △ 450°C, □ 500°C, ● 600°C

図9 水素極の過電圧の成長と減衰 (温度による比較)
 $(P_{H_2} = 1 \text{ atm}, P_{HCl} = 1 \text{ atm}, 33 \text{ mA/cm}^2)$



○ 105 cc/min cm² □ 60 cc/min cm² △ 35 cc/min cm²

図 10 水素極の過電圧の成長と減衰 (流量による比較)
 ($P_{\text{HCl}} = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, 33 mA/cm^2 , 600°C)



○ $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, $\Delta 0.60 \text{ atm}$, $\square 0.31 \text{ atm}$

図 11 水素極の過電圧の成長と減衰 (分圧による比較)

($P_{HCl} = 1 \text{ atm}$, 33 mA/cm^2 , 600°C)

塩素の電極面への供給が、

$$\frac{dP}{dt} = k(p_0 - p) \quad \dots\dots\dots (12)$$

で与えられると考える。こゝで、 k 、 p および p_0 はそれぞれ、塩素の電極面への拡散に対する速度定数、電極面での塩素の圧力および供給塩素の圧力を示す。一方、塩素極の平衡電位からの分極 η は電極面での電気化学反応が律速段階でないとして仮定すれば(8)式の関係より、

$$\eta = \frac{RT}{2F} (\ln p_0 - \ln p) \quad \dots\dots\dots (13)$$

(12)式を解いて、(13)式に代入し、整理すれば、

$$\ln \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{2F}{RT} \eta \right) \right\} = c - kt \quad \dots\dots\dots (14)$$

こゝで、 c は常数である。(14)式の関係と実測値を比較すると、図12のようになる。実測値は(14)式の関係はかなりよく満足することがわかる。図12より k の値を求めることができ、その結果を図中に示した。 k の値は高電流放電の場合に小さくなる傾向を示したが、

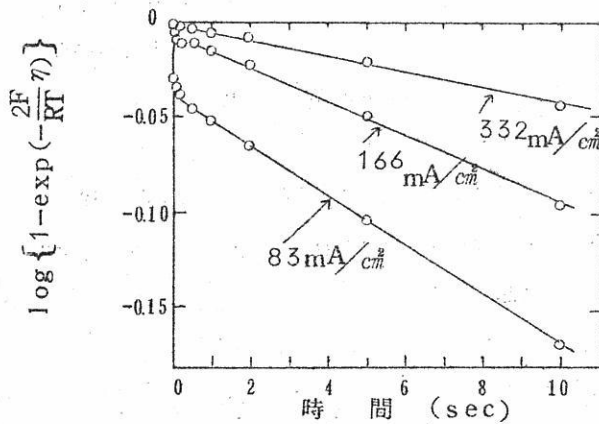


図12 塩素極における $\log \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{2F}{RT} \eta \right) \right\}$ と時間の関係 (500°C)

いずれも大体同じオーダーの値となつた。こゝで、 k を拡散の速度定数としたが、実際には、 k は塩素の電極面への吸着に対する因子をも含めた速度定数と考えるべきであり、放電電

流密度の変化によつて、塩素吸着層の状態や電極面上での活性点の数などが変化したため、このような結果が得られたものと思われる。

b) 水素極

水素極の場合も塩素極同様、放電時の分極は活性化分極支配ではなく、濃度分極支配であると思われる。この原因として、水素の電極面への供給の遅れ、生成した塩化水素の逸散の遅れ、電極面への塩素イオンの供給の遅れが考えられる。このうち、塩素イオンの供給の遅れは浴が塩化物浴であることから大きな因子とは考えられず、前二者が分極の大きな因子となつているものと思われる。

前二者が分極の大きな因子になつていると考え、図8～11の結果を定性的に説明してみよう。

分極の成長はいずれの場合も、その変化が現われる時間、すなわち、図中の折点はほとんど一致している。これは、電流密度、浴温、水素流量、水素分圧が変化しても、生成する塩化水素の電極面への蓄積が、電流のみによつて引き起され、平衡状態からの偏奇がほとんど同じ時間で現われるためと思われる。

ところが、開路時においては、条件によつて分極の減衰に変化が現われる時間にかなり顕著な差が認められる。図8において、放電電流密度が大きい程、折点が時間軸の大きい方へ移向している。これは電極表面に吸着した塩化水素が逸散し難く、従つて、水素も吸着し難い状態になつていること、すなわち、放電電流密度が大きい場合には、生成する塩化水素の量も多く、電極近傍に塩化水素が蓄積し、電極面からの塩化水素の逸散をさまたげていることに起因しているものと思われる。

また、図9において、浴温が高い程、折点が時間軸の小さい方へ移向している。これは、浴温が高い程、塩化水素の逸散が速くなり、従つて塩化水素の逸散した場所へ水素が吸着する速度も速くなることに起因するものと思われる。このような原因で放電過電圧も浴温の上昇とともに低下していくものと思われる。また、図10において、水素の流量が増す程、折点が時間軸の小さい方へ移向している。これは、水素の流量が増すと、水素の吸着速度、塩化水素の逸散速度が促進されるためと思われる。この場合も、水素の流量の増大によつて放電過電圧が低下していく結果を示し、上記事実をさらに裏づけることができる。図11では、開路時の分極の減衰の状態が図8～10の結果よりは、異なる形を示している。すなわち、時間の対数変化に対して水素に窒素を混じた場合は分極が最初急配で減衰し、その後、水素のみを用いた場合と同一の勾配で減衰していく結果を示している。

このような現象が現われたのは、水素の分圧を変化させるために混じた窒素の影響によるものと思われる。放電を続けていくと、電極面での水素と窒素の比が、平衡状態より変化し、電極面上では窒素が過剰になる。このために、過電圧が大きくなり、また、開路にした場合、電極面に吸着した窒素が供給気体中の窒素の分圧と平衡になるまで逸散するための影響が分極の減衰過程に現われてくる。すなわち、分極の初期の急激な変化は、窒素および塩化水素の逸散に基づくもので、その後のゆつくりした変化は塩化水素の逸散に基づくものと思われる。この場合も、最初の折点は水素分圧が高い程、時間軸の小さい方へ移向しており、これは、水素の量が多い程、窒素の影響が小さくなつたことによるものと思われる。

以上の考察から、水素極の分極の原因は電極面への水素の供給の遅れおよび電極面からの塩化水素の逸散の遅れによるものと思われるが、とくに後者による原因の方が大きい因子を占めているように思われる。従つて、放電により生成した塩化水素をできるだけ早く電極面より除くように工夫すれば、水素極の分極を小さくすることができ、水素極の性能を向上させることができるものと思われる。

2.5 結 論

塩素水素燃料電池を塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物を電解浴に用い、高温で作動させる場合、塩素極では塩素のイオン化反応が、水素極では塩素の発生反応がおこるとする塩素の濃淡電池を考えることができ、水素極に供給する水素は減極剤として働くと思ふし得る。

塩素極の分極は、塩素の電極面への供給の遅れに起因し、水素極の分極は、放電時生成する塩化水素の電極面からの逸散の遅れに起因すると考えられるが、後者の方が放電時の分極が著しく大きく、従つてこの電池の放電性能向上のためには、塩化水素の逸散を促進させる対策がもつとも重要な因子となる。

3. 高温型塩素水素燃料電池の試作

3.1 溶融塩をそのままの状態を用いた電池の試作

図1に示した電解槽を用い、照合電極の部分に塩素極を、aの部分に水素極を挿入した型の電池を試作した。浴には、1気圧の塩化水素を通気し、電池を塩化水素雰囲気中で作動させた。

図13に、この電池を500°Cで作動させた場合の放電特性を示した。また、図13中

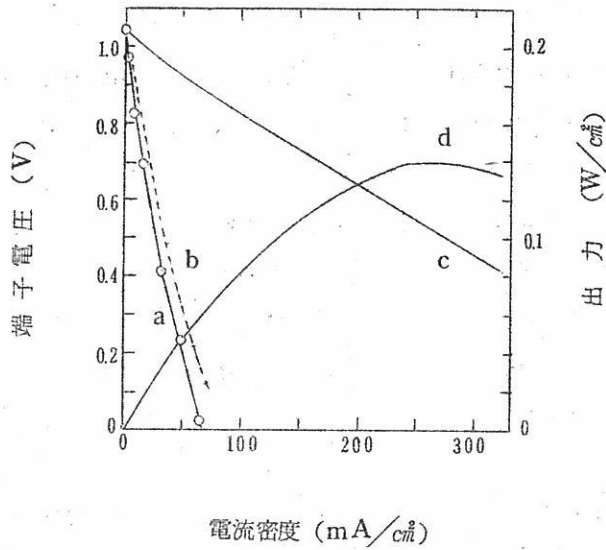


図 13 図 1 に示した電池の分極特性 (500°C)

に 2.3 節で示した塩素極、水素極の分極曲線を基にして、炭素導管、電解浴の iR - 降下がないと考へた場合に取り出し得る電圧を求めた結果を併せ示した。実際の電池で得られた電圧は、両極の分極曲線より求めた電圧よりもかなり小さい。この原因について検討を加へたところ、その主な原因は、塩素と水素の混合を避けるために用いた石英管の尖端にあけた小孔中での浴の iR - 降下によることがわかつた。すなわち、図 13 の a 曲線に示された分極曲線に、炭素質導管による iR - 降下の補正を施すと、b 曲線となり、さらに、b 曲線に石英管の小孔中での浴の iR - 降下の補正を施すと、c 曲線に一致した。従つて、実際の電池の設計に當つて、これら iR - 降下を減ずるよう留意すれば、図 13 の c 曲線に示された結果に近い性能が期待できる。すなわち、 100 mA/cm^2 の放電で約 0.82 V、 300 mA/cm^2 の放電で約 0.43 V 程度の電圧をとりだすことが期待できる。

この電池では、浴上の塩化水素の分圧が小さい程、よい性能が期待できる。事実、浴を窒素雰囲気を保つて放電を行なつたところ、図 13 の c 曲線に相当する電圧が、 100 mA/cm^2 の放電で約 0.95 V、 300 mA/cm^2 の放電で約 0.60 V と向上した。これより実際の電池の設計に當つては、放電時生成する塩化水素を除去するような対策を考える必要がある

ことがわかる。

図13 c曲線に基いて、参考のために、この電池の出力を計算した。その結果も図13に併せ示した。250~300 mA/cm²程度の放電が出力の点で最も好ましいことがわかる。

3.2 ペースト型塩素水素燃料電池の試作

3.1の結果より、高温型塩素水素燃料電池が十分実用し得ることがわかった。ところで、この電池では電解浴に熔融塩を用いるが、流動性を示す熔融塩を融点よりも高い温度で電池の正負両極間に保持するためには、電池の構造は非常に複雑なものとなる。

そこで、電解浴をペースト状に保つて電池中に固定することを考えた。すなわち、塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物に α -アルミナを混合し、電池作動温度において浴をペースト状態に保つことを考えた。このようにして製作したペースト電解質を電池の正負両極間にはさんだ構造の電池を試作した。

1) ペースト電解質の製作

塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物に α -アルミナ（研磨用アルミナ、あるいは、ガスクロマトグラフ用活性アルミナを1200°Cで数時間焼成し、 α 型に変じたものを用いた。なお、 α -型構造を有することはX線回折により確認した。）を種々の割合で混合し、この混合粉末を内径2cm、長さ5cmの一端を封じたアルミナ製円筒に充填し、約600°Cで数時間加熱、成型し、冷却後、アルミナ製円筒から取りだすと、直径2cm、長さ約2cmの円筒型電解質が得られた。この円筒型電解質を再び500~600°Cで塩素あるいは塩化水素の雰囲気中に2昼夜放置し、その変形の様子および塩素あるいは塩化水素による侵蝕の程度を観察した。その結果を表1に示した。表1より、ガスクロマトグラフ用活性アル

表1 塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物に α -アルミナを混合して製作した電解質の安定性（500~600°Cで2昼夜放置後）

| α -Al ₂ O ₃ の粒子 の大きさ(メッシュ) | α -Al ₂ O ₃ 重量% | | | |
|--|--|----|----|----|
| | 35 | 40 | 45 | 50 |
| 200 ~ 300* | × | ○ | ◎ | ◎ |
| 1,000** | | × | | |
| 4,000** | | × | | |

×：流動する ○：わずかに変形 ◎：変形しない

* ガスクロマトグラフ用活性アルミナより製作

** 研磨用アルミナより製作

ミナより製作した α -アルミナを40重量%以上混合すれば、ペースト状電解質が得られることがわかる。また、このペースト電解質は2昼夜、塩素あるいは塩化水素雰囲気中に放置しても何ら侵蝕される心配はなかつた。

つぎに、200~300メッシュの α -アルミナを40重量%以上混合した塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物がペースト状態でイオン伝導性を示すかどうかを検討した。 α -アルミナと塩化物の混合物を溶融し、直径約1cm、長さ8cmの円筒状に成型し、両端に白金板を挿入し、その電気伝導度を測定した。図14に、このようにして測定された電気伝導度を500°C、塩化カリウム・塩化リチウム共融混合物の電気伝導度を1.0とした場合

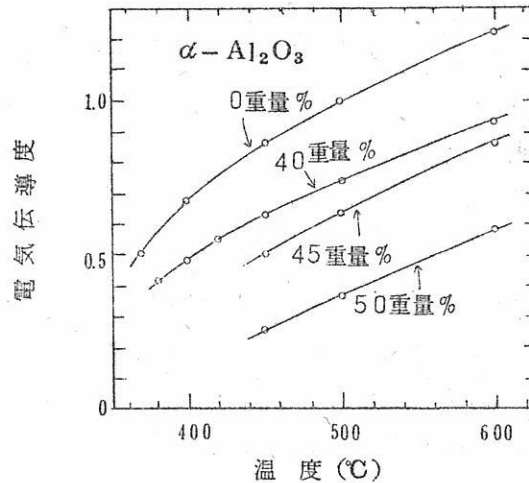


図14 塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物(500°C)の電気伝導度を基準としたときの電気伝導度の比較

の相対値として示した。図14より分るように、500°Cで α -アルミナを40重量%、45重量%、50重量%混合した場合、それぞれ α -アルミナを混合しない場合の75%、63%、38%の電気伝導度を示し、その低下率はあまり大きくなく、この程度の低下率ならば、実際の電池に十分使用し得ることがわかる。なお、 α -アルミナは電子伝導性が非常に小さいので、測定された電気伝導度はイオン伝導度を示すものであり、このようにして製作されたペースト電解質を用いたために自己放電がおこる心配はないものと考えられる。ペースト電解質の安定性、イオン伝導性を考慮して、電解質には α -アルミナを40重量%混合したペースト電解質を用いることとした。

ii) 電池の製作

図15に示したような円筒状構造の電池を製作した。円筒状炭素管の中央部が多孔質炭素（気孔率50%，孔の平均径 45μ ）になっている構造の電極を用い，多孔質炭素部分が電極として作用する。水素極および塩素極の分極特性を考慮して，内側の管を塩素極，外側の管の水素極とし，その間にペースト電解質を挿入した。塩素は管の内側より，水素は管の外側より供給，排出するようにし，外側の炭素管の外側を，さらにアルミナ製燃焼管で被い，その両端をパイレックスガラス製キャップおよびシリコンゴムで固定した。な

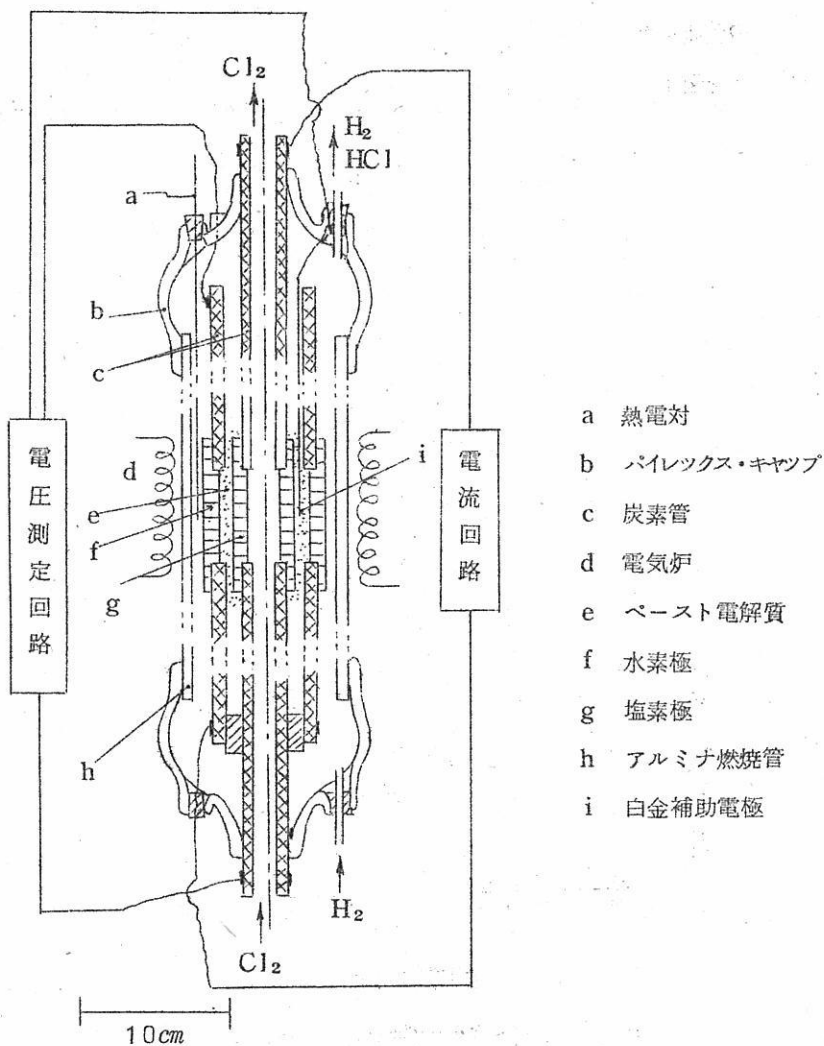


図15 ペースト型塩素水素燃料電池の模型図

お、水素極は塩化白金酸溶液を含浸させた後、窒素気流中で熱分解し、白金が触媒として添加された状態で使用した。塩素および水素は、それぞれ精製した後、 $150 \sim 200 \text{ ml/min}$ の流速で極に供給するようにした。塩素極、水素極および電解質の厚さは、それぞれ 1 cm であり、電解質に接した部分の電極の見掛けの表面積は、塩素極 123 cm^2 、水素極 151 cm^2 であつた。

iii) 電池の放電特性

まず、塩素極、水素極それぞれの放電特性を求めるために、電解質中に白金線を補助電極として挿入し、塩素および水素の一方だけを供給し、外部より強制的に電流を流し、それぞれの極の分極を白金補助電極に対して測定した。塩素極の分極特性を図 16 に、水素極の分極特性を図 17 に示した。水素極の方が、この場合もやはり分極が大きいことがわかる。

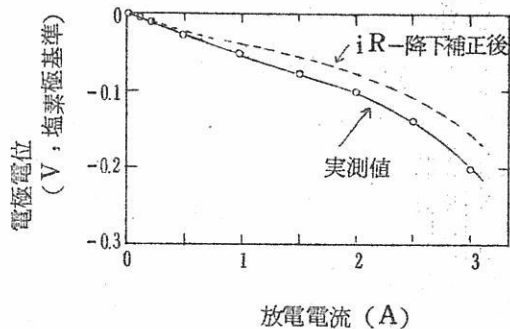


図 16 塩素極の分極特性 (500°C)

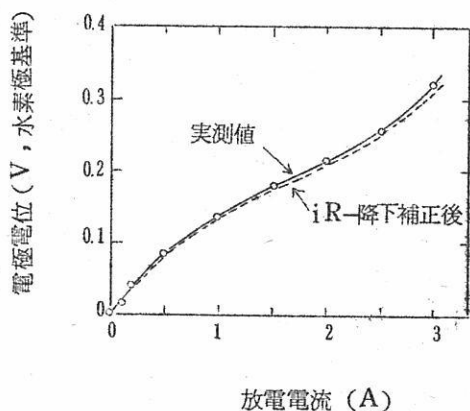
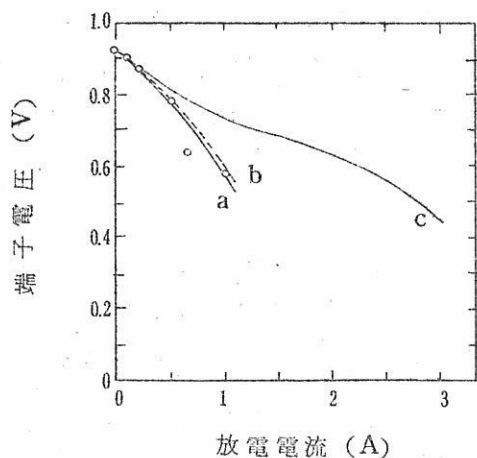


図 17 水素極の分極特性 (500°C)

つぎに、実際に電池として作動させた場合の分極特性を測定した。その結果を図18に示した。図18には、図16および17で示した結果に基づいて、求めた結果をも併せ示した。なお、図16、17および18において、測定値に対して、インタラプター法で求めた iR -降下を補正した結果をも併せ示した。



a : 実測値 b : iR -降下補正後
c : 両極の分極曲線より求めた値

図18 図15に示した電池の分極特性 (500°C)

図18において、両極の分極曲線より求めた結果より実測値の方がかなり特性が悪い。これは、試作した電池では、ペースト電解質の充填状態が悪く、電解質を通して塩素および水素が相手極に拡散し、反応するためと思われる。実際、電池中で塩素と水素が直接反応している様子が、電池作動中時々観察されたことから十分考えられる。この原因は、ペースト充填方法の改良により十分妨げるものと思われる。また、塩素および水素の電極面への供給、生成物である塩化水素の電極面からの逸散を促進するため、電極の構造を改良したり、電極の厚さを薄くしたりすることにより、図18に示した結果を、図13に示した結果にまで向上させることが可能であろうと思われる。この電池では、逸散気体の分析より、生成物である塩化水素は水素極で生成し、水素極側から逸散していることがわかった。これは2章で考察した放電機構をさらに裏づけるものであるが、この点より、とくに、水素極の構造を十分考慮してやる必要があることがわかる。

現段階でも、実際に作動している見掛けの電極表面積を 100cm^2 と考えると(実際の表

面積は先きに記したように 100cm^2 より少し大きい(、実際には電極の周辺部では温度が低く、十分電極として作用していないと思われる)、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で約 0.60V の電圧がとりだせることがわかる。さらに、図 16 c 曲線に示されているように、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ で約 0.64V の電圧がとりだせる可能性がある。しかし、3.1 節で得られた結果よりはまだまだかなり性能が悪く、さらに改良を加える必要がある。この電池で、 0.2A で、約延 100 時間の放電を行なったが、電池性能は何ら損われることはなかつた。これらの結果より、この型の燃料電池はまだ改良すべき点を多く含んでいるが、その実用化がかなり有望であるものと思われる。

3.3 結 論

塩素水素燃料電池を電解質に塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物を用いた高温型として作動させる場合、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電で約 0.82V 、 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電で約 0.43V の電圧がとりだせる可能性があり、かなりの高出力が期待できる。この電池では、塩素と水素の混合を防ぐ対策および生成物である塩化水素を除去する対策が必要であり、技術的にはこの点を十分考慮して電池を製作しなければならない。

電解質を電池中で保持する目的で、電解質をペースト状態にすることが考えられるが、電解質に 40 重量%の α -アルミナを混合することにより、この目的は十分達せられる。このペースト電解質を用いたペースト型塩素水素燃料電池は実用化の可能性が十分あり、現段階では $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電で約 0.60V の電圧しかとりだせなかつたが、電池を改良していくことにより、さらに性能を向上させることが期待できる。また、この電池は 100 時間以上の使用にも十分耐え得ることがわかつた。

なお、本研究は一部旭硝子工業技術奨励会補助金および文部省科学研究費により行なった。また、日本カーボン株式会社より、電極材料を提供していただいた。ここに附記して感謝を捧げる次第である。(昭和 41 年 5 月 23 日受理)

文 献

- 1) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 勝矢寛雄, 溶融塩 7, 159 (1964)。
- 2) 日本化学会編, “化学便覧(新版)” p.751 (1958) 丸善。

窒化硼素について

昭和電工株式会社

中央研究所内技術研究所

矢野友三郎

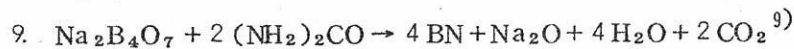
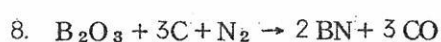
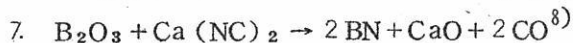
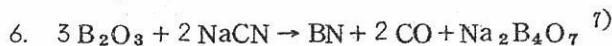
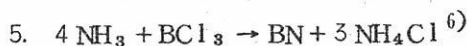
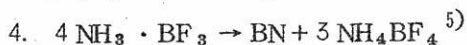
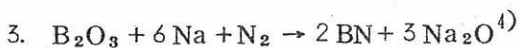
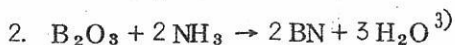
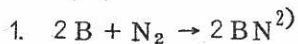
○松尾正

緒言

窒化硼素は外観白色の粉末で六方晶の層状構造を有し化学的熱的に安定で電気絶縁性、潤滑性などにおいて優れた性質を有している。またこの窒化硼素を高温、高圧下で処理して得られる成型体は、上記の諸性質のほか機械加工が容易に出来る唯一のセラミックス材料であり、また成型体の特長として溶融金属に対する耐食性に優れていることなどから、高温耐熱材料として期待されている。今回は窒化硼素の製造法、化学的性質、物理的性質に関する実験結果を紹介して窒化硼素を使用する際の参考に供したい。

1. B_2O_3 -系よりの製法について¹⁾

窒化硼素は1842年Ba lmainにより溶融硼酸と青酸カリから合成されその後多くの研究者により研究されて来た。これらの製法は次の如くである。



以上の製法の内一般に知られているのは(2)の硼酸とアンモニアから合成する方法である。この反応は900°C以上で起こる大量の吸熱反応だがこの温度では無水硼酸がガラス状に

溶融し、アンモニアとの反応が制約されるので一般に磷酸カルシウムを添加し反応面積を大きくし反応終了後添加剤を酸洗除去し窒化硼素粉末を得ている。この系の充填材の影響、熱天秤での追跡結果を第2表、図1に示す。

第1表 金属窒化物の物性

| 化学式 | 結晶構造 | 融点 °C | 比重 g/cc | 電気抵抗 Ω·cm | 熱伝導 cgs | 熱膨張 10 ⁻⁶ /°C | 硬度 Mohs |
|--------------------------------|------|----------------|------------|--------------------|---------------|-----------------------------|------------|
| BN | 六方立方 | 3000 (dec) | 2.27 | > 10 ¹³ | 0.04 ~0.12 | 0.05 ~10 | 2 |
| AlN | 六方 | 2400 (Subl) | 3.05 | > 10 ¹¹ | 0.05 ~0.07 | 4.03 ~6.09 | 7 |
| Si ₃ N ₄ | 斜方 | 1900 (Subl) | 3.44 | 10 ³ | 0.045 | 2.47 | - |
| ZrN | 立方 | 2980 | 7.32 | 10 ⁻⁶ | 0.04 | - | 8 |

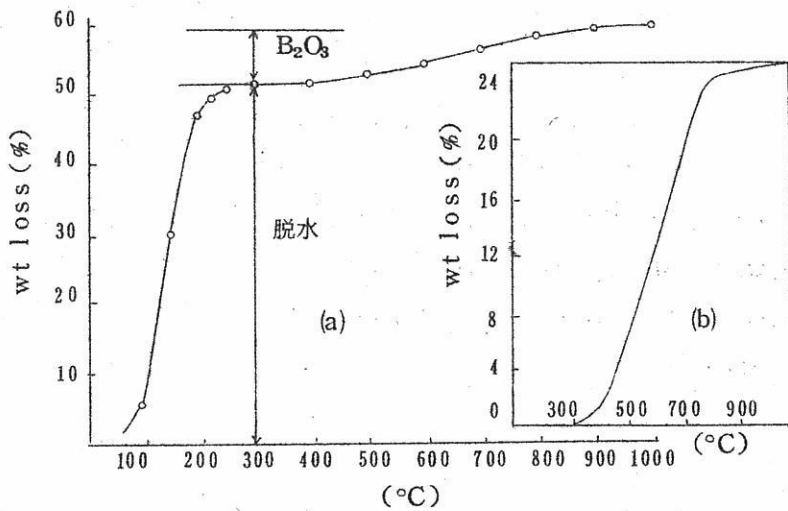


図1. (a) 含水物の反応 (b) 脱水後の反応

第2表において、原料にH₃BO₃を用いる場合とB₂O₃を用いる場合との間に反応率が異なるのはB₂O₃が水和して更に脱水される時に多孔性になるため、アンモニアとの接触の効率がよくなるためであると言われている。図1のB₂O₃-NH₃の熱天秤結果は

$2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ に相当する水分と10%の H_3BO_3 が蒸発した量が 220°C に於ける重量減少に相当する。又窒化反応は 350°C で始まり 800°C で略完了するものと推定される。工業的には粒状の硼酸と磷酸カルシウムを5:3の混合比でリボンブレンダーに入れ混合後、35%の水を加えてペースト状としこれを乾燥してシリコンカーバイド発熱体の反応炉に入れ硼酸当量の2.5倍のアンモニア気流中で約 900°C で反応さす。硼酸はまず脱水して無水硼酸になりついでアンモニアと反応して窒化硼素を生ずる。冷却後5~6ミリに粗砕し更にロールクラツシャーで200メツシュ程度にし攪拌槽中で塩酸を加えて磷酸カルシウムを溶出除去する。次に水で洗い最後に真空濾別して窒化硼素を得るがこの段階での窒化硼素の純度は87%程度である。この工程による生産例を表3に示す。

第2表 充填材の反応率に及ぼす効果

| ボロン化合物 | 充 填 材 | 反応率 (%) |
|-------------------------|------------------------------|---------|
| H_3BO_3 | BN | 31 |
| B_2O_3 | BN | 56 |
| H_3BO_3 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 62 |
| B_2O_3 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 87 |

第3表 製造データの一例

| | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|------|---------------|
| B_2O_3 重量 | 2400g | 収 率 | 78.5% (BNとして) |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 重量 | 1440g | 化学分析 | |
| 窒化温度 | $950\sim 980^\circ\text{C}$ | B | 40% |
| 加熱時間 | 6時間 | N | 48% |
| 窒化硼素収量 | 1343g | | |

80~90%の純度の窒化硼素を精製するにはアンモニア或は窒素気流中で高温処理すると、純度の向上が認められるが再窒化の効果は第4表の如くである。

第4表 NH₃, N₂ による精製

| 温度時間 | 分析結果 | | | | |
|---------------|------|------|------|---------------------------------|-------------------------|
| | B% | N% | BN% | B ₂ O ₃ % | 計 |
| 未処理 | 40.5 | 45.9 | 81.8 | 16.4 | 98.2 |
| 1400°C 24 h | 42.7 | 54.0 | 96.6 | 3.0 | 99.6 (NH ₃) |
| 1800°C 15 min | 43.4 | 55.6 | | | (N ₂) |
| 理論値 | 43.5 | 56.5 | | | |

この高温精製処理に関しては、J. Thomas¹⁰⁾ らによれば、尿素と硼酸とアンモニアを500~900°Cで反応合成したBNは乱層構造をもっておりB原子とN原子の六角網面で形成される各層は平行に重なっているが規則性がなく乱れており規則性のある層状六方格子に熱的に変換させる温度は1450°Cで始まり1850°Cで終了することを報告している。以上B₂O₃-NH₃系の製法について紹介したが我々はNa₂B₄O₇-2(NH₂)₂CO系による合成法を開発した。

2. Na₂B₄O₇-2(NH₂)₂CO系からの合成について

この方法は原料として安価に入手出来る尿素を窒素源とし、その特長は反応に要する時間がB₂O₃-NH₃系に比し非常に短時間で済み、又反応生成物の分離が極めて容易である点、充填材料を使用しないので不純物の混入を防ぐことが出来、高純度のものが得られる等である。

2.1 反応実験

硼砂は市販のBORAX CONSOLIDATED LTD社の純度99.9%を用い尿素は工業用粒状の窒素含有量46.2%以上(理論値46.66%)の品質を用いた。通常硼砂は10水塩の形で入手するが熱分析の結果200°Cで1水塩325°Cで無水になる。反応の挙動は示差熱分析、熱天秤で追跡検討し生成窒化硼素の結晶化度はX線回折と赤外吸収スペクトルで検討した。示差熱分析-試料はBorax 1 Urea(1:6)モルに混合し窒素気流中でAl₂O₃を標準試料とした。熱天秤-示差熱分析と同様に重量変化と加熱時間の関係を測定した。

2.2 結果

示差熱分析-図-2は加熱速度10°C/minの場合の硼砂-尿素の熱出入を示す。

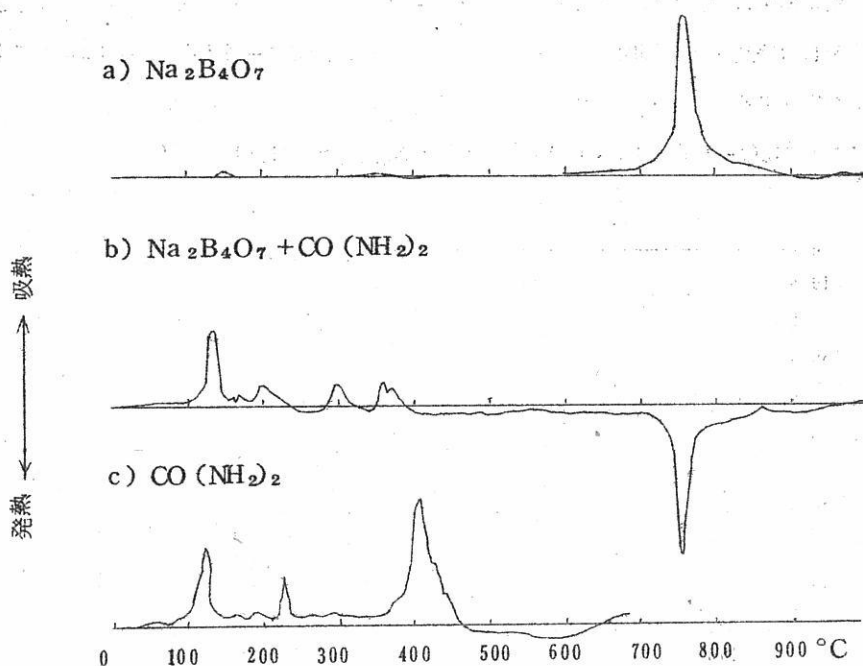


図2. DTA曲線: Borax, Borax-Urea (1:6 mole),
Urea. (N_2 : $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

a) は Al_2O_3 を標準物質とした硼砂 (400°C で脱水) の熱出入で 740°C の吸熱ピークは硼砂の融点である。c) の曲線は尿素を示し 100°C ~ 130°C の吸熱ピークは融解による潜熱で約 200°C と 380°C 附近の顕著な吸熱ピークは尿素的分解である。本研究では 800°C 以上まで硼砂-尿素的混合物を加熱するので高温における尿素的挙動が必要であるが熱分解に関する文献が殆んど見当らず加熱に従ってアンモニアとシアヌ酸のガスが発生し残査にはシアヌール酸と少量のピユーレットが残ると言われている程度である。この 380°C 附近での分解生成物 (N_2 気流中) を赤外吸収スペクトルから解析すると脱水が主体で生成物はジシヤン系或はメラミン系と推定される。b) は硼砂と尿素的混合物に対して a) の硼砂を標準とした示差熱のピークであり 350°C 附近までは尿素的の溶融・分解の吸熱ピークがあるがその後発熱側に徐々にずれる。この場合 350°C 附近のピークは非常に小となり硼砂が反応にあつかりこの温度附近から窒化硼素生成反応が起るものと考えられる。熱天秤-示差熱分析と同じ試料 300mg について温度に対する重量変化を追

跡した。結果は第3図に示す如く尿素単味の場合300°~400°の間で急激な重量を失つて分解し示差熱曲線と同傾向を示した。以上の結果から硼砂-尿素系は次式に従つて窒化硼素を生成するものと考えられる。

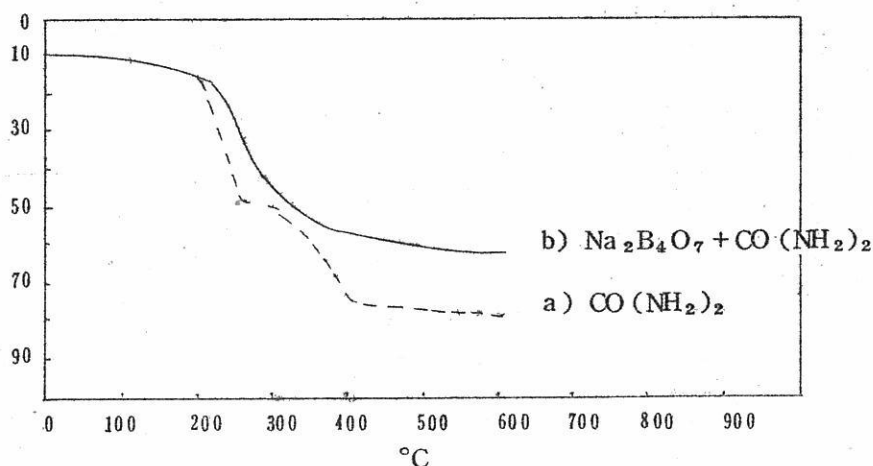
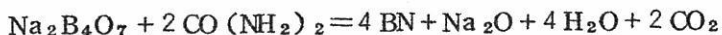


図3. 熱分析曲線: Urea, Borax + Urea (1:6 mole) - 300mg
(N₂: 10 °C/min)

2.3 結晶化度の測定と赤外吸収スペクトル

反応開始温度として400°C附近を目安とし、反応初期生成物、高温安定化窒化硼素のX線回折、赤外吸収スペクトル測定を試みた。試料は硼砂-尿素系(1:6 mole)の混合物100gをステンレスポートに充填しアルミナパイプの横型電気炉内窒素気流中で夫々400°C 600°C 800°C 2時間加熱反応させ白色スポンジ状の反応生成物を得、次に水中に分散させ中性になるまで水洗濾別し反応副生成物を除却等の後処理をし、乾燥して白色の窒化硼素粉末を得た。800°Cでの収率は80%で窒素含有量は53~55%であつた。これ等の試料は主として格子常数と赤外吸収スペクトルによる物質の決定に用い更に800°Cの生成物はBNをコーティングした黒鉛のつば内で窒素気流中で高周波誘導加熱を1800°Cまで各30分加熱処理して結晶化度を測定した。X線回折-窒化硼素は六方晶構造を有し六角形網面が層状に重なり黒鉛の如く一層毎にずれることなくB-N-BNと夫々直接結合している。¹¹⁾ 層状格子を構成する原子は何れも3価であるので格子の

各層は飽和した共有結合で形成され黒鉛の様な電導性はない。測定方法は窒化硼素の(002)等の回折図形を測定し補正後回折角より格子常数を決定しその半価幅からAlexanderの方法により結晶子の大きさを決定した。赤外吸収スペクトル $4000\sim 650\text{cm}^{-1}$ の範囲を一般的な方法で測定した。

2.4 結 果

結晶化度—図4は 400°C 、 600°C 、 800°C のX線回折図形を示し 400°C の図形は結晶化度が良くないが 600°C 、 800°C の高温反応物は結晶の網面も拡がり結晶化度

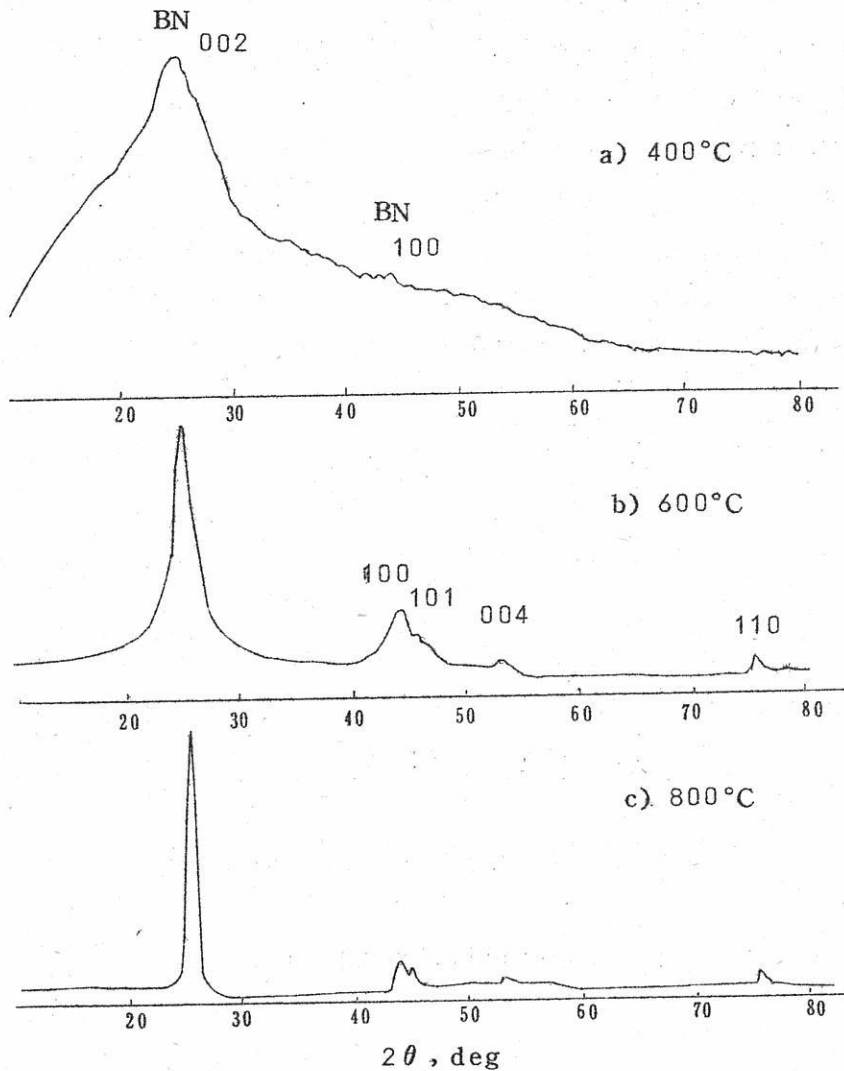


図 4. 各温度におけるX線回折

が良くなる。図5は(002)を用いて格子常数を測定した結果でこれからは乱層構造はなさそうである。次に800°C BNのC軸方向の結晶子の大きさ(層の厚み)の温度依存性を図6に示す。窒素気流中で1800°C 30分処理することにより100 Å から500 Å 程度になる。赤外吸収スペクトル(図7, b)は800°C BNの約 1400 cm^{-1} ($7.28\ \mu$), 800 cm^{-1} ($12.5\ \mu$)のピークはMiller¹²⁾等の文献と一致するが, a)の400°C BNのピークは拡がっておりしかも $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ 等の尿素分解中間生成物が混在していることを示す。c)は最近輸入した米国製の窒化硼素粉末で遠赤外に不明の吸収がみられる。このため色も少々黒ずんだ粉末である。

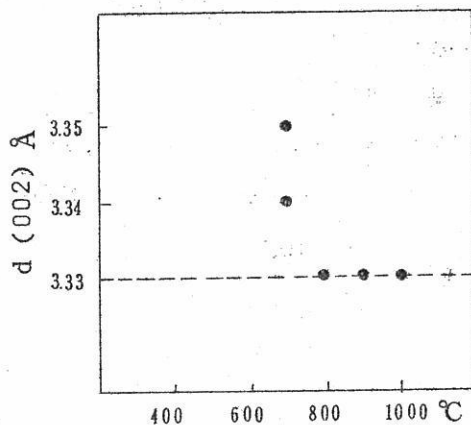


図5. 結晶格子 $\text{Co}/2$

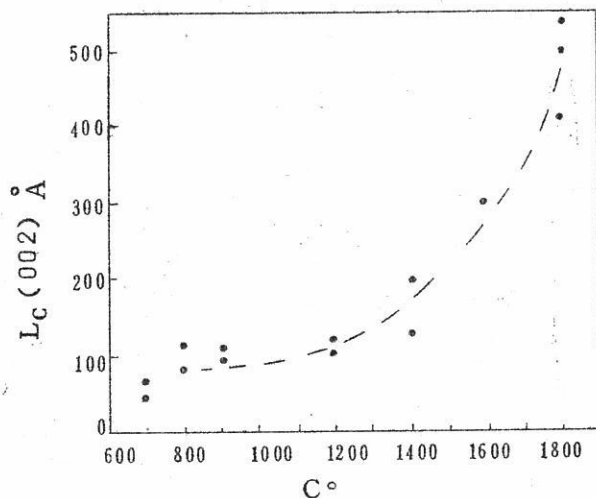


図6. Crystalliteの大きさ $L_c(002)$

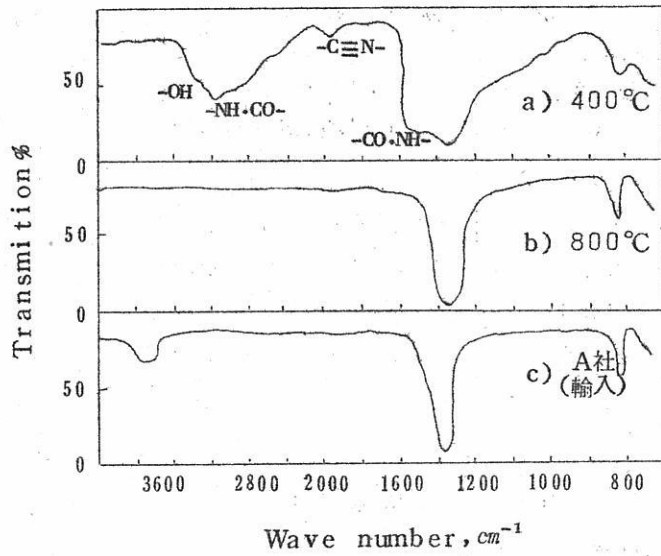


図7. 赤外吸収スペクトル

3. 窒化硼素の成型について

純粋の窒化硼素は2000°C附近でも焼結はかなり困難で一般には緻密化速度の早い加圧成型法が行われている。B₂O₃-NH₃系で900°C生成させた窒化硼素は簡単にホットプレスされるがアルコール可溶分が多く又1800°C BNは1700~1900°C附近のホットプレスでも1.22 g/ccの密度しか得られない。¹⁾ M. Taylor¹³⁾はBN 97.0% B₂O₃ 2.4% Si, Al, Cを少量含んでいる窒化硼素をホットプレスし比重2.1 g/ccのものを得ている。この焼結体は機械加工は容易であるが層状結晶の方向性のために、圧縮強度、膨張係数、熱伝導率など相当異方性がある。Taylorの測定した物性を第5表に熱伝導率、第6表に熱膨張率を示す。

窒化硼素をホットプレスし成型する場合には結合材として硼酸を混入させるかあるいは出発原料中に未反応の酸化物を残した状態で処理しなければ成型後の機械的強度が十分でない。そのため得られる成型体中には2~30%に及ぶ酸化物が混在することになって、窒化硼素自身の優れた特長を発揮出来なく異方性が生ずる等使用上の制約が生ずる。図-8は輸入した窒化硼素粉末にB₂O₃を混入し一定条件下でのホットプレス後の密度変化を示す。第7表にこの場合の温度-圧力の一例を示す。

第5表 熱伝導率

| 温度 °C | 熱伝導率 cal/cm ² /cm/sec/°C | |
|----------|--|-------|
| | (//) | (⊥) |
| 300 | 0.036 | 0.069 |
| 500 | 0.034 | 0.067 |
| 700 | 0.032 | 0.065 |
| 1000 | 0.029 | 0.064 |

第6表 熱膨張係数

| 温度 °C | 熱膨張係数 cm/cm/°C · 10 ⁻⁶ | |
|-----------|--------------------------------------|------|
| | (//) | (⊥) |
| 25 - 350 | 10.15 | 0.59 |
| 25 - 700 | 8.06 | 0.89 |
| 25 - 1000 | 7.51 | 0.77 |

第7表 最終密度 (Hot press)

| T °C \ P Kg/cm ² | 1600 | 1750 | 1850 | 2000 |
|-----------------------------|------|------|------|------|
| 80 | 1.53 | 1.67 | 1.75 | 1.77 |
| 140 | 1.57 | — | 1.81 | 1.90 |
| 160 | — | — | 1.95 | — |

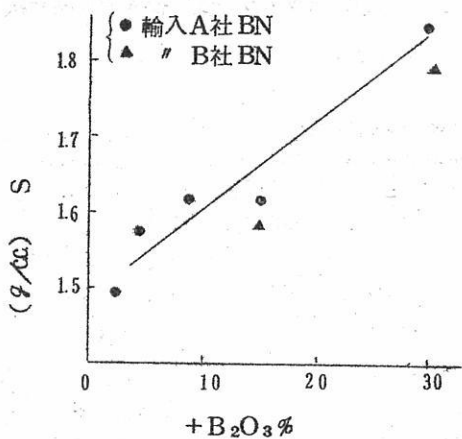


図8. 添加剤の影響

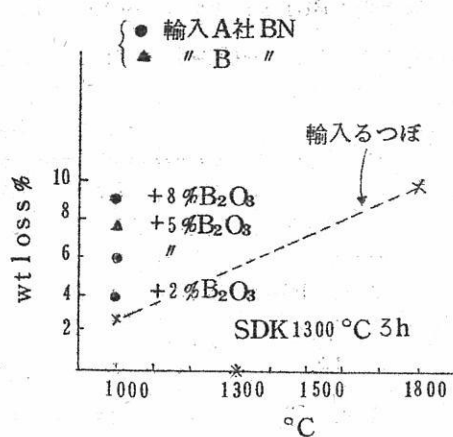


図9. 加熱変化 (Ar, 30min)

第9図はこれら成型体より円柱を作成しアルゴン中で30分加熱処理し重量変化を求めた結果で1000°Cの低温でも相当量の重量減が発生し1200°C附近から膨張ワレが認められた。Borax-Urea系に於てはある条件下でホットプレスすると結合剤を使用しなくても窒化硼素粒子相互間が焼結し自己結合型窒化硼素の成型体となし得る。このものはアルゴン中で1300°C 3h加熱しても第9図に示すごとくその重量変化は殆んどなく高温特性の優れた成型体が得られた。又熱伝導熱膨張に関しても成型時の異方性の僅少な成型体が得られた。第10, 11図に 比重1.70の測定結果を示す。

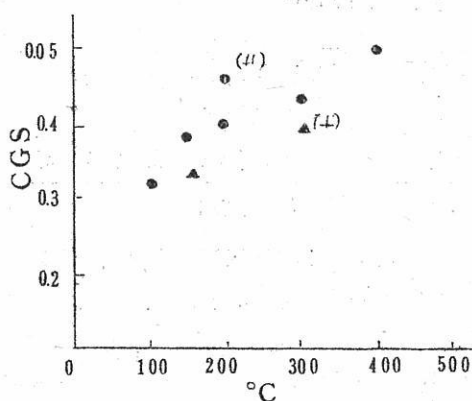


図10. 熱伝導率 (S=1.70)

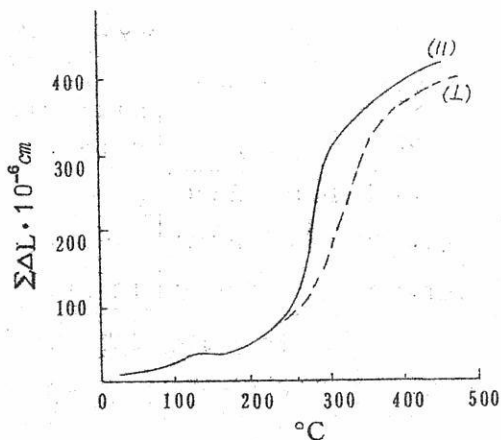


図11. 熱膨張 (S=1.70)

第8表に Borax-Urea 系のホットプレス原料粉末ホットプレ後，輸入窒化硼素粉末の定性スペクトル分析結果をのせる。

第8表 定性発光分析結果

| | Fe 3020 | Si 2881 | Mg 2095 | Cu 3247 | Ca 3933 | Al 3961 | Na 3302 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 原料 BN | ND | + | ± | + | ± | ± | ± |
| ホットプレス BN | ND | ± | + | + | + | + | ± |
| 輸入 BN | + | ++ | ++ | ± | ++ | ++ | + |

Zn, Ni, K, Ag, Cr, Pb, Gd, Ga, Ba, Mo, Be, Mn... (ND)

4. 窒化硼素の性質

熱的—融点¹⁴⁾ は窒素加圧下で $> 3000^{\circ}\text{C}$ 沸点¹⁵⁾ は 5340°K ，蒸気圧は $> 4.10^{-3}$ m/mHg at 1800°C ¹⁶⁾ 遊離エネルギー， $\Delta F_T = 26000 - 9.7T \text{ kcal/mole}$ ¹⁶⁾，等の報告がある。電気的—についても数多くの報告がなされているが特長とするところは高温に於ける絶縁性が優れ，誘電率が少なることがあげられる。第9表に Taylor が発表した誘電率，誘電体損失，電気抵抗のデータ—をのせる。第10表は Borax-Urea 系の値で電気絶縁性が良く誘電体損失が少さいところから高温絶縁材，誘電回路などに使用されつゝある。

第9表 電気的性質 (Taylor)

| Resistivity | Dielectric const. | | | | Dissipation factor | | | |
|---|-------------------|------|-------|-------|--------------------|--------|--------|--------|
| | CPS | 25°C | 350°C | 480°C | CPS | 25°C | 350°C | 480°C |
| $1.7 \cdot 10^{13} \Omega\text{-cm}$ 25°C | | | | | | | | |
| $2.3 \cdot 10^{10}$ 480°C | 10^2 | 4.15 | 4.4 | 4.0 | 10^2 | 0.001 | 0.03 | 1.0 |
| $3.1 \cdot 10^4$ 1000°C | 10^4 | 4.15 | | 4.5 | 10^6 | 0.0002 | 0.001 | 0.006 |
| 10^2 25°C humidity | 10^6 | 4.15 | | 4.25 | 10^8 | 0.0001 | — | — |
| $5 \cdot 10^9$ 25°C humidity | 10^8 | 4.15 | | | 10^{10} | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 |

図12に誘電率をのせる。

第10表 電気抵抗

| 試料 | $\Omega \cdot \text{cm}$ | S(%) |
|--|--------------------------|------|
| BN +15% B ₂ O ₃ | $2.0 \cdot 10^{11}$ | 1.60 |
| BN +30% B ₂ O ₃ | $6.0 \cdot 10^9$ | 1.78 |
| BN +2% B ₂ O ₃ | $5.6 \cdot 10^{12}$ | 1.49 |
| BN +5% B ₂ O ₃ | $4.3 \cdot 10^{12}$ | 1.57 |
| 輸入 BN | $5.6 \cdot 10^{12}$ | 1.52 |
| Borax-Urea BN | $2.9 \cdot 10^{12}$ | 1.68 |

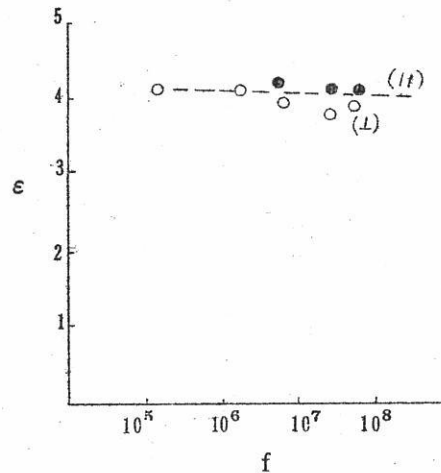


図12. 誘電率

機械的-B₂O₃ 24%を含む成型体について Taylor は前述の諸物性を測定したが弾性係数においても著しい異方性が見受けられる。これに反し Borax-Urea 系は自己結合型の独自の成型方法であるため異方性が少ない。第11表に弾性率を示す。

第11表 弾性係数

| Taylor (S=2.1) Kg/mm ² °C | | | Borax-Urea (S=1.70) Kg/mm ² °C | |
|---|------|------|--|------|
| (//) | (⊥) | °C | (//)(⊥) | °C |
| 8560 | 3440 | 25 | 2260 | 25 |
| 6150 | 2430 | 350 | 2200 | 350 |
| 1080 | 360 | 700 | 2000 | 700 |
| 1160 | - | 1000 | 2050 | 1000 |

図13に Borax-Urea 系の圧縮強度・抗折力と比重を示すが、この程度でも金属溶解するつば、電気回路部品、シグ、超高压圧力メデヤなど 1m/m 以下の厚さで所望の形状に加工しても十分使用が可能である。

耐食性—窒化硼素の耐食性については、700°Cから空気中および塩素中で徐々に変化¹⁷⁾すると言われているので取扱いに注意を要する。薬品に対する耐食性の試験結果を前述の

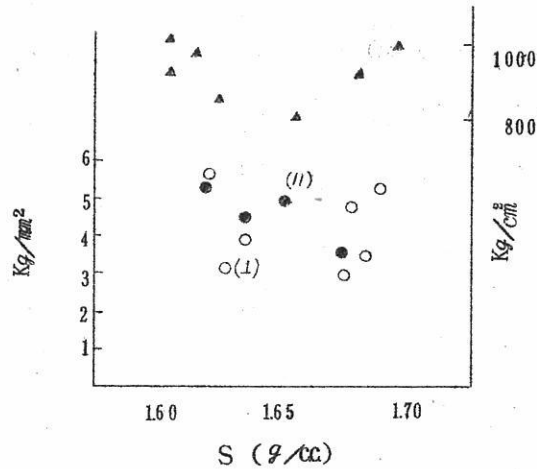


図 13. 抗析力, 圧縮強度

Taylor BN と Borax-Urea 系 BN との比較を第 14 表に示す。

第 14 表 耐食 test (wt. loss mg; 7 days)

| 浸漬液 | Borax Urea BN | Taylor BN |
|------------------------------------|------------------|--------------|
| Conc. HNO ₃ | 5.6 | 8.9 |
| " HCl | 6.8 | — |
| 20% NaOH | 6.3 | 8.9 |
| C ₂ H ₅ OH | 5.4 | 14.6 |
| CH ₃ COOCH ₃ | 4.7 | 13.0 |

第 15 表は, Borax-Urea 系 BN の溶融金属, ガラスなどに対する耐食, 濡れのテスト結果であり前述の如く, 熱伝導よく熱膨張が小さいので, 超高压圧力メテヤ, 絶縁・耐食材料として用いられている。

潤滑性—一般に層状格子を形成する物質は, 潤滑作用があり黒鉛, 二硫化モリブデンと同様に窒化硼素も潤滑材としての効果を示す。特に高温に於ける化学的安定性から高温における潤滑材として期待出来るものと見られている。窒化硼素を固体潤滑材に使用した場合の効果について四球試験, チムケン試験を昭和石油 KK のご好意により測定した結果を

第16~18表に示す。

第15表 耐食 test

| 物質 | 温度 °C | 時間 min | 反応性 | 雰囲気 |
|------------------|----------|-----------|--------------|---------------------------------|
| Al (99%) | 1500 | 30 | non React | A |
| C (glass) | 2000 | 60 | " | CO |
| CeF ₃ | 1000 | 30 | " | N ₂ |
| In | 1000 | 30 | non wet | N ₂ · H ₂ |
| Ga | 1000 | 30 | " | " |
| Glass | 900 | 30 | " | " |

第16表 四球極圧性

| 基潤滑油 | 添加量 (%) | 四球耐圧 (Kg/cm ²) | 四球耐荷 重(Kg/cm ²) |
|----------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| SAF140+塩化パラ フィン3% | ナシ | 5.5 | — |
| " | BN 0.2 | 6.0 | — |
| " | MoS ₂ 0.2 | 5.0 | — |
| ゲルコ 1号 | ナシ | 11 up | 5.0 |
| " | BN 0.2 | " | 5.0 |
| " | MoS ₂ 0.2 | " | 5.0 |

第17表 チムケン耐荷重性

| 基潤滑油 | チムケン耐荷重 (lb) |
|-------------|--------------|
| ゲルコ 1号 | 45 |
| " + BN 0.1% | 80 up |

第18表 TORQ meter test

| 基潤滑油 | BN添加率 (wt%) | メーターの読み (inch-pounds) |
|----------------------------|----------------|--------------------------|
| 昭和石油 No 250 硬質 ジャーシグリース | 0 | 100 |
| " | 0.1 | 400 |
| " | 0.5 | 600 |
| " | 1.0 | >600 |
| MoS ₂ 入りグリース | - | 150 |

次にトルクメーターの結果を示すが、BNを1%添加することにより潤滑性が6倍に向上した。

5. 立方晶窒化硼素の合成

黒鉛と同様に窒化硼素も立方晶結晶構造をもつことが出来る。R. H. Wentorf¹⁸⁾はベルト型などの高圧金型を用いて、アルカリ金属、アルカリ土類金属、その窒化物、アンチモン、錫、鉛などを触媒として、1500°C~2000°C、5万~9万気圧で、立方晶BNを得、図14のようなP-T diagram を作成した。これによると低温の高圧領域では、wurtzite型が得られる。六方晶BNが一度触媒に溶解し析出するときに立方晶になるといわれており人工ダイヤモンドと同様の将来が期待される。

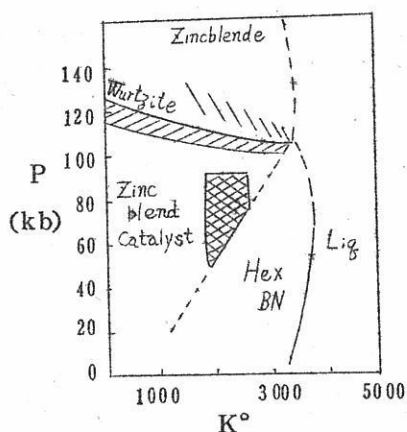


図14. P-T diagram.

むすび

窒化硼素の製法、性質について、文献、実験例を通じて紹介したが、窒化硼素が商用化されるようになったのは極く最近のことでありその用途は海外においても確立されていない現状である。日本においても試験的に使用する程度の模索的な段階であり、特異な性質

をもっている窒化硼素は科学技術の進歩と共に新しい無機材料として使用されることを期待して今後の開発を続ける予定である。

(昭和41年5月4日受理)

文 献

1. P. Popper ; Special Ceramics. (1960)
2. Alexander P. P. U. S. P. 2,467,647 (1949)
3. Carborundum CO., Ltd, B. P. 742,326 (1955)
4. Peacock, S. U. S. P. 1,464,294 (1923)
5. Sowa, F. J. U. S. P. 2,606,815 (1952)
6. Meyer, F. Ber, deut, Chem, Gesell, 54 560 (1921)
7. Kamlet, J. D. S. P. 2,839,366 (1958)
8. Conant. L. A. U. S. P. 2,834,650 (1958)
9. 特許公報 昭和38. 1610
10. J. Thomas. JR., ; J. Am. Chem. Soc., 84, p. 4619 (1963)
11. R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures, Vol I
(Interscience pub., N. Y., 1948)
12. F. A. Miller, Anal. Chem., 24 1253 (1952)
13. K. M. Taylor ; Ind. Eng. Chem., 47, p. 2506 (1955)
14. P. Pascal ; Traité de Chimie minerale 608 (1933)
15. G. V. Samsonov ; Boron its Compounds and alloys
(1960)

16. Kubaschewski O. ;Metallurgical Thermochemistry
(1958)
17. K. M. Taylor: " Boron Nitrid,A now Material "
Material and Method (Jan. 1956)
18. R. H. Wentorf, Jr. ;J. Chem. Phys. 38 p. 1144 (1963)

電極反応からみた熔融塩系と水溶液系

横浜国立大学工学部 高橋正雄

1. はじめに

熔融塩系の電極反応を最初に取り扱ったのは、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムの熔融塩電解を行なったDavyで、1807年、160年の昔である。1833~34年にわたって、Faradayは、各種の熔融塩の電解を組織的にこなして、熔融塩系の相対的な起電力序列を最初に求めている。Faradayは、さらに、熔融塩の分解電圧と化学親和力との間に比例関係があることも、この時にすでに明らかにし、分解電圧をしらべるために行なったこの熔融塩電解の副産物として、有名なFaradayの法則が発見されている¹⁾。このように、熔融塩系の電極反応は、電気化学の誕生につながる歴史的意義の深い研究として、その第1歩を踏み出した誇をもっている。しかし、この輝かしい出発にもかかわらず、1900年代に入つての進展は、水溶液系にくらべてはかばかしくなく、わずかに、Lorenzの研究成果やすぐれた著書、溶液論的興味から混合熔融塩溶液を熱力学的に取り扱うために、熔融塩電池の起電力の精密測定を行なったHildebrand一門の業績、Drossbachのアルミニウム電解や希元素の熔融塩電解の進展に支えられて50年が過ぎていた。1950年代に入り、原子力工業などの工学的要求から、熔融塩電解法を利用する特殊金属の電解採取や電解精製などにはじまる、高温の反応媒質としての熔融塩の特長が注目され、熔融塩電気化学に対して、その誕生以来、かつて見られなかつたような組織的な解明が、工学から強く要請されて今日につづいている。高温における反応媒質としての熔融塩の特長を十二分に発揮して、工学の要請にこたえるためには、熔融塩に関する巾の広い特性の解明とともに、Faraday以来の歴史をもつ、熔融塩系での電極反応に関する情報の集積が緊要である。このためには、比較的単純な理想化された熔融塩の電極系に対する速度論的な解明につづいて、工学的な、複雑な系の電極反応を、それを構成している、比較的単純な素反応に分けて明らかにして、工学的な要求にこたえた解明を行なうと同時に、この研究をとおして、電極反応一般に対しても抽象化された普遍的な情報を蓄積することができるような研究を行なう必要があり、この種の研究が、水溶液系、熔融塩系を問わず、現在もつとも要望されている。従来、水溶液と熔融塩系の中のそれぞれ

の電極反応系は、相互の関連のまつたくない、隔絶されたものと考えられていた。しかし、上に述べたように、工学上、現実遭遇する複雑な系を一步づつ解明しようとする場合には、ある電極系について、水溶液中と熔融塩中の情報を求めることが、たがいにかくされた情報を相補い交換することとなり、一見、隔絶されたようにみえる水溶液と熔融塩系が非常に密接な関係にあることが明らかにされることが多い。本稿は、著者の行なっている身近な研究を例にとり、水溶液系と熔融塩系を電極反応から眺め、両者相互の認識と理解を深めようとするものである。電極としては、白金電極を、電解質系としては、水溶液系として塩化物水溶液 (Cl^- , H^+ , OH^- , H_2O) とこれに対比する熔融塩系として、酸素イオンを含む塩化物熔融塩 (Cl^- , O^{2-}) を選び、これらの系の中で示す白金のアノード溶解や不動態化、不動態化した白金表面の酸化層が電位を高めるにつれて次第に高次のものに変化する様子および表面酸化層の種類とその厚さに応じて示す白金電極の触媒活性と表面抵抗の変化により、白金電極上の塩素電極反応の分極特性が複雑に変化する様子などを明らかにした。

2. 単極電位, イオン活量, 基準電極, 電位平衡図

電気化学系を熱力学的に取扱う場合には、単極電位あるいはイオン個々の化学ポテンシャルが、物理的には無意味な概念でも、操作的には有用である実用的な量として広く用いられる。混合系のイオンの化学ポテンシャルに関連して、混合系の中の塩の活量の代りに、個々のイオン活量が同様に操作的な量として用いられる。水溶液系は、溶媒として必ず水が存在し、イオンの標準状態としては、水で無限に希釈された状態をくずさずに仮想的に単位の濃度となつている状態をとり、濃度の表示法は、溶媒の水、1,000 g に対する溶質の g · モル数をとる。また、単極電位の基準には、標準状態下の水素イオンと水素ガスが平衡する水素電極電位を各温度でとり、したがって、各温度において、標準状態下の水素イオンの化学ポテンシャル、イオンのエントロピーともに基準の零と定義されて、水溶液系は組立てられている。熔融塩系は、ある一種類の塩が熔融されたものが基本であり一成分系である。熔融塩本来の一成分系を扱う限り、その塩の生成の遊離エネルギーの変化およびこれに対応する理論分解電圧を取扱えば充分であり、一成分の塩を構成する陰・陽イオンにこれらを割振つた取扱いの必要はない。しかし、混合系である熔融塩溶液系を考えれば、種々の熔融塩溶液系の中での注目しているイオン種の熱力学的性質を比較検討する必要がおこる。この場合、水溶液系の水に相当するような統一的な reference がな

いことと、水溶液では希薄溶液ですべて理想溶液となるが溶融塩の溶液ではこれが成立しないことのために、溶融塩系では希薄溶液基準の意味が理想溶液を意味するのではなく、ただある極限状態を示すだけである。注目しているイオン種あるいは塩の純粋な溶融塩の状態にその基準を求める濃厚溶液基準とともに、水溶液系に類似なこの希薄溶液基準は、全く同格なふたつの基準のひとつとしての意味だけしかない。溶融塩系の濃度表示は、モル分率が合理的であるが、溶媒となる塩を固定すれば、水溶液と同様の重量モル濃度も用いられるが、容量濃度は、溶融塩系の取扱う温度範囲が広いので、その温度依存性のため不便である。混合系の溶融塩では、溶質の濃度が 10^{-2} モル分率以下の濃度範囲では溶質の活量係数は一定の値をとり、Nernst の式などは、溶質の活量の代りに濃度を用いることができる。しかし、この希薄溶液では、溶質の活量係数が、純溶質の溶融塩の状態を基準にして（濃厚溶液基準）0.01 とか 3 とかの一定値をとるだけである。したがって、溶融塩の溶液系では、希薄溶液でもすべて溶媒の種類に依存した熱力学的性質を示すことになるので、溶媒を固定して取扱い、溶媒のちがう溶融塩溶液系相互の比較は行なわないでその系だけを独立に取扱う。しかし、注目している溶質、例えば AgCl を溶媒としての $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$ あるいは $[\text{KCl}, \text{NaCl}]$ に溶かし、それぞれの溶融塩溶液の中の AgCl の熱力学的性質を求め、純粋の AlCl 溶融塩を基準として、 $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$ 中の希薄溶液の中では、 AgCl の活量係数が 3、 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ の中では 1 であることを知れば、純 AgCl をなかだちとして、 $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$ と $[\text{KCl}, \text{NaCl}]$ のふたつの溶融塩溶媒の性質を比較することができる。しかし、これは、溶媒一般の性質の比較ではなく、 AgCl がとけた場合に限られる。結局、溶媒の塩をきめた場合の溶融塩溶液では、希薄溶液の中の注目しているイオン種あるいは塩の状態を基準にとるのが便利であり、この場合の化学ポテンシャルあるいは単極電位に関係のある活量の基準は、希薄溶液の中の状態をくずさずに、単位の濃度（分率であつたりあるいは重量濃度）となつている塩あるいはイオンである。溶媒が塩化物であれば、イオンの reference として塩素イオンが水溶液系の水素イオンのように用いられる。この reference の基準状態は、純溶媒の中の塩素イオンにとるので、この状態の塩素イオンの化学ポテンシャルとエントロピーは、各温度で零となり、各温度における電位基準は、純溶媒塩化物の中で構成した 1 気圧塩素電極の電位である。したがって、ある溶融塩溶媒の溶液系では、純溶媒の中で構成した 1 気圧塩素電極がそれぞれの温度での基準であり、イオンの標準状態は、その溶媒で注目しているイオンが無限に希釈された状態のイオンが単位の濃度にある場合にとつて、

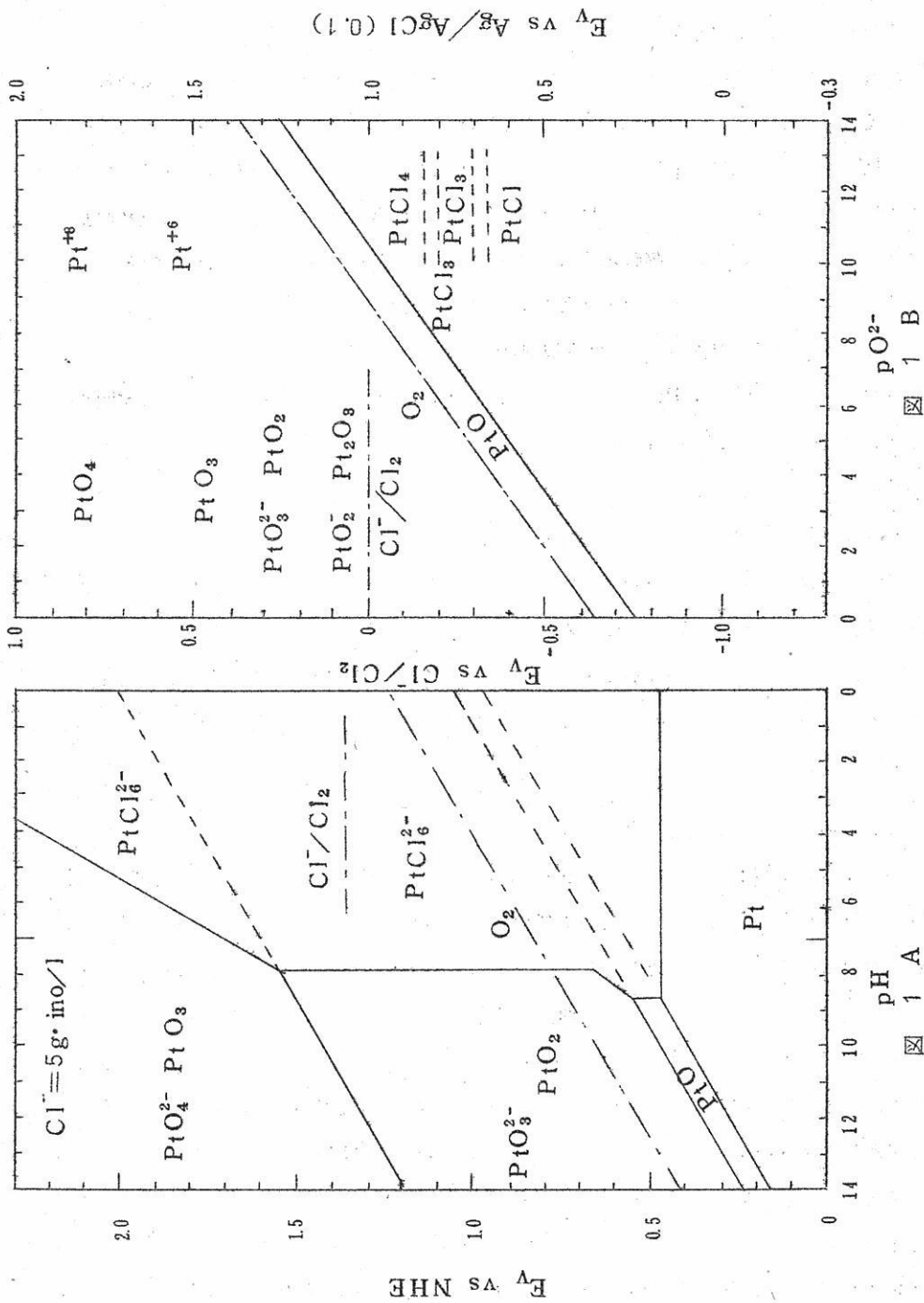


図1 水溶液系と熔融塩系の電位平衡図

図1 B

図1 A

これらの酸化層も PtO と同様に単分子層に近い厚さで、酸化層生成に要する電気量も 0.5 ミリクーロン/ cm^2 のような、ごくわずかなものであるためと、酸素あるいは塩素の発生反応が、これらの白金の酸化電位ではすでに活発に起るための困難によるものである。著者らは、 5M NaCl 、 $\text{pH } 3$ 、 25°C における白金の塩素電極反応を電位走査法による分極特性の測定により検討したが^{5) 6)}、図2はその代表的な例である。

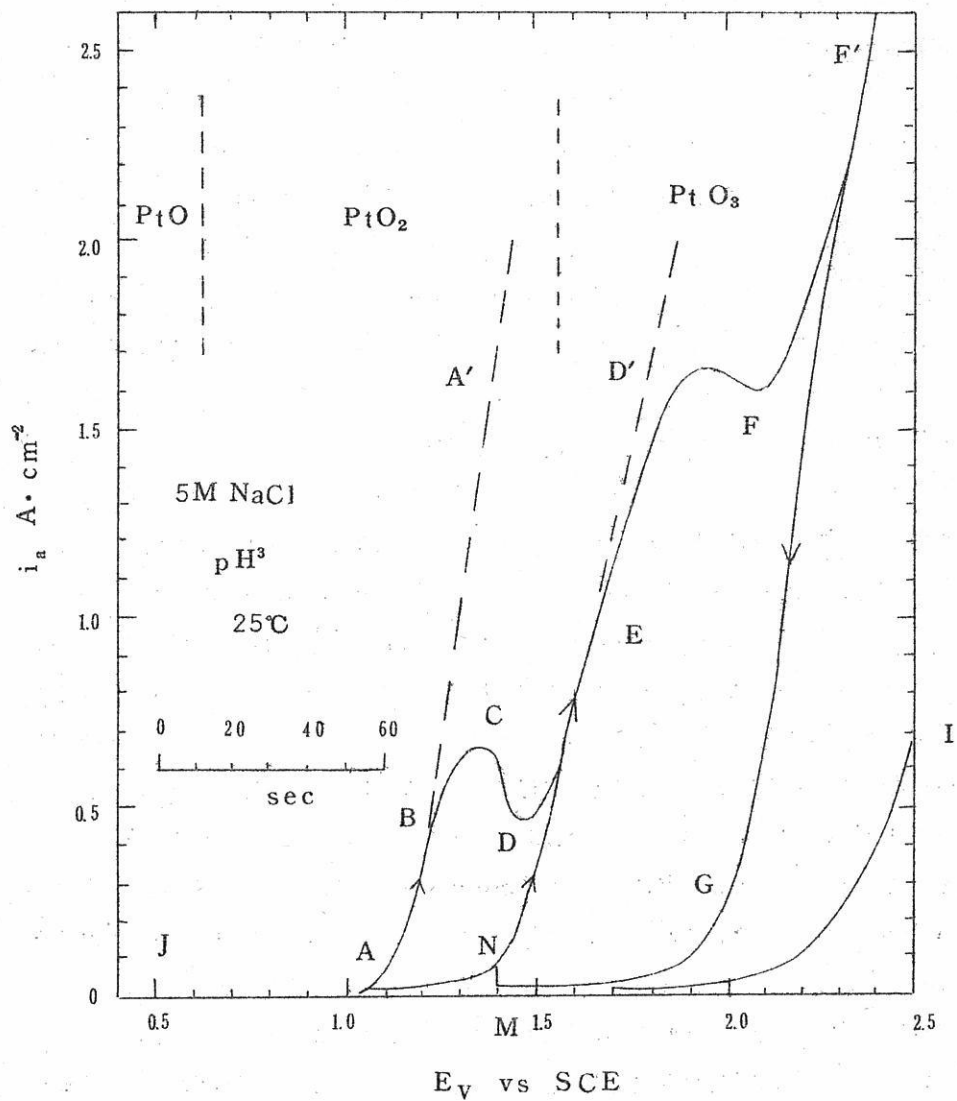


図2 塩化ナトリウム水溶液中の白金の塩素電極反応

あらかじめ、還元処理を行なった白金電極を用いて、 $10\text{mv}\cdot\text{sec}^{-1}$ の速度でアノード方向に電位走査を行なえば、塩素発生電位でABに示すアノード電流を示し、非常に可逆性のよい塩素電極反応をしばらくのあいだ示しているが、時間が経過すれば、電位は上昇していくのに電流はかえつてCDと低下し、さらに電位が上昇すればDEとふたたび上昇し、ふたたびEFと低下して、FF' とふたたび上昇する複雑な分極特性を示す。F' から電位をカソード方向へ走査すると、F' GAとなり、Aからふたたびアノード方向へ走査すれば、今度はABCとはならず、ANEとなる。pH3の硫酸ナトリウム溶液中の特性はAIであり、これからABCDEFF' の分極特性が示すアノード電流は大部分が塩素発生電流であることも明らかである。これらの複雑な白金の塩素電極反応を説明するために著者らは、ABの領域は白金電極表面がAA' の分極特性で示される非常に塩素過電圧の小さいPtO である場合に現われるものと考えている。塩素発生電位はPtO がPtO₂ になる電位を越えているので平衡論的には、塩素ガスを発生している電極の表面がPtO のままであることは考えられない。しかし、PtO→PtO₂ の酸化速度が小さいために、しばらくはABの分極曲線が過渡的に現われ、DEとなる。DEは白金電極の表面がPtO₂ となつた場合の塩素電極反応AND' の分極曲線の一部である。つぎにEFとふたたび下るのは、この電位で白金電極のPtO₂ がPtO₃ へとその酸化状態が進むため、PtO₂ ⇌ PtO₃ の酸化と還元は非常に速で可逆的である。白金電極は水溶液の中の最終酸化物であるPtO₃ となればAGF' の塩素過電圧を示す。F' にある電極はPtO₃ の表面状態をもち、電位を下げた場合は、FGAとなるが途中でPtO₃ →PtO₂ の還元電位（これはPtO₂ →PtO₃ の酸化電位と一致している）を通過する際に、PtO₃ は速にPtO₂ へと還元され、塩素過電圧は減少し、MNとごくわずかながら段階状にアノード電流が増大することが認められ、AGF' のPtO₃ の分極曲線からANDD' で示されるPtO₂ の分極曲線へと移りかわることが認められる。Aからふたたび電位を上昇させれば、PtO₂ であるからANDEとなる。ふたたび過電圧の小さいABの特性を白金電極に現わそうとする場合には、PtO₂ がPtOにまで還元される単な電位Jまで下げなければならない。このように、白金電極がその電位に応じてPtO、PtO₂、PtO₃ と移り変わり、平衡図で予想される通りの酸化層が単分子層に近いごく薄いものではあるが実際にも生成することが塩素電極反応の分極特性が電位によりいちじるしく変化することから間接的ではあるが明らかにされた。これを、白金のアノード酸化反応に直接とり組んだのでは困難であり従来成功していない。塩素電極反応に対するPtO、

PtO₂ および PtO₃ の電極触媒能にたまたま差異があつたため、これを利用して関連づけることができた。PtO の状態にくらべて、PtO₃ では数百 mV から 1 V 近くも塩素過電圧が大きいことが明らかにされ、この過電圧は減衰の時定数が 10⁻⁴ 秒であり、活性化過電圧であり、抵抗性のもではない。これは、PtO、PtO₂、PtO₃ の酸化層がごく薄く、これらの電気抵抗は非常に小さいため、活性に差異があるだけである。この点は 3.3 に示される溶融塩系の塩素電極反応においては、かなり厚い酸化層が生成し、数 V にもおよぶ大きい抵抗過電圧が現われるのと趣を異にしている。図 3 は、酸化層の生成と消滅による塩素過電圧の変化をターフェルプロットによつて示したものである。

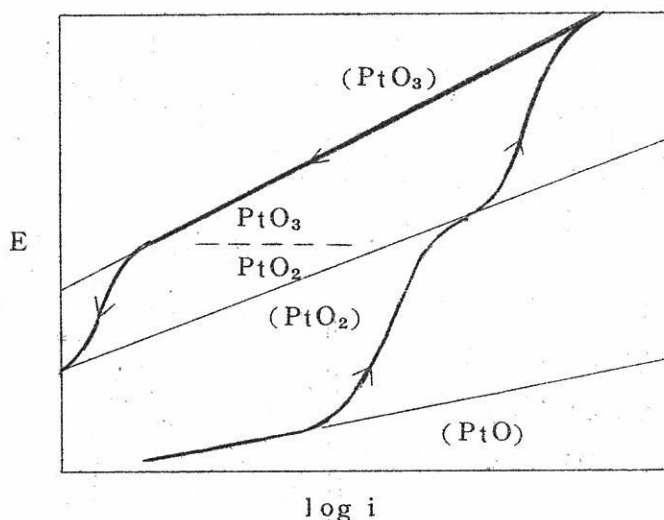


図 3 塩化ナトリウム水溶液中の白金の塩素電極反応。(白金電極表面酸化層の移りかわりによるターフェル線の移動)

3.3 塩化物溶融塩中の白金の分極特性

白金を 400°C の [LiCl (43.9wt%), KCl] 溶融塩の中で 10 mV · sec⁻¹ の電位走査法によつてアノード分極させた場合の代表的な分極特性が図 4 に示されている。図 4 . A は [O²⁻] = 3 × 10⁻⁶ イオン分率の pO²⁻ の大きい酸性の溶融塩で図 4 . B は [O²⁻] = 5 × 10⁻⁴ イオン分率の pO²⁻ の小さい塩基性の溶融塩の中の例である。白金は図 1 . B の電位 -pO²⁻ 関係図から予想されるように、Pt²⁺ となつてアノード溶解するが、これは図 4 の (1) で示されるアノード溶出電流に相当する。溶出は単純拡散支配の反応で、溶出のレートが大きくなれば、電極表面の [Pt²⁺] は次第に増大し、つい

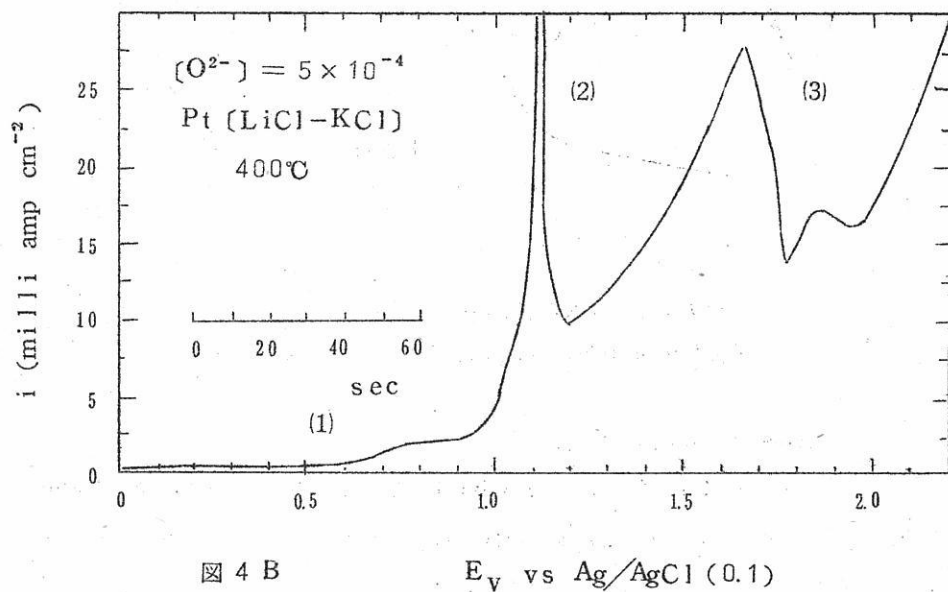
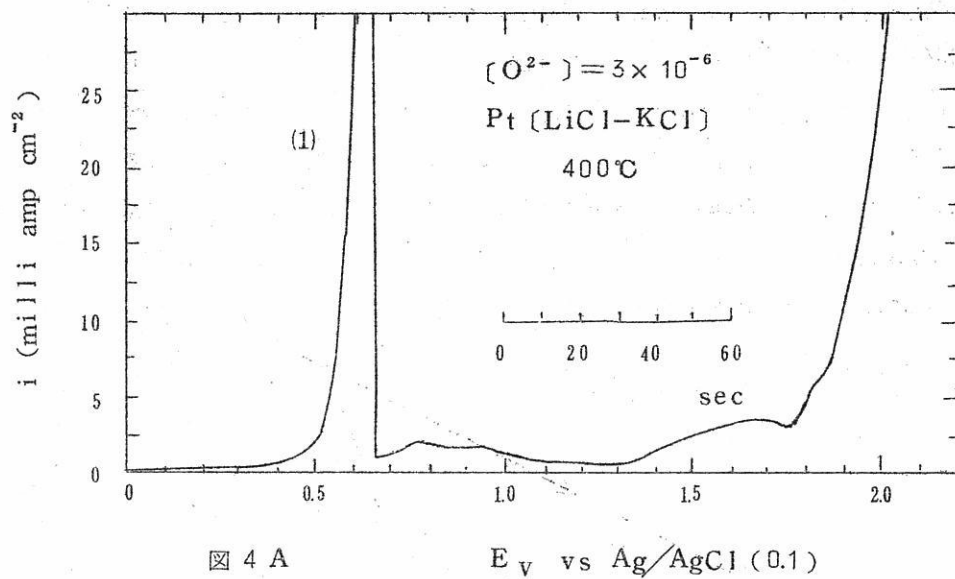


図4 塩化物溶融塩の中の白金の分極特性

に、その pO^{2-} で $[Pt^{2+}][O^{2-}] = 10^{-8}$ (イオン分率単位) の PtO の溶解度に達すれば、 PtO の被膜の生成がはじまり、溶出電流は急激に低下し不働態化する。それ以後は不働態被膜の補修のための小さいアノード電流が流れ、 1.0 V vs Ag/AgCl (0.1) の塩素発生電位では塩素の発生は認められず、約 1 V の過電圧を示して塩素が発生する。この場合の不働態化は平衡図の予定通り PtO の生成によつて起る。しかし、この PtO は、 2 V 近い塩素の発生までそのままであるか、あるいはごくわずかな電氣量を必要とするアノード酸化を行なつて、 PtO から順次に高次の酸化層を形成した上で塩素発生を行なっているものか明らかではない。とくに、図 1 A の水溶液系の平衡図では、 PtO_2 や PtO_3 の存在が認められるのに、図 1 B の熔融塩系には、これらの情報は集積されていない現状である。これを補なうために著者らは、図 4 B に示すように、熔融塩によくとける酸化バリウムを加えて塩基性を上げて、これらの様子を明らかにすることができた。図 4 B は $[O^{2-}] = 5 \times 10^{-4}$ の例であり、 pO^{2-} の減少 (O^{2-} の増加) により、(1) の Pt^{2+} の溶出電流は急激に減少し、わずかな溶出で PtO を生成して不働態化することを示している。これは電位 - pO^{2-} 図からも予想され、不働態化電位も予想通り卑に移動している。しかし、図 4 B では図 4 A にみられなかつたあたらしい (2) と (3) の再溶出と再不働態化が現われ塩素発生へとつながっている。(1) は $[O^{2-}]$ の増大 (pO^{2-} の減少) とともに減少する溶出であり、(2)、(3) はかえつて増大する反応形式の全くちがつた溶出反応である。図 5 は、(1)、(2)、(3) の溶出のピーク電流値と pO^{2-} の関係を示し、図 6 は、(1)、(2)、(3) の不働態化までの溶出電氣量と pO^{2-} の関係を示した。

これらから、(1) に対しては、平衡図から予想される $Pt^0 \rightarrow Pt^{2+} + 2e$ と $[Pt^{2+}][O^{2-}] = L_{PtO}$ によつて決定される PtO 被膜生成による不働態化、(2) に対しては、 PtO が 2 価以上の酸化物イオンとなる過渡的な再溶出と再不働態化、 $PtO + O^{2-} \rightarrow PtO_2^- + e$ 、 $2PtO_2^- \rightarrow Pt_2O_3 + O_2^-$ 、(3) に対しては、 Pt_2O_3 被膜が酸化物イオンとなる過渡的な再溶出と再不働態化、 $Pt_2O_3 + 3O^{2-} \rightarrow 2PtO_3^{2-} + 2e$ 、 $PtO_3^{2-} \rightarrow PtO_2 + O^{2-}$ と考えられる。これらの結果から、図 1 B に対し、 Pt_2O_3 や PtO_2^- 、 PtO_2 や PtO_3^{2-} さらに PtO_3 や PtO_4^{2-} などの存在を定性的に記入することができる。

つぎに、塩化物熔融塩の中での塩素電極反応を白金の表面酸化層の状態と結びつけて検討し、水溶液系で明らかにした結果との関連を求めてみよう。図 7 は、電流規制下で次第に電流を増加させた場合の分極特性で、(1) の溶出と不働態化をとおつて白金電極は不溶性電極となる。塩素発生の可逆電位の 1.0 V では PtO は安定でなく、さらに酸化のすすん

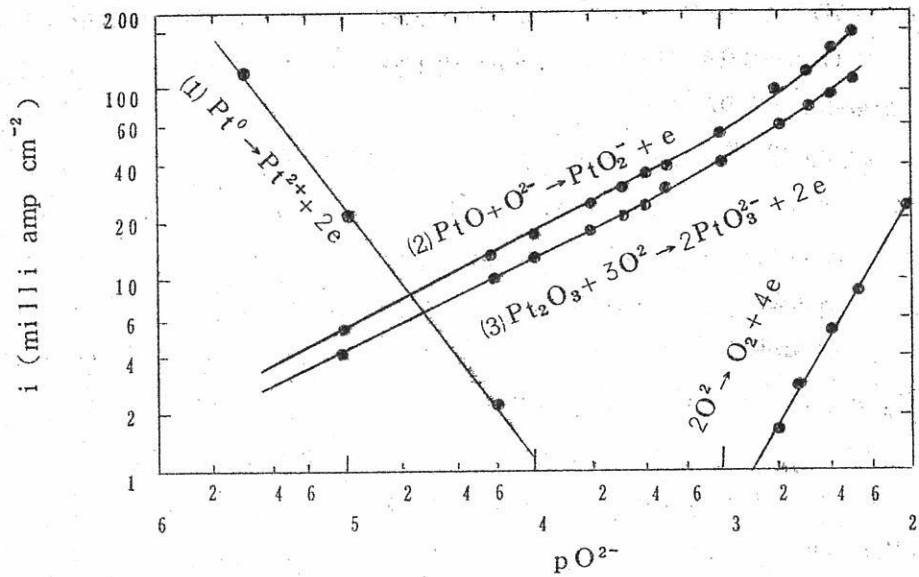


図5 塩化物溶融塩の中の白金の溶出電流（ピーク値）と pO^{2-} との関係

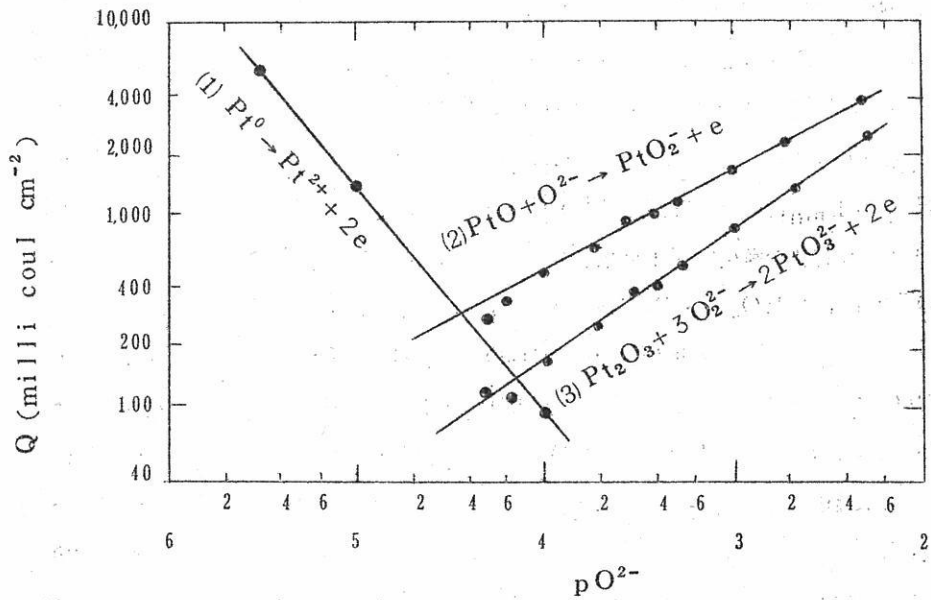


図6 塩化物溶融塩の中の白金の不動態化溶出電流量と pO^{2-} との関係

だ Pt_2O_3 , PtO_2 となりこれらの塩素過電圧は大きいので、(2)のような 4 V 以上もの電位がかかり、時間の経過とともに、この PtO_2 は PtO_3 へと酸化が進行する。 PtO_3 の過電圧は小さく 2.5 V で塩素が相当のレートで発生する(3)。しかし、さらにレートを増大させようとして、大きな過電圧を加えると PtO_3 は PtO_4 まで酸化され、ふたたび過電圧が大きくなってレートはかえって減少する(4)。このような酸化層の組成の移りかわりによる複雑な塩素電極反応の変化は温度および $[\text{O}^{2-}]$ によりさらに複雑さをまし、水溶液系の白金の塩素電極反応以上にかみ入っている。

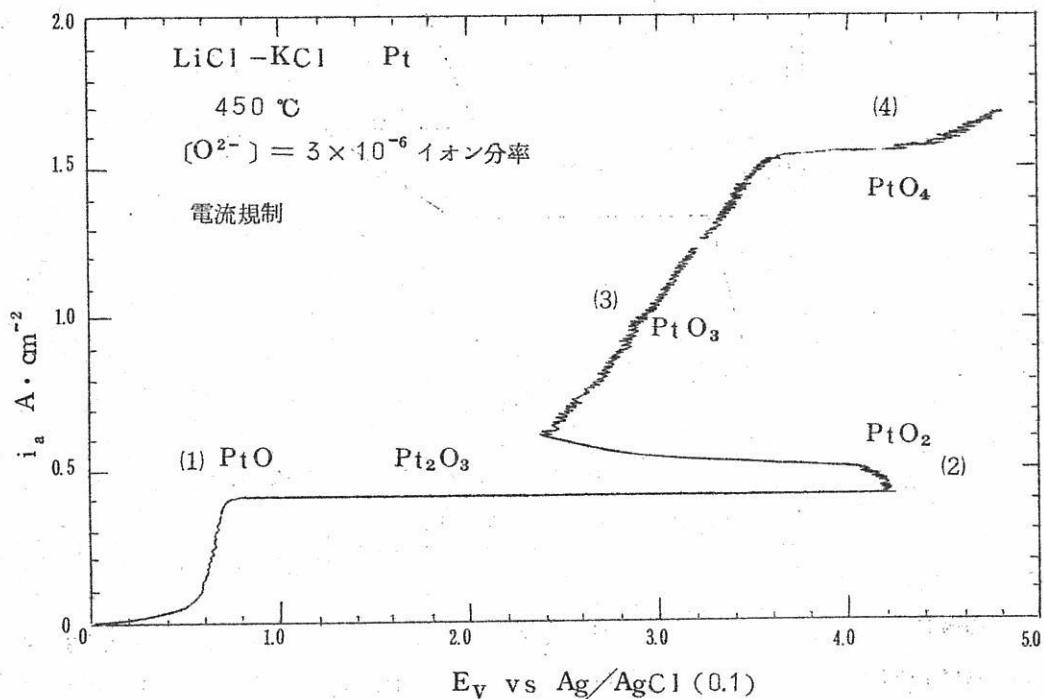


図7 塩化物溶融塩の中の白金の塩素電極反応

図8は、溶融塩系における白金電極の酸化層の種類とその生成電位およびその塩素電極反応を模式的に示したもので、電位を上昇させるにつれて、酸化層が移りかわり、それに相当するターフェル線を太線のようにたどっていく。

溶融塩系にみられるこのような大きな塩素過電圧の内容を明らかにするために、過電圧をその減衰の時定数によつて検討すれば 10^{-6} 秒よりずっと速に減衰してしまう抵抗性

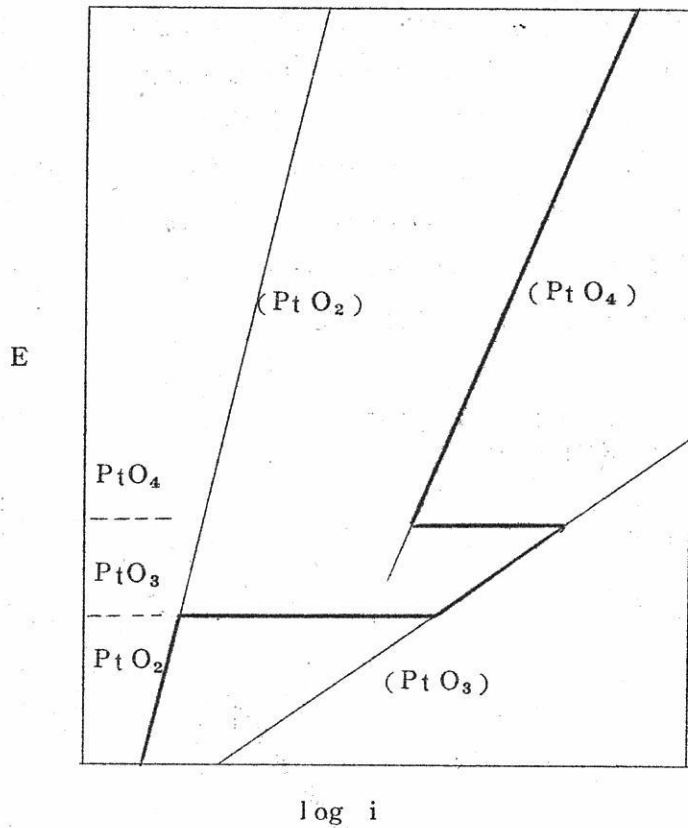


図8 塩化物溶融塩の中の白金の塩素電極反応（白金電極表面酸化層の移りかわりによるターフェル線の移動）

の過電圧が主要部をしめていることが明らかとなる。これを除いて活性化過電圧を比較すれば、過電圧の大きい PtO_2 、 PtO_4 でもやや小さい PtO_3 でもともに約 1V 以内のほとんど同じ活性化過電圧を示している。これから、溶融塩系で白金を不溶性電極として塩素電極反応を行なわせている場所は、水溶液系とちがつてかなり厚い白金の酸化層が生成し、この抵抗が無視できないばかりか、ある場合には、これが塩素過電圧の主役となるものと推定される。

4. おわりに

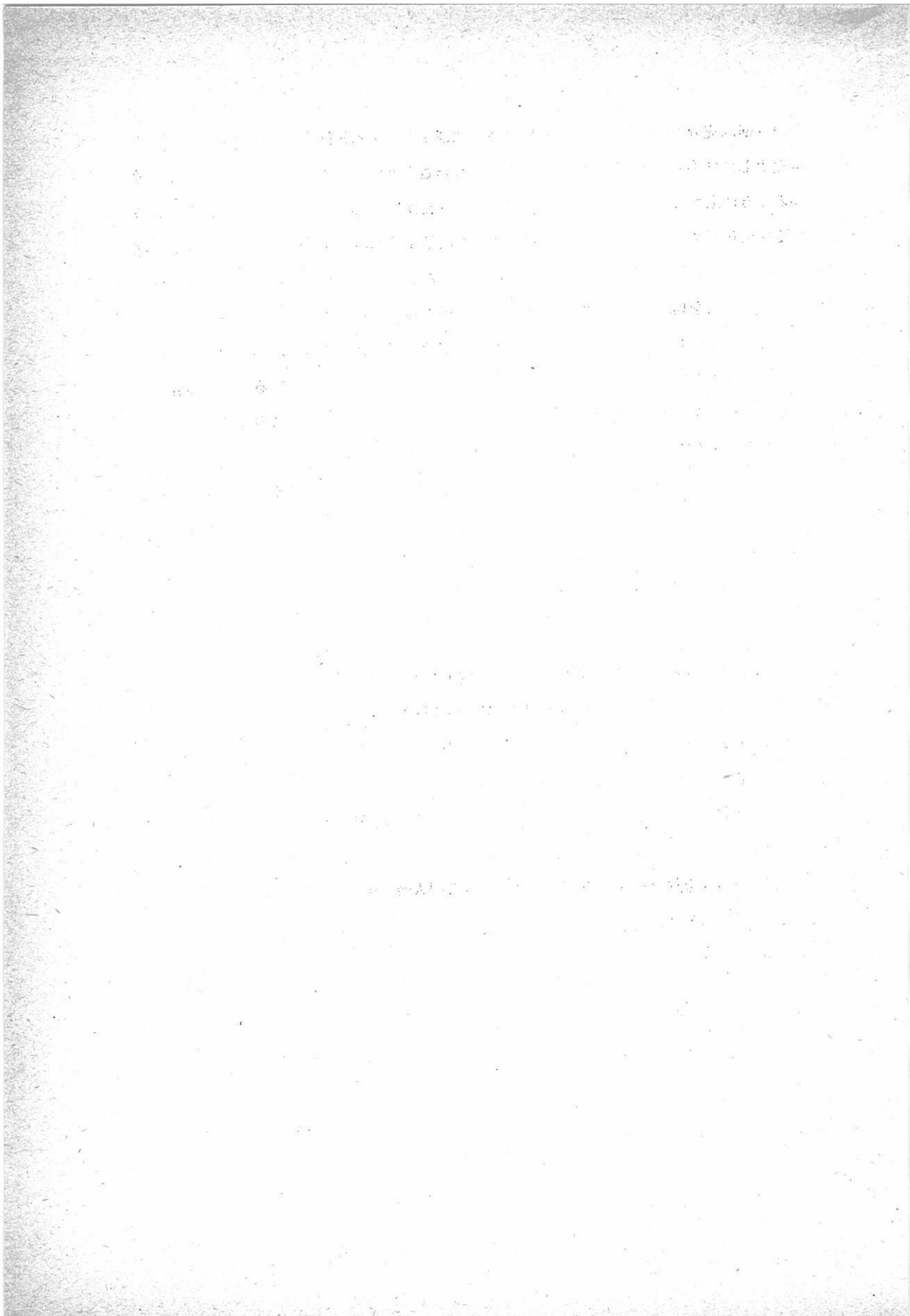
白金が不働態化して、不溶性電極となり、その表面で塩素が発生するといった電気化学の最も基本となる電極系を水溶液系と溶融塩系の両方から眺め、このような単純な系でも

その詳細は充分には解明されていないことおよび、これでは先行する技術の裏付けとなる基礎としては不満足であることが明らかにされたことと思う。ある電極系を水溶液と熔融塩のように電解質を変化させて検討することは、たがいに相補う情報を交換できるという重要な意義があり、ポーラログラフなどでは水溶液、非水溶液、熔融塩を問わず自由に行なわれているが、その他では水溶液と熔融塩はたがいに隔絶されている。著者の現在行なっている研究を具体例としてたがいの密接な関係を強調しようとしたが、限られた紙面と現在研究の結果を引用したので満足していただける解説とはならなかつた。ここで述べたような単純な系でもその内容は予想のほか複雑で解明の手を待っていることが理解され、今後の発展が期待される電極反応論および電極反応論における熔融塩系の役割りについて幾分でも興味を感じていただければ望外のよろこびである。

(昭和41年5月13日受理)

文 献

- 1) C.A.Hampel, The Encyclopedia of Electrochemistry
P.639 (1964) Reinhold Pub. (NY)
- 2) 高橋正雄, 勝山吉久, 熔融塩 7, 680 (1964)
- 3) 高橋正雄, 勝山吉久, 神崎 愷, 熔融塩, 8 571 (1965)
- 4) 高橋正雄, 神崎 愷, 電気化学協会第33回大会 (早稲田大学, 東京, 1966年
4月5日) にて発表
- 5) 高橋正雄, 弘松隆紀, 電気化学協会第32回大会 (国立教育会館, 東京, 1965年
4月13日) にて発表
- 6) 高橋正雄, 未発表



文 献 紹 介

陽極効果に関する研究 263

(京大工) 渡辺信淳 金谷泰宏

$MgCl_2 - NaCl - BaCl_2$ 系融液の粘度 279

(関西大工) 山 手 有



酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高純度 ●

1. 医薬用

2. 工業用

用 用 用
業 業 業
縁 縁 縁
の の の
そ そ そ

協和化学工業株式会社

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

配電盤/各種自動制御機器

叩

良心的な技術者を誇る!!
 豊富な経験

株式
会社

中央製作所

型録贈呈
誌名記入

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

陽極効果に関する研究

京都大学工学部 渡辺信淳，金谷泰宏

1. “水晶石およびアルミナの水晶石溶液の電解の研究”

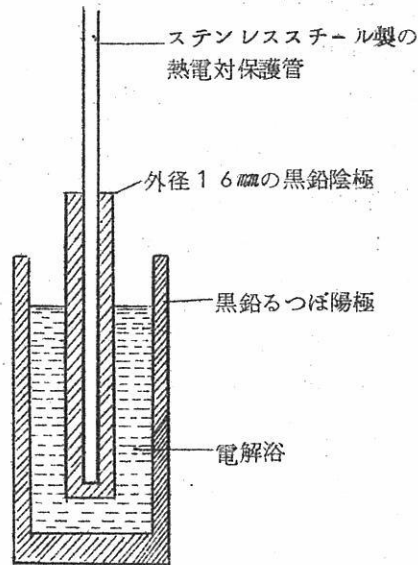
P. Mergault, Compt. rend., 240 765~767 (1955)

要旨：溶融水晶石の電解における「陽極効果」は陽極黒鉛に強く吸着した絶縁層に基くものであり、その層はその系に Al_2O_3 を添加した場合でも安定である。このことから Al_2O_3 電解における陽極の主な役割は O^{2-} イオンの放電以外は考えられない。

溶融水晶石- Al_2O_3 系に関して今まで行われた分解電圧の測定値はいろいろの値が報告されており、実験条件が測定値に大きい影響を及ぼすことを示している。この実験条件の影響に関する研究はすでに行われている。(例えば〔1〕〔2〕参照)

測定は 1020°C で行った。黒鉛るつぼは陽極として用い、内径 40mm 、高さ 90mm で、水晶石 160gr またはそれに $\frac{1}{4}\text{gr}$ 当量の Al_2O_3 を加えたものを電解浴として用いる。(図参照)

陰極は矢張り円柱状で外径 16mm の黒鉛棒である；その中央に孔をあけその中にステンレス・スチールの保護管とPt-PtRh熱電対が入っており、温度調節器によって浴温は $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲に保つ。陰極はるつぼの中央に入れ、その下面はるつぼの底から 12mm の距離にある。それから陰極電流密度



実験装置図

0.25A/cm² (すなわち陽極電流密度約 0.08 A/cm²) から始めて電流を減少させながら電流・電位曲線を描く。

電流・電位曲線を描く度に、るつぼ陽極と陰極を新しいものに取換えた。実際使用済みのるつぼを用いると結果の再現性が悪い。例えば同じるつぼを使用し、毎回陰極と浴を取換えて夫々の浴を同じ組成に保っても次のようなデータが順次得られる：第1回 1.08V, 第2回 (陰極と浴は新しく、るつぼは同じ) 1.12V, 第3回 1.35V, 第4回 1.41V。この事実は毎回出来る限り入念にけずり且つみがいても陽極面の変化の影響を取除くことは出来ないことを示している。

黒鉛陽極を使用して氷晶石を電解すると所謂陽極効果の現象が起り [1][3], 電解槽の端子電圧が急激に増加し電流は急減する。その時るつぼと浴との間に絶縁層が存在することによる小さな火花がるつぼ陽極と浴の間に見られる [1]。電解の陽極生成物が黒鉛に強く吸着される。我々は変化していない黒鉛表面と陽極効果によって変化した黒鉛表面のX線図によってこの層の存在を証明した。M. Ravaille は彼の装置によってX線図を作ることを引受けてくれた [4]。その方法は Brindley の装置 [5] を使用するものである。試料の表面に入射束をあてると (入射束と面との角度は 10° または 12°), 格子間距離が 2.73 Å および 2.32 Å に対応した 2 本の線が表われ陽極効果によって変化した黒鉛の存在が証明される。この線は変化しない黒鉛表面には表われず既知物質のものとは同定し得ず電解中に陽極で生成したものと考えられる。

陽極効果の発生時の黒鉛による吸着層は他の方法でも証明することが出来る。陽極効果の発生したるつぼを冷却しその浴を取出し再び新しい浴、例えば氷晶石-Al₂O₃系を入れる：少くとも電解の始めにはやはり陽極効果が観察されようし、またたとえ電解する前でもこの新しい浴を変化を受けたるつぼと例えば半時間接触させておけば陽極効果が観察されよう。もし氷晶石-Al₂O₃系中の主な陽極反応がフッ素アニオンの放電であり、それによって生成した物質が浴と反応して酸素を遊離すると考えるならば、問題の絶縁層は O⁻ イオンを含む電解浴中では存在し得ないだろう。従って氷晶石-アルミナ系中の主な陽極反応は O⁻ イオンの放電と考えるべきである。

文 献

- [1] A. Vajna, Bull. Soc. franç. élect., 7 série, 2, 1952, No. 14, P. 85~91

- [2] Bull. Soc. franç. électr., 6^é série, 7, 1947 No. 74.
P. 531~544
- [3] E. Bonnier et J. L. Andrieux, Comptes rendus, 231, 1950
P. 1230
- [4] M. Ravaille, Comptes rendus des Réunions d'études du
groupe français des argiles, 5, 1953, P. 36~41
- [5] G. W. Bindley, X-Ray identification and crystal
structure of clay minerals, 61, No. 3, 6, London, 1951

2. "溶融氷晶石および氷晶石-フッ化カルシウム系電解の陽極効果"

P. Mergault, A. Ahmadi, Compt. rend., 250 849~51 (1960)

要旨：先ず第一に物理的諸因子（端子電圧，浴組成 etc）が陽極効果の発生に及ぼす影響を研究した。次いで陽極効果を起した黒鉛に吸着した安定且つ絶縁性の層を構成する化合物の粉末法 X 線写真を取り，格子間距離を求めた。

前報 [1, 2, 3] において，我々の 1 人は溶融氷晶石を電解した場合陽極効果を起した陽極黒鉛に吸着された非常に安定な絶縁層の存在を示した。我々はそれを得るための最適条件を決定する目的で，再び陽極効果をより系統的に研究した：吸着層の生成は Debye-Scherrer 法による X 線写真により研究した。

(1) 陽極効果を起す条件 実験条件はすでに述べたところと同一である [1]：浴に入った黒鉛のつぼを陽極として使用し，陰極はるつぼの中央に垂直に入れた円柱状の黒鉛棒である。

電解槽の端子電圧および陽極効果の継続時間の影響 電圧は陽極効果を起した黒鉛の均一性にも厚さにも影響しないようである。これに対して陽極効果を長時間継続させると，その層はそれだけ厚くなり，光沢がまし，均一性も増す：この事実は継続時間が 1 時間までは成立する。2 時間になると，陽極の活性部分にそれらの化合物が生成し電極表面は浮彫りの様相を生ずる。つまり約 1 時間陽極効果を継続させると，均一で最も厚い吸着層が

生成する。

浴組成の影響 平均して吸着層は底部の方が側壁よりも均一である：かつその側壁では浴の表面に近い所程吸着層は不均一になる。同一の実験条件で行った2つのつぼを比較すると、氷晶石・フッ化カルシウム系を用いたるつぼの側壁の吸着層は、氷晶石浴を用いたものよりも均一であることが分る：るつぼの底の吸着層については逆に成って、氷晶石浴の方がより均一になる。最適組成は 10gCaF_2 に対して 180g 氷晶石のものと考えられる。

温度の影響 黒鉛の吸着層は浴温が低い程均一である。従ってできるだけ融点に近いところで操作するのがよい。

電解条件の影響 我々が試みた電解電流 ($5\sim 15\text{A}$) のうちで層の均一性のためには 10A が最適である。しかもただちに 10A を浴に通じないで、まず $4\sim 5\text{A}$ を $5\sim 10$ 分間通じてやると陽極効果が更に早く起る。一例として 1020°C で我々の行った2つの実験を示す。

実験1： 10A 、 4V では陽極効果は 24 分後に起り、その時系は 7.5A 、 24V を示す。陽極効果発生後 1 時間では 6.3A 、 39V となる。

実験2： 4A 、 1.75V に 10 分間保ち、これから 10A 、 2.35V とする。電解開始後 22 分で陽極効果が起り、 7.4A 、 30V となり、次いで陽極効果発生後 1 時間では 6.6A 、 38V となる。

実験2の結果は、陰極析出アルミニウムがより強固に陰極に固着して、金属霧として浴中に分散するのを抑制することによるのであろう。陰極電流密度の陽極効果への影響はこの同じ理由から説明される。直径 1.25mm の陰極に対しては 10A の電流を通じ、陰極電流密度 0.63A/cm^2 (これは陽極電流密度 0.1A/cm^2 に対応している) に保ったとき最適の結果を得る。我々がいつも電解電流を切る前に浴から陰極を取出すのは金属霧としての浴中への分散をさけるためである。

冷却条件の影響 前述のように浴から陰極を取出した直後に炉からるつぼをすばやく取出し空気中で冷却させるとより良い結果が得られる。我々はるつぼを Ar 雰囲気中で冷却させることを試みたが、これは黒鉛の吸着層の厚さ及び均一性に何らの影響も与えないように思われた。

(2) 陽極効果を起した黒鉛の絶縁性吸着層の研究 — 外観及び安定性 ぼろぎれ又は

木くずでみがいた吸着層は非常に光沢がある：その上を指でこすっても、普通の黒鉛とは違って黒くならない。この吸着層は氷晶石アルミナ系中でも安定であるが〔1〕、P 23参照）、1000°Cの空気中では黒鉛上に白い層が表われ、これは15分加熱した後ではまだ黒鉛上にあるが、1時間加熱すると完全にとれてしまう。

X線による研究 陽極効果を起こした黒鉛の表面をかみそりの刃でけずると粒子が得られる。これをめのうの乳鉢で粉碎し、De byescherrerによる粉末法X線写真をとる。このX線写真を黒鉛のみのX線写真と比較すると、Å単位で表わしたd (d : Braggの式から出る格子間距離) を与える数本の線が余分に得られる：これらの線の強度を次のような符号で示すことにする：m, (中位の) ; f (弱い) ; F (非常に弱い) ; ttF (最も弱い)

| | | | |
|---------|----------|---------|----------------|
| 1 | 3.14 ttF | 5 | 1.18 ttF |
| 2 | 2.31m | 6 | 0.880F (巾の広い線) |
| 3 | 1.93F | 7 | 0.850F (") |
| 4 | 1.64m | | |

2と4の線はフッ化ナトリウムの最強線であり、1と3の線はフッ化カルシウムの最強線である；他の線は既知物質と同定することは出来ない〔4〕。

陽極効果を起こした黒鉛を1000°Cで空気中に1時間おいた場合得られる白い粉末は、上記の全ての線の他に多くの線がみられる。

1と3の線は強まり、フッ化ナトリウムの全ての線が得られる。

更にフッ化カルシウムの全ての線が得られ、最後に2つのナトリウムのアルミン酸塩： $\text{AlO}_2\text{Na}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O})$ に対応)と $\text{Al}_{11}\text{O}_{17}\text{Na}(11\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}_1)$ に対応)の線〔4〕が得られる。

文 献

- [1] P. Mergault, Comptes rendus, 240, 1955, P765
- [2] P. Mergault, Thèse de Doctorat, Paris, 1955
- [3] P. Mergault, Bul. Soc. franç. Électr., 7serie, 6, No. 70, octobre 1956
- [4] Index to the X-Ray powder data file, American Society for Testing Materials, 1957

3. “1020°Cでの熔融水晶石の電解において陽極効果を起させるのに必要な時間に及ぼす種々の物理的因子の影響”

P. Mergault, A. Ahmadi, Compt. rend. 254 483 (1962)

要旨：我々は本報で次のような定量的研究について報告する：1°電解電流の影響；2°低電流密度による予備電解の影響；3°陰極電流密度及び陽極電流密度が、陽極効果を起させるのに必要な時間（従ってまた必要な電気量）に及ぼす影響

実験条件はすでに述べられている〔1, 2, 3〕。

(1) 電解電流が、陽極効果を起すために必要な時間 t に及ぼす影響 各実験

においては、陰極電流密度（陽極電流密度の約5倍）は陽極効果発生の瞬間まで一定に保った。

図1は $\text{Log}_{10} t$ が $\text{Log}_{10} I$ の一次関数であることを示している。2%の精度で $\text{Log}_{10} t + 2.1 \text{Log}_{10} I = 3.3$ である。 $Q = It$ (Q は $A \cdot \text{min}$ で表わされる) とおくと $\text{Log}_{10} Q + 1.1 \text{Log}_{10} I = 3.3$ となる。この式は勿論我々の実験条件においてのみ、成立つものである。この曲

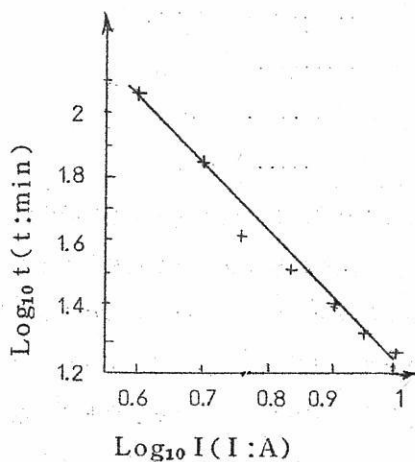


図 1

線は4A以下の電流に対しても氷晶石-アルミナ系の場と同様に〔4〕, 限界電流密度を与えると考えることができる。すでに4Aの電流に対して陽極効果が生ずるためには116 min 待たねばならない。さらにこの電流では陽極効果は他の実験における場合と同様に明瞭には表われない：I = 10 Aでは10分後に突然電流は10 Aから6.7 Aになり、電圧は5 Vから30 Vになる。；I = 4 Aでは、116分後に電流はゆっくりと（数秒）4 Aから1.7 Aになり、電圧は2.5 Vから1.45 Vになる。次いで暫く後に時々電圧と電流はふらつきながら電圧の平均値は少しづつ下り、一方電流の平均値は上昇する。（陽極効果の発生後1時間では、I = 3.8 Aで、槽の端子電圧は3.7 Vとなる）このように陽極効果の特性は電流が小さくなるにつれてますます不明瞭になることが分る。

(2) すでに定性的に示した第2の因子の影響〔3〕 電流を10 Aにする前により弱い電流(2~8 A)で、時間を色々(2~10 min)変えて予備電解を行う。図2~6の各曲線は、与えられた予備電解時間に対して、陽極効果発生のために必要な全時間を予備電解電流 I の関数として示したものである。測定精度から云えば厳密ではないが、当然期待されるように曲線の傾斜は予備電解時間の減少につれてますます小さくなっている。

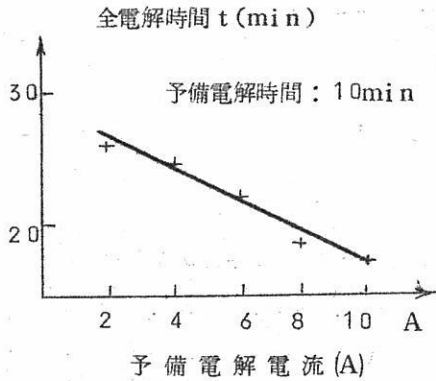


図 2

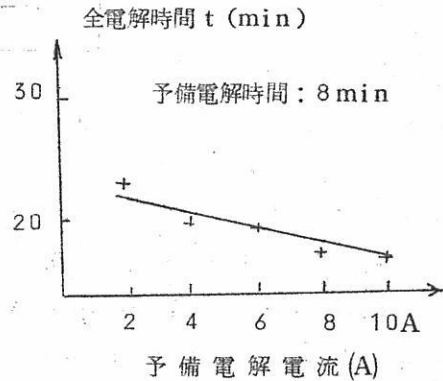


図 3

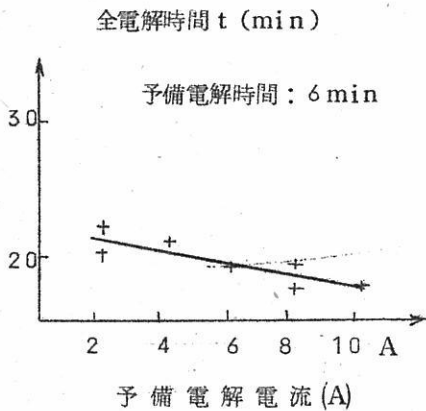


図 4

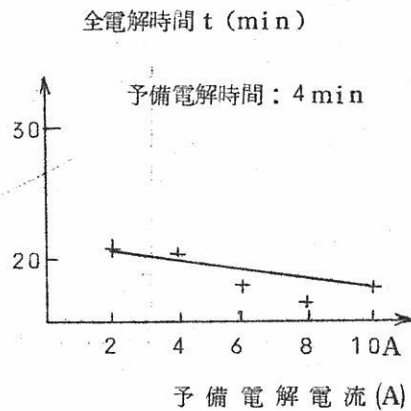


図 5

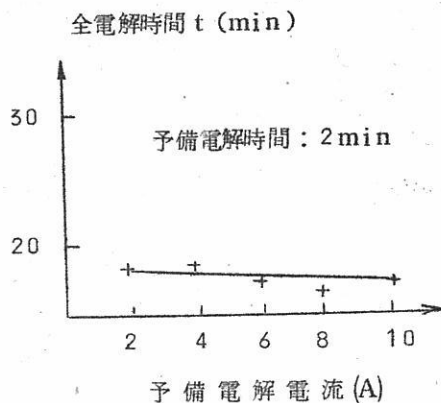


図 5

予備電解電流 I の関数としての陽極効果を起すのに必要な全電気量を与える曲線群（ここには描かれていない）は全て $I = 8 \text{ A}$ で、極小を示しており、必要な電気量は、この場合、他の大部分の場合の約 180 Amin と違って $160 \pm 5 \text{ Amin}$ である。従ってこの予備電解の因子は、陽極効果によって黒鉛上に生成した絶縁層の性質にある影響をもつと思われるけれども、この効果の発生に必要な全時間には余り影響を与えない。

(3) 陽極効果発生に必要な時間に及ぼす陰極電流密度の影響 この実験は正常系（即ち、陽極効果発生以前）において電流を 6 A 一定に保ち、陽極電流密度は 0.055 ± 0.002

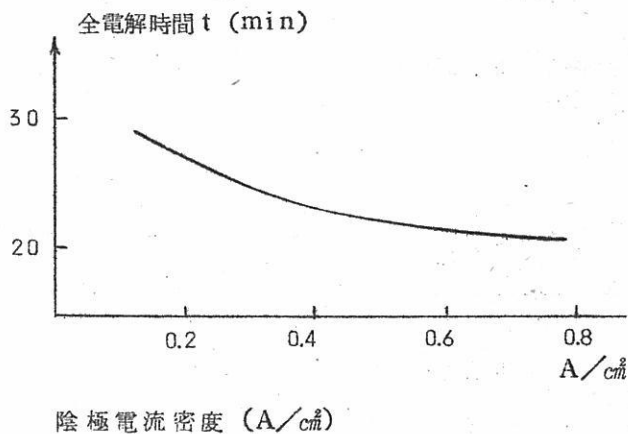


図 7

A/cm^2 に保って行った。陰極電流密度の関数としての陽極効果を発生させるに必要な全時間を表わしている図7は、1つの重要な因子が問題であることを示している。これは溶融浴中への金属霧の分散の影響という既述の仮説〔3〕を立証するものとしてすでに定性的に確かめられているところであって、また陰極は陽極効果が起っている時すでに金属で覆われているという事実によって更に立証されている。

溶融Alの一滴がるつぼの底に落ちるとAlがそれと接触しているところで絶縁層が破壊されることが認められる。従ってもし酸素がこの絶縁層を攻撃するならば〔3〕、金属Alもまたこの層を破壊するといえよう。

(4) 陽極効果を起すために必要な時間 t に及ぼす陽極電流密度の影響 — 電解電流は常に6 A、陰極電流密度は $0.28 \pm 0.02 A/cm^2$ に保たれている。陽極電流密度の関数としての時間 t を表わす図8は陽極電流密度の関数としての陽極効果を起させるのに必要な全電氣量をプロットして得られた曲線（曲線は描かれていない）と同じ挙動を示す。

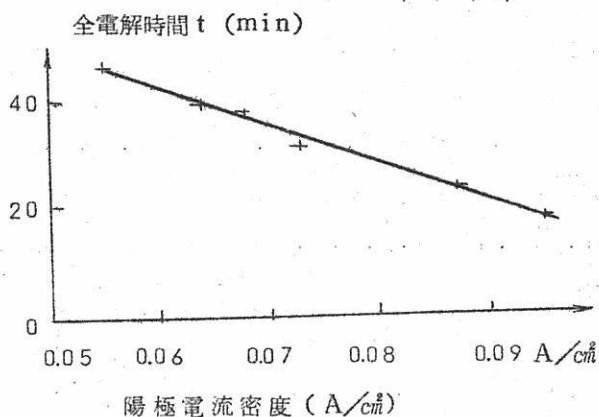


図 8

文 献

- [1] P. Mergault, *Comptes rendus*, 240, 1955, P765
- [2] P. Mergault, *Thèse de Doctrat*, Paris, 1955
- [3] P. Megault et A. Ahmadi, *Comptes rendus*, 250, 1960, P849
- [4] A. I. Belyaev, *Uspekhi Khimii U.R.S.S.*, 25, 1965, P1288

4. “1025℃の溶融氷晶石中の酸化物および炭酸塩溶液中で陽極効果を起させるのに必要な時間と電気量の決定” P. Mergault, R. Jacoud: Compt. rend. 256 (No. 11) 2379~2381 (1963)

要旨：10 Aの電解電流に対する アルミナ，ベリリア，マグネシアおよび石灰の氷晶石溶液の $t.n.e.a.$ (陽極効果を起させるに必要な時間) と $q.n.e.a.$ (陽極効果を起させるに必要な電気量) を，濃度の関数として決定した。浴中の酸素濃度の関数としての $q.n.e.a.$ を与える直線から電解の電流効率を決定することが出来る。カルシウムおよびバリウムの炭酸塩の氷晶石溶液の研究によれば，この溶液は夫々 CaO および BaO 酸化物の溶液として振舞うことが分る。

「陽極効果を起させるに必要な時間」 ($t.n.e.a.$) および「陽極効果を起させるに必要な電気量」 ($q.n.e.a.$) の概念は以前に定義した [1, 2, 3]。実験条件はすでに述べられたものと同じであるが，研究する氷晶石溶液中の電解電流密度が「P. Fontaine社製」の直流安定電源装置 (0~30V, 0~15A) によって一定に保たれている点が異なる。この装置を使用すると $t.n.e.a.$ および $q.n.e.a.$ を一層厳密に決定することが出来る。そこで電解電流 10 A, 温度 1025℃に対して，種々の酸化物の氷晶石溶液の $t.n.e.a.$ と $q.n.e.a.$ を種々の濃度に対して測定した。溶液は 160 grの氷晶石から調製した。

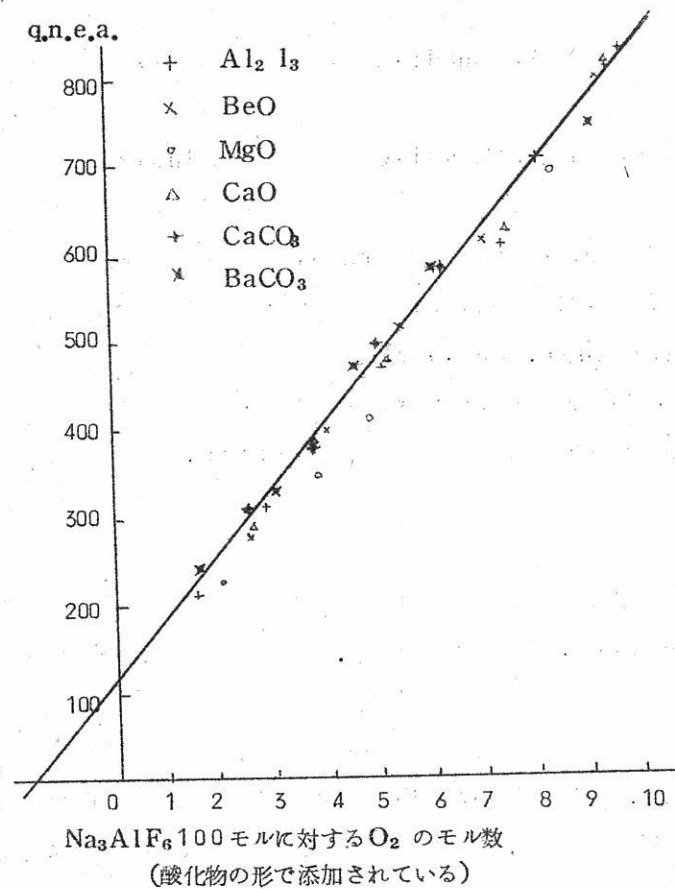
溶融氷晶石 (グリーンランドの天然氷晶石を使用している) に対しては， $t.n.e.a.$ は 12 min であり，これは $q.n.e.a.$ の 120 A-min ($1 A \cdot \text{min} = 60 \text{ coul.}$) に相当する。我々はまずアルミナの氷晶石溶液について研究した：横軸に浴中の酸素のモル濃度をとり，縦軸に $t.n.e.a.$ または $q.n.e.a.$ をとると，氷晶石 100モルに対し酸素の初濃度 0~10モルの変化に対して，氷晶石の $t.n.e.a.$ および $q.n.e.a.$ に相当する点で縦軸を切る直線を得る。この直線はすでに得られたもの [3] と少し異なっているが，それは実験条件が少し異っているからである。

得られた直線から電解の電流効率を決定することが出来る。：(100モルの氷晶石液に対して) 10モルの酸素 (これは浴中の酸素 0.0762モルに対応している) を分離するためには図の上からは 712 A-min を通じねばならないが 一方理論的には 490 A-min でよい。従って電流効率はここでは約 0.69 にすぎず，これは普通の工業槽で得られる効

率 0.85~0.90 より極めて低い〔4〕。この低い効率は、浴中の金属霧の拡散についてすでに立てた仮説〔1, 2, 3〕を支持しており我々の実験条件ではこの拡散は非常に重要であることを示している。また与えられた実験条件に対して電流効率の決定を可能にする t.n.e.a. と q.n.e.a. の研究は興味あるものである。得られた直線から研究した濃度範囲においては効率は濃度に無関係であるといえることができる。

得られた直線を t.n.e.a. および q.n.e.a. ゼロにまで外挿すると、100モルの氷晶石に対して -1.6モルの酸素濃度を得る。我々の使用している氷晶石は実際には氷晶石 100モルに対して全体として 2.7~2.8モルの酸素濃度に相当する不純物を含んでいる。もし立てた仮説が正しいとすれば、浴の濃度が 100モルの氷晶石に対して 1.1~1.2モルの酸素に達すると陽極効果が生じると云うことができる。

次いで我々はベリリア、マグネシアおよび石灰の氷晶石溶液を研究した。もし酸化物の



全酸素がその後の電解に費されると考えるならば得られた直線をアルミナの場合と同じように図示することができる：得られた直線は実験誤差内でアルミナに対して得られたものと一致する。このことは氷点法〔5〕または分解電圧法〔6〕によってこの溶液について得られたデータと一致するものである。

カルシウムの炭酸塩の氷晶石溶液の研究によれば、炭素塩中に含まれる酸化物に相当した酸素濃度に対してプロットすればアルミナの場合と同じ直線上に並ぶことが示される。

炭酸塩(BaCO_3)中に含まれる酸化物 BaO に相当した酸素濃度に対してプロットすれば、同様に炭酸バリウムも同じ直線になる。この結果はアルカリ土類の炭酸塩の分解電圧について行われた研究〔6〕と一致し、この炭酸塩は氷晶石中に溶解する前に分解していることも示しており、従って酸化物溶液であることについてはもはや問題はないと考えられる。

文 献

- [1] P.Mergault et A.Ahmadi, Comptes rendus, 250, 1960, P.849
- [2] P.Mergault et A.Ahmadi, Comptes rendus, 254, 1962, P.483
- [3] A.Ahmadi, Thèse de Doctorat, Paris, 1962,
- [4] A.I.Belyaev, Métallurgie des métaux légers (Metallurgizdat, 5éd., Moscou, 1962)
- [5] M.Rolin, Thèse de Doctorat, Paris, 1951
- [6] P.Mergaue, Thèse de Doctorat, paris, 1955

5. “1025℃の溶融氷晶石—酸化物系中で陽極効果を起させるに必要な電気量の決定”
P.Mergault, R.Jacoud, Compt. rend., 260, 529~32(1965)

要旨：前報〔1~4〕において定義した「陽極効果を起させるに必要な電気量」を氷晶石と B_2O_3 , SiO_2 , ThO_2 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 溶融系について、電解電流 10 A で浴中の種々の酸素濃度に対して求め

た。

「陽極効果を起こさせるに必要な時間」を t_n ，「陽極効果を起こさせるに必要な電気量」(アンペア-分で表わされている。1 A-min = 60 coul) を Q_n と呼ぶことは前に定義した [1, 2, 3]。装置，操作方法および実験条件は前報 [4] と同じである。この測定を行うことにより溶解した酸化物の酸素は全てその後の電解に費されると仮定して計算し，浴中の酸素の初濃度の関数として Q_n (または t_n) を与える曲線を描く：得られた直線は多くの場合最小自乗法によって処理した。図 1，図 2 を見ると，種々の曲線と縦軸との交点は厳密には一致していないことが分る：この相違は，種々の原因，例えば使用した水晶石(グリーンランド産の天然氷晶石)の不均一性，るつぼ中で電極を中央におくこ

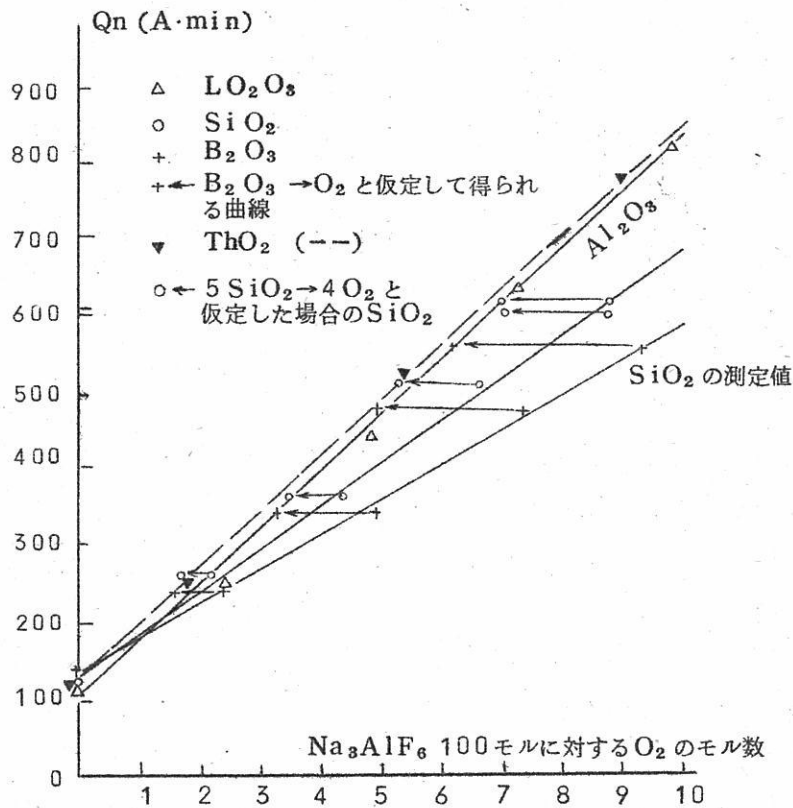


図 1

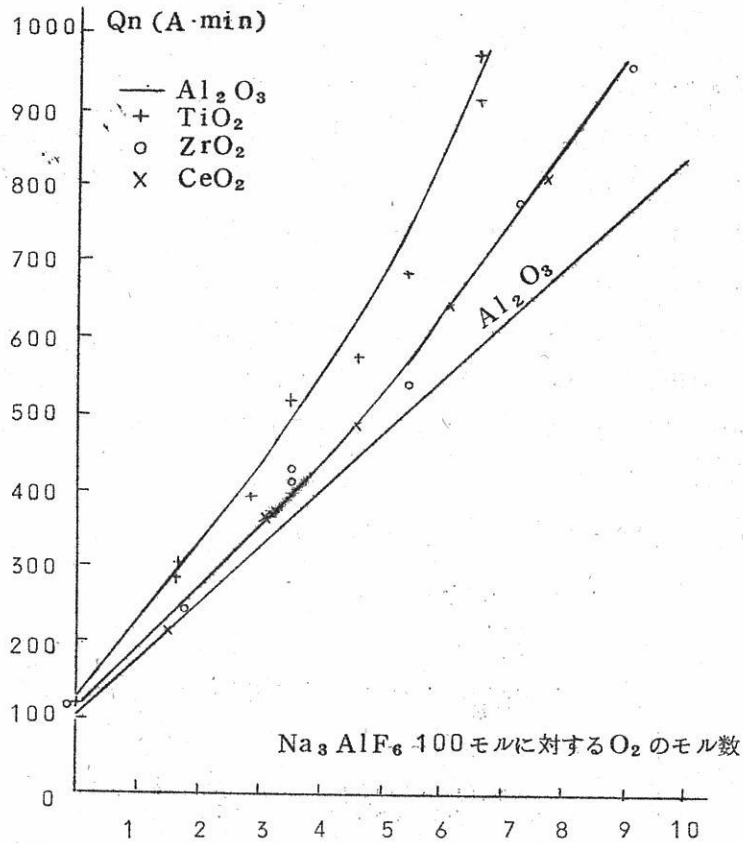


図 2

との難しさなどの誤差に基くものである。

我々の研究した種々の酸化物の氷晶石溶液はいくつかのグループに分類される。グループ1, 2の溶液に関する結果を図1に, グループ3の溶液に関する結果を図2に示した。

(1) ランタンまたはトリウム酸化物の氷晶石溶液は, アルミナ溶液と同じ結果を与える: 特に, 電流効率が同じである。

(2) 無水硼酸B₂O₃またはシリカの氷晶石溶液は, 電流効率が夫々1.07および0.86に相当する2つの直線(図1)を与える。硼酸はB₂O₃の形で氷晶石中に溶解し, これを考慮して得られた点はB₂O₃で得られた結果を表わす直線上に並ぶ。B₂O₃の氷点法デー

タによれば、この酸化物は氷晶石中でイオン化しており、 B_2O_3 の氷晶石溶液を電解すれば硼素を生成する〔5〕：従って Q_n （または tn ）の決定の見地から B_2O_3 溶液の異常な挙動を説明することはできない。一方シリカの氷点法データからは SiO_2 のイオン化を認めることはできず〔5〕、 SiO_2 の氷晶石溶液の分解電圧はアルミナ溶液のそれと同じである：この場合シリカ溶液を電解すれば陰極にアルミニウム〔6〕、陽極に黒鉛のフッ化物が生成する。 SiO_2 は陽極の減極剤として作用し、たとえばフルオロシリケートイオンおよび炭酸ガス—一酸化炭素混合物となる。それから SiO_2 の減極作用は停止するか、または陽極近傍の SiO_2 の濃度がある一定値以下に下って陽極効果を抑制するには不十分となる。無水硼酸の異常な挙動を説明するために同様なプロセスを考えることもできる。実際 B_2O_3 と SiO_2 の曲線をアルミナのそれに一致させることは可能である： B_2O_3 の解離は $\frac{3}{2} O_2$ の代りに O_2 を、 SiO_2 の解離は O_2 の代りに $\frac{4}{5} O_2$ を生ずると考えることによりこの結果に到達する。（図1）

(3) 溶融氷晶石中のセリウム、チタン（ルチル）またはジルコニウムの酸化物溶液は直線ではなく曲線を与える。チタンの酸化物の溶液はアルミナ溶液のそれより低い分解電圧を示し、溶液中に再び移ることのできる中間還元状態の化合物を生じ〔6〕、これが低い電流効率を説明すると同時に分散が重要であることも説明する。

CeO_2 の溶液に対しても同様な説明を考えることができる。一方シリコニアについては、氷点法データによればイオン化しており、その溶液の分解電圧はアルミナ溶液と同じ値を示す：その場合 ZrO_2 または Zr^{++} の陽極の減極作用を考えることができる。

(4) Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Nb_2O_5 および V_2O_5 の氷晶石溶液は再現性ある結果を与えない：従ってその結果は示さなかった。 Cr_2O_3 についてその測定を行うことができないのは、この酸化物の溶融氷晶石中への溶解度が小さくて困難であるためである。 Fe_2O_3 では、電解と黒鉛によるこの酸化物の化学還元との間に競争反応が起る〔6〕。最後に Nb_2O_5 と V_2O_5 については、チタン酸化物に対する場合と同じ説明が与えられようがここでは分散が結果に非常に大きい影響を与えている。

Q_n （または tn ）の決定による氷晶石—酸化物系の電気化学的挙動の研究方法はここでは重大な制限があることに注意すべきである。なぜならとにかく我々の定めた実験条件に対して少くとも4つの酸化物については再現性のある結果を与えないからである。

文 献

- [1] P.Mergault et A.Ahmadi, Comptes rendus, 250, 1960,
P. 849
- [2] P.Mergault et A.Ahmadi, Comptes rendus, 254, 1962,
P. 483
- [3] A.Ahmadi, Thèse de Doctorat, Paris, 1962,
- [4] P.Mergault et R.Jacoud, Comptes rendus, 256, 1963,
P. 2379
- [5] M.Rolin, Thèse de Doctorat, Pares, 1951
- [6] P.Mergault, Thèse de Doctorat, Pares, 1955
- [7] P.Mergault, Comptes rendus, 237, 1953, P. 485

MgCl₂-NaCl-BaCl₂ 系融液の粘度

N.V.Bondarenko, Ha.L.Strerich

全ソ連邦アルミニウム-マグネシウム研究所

Zhur.Prikl.Khim., 38 [6] 1273~1279

(1965)

MgCl₂-NaCl-BaCl₂系融液の物理化学的性質は、この系の融液がマグネシウムの電解製造や電解精錬の際の電解浴としても、また軽金属溶融の融剤としても利用することができるとうわけで、実用的な興味がある。

MgCl₂-NaCl-BaCl₂系の状態図およびこの系の、それ以外の二、三の物理化学的性質については、すでに以前、著者らによって研究が行なわれている。^[1-3]しかし、BaCl₂, MgCl₂-BaCl₂系およびMgCl₂-NaCl-BaCl₂系融液の粘度に関する実験結果は文献に見当たらない。その上アルカリおよびアルカリ土類金属塩化物の粘度についての文献に記載された実験結果には本質的に相違がある。^[4-13]

MgCl₂-NaCl-BaCl₂系融液の粘度に関する研究を行なうにあたり、著者らはこの系の各成分の粘度および二成分系融液の粘度の測定をもあわせて行なったが、これはどの文献に見られるデータを標準として選べば良いかということについての十分な根拠が得られないからである。

実験の部

粘度の測定はクーロンの方法にしたがって行なった。装置の概略、測定法および粘度の計算法についてはすでに従来の研究^[6,10]において記述されており、原則的には他の人々の研究^[4,7~10]で用いられたものと異なるない。

本研究においては、装置に多少の改良を行なった。

すなわち、被検融液を収容する白金容器を大型エッケルるつぼ中に据付けて、このニッケルるつぼを、内側のシャモット製の炉心管と外側の鉄製管とに螺旋状にして二重にクロ

訳 関西大工 山 手 有

[6]

△線をまいたるつぼ炉に収めた。

シヤモット質炉心管は高さ150mmのところまでアルミナを充填した。炉はシヤモット類の覆いで蓋をし、その下部は炉の加熱域内中で深さ120mmのところまで達せしめ、ほとんど外側るつぼにふれる程度にした。

大型ニッケルるつぼおよび白金容器、炉の下部にはアルミナ次填物、および押入部に対しては深蓋を用いることによって炉内全空間部における温度は比較的均一になることを確認することができた。

粘度の計算はFershafelitの式にしたがって行なった。振動系の慣性能率は計算によって求めた。回転粘度計の振動系の諸因子は表1に示した。

表1 回転粘度計における振動系の諸因子

| 温 度 (°C) | 空気中での 振動周期 (秒) | 球の半径 (cm) | 減 衰 率 の 補 正 δ_0 | 振動系の 慣性能率 ($g \cdot cm^2$) |
|----------|----------------------|--------------|------------------------------|------------------------------------|
| 20-100 | 8.26 | 1.248 | 0.003 | 108.2 |
| 300-500 | 8.29 | 1.252 | 0.003 | 108.6 |
| 700-900 | 8.32 | 1.256 | 0.003 | 109.0 |

回転振動が減少する場合の対数減衰率は $\ln A = f(n)$ であらわされる直線の傾斜角のタンゼントとして計算した。

これは減衰振幅(A)と振動数(n)の値の測定結果にもとずいて作図されるのである。

実験は次のような順序に従って行なわれた。すなわち球体を融液中に吊り下げ、融液の温度を一定にしたのち、懸垂系に回転振動運動を行なわせて、200から60mmまでの振幅を順次記録した。この場合平衡位置からの球体の最大ずれは 10° であり、最小のずれは 3° であった。得られた実験結果にしたがって $\ln A = f(n)$ のグラフを作図し、それに基づいて、一定温度に対する平均減衰率を計算したが、その場合白金の体積膨張および懸垂系が融液面上から外に出て空気中にある部分についての摩擦抵抗に対する補正を加えた。この測定法についての検定を行なうために水、ニトロベンゼン、アエリン、硝酸ソーダ、塩化カリウムの粘度の測定を行なった。表2にこれらの液体の粘度についての著者らの実験結果を文献記載の結果と比較対照して示した。これらの照合実験ではすべて振幅の

対数と振動数との間に直線的な関係が認められた。水、ニトロベンゼンおよびアニリンに対しては、振動の対数減衰率は一定温度において±1%の精度の再現性があり、硝酸ソーダに対しては±2%、塩化カリウムの場合には±3%の精度で再現性が得られた。

表2 各研究者の実験結果に基づく各種液体の粘度

| 液 体 | 温 度 (°C) | 平均対数 減 衰 率 | 振 動 周 期 (秒) | 比 重 (g/cm ³) | 各実験結果にもとづく粘度 (ポイズ) | | |
|-------------------|-------------|---------------|----------------|-----------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|
| | | | | | 本 研 究 の 値 | 文 献 より 引用 | |
| | | | | | | 回 転 型 粘 度 計 計 による 値 | 毛 管 型 粘 度 計 計 による 値 |
| 水 | 20.0 | 0.0605 | 8.32 | 0.999 | 0.0100 | | 0.01005 ^[16] |
| ニトロベンゼン | 2.44 | 0.0955 | 8.36 | 1.202 | 0.0186 | | 0.0185 ^[17] |
| | 2.33 | 0.0971 | 8.36 | | 0.0190 | | 0.0190 |
| アニリン | 2.53 | 0.1400 | 8.38 | 1.020 | 0.0361 | | 0.0357 ^[17] |
| | 2.42 | 0.1471 | 8.39 | | 0.0370 | | 0.0370 |
| NaNO ₃ | 421 | 0.1060 | 8.38 | 1.83 | 0.0172 | 0.0172 ^[7] | 0.0172 ^[18] |
| | 375 | 0.1206 | 8.37 | 1.86 | 0.0218 | 0.0211 | 0.0210 |
| KCl | 941 | 0.0646 | 8.36 | 1.440 | 0.0085 | 0.0085 | |
| | 840 | 0.0710 | 8.36 | 1.495 | 0.0097 | 0.0098 ^[9] | 0.0097 ^[19] |
| | 797 | 0.0774 | 8.37 | 1.520 | 0.0112 | 0.0110 | 0.0110 |

表2から水、ニトロベンゼン、アニリンの精度に関する著者らの実験結果はオストワルドの粘度計によって得られた実験結果と一致している。^[16,17] また硝酸ソーダの粘度に関する著者らの実験結果は回転粘度計を用いて得られたDantsumaの結果やgoodurineおよびMailey^[18]の結果と一致している。塩化カリウムについては、著者らの結果は回転粘度計を用いて得られたKarpachevおよびStrambergのデータおよび毛管型粘度計で得られたPytilin, PonamopevおよびMilov^[19]のデータと一致している。これに加えて900~1000°では塩化カリウムの粘度に関する著者らのデータはFawsittおよびBerenllitのデータ⁽⁵⁾とも一致している。

しかし塩化カリウムの凝固点に近い温度では、これらの人々のデータは大凡25%ほど高くなっている。

のデータと一致した結果が得られているし、第2に球体に及ぼす液体の対流の作用がもっと強く現われ、また粘度の数値のばらつきが最大になるような高温において、塩化ナトリウムの粘度に関する著者らの結果は文献記載のデータと一致しているからである。

塩化ナトリウムの粘度に関する著者らのデータから、Panchenkov式および方法にしたがって、塩化ナトリウムの蒸発熱の計算を行なったが、その蒸発熱の値は39500 Cal/molに等しい事がわかった。この値は実験的に求めた測定値(実測値)と一致している。(40810 Cal/mol)

他の研究者の粘度のデータに基づいて行なったところの塩化ナトリウムについての同様な蒸発熱の計算から58200 Cal/molという値が得られている。すなわち、この値は実験値よりも1.5倍大きいのである。

MgCl₂-NaCl-BaCl₂系融液の粘度

図2に800°Cにおける等粘度曲線を含むところの、MgCl₂-NaCl-BaCl₂系の組成三角図を示した。図2から明らかなように塩化マグネシウムあるいは塩化ナトリウムの濃度を一定に保った場合、融液の粘度は塩化バリウムの濃度の増加とともに、はじめは減少

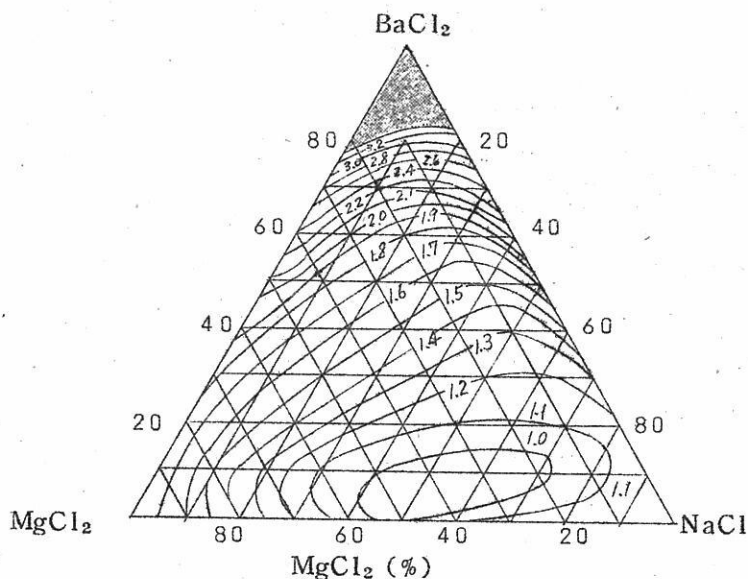


図2 800°Cにおける等粘度曲線を含むMgCl₂-NaCl-BaCl₂系の組成三角図 (粘度の単位：ポネチボイズ)

し、ついで増大する。

三成分系ではMgCl₂ - 20~40重量%, NaCl 50~60重量% BaCl₂ 10重量%を含む融液の粘度がもっとも小さい。

実験結果の考察

図3~5に被検二成分系の状態図を粘度および当量電気伝導度の等温線と比較対照して示した。

MgCl₂ - BaCl₂ 系においては当量電気伝導度(λ)の等温線における極大値は粘度の等温線上における屈曲部および粘度の等温線上の極小値と一致している。(図3)

(λ)
MgCl₂ - BaCl₂ 系融液の物理化学的性質のこのような変化は推測の域を出ないのであるけれども塩化マグネシウム融液中には自己錯イオン(会合体)が存在するものであることを説明することが出来る。

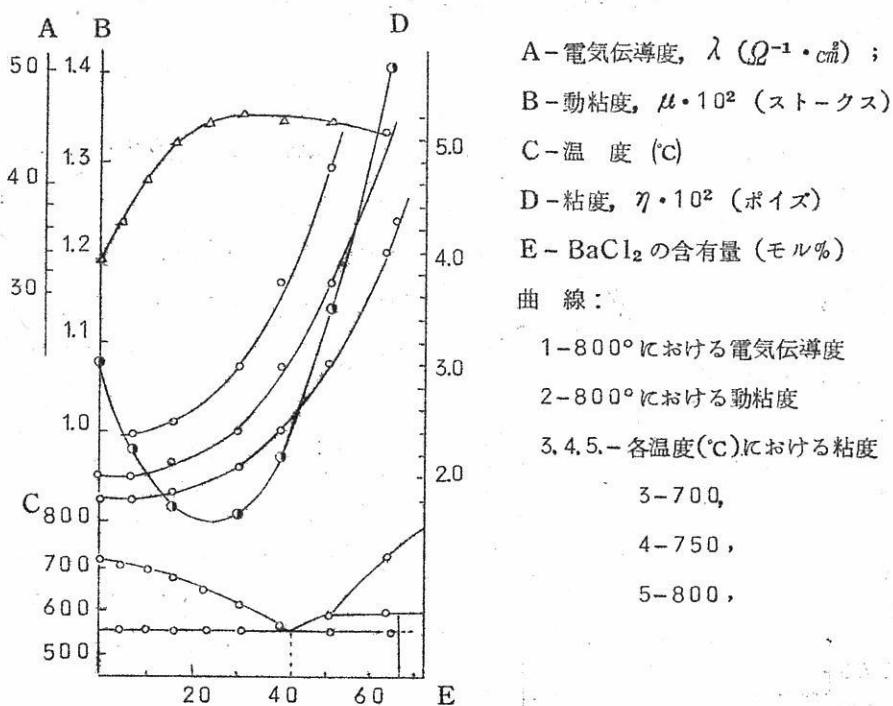
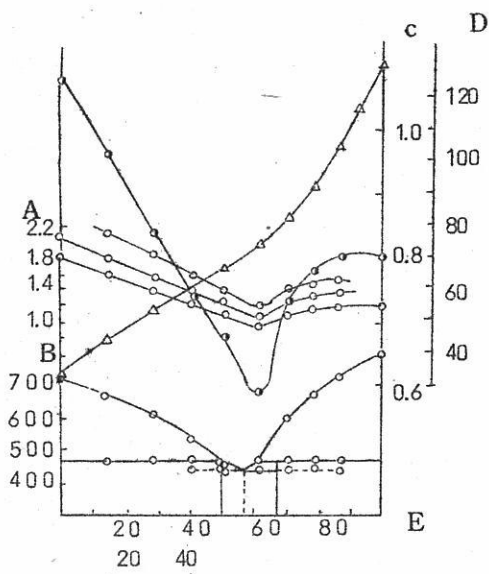


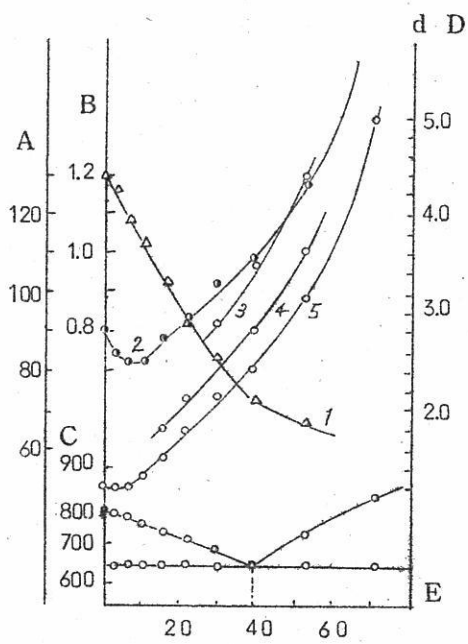
図3 MgCl₂ - BaCl₂ 系融液の組成と性質との関係図



A-粘度, $\eta \cdot 10^2$ (ポイズ)
 B-温度 ($^{\circ}\text{C}$)
 C-動粘度, $\mu \cdot 10^2$ (ストークス)
 D-電気伝導度, λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
 E-NaClの含有量 (モル%)

曲線:
 1-800 $^{\circ}$ における電気伝導度
 2-800 $^{\circ}$ における動粘度
 3, 4, 5-各温度($^{\circ}\text{C}$)における粘度
 : 3-700 $^{\circ}$
 4-750 $^{\circ}$
 5-800 $^{\circ}$

図4 MgCl₂-NaCl系融液の組成と性質との関係図



A-電気伝導度, λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$) ;
 B-動粘度, $\mu \cdot 10^2$ (ストークス) ;
 C-温度 ($^{\circ}\text{C}$) ;
 D-粘度, $\eta \cdot 10^2$ (ポイズ) ;
 E-融液中におけるBaCl₂の含有量 (モル%)

曲線:
 1-800 $^{\circ}$ における電気伝導度
 2-800 $^{\circ}$ における動粘度
 3, 4, 5-各温度($^{\circ}\text{C}$)における粘度
 : 3-700 $^{\circ}$, 4-750 $^{\circ}$, 5-800 $^{\circ}$

図5 NaCl-BaCl₂系融液の組成と性質との関係図

塩化マグネシウム融液中に塩化バリウムを導入する場合に、バリウムイオンは塩素イオンによるマグネシウムイオンの遮蔽効果を弱めることになり、結局、塩化マグネシウムの自己錯イオンを崩壊させ、かつ融液中に非会合イオンの割合が増大するようになる。このため塩化マグネシウムの解離度は増大する。(26)

それ故、塩化バリウムの濃度が20~25モル%まで増加しても、粘度は大して変化しないが、当量電気伝導度は本質的に増大する。(これはおそらく塩化マグネシウムの自己錯イオンが分解することによるものと思われる。)

MgCl₂-BaCl₂系においては結晶化に際してMgCl₂・2BaCl₂なる化合物が形成される。そして融液中にこの化合物の錯イオンが存在するようになる。

状態図からも見られるように、塩化バリウムの濃度の増大とともに融液中にはこの化合物の錯イオンが生ずる可能性が増してくる。このことと関連して塩化バリウムの濃度が20~25モル%以上になると、当量電気伝導度は大して減少しないが、融液の粘度は著しく増大する。(おそらく、化合物の錯イオンはアニオンであろうと思われる。前述のような著者らの結果の解釈からこの系の融液の比容および表面張力の等温線の変化の性格をも確認することができる。

MgCl₂-NaCl系融液の粘度に関する著者らのデータは文献に示されたデータと本質的に異なっている。

著者らのデータにしたがえば、この系においては塩化ナトリウムに塩化マグネシウムを35~40モル%添加した場合には融液の粘度は減少する。(図4)

塩化マグネシウムの濃度がさらに増してくると(40~50モル%)この系の融液は結晶化し、まず第一にMgCl₂・NaClおよび、MgCl₂・2NaClなる化合物を形成する。(1,2)

このような理由で、塩化マグネシウムを40%以上を含む融液の粘度は増大することになる。塩化マグネシウムの含有量がこのような数値の場合には、当量電気伝導度の等温線上には屈曲点があられる。図5から見られるようにNaCl-BaCl₂系において融液粘度の等温線上にはBaCl₂5モル%のところわずかに極小値があられるが、当量電気伝導度の等温線上にはBaCl₂40モル%のところ屈曲部があられる。計算を行なったところによれば、塩化バリウム融液中には、この場合、約20%の非解離分子が存在する。塩化ナトリウム中に少量の塩化バリウム(5モル%以下)を添加すると、これらの分子はナトリウムイオンの電場内に入りこんで解離を起す。

この場合融液中には主として簡単なイオン(Na⁺, Ba⁺⁺, Cl⁻)があられる。した

がってBaCl₂が10モル%まで増加しても、融液の粘度はわずかしか変化しないが、電気伝導度は急激に低下する。さらに塩化バリウム濃度が増加すると、融液の電気伝導度は低下しつづけるが、その粘度は増大する。

結 論

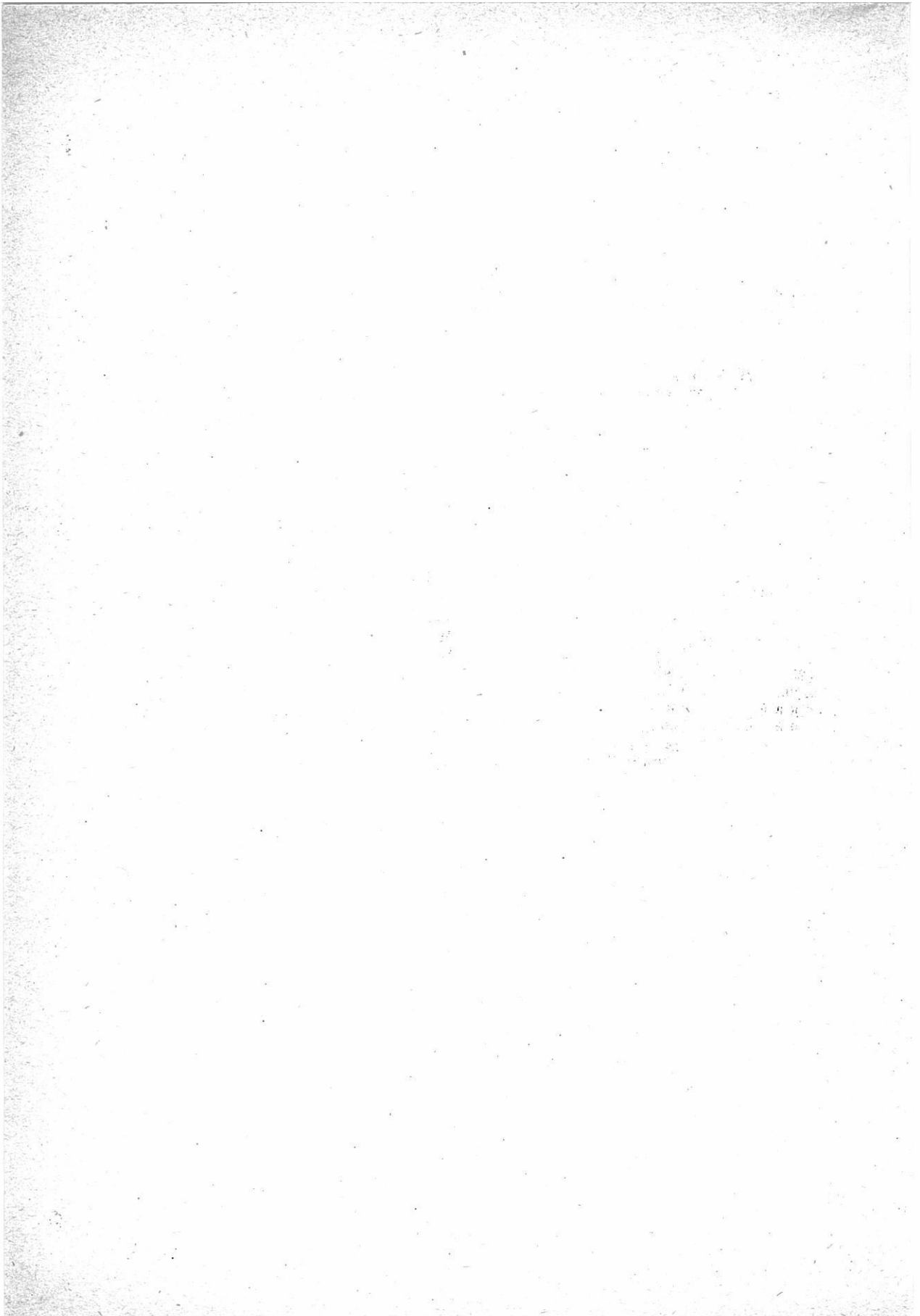
1) クーロンの方法にしたがってMgCl₂-NaCl-BaCl₂系の融液粘度を測定した。得られた結果のうち、MgCl₂-NaCl系に関しては、文献にみられる結果と異なっている。

2) NaCl-BaCl₂, MgCl₂-BaCl₂およびMgCl₂-NaCl-BaCl₂系においては、塩化バリウムが10~15重量%まで増加した場合融液の粘度は低下する。MgCl₂ 20~40重量%, NaCl 50~60重量%, およびBaCl₂ 10~15重量%を含む融液の粘度がもっとも低い。

3) 塩化ナトリウムの粘度に関する著者らの実験結果にしたがって、その蒸発熱を計算した。塩化ナトリウムの蒸発熱の計算値(39500 cal/mol)は実験値と十分良く一致している。

4) MgCl₂-NaCl-BaCl₂系融液の粘度の等温線にみられる変化の性格はこの系の成分間の相互作用を示し、塩化マグネシウム融液中に自己錯イオンが存在するという事についての文献記載の知見を確認するものである。

- [1] Н. В. Бондаренко, ЖНХ, VII, 6, 1387 (1962). — [2] Н. В. Бондаренко, Тр. ВАМИ, 49, 77 (1962). — [3] Н. В. Бондаренко и Х. Л. Стрелец, ЖПХ, XXXV, 1274 (1962). — [4] И. П. Верещетина, Н. П. Лужная, ИСФХА, XXV, (1954). — [5] В. М. Беренблит, Тр. ВАМИ, 11—12, 163 (1935); 14, 25 (1937). — [6] Х. Л. Стрелец, Н. В. Бондаренко, Тр. ВАМИ, 44, 279 (1960). — [7] R. Dantuma, Z. anorg. allg. Ch., 173 (1928). — [8] Т. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюков, М. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Metallurgizdat (1953). — [9] С. В. Карпачев, А. Стромберг, ЖОХ, 6, 625 (1935). — [10] Х. Л. Стрелец, В. Н. Жлудиева, И. Л. Резников, Тр. ВАМИ, 39, 441 (1957). — [11] А. А. Мауритс, Тр. ВАМИ, 48, 140 (1962). — [12] В. П. Барзаковский, ЖПХ, XIII, 8, 1 (1940). — [13] Fawcitt, J. Chem. Soc., 93, 1902 (1908). — [14] Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ, 39, 401 (1957). — [15] Техническая энциклопедия. Справочник физико-химических величин, т. 10, 19 (1933). — [16] Э. Гатчек. Вязкость жидкостей. ГОНТИ (1938). — [17] Техническая энциклопедия. Справочник физико-химических величин, т. 10—11 (1933). — [18] Goldwin, Mailey, Phys. Rev., 26, 28 (1908). — [19] Ю. М. Путилин, В. Д. Пономарев, А. И. Милов, Изв. АН КазССР, сер. металлург., 3 и 2 (1964). — [20] R. Lorenz, A. Hochberg, Z. anorg. allg. Ch., 94, 317 (1916). — [21] Г. М. Панченко. Теория вязкости жидкостей. Гостехиздат (1947). — [22] А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей. Metallurgizdat (1957). — [23] Kelleu, Bureau of Mines Bl., 383 (1935). — [24] Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, ЖФХ, XXI, 1, 51 (1955). — [25] Б. Ф. Марков. Труды совещания по физической химии расплавленных солей и шлаков. Metallurgizdat, 124 (1962). — [26] Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, Укр. хим. ж., XIX, 3, 255 (1953). — [27] В. Я. Аносов, С. А. Погодин. Основы физико-химического анализа. Изд. АН СССР (1947).



溶 融 塩 委 員 会 記

静置型
攪拌型
大阪労働基準局各体検査証付

オートクレーブ

乾燥に
滅菌に！
調節度、分布度の精密を誇る

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

溶 融 塩 委 員 会 記

第33回溶融塩委員会は2月25日(金), 26日(土)の両日にわたり大阪にて開催された。その詳細はつきのごとくである。

第 1 日 2月25日(金)

於 阪大工学部大会議室

開 会 の 辞 (13:00) 石 野 委 員 長

総 会 (13:00~13:10)

委員長から総会開会の辞があり, 事務局より次の事項につき説明, 報告あり全委員の了承を得た。

昭和40年度会計報告

昭和40年度事業報告

昭和41年度事業予定

昭和41年度役員選出について

研究発表討論会 (13:10~15:00)

ベスト電解質の電気伝導度

(阪大工) ○ 塩田公一, 宮田敏行, 田村英雄, 石野俊夫

金属と溶融塩の相互反応 II 電気伝導度測定

(阪大工) ○ 亀頭直樹, 浜 能子, 佐野忠雄

溶鋼-溶融スラグ間の界面張力におよぼすスラグ組成の影響

(阪大工) 足立 彰, ○ 荻野和己, 末滝哲郎

講 義 (15:10~16:00)

微量天びんの現状とその高温物性測定への応用

長計量器製作所(研究部長) 岩 田 重 雄

特 別 講 演 (16:10~17:20)

人 間 工 学 の 話

(阪大工) 教授 宮 脇 一 男

懇 親 会 (18:00~20:00)

於: サントリーラウンジ

第 2 日 2月26日(土)

工場見学

| | | |
|-----------|---|-----------------|
| 9時30分 | | 国鉄大阪駅西出口集合 |
| ↓ | | |
| 10時30分(着) | } | ダイキン工業(株)金岡工場見学 |
| ↓ | | 昼食 |
| 12時30分(発) | | |
| ↓ | | |
| 13時(着) | } | 八幡製鉄(株)堺製鉄所見学 |
| ↓ | | |
| 14時30分(発) | | |
| ↓ | | |
| 15時30分 | | 大阪駅着 解散 |

第 3 3 回 溶 融 塩 委 員 会 出 席 者

| 学 界 | 所 属 | 業 界 | 所 属 |
|------|-------|-------|--------|
| 石野俊夫 | 阪大工 | 平敏雄 | 呉羽製鉄 |
| 吉沢四郎 | 京大工 | 市川敏郎 | 森田化学 |
| 渡辺信淳 | " | 田中恭久 | " |
| 佐野忠夫 | 阪大工 | 武繩主一 | 日本カーボン |
| 倉知三夫 | 京大工 | 岩田重雄 | 長計量器 |
| 松村嘉高 | " | 松岡亨 | 住友化学 |
| 坂本芳一 | " | 鈴木明雄 | " |
| 平井竹次 | 岡山大工 | 大村圭吾 | " |
| 松本修 | 青山学院大 | 吉川明 | 三菱化成 |
| 荻野和己 | 阪大工 | 重松利彦 | 大阪曹達 |
| 山手有 | 関大工 | 金古次雄 | 三菱化成 |
| 田村英雄 | 阪大工 | 岩永真一郎 | 住金鉱山 |
| 桐原朝夫 | 名大工 | 柳田彦次 | 新日本金属 |
| 山口昭雄 | 京大工 | 仁加保幸雄 | 大阪曹達 |
| 塩田公一 | 阪大工 | 宮尾信昭 | 住金溶接棒 |
| 亀頭直樹 | " | 浅井公明 | 松下電器 |
| 塩川二期 | " | 吉野庸三 | " |
| | | 長利雄 | 長計量器 |

実行、抄録合同委員会

昭 41. 2. 25 ; 10 : 30 ~ 12 : 00

於, 大阪大学工学部応用化学教室会議室

昭和41年2月25日, 第33回溶融塩委員会開催に先立ち, 実行, 抄録合同委員会を開き, 次の事項を協議した。

- 1) 昭和40年度会計報告の件
- 2) 昭和40年度事業報告の件
- 3) 昭和41年度事業予定の件
- 4) 昭和41年度役員選出の件

昭和41年事業予定についてはCITCEの開催時期を考慮し, つぎのごとく予定案をたてた。

| | 第33回 | 第34回 | 第35回 | 第36回 |
|----|----------|--------|------|-------|
| 日時 | 2/25, 26 | 6/3, 4 | 9/中旬 | 11/中旬 |
| 会場 | 大阪 | 京都 | 京阪神 | 名古屋 |

第35回委員会は, CITCE京都での討論会に引続いて行なう。

5) 新入会員

有森 毅委員よりの推薦があり, 京都工芸繊維大学工学部 井原将昌氏の入会を全員一致で承認した。

6) CITCE中間報告

吉沢四郎副委員長よりCITCEの準備の進行状態などについての中間報告があつた。

7) その他

最近, 溶融塩委員会の内容について, 種々の問題点が生じているので, これの改善について協議しつぎのような結論をえた。

- i) 研究報告の内容が高度に専門化したものになりつつあるので, これについて再検討を行なう。
- ii) 講義をもっと重視し, 新しい理論, 技術等の解説を行なう。
- iii) 学界と業界との近密度を向上させるように計る。ことに業界の希望

するところを抱擁する。

(註) 2), 4) の項目についての詳細は、溶融塩, 9, 135, 137
(1966) をご参照下さい。

実行、抄録合同委員会出席者

| | |
|-------------|--------------|
| 石野俊夫 (阪大工) | 田村英雄 (阪大工) |
| 吉沢四郎 (京大工) | 桐原朝夫 (京大工) |
| 渡辺信淳 (") | 塩川二郎 (阪大工) |
| 倉知三夫 (") | 平敏雄 (呉羽製鉄) |
| 森山徐一郎 (") | 市川敏郎 (森田化学) |
| 荻野和己 (阪大工) | 鈴木明雄 (住友化学) |
| 山手有 (関大工) | 柳田彦次 (新日本金属) |

お知らせ

委員移動

| 氏名 | 所属 | 職名 | 住所 | 電話 | 自宅 |
|------|------------------|----|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| 石野俊夫 | 姫路工業大学 | 学長 | 姫路市伊伝居 600 | (23) 3661 | |
| 有森毅 | 国立東京工業 高等専門学校 | 教授 | 東京都八王子 市栲田町1230 | (0426) (3) 3321 | 東京都 八王子市散田 町290-2 |

| 会社名 | 住所 | 電話 | 委員名 | 職名 | 自宅 |
|--------------------|-------------------|---------------|-----|----|----|
| 住友金属鉱山(株) 中央研究所 | 千葉県市川市 中国分町282 | 市川(3) 5771 | | | |
| 住金溶接棒株式 会社 | 尼崎市扶桑町 2の1 | (481) 5521 | | | |

新入会員

| 氏名 | 所属 | 職名 | 住所 | 電話 | 自宅 |
|------|------------------|-----|---------------|--------------|----------------------------|
| 井原将昌 | 京都工芸繊維 大学工芸学部 | 助教授 | 京都市左京区 松ヶ崎 | (78) 4141 | 京都市北区衣 笠西御所の内 町 37-2 |

| 会社名 ()内は 委員代表者 | 住所 | 電話 | 委員名 | 職名 | 自宅 |
|--------------------------|-------------------|---------------|------|-------|----|
| 関東電化工業株 本社 (高瀬理三郎) | 東京都千代田 区丸ノ内1の6 | (281) 5831 | 表 雄一 | 主任研究員 | |

退会

太陽鋳工(株) 灘研究所
 三菱原子力工業(株) 研究所
 徳島精油(株) 希元素事業部

事務局ニュース

昭和41年2月25日 } 第33回溶融塩委員会(於 大阪)
 26日 }
 3月10日 } 京大工にて吉沢, 森山教授と第34回委員会について打合せ
 3月30日 } CITCE準備委員会(於 東京)
 3月31日 } 日本化学会第19年会(於 慶応義塾大学日吉校舎)
 4月4日 }
 4月5日 } 電気化学協会 第33回大会
 7日 }
 4月22日 } 京大工 森山, 渡辺委員とともに第34回委員会々場(京都
 府立総合資料館, 長計量器製作所, 五条坂黨元)の打合せお
 び下検分。

第 9 卷 溶 融 塩 第 2 号

昭和41年5月25日 印刷

昭和41年5月30日 発行

編集兼
発行者

大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会

塩 川 二 朗

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 (78)8909・(79)1426

発行所

大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会

大阪 (351) 6351~7

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
特許ポアラランダム

耐火SK38 嵩比重1.3閉孔性多孔質アメリカ製
アルフラックスと同級品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(61)4558

設計要項付総合カタログ1963年版
広告誌名記入御申込の方に贈呈

* 熱重量法の最新鋭計測器！

自動熱天びん TR₁-160型

- ◎ 特別設計の定感量型直示天びん使用。
- ◎ 質量と温度変化の自動記録。

▶ 仕 様 ◀

ひょう量：160g

実感量：0.1mg

測定温度：常温～1000℃

質量変化記録範囲：0～100mg, 0～250mg, 0～500mg, 0～1g

記録精度：記録範囲の0.5%

到達真空度： 10^{-4} mmHg

* 各種の物性の測定記録に！

自動記録式直示天びん AR₁-200型

- ◎ 1g以下の質量変化の自動記録。
- ◎ 2本刃型で感度不変。
- ◎ 恒温槽、電気炉などの取付け容易。
- ◎ 他の物性の同時記録可能。
- ◎ 手動式直示天びんとしても使用可能。

▶ 用 途 ◀

密度、表面張力、熱重量分析、粒度分布など、連続的な質量または力の変化の測定・記録に利用。

▶ 仕 様 ◀

ひょう量：200g

実感量：0.1mg

記録範囲：0～100mg, 0～250mg, 0～500mg, 0～1g

記録精度：記録範囲の0.5%

チヨウ

株式会社 長計量器製作所

京都市南区久世築山町376の2 電話(075)(92)6381～4
東京営業所 / 東京都千代田区神田神保町2の4 電話(262)5719・5797