

溶融塩

1966. 9 Vol. 9 No. 3

溶融塩委員会

CC の SSA 磁器

CC SSA アルミナ磁器

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



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

特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm ²	7000	7000	—
熱 膨 脹 係 数 (20-1000°C)	7.8×10^{-6}	—	8.1×10^{-6}
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属溶解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ボート・其他	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・其他	冶金研究用坩堝・ボート アルカリ熔融用坩堝
摘 要	1600°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい	特に耐磨耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

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

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

日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 ② 1414

目 次

- Chemical Abstract 1966年 Vol. 64 №1~7
までの抄録 305
- 文献紹介 373
- 溶融塩委員会記 405

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

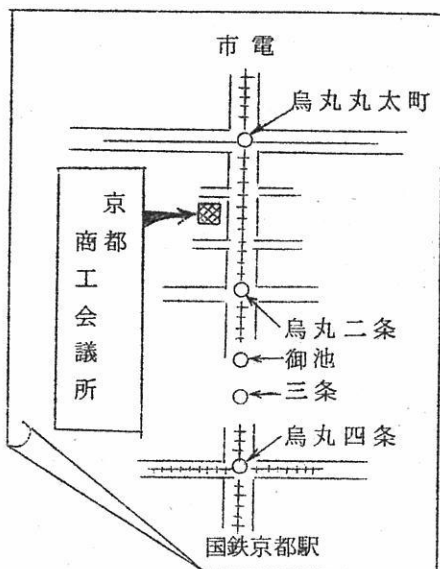
大興製作所

京都市下京区西七条東石ヶ坪町四十七番地

電話 (37) 1119・1755

第35回溶融塩委員会プログラム

溶融塩委員会は通例ですと8月に開催されますが、別紙案内のごとく、第17回電気化学国際会議が東京、京都で開催されますので、例会とは趣を異にし、国際会議に出席のため来日される外人教授を招き、その講演会をもって第35回溶融塩委員会と致します。

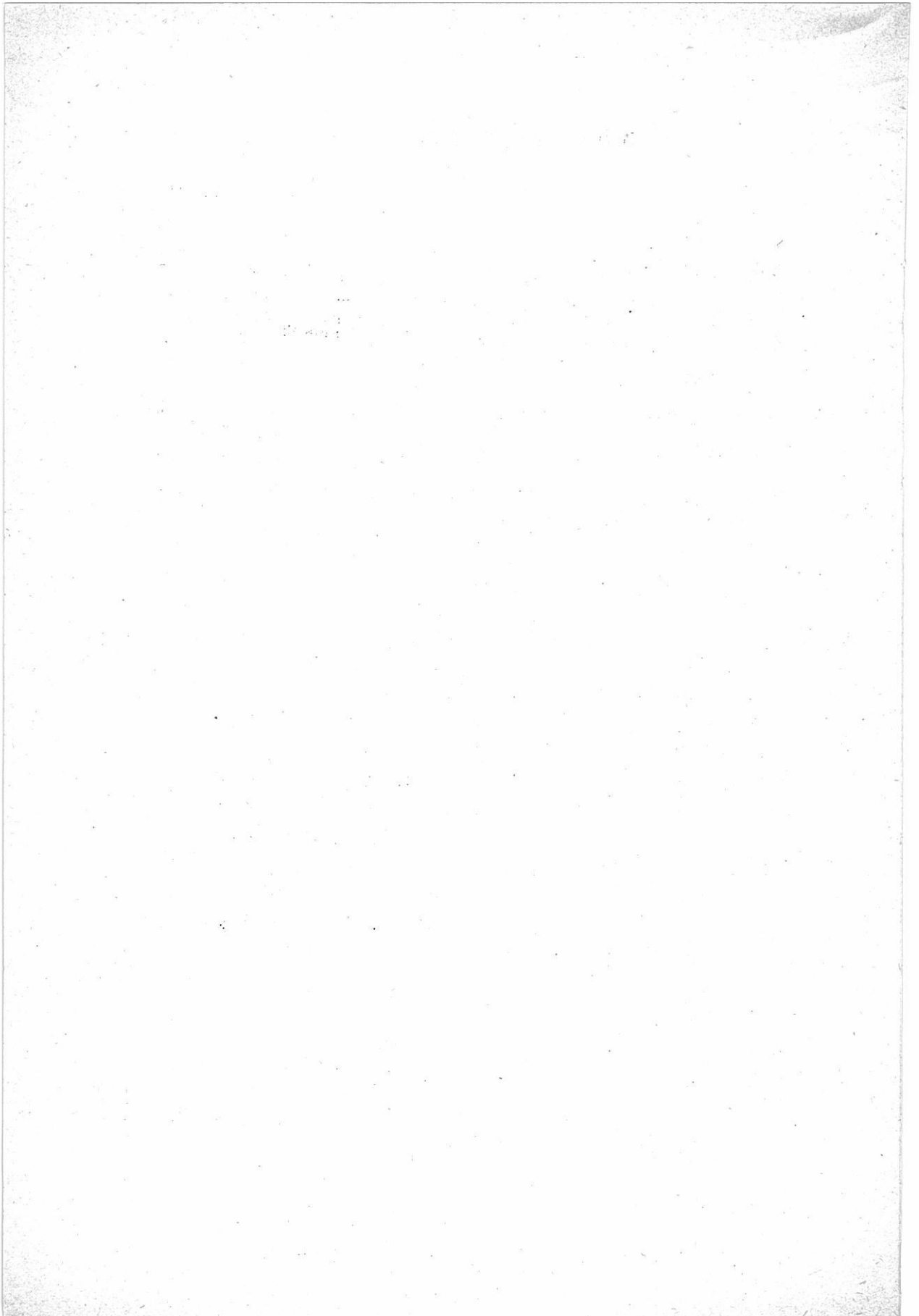


記

- 【期 日】 昭和41年9月1日(木) 午後1時半～5時
- 【会 場】 京都商工会議所 2階会議室
(京都市中京区烏丸夷川上ル Tel (23) 0181)
- 【講 演】 (1) アルミニウム電解の問題点(仮題)
(パリ大学) Dr. R. Jacoud
- (2) 電気化学測定法(仮題)
(パリ大学) Prof. P. Mergault
- (3) 題未定(交渉中)
(ウクライナ・科学アカデミー会員)
Prof. Y. Delimarski
- 【会 費】 無 料

電気化学協会溶融塩委員会
電気化学協会関西支部

共催



Chemical Abstract 1966年 Vol. 64

No. 1~7 までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	307
2. アルミニウム	334
3. アルカリ, アルカリ土類	339
4. Be, Ti, Zr, Hf	345
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	351
6. RE, Th, U	356
7. ハロゲン	360
8. 耐火物, 硝子, Slag	360
9. その他	367

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.



特徴・用途

エレマ	発熱体	最高使用温度 1600°C 発熱容量大 (ニクロム線の10倍) 無誘導抵抗 (5~100,000Ω) コットレル収? 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
	抵抗体	
	ノズル	
高級耐火物 ダルマイト	A [電融アルミナ質]	耐火度 SK38以上 熱間強度大、化学的強度大 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張煉瓦
高級耐火物 ダイヤライト	C [炭化珪素質]	耐火度 SK40以上 耐スポーリング性大 熱伝導大 (シャモットの10倍) マッフル炉床板
電気炉	エレマ炉	発熱体エレマ、熱効率高 温度調節簡単 (500~1500°C) 発熱体ニクロム 低温用各種炉 (~1000°C) 単体並びに変性ガスによる各種炉 光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び 蠟付用 調整雰囲気各種発生装置
	ニクロム炉	
	ガス雰囲気炉	
	保護ガス発生炉	



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)

1. 理論, 物性, 測定法

A.

臨界点までの塩化ビスマス融液の蒸気圧と蒸発のエンタルピー

(C.A. 46 d)

J.W. Johnson 他1名; J. Phys. Chem. 69 (11), 3916-19
(1965)

液状塩化Biの蒸気圧を逆毛細管法で, 721 °K, 1.2気圧から1175 °K, 110.6気圧まで測定した。結果を以下の式に当てはめると平均偏差0.7%であった。

$$\log P_{\text{atm.}} = 52349 - (37257/T)$$

これらのデータから臨界圧は118.1 ± 4気圧となった。

液状塩化Biの蒸発のエンタルピーが900から1170 °Kまでと通常のふつとう点に対し計算された。

塩化Bi蒸気の理想ガス式からの偏差は通常のふつとう点(714 °K)のすぐ上から始まる。

高温での質量分析器による研究 VIII・弗化鉄(II)の昇華圧

(C.A. 47 f)

Richard A. Kent 他1名; J. Am. Chem. Soc. 87 (21), 4754-6;
cf CA 63, 9107 e

Knudsen cellからのFeF₂の昇華を質量分析器で研究した結果FeF₂(g)が蒸気として存在することが判明した。

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{昇華}) = 756 \pm 1.0 \text{ Kcal. mole.}$$

CdCl₂-アルカリ塩化物混合物への金属カドミウムの溶解度に及ぼす希釈剤の効果 (C.A. 66 a)

Yu. I. Rodionov 他1名; Radiakhimiya 7 (2), 159-66 (1965)

金属Cdの CdCl_2 融液に対する溶解度(s)は温度が 570° から 720° に上昇する間に14から20 mole%に直線的に増加する。 CdCl_2 を NaCl , KCl , 又は CsCl でしだいに薄めてゆくと規則的にsの減少が起る, すなわちこれらの塩が40 mole%であるときの溶解度は 720° でそれぞれ約8.6および4 mole%である。

CdCl_2 -アルカリ塩化物混合物中では, sの温度による増加はやはり直線的であるが, その増加を示す傾斜は塩化アルカリの含有量増大につれてしだいに少くなる。 CdCl_2 および CdCl_2 -塩化アルカリ混合物にとけるCdの量は時間とともに減少するが, これは何か沈殿するのが原因ではなくてCdの揮発によるものであろう。Cdの溶解は主として $\text{Cd} + \text{CdCl}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}_2\text{Cl}^+$ なる式によるが, 他のCd含有種も溶液中にある。例えば Cd_2^{2+} , 原子状Cd, CdCl_3^- , $\{(\text{Cd}_2\text{Cl})^+(\text{CdCl}_3^-)\}$

新しい種類の溶融塩混合物, 独立した陽イオンと見做せる水和2荷イオン
(C.A. 70 e)

C. Austen Angell; J. Electrochem. Soc. 112 (12), 1224~7 (1965)

溶解度と電気伝導度の測定から水和多価陽イオンを独立の一つのイオン種として含んでいると考えられる新しい種類の溶融塩混合物を提案した。これらのイオンは同じ電荷と同じイオン半径を有している固いイオンに対して理論的に期待されるのと同じ性質を融液に与える。

この溶液は溶融塩としてはことに液相温度が低く, したがってガラスを作りやすい点で興味深い。

自由容積の小さい(密度の大きい)イオン性液体の研究が各種の系について可能であろう。例えば KNO_3 は水和融液 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に 100° で70 mol%までもとける。この系の電気伝導のデータ解析に自由容積輸送説の式を適用すると無水物系 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ の場合とすばらしい相関関係を示す。

ほう砂融液にとけたNiOの熱力学的性質 (C.A. 76 a)

G. D. Nazarenko; Ukr. Khim. Zh 31 (8), 790-3 (1965) cf. CA 56, 8462 b

Ni/Ni-Na₂B₄O₇/O₂ (Pt) 電池の起電力測定から900°でとけているほう砂中のNiO 溶液 (モル分率 0.005, 0.01, 0.10, 1.00) の熱力学的性質を計算して表に示した。

純粋なNiOのFo, HoおよびFoの値は熱容量のデータからそれぞれ-32750 cal./mole, -57680 cal./mole, および21.22 cal./degree-mole, となつた。

融液状硫酸塩中のCr(Ⅱ), Cu(Ⅱ)の配位 (C.A. 172 e)

K.E. Johnson 他2名; Spectrochim. Acta 21 (9), 1697-9 (1965)

融液硫酸塩中のCr(Ⅱ)とCu(Ⅱ)の吸収スペクトルを配位子場説で解析した。Cu(Ⅱ)は恐らく3つのSO₄²⁻群で8面体的に取囲まれていて $\Delta = 143$ Kilo-Kayserであり nephelauxetic parameter (すべての電子間量のさく塩と自由イオンとの比で, π 結合の割合を示す)は0.72である。Cu(Ⅱ)イオンは2個の bidentate group に平面内で配位しており, 多分さらに2個の monodentate group にやゝ遠くから配位されているであろう。

$$\Delta = 106 \text{ Kilo Kayser } (0.94 \mu)$$

このような配置になるには融液の構造が大きい規則性を持つ必要はないが, 遷移原子の周囲には規則性が必要となる。

後者の配位は単純な結晶場の安定化エネルギーに相当している。スペクトルはCr(Ⅱ)とCu(Ⅱ)をLi₂SO₄ + Na₂SO₄ + K₂SO₄ 共融混合物融液中に入れ60°で測定。

他の融液中のこれらのイオンのスペクトルと共に解析した。(*)

一価金属の溶融硝酸塩の内部マサツ (C.A. 1372 g)

P.I. Protzenko 外1名; Zh. Prikl. Khim. 38 (10) 2355~8 (1965)

MNO₃ (M=Li, Na, Rb, Cs, Ag and Tl)の粘性 η が求められた。全系について $\log \eta$ vs. $1/T$ は直線を示す。高温では η は全て同じ値に近づく。電気伝導度 x との関係は $x^n \eta = \text{const.}$

$$n = \frac{E\eta}{E_x} \quad (E : \text{活性化エネルギー})$$

熱力学の変数と粘性との関係 (C.A. 1416 h)

L. I. Gvozdeve 外1名; *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii chern. Met.* 8 (9) 13~16 (1965)

溶融二元合金の粘性は理論的に $\eta = \frac{(\eta_1 N_1 + \eta_2 N_2)}{V_f + \Delta V} V_f$ で与えられる。Cd-Sn, Cd-Pb, Ag-Cu でこの式の正しさが実験的に証明された。

Pb-Sn の場合はもつと簡単に $\eta = \eta_1 N_1 + \eta_2 N_2$ になる。(*)

フッ化タリウムの蒸発とその気体二量化の熱力学 (C.A. 1417 g)

F. J. Keneshea 外1名; *J. Phys. Chem.* 69 (11) 3910~15 (1965)

フッ化タリウムの蒸気圧は $P_{mm} = \{(-5450/T) + 7841\} \pm 0.016$ at 420~820° となつた。

質量分析計による蒸気の測定では dimer が圧倒的で trimer や tetramer も少しはあつた。

これらのエンタルピー, エントロピーを求めて線型構造を論じている。

蒸発の潜熱の還元相関の参照状態 (C.A. 1417 h)

G. Narsimhan; *Indian J. Technol.* 3 (9) 294-5 (1965)

蒸発の潜熱は 0°K での仮想的な液体状態では $\lambda_0 = \alpha A^{3/4} K^{3/8} v_c^{0.42}$ となる。

これは実験とよく合う。普通の液体では Fotvos の定数 K と acentric factor とは直接結びついている。

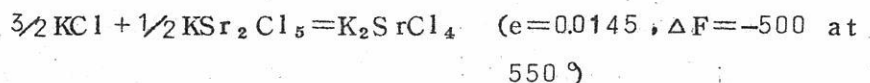
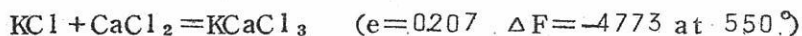
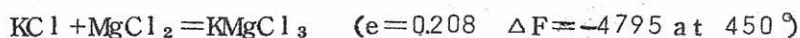
圧力-温度曲線の実測値から反応の ΔH の決定 (C.A. 1418 a)

P. M. Orville 外1名; *Am. J. Sci.* 263 (8) 678~683 (1965)

フガシティーの対数と $1/T$ のグラフから反応の ΔH が決められるがこれは固相の圧力効果の補正をしたものに対してである。2~3 キロバール以上ではこの補正は大きく, ΔH は2けたも変る。

固体状態の e.m.f. の技術: NiCl_2 , CoCl_2 の生成自由エネルギー
(C.A. 1418 h)

J. J. Egan; U.S. At. Energy Comm. BNL-9343 5 p.p (1965)



その他 $\text{KCl}-\text{BaCl}_2$ 等について起電力 e と生成自由エネルギーが求められている。

融体からの繊維構造の生長 (C.A. 1423 b)

G. J. Davies; Proc. Berkeley Intern. Mater. Conf. 2nd.

Berkely Calif. 1964 603-48 discuss. 648-50 (1965)

液体-固体変態の研究が, $\text{Cu}-\text{Sn}$ 系の融体からの樹枝状生長を制御することによって行われた。延性をもつ matrix 中に針状繊維から成る構造が作り出された。セニイは「ひげ」の性質をもっていて, 高温では安定な morphology である。

液相から再生長させたビスマスのフィルム (C.A. 1424 g)

A. R. Clamson; Soliel State Electron. 8 (12) 967-71
(1965)

ガラス上に vacuum-deposit した Bi-film を再溶融して再凝固させた。すると glass の substrate に直角方向に三斜軸をもった大きい結晶になった。この規則化された結晶方向は Bi の単結晶と同じような galvanomagnetic な性質をもつ。

無機化学に於ける規則-不規則現象 (C.A. 1428 e)

R. Callongues; Struct. Topochim. Solides Mineraux 1963
55-69

金属酸化物での規則-不規則変換について例を述べて討論している。光学顕微鏡写真, 膨脹曲線, 遠赤外スペクトル, デバイ-シエラー図が状態図と結晶構造と共に挙

げられている。

液体塩化物及び臭化物でのNi(II)中心の吸収スペクトルに及ぼす稀ガス型カチオンの影響 (C.A. 1495 c)

G.P. Smith 外1名; J.Chem.Phys. 43 (11) 4051~6 (1965)

CsCl, RbCl, KCl, NaCl, LiCl, MgCl₂, CsBr, KBr, LiBr
中のNi⁺⁺中心の吸収スペクトルが赤外, 可視, 紫外, 領域で測られた。カチオンのsizeにより大きい差が見られた。

液体二酸化イオウ電解質での陽極としてのアルカリ金属

(C.A. 1618 e)

M.J.Schaer 外1名; Naval Ordnance Lab.Symp.Ann.

Batteries 6th 1964 24-9

液体SO₂電解質中での陽極としてアルカリ金属を使うことの利, 不利が種々論ぜられている。

単極電池として液体SO₂の有用性も考慮せられている。

熔融アルカリ土類塩化物中の二重層の容量 (C.A. 1637 b)

N.G.Bukun 外1名; Elektrokimiya 1 (7) 880-1 (1965)

熔融Pbを電極として熔融MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂の電圧の函数として二重層の容量の曲線が求められた。これらは全てmin.をもつ放物線となる。

白金/ハライド金属間の電気二重層の吸着と微分容量

(C.A. 1643 c)

A.D.Graves 外1名; Nature 208 (5009) 481-2 (1965)

Pt電極/LiCl-KCl融体間の容量は層間の酸化物層とPt-イオンの吸着に依る。

金属塩の銀交換電流の測定 (C.A. 1643 g)

Yu.K.Delimarskii 外2名; Ukr.Khim.Zh. 31 (8) 782-5

(1965)

$\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$, $\text{KCl} - \text{NaCl}$ 融体中での Ag の交換電流を決めた。

熔融塩電解質 (C.A. 1654 b)

Marie J. Bastin-Merkeman; Ateliers de Constructions
Electriques de Charleroi May 1965

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が $96.8 \sim 420^\circ$ で使われた。 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が $78 \sim 780^\circ$ で使われた。

火焰中での平衡反応による金属ハライドの解離エネルギーの決定

Ⅲ. CaCl , CaCl_2 , SrCl , SrCl_2 , BaCl_2 の解離エネルギー
(C.A. 2755 e)

V. G. Ryabova, L. V. Gurvich; *Teplofiz. Vysokikh Temperature*,
Akad. Nauk SSSR 3, 652-4 (1965)

火焰中での金属と Cl との反応平衡にもとづいて解離エネルギーを調べた。金属は塩の型で Cl は CCl_4 の型で火焰中に導入した。得られた結果は Lyutyi や Brewer 等の値と良く一致し, $\text{MCl} + (\text{MCl} - \text{Cl})$ の和として計算した値に等しくなる, $\text{MCl} - \text{Cl}$ 結合エネルギーは測定した $\text{H}\tau$ の塩化物について 102 kcal/mole である。

高温, 高圧下での蒸気圧測定の新方法 (C.A. 2765 c)

J. Bohdansky, H. E. J. Schins; *J. Appl. Phys.* 36 (1965),
3689-4

金属試料を縦型に置き, 炉下端を高周波加熱によつて熱し, 上端には Ar タンクにキャピラリーで接続する。金属蒸気は十分な加熱によつて誘導管に導き一定の凝固帯に集める。加熱帯の温度は 5°C 以下で一定に保ち, 圧力降下は 1 torr 以下に保つた。この装置によつて Cs, Li は $100 \sim 3660 \text{ torr}$, Pb $50 \sim 1840 \text{ torr}$, Ag $40 \sim 150 \text{ torr}$ の圧力下で蒸気圧を測定した。

熔融塩中での Zr 磷酸塩のイオン交換性 (C.A. 2778 c)

V.F. Tikavyi, N.P. Glukhova; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy* 1 (8) 1386~6 (1965)

リン酸ジルコニウム (ZP) 交換体が, 3 meg. cation/g 交換能力をもつ陽イオン形におきかえ, 50, 110, 200, 450 °C にそれぞれかんそうさせた。Na-Li, K-Li, Cs-K の硝酸塩の二元熔融塩に ZP 交換体を加えて 370~400 °C に 3 hr 置かれ炎色分析で調べた。

交換体は最初イオン半径の小なるイオンに対しより選択性をもっているが交換が進むにつれて逆の効果がでてくる。水溶液における ZP の Cs⁺ と K⁺ に対する親和性が, 熔融塩中에서도見出された。

二元溶液の熱力学的性質を用いて三元系の活量の決定

(C.A. 2788 h)

B.P. Burylev; *Teor. i Eksperim. Khim., Akad. Nauk. Ukr. SSSR* 1 (1965) 548

三元系に於ける第3元素の活量係数 f_3 は溶媒の活量係数及び二元系の熱力学的性質から決めた。即ち

$RT \ln f_3 = RT \ln f_3' + (2 x_2 \varphi_{23} / 1 - x_3) - \Delta G_S$, f_3' は 1-3 二元系に於ける 3 元素の活量係数, $x_1 - x_3$ は 1, 2, 3 元素のモル数, φ_{23} は 2-3 元素の相互作用エネルギー, ΔG_S は 1-2 系に於ける excess free energy である。この式を Fe-Cu-Si, Fe-Ni-Si, Fe-Co-Si 系に適用した所実測値とよく一致した。

40 Kilobar 下での KNO₃ の相図 (C.A. 2796 h)

E. Rapoport, G.C. Kevnedy; *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965), 1995

KNO₃ の相図を 40 Kilobar, 600 °C 迄の条件で示差熱分析を行なった所, 三つの新しい重合組成のものが見出された。融点曲線 6.4 Kilobar の所に巾の広い極大があり, 11 Kilobar の所にも第2の極大があるようである。それ以上の圧力で m.p. は圧力と共に急に上昇する。15 Kilobar 以上の圧力では KNO₃ の状態

図はRbNO₃、CsNO₃によく似ている。

KNO₃ - Ba(NO₃)₂ 系の部分理想溶液的挙動 (C.A. 2797 f)

Y. Doucet, C. Vallet; Compt. Rend. 261 (1965), 2884

Ba(NO₃)₂ の分解と相反しない組成範囲でのKNO₃-Ba(NO₃)₂系について調べた。共融点(287°C)は $N_{Ba}=0.133$, $N_K=0.867$ であり、この二元系の熱力学的性質はBa(NO₃)₂については0.133 mol 濃度、KNO₃では0.5 mol 濃度以下の溶液では理想溶液の挙動を示した。

Na, Tl || NO₂, NO₃ 系の溶融性 (C.A. 2798 g)

P. I. Protsenko, L. L. Gabitova; Ukr. Khim. Zh. 31 (8), 810
~13 (1965)

上記系の m, p を調べ三重点が120°Cでその組成はTlNO₃ 39%, NaNO₃ 32%, TlNO₂ 29%の組成であることを認めた。

液体Mg-In溶液の熱力学的性質 (C.A. 2809 f)

H. Slaby, J. Terpilowski; Bull. Acad. Polon. Sci. Chim 13
(1965), 319~22

可逆濃淡電池の起電力の測定から種々の熱力学的データを得た。このMg-In溶液のデータはMgとTl, Ga, Cd, Sn系の熱力学データとかなり異なる。しかしMgが0.4 mol 濃度以上でのMg-In溶液のexcess entropy上記の系の場合と大体同じである。

共融点をもつ状態図の熱力学的研究 (C.A. 2810 f)

G. P. Ervas, P. Desre, E. Bonnier; Compt. Rend. 261 (1965),
3128

何れか一方の融点に非常に近い共融点をもつ二元系の場合、しばしばその二点を実験的に分けるのに困難なことが多い。ここではGibbs-Duhemの式を用いて共融点及びその組成を推定し且つ液相線の形を調べた。

溶融物質の過冷却に対する Plato の熱分析によつてみちびかれる誤差について (C.A. 2811 a)

C.Ho, P.Li, Y.Chan; K'ó Hsueh Tung Pao 1965 (5), 454~6
凝固熱を決めるために Plato の熱分析法を用いる場合過冷却温度 ΔT は同一物質の結晶化熱に異なつた値が得られる可能性がある。

過冷却条件での結晶化の時間 (t') は ΔT が大きくなると、次の式に従つて小さくなる $t' = 53 - 0.0582 \Delta T$, それ故 Plato の式を用いる場合結晶化の時間を考えに入れなければならない。

過冷却, 非過冷却の結晶化熱 λ' , λ は $\lambda \approx \lambda' K$, $K = 1 - 0.011 \Delta T$ である。

濃淡電池の起電力法による熱力学的性質の研究, $\text{SnCl}_2 + \text{TlCl}_2$ 系について (C.A. 2812 b)

J.Josiak, J.Terpilowski; Roczniki Chem. 39 (1965), 805

0.250 ~ 0.950 mol 濃度の SnCl_2 を含む系について 320 ~ 430 °C の範囲で調べた。 E_{350} と dE/dT から SnCl_2 についての ΔG_1^{ex} , ΔS_1^{ex} , ΔH_1 を計算し、且つ 350 °C での a_{SnCl_2} を組成の函数として示した。

室温以上での TlF , TlBr , TlI の ΔH , ΔS , ΔF について

(C.A. 2814 d)

D.Cubicciotti, H.Eding; J.Chem.Eng.Data 10 (1965), 343

適下法によるカロリメーターで固体, 液体のエンタルピーを測定した。この測定値から種々の熱力学的数値を算出した。又蒸気相の熱力学データも計算した。

溶融硝酸塩の電導度に及ぼす圧の影響

(C.A. 2829 d)

C.A.Angell, L.J.Pollard, W.Strauss; J.Chem.Phys. 43 (1965), 2899

38 mol % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 62$ mol % KNO_3 の比伝導度は凡ての温度で圧力と共に直線的に減少する。そして圧力の依存性は温度が下がると共に増大する。又伝導の

活性化エネルギーは与えられた温度では圧力と共に大きくなる。活性化容積は $180 \sim 160^\circ\text{C}$ では $12.3 \pm 0.5 \text{ cc/mole}$ で一定であるが、より低温では温度と共に著しく増大する。

アルカリハライドのラマンスペクトル (C.A. 2883 h)

R.S. Krishnan; Lattice Dyn., Proc., Intern. Conf.,
Copenhagen 1963, 429~31

LiCl, NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbBr, CsBr, CsI
の second order のラマンスペクトルについて議論している。

溶融塩に於ける電極電位 II. AgCl-AgBr 系に於ける液体ジャンクションポテンシヤル (C.A. 3031 f)

K.H. Sterv; J. Electrochem. Soc. 112 (65) 1049~50
Ag|AgCl (X_1), AgBr (X_2) || AgCl (X_1'), AgBr (X_2')|Ag の陰イオン濃度セルに於いて Liquid junction potential 及び輸率を $X_1 = X_2 = 0.50$ の濃度の所で調べた。log a に対する junction potential の曲線はわづかな曲率をもち、この関係から Br^- , Cl^- の輸率を計算した。AgCl 濃度が増すにつれて系が理想溶液状態から次第にずれる。 X_{AgBr} が減少するにつれて t_{Br^-} がより一層急速に下がる。この事は Ag_2Br^+ イオンの存在を示唆するものであろう。

LiNO₃ - NaNO₃ - KNO₃ 溶融塩中での臭化物、沃化物のポーラログラフ (C.A. 3051 c)

G.V. Shilina; Ukr. Khim. Zh. 31 (7) 693~9 (1965)

NO_3^- を含む電解質中で Br^- , I^- の存在はポーラログラフによつて決められる。これによつて NaBr, KI の夫々 0.0015, 0.0019 mol % 迄の存在を知り得る。表記の系では Br, I の溶解度は 150°C で 1.02×10^{-5} , $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ で、限界電流に対する活性化エネルギーは 28, 3.7 Kcal/mol, 拡散係数は 5.7×10^{-5} , $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で拡散層の厚さは 4.9×10^{-3} , $4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ であつた。

液体 Sn 中での Zn, Pb の稀薄溶液に於ける熱力学的相互作用についての起電力測定 (C.A. 3158 e)

S.T.Cheveland, K.Okajima, R.D.Pehlke; J.Phys.Chem. 69 (1965), 4085~90

Sn-Zn-Pb, Sn-Zn 系に於ける相互作用係数を起電力法によつて 450~650°C の範囲について調べた。即ち $Zn(l) | Zn^{+2} (KCl + LiCl) | Zn (Zn-Pb(l))$ セルを作つて測定した。Zn の稀薄合金溶液 Sn-Zn 中の Zn の活量は Henry の法則からわずかにずれる程度である。Sn-Zn 系に Pb を少量加えることによつて Zn の活量が増す傾向が認められる。Zn-Zn, Zn-Pb の相互作用係数は次の式で表わされる。 $E_{Zn}^{Zn} = -642/T + 1.02$, $E_{Zn}^{Pb} = 2080/T - 0.30$

純塩化銀中における銀の自己拡散 (C.A. 4258 h)

Max.D.R.Weber; U.S.At.Energy Comm.CO0 1197~12, 46 pp. (1965)

純 AgCl 中における Ag^+ のイオン電導および放射性自己拡散係数を 300~400°C の温度範囲において 20° 間隔で測定した。

液体の粘度 (C.A. 4289 c)

Bidyendu M.Deb 外 1 名; J.Indian Chem.Soc. 42 (8), 571~2 (1965)

液体の粘度, 表面張力および密度を関係づける Polit の式: $\log(\eta M) = [ZN^{1/3}/2303R][r(M/\rho)^{2/3}/T] + \phi(1/\rho)$ を, $\phi(1/\rho)$ の温度 T による変化が小さいと仮定して, $C_{11}H_{24}$, $SnCl_4$, CCl_4 に応用した。ただし N=アボガドロ数, η =粘度, ρ =密度, r=表面張力, Z=1.091 (立方型充填構造に対して), $\phi(1/\rho)$ =比容の関数である。

$SnCl_2$ -KCl 融液の蒸気圧 (C.A. 4290 h)

Shui-Wu Peng 外 1 名; Kó Hsueh T'ung PaO 1965 (3), 268-70

$SnCl_2$ の蒸気圧を 360 と 425° のあいだで求め, また $SnCl_2$ -KCl 系融液

においては、 SnCl_2 のモル分率 0.5 ~ 1.0 の範囲において、390, 400 および 410° の温度で蒸気圧を測定した。

酸化亜鉛と酸化アルミニウムとのあいだの反応速度および反応機構

(C.A. 4319)

Donald L. Branson; J. Am. Ceram. Soc. 48 (11), 591-5 (1965)

スピネル生成の反応速度の決定に定量 X 線回折法を用いた。

$\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の相図 (C.A. 4324 e)

I. A. Novokhatskii 外 3 名; Zh. Fiz. Khim. 39 (11), 2806~8 (1965)

CA 61, 5270 b 参照。10~85% の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含む FeAl_2O_3 を空気中 1700° で、 Al_2O_3 および ZrO_2 製アンブル内で加熱した。コランダム 50 および 85% を含む混合物では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の X 線像に変化はなかつた。

(90% SiO_2 + 10% TiO_2) · CaF_2 の相図 (C.A. 4324 g)

Lars Hillert; Acta Chem. Scand. 19 (7), 1774-5 (1965)

CA 64, 1407 a 参照。

100 重量% の (90% SiO_2 + 10% TiO_2) から 100 重量% の CaF_2 の範囲におよび粉末混合物をアルゴン中各温度で加熱することにより、その相図を調べた。

熔融塩中における塩化水素の溶解度 (C.A. 4325 b)

E. A. Ukshe 外 1 名; Zh. Fiz. Khim. 39 (9), 2288~91 (1965)

アルカリ塩化物融液 MCl (ただし M = Li, Na, K, および Rb) 中における HCl の溶解度 S を 800~1300° で求めた。

熔融塩混合物の物理的性質 (C.A. 4334 f)

Paul V. Clark; U.S. At. Energy Comm. SC-R 65-930 (Vol. 1), 293 pp. (1965)

1907~1962 における公表文献記載のデータの集録。

820 の引用文献を含む。

熔融塩の電気伝導度 (C.A. 4334 f)

A.V.Vakhobov; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,Tsvetn.
Met. 8 (4), 111-16 (1965)

熔融アルカリ金属塩化物中におけるモリブデン(Ⅲ)クロライドの熱力学的諸性質 (C.A. 4340 h)

Sidney M.Selis; J.Electrochem.Soc. 113 (1), 37-40
(1966)

起電力法を用いて, LiCl-KCl融液における部分熱力学的関数値を460~540°
の温度で, Moの濃度範囲を0.01~0.4 mole/lとして, 求めた。

熔融塩混合物の熱力学的諸性質 V. 条件付きの理想系

(C.A. 4342 b)

N.L.Yarym-Agaev; Zh.Fiz.Khim. 39 (7), 2109-13 (1965)
CA 63, 14143 h参照

会合分子や錯分子の存在を無視すると, 飽和蒸気組成は理想系におけると同様な
仕方で液相の影響を受けるという新しい考え方を導き入れた。

熔融塩混合物の熱力学的諸性質 VI. 塩化カリウム-塩化ナトリウム系 (C.A. 4342 c)

N.L.Yarym-Agaev 外1名; Zh.Fiz.Khim. 39 (11), 2650-5
(1965)

NaClの重量比0.1999~0.9022を含むNaCl-KCl系について8種の混合物
に対しては, 850°における気相の組成は次式によって示される。

$$\log m_{\text{KCl}} = K\alpha \log m_{\text{NaCl}}$$

BeO-B₂O₃系における蒸発の熱力学 (C.A. 4343 b)

Paul E.Blackburn 外1名; J.Phys.Chem. 69 (12), 4250-5
(1965)

BeO-B₂O₃系における蒸発と相関係を真空天秤とマスペクトロメーターを用

いる Knudsen effusion 法および示差熱分析法によつて調べた。

PbCl₂-PbS 熔融混合物の電気伝導度と内部構造的諸性質

I. 内部構造的諸性質 (C.A. 4385 e)

M.C. Bell 外 1 名; J. Electrochem. Soc. 113 (1), 27-31 (1966)

PbCl₂-PbS 系の相図および密度を求めた。相図は簡単で、かすかに非相合的に溶解する化合物 1 コを有するが、これは X 線回折像から求められたものである。

混合物のモル容積はほとんど理想的で加成性に対して、わずかに上向きのずれを示す。

PbCl₂-PbS 熔融混合物の電気伝導度と内部構造的諸性質

II. PbS-PbCl₂, Pb-PbS-PbCl₂ 系の電気伝導度

(C.A. 4385 f)

M.C. Bell 外 1 名; J. Electrochem. Soc. 113 (1), 31-7 (1966)

PbCl₂-PbS 混合融液の比電気伝導度を求めた。

塩化物に硫化物を加えると、電気伝導度は最初のうち、減少し、ついで増大するが、これは硫化物 35 モル% 付近のところから電子伝導が起るためである。

弗化物融液の赤外線反射スペクトル 弗化カリウム-弗化リチウム系における Ta (v) の加水分解 (C.A. 4448 g)

J. Stuart 外 1 名; J. Phys. Chem. 69 (12), 4335-7 (1965)

硝酸銀、硝酸リチウムおよび硝酸ストロンチウム混合物の熱力学的安定性 (C.A. 4593 e)

Jacky Guion; Compt. Rend. 261 (17), 3371-4 (1965)

Ag/AgNO₃/AgNO₃, LiNO₃, Sr(NO₃)₂/Ag なる形式の電池の起電力を 280~400° にわたつて測定した。

炭酸塩融液の電解に際しての白金電極上における陽極過程

(C.A. 4594 h)

L.A.Tsiovkina 外2名; *Elektrokhimiya* 1 (10), 1218~24 (1965)

Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 の熔融混合物 (モル比 3 : 4 : 3) 中に浸漬した白金電極についてその分極効果を 640° で調べた。

MgO-Al₂O₃-CaO系における固溶体の生成とその工学的諸性質

(C.A. 4752 g)

Ya.V.Klyuchanov 外1名; *Izv.Akad.Nauk.SSSR,Neorgan. Mateuály* 1 (8), 1403~9 (1965)

$\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ (ただし $x=0.2, 0.5, 0.8$) なる組成の試料を化学分析, X線分析, および検鏡分析によつて調べた。

熔融塩の電導度に及ぼす不活性ガスの圧力と溶解度の影響 I. アルゴンとヘリウム-NaNO₃系 (C.A. 5818)

James L.Copeland 外1名; *J.Phys.Chem.* 70 (1), 181~6 (1966)

369° における熔融NaNO₃中へのArおよびHeの溶解度を測定した, Arでは541 atm, Heでは321 atm. Henryの法則により, $K_{\text{Ar}} = (17.2 \pm 1.7) \times 10^{-7} \text{ mole Ar (cm}^3 \text{ of melt)}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ および $K_{\text{He}} = (22.7 \pm 0.7) \times 10^{-7} \text{ mole He (cm}^3 \text{ of melt)}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 融体の比伝導度, k は同一温度でArでは443 atmまでHeでは419 atmまで測定した。 k はいずれのガスでも圧力が増加するに従つて直線的に減少する。最小二乗法により求めた結果はArでは, $K_{\text{Ar}} = (1.228 \pm 0.002) - (1.94 \times 0.06) \times 10^{-4} P_{\text{Ar}} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; Heでは $k_{\text{He}} = (1.230 \pm 0.001) - (9.19 \pm 0.25) \times 10^{-5} P_{\text{He}} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ここで圧力は気圧で示す。Heはわずかに溶解度が大きい, Arの溶解度の方が電導度に及ぼす影響が大きい。

高温における固体および融体中での半導体の熱電氣的性質の測定法

(C.A. 5895)

O.P. Astakhov 外1名; Izmeritel'n. Tekhn. 1965 (9), 22~4
1500°までの温度で半導体の熱起電力や電気伝導度の新しい測定についてのべている。
半導体を入れたSiO₂ルツボを高温の真空炉中におき, 一定の温度傾斜となるように
Mo フイラメントの抵抗体で加熱する。熱起電力測定用の全回路をMo 製としている。
電気伝導度の測定値の精度は±5%, 熱起電力のそれは±6%である。

熔融塩中での反応 (C.A. 6061)

Kenneth Wayne Whitten; Univ. Microfilms (Ann Arbor,
Mich.), order 65-11, 891.70 pp.

Dissertation Abstr. 26 (5), 2462 (1965)

二三の熔融塩化物および弗化物中におけるCrF₃, La₂O₃のイオン化
について (C.A. 6063)

Pierre Mergauey 外1名; Compt. Rend. 261 (21) (groupe 7),
4392-5 (1965)

熔融NaFを用いて, 無水および含水La₂O₃よりLaOFを造つた。含水La₂O₃
は熔融LiFによつても同じ化合物を得る。同時に, Laの水和酸化物はNaClとわ
ずかに反応し, また熔融KClとよりよく反応してLaOClを生ずる。無水又は含水
La₂O₃をNaCl, KCl, NaF又はLiFとCrF₃熔融溶液中に加えるとCr₂O₃
を生ずるが, もしCrF₃が過剰にあるときは, LaCrO₃を生じ, CrF₃が不足して
いるときにはCr₂O₃を生ずる。

NaFの熔融物中のCrF₃にLa₂O₃を加えると, NaLaF₄も若干量生ずる。

熔融炭酸塩電解浴中に浸漬した白金電極上での酸素のイオン化

(C.A. 6081)

L.P. Klevtsov 外2名; Elektrokhimiya 1 (10), 1304-7
(1965)

熔融炭酸塩浴中に一部分浸漬して, 陰極的に分極させた平滑, 円筒状白金電極での

Oのイオン化について研究した。電極の位置による分極電流変化の曲線を測定した。用いたガスはO + CO₂ 混合ガスでその比は1 : 2である。電解浴としてはK₂CO₃, Na₂CO₃ およびLi₂CO₃ の共晶混合物で、陽極はPt 円筒でその表面積は陰極に対して30倍の面積を有する。陰極を連続的に1mm/5minの割合で上昇させた。基本的反応は $1/2 O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2-}$ である。これらの曲線は500, 600および700°において測定されている。反応範囲の広さ、イオン化電流の大きさおよびその変化の速度は電位と温度との変化によつて変る。電流発生過程に主として影響を及ぼす因子は電解浴のメニスカスの上部を通過するガスの拡散であつた。

溶融塩中での電気化学的平衡状態図の表示と実際的应用

(C.A. 6084)

Marcel Pourbaix; CEBELCOR (Centre Belge Etude Corrosion). Rappt. Tech №136, 1-8 (1965)

溶融炭酸塩浴中での電気化学的平衡を表わす方法について概説している。

水溶液中の場合と同時に、溶媒(炭酸塩)の熱力学的安定条件を環境の酸化(Oを放出する)と還元(Cを放出)とによつて図式的に表示する。これらの図の応用例として燃料電池や腐食環境中での溶融炭酸塩の存在のもとでの電気化学的反應の研究に用いられている。

AgNO₃, Sr(NO₃)₂ およびアルカリ硝酸塩の溶融混合物の起電力の測定 (C.A. 6094)

Jacky Guion; Compt. Rend. 261 (20) (Groupe 7), 4079-82 (1965)

280~400°の範囲で濃淡電池の起電力を測定した。電池はAg | AgNO₃ || AgNO₃, Sr(NO₃)₂ | Ag型である。AgNO₃-Sr(NO₃)₂-NaNO₃ およびAgNO₃-Sr(NO₃)₂-LiNO₃混合物は、Sr(NO₃)₂の濃度が低い時には正則溶液として挙動する。混合の過剰エネルギーの式から係数b'を計算した。これは最近接した陽イオン間の反撥エネルギーに関する係数である。係数b'の値はSr⁺⁺-Ag⁺では2430 cal./mole, Li⁺-Ag⁺では850, Na⁺-

Ag^+ では840, $\text{Sr}^{++}-\text{Li}^+$ では-1200 および $\text{Sr}^{++}-\text{Na}^+$ では-640 である。

融解塩の粘度の測定 I. 円筒振動法の原理 (C.A. 7393 g)

R.D.Reeves 他1名; Trans. Faraday Soc., 61 (514), 2300-4 (1965)

液体を含む中空円筒に振動を与えたときの運動と粘度との関係について理論式を導き, 各種の実験式と比較検討した。

融解塩の粘度の測定 II. アルカリおよびアルカリ土類の塩化物について (C.A. 7393 h)

R.D.Reeves, 外1名; Trans. Faraday Soc., 61 (514), 2305-11 (1965).

円筒振動法によつて各種の塩化物の粘度を測定し次のような結果を得た。

CaCl_2 3.41-1.49 cp. (7855~9694°), BaCl_2 4.88-3.51 cp (9882-1040.7°), SrCl_2 3.70-1.68 cp. (8773-9854°), SrCl_2 3.70-1.68 cp (8773-9854°) RbCl 2.01-0.75 cp (7346-9513°), CsCl 1.50-0.51 cp (6575-8976°) なお, 活性化エネルギーを求めた結果当量導電度より求めたものより1.9-4.4倍となつた。

$\text{CaO}-\text{HfO}_2$ 系の間組成の構造と安定性 (C.A. 7414 h)

C. Delamarre 外1名; Compt. Rend. 261 (23) (Group 8), 5128-31 (1965)

試料は CaCO_3 と HfO_2 を加熱してつくつた。 CaO (20モル%) の場合は CaHf_4O_9 の生成が認められ, 1450°以下で安定である。

$\text{CaO}-\text{HfO}_2$ の状態図を求めた。

無機塩の2成分系の赤外的研究 II. $\text{Ca}_2\text{SiO}_4-\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 系

(C.A. 7415 c)

O. Henning, 他1名; Z. Chem. 5 (12), 468 (1965)

オルソケイ酸塩および対応する混合物を CaCO_3 , SrCO_3 および SiO_2 から1380°, 7 hr の二重焼結法でつくつた。

β - Ca_2SiO_4 は2%の B_2O_3 を加えて安定な状態にした。

IR測定の結果から, Ca_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 系では連続的な固溶体の領域が認められた。

Gd_2O_3 - Al_2O_3 および Sm_2O_3 - Al_2O_3 系 (C.A. 7416 a)

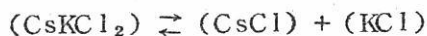
V.I.Kushakovskii 他1名; Dok. Akad. Nauk SSSR 165 (5), 1075-7 (1965)

Al_2O_3 と Gd_2O_3 または Sm_2O_3 との反応を固溶体以下の温度について研究した。反応生成物は顕微鏡的観察およびX線回折を用いて研究した。(*)

NaCl - CsCl , KCl - CsCl 系の蒸気圧 (C.A. 7417 f)

A.V. Tarasov, 外2名; Vestn. Leningr. Univ. 20 (22), Ser. Fiz. i Khim. 44, 101-8 (1965)

Knudsenのeffusionおよびtorsion methodを組み合わせて蒸気圧の測定を行なった。



NaCl - NaF - Na_2ZrF_6 三成分系の密度と分子容

(C.A. 7417 h)

I.N. Sheiko 他2名; Ukr. Khim. Zh 31, (10), 1055-60 (1965)

NaCl , NaF , Na_2ZrF_6 の種々の熔融塩系の密度を求めた。1つの系については密度は温度に対し直線的に変化する。

Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 3成分系 (C.A. 7418 c)

Yu.M. Polezhaev 他1名; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Materialy 1 (11), 1990-3 (1965)

Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 3成分系の固相以下の領域についてX線回折および化学分析により検討した。(*)

結晶-融液相転移領域における塩類の電導度 (C.A. 7430 d)

B.F. Markov 他1名; Ukr. Khim. Zh. 31 (10), 1065-71 (1965)

BeCl_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , MgCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CaCl_2 , SrCl_2
の電導度はm. p. で急激に上昇し, 融液で最高値となる。

溶融塩の電導度およびその温度依存性はイオン化傾向によつてかなり異なることが認められた。

2成分系の酸化物と金属との溶融状態図 (C.A. 7430 f)

A.S. Mikulinski i 他1名; Tr. Inst. Met. Gos. Komp. po Chern i
Tsvetn. Met. pri Gosplane SSSR 1964 (10), 62-5 (1964)

鉍物の電熱反応に重要な酸化物-金属の組成と溶融曲線を系統的に検討した。

Na およびK のフッ化物, 塩化物および AlF_6 の三成分系の溶融状態図
(C.A. 7430 g)

V.T. Mal'tsev; Diagrammy Plavkosti Nekotorykh Solevykh
Sistem Sb. 1964, 29-33

$\text{Na} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{AlF}_6$ (1), $\text{K} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{AlF}_6$ (2) について検討した。系
(1) の結晶表面は3つの領域からなっている。すなわち Na_3F_3 , Na_3Cl_3 ,
 NaAlF_6

系(2) の結晶表面も3つの領域からなり, K_3F_3 , K_3Cl_3 , K_3AlF_6 が認め
られた。

溶融有キ塩中における金属塩化物のEMF系列 III. Cu (I), Cu (II),
Bi (III) 塩化物のジメチルアミン塩酸塩 (C.A. 7430 h)

A. Kizza; Bull. Akad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 13 (6),
409-13 (1965)

E^0 を170-196°Cで測定, $a + b \times 10^{-4}$ の関係を得た。活量係数Kの対数を
 $(\Delta G^0 - \Delta G^0) / 2.3 RT$ から求めた。こゝで $\Delta G^0 = -nFE^0$, ΔG^0 は反応の
標準自由エネルギー-条件についてのa, bおよびKの値(180°C)

$\text{Cu}(\pm) - \text{Cu}(\text{O})$, -0.03533, -8.14, 7.3×10^2

$\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}$, 0.0515 , -2.07 , 1.4×10^3 ;
 $\text{Cu(II)}-\text{Cu(O)}$, 0.18491 , -5.10 , 1.1×10^6 ;
 $\text{Bi(III)}-\text{Bi(O)}$, -0.16887 , -3.15 , 3.0×10^{10} ;

溶融有キ塩中における金属塩化物のEMF系列 IV . Sn (II) , Pb
 (II) , Ni (II) , Co (II) 塩化物のジメチルアミン塩酸塩融液中にお
 ける値 (C.A. 7431 a)

A. Kiszka ; Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim. 13 (6) , 415 -
 18 (1965)

E° を170-196°で測定, $a + b \times 10^{-4}$ の関係を得た。活量係数Kの対数は
 $(\Delta G^\circ - \Delta G^\circ) / 2.3 RT$ から求めた。各系についての a, b および K の値 (180°)

$\text{Sn(II)}-\text{Sn(O)}$, -0.47544 , -4.01 , 2.1×10^5

$\text{Pb(II)}-\text{Pb(O)}$, -0.46390 , -3.62 , 5.1×10^3

$\text{Ni(II)}-\text{Ni(O)}$, -0.06598 , -6.76 , 8.3×10^2

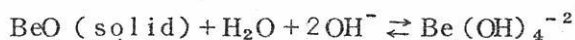
$\text{Co(II)}-\text{Co(O)}$, 0.00979 , -10.39 , 3.3×10^3

溶融アルカリ金属水酸化物中へのBeOの溶解 (C.A. 7431 b)

M.E. Shying, 他2名 ; Australian J. Chem. 18 (11) , 1719-29
 (1965) .

溶融アルカリ金属水酸化物中へのBeOの溶解数は水蒸気圧下でのみ可逆的な挙動
 をする。

反応は $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$ が主生成物で可逆的で, 全反応は次式のようなになる。



この反応のエンタルピーは 4.8 k. cal/mole (240-510°) と計算された。

Li, Na || NO_2 , NO_3 系融液の導電度 (C.A. 7431 d)

P.I. Protzenko 他1名 ; Ukr. Khim. Zh. 31 (10) , 1048-52
 (1965)

$\text{NaNO}_2-\text{LiNO}_2$, $\text{LiNO}_2-\text{NaNO}_3$, $\text{NaNO}_2-\text{LiNO}_3$, $\text{LiNO}_2-\text{NaNO}_2-$
 NaNO_3 , $\text{LiNO}_2-\text{NaNO}_2-\text{LiNO}_3$, $\text{LiNO}_2-\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3$ …各系の

比電導度を測定した。

CdS 結晶生長のための熔融塩溶媒 (C.A. 7435 h)

D.T.Haworth 他1名; Chem. Commun. 1965 (21), 553-4

CdCl_2 -NaCl (NaCl 30, 45, 50, 70 モル%) 中における CdS の溶解度および結晶生長について検討した。50:50 融液がかなり広い温度範囲で CdS ~1.8ないし~4.3% の溶解に適し, ~380°ないし~680°で完全に融液が固化した。

(*)

NaCl および CaF_2 と融解する場の化学結合の性質の変化

(C.A. 7447 f)

V.M.Glazov 他2名; Khim. Sryaz v Poluprov. i Tverd.

Telakh, Inst. Fiz. Tverd. Tela i Poluprov. Akad. Nauk

Belorussk. SSR 1965, 135-41

GeTe, SnTe, PbTe の電導度, 受磁率を温度の函数として 1200°まで測定した。

熔融塩中におけるガスの陽極溶解についての電位-電流関係

(C.A. 7666 h)

Yu.K.Delimarskii 他2名; Fiz. Khim. i Elektrokhim.

Raspavljen. Solei, Akad. Nauk. Ukr. SSR, Inst. Obsch. i

Neorgan. Khim 1965, 36-46

引用文献20についての総説

熔融塩化酸混合物の電気化学的挙動 (C.A. 7677 e)

G.Coccia 他1名; Electrochim. Acta 11 (1), 115-24 (1966)

$M\text{MCl}_2 + M'\text{Cl} + M\text{M}$ ($M = \text{Cd}, \text{Zn}, M' = \text{アルカリメタル}$) 系について電位の測定を行なった。

熔融炭酸塩中における酸素の電解還元における濃度分極 (C.A. 7678 c)

A.M. Trunov; *Elektrokhimiya* 1 (12), 1482-5 (1965)

従来の文献のデータについて討論。

新しい理論として濃度分極を提案した。炭酸イオンの生成は電極表面で起こり、電極のまわりの電解液で起こるのではないと考えた。ガス拡散電極における濃度分極の限界因子は溶融層を通つてのガスの拡散にあるものと考えた。

Na, Cs 硝酸塩融液中におけるイオンの輸率および易動度

(C.A. 7679 h)

V.P. Shevedov 他1名; *Elektrokhimiya*, 1 (12), 1479-81 (1965)

NaNO_3 - CsNO_3 系の一つの成分を0-100% 変化させた場合の輸率, 易動度を測定した。

熔融塩化物に溶解した塩素の拡散係数 (C.A. 8945 b)

Yu.M. Ryabukhin; *Zh. Fiz. Khim.* 39 (12) 2927-31 (1965)

KCl , NaCl および $\text{KCl}-\text{NaCl}$, $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 等モル融体に溶解した Cl_2 の拡散係数が測定された。溶媒は特殊の形の SiO_2 容器で溶かされて Cl_2 で飽和された。測定は Pt 電極, Cl_2 雰囲気で行われた。予期された拡散係数より 1~2 だけ order の高い拡散係数が得られた。 Cl^- と Cl_2 の間の電子の交換は異常に高い拡散係数の値の原因となつていと予想された。

熔融電解質の粘性 I. (C.A. 8948 b)

Kiyokado Nishihara, Yoshitaka Matsumura, Zenjiro Asaki; *Suiyokai shi* 15 (6) 307-10 (1964)

熔融塩化物混合物の粘性が白金円盤による振動減衰法で測られた。 $\text{KCl}-\text{NaCl}$, $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 系では 850° まで調べられた。種々の濃度の $\text{H}_2\text{SO}_4\text{Aq. Soln}$ での予備実験は次の事を示した。(1) Pt 円盤の振動減衰は対数的であつた。(2) 測定の精度は始めのねじれ角 90° , 終りのねじれ角 10° の間の振動数 20-50 の低い粘性のときに十分であつた。(3) 結果は円盤が中央にあり表面から 10mm のとき再現性が

あつた。熔融塩化物の粘性は温度が増すと減少した。

粘性はNaCl-KClで30-70 mole % NaCl では変化しなかつたが、LiCl系では粘性は58 mole % LiClで最小であつた。

2.3 の熔融金属の音波伝播速度と圧縮性 (C.A. 8949h)

M.B.Gitis, I.G.Mikhailov; Akust.Zh. 11 (4) 434-7 (1965)

Ag, Cu, Pb, Sn, Bi および Sb の音波の伝播速度と圧縮性が1550°まででAr またはHe 気流中でパルス interferometer を用いて5 MCで0.1%の相対精度で測定された。

液体のCuとAg では伝播速度は1400°まで直線的に減少し圧縮性は増大した。他の金属では、これらは非常に複雑に温度に依存した。Sb の音波伝播速度の温度依存曲線は850°で極大があつた。同じ金属の電気伝導度に関する報告されたデータとの比較は音波伝播速度の温度依存は電気伝導度のそれと同じであることが示された。

熔融塩中でのイオン交換 I, 特別なアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含む熔融硝酸ソーダ中での5つの鉍物イオン交換物質のイオン交換特性の比較 (C.A. 8964g)

C.M.Callahan, M.A.Kay; J. Inorg. Nucl. Chem. 28. (1) 233-44 (1966)

熔融KCl-NaCl混合物へのHClの溶解度 (C.A. 8980f)

E.A.Ukshe, V.N.Devyatkin; Zh. Fiz. Khim. 39 (12) 3074-6 (1965)

700-1030°でのNaCl-KClへのHClの溶解度SはArで熔融混合物からHClを追い出すことによつて決定された。実験的に $S = S_0 \exp(Q/RT)$ 0, 25, 50, 75, および100% (モル) KCl についてQはそれぞれ-8600, -2750, +2200, 0, および-2900 cal/mole, $S_0 \times 10^4$ はそれぞれ13.90, 1.38, 0.288, 1.10 および4.50であつた。Qの変化は塩化物結晶格子の対称性の破壊に帰せられた。

50% KCl を含む混合物ではSは温度が増すと共に減少した。

液体ガリウムの free surface energy と密度の温度依存性

(C.A. 8994 g)

V.I.Nizhenko, L.I.Sklyarenko, V.N.Eremenko; Ukr. Khim. Zh. 31 (6) 559-63 (1965)

液体Ga について次の関係が報告されている (T : °K); 密度 (ρ : g/cc) = $6.08 - 0.006(T - 302.93)$ 表面張力 σ (mj/cm) = $708 - 0.0031(T - 302.93) - 0.000067(T - 302.93)^2$, 臨界密度 1.58 g/cc, 臨界温度 5410 °K, 臨界圧力 253 meganewton/m², $A = 1.09 V^{2/3} N^{1/3}$ (V -原子容), $G^S = \sigma A$, $S^S = -\sigma \partial A / \partial T - (A \partial \sigma / \partial T)$, $H^S = G^S + TS^S$ から計算した表面積 A free surface energy G^S , エントロピー S^S , エンタルピー H^S が表に示してある。
Al₂O₃ 多結晶上への Ga の濡れの角および吸着エネルギーも図で与えている。

熔融塩の電極の性質と分類

(C.A. 9239 b)

A.A.Kolotii; Fiz. Khim. i Elektrokhim. Rasplavlen. Solei, Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. 1965 82-98

イオン融体の電極電位

(C.A. 9239 b)

Yu.K.Delimarskii; Fiz. Khim. i Elektrokhim. Rasplavlen. Solei, Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. 1965 3-35

比較極, 分解電圧, 比較電極電位, 時間による電位の周期的変化などを含むトピックスを述べている。アルカリ, ハライド, Al ハライド系についての報告された電極電位を総括している。

白金電極での熔融塩化物のポーラログラフ的研究

(C.A. 9244 h)

V.V.Kuz'movich; Fiz. Khim. i Elektrokhim. Rasplavlen. Solei, Akad. Nauk Ukr. SSSR, Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. 1965 124-48

SnCl_2 , TlCl , PbCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 , AgCl , CdCl_2 , ZnCl_2 , CuCl , CuCl_2 および NiCl_2 のポラログラフイーが NaCl-KCl 等モルの支持塩中で研究された。Pt wire がカソード, Pt plate がアノードとして使用された。電位はアノード分極について補正された。分極の速度は $400-500 \text{ mV/min}$ であつた。(*)

Pt-Pb, Pd-Pb 融体の $800-1200^\circ$ での活量測定

(C.A. 9375 c)

Klaus Schwerdtfeger; Trans. Met. Soc. AIME 236 (1) 32-5
(1966)

Pt-Pb および Pd-Pb 融体中の Pb の活量が $\text{Pb} | (\text{PbO}-\text{SiO}_2)_{\text{液}} \cdot \text{SiO}_2_{\text{固}} | \text{O}_2(1)$, $\text{Pt-Pb} | (\text{PbO}-\text{SiO}_2)_{\text{液}} \cdot \text{SiO}_2_{\text{固}} | \text{O}_2(2)$, および $\text{Pd-Pb} | (\text{PbO}-\text{SiO}_2)_{\text{液}} \cdot \text{SiO}_2_{\text{固}} | \text{O}_2(3)$ なるセルの EMF から $800-1200^\circ$ で決定された。両方系は共にラウールの法則から大きく負に偏している。(1)のセルから得られたデータは SiO_2 が飽和の $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 融体の PbO の活量のデータを使用して PbO の生成自由エネルギーが計算された。

B.

実験室用高温炉 (C.A. 7712 bP)

Commissariat a l'Energie Atomique; Belg. 651, 409
Dec. 1, 1964.

Belg. 特許 586, 383 への追加

高温での粘性の測定 (C.A. 9276 aP)

Instytut Metalurgii im Stanisława Staszica; Pol. 49,
312, June 15 1965 Appl. Dec. 13 1965

熔融スラグの粘性の測定装置が記してある。装置は測定を遠くへ送ることが可能である。

2. アルミニウム

A.

氷晶石-アルミナ融液電解のときの陰極ブロックの安定性に対し電解質中の金属アルミニウムと塩添加物の及ぼす効果 (C.A. 284 h)

E.A.Zhemchuzhina 他1名; *Izv.Vyssshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn.Met.* 8 (1), 90-5 (1965)

無定型炭素を陰極とし、電流密度 0.05 及び 0.5 amp./cm² で 1020 °C で 2 時間電解を研究した。電解質中の Al が保護作用をして、陰極が変形し崩解する傾向をおさえる。10 mole % の MgF₂, BeF₂, BaF₂, NaCl および MgCl₂ を加えることがやはり陰極保護作用を示す。これに反し KCl の存在は有害である。MgF₂, BeF₂, BaF₂, これよりやや程度は少いが NaCl と MgCl₂ は陰極表面に炭化物を作る。

Al の作用は電解質中で表面活性の低電子価 Al イオンを作つて、陰極と電解質の間の電気二重層中の Na イオンの濃度を低下させる点にある。2 価金属の弗化物の作用は二重層中の 1 価 Al イオンの濃度を増大させこのイオンを炭化アルミニウムを作つて陰極表面で活性化する点にある。

溶融 SAP での構造変換 (C.A. 1429 b)

G.Piatti 外 2 名; *Men.Sci.Rev.Met.* 62 417-25 (1965)

(surface/volume) ratio と共に γ -Al₂O₃ の dimensional な変化を与える仮説が出され、nucleation の実験より確められている。

Al₂O₃ の熱膨脹 (C.A. 2769 g)

L.H.Rachal; *U.S.At.Energy Comm.NAA-SR-MEMO-2987*, (1958) 8 pp.

Al₂O₃ の単結晶についての C 軸に平行と垂直方向の熱膨脹を 24 ~ 1100 °C の

範囲で測定した。得られた熱膨脹係数はC軸に平行方向では $5.17 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ から $7.25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 迄の範囲, C軸に垂直方向では 6.31×10^{-6} から $8.47 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 迄の範囲であつた。

Al 還元の電解槽の構成及び操業 (C.A. 3050 b)

H. Schmitt; Ext. Met. Aluminum 2, 169~82, discussion 183~4 (1963)

最良の電流効率は温度, Al_2O_3 の濃度, 電解質の酸性度, 極間距離等によつて決まるものである。連続操業は $940 \sim 60^\circ\text{C}$, 遊離 AlF_3 4~7%, Al_2O_3 5~8% の条件で行つた。電流効率は $\mu_{\text{mo}} = (1/2) \{ 1 + [V_{\text{CO}_2} / (V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}})] \}$ によつて算出する。 V_{CO_2} , V_{CO} は vol% である。この式を用いて 40,000 Amp の槽の電流効率を測定し, これと Cu dilution法 で得られる値と比較した所 1% 以内で良く一致した。この様な考えから Al_2O_3 電解の槽の構造や操業の最適条件等が示唆されて来るものと思われる。

NaF-AlF₃-Al₂O₃ 融体への Al の溶解度 (C.A. 3157 f)

J. Thonstad; Can. J. Chem. 43 (1965), 3429~32

急冷法によつて Al の溶解度を調べた。1000 °Cでの Al の溶解度は $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 6.70$ では 0.33 wt% Al, $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 3$ では 0.10 wt%, $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 1.70$ では 0.0075 wt% Al で, NaF/AlF_3 の値が小さくなるにつれて Al の溶解度が減少する。 $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 3$ の浴では温度が高くなるにつれて Al の溶解度が増す。即ち 1000 °C で 0.10 wt% Al であるが 1060 °C になると 0.14 wt% になる。

クリオライト-アルミナ融液の電解における塩添加物の使用に関する研究 (C.A. 4595 a)

Endre Balazs 外 1 名; Freiburger Forschungsh. 103 B, 91-101 (1965)

Al の電解を行なうにあつては NaCl 12% を添加すれば好結果が得られる。

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ 系中の溶解度から計算した $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系での安定度 (C.A. 5811)

D.F. Weill; *Geochim. Cosmochim. Acta* 30 (2), 223-38 (1966)

1010 °および800 °における $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ 融体中での andalusite, Kyanite, sillimanite, mullite, tridymite および quartz の溶解度を測定した。

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系中の固体の自由エネルギーは溶融塩中で平衡する SiO_2 の活量から求めることができる。溶融塩に対する Temkin (CA. 40, 5621) のモデルを用いて A_{SiO_2} を計算した。

1010 °においては: Sillimanite \rightarrow andalusite, $\Delta G = 75$;
sillimanite \rightarrow 1/3 (mullite + tridymite) , $\Delta G = 345$;
sillimanite \rightarrow corundum + tridymite, $\Delta G = 1273$, 800 °では;
sillimanite \rightarrow andalusite, $\Delta G = 24$; sillimanite \rightarrow 1/3
(mullite + quartz) , $\Delta G = 598$; sillimanite \rightarrow kyanite ,
 $\Delta G = 1293$; sillimanite \rightarrow corundum + quartz , $\Delta G = 1341$ *

アルミニウム電解槽用の陽極と内張りペーストの製造

(C.A. 6165)

Gh. Mircea; *Rev. Chim. (Bucharest)* 16 (9), 407-9 (1965)

陽極の原料は灰分1%以下の原油コークスで、これを粉砕して二三の粒度に分級する。(> 15, 5~15, 1~5, 0.2~1および < 0.2 mm, < 0.2 mm が全体の40%である。) コールタールピッチを < 1.2 mm に粉砕し、陽極くずをコークスに < 1.2%まぜる。各粒度のコークスを 150 ° に予熱し、第1段混合機でピッチとまぜ、さらに最終の混合物は第2段混合機で 330 ° に加熱する。のちに 170~100 ° に冷却しながら陽極の型に圧搾する。陽極はつゞいて 19室ある2列の炉の中へ入れ予熱(3室)、加熱(2室)、冷却(10室)、取出し(4室)を行なう。この処理は先ず 250 ° に予熱し、さらにガスにて 500~600 ° に加熱する。そのうち、250~400 ° で蒸発物質をとりのぞく。400~600 ° でわれを生ずる危険がある。これはピッチや 500 ° 近くで再凝固するためである。500~600 ° C に加熱後は急速に

1200°まで加熱する。そののち、徐々に冷却する。管理された状態で冷却することは空気をまきこむために生ずる陽極の灼熱を防止するのに有効である。

アルミニウム製造セルの陽極現象 I. 過電圧の影響

(C.A. 7671 c)

R. Piontelli 他2名; Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend.,
Classe Sci. Fis., Mat. Nat. 36 (6), 759-70 (1964).

W線のワードを用いたB₄C 陽極, Na₃AlF₆ + sat. Al₂O₃ の照合電極およびAl 陰極を用いて陽極現象, とくに過電圧の影響を調べた。

見掛けの過電圧ははじめC.D. によつて急激に上昇し, 以後徐々に変化し, 10-15 A/dm² 以上では直線的变化をした。(*)

熔融電解質の粘性 II. (C.A. 8948 d)

Kiyokado Nishihara, Yoshitaka Mastumura, Keihichi
Komatsu, Haruo Noguchi; Suiyokaishi 15 (6) 311-15
(1964)

AlF₃とAl₂O₃の粘性と密度に及ぼすクリオライトの影響が測定された。得られた結果は次に示す。(1)Na₃AlF₆-AlF₃系へのAlF₃の添加はこの融体の粘性を下げた, 粘性流動についての活性化エネルギーはAlF₃濃度の増加と共に減少した。(2)Na₃AlF₆-Al₂O₃系で1から2%のAl₂O₃の濃度では少しく減少したが, 3%以上ではAl₂O₃の増加と共に増大した。この融体の密度は1-2%Al₂O₃で最大であつた。活性化エネルギーはAl₂O₃濃度の増加と共に増した。(3)Na₃AlF₆-CaF₂系では粘性, 密度共にCaF₂濃度が増すにつれて増大した。

アルミニウム電解浴の組成と関連した2.3の問題 (C.A. 8985 g)

J. Brynestad, K. Grojotheim, J. L. Holm; Bull. Inst. Politsh,
Bucuresti 25 (6) 57-75 (1963)

相状態図, 融点降下, 電気伝導度およびX線回折による研究は, 熔融Al₂O₃はイオン融体でそして熔融Na₃AlF₆はNa⁺, AlF₆³⁻, AlF₄⁻およびF⁻から成つて
いることを示した。遊離したAl³⁺は, AlF₆³⁻が一部分解離してAlF₄⁻とF⁻とに

なっている Na_3AlF_6 融体中には存在しない、 Na_3AlF_6 に溶解した Al_2O_3 は Al^{3+} となり前者の F^- と結合し O^{2-} は AlOF_x^{1-x} なる錯化合物を作る。だがこの x の値は明らかでない。

リチウム弗化物—アルミニウム電解浴の有効成分 (C.A. 9235 d)

A.V. Vakhobov ; Tsvetn. Metal 38 (12) 56-7 (1965)

1000 °において7 wt % LiFの添加はAl 電解浴 1 2.7 NaF, AlF_3 + 5 % Al_2O_3 + 3 % CaF_2 (243-277) および電解浴 2 2.7 NaF, AlF_3 + 5 % Al_2O_3 + 3 % CaF_2 + 3 % MgF_2 (240-281) の電気伝導度を増した。だが0.87 Amp/cm² のアノード電流のとき電解質 2 の分極 emf (1.48-1.54 V) を増した。従つて, LiFは MgCl_2 , BaF_2 , NaCl のように電気伝導度を増し, 分極 emf を減ずる塩を含む電解液には加えねばならない。

クリオライト—アルミナ融体の工業的電解のときの2, 3のパラメータの相互依存性の研究 (C.A. 9243 a)

Yu. I. Georgovskii I. E. Manokha ; Khim. Prom. Inform. Nauk-Tekhn Zb. 1965 (4) 56-8

Al の電解による製造の主要なパラメータの間の相互依存性が研究された。電解温度 (Tel), 電極間距離 (H), 電解質の重量 (Pel), メタルの重量 (Pm) および電流 (Ie) が一定の電解槽で測定され200以上のデータが相関法で処理された。

B.

溶融塩電解による純アルミニウムの製造 (C.A. 6103 (p))

Hans Gruber ; Ger. 1, 205, 709 (Cl. C 22 d). Nov. 25, 1965 ; Swiss Appl. Nov. 27 and Dec. 29, 1955, 6 pp.

弗化物を含んだ溶融塩中にアルミナを含んだ原料を溶解し連続的かつ直接的に純Alを電解製造する方法で, 2つの電気加熱保持炉からなっている。まず最初の炉で原料を直流により電解しAlをAlとCuの溶融合金として析出せしめる。ついで第2の炉ではやはり弗化物電解浴によりさきのAlとCuとの合金を陽極として用い直流により純Alを陰極に析出せしめる。

3. アルカリ , アルカリ土類

A .

過酸化カリの融点

(C.A. 49 f)

T.P.Firova 他3名 ; Izv.Akad.Nauk SSSR , Ser .Khim.1965 (9) ,
1678-9

89-99重量%の KO_2 のいろいろの試料を熱分析した。不純物は K_2O_2 , KCO_3 ,
 KOH 及び少量の吸着 H_2O 。加熱速度4~6度/分で加熱曲線を作った。99% KO_2
に対する熱分析試験の結果以下の如し ; 115° と 500° に2つの吸熱効果 , 520°
に1つの発熱。 115° の効果は KO_2 の多形転移で立方晶系になる。

KO_2 の融点は $490\sim 530^\circ$ (1気圧で) , そして $350\sim 415^\circ$ (1-2mmで)。

KO_2 融液は熱電対の試料容器中のガラスと反応して珪酸カリを作り , 活性のOを
遊離する。

ナトリウム , カリ , バリウム塩化物融液の密度とモル容積 (C.A. 70 f)

G.A.Bukhalova 他1名 ; Zh.Neorgan.Khim. 10 (9) , 2132-6
(1965)

$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2$ 系 の密度とモル容積の研究から完全溶解する化合物
 $\text{K}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ の存在が証明された。

NaCl/KCl 含有比をいろいろに取り , 一定に保つておくと融液系の密度は BaCl_2
の添加につれてしだいに増大してゆく。

ナトリウム , カリウム , ランタンの弗化物系

(C.A. 71 b)

G.A.Bukhalova 他2名 ; Zh.Neorgan.Khim. 10 (9) , 2127-31
(1965)

$\text{Na} , \text{K} , \text{La} \parallel \text{F}$ 系では LaF_3 17 , NaF 25 , KF 58% のところで 563°
で共融点がある。 NaF と KF が晶出する領域と NaLaF_4 と KLaF_4 の固溶する

区域はこの共融点に集まる。 $\text{NaF}-\text{LaF}_3$ (I) と $\text{KF}-\text{LaF}_3$ (II) の系では分解
溶解する化合物 NaLaF_4 と KLaF_4 (m.p. 746°) および共融化合物 (725° お
よび 625°) がある。I には $36\% \text{LaF}_3$ 780° で転移点あり, II では 34.5%
 LaF_3 , 746° に転移点がある。 540° で K_2LaF_6 が II の固相中でできる。

熱の直接除去による融液からのハロゲン化アルカリ単結晶直接成長

(C.A. 80 e)

A.E. Malikov ; Mekhanizm i Kinetika Kvistallizatsii ,
Nauchn. Sov. Akad. Nauk Belorussk. SSR po Fiz. Tverd.
Tela 1964 , 203~5

融液から大きい (直径 100 , 高さ 130~140 mm) ハロゲン化アルカリ単結晶を
成長させる固定式炉を報告。炉には固定した結晶成長用ルツボの底部外側に冷却装置
がついている。空気と H_2O が冷媒として用いられる。坩堝のテーパ-のついた部分
の中心における急速な核生成は底部から熱をゆつくりと取去ることによって行なわれ
る。活性炭素を上部のパツキングのところにおき試料から遊離してくる Cl と Br イ
オンを吸収させる。

Li, Cs/ NO_2 , NO_3 系の電気伝導度 (C.A. 102 f)

P.I. Protsenko 他 1 名 ; Elektrokhimiya 1 (9) , 1064-71
(1965)

$\text{LiNO}_2 - \text{CsNO}_2$, $\text{LiNO}_3 - \text{CsNO}_2$, $\text{LiNO}_2 - \text{CsNO}_3$ 及び
 $\text{LiNO}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{CsNO}_2 - \text{CsNO}_3$ 系の比電導度を $5 \sim 10^\circ$ おきに 440°
まで測定した。等温線に極値がないことから化合物の生成や会合は起らぬことが判明。

硝酸銀と硝酸リチウム混合物融液の相平衡図 (C.A. 280 b)

Yves Doucet 他 2 名 ; Compt. Rend. 261 (14) (Groupe 7) ,
2640-2 (1965)

$\text{AgNO}_3 - \text{LiNO}_3$ 混合物の固-液平衡温度を研究した。方法は先に発表した
(Techniques Modernes et Applications de la Cryometrie,
Paris : Dunod , 1959 , 236 pp.) 混晶を作る様子はなかつた。活量係数の

計算から、全濃度範囲で混合物の過剰自由エネルギーは純粋な溶媒の結晶と溶液が平衡する温度の函数として表わされる。

混合熱は150 cal/mol を超えぬ。溶液の過剰自由エネルギーを計算した。溶液は相互作用エネルギー620 cal/mole で、“厳密に正則的”である。(*)

Ca-NH₃ 溶液の物理的性質 (C.A. 1405 e)

Wa-She Wong ; Naval Ordnance Lab. Symp. Ammonia Batteries 6th 1964. 1-7

dil. Ca-NH₃ と NH₃ (liq.) の粘性測定

dil. Ca-NH₃ の伝導度の測定

Ca-NH₃ の密度の測定

の3つが-40°Cから-50°Cの間で行なわれた。

これらより Ca-NH₃ は Alkali metal-NH₃ 溶液とは全く違う性質をもつことが分つた。

KCl-NaCl-CrCl₃, と KCl-NaCl-VCl₃ 三元素の固相互溶解度の X線的研究 (C.A. 1412 c)

I.V. Vasil'kova 外3名 ; vestn. Leningr. Univ. 20 (16) ser. Fiz. i Khim. No. 3 126~32 (1965)

KCl-NaCl-VCl₃ 系の pbase は全て Cr と isomorphous である。これら両系の面間距離, 指数, 反射強度が表にまとめられている。

溶融アルカリ, アルカリ土類硝酸塩混合溶液の当量容積

(C.A. 2753 b)

W. J. McAuley, E. Rhodes, A. R. Ubbelohde ; Proc. Roy. Soc. A 289, 151~60 (1965)

マンメーター法によつて比重を測定した。測定結果は凡て温度の直線函数として表わし得る。或る系では同一温度での組成についての当量容積は直線的になつた。得られた部分当量容積は次のようである。

$$\bar{V}_{\text{NaNO}_3} = 44.18 + 1.76 \times 10^{-2} (t - 300),$$
$$\bar{V}_{\text{KNO}_3} = 53.25 + 2.29 \times 10^{-2} (t - 300), \quad \bar{V}_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 38.80 + 1.12 \times 10^{-2} (t - 300),$$

$$\bar{V}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 38.70 + 1.01 \times 10^{-2} (t - 300)$$

この測定値を packing model によつて説明を試みた。

溶融アルカリ塩の圧縮率

(C.A. 4287 h)

E.L. Heu'c ; J. Phys. Chem. 69 (8) , 2785-7 (1965)

ハロゲン化アルカリ融液の特長は等温圧縮率 $\beta = - (1/V)(\partial V/\partial P)_T$ と分子容 V とのあいだにある関係を示すことである。すなわち 12 種のアルカリハロゲン化物のとり β/V なる比は 400, 600, 800 および 1000° でそれぞれ 0.44 ± 0.02 , 0.61 ± 0.03 , 0.80 ± 0.04 および 1.05 ± 0.06 であつた。

炭化カルシウム生成の示差熱分析

(C.A. 4344 f)

W.J. Thoburn 外 1 名 ; Can. Met. Quart. 4 (3) , 205-17 (1965)

1570~1775° の温度範囲にわたつて, $\text{CaO}_{(s)} + 3 \text{C}_{(s)} = \text{CaC}_2_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$ に対する反応圧および熱力学的諸関係を求めた。

$\text{K}_2 \text{Cl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ 生成のエンタルピー

(C.A. 4345 h)

E.S. Yaguh'yan 外 2 名 ; Zh. Neorgan. Khim. 10 (11) , 2581~3 (1965)

$\text{K}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ 生成のエンタルピー (ΔH_f) を熱量計的方法により, Popov および Skuratov の装置を用いて求めた。

アルカリ土類金属のチオジネケートに関する研究

(C.A. 4556 f)

J. Malur ; Z. Chem. 5 (10) , 399 (1965)

硫化亜鉛の製造における融剤の効果を調べるにあたり, 塩化物添加剤のかわりに硫化物を用いた。

バリウムチオジネケートが硫化亜鉛融体晶出に対して適当な溶媒であることが明らかにされた。

リチウムメタジルコネートの構造および諸性質とその合成条件との関係

(C.A. 4557 e)

S.A.Kutolin 外1名; Izz.Akad.Nauk SSSR, Neorgan.
Materialy 1(9), 1590-2 (1965)

Grizik および Plyushchev の提唱した条件で Li_2ZrO_3 を合成すると安定な型の Li_2ZrO_3 (I) が得られる。Kutolin らは Li_2CO_3 と ZrO_2 とを比較的低温で真空中において反応させると、リチウムメタジルコネート (II) という別の型の安定な化合物が得られることを見出した。

塩化リチウム融液中における平衡電位 (C.A. 4595 b)

M.V.Smirnov 外1名; Izz.Vysshikb Uchebn.Zavedenu,
Tsvetn.Met. 8(5), 82-8 (1965)

LiCl 融液中における $\text{Zr} + \text{Zr}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Zr}^{2+}$ なる反応の平衡恒数の温度依存性を明らかにした。

NaCl (l) - KCl (l) - Na (l) - K (l) 系の平衡の実験的決定

(C.A. 5818)

A.Neckel 外2名; Monatsh.Chem. 96(5), 1633-8 (1965)

Na (l) + KCl (l) = NaCl (l) + K (l) 系の金属側および塩側の平衡濃度について 1140~1240°K の範囲で測定した。試料容器は Bredigt, et, al (CA.49, 5947 c) と同様のものを用いた。分析は次のようにして行なつた。アルカリ金属は PrOH 中にて塩化物と分離した。不溶の塩化物は水で溶かし K^+ は K_2PtCl_6 として沈澱せしめ Cl^- は容量法によつて決定した。アルコールは酸化物、水酸化物および炭酸塩にかえて水にとかし OH^- を容量法により定め、 K^+ は K_2PtCl_6 とし Na はその差から求めた。これらの値から、平衡恒数 K_x について金属側および塩側について求めた。 $K_x^M + K_x^S$ は基本的には互いに等しく、研究の温度範囲では差はみとめられなかつた。

NaCl (l) - Na (l) および KCl (l) - K (l) 系の混合自由エネルギーの決定
(C.A. 5818)

A. Neckel ; Monatsh. Chem. 96 (5) , 1617 - 32 (1965)

溶解度のデータから2つの方法を用いてNaCl (l) - Na (l) 系の混合自由エネルギーを計算した。いずれの方法によつても過剰自由エネルギー ($\Delta G_{1350^\circ\text{K}}^E$) は同じ値となつた。

同様にKCl (l) - K (l) 系の ΔG^E を溶解度および氷点降下のデータから求めた。計算した ΔG^E の値から二元系の溶解度を求める簡単な図式法を与えている。

炭酸カルシウムの分解温度 (C.A. 6148)

K.G. Popov ; Issled. Shakhtn. Izvestkovo - Obzhigatel'n
Pechei 1964, 69 - 82

天然産の炭酸カルシウムの分解温度は結晶の粒度によつて異なる。結晶粒度が大になれば、1気圧のCO₂分圧下で分解温度は892 ~ 921°に上昇した。試料の周囲のガスの流れを1.5 ~ 14.0 cm/sec に変化したが分解温度には顕著な影響はなかつた。

B.

アルカリ金属酸化物製造法 (C.A. 4606 gP)

Philblack Ltd.; Brit. 1,009, 113 Nov. 3, 1965, Appl.
July 13, 1962; 8 pp

NaCl またはKCl を溶融鉛を電極として溶融塩電解し、アルカリ金属と鉛の合金をつくる。溶融合金は約850°で気化装置に移し、890°に加熱すればナトリウムの25 ~ 50% が気化する。

円筒型反応室で酸化させる。この場合、ナトリウム蒸気は空気または酸素と反応する。ナトリウムと空気量を調節することによつて酸化物が得られる。

溶融塩化物の電解によるNa又はKの連続抽出法 (C.A. 6103 (P))

Philblack Ltd.; Brit. 1,013,004 (Cl. C22d), Dec 15,

1965, Appl. July 13, 1962; 6 pp.

溶融したNaCl又はKClを長く巾のひろい浅い電解槽〔Brit. 1,007,778 (CA 64, No.4)に近いもの〕にて,溶融したPbを回転させたものを陰極とし,管状の陽極によつて発生するClガスを排出する。電解槽は炉床の下のラジエーターコイルを通して循環するPbを加熱することによつて間接的に加熱される。

Pb陰極は真空蒸留装置へ循環し,そこでNa又はKの合金が(電解槽中で生成した)加熱され,NaやKを蒸気としてとりだしたのち熱交換器をへて電解槽にもどされる。電解槽を出るPbは10~50%のアルカリ金属を含み,真空蒸留装置でその約 $1/2$ が取り出される。溶融NaClを用いた場合,820°で12 lb/minで150,000 Aで4.5 Vで電解される。こゝで生じたPb-Na合金を4.95 lb/minで電解槽から蒸留装置にうつし850°で加熱し,2.25 lb Na vapor/minでNaを製造する。(*)

4. Be, Ti, Zr, He

A.

硝酸溶液からTiおよびZrの抽出

(C.A. 67b)

F.G.Zharovskii 他1名; Ukr.Khim.Zh. 31(8), 839-44 (1965)

Bu₃PO₄ 50% CCl₄ 溶液で12,4MH₂SO₄からZrとTiをほとんど完全に抽出できた。ZrとTiの抽出係数が12の溶剤について報告された。この場合H₂SO₄は4.6, 7.7および9.2Mである。どの係数も大きくない。その値は9.2MH₂SO₄とC₆H₁₃OH間のTiの値1.08とPhCH₂OHと4.6MH₂SO₄並びにイソ-AmOAcと7.7MH₂SO₄間のZrの値0.001の間に来た。

塩化リチウム-塩化カリ共融物中の Ti, Zr, Hf の熱力学

(C.A. 279 g)

Robert Baboian; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)

Order No. 65-6226, 174 pp; Dissertation Abstr. 26(3),
1362 (1965).

起電力測定法による塩化ベリリウム-塩化ソーダ系 (C.A. 295 b)

Tadashi Kuboda 他1名; J. Electrochem. Soc. Japan 33(1),
29-34 (1965)

Be(s) | BeCl₂, NaCl(l) | Cl₂(g) 電池の起電力を BeCl₂ モル分率
0.4 ~ 0.7 の範囲で 400 - 500° で測定した。起電力は温度及び BeCl₂ の濃度の
関数であった。Nernst の式による点は BeCl₂ - NaCl(l) 系では実測曲線と
一致しない。しかし外挿した値は熱学的データから計算した値と一致する。そこで反
応は Be(s) + Cl₂(g) = BeCl₂(l) であろう。

熔融塩化ベリリウム-アルカリ塩化物から Be-金属の電解析出

(C.A. 1629 g)

T. Kuroda 外1名; Bull. Tokyo Inst. Technol. No. 61 29-
41 (1964)

Be(s) | BeCl₂(l) - KCl + LiCl (eutectic)(l) | Cl₂(g) の
e.m.f. アルカリ-塩化物熔融物中での BeCl₂ の電流-電圧関係。電解中の
BeCl₂ - アルカリ塩化物浴の分極電圧のデータが報告されている。電解での
primary deposition と secondary deposition について述べて
ある。

熔融 KBr - NaBr 中での Ti⁺⁺/Ti³⁺ の酸化還元電圧

(C.A. 1635 a)

B.F. Markov; Ukr. Khim. Zh. 31(8) 873-5 (1965)

NaBr - KBr 混合物 (等モル) では 700°C で $E_{\text{Ti}^{++}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ}$ は $1.56 \pm 0.01 \text{ V}$
この CeCl は Mo | TiBr₃ - TiBr₂ soln || corundum || AgBr in KBr |
Ag CeCl.

起電力法による $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$ 系の研究 (C.A. 2794 c)

T.Kuroda, O.Matsumoto; *Denki Kagaku* 33 (6), 435~9 (1965)

$\text{Be}(s) | \text{BeCl}_2 - \text{NaCl}(l) | \text{Cl}_2(g)$ の電池を作り, BeCl_2 の濃度 0.4 ~ 0.7 mol % の組成範囲で 400 ~ 500°C の温度での起電力の測定から $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$ 系の熱力学的解析を行なった。

$\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{ZrF}_6$ 系の溶融相図 (C.A. 2798 f)

I.N.Sheiko, V.I.Suprunchuk, T.A.Bandur; *Ukr. Khim. Zh.* 31 (1965) 927~30

共融点が 610°C で NaCl 35.1%, NaF 42.9%, Na_2ZrF_6 22% の組成, 584°C の共融点では NaCl 48.7%, NaF 1.5%, Na_2ZrF_6 49.8% の組成であった。液体状態の面積では NaF , NaCl , Na_3ZrF_7 , $\text{Na}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ の化合物からなることを見出した。

チタングループ金属の化学冶金 I 固体 ZrI_4 の蒸気圧

(C.A. 2997 c)

F.R.Sale, R.A.J.Snelton; *J. Less-Common Metals* 9 (1965), 54~9

Knudsen 法によつて蒸気圧を測定した。即ち Ni のセルで 3 つの異なつたオリフィスを用いて 150 ~ 230°C 範囲で ZrI_4 の流出速度を調べた。得られた結果は $\log P_{\text{mm}} = (-29,020/4,576 T) + 12.03$ で表わされた。

この結果から昇華温度として 420°C の値を得た。この値は報告されている 431°C の値に近い。

チタン金属グループの化学冶金 II ZrI_3 , ZrI_2 の製法及び性質

(C.A. 2997 d)

F.R.Sale, R.A.J.Snelton; *J. Less-Common Metals* 9 (1965) 60~3

ZrI_3 の製法は液体 ZrI_4 を Zr でもつて 510°C の温度で還元して得られる。

ZrI_2 は ZrI_3 を $360 \sim 390^\circ C$ での disproportionation 即ち $2ZrI_3 = ZrI_2 + ZrI_4$ 反応によつて作られる。 ZrI_2 の分解は $\sim 500^\circ C$ で起る。

チタン金属グループの化学冶金 III ZrI_3 のディスプロポーション

(C.A. 2997 e)

F.R.Sale, R.A.J.Snelton; J.Less-Common Metals 9 (1965), 64~9

ZrI_3 の disproportionation は $8ZrI_3 = 6ZrI_3 \cdot ZrI_2 + ZrI_4$ ($275 \sim 325^\circ C$) 反応及び $6ZrI_3 \cdot ZrI_2 = 4ZrI_2 + 3ZrI_4$ ($350 \sim 400^\circ C$) 反応によつて進行する。

disproportionation の圧力の測定を Knudsen 法によつて行ない、各温度範囲での平均熱量は $39.9 \pm 2 \text{ Kcal}$, $120.6 \pm 5 \text{ Kcal}$ である。

電析 Zr の構造に及ぼす電解条件の影響 I 4 価の Zr を含む塩化物浴の電解 (C.A. 3047 b)

K.P.Lebedeva, A.N.Baraboshkin; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Fil 1965 (6), 93~9

電析物粒子の大きさ型に及ぼす、電流密度、温度、組成の影響を調べた。高温、低電流密度では粒子の大きさは大きくなり、塩化物浴中の Na ion と K ion を置換えても粒子は大きくなる。

ベリリウム化合物の熱力学のおよび物理的性質. VIII. 酸化ベリリウムの融解熱と高温における熱容量 (C.A. 4343 a)

Michael A.Greenbaum 外 2 名; J. Phys. Chem. 69 (11), 4035-7 (1965)

CA 62, 13940 a 参照。

熱量計による測定により、 2270 と $2525^\circ K$ のあいだで BeO のエンタルピーを求めた。

TiCの熱伝導度におよぼす炭素の影響

(C.A. 4647b)

V.S.Neshpor 外1名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorgan.Materialy
1(9) 1545-6 (1965)

高純度粉末チタンおよび炭素から高真空のもとで、温度を1750°としてTiC_{0.971-0.925}を直接合成した。微粉末炭化物を2200°, 高真空下で焼結した。0~0.2%の遊離炭素および0.04~0.1%の窒素を含む試料中における気孔率は10~30%であった。

四塩化チタニウムの品質評価

(C.A. 6146)

R.A.Sandler, 外3名; Zh.Prinkl.Khim. 38(11), 2415~21
(1965)

TiCl₄の純度はTiCl₄をMgで熱還元して得るスポンジチタンに対して評価される。TiCl₄(950~1000ml)を、直径20mm、高さ1400mmの円筒中に直径4~5mm、長さ5~10mmのガラスチューブをつめて、その中で蒸留する。Cuのけずりくずを蒸留器中で用いる。最初の留分200~300mlは蒸留器に戻し、第2の留分(~500ml, 0.001wt% TiOCl₂を含む)を還元用いる。AlCl₃を蒸留器中に添加すると、TiOCl₂+AlCl₃=TiCl₄+AlOClにより、事実上TiOCl₂は第2の留分から除去される。TiCl₄は0.7~0.9KgのMgを入れ、800°, 15~20μの還元炉中に35~40g/minの割合で供給される。そこで60%のMgが消費される。TiCl₄から得られたスポンジチタンを空気と接触する状態で蒸留すると、0.007~0.010%Nと0.02~0.03%Oを含む、一方アルゴン気流中では≤0.003~0.004%Nおよび0.01~0.02%Oを含む。(*)

四塩化チタニウムの品質評価

(C.A. 6146)

R.A.Sandler, 外3名; Zh.Prinkl.Khim. 38(11), 2415-21
(1965)

TiCl₄の純度はTiCl₄をMgで熱還元して得るスポンジチタンに対して評価される。TiCl₄(950-1000ml)を、直径20mm、高さ1400mmの円筒中に直径4~5mm、長さ5~10mmのガラスチューブをつめて、その中で蒸留する。Cuのけずりくずを蒸留器中で用いる。最初の留分200~300mlは蒸留器に戻し、第2の留分(~500mlで、0.001wt% TiOCl₂を含む)を還元用いる。AlCl₃を蒸

留器中に加えると, $\text{TiOCl}_2 + \text{AlCl}_3 = \text{TiCl}_4 + \text{AlOCl}$ により, 事実上 TiOCl_2 は第2の留分から除去される。 TiCl_4 は0.7~0.9 KgのMgを入れた800°で(15~20 μ)の還元炉中に35~40 g/minの割合で供給される。そこで60%のMgが使われる。 TiCl_4 から得られたスポンジチタンを空气中で蒸留すると, 0.007~0.010% Nと0.02~0.03% Nと0.02~0.03% Oを含む。一方アルゴン気流中では \leq 0.003~0.004% Nおよび0.01~0.02% Oを含む。

アルカリ塩中の塩化ジルコンの熱力学および電気化学的性質

(C.A. 8987 c)

B.Swaroop, S.N.Flengas; Can. J.Chem. 44 (2) 199-213 (1966)

$\text{ZrCl}_2 - \text{MCl}$, $\text{ZrCl}_3 - \text{MCl}$ (M:K又はNa)系の2元平衡状態図の液相線が可能な範囲で決定された。670-750°でのZrの2, 3, 5価の塩化物の希釈液の電気化学特性が可逆性の起電力測定で決定された。この結果から金属Zrと3および5価のZr塩化物の間の平衡変化が決定された。計算された活量は, Zrの5価塩化物はこの融体中では非常に複雑な形であることを示している。

B.

塩化物融体の電解によるZrの精製

(C.A. 1668 d P)

A.N.Baraboshkin 外3名; USSR. 173010 July 7. 1965

熔融塩化物の電解によつてZrを精製する方法がまとめられている。

5. B , S i , N b , T a , V , I n

A.

硼砂融液への金属酸化物の溶解度 (C.A. 66g)

Yu.K.Delimar'skii 他1名; Ukr. Khim. Zh. 31 (8), 813-17
(1965)

以下の酸化物のほう砂への溶解度を760及び800°でそれぞれ測定した。重量%
で示す。PbO 23.20, 37.47; Bi₂O₃ 34.07, 35.75; NiO 2.83, 3.74;
ZrO₂, 5.97, -; CuO 13.50, 17.03; WO₃ 57.65, 69.36; Fe₂O₃
2.58, 3.20; CdO 9.34, 10.20; TiO₂ 8.49, 9.35; MoO₃ 56.80,
60.04.

SchroederやSemenchenkoの関係を満足しない。

五酸化バナジウムとニオブを含む酸化物融液の表面張力と密度

(C.A. 70b)

A.T.Manakov 他1名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya 1965
(4), 68-71

K₂O-Nb₂O₅, Cr₂O₃-Nb₂O₅, CaO-Nb₂O₅, および Fe₂O₃-Nb₂O₅,
および Fe₂O₃-Nb₂O₅, CaO-V₂O₅, Fe₂O₃-V₂O₅, および Cr₂O₃-
V₂O₅ 系の表面張力と密度を1200-1650°間で測定し、これらの系の融液のモ
ル容積の変化(密度から計算)を研究した。モル容積-組成曲線が僅かに正の偏りを
示したのはK₂O-Nb₂O₅とCaO-Nb₂O₅系で負の偏りはFe₂O₃-Nb₂O₅系
で見られた。これに対してMxOy-V₂O₅ (M=Ca, Fe, Cr) 系のときはど
れも負の偏りを示した。10.8% K₂Oを加えると、Nb₂O₅の表面張力は220か
ら170 dyne/cmに減少する。これ以上組成が変化してもσは僅かに変るのみと
なる。同じことがCs₂O-Nb₂O₅でも見られた。CaO-Nb₂O₅ および Fe₂O₃-
Nb₂O₅系では第2の酸化物を加えるにつれて表面張力は直線的に増大する。そこで

液状ニオブ塩中では Ca^{++} や Fe^{+++} とは反対に K^+ と Cs^+ は毛管活性である。 V_2O_5 を含む系ではいろいろの酸化物を加えると σ が増大する。液状 V_2O_5 と Nb_2O_5 の温度係数 $\gamma = d\sigma/dT$ および $\beta = dv/dT$ を見出し、V属の酸化物融液の偽分子構造の観点から以上の結果を議論した。

溶融塩原子炉燃料の可溶性毒 3 弗化硼素

(C.A. 253 c)

J.H.Shaffer 他 2 名 ; Nucl.Sci.Eng. 12 (3), 337-40 (1962)

じゆん還する燃料からたやすく取出せまた、加えることのできる核毒の濃度を調節することによつて溶融塩原子炉を制御することは望ましい可能性である。若し必要ならば液体燃料原子炉の第一の制御手段である反応性の負の温度係数に次ぐ手段としてこの化学的制御が使用される。気体状 BF_3 (必要のときには ^{10}B を多くしておく)を溶融塩原子炉の燃料中の核毒として用いられる。

BF_3 の液中の濃度は自由表面上の分圧に比例し、これで調節できる。 BF_3 の溶解度の圧力と温度による関係が BF_3 の燃料への量を決め、この化合物の取除き可能な原子炉毒としての有用性とその限界を決める。溶融塩炉実験 (MSRE) に利用するのに適当な弗化物融液に対する BF_3 の溶解度を実験的に測定した。MSREは10 Mwの燃料じんくわん炉で UF_6 を含む弗化物液混合物と裸の黒鉛減速剤が接触している。

Henry法則の定数は500, 550, 600, 700°でそれぞれ0.265, 0.145, 0.0846, および0.0351 (モル BF_3 /1. of soln./atm.)となつた。この高い溶解度から BF_3 はかなり低い圧力においても適当な溶融塩炉制御剤であると考えられる。炉温度で BF_3 分圧1気圧ではBと ^{235}U の液中での原子比は0.4となつた。燃料と黒鉛の間のBの分配を簡単に計算した。吸収効果を見捨て85%のBが、若し気体状 BF_3 が完全に黒鉛の気孔に入つて反応したと仮定しても、液の方に残ることになる。

LiCl-KCl 共融物融液中のニオブウムと亜塩化ニオブの平衡

(C.A. 388 e)

Y.Saeki 他1名 ; J.Less-Common Metals 9 (5), 362-6 (1965)

Nb 棒は 99.6% Ag 線は 99.9%, 黒鉛棒は分光分析級である。気体状 $NbCl_5$ を $550^\circ C$ で還元して暗緑色小板状 Nb_3Cl_8 を作った。Nb とその亜塩化物の $LiCl-KCl$ 共融物中での 500 及び 650° における平衡を研究した。

$Ag/AgCl$ ($LiCl-KCl$ 共融物) を標準電極とした。Nb イオンの見かけの原子価は Nb の陰極での溶解の直後で ~ 3.1 であつた。

Nb の溶解の後には Ag 電極に対する電位は次第に上昇して一定値になつた。これには永く待たねばならなかつた。融液中の亜塩化物の平衡組成は Nb_3Cl_8 であつた。平衡における Nb イオンの見かけの原子価 $2.6 \sim 2.7$ は Nb_3Cl_8 の場合に一致する。 Cl -標準電極に対する Nb-電極の平衡電位と Nb_3Cl_8 の濃度との関係も研究した。

Cr_3Si , Cr_5Si_3 , $CrSi$ の固相並びに液相の電気伝導度

(C.A. 1448 h)

B.A. Baum 外 2 名; *Izv. Skad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy* 1 (8) 1289-95 (1965)

ポテンシオメトリー及び回転磁場中で電気伝導度を測定した。各系の $\sigma-t$ curve について考察されている。これらについては melt したとき、電子が価電帯から伝導帯へ移行行くということで説明している。

$NbCl_5$ の水素還元

(C.A. 2985 h)

Y. Saeki, T. Suzuki; *Denki Kagaku* 33 159-63 (1965)

$NbCl_5$ の水素還元を気相で行ない、反応条件と生成物の関係を調べた。Nb の収率は $1200^\circ C$ で最大でそのときの水素流量は $350 \text{ cc}/\text{min}$, $NbCl_5$ の流量は $\sim 10 \text{ cc (g)}/\text{min}$ であつた。

オキシ弗化物融液からの Ta の電析機構

(C.A. 3028 e)

V.M. Amosov; *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met.* 8 (1), 110-20 (1965)

$K-Ta-O-F$, $K-Ta-F-Cl$, $K-Ta-O-F-Cl$ 系の熱力学的解析即ち K_3TaClF_7 , KF , KCl , Ta_2O_5 から作られる系についての各原子間で考えられる反応についての遊離エネルギー、分解電圧を計算した。 Ta_2O_5 は KF 及び

$K_3TaCl_mF_n$ ($m+n=8$) との化学的相互作用によつて溶解する。その相互作用は最初の溶媒の組成に依存し得られる物質は $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$, 及び $K_xTaO_yF_z$ (K_3TaOF_6 , $K_2TaO_2F_3$ のようなもの) で, $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ は KF が充分に存在する場合に分解して $K_xTaO_yF_z$ を作る。

溶解度測定のための $KCl-LiCl$ 中での低価のニオブ塩化物の電極電位
(C.A. 3047 h)

J. Brun, R. Innvaer, R. Tunold; Kgl. Norske Videnskab. Selskabs, Forh. 37 ('64), 95~102

$LiCl-KCl$ 共融塩中への $NbCl_2$, $NbCl_3$ の溶解度及び Nb の電極電位を調べた。450, 500, 550°C での $NbCl_2$ の溶解度は夫々 0.54, 0.69, 0.89 wt% である。又 $NbCl_3$ の溶解度は 500°C で 1.45 wt% である。 $Nb/NbCl_2$, $Nb/NbCl_3$ 半電池の標準電極電位は 500°C で夫々 -1,284 V, -1,304 V であつた。

三酸化硼素の一酸化硼素への還元 (C.A. 4574 g)

D. Nichollas; J. Chem. Soc. 1965, 6644~6

真空中 B_2O_3 を C , B , B_4C , Ti , TiC または TiB_2 と 1100° 以上の温度に加熱する。1200° 以上では生成物は B_2O_3 によつて汚染される。3 時間で 16% という最良の収率が得られるのは 1250° で B_4C を用いた場合である。

B_2O_3 の粘度と密度 (C.A. 5779)

Albert Napolitano, 外 2 名; J. Am. Ceram. Soc. 48 (12), 613-16 (1965)

溶融 B_2O_3 の粘度は 1400° で 20 ポアズ, 318° で 10^{10} ポアズ であつた。測定には広範囲回転円筒型粘度計を使用した。溶融試料には乾燥した N_2 ガスを通して含水量を最小にするようにした。800° 以上の温度では粘度曲線はアルミニウムの式に従うが 800° 以下では従わない。

密度は 411° と 1400° の間を測定した。融体の体積熱膨脹率は, $3.35 \times 10^{-4}/deg.$ から $3.34 \times 10^{-5}/deg.$ に変化し, この膨脹率は 1200° 以上では, ガラスの選

移温度以下のガラスの膨脹率よりも小さい，このことは B_2O_3 に何らかの構造的な再配列を生じていることを示すものである。

SiI₄の蒸気圧 (C.A. 5781)

I.R.Krichevskii, 外2名; Zh.Fiz.Khim. 39(10), 2594-5 (1965)

70~123°での温度と蒸気圧との関係をしらべた。

SiI₄のm.p.は123.5±0.3° 水銀圧力計を用いたがHgは200°まではSiI₄とは反応しなかつた。

蒸気圧は0.214~4.95 mmに変化した。

Siのアーグ・スペクトル (C.A. 5953)

Leon Joseph Radziemski, Jr.; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 65-2638, 155pp. Dissertation Abstr. 26(5), 2815 (1965).

溶融塩電解によるTaの製造. IV. Ta金属の製造 (C.A. 6094)

Noboru Kamon 外2名; Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Hokoku 19(1) 13-20 (1963) cf. CA 57, 10584 g

アルカリ塩化物浴中に $Ta_2O_5-K_2TaF_7$ を加えた電解浴の陰極電流電位曲線を求めた。 $Ta_2O_5-K_2TaF_7$ を含む浴では2つの屈曲点があるが、 K_2TaF_7 のみの浴では1つの屈曲点しか表われない。

K_2TaF_7 および Ta_2O_5 中のTaの分解電圧は近接している。電解の機構は非常に複雑である。それは多くの反応生成物、CO、CO₂、CF₄およびCl₂を生ずるからである。KCl-KF-K₂TaF₇系の電解は安定に進行する。この系に Ta_2O_5 を加えると、 Ta_2O_5 の量を増せば増すほど電流効果は上昇する。800°の温度で、75 A/dm²の電流密度で良好な電流効率を得た。

6. RE, Th, U

A.

UO₂, UCl₂, KCl を含む三元及び二元素の状態図の研究

(C.A. 1407 b)

N.S.Mantynova 外 2 名; At. Energ. (USSR) . 18 (6) 616~23
(1965)

UCl₄-KCl, UO₂-UCl₄, UO₂-KCl, UO₂-UCl₄-KCl の状態図が示されている。

Cd-Zn-Mg 融体中での U と Pu の溶解度

(C.A. 1566 e)

R.V.Anman 外 2 名; Kerntechnik 7 (8-9) 400-3 (1965)

U の溶解曲線に一つか二つの屈折点がある。この三元系での U の溶解度が状態図で現わされている。Pu は U より 3~6 倍も溶解度が大きい。

融体からウラン炭化物球の生産

(C.A. 1573 a)

K.Knotik 外 1 名; Kerntechnik 7 (8-9) 361-5 (1965)

UC₂ と Th 炭化物の球状粒子生産の為の二つの液-固プロセスが示されている。

1. 金属微粉と C を混ぜてパラフィン中に suspend する。
2. Th や Th-U sol が溶液から作られ、球状粒子に分けて乾燥させる。

LaB₆ の蒸発

(C.A. 2756 d)

S.P.Gordienko, G.V.Samsonou, V.V.Fesenko; Poroshkovaya
Met. Akad.Nauk Ukr.SSR 5, (1965), 70~3

Kundsen Cell 法によつて蒸気圧を測定した。2053°~2373°K でのみ

¹¹B⁺, ¹³⁹La⁺ の存在を認めた。イオン電流比 I_{11B}^+ / I_{139La}^+ は 2100°K の

1/140 から 2347°K の 1/80 迄温度の上昇について大きくなる。昇華熱 $-ΔH_{2200}$

は La, LaB₆ について夫々 561 ± 9.2 , 536 ± 8.8 Kg/mol であった。

PuO₂ から金属 Pu への還元

(C.A. 2971 a)

M. C. Thompson.; U.S. At. Energy Comm. Dp-983, 7 (1965)

Ca, Ba による PuO₂ の還元は溶融弗化物及び弗化物-塩化物フラックスを用いたが, フラックスは CaO, BaO を溶かさず且つ収量が上がるような Pu の集合を促進するようなことはなく, フラックスの利用は有効でない。

超高純度 Pu の製法

(C.A. 2971 e)

J. A. Leary, L. J. Mullins; U.S. At. Energy Comm. LA-3356-MS, 9 (1965)

電解精製した Pu 中の不純物を NaCl-KCl 溶融浴中で, 更に電解精製して除去した。Fe による汚染はセラミックの坩堝を用いて除去した。陰極には炭化した Ta を用いた。Am は ²⁴¹Pu の崩壊の速度によつて決められる最小限度迄下げ得た。

高温での Pu 製造反応に対する熱力学の実際の適用

(C.A. 2971 g)

J. A. Leary, L. J. Mullins; U.S. At. Energy Comm. LA-DC-6947, 18 pp (1965)

Pu の製法には溶融塩抽出, 電解精製, ボンベ還元等が考えられるが, 種々の溶融塩抽出の際の平衡定数の測定値と計算値とを比較した所かなり良い一致を認めた。不純 Pu 或いは Pu 合金からの電解精製で殆んど平衡反応 process に近い過程で純 Pu が陰極に析出する。又ボンベ還元の際の 15 の反応式に対する ΔF , ΔH をも計算した。尚 liq Pu の容器として MgO, CaO, ThO₂ を用いた場合の Pu 中の Mg, Ca, Th の平衡活量も推定した。

溶融塩中での反応 I LiNO₃-NaNO₃ 中でのウラネット, ネプチネートの形成

(C.A. 3001 g)

W. T. Carnell, S. J. Neufeldt, A. Walker; Inorg. Chem. 4 (1965), 1808-13

溶融 LiNO₃-NaNO₃ 中での BrO₃⁻ と U (VI), Np (V), Np (VI) との

反応は固体の化合物を形成し融体から分離し新しいアルカリ金属-アクチナイド的化合物の混合相として表わされる。その化合物のX線回折から結晶格子常数を決め、純 $\text{N}\text{a}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 、 $\text{N}\text{a}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ 、 CaUO_4 の格子常数と比較し、それ等の化合物と関連あるようである。又化合物の吸収スペクトル線からU-O、Np-O結合距離を計算した。

溶融 LaCl_3 電解に於ける陰極分極 (C.A. 3048 a)

P.M.Us ov, M.V.Smirnov; Tr. Inst. Elektrokhirn., Akad. Nauk SSSR, Ural'sh. Filial No.6, 65~8 (1965)

1.5%以下のオキシクロライドを含んだ無水の LaCl_3 のMo陰性を用いた場合の分極を860, 950°Cについて調べた。分極曲線には明らかに2つの波が認められ、その第1は La^{+3} から La^{+2} への還元、第2は電子伝導に導かれる電流増加に関係するものである。c, dが 10^{-3} amp/cm²以下では陰極電位は殆んど変化せず、 10^{-3} ~ 10^{-1} amp/cm²では拡散支配の型を示し、それから La^{3+} の拡散係数を算出すると860, 960°Cで夫々 $(0.9\sim 1.1) \times 10^{-6}$, $(2.9\sim 3.2) \times 10^{-4}$ cm²/secとなる。Laの析出はc, dが860~960°Cで1.5 amp/cm²以上になり始まる。

La_2O_3 -SrOおよび La_2O_3 -BaO系中で形成される化合物の光学的性質 (C.A. 4407 h)

L.M.Lopato 外2名; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Materialy 1 (8), 1368-71 (1965)

CA 59, 1162 g参照。SrLn₂O₄およびBaLn₂O₄型の化合物(ただしLnはランタナイドSm-Lu, ScおよびDyである。)を合成するにあたり、SrまたはBaの炭酸塩とLn酸化物の化学量論的混合物をアルゴン雰囲気中で溶融するか、または1600~1800°Cで焼成した。得られた粉末生成物の光学的性質を浸漬法またはスライド上で調べた。

ウラニウム-酸素系 $\text{UO}_2.50$ - $\text{UO}_2.67$ の高温X線回折 (C.A. 7418 d)

V.V.Rachev 他3名; Zh. Neorgan. Khim. 10 (12), 2796-800 (1965)

ウラン酸化物は UO_2 を U_3O_8 と封管中 1000° , 20 hr 加熱してつくった。

$UO_{2.56} - UO_{2.667}$ の範囲では, 20° で2相が認められた。 $U_5O_{13 \pm x}$ および U_3O_{8-x} , $UO_{2.50} - UO_{2.55}$ の範囲では U_3O_{8-x} と $U_5O_{13 \pm x}$ の混合物となった。(*)

溶融 UO_2 の金相学

(C.A. 9189 f)

G.R.Cole ; U.S.At.Energy Comm. NM1-4997 110-23 (1964)

顕微鏡的不純物を微小硬度や表面変色またX線や化学分析を使用してアークで溶解した UO_2 中の U_4O_9 , 金属U, UCおよび UN_2 を同定した。

第2相の介在物の形はその同定には大した意味を持たなかつた。任意に取った試片の詳細な観察は研磨のままの UO_2 中のUおよび UN_2 の量および分布を確かめるために用いた。過剰酸素量は研磨して腐食させた UO_2 の普通の顕微鏡写真から決定した; 結果は酸化して U_3O_8 となるときの重量増と良く一致した。

KCl-LiCl/Zn系での炭化ウランの反応

(C.A. 9189e)

C.Robinson, P.Chiotti ; J.Less Common Metals. 10 (3)

190-9 (1966)

B.

ウラニウムよりプルトニウムの電解分離

(C.A. 6102 (P))

Glen E.Benedict ; U.S. 3,213,002. Oct. 19, 1965, Appl. May 22, 1964 ; 2 pp.

LiCl-KCl等モルの溶融塩中で UO_2Cl_2 と $PuCl_3$ の混合物を電解すると, Puの量が増加する。この方法はU.S. 3,011,865 (CA 56,4524 f) に述べられているPu分離法を改良したものである。この特許はLiCl-KClの溶融浴中に UO_2Cl_2 と $PuCl_3$ とを溶解し, 陰極電流密度を $40 \sim 200 \text{ ma/cm}^2$ とし炭素陽極と炭素又は白金を陰極に用いて電解する方法である。陰極生成物は UO_2 と PuO_2 との固溶体である。例えば50.0 gの UO_2Cl_2 と0.69 gの $PuCl_3$ とを

42.4 gのLiClと74.6 gのKClとの混合浴にとかし, 600 °で8時間, 40ma/cm²の電流密度で電解し, ガス組成80% Cl₂, 20% O₂ を電解槽に通じたところ64%のPuが溶液から除去されたが0.4%のUが除去されたにすぎなかつた。除去率は160であつた。

7. ハロゲン

B.

電解塩素 (C.A. 4606 eP)

Phil black Ltd.; Brit. 1,011,818 Dec. 1, 1965, Appl.
July 13, 1962; 6pp.

溶融塩電解による塩素の製造に関する特許。

8. 耐火物, 硝子, Slag

A.

液状珪酸塩の構造 (C.A. 411 f)

Joydeb Mukerji; Central Glass Ceram. Res. Inst. Bull
(India) 12 (1) 29-37

文献48を挙げた総説。

ジルコニア、チタニアねこひげを熔融塩浴から成長させることと、その
性状 (C.A. 419 h)

Robert C. Johnson 他1名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6667 (9), 15 pp (1965)

ほそい直径のせんい、すなわちねこひげは耐火材質のものは粒状の場合よりも変化に富んだものができやすいのであろうし、強度も弾力も大きい。化学的に純粋な単結晶の ZrO_2 と TiO_2 のねこひげは $Na_2B_4O_7$ を基とした熔融塩溶媒から成長させるのが一番よい。樹枝状でない単結晶の ZrO_2 ねこひげは 1100° 又はこれ以下で最もよく成長する。 TiO_2 ねこひげは最高 1200° で生産率が最大になるが、 900° 又はそれ以下の方が直径の細いねこひげの成長によい。

$Na_2B_4O_7$ 融液への ZrO_2 の溶解度は 1100° で 7.38, TiO_2 は 155 重量%。抗張力値 $\sim 15,000$ psi (ZrO_2 ねこひげ), $\sim 50,000$ psi (TiO_2 ねこひげ)。この値が低いのは試料ねこひげの不完全な配列ともろい性質によるのであろう。平均の破壊係数は ZrO_2 , TiO_2 ねこひげでそれぞれ 49,000 および 75,000 psi であつた。

NbC, TaC に於ける C の拡散 (C.A. 2761 f)

A.V. Shcherbedinskaya, A.N. Minkevich; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 8 (1965), 123~5

NbC, TaC の $1100 \sim 1500^\circ C$, $900 \sim 1200^\circ C$ での C の拡散を調べ、NbC については $E = 64.5 \text{ kcal/mol}$, $D_0 = 3.61 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$, TaC については $E = 83 \text{ kcal/mol}$, $D_0 = 1.3 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値を得た。TaC に於ける C の拡散は NbC, MoC に於ける C の拡散より非常に速い。

高温絶縁材料の熱的性質に関する研究 (C.A. 4293 d)

Alfred E. Wechsler 外1名; U.S. Air Force Systems Command. Aero Systems Div., Tech. DoC. Rept. ASD-TDR-63-574, 171 pp. (1963)

CA 62, 7141 b 参照

アルカリホウ酸塩およびアルカリ珪酸塩系ガラス中における $Ce^{2+} - Ce^{3+}$ の平衡 (C.A. 4752 c)

A. Paul 外1名; Phys. Chem. Glasses 6 (6), 212-15 (1965)

アルカリ酸化物30モル%以下を含む融液ではPtがCe平衡をみだすことが見出された。シリカをつぼの場合にはこの平衡関係に影響をおよぼさない。

Na_2SiO_3 および $Na_2Si_2O_5$ の高温における熱力学的性質と融体における pH (C.A. 5825)

M. A. Matveev 外1名; Stekloobrazn. Sostoyanie, Minsk, Sb. 3 (4), 136-40 (1964)

Na_2SiO_3 および $Na_2Si_2O_5$ の文献データより, これらの物質の融解に伴うエンタルピーや自由エネルギーの変化の値とそれらの温度変化とについて計算した。最初のソーダ珪酸塩をその沸点まで加熱する間の熱損失について熱バランスを求めた。熱損失はその珪酸塩の $Si-O_2$ の半径が増加するに従って減少する。

$4PbO \cdot 5B_2O_3 \cdot 2.5H_2O$ の製造とその二三の性質 (C.A. 6063)

Yu. S. Plyshevskii 外3名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 1 (11), 1933-7 (1965)

$4PbO \cdot 5B_2O_3 \cdot 2.5H_2O$ を PbO と H_3BO_3 から製造する最適条件について研究した。沸騰した10% H_3BO_3 水溶液中で PbO を約2時間完全に反応せしめると B_2O_3 の量が PbO に対して化学量論比で2倍のときは $B_2O_3 : PbO = 0.38 \sim 0.39$ の重量比をもつ白い物質を生ずる。

25° および 80° で, H_2O で過剰の B_2O_3 のみを浸出する。白い物質は 180° および 480° で脱水による吸熱反応と 650° において熔融吸熱反応を示す。また 530° で凝固熱の発熱を示す。(*)

$3CaO \cdot SiO_2$ の熱分解に及ぼす添加物の影響 (C.A. 6078)

Shunji Tanaka 外2名; Zairyo 14 (136), 61-7 (1965)

$3CaO \cdot SiO_2$ に微量成分を添加してその熱分解に及ぼす影響についてX線回折, 示差熱分析および熱重量変化を測定してしらべた。 $3CaO \cdot SiO_2$ は $CaCO_3$ と

SiO₂とを混合，加熱して造つた。また添加成分も同様にして加えた。添加成分としてはB₂O₃，Cr₂O₃，CoO，CuO，BaO，NaCl およびCaF₂で，3CaO·SiO₂（1モル）と微量添加物（0.05モル）の混合物を1200°において5ないし10時間加熱した場合の3CaO·SiO₂の熱分解は促進された。3CaO·SiO₂とCr₂O₃，MnO₂，NiO，ZnOおよびCuOの添加物との混合物は加熱雰囲気によつて影響をうける。これはこれらのイオンがSi⁴⁺とほゞ等しい大きさか，あるいは小さいもので，Ca²⁺よりより大きいイオンであり，2CaO·SiO₂のβ又はα'を安定化するためと思われる。（*）

溶融ガラスの電気抵抗の計算

(C.A. 6264)

R.D.Marichev.; *Steklo i Keram.* 22 (11), 4-7 (1965)

ガラスの比電導度を算出する種々の式を与え，それらの式の適合性について検討している。

Borel式の改良式は±7%以下の誤差となるので，この式を推奨している。

溶融ガラスの電気伝導度自動測定装置

(C.A. 6264)

M.V.Okhotin, E.I.Raevskaya. 外1名; *Steklo i Keram.* 22 (11), 7-9 (1965)

測定装置の設計図および説明を行なっている。

Na₂O₁₅，SiO₂ 75 およびCaO 15% を含むガラスの電気伝導度測定結果は文献データのそれとよく一致した。

全誤差は8%をこえることはない。

溶融ホウ酸ガラスの密度

(C.A. 6264)

Shozo Takeuchi 外2名; *Zairyo* 14 (138), 225-32 (1965)

Li₂O-B₂O₃，Na₂O-B₂O₃，K₂O-B₂O₃，BaO-B₂O₃，SrO-B₂O₃，Li₂O-K₂O-B₂O₃，Li₂O-Na₂O-B₂O₃ およびK₂O-BaO-B₂O₃ 系の溶融物の密度を800°~1250°の温度範囲で測定し，アルカリホウ酸ガラス中のB-O網目構造に及ぼすアルカリ酸化物添加の影響について考察した。

(*)

耐火材料としての SiC の品質評価 (C.A. 6269)

Miroslav Bares 外 1 名; Sklar Keram. 15, 96-7 (1965)

各種の SiC に対して耐火材料としての品質評価を行なっている。

ガラス生成融液としての $AsSe_xI_y$ (C.A. 7647d)

Z.U. Borisova 外 1 名; Skekloobraznoe Sostoyanie, Akad. Nauk SSSR, Vses. Khim. Obshestro, Tr. Chetvertogo Vses. Soveshch., Leningrad 1964, 181-3.

ガラス生成を起こす $AsSe_{24}$ を加えると活性化エネルギーが減少し、溶解速度は I を加えることによつて増加する。 $AsSe_xI_y$ 中への I の溶解速度はかくはんによつて異なる。

As-S 系のガラスの組成および密度 (C.A. 7831a)

M. Tanaka 外 1 名; Japan J. Appl. Phys. 4 (11), 939 (1965)

上記ガラスの組成と密度について次式を与えた。

$$\log(39.3 - W_{As}) = -0.3815d + 2.7190$$

$$0 \leq W_{As} \leq 64.2, \quad 2.96 \leq d \leq 3.27$$

$$W_{As} : \text{As の wt \%} \quad d : \text{g/cm}^3$$

TeO₂ に基づいた 2 成分および 3 成分系ガラスの生成と物理化学的性質

(C.A. 7831b)

A.K. Yakhkind; Stekloobrazn. Sostoyanie, Minsk, Sb.

3 (4), 50-5 (1964)

TeO₂ を成分とする 2 成分, 3 成分系のガラスを金ルツボ中 700-1000° で溶解し, 空気中で放冷した。

結晶の光学的性質, 密度などを調べた。

Fluoroberyllate ガラスの溶融に及ぼすガス雰囲気の影響および, UV 領域における光の吸収について (C.A. 7835d)

K.S. Evstrop'ev 他 2 名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 1 (11), 1978-81 (1965)

BeF_2 54, AlF_3 10, CaF_2 12, KF 24 の組成の Fluoroberyllate 混合物を空気, N または O 雰囲気中で 800° , 20 min 融解すると細かい暗色の粒子を生じ, 灰色のオパークガラスが得られる。

ガラス中における酸素イオンの活量および酸化還元平衡に及ぼす影響

(C.A. 7835 g)

R.W. Douglas; Phys. Chem. Glasses 6 (6), 216-23 (1965)

アルカリボレートおよびシリケートガラスの二成分系について Cr, Ce, Fe の平衡状態を調べた結果, ガラスの塩基性が増すと酸化側に平衡が移ることがわかった。酸化・還元平衡を支配する他の因子としては O, O^{2-} の活量および速度定数によることがわかった。

アルカリホウ酸塩ガラスの性質に及ぼすホウ素の配位数の影響

(C.A. 7836 f)

P. Beekenkamp; Phys. Non-Crystalline Solids, Proc. Intern. Conf., Delft, Neth. 1964, 512-24

純粋な酸化ホウ素ガラスにおいては B は O イオンに対して 3 角型の配位をとるが, アルカリ酸化物の少ないアルカリホウ素ガラスにおいては過剰の O はある程度の B イオンが四面体の配位をとる。このような BO_4 における過剰の負の電荷はアルカリイオンによつて中和される。

溶融状態および結晶系における配位数

(C.A. 7836 h)

J. Zarzycki; Phys. Non-Crystalline Solids, Proc. Intern. Conf., Delft, Neth. 1964, 525-48.

液体あるいはガラスのような格子欠陥の多い系の直接的な構造決定法として Fourier 変換法による回折データが用いられた。

複雑なケイ酸塩の融点

(C.A. 7891 g)

E. Azmon; Ann. N.Y. Acad. Sci. 123 (2), 481-94 (1965)

ケイ酸塩の融解に及ぼす温度, 圧力, 組成, 時間などについて研究した。

を1~2°/hrの早さで1200°まで冷却した。

融液の上部は中央部より冷たく、結晶は表面から内部へと進行した。1200°で結晶化は完了した。以下の冷却速度は50°/hrで200°まで。結晶が割れるのでこれより急冷すべきでない。厚さ10mmまでで、底面積50~60mm²の結晶が得られた。ルツボの底部では均等な大きさの小さい結晶ができた。結晶は全部六方晶系であった。x=2のフェライトは底面と一致する容易に磁化する面がある。x=1.5のフェライトでは45°の角の容易に磁化する円錐がある。x=0のフェライトではC軸と一致する容易に磁化する軸がある。

熔融炭酸塩電解質燃料電池

(C.A. 284 a)

A.N.Webb 他2名; J.Electrochem.Soc. 112 (11) 1059~63 (1965)

多孔質MgO基質中に含有されるNaLiCO₃を電解質とする燃料電池が650°で運転された。合成された“現実的な”H, CO, CO₂, H₂O およびNの組合せを含む燃料を用いた。空気とCO₂の混合物を酸化剤として用いた。完全な酸化状態をさけるならばHはほとんど完全に可逆的に反応する。COの可逆的酸化は見られなかった、そして時間-電流関係のデータは電極酸化が選択的に起ることを示す。

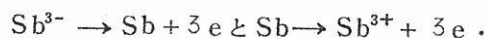
HとCOは酸化電極で0.6Vの活性化分極で酸化する。(*)

金属間化合物を含む塩化物融液中の陰極過程

(C.A. 295 h)

Yu.K.Delimaraskii 他1名; Ukr.Khim.Zh. 31 (7), 708-10 (1965)

CdCl₂融液中のCd₃Sb₂の660°におけるポーラログラフ波の高さは濃度に比例する。一つは極少電圧から始まり、もう一つは0.3vから始まる。拡散係数は3.2 × 10⁻⁴ cm²/sec.と計算された。陰極での反応は、



KCl中での第一鉛イオンの拡散パラメーター

(C.A. 1370 e)

R.Reisfield 外2名; J.Chem.Phys. 43 (8) 2923-5 (1965)

Pb-ion-cation-vacancy complex と関連したenergyの大き

な変化は二価不純物の表面濃度の温度に依存する現象により説明される。

反応媒体としての熔融塩化ガリウムの使用 (C.A. 1411 b)

A.Chretien 外 1 名; Rev.Chim.Minerale 2 (3) 487~98 (1965)

ZnCl₂, NaCl, KCl, HgCl₂, BiCl₃, SbCl₃, (CH₃)₄NCl の溶解度と伝導度が測られた。

SbCl₃ と BiCl₃ は GaCl₃ 中で会合することが見いだされた。

アルカリ塩化物融体での Zn の陽極溶解 (C.A. 1643 d)

V.A.Dubin in 外 2 名; Izv.Vyssshikh Uchebn.Zavedenii.

Tsvetn.Met. 8 (4) 58-61 (1965)

アルカリ塩化物融体での Zn の溶解はアルカリ塩化物と弱い相互作用をして Zn⁺⁺ となつて進む。

浸漬型の改良式 Mo-電極による LiCl-KCl と NaF-KF-LiF 共晶での金属イオンのポーログラフイの研究 (C.A. 1643 e)

M.Saito 外 2 名; Sci.Rept.Res.Inst.Tohoku Univ.ser.A. 17 (2) 80-95 (1965)

Zn (II), Tl (I), Cu (II), Cd (II), Al (III), U (IV) を熔融 LiCl-KCl 共晶へ。Pb (II) を KF-NaF-LiF 共晶へ入れて Mo の dipping 型電極によりこのポーログラフイが報告されている。

熔融鉛及びタリウム塩化物の自己拡散 (C.A. 1370 b)

C.A.Angell 外 1 名; Trans.Faraday Soc. 61 (514) 2312~20 (1965)

PbCl₂ 及び TlCl 中での両イオンの拡散係数が capillary から不活性浴へ入っていつた tracer の拡散を測つて得られた。

D_{Pb} and D_{Cl} in PbCl₂
 D_{Tl} and D_{Cl} in TlCl

が得られた。

高温燃料電池 II 陽極の分極特性 (C.A. 3009 h)

K.Shiota, H.Noda, J.Shiokawa, H.Tamura, T.Ishino;
Denki Kagaku 33 (1965), 495~8 Japan.

高温燃料電池 III 陰極の分極特性 (C.A. 3010 a)

K.Shiota, H.Noda, J.Shiokawa, H.Tamura, T.Ishino;
Denki Kagaku 33 (7), 499~501 (1965)

液安中での Ag/AgCl, Cl⁻ 電極の挙動 (C.A. 3011 b)

Y.Y.W.Cheu; Naval Ordnance Lab. Symp. Ammonia Batteries
6th 1964, 19~23

M|MX, X⁻ のような電極と液体アンモニア電極とを組合せると興味ある potential が得られるであろう。先づ Ag/AgCl, Cl⁻ との組合せを考えた。実験としては H-type のセルを作つて測定した。測定結果から陽極, 陰極の挙動及び交換電流密度について議論を行なつた。

塩化物融液からの銀の電極析出 (C.A. 4589 a)

P.V.Polyakov; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedeni i, Tsvetn.
Met. 8 (1), 80~5 (1965)

共融混合物 1モルあたり AgCl をモル分率で 0.005, 0.06 および 0.5 を含む LiCl+KCl 共融混合物中からの Ag の析出についてアルゴン中 370, 470 および 570° で研究を行なつた。

高温における電気化学的方法, 溶融アルカリ炭酸塩溶液中の反応および燃料電池の電極の腐食反応の熱力学 (C.A. 6086)

M.R.Buvet.; CEBELCOR (Centre Belge Etude Corrosion)
Rappt. Tech. No. 135, 22-4 (1965)

高温における燃料電池に関する問題とアルカリ炭酸塩類の溶融電解浴の問題とについて述べられている。1つは燃焼を保持する物質の混合浴中に CO₂ を投入する適当な方法を得ること。2つには電極の腐食, 通常は O による Ag の腐食である。これら

の問題を解決するために、溶媒の酸および塩基の両範囲において pO^{2-} ($= -\log [O^{2-}]$) を夫々一定に保持する方法をのべている。 pO^{2-} を一定にするには、可溶のアルカリ酸化物を添加するか、浴中の酸素分圧よりも可成り高い分圧を浴の雰囲気を保つようにする。

熔融塩化物浴中の白金電極上への銀の析出と溶解 (C.A. 6091)

T.B.Reddy; J. Electroanal. Chem. 11, (2), 77-84 (1966)

LiCl-KCl 共晶浴中に AgCl を加え、450° で Ag を白金陰極に析出せしめた。その後電流を切つて種々の時間放置したのも陽極的に溶解した。陽極的に溶出せしめた銀の量は明らかに陰極的に析出した量より少なかつた。熔融浴中に入れた純銀のサンプルの電位を測定したところ Ag (I) の量が時間とともに増加することが判つた。また X線回析により Ag の表面に Li-Ag 相の存在することをたしかめた。 $2Ag + Li(I) \rightarrow Li-Ag + Ag(I)$ の反応が熔融浴中でおこる。結晶粒界の拡散ならびに腐食が、析出した Ag の表面からの Ag の溶出と対応している。

熔融硝酸塩の黒鉛陽極での反応 (C.A. 6094)

A.J.Arvia 外1名; Electrochim. Acta 10 (2), 1188-9 (1965)

黒鉛電極を用いて熔融硝酸塩を電解するとき、温度範囲によつて異なつた陽極反応を生ずる。220~300° では黒鉛陽極上で CO_2 と NO_2 を生じ化学量論的な反応をする。370~470° では陽極生成物は CO_2 , NO_2 , NO および N_2O で二次的に黒鉛と反応した物質も生ずる。(*)

熔融塩の電気化学とその応用 (C.A. 6094)

Shui Wu P'eng; K'o Hsueh T'ung Pao 1965 (5), 415-24

1960~1964の文献紹介 78 ref.

複雑硫化精鉱のソーダによる電気製錬 (C.A. 6162)

K.V.Sushkov.; Kompleksn. Pererabotka Polimet. Sry'ya, Kazakhsk. Politekhn. Inst., Tr. Vses. Nauchn.-Tekhn. Konf. 1962 167-81.

Pb 製錬所の実験電気炉で焙焼しない Pb 精鉱をソーダを用いて電気製錬を行なった。粗 Pb 中への Pb の抽出率は 98.4% で粗鉛の品位は 98.56% であった。ソーダによる製錬によつて、夫々の生産物中に二次金属が濃縮される：Cd の 98% はダストへ、90~96% の Se, Te および Mo はマツト-スラッグに移行し、Bi, Au および Ag は粗鉛中に入る。このソーダ製錬法は完全に機械化が可能である。(*)

溶融ハロゲン化物からの銀の電着における表面拡散とデンドライトの生長
(C.A. 7674)

T.B.Reddy ; J.Electrochem.Soc., 113 (2), 117-23
(1966)

AgCl-LiCl-KCl (450°) 融解塩浴からの Ag の電着においてガルバノスタテックパルス法による陰極の過電圧の立ち上がり時間の研究から銀の電着反応が ad-atom の表面拡散が反応機構の重要な段階となることを明らかにした。(*)

文 献 紹 介

熔融塩電極反応の測定 375

(東大工) 向坊 隆 朝倉祝治



酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高純度

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム用
窯業縁用
絶縁の他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル) 電話(866)8037~8
 大阪市北区橋之上町38藤ビル 電話(361)9736(341)8451
 工場 高松 屋島 坂出

ベルトーク
ゲルマニウム
シリコン
セレン

各種電解用
直流電源!!

整流器

良心的な技術を誇る
豊富な経験!!

配電盤/各種自動制御機器

株式会社 中央製作所

型録贈呈
誌名記入

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

「溶融塩電極反応の測定」

東大工 向 坊 隆
朝 倉 祝 治

1. 緒 言

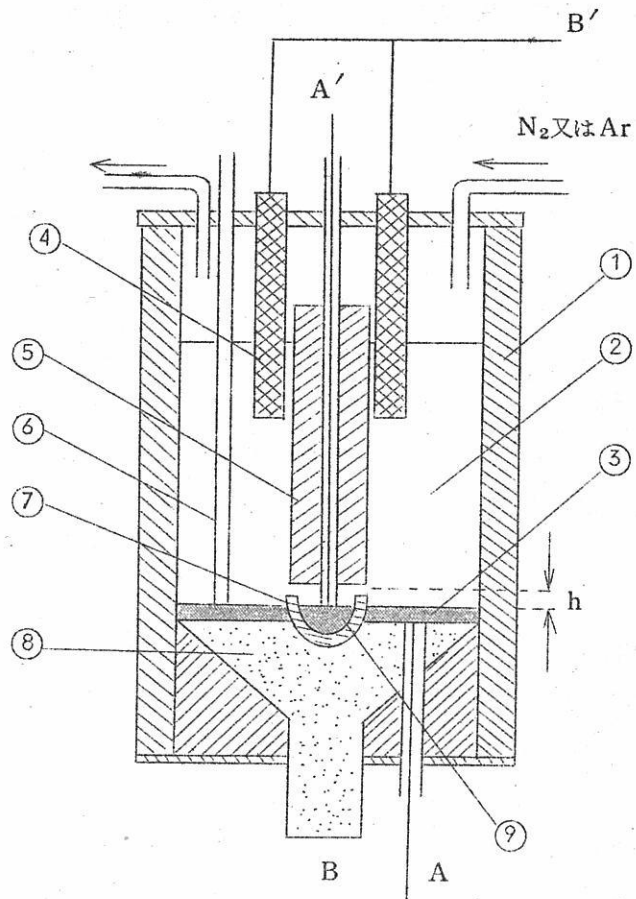
溶融塩中での電極反応の過電圧は、反応速度が大きいので一般にごく小さく、測定がむずかしい。従って定常状態法で反応過電圧を求めることは困難がともなうことが多い。そこで、まず、Piontelliらが注意深く行った定常状態法による過電圧測定の一連の研究を紹介し、次で非定常状態法による電極反応の研究の概要を、Laitinenらの総説¹⁾に従ってのべた。

2. 定常状態法による過電圧測定

従来定常状態法で溶融塩電極反応の過電圧を測ることは多く試みられている。しかし金属-金属イオン系のように電極反応速度が非常に大きい場合には、オーム降下にさまたげられて、真の過電圧の測定はむづかかった。Piontelliらはこの難点をさけるために、一連の詳細な研究を行った。彼らは次の2つが測定誤差を与える主因であると考えた。

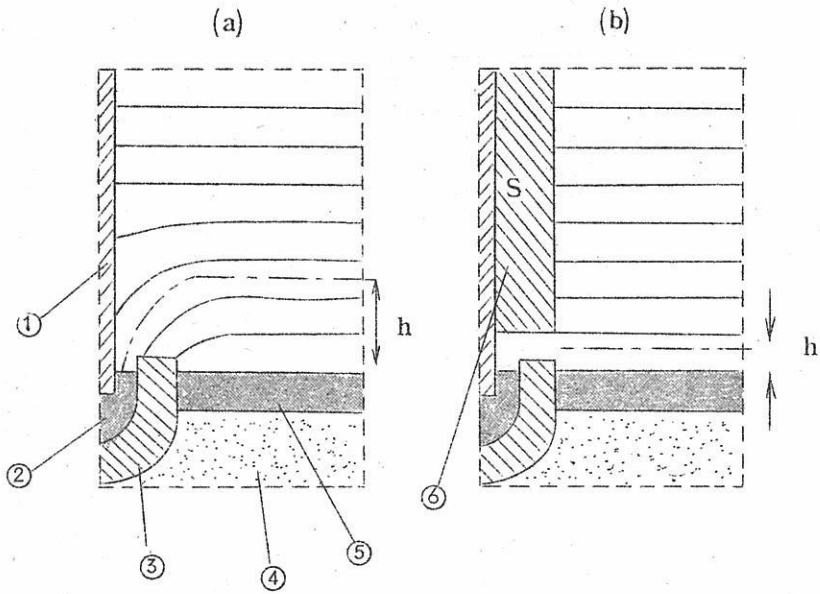
- (1) 毛細管型の照合電極（例えばルギン毛管）を電極の近くにおいて測定を行うと、それによって電流分布がみだされる。
- (2) 照合電極と測定極の間の液を電流がよぎったり、液組成が均一でなかったりすると、測定値に原因不明の成分が混入する。

そこでまず種々の型の電解槽のモデルを作り、照合電極の挿入による誤差がないセルを考案した。²⁾ 水溶液系、非水溶液系にその形ちのセルを適用して、よい結果を得た。³⁾⁴⁾ 溶融塩系にこれらの成果を適用して、図1のようなセルを作り、金属の溶解と析出の過電圧を測る実験を行った。⁵⁾⁹⁾ B-B'に電流を流し、A-A'間の電圧を測定する。セルはすべて対称的に作られているから熱起電力のような障害はさけることができる。図2にこの型のセルの照合電極近傍の電位分布を示す。絶縁壁Sによって電位分布がみだされないことがわかる。(b)の型のセルならば、hはあらかじめわかるから、オーム降下を算定できる。図3に pb/pbCl₂系についての実験例をあげる。⁶⁾ (b)には pbCl₂の比抵抗(λ)を1.51



- ① 絶縁性ルツボ
- ② 溶融塩
- ③ 電極金属
- ④ 対極
- ⑤ 絶縁物質
- ⑥ 熱電対
- ⑦ 絶縁物質
- ⑧ 黒鉛
- ⑨ 照合電極

図 1 分極測定用セル



- ① 照合電極引出し線保護管
- ② 照 合 電 極
- ③ 絶 縁 キ ャ ッ プ
- ④ 黒 鉛
- ⑤ 測 定 電 極
- ⑥ 電位分布補正用の絶縁壁

図 2 電 位 分 布

の Fick の法則を検証するために行なわれた。近年 Gievst と Juliard¹⁷⁾ によって分析化学や電極反応の研究に応用され、Delahay ら¹⁸⁾¹⁹⁾ により不可逆な電極反応の研究にも用いられるようになった。

3.1.1 理論

クロノポテンシオメトリーで最も大切な量は遷移時間(τ)²⁰⁾ で、反応物質の電極面上での濃度が零になり電極電位が急速な変化をする時間である。電解に関する諸量との関係は、反応物質の線型拡散を仮定して、次のように導ける。初期の濃度分布は均一(C)であり、電極面上の濃度勾配は I/nFD である。ここに I は電流密度、n は交換電子数、F はファラデー定数、D は拡散定数である。時間 t での濃度分布は、電極面からの距離を x とし、(1)で示される。¹⁵⁾¹⁶⁾²¹⁾

$$C(x, t) = C \frac{2I}{nF} \cdot \sqrt{\frac{t}{\pi D}} e^{\lambda^2} + \frac{I \cdot x}{nFD} \operatorname{erfc}(\lambda) \dots \dots \quad (1)$$

但し $\lambda = x/\sqrt{2Dt}$, $\operatorname{erfc}(\lambda)$: 余誤差函数

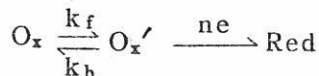
従って $\operatorname{erfc}(0) = 1$ から $x = 0$ では

$$C(0, t) = C - 2I \cdot t/nF \pi D \quad (2)$$

τ は $C(0, t) = 0$ になる時間であるから、

$$I \sqrt{\tau}/C = nF\sqrt{\pi D}/2 \quad (3)$$

が得られる。これから、電極反応が拡散支配であれば $I\sqrt{\tau}/C$ は I によらず一定になる。対流が関与していれば I の小さい範囲で $I\sqrt{\tau}/C$ は、大きい方へずれる。次のようなおそい化学反応が電子交換反応に先行している時には、I の増加につれて $I\sqrt{\tau}/C$ は減少する。



この場合には、I, τ は(4)で結ばれる。

$$I \sqrt{\tau} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} nF\sqrt{D} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{I}{K(k_f + k_b)^{\frac{1}{2}}} \operatorname{erf}\left\{ (k_f + k_b)^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4)$$

k_f, k_b は反応速度定数で、 $K = k_f/k_b$ は平衡定数である。 k_f と k_b が大きい場合には、拡散支配の場合と同じになる。(4)には次の 2 つの近似式が考えられる。

$$(a) (k_f + k_b)^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{2}} > 2$$

$\operatorname{erf}\{(k_f + k_b)^{1/2} \tau^{1/2}\} \approx 1$ となり、 $I \sqrt{\tau}$ と I のプロットをすると、 $I=0$ で $\sqrt{\pi} nFC\sqrt{D}/2$ の切片をもち、 k_f, k_b で定まる勾配をもつ直線が得られる。 τ が比較的大きい領域、即ち I が小さい範囲で成り立つ。

$$(b) (k_f + k_b)^{1/2} \tau^{1/2} < 0.1$$

λ が小さければ、 $\operatorname{erf}(\lambda) \approx 2\lambda/\sqrt{\pi}$ が成り立つ。従って

$$I \sqrt{\tau}/C = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{nF\sqrt{D}}{1+1/K} \quad (5)$$

が得られる。

以上から、おそい化学反応が先行する電極反応では、 I が小さい範囲で $I \sqrt{\tau}$ は I と共に直線的に減少し、 I が大きくなると一定値になる。

3.1.2. 溶融塩中での問題点

電極反応過程で線型拡散が実現されるためには次の3つの条件が必要である。第1は対流の問題である。電極を水平においた場合には、反応の進行にともない、電解液に比重の勾配ができ、対流が生じやすい。垂直におかれた場合にも対流はおこるが τ が5秒以内、好ましくは1秒以内になるような実験では対流を無視し得る。第2は電極の形状と線型拡散が近似的に成り立つための範囲の問題である。 $\tau=1$ 秒の時の拡散層の厚さは 10^{-3} cm程であるから、電極の直線的とみなせる大きさ (linear dimensions) は 10^{-1} cm以上でなくてはならない。²⁴⁾ 一般的には $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ くらいの板が用いられる。

Laitinenらは電極の位置と大きさと、形状による $I \sqrt{\tau}$ の変化をしらべている。²²⁾

(表1)

表1 電極の幾何学的条件の影響²²⁾

電極の形状と位置	標準からのずれ
垂直円筒 (1.024 mm 2.69 mm長)	-0.4%
垂直平板 (3.133 mm × 2.785 mm)	-2.6%
水平平板 (1.024 mm φ円板)	+5.3%
垂直線 (0.405 mm φ, 0.518 mm長)	+2.3%
水平平板 (0.405 mm φ 円板)	+8.9%

第3は電極面の荒さの問題である。表面に凹凸があると場所により遷移時間が異なり、全体としての τ が求めにくくなる。更に熔融塩電解では金属がデンドライドとして析出することが多いので τ が小さい範囲で実験する必要がある。

3.1.3. 研究報告

[1] 金属イオンの拡散定数の測定

熔融塩電極反応へのクロノポテンシオメトリーへの応用はLaitinenらによってはじめられた²²⁾²³⁾²⁴⁾。一般に拡散定数は $I\sqrt{\tau}$ をCに対してプロットしてその勾配から求めている。 $I\sqrt{\tau}/C$ の値から直接算出すると、浴中の不純物によるブランクの時間*によって測定が不正確になることがあるからである。この点に注目して、Mgであらかじめ不純物を置換して行った実験もある。²⁵⁾ Litinen, Thalmayer, Delimarskiiらによって求められた拡散定数を表2にあげる。Delimarskiiの結果に²⁶⁾はバラツキが多いようであるが、対流と電極面の変化によるものと思われる。Inmanらはpbのプールを用いて、KCl-LiCl中で、 pb^{++} の電解を行い、 $\log(\tau^{1/2} - t^{1/2})$ とEのプロットから2電子反応であることを確かめている。又NaNO₃-KNO₃中でのAg⁺の拡散定数を求め、活性化エネルギーが融点に近づくとき著しく増大する(280°~320°C: 6kcal mol⁻¹, 260°C: 22kcal mol⁻¹)ことから溶媒中での錯化についての議論をしている。

[2] 錯化合物の研究

放電した物質が水銀に可溶で、反応が可逆であれば、電位と時間の関係は、(7)のようになる。

$$E = E_{1/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (7)$$

$E_{1/4}$ は $t = 1/4\tau$ の時のEの値でポーラログラフの半波電位に相当する。錯化剤を加えると $E_{1/4}$ は変化するが、その変化をポーラログラフにおける錯体の研究²⁹⁾にならって解析し、解離定数が求められる。Inman²⁷⁾らはKNO₃-NaNO₃中でのCd⁺⁺の塩化、臭化、ヨウ化錯体の解離定数を水銀滴下電極を用いて求めた。(表3) Ag⁺についても同様な実験がなされている。²⁶⁾ 一方、Bockrisら²⁸⁾は(4)式を、2次の化学反応が先行する

* 不純物として浴中に、わずかに存在する重金属イオンなどが注目している反応に先んじて起ることがある。この不純物の放電時間をブランクと呼ぶ。

表 2. 拡散定数表

[1] LiCl-KCl 共融系中 (A 50°C)

Metal ion	Conc. range, moles liter ⁻¹	$I_r^{1/2}/C$, amp cm sec ^{1/2} mole ⁻¹	$D \times 10^5$ cm ² sec ⁻¹
Cd(II)	0.015-0.073	842 ± 30	2.08
Cd(II)	0.002-0.079	814 ± 20	1.68
Co(II)	0.011-0.058	900 ± 30	2.42
Pb(II)	0.021-0.053	950 ± 40	2.18
Tl(I)	0.014-0.078	590 ± 20	3.88
Bi(III)	0.005-0.058	667 ± 20	0.68
Ag(I)	0.003-0.050	450 ± 30	2.77
Cu(I)	0.002	527 ± 30	3.84

Laitinenらによる。²²⁾²⁴⁾

[2] Thalmayerらの実験⁶⁵⁾

Solvent KCl-LiCl			
Metal ion	$D_{400^\circ\text{C}}$ cm ² sec ⁻¹ × 10 ⁵	ΔH kcal mole ⁻¹	Temp. range, °C
Ag(I)	2.4 ± 0.7	5.8 ± 0.2	374-746
Cd(II)	1.2 ± 0.2	6.5 ± 0.3	395-809
Pt(II)	0.81 ± 0.2	7.9 ± 0.1	381-735
Bi(III)	0.63 ± 0.1	9.8 ± 1	364-657
U(IV)	0.49	7.7	420-621
Solvent NaNO ₃			
Ag(I)	3.25 ± 0.2	4.52 ± 0.1	313-430
Solvent CsNO ₃			
Ag(I)	2.48	5.06 ± 0.1	411-644

[3] Delimarskiiらの実験⁶⁶⁾

(Ag ⁺), moles liter ⁻¹ ×10 ³	D × 10 ⁵ , cm ² sec ⁻¹		
	300°C	350°C	400°C
1.1	8.4	27.7	12.2
3.8	4.58	9.33	21.6
8.0	4.76	6.40	12.1
16	4.00	11.4	11.0

表3 NaNO₃-KNO₃系のCd²⁺のハロゲン化錯体の解離定数

Ligand	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
Cl ⁻	100 ± 25	7 ± 3	35 ± 12	0
Br ⁻	100 ± 50	65 ± 33	8 ± 3	0
I ⁻	500 ± 250	60 ± 36	53 ± 22	78 ± 26

Inmanらによる。²⁷⁾ (263°C)

場合に拡張し、錯体の反応の律速過程を推定している。例えばCdBr₂の還元反応ではCdBr₂ → CdBr⁺ + Br⁻の解離過程が律速であるとしている。

[3] アノードイクストリッピング

KCl-LiCl浴中でBi_iプールを電極として、ZnとLiのストリッピングを行った所 I√τ/Cは一定となり、4%程の誤差範囲で実験できた。³⁰⁾

[4] 金属溶液の研究

TopolらのBi-BiBr₃でのBiのSubhalideの研究³¹⁾や、EganらのMg-MgCl₂系の研究³²⁾がある。

[5] サイクリッククロノポテンシオメトリー

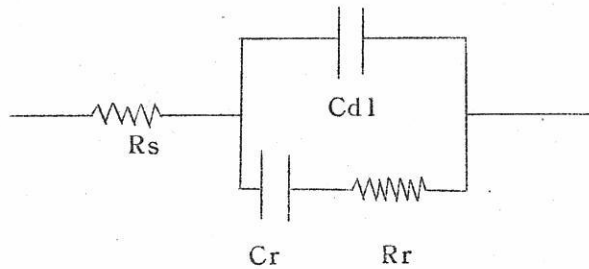
Schmidt³³⁾はHeyrovsky-Forejt³⁴⁾のオッシロポーラログラフの手法を用い、50c/sの交番定電流パルスを加えて、LiCl-KCl中での金属イオンの放電を調べている。

3.2 インピーダンス法

水溶液系でのインピーダンス法は、電極の電気二重層や、反応速度を知るために、Ersher³⁵⁾, Randles³⁶⁾, Gerisher³⁷⁾, Graham³⁸⁾, Delahay³⁹⁾らにより発展させられた。ここでは測定法の概要をのべ、熔融塩系での研究を紹介する。

3.2.1 測定法

ここで用いる式は金属-金属イオン系についてあつかうが、水銀滴下電極の場合と本質的には同じである。測定方法は大きい面積の無分極電極と微小電極からなる電解系に、微小な交流信号を加え、系のインピーダンスを交流ブリッジで測定すればよい。系のインピーダンスは、微小極の特性と液抵抗によって定まり、交流周波数(f)の函数である。反応速度の測定は一般に平衡電位で行なわれる。固体電極の場合には反応にかかわる金属を用い、滴下水銀電極の場合には、金属イオンの濃度と同じ濃度のアマルガムを用いるか。又はその系の半波電位に中心電位を固定して実験を行う。Redox系では、酸化型と還元型のイオン濃度を等しくして実験される。Randlesによって画かれた代表的な等価回路を図



R_s : 液 抵 抗

$Cd1$: 電気二重層容量

R_r : 分 極 抵 抗

C_r : 擬 容 量

図 4 電極の等価回路

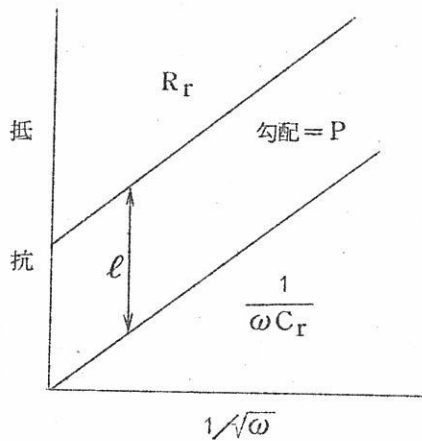
4に示す。平衡電位における金属電極での同種の金属イオンの放電の場合には、 R_r 、 C_r は次のように表わせる。

$$R_r = \frac{RT}{n^2 F^2 AC} \left(\sqrt{\frac{1}{2D\omega}} + \frac{1}{k} \right) \quad (8)$$

$$C_r = \frac{n^2 F^2 AC}{RT} \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad (9)$$

$$\therefore R_r - \frac{1}{\omega C_r} = \frac{RT}{n^2 F^2 AC} \cdot \frac{1}{k} \quad (10)$$

ここでAは電極面積，kは交換反応速度， $\omega = 2\pi f$ である。実際の測定ではまず，溶媒のみについて，電気二重層容量(CdI)と液抵抗(R_S)を測定する。これらの量は原理的には ω によらないはずである。次で測定する金属イオンを加え，インピーダンス測定を行い， ω を変えて， R_r, C_r を求める。図5のように R_r と $1/\omega C_r$ を $1/\sqrt{\omega}$ に対してプロットすれば両者は平行な直線になる。直線間の距離からkを求め，勾配からDを求めることができる。



$$\ell = \frac{RT}{n^2 F^2 AC} \cdot \frac{1}{k}, \quad p = \frac{RT}{\sqrt{2} n^2 F^2 AC \sqrt{D}}$$

図5 R_r, C_r と $1/\sqrt{\omega}$ のプロット

3.2.2 溶融塩系への適用

[1] 水銀滴下電極

Randlesら⁴⁰⁾は低融点の硝酸塩，硫酸水素塩，過塩素酸塩などの浴中で，水銀滴下電極を用いて実験を行った。電気二重層容量と $Ni^{++}/Ni(Hg)$ 系の反応速度を求め，

水、塩化物、臭化物の添加による効果を調べた。水溶液系にくらべて、電気二重層容量はゆるい極少をもち、同程度の容量、 $(20 \mu\text{Fcm}^{-2})$ を有する。 $\text{Ni}^{++}/\text{Ni}(\text{Hg})$ の交換反応速度は $4.2 \times 10^{-3} \text{ cmsec}^{-1}$ で、常温における水溶液での値約 $10^{-14} \text{ cmsec}^{-1}$ にくらべて著しく大きい。このちがいは温度の差異によるか、溶媒の差によるものと考えられるが、実験の系に水を加えていても k の値は殆んど不変なので、温度の差異が主因をなしていると考えられる。硝酸塩の浴に Cl^- , Br^- を加えると k は著しく変化する。イオンの配位子が変わると反応速度が大きく変ることを示している。⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾ なお液体金属電極を用いた場合には、見かけの CdI , R_s は ω によって変化しないことが知られている。これは、固体電極を用いた場合にくらべて特筆すべき利点である。

[2] 固体電極

固体電極を用いた場合の最大の問題は、被還元体を含まない溶媒のみのインピーダンスから、見かけの R_s と CdI を求めてみるといづれも、 ω によって変化するというのである。^{23)44)~47)} 原理的には R_s , CdI は ω によらないはずだから、 k を算出するときの大きな障害となる。Laitinen らの初期の仕事⁴⁴⁾ ではそのために k を求められなかった。例えば Pt^{++} の場合には見かけの容量成分についての $1/\sqrt{\omega}$ に対するプロットは直線となり、インピーダンスの大半は分極にもとずくと思われるが、実際に R_r , $1/\omega C_r$ を算出して $1/\sqrt{\omega}$ に対してプロットしてみると直線にはならず、 $R_r < 1/\omega C_r$ のような「逆転」すら起る。又 Ni^{++} , Co^{++} については、平衡電位よりもかなり貴な電位で容量の増加がみとめられ、単分子層程度の金属の「前析出」が起っていることを示唆している。その後、 R_s と CdI の周波数依存性は、反応するイオンの吸着によるもので、電極面の荒さや、酸化皮膜の存在によるためではないことも明らかにされた。²³⁾ イオンの吸着による補正⁴⁸⁾ を行くと、前述の逆転は起らず、 $1/\sqrt{\omega}$ に対する $R_r \cdot 1/C_r \omega$ のプロットもよく直線のり k を求めることができた。又前析出の現象が現われる前析出電圧 (under⁴⁹⁾ voltage) は、 $\text{Pb}^{++} 0.035\text{V}$, $\text{Zn}^{++} 0.45\text{V}$ で、水溶液系と似ていた。Stein らは NaCl-KCl 系で白金微小電極を用いて二重層容量を測定し、浴を精製処理した時としない時で電位-容量曲線の形ちが全くことなることを報告している。

Hill ら⁴⁵⁾ は硝酸塩や塩化物の浴で、反応イオンを含んだまま、インピーダンスを $\omega \rightarrow \infty$ に外挿して、 CdI と R_s を求めている。この求めかたによると、 CdI は別の方法から求た値の数倍になる。(表4) 又彼らによると、 Ag^+/Ag の系や、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ の系の KCl-LiCl 浴中での実験では、特別の補正をしないでも R_r , $1/\omega C_r$ と $1/\omega$ のプ

表4 電気2重層容量

Melt	Electrode material	Double-layer capacity, $\mu\text{f cm}^{-2}$	Ref.
Cryolite	Carbon	15-20	h
$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ^a	Ag on W	300	i
LiCl-KCl ^b	Ag on W	500	i
LiCl-KCl ^c	W	90	i
$\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ ^d	Hg	20	j
LiCl-KCl	Pt	38-77	k
NaCl-KCl	Pt	80-120 ^e	l
	Pt	380 ^f	l
KCl-LiCl	Pt	30-100 ^g	m
NaBr-AlBr_3	Pt	30-47	m
$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	Pt	10-30	m
KCl-LiCl	Pt	110-45	n
KCl-LiCl	Bi (liquid)	175-90	n

^a At equilibrium potential for $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ reaction.

^b At equilibrium potential for $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ reaction.

^c At equilibrium potential for $\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{++}$ reaction.

^d At minimum of C_{dl} -E curve, -1 volt versus $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$ reference.

^e Values prior to sharp increases as electrode made anodic; before purification.

^f After melt purification.

^g Wire electrodes; higher values obtained with planar electrodes.

h Rempel and khodok. ⁶³⁾

i Hill et al. ⁴⁵⁾

j Randles and White ⁴⁰⁾

k Laitinen and Gauer ²³⁾

l Stein ⁴⁹⁾

m Hills and Johnson ⁴⁷⁾

n Laitinen and Roe ⁶⁴⁾

表5 インピーダンス法による交換電流密度

Reaction	C, moles cc ⁻¹	i ₀ , amp/cm ²	Melt	Ref
Cd ⁺⁺ + 2e ⁻ = Cd	5.95 × 10 ⁻⁵	7.7	KCl-LiCl ^a	c
Zn ⁺⁺ + 2e ⁻ = Zn	7.16 × 10 ⁻⁵	1.8	KCl-LiCl	c
Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	7.84 × 10 ⁻⁶	5	LiNO ₃ -NaNO ₃ -KNO ₃	d
Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	3.3 × 10 ⁻⁶	0.1	KCl-LiCl	d
Ti ₃ ⁺ + e ⁻ = Ti ⁺⁺	4.86 × 10 ⁻⁶	0.4	KCl-LiCl	d
Ni ⁺⁺ + 2e = Ni(Hg)	Assumed 10 ⁻⁶	0.8	LiNO ₃ -NaNO ₃ -KNO ₃ ^b	e

^a In addition, Pb⁺⁺, Ni⁺⁺, and Co⁺⁺ reductions in KCl-LiCl were found to have exchange currents too fast to measure by this impedance technique.

^b Pb⁺⁺ reduction was found too fast to measure by this technique.

^c Laitinen, Gaur (1957)¹⁴⁾

^d Hill et al. (1959)⁴⁵⁾

^e Randles, white (1955)⁴⁰⁾

ロットは直線にのるといふ。従来の実験でプロットが直線にならなかつたり、逆転を起すのは、電極のガラスシールの破損によるものであるとしているが、この点に関しては異論がある。Hillsら⁴⁷⁾はNaNO₃-KNO₃, KCl-LiCl, NaBr-AlBr₃, PbCl₂の系についてC_{d1}を測定した。KCl-LiCl浴中で白金極を用いた時の電位容量曲線は、他の測定とほぼ同じ傾向を示すが、陽分極した時の方が陰分極した時に比べて容量が大きかった。ヘルムホルツの二重層を考えると、層中には、陽分極した時にはアニオンが、陰分極した時にはカチオンが多く含まれると考えられるから、イオン半径を用いて、二重層容量を推定すると陰分極の時の方が容量は大きくなるはずである。実際には逆であるから白金電極にはアニオンの特異吸着があると考えられる。NaBr-AlBr₃の浴では特異吸着はみられない。

Drossbach⁵⁰⁾はインピーダンス法を用いて、塩化物浴及び塩化物、弗化物の混合浴中でのカーボン電極の塩素発生機構を調べ、Cl + Cl = Cl₂が律速であることを報告

している。

以上いろいろな研究者によって求められた電気二重層容量の値、及び反応速度パラメータを表4、表5にまとめてあげた。

一般的にいてインピーダンス法はかなりよく電極反応速度を定め得るが、見かけの R_s, C_{dl} が周波数に依存し、パラメータの決定をさまたげ、始め期待された程の成果はおさめていない。

3.3 ボルティジステップ法

この方法はポテンシャルステップ法を簡素化したものである。ポテンシャルステップ法⁵⁰⁾とはポテンシオスタットを用いて、指示電極とその近くにおかれた照合電極との間の電位差を一定に保ち、電流変化をオシロスコープなどで観測する方法である。ボルティジステップ法⁵¹⁾では、照合電極は用いず、平衡にある電解系に直接ステップ電圧を加えて、電流変化を測定する。従って指示電極に加わる電位(η)は(11)で示される。

$$\eta = V + iR_T^* \quad (11)$$

V: ステップ電圧, i: 電流, R_T : 測定系の全抵抗

この方法は後述するように熔融塩のように液抵抗が小さい系では有効な測定手段になる。

3.3.1 理論

最も単純な反応(12)について考える。



電流 i は周知のように次式で与えられる。⁵²⁾

$$i = i_0 \left[\frac{C_{ox}^0}{C_{ox}} \exp\left(-\alpha \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta\right) - \frac{C_{red}^0}{C_{red}} \exp\left\{\left(1-\alpha\right) \frac{nF}{RT} \eta\right\} \right] \quad (13)$$

i_0 : 交換電流, C_{ox}^0, C_{ox} : 各々酸化型物質の沖合及び電極面上濃度, C_{red}^0, C_{red} 各々還元型物質の沖合及び電極面上濃度, η : 過電圧, α : 透過係数

η の小さい範囲を考えて、指数項を展開し、一次の項までとると(14)になる。^{*}

* 電極を陰($\eta < 0$)に分極したときの電流(カソード電流)を正にとっている。

$$i = I_0 A \left\{ C_{\text{ox}}^0 / C_{\text{ox}} - (C_{\text{red}}^0 / C_{\text{red}}) n F \eta / RT \right\} \quad (14)$$

この近似が行える条件は $\eta \ll RT / \alpha n F$ であるから、450°C, $\alpha = 0.5$, $n = 2$ の場合には、 η が 10 mV 以下ならばよいことがわかる。物質移動が拡散のみによるとすると Fick の法則から、

$$i = n F A D_{\text{ox}} \left[\frac{\partial C_{\text{ox}}^0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -n F A D_{\text{red}} \left[\frac{\partial C_{\text{red}}^0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

が成り立つ。以上の条件から i を求めると (15) が得られる。

$$i = \frac{I_0 A (-V)}{I_0 A R T + RT / n F} e^{-\lambda^2 t} \operatorname{erfc}(\lambda t) \quad (15)$$

ここに

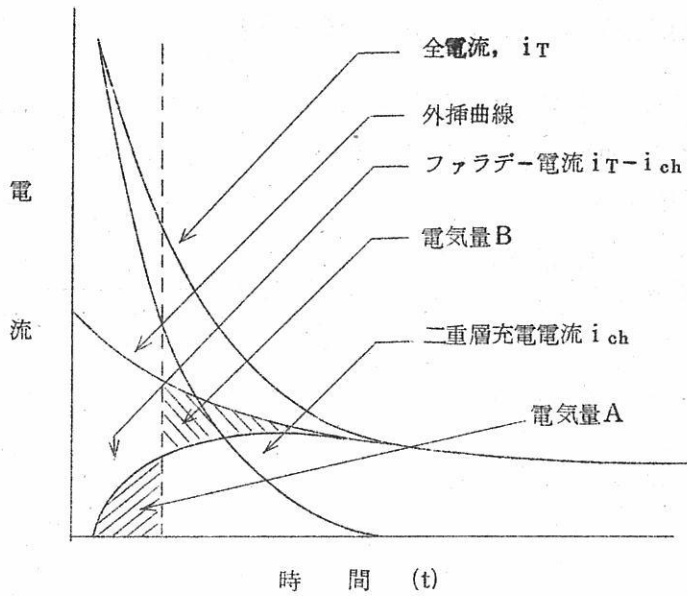
$$\lambda = \frac{I_0 R T / n F}{n F (I_0 A R T + RT / n F)} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{\text{ox}} C_{\text{ox}}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{red}} C_{\text{red}}}} \right)$$

$\lambda t \ll 1$ の時に余誤差関数を展開し、 $e^{\lambda^2 t} \approx 1$ という関係を用いると (16)** が得られる。即ち、 $\lambda t \ll 1$ がみたされるような短い時間範囲では、 (t, i) のプロットは直線になることを示している。この直線を $t = 0$ に外挿すれば I_0 を求めることができるであろう。 t が更に小さい時は二重層の充電電流のためにこの関係は成り立たない。又 t が大きくなると、拡散が支配的になり $i \propto t^{-1/2}$ の関係に従うようになる。電極反応が拡散支配に移行する前に二重層の充電が完了していなければならない。即ち (15) の関係が成り立つ時間範囲がないと外挿用の直線が得られないからである。そこで電気二重層の充電時間を短くするために、時定数 $C_{dl} \cdot R T$ を小さくする必要がある。従って $R T$ の小さい溶融塩系には、この方法を適用することが有利なのである。

3.3.2 溶融塩系への適用例

$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$ の反応³⁵⁾ を例にとり解析法を説明しよう。この実験は LiCl-KCl 共融浴中で、白金の指示極と大面積の白金箔を対極として行なわれた。まず V^{2+} ,

* η が小さい範囲では $C_{\text{ox}}^0 / C_{\text{ox}}, C_{\text{red}}^0 / C_{\text{red}}$ 、とも 1 に近いという近似を用いている。 ** 文末参照



(a) 諸電流の関係

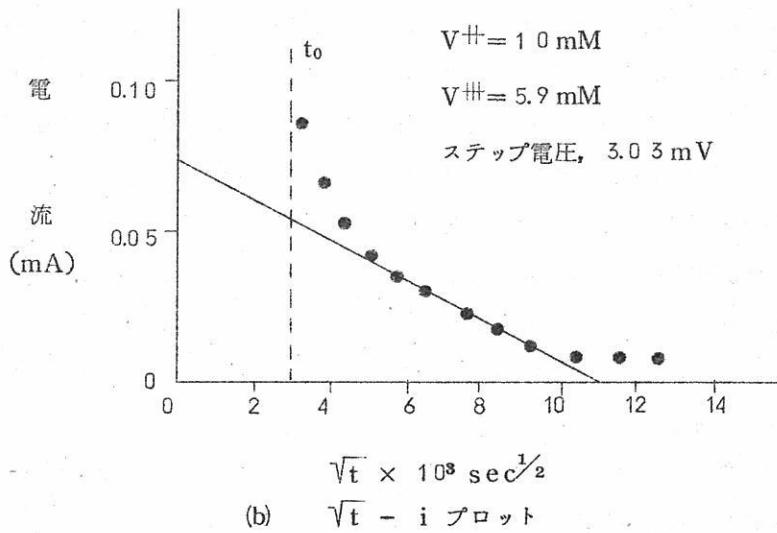


図6 ボルテイジステップ法

V^{3+} を含まない溶媒について、測定しようとする V^{2+}/V^{3+} 系の平衡電位に相当する電位を基準にして、スラップ電圧を加え、電気二重層の充電電流(i_{ch})を測定する。(図6) i_{ch} は(17)に従い、 C_{dl} が単純なコンデンサーとしての挙動を示すことがわかった。

$$i_{ch} = \frac{V}{R_T} \exp(-t/C_{dl} R_T) \quad (17)$$

($t, \ln i_{ch}$)のプロットは直線となり、 $t=0$ の切片から R_T が、勾配から C_{dl} が求められる。次に V^{3+} と V^{2+} を加え前と同じステップ電圧を加え、電流変化を調べる。(図6中の i_T)図からわかるように t が小さい時は $i_{ch} \sim i_T$ になってしまい、ファラデー電流($i_T - i_{ch}$)は流れていない。従って二重層の充電にともなり非ファラデー電流を考えずに導いた(16)を用いて、(t, i_T)から得られる直線部分(図6b)を、 $t=0$ へ外挿して I_0 を求めても正確な値は得られない。そこで実効的にステップを加えたと思わせる時間(実効的零秒) t_0 を定め、そこへ外挿して I_0 を求める方法がとられている。 t_0 は一般には次のようにして定められる。まず(t, i_T)のプロットから得られた外挿直線(図6b)を再び(t, i)の平面へ写しかえる。図6a中の外挿曲線がそれである。そして、 t_0 までに流れたファラデー電気量(A)が、 t_0 以後、外挿曲線の方が実際よりも過分に現われている電気量(B)に等しくなるように t_0 を選ぶ。 $Zn^{++}/Zn, Cd^{++}/Cd$ のような反応速度の大きい系では、ファラデー電流のしめる割合が大きいので t_0 は小さく($\sim 4 \mu\text{sec}$)、 I_0 の補正の程度は4%くらいであるが、 Bi^{3+}/B プール、 V^{3+}/V^{2+} のような反応速度の小さい系では、 t_0 は9~13 μsec で、補正の割合は15%にも及ぶ。さてRedox反応については次の関係が知られている。

$$I_0 = nFk^0 C_{ox}^{1-\alpha} C_{red}^{\alpha} \quad (18)$$

又は

$$I_0 / C_{ox} = nFk^0 (C_{ox} / C_{red})^{\alpha} \quad (19)$$

即ち $\{ \log(C_{ox} / C_{red}), \log(I / C_{ox}) \}$ のプロットは α の勾配をもつ直線となるはずである。

V^{3+}/V^{2+} の系について行ったプロットが、図7である。金属/金属イオンの系については

$$I_0 = nFk^0 C_{ox}^{1-\alpha} \quad (20)$$

が成り立つから ($\log C_{ox}$, $\log I_0$) から α を求めることができる。このようにしてボルテイジステップ法から求められた結果を表6にあげる。

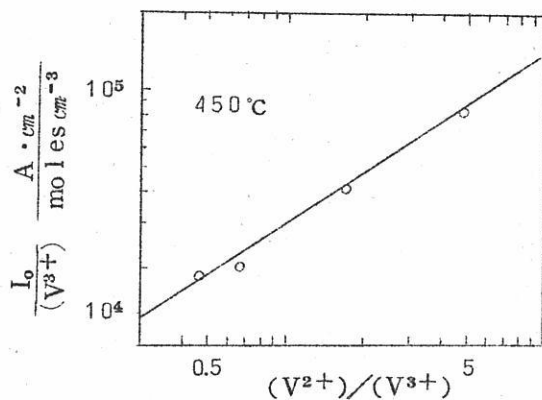


図7 V^{3+}/V^{2+} 系の交換電流

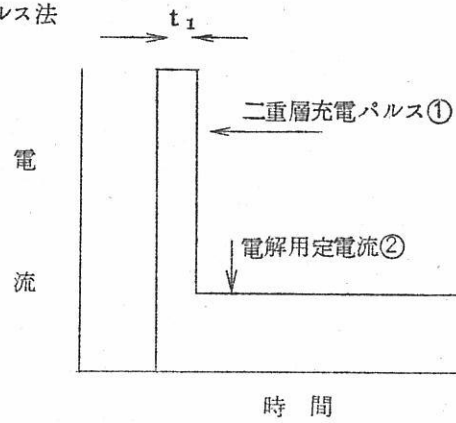
表6 ボルテイジステップ法による速度パラメータ

Electrode	Molar exchange current density, amp cm ⁻²	α	k ⁰ , cm sec ⁻¹
Cd(II) Cd	210 (±50)	0.13 (±0.05)	0.4
Zn(II) Zn	150 (±20)	0.10 (±0.05)	0.4
Bi(III) Bi	8 (±3)	0.5 (±0.1)	0.0009
V(III) V(II)	30 (±2)	0.67 (±0.05)	0.3

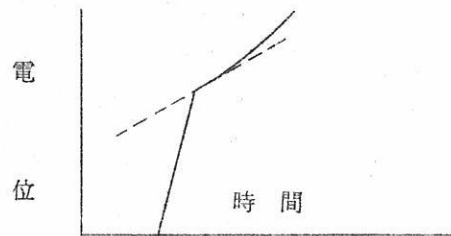
Data from Laitinen, Tischer, and Roe(1960).²⁵⁾

LiCl-KCl系。(450°C)

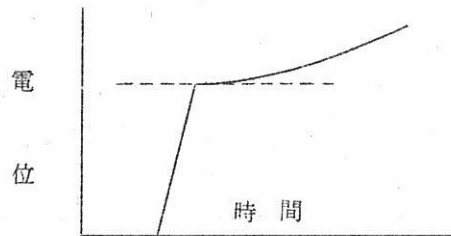
3.4. 2重パルス法



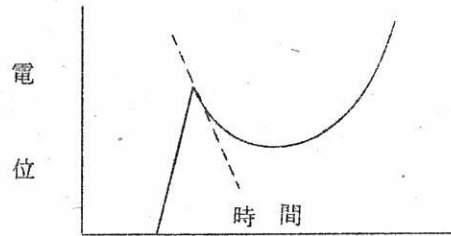
(a) 2重パルス



(b) 2重層充電不足



(c) 2重層充電適当



(d) 2重層充電過剰

図8 2重パルス法説明図

定電流法で速い電極反応を追跡する時には電気2重層が測定のみまたげになる。Berzinら⁵³⁾はこの点を考慮して理論を立てている。それによると2重層充電後の電位変化は t と直線関係にある。ところで定電流法では時定数から2重層容量の効果は推定できず、この効果は電流の大きさによるので問題は複雑になる。この難点をのぞくため、Gerisherらは2重パルス法を提案した。⁵⁴⁾⁵⁵⁾

3.4.1 理論

図8(a)に示すように、電解用の定電流②に大電流の短いパルス(1 μ sの程度)重畳して、測定系に加える。パルス①によって2重層を充電し、非ファラデー電流を消し、②の電流が、ファラデー電流になっているように①のパルス巾と強さを定める。 t_1 で②に移った時の電位変化は(b),(c),(d)の場合がある。(b)は充電電荷量が不足の場合で、接線の勾配は正である。(c)は適切な場合、(d)は充電過剰な場合である。Matsudaira⁵⁶⁾は、特異吸着がない最も単純な電極反応を考え、次の結論を得た。

パルス①の巾と大きさを変えて実験し、 $t_1 \rightarrow 0$ の場合に外挿すると濃度分極を含まない値が得られる。即ち、 t_1 が小さい場合には、 t_1 において②に移った直後の電位と t_1 は直線関係にある。 $t_1 = 0$ にこの直線を外挿した時の切片の電位は、濃度分極が起っていない時の②の電流の過電圧に等しい。又この直線の勾配は電流②の大きさに比例し、反応物質の濃度と拡散定数で定まる量である。

3.4.2 熔融塩系への適用

Laitinen²⁵⁾らはこの方法をボルテジステップ法と対比しながら、LiCl-KCl浴中での金属イオンの電極反応の測定に用いた。(表7)

交換電流値はボルテジステップ法とよく一致するが透過係数の値に差がある。 $t \rightarrow 0$ の外挿法で求めた交換電流の値は1 μ secの充電パルスを用いて求めた値と10~20%の範囲で一致する。しかしいろいろな点で理論との不一致が現われた。例えば見かけの交換電流と t_1 との関係は理論から予想される関係よりもはるかに大きい。又電位と t_1 のプロットから求めた拡散定数の値は極めて小さい。これらの問題は、反応イオンがあらかじめ電極に吸着されていて、それが放電する際の影響によって異常な効果が生ずるとして解釈されている。

表7 2重パルス法による速度パラメータ
(LiCl-KCl系, 450°C)

Electrode	Molar-exchange current density, amp cm ⁻²	α	k, cm sec ⁻¹
Cd(II) Cd	210 (±50)	0.13 (±0.05)	0.4
Zn(II) Zn	150 (±30)	0.16 (±0.05)	0.3
Pb(II) Pb	30 (±15)	0.38 (±0.06)	0.01
Ag(I) Ag	190 (±50)	0.16 (±0.05)	0.65
Ni(II) Ni	110 (±20)	0.25 (±0.06)	0.1
Pt(II) Pt	40 (±10)	0.27 (±0.06)	0.03

Data from Laitinen, Tischer, and Roe (1960)²⁵⁾

3.5 ファラデー整流法

平衡にある電解系に正弦波電流を流すと、一般には、平衡電位から少しずれた電位を中心とした正弦波電圧があらわれる。このずれは、電流-電位の関係が平衡電位を中心として対称でないことに起因している。このずれの電圧から電極反応の諸パラメータを導出する方法がファラデー電流法である。Dossら⁵⁷⁾⁵⁸⁾は酸化型、還元型のイオンの濃度が等しく、両者の拡散定数も等しい場合について理論的にこの現象をとりあつかった。Barkerら⁵⁹⁾はこれを一般化した。Matsudaら⁶¹⁾⁶²⁾は正弦波電流の代わりに正弦波電圧場合について論じ、電流の直流成分は、濃度変化のために、時間と共に減少するが、充分長い時間の後には、電位規制でも電流規制でも、同じ結果が導びかれることが明らかになった。正弦波振巾をV、ずれの電圧を χ とすると、 χ はVの函数になり、これから反応速度が求められる。特に周波数が無限大の時には、 χ は反応速度定数には依存しなくなり

$$\chi = (2\alpha - 1) V^2 nF / RT$$

が成り立つ。この関係を用いて、充分大きい周波数の交流を加えて直接 α が求められる。

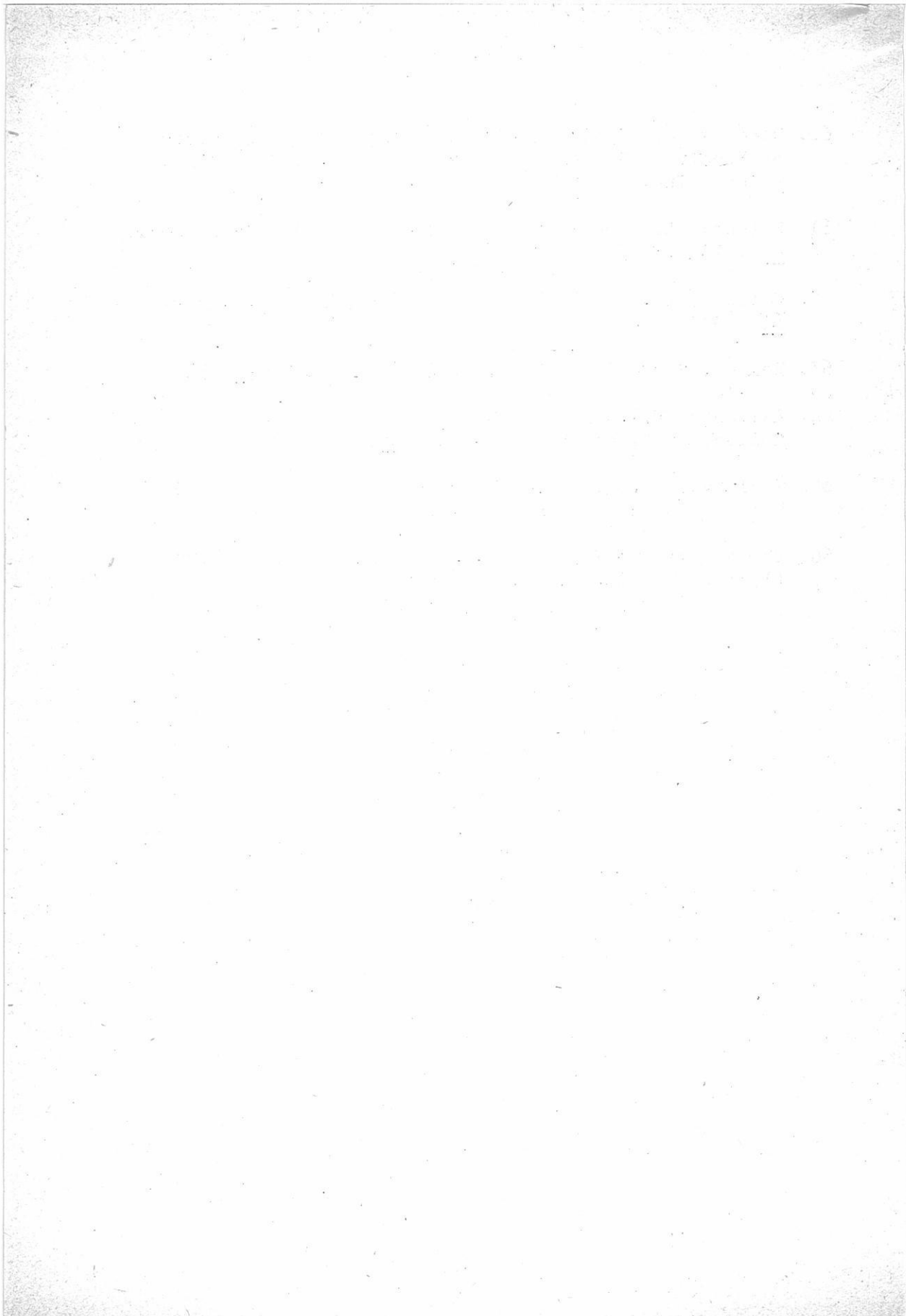
* 電位規制の時も電流規制の時も電極に現われる正弦波の電圧振巾である。

14. N.A. Saltykova and A. N. Baraboshkin,
Transactions No.4 of the Institute of Electrochemistry
Urals Academy of Sciences.
"Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes."
Vol.2, Edited by M. V. Smirnov,
Authorized translation from the Russian Consultants
Bureau, New York.
15. Weber, H.F. (1879). Wied. Ann. Physik., 7: 536.
16. Sand, H. J. S. (1901). Phil. Mag., 1 : 45.
17. Gierst, L., and A. Juliard (1953). J. Phys. Chem.,
57: 701.
18. Delahay, P., and T. Berzins (1953). J. Am. Chem. Soc.,
75: 2486, 4205.
19. Delahay, P., and G. Mamantov (1955). Anal. Chem., 27:
478.
20. Butler, J. A. V., and G. Armstrong (1933). Proc. Roy.
Soc. (London) A139: 406. Butler, J.A.V., and G.
Armstrong (1934). Trans. Faraday Soc., 30: 1173.
21. Rosebrugh, T. R., and L. Miller (1910). J. Phys. Chem.,
14: 816.
22. Laitinen, H. A., and W. Ferguson (1957). Anal. Chem.,
29: 4.
23. Laitinen, H.A., and H. C. Gaur (1957). J. Electrochem.
Soc., 104: 730.
24. Laitinen, H.A., and H. C. Gaur (1958). Anal. Chem.
Acta, 18 : 1.
25. Laitinen, H.A., R. Tischer, and D. Roe (1960). J.
Electrochem. Soc., 107 : 546.
26. Inman, D., and J. Bockris (1962). J. Electroanal.
Chem., 3 : 126.
27. Inman, D., and J. Bockris (1961). Trans, Faraday Soc.,
57 : 2308.

28. Bockris, J., D. Inman, A.K.N. Reddy, and S. Srinivoan (1963). J. Electroanalyt. Chem., 5 : 476.
29. Hume, D., and D. DeFord (1951). J. Am. Chem. Soc., 73 : 5321.
30. Van Norman, J. (1961). Anal. Chem., 33 : 946.
31. Topol, L., and R. Osteryoung (1962). J. Phys. Chem., 66 : 1587.
32. Egan, J. J., and J. Van Norman (1962). Private communication to Litinen.
33. Schmidt, E. (1963). J. Electroanalyt. Chem., 7: 23, 179.
34. Heyrovsky, J., and Forejt (1943). Z. Physik, Chem., 193, 77.
35. Ershler, B. (1944). Zh. Fiz. Khim., 22 : 344.
36. Randles, J. (1947). Proc. Faraday Soc., 1 : 11.
37. Gerischer, H. (1951). Z. Physik. Chem., 198 : 286.
38. Grahame, D. (1952). J. Electrochem. Soc., 99 : 270c.
39. Delahay, P. (1954). "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Interscience Publishers, Inc., New York.
40. Randles, J., and W. White (1955). Z. Electrochem., 59 : 666.
41. Duke, F. R., and M. Iverson (1958). J. Phys. Chem., 62 : 417.
42. Duke, F. R., and M. Iverson (1959). Anal. Chem., 31 : 1235.
43. Christie, J. and R. Osteryoung (1960). J. Am. Chem. Soc., 82 : 1841.
44. Laitinen, H.A., and R. Osteryoung (1955). J. Electrochem. Soc., 102 : 598.

45. Hill, D.L., G.J. Hills, L. Young, and J. Bockris (1959). J. Electroanal. Chem., 1 : 19.
46. Johnson, K. (1959). Ph. D. Thesis, Imperial College, London.
47. Hills, G.J., and K.E. Johnson (1961). J. Electrochem. Soc., 108 : 1013.
48. Laitinen, H.A., and J. Randles (1955). Trans. Faraday Soc., 51 : 54.
49. Stein, R. (1958). Compt. Rend., 246 : 2611.
50. Drossbach, P. (1956). Z. Elektrochem., 60 : 397.
51. Vielstich, W., and P. Delahay (1957). J. Am. Chem. Soc., 79 : 1874.
52. Laitinen, H. A. (1960). "Chemical Analysis," P.308, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
53. Berzins, T., and P. Delahay (1955). J. Am. Chem. Soc., 77 : 6448.
54. Gerischer, H., and M. Krause (1957). Z. Physik. Chem. N.F., 10 : 264.
55. Gerischer, H., and M. Krause (1958). Z. Physik. Chem. N.F., 3 : 16.
56. Matsuda, H., S. Oka, and P. Delahay (1959). J. Am. Chem. Soc., 81 : 5077.
57. Dass, K.S.B., and H.P. Aganval (1951). Proc. Indian Acad. Sci., 34 : 263.
58. Doss, K.S.B., and H.P. Agarwal (1952). Proc. Indian Acad. Sci., 35 : 45.
59. Barker, G.C., R.L. Faircloth, and A.W. Gardner (1958). Nature, 181 : 247.

60. Randles, J. (1961). In "Transactions of the Symposium on Electrode Processes" (E. Yeager, ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York.
61. Matsuda, H., and P. Delahay (1960a). J. Am. Chem. Soc., 82 : 1547.
62. Matsuda, H., and P. Delahay (1960b). J. Phys. Chem., 64 : 332.
63. Rempel, S.I. (1950) Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 74 331
64. Laitinen, H.A. and D. Roe, (1960)
Collection Czech. Chem. Commun, 25 3065
65. Thalmayer, C.S., S. Bruckenstein, and D.M. Guen (1962)
Private communication to Laitinen.
66. Delimarskii, Y.K., B. F. Markov, and L.S. Berenblyum (1953). Zh. Fiz. Khim., 27, 1848.



溶 融 塩 委 員 会 記

乾燥に！研究に！
減菌に！分布度の精密を誇る
調節度、分布度の精密を誇る

電気恒温乾燥機

可搬型
縦型 側面型
あらゆる液体の攪拌には

ホートクレージュ

静置型 振盪型
攪拌型
大阪労働基準局岳体検査証付

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



kl

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34回溶融塩委員会は6月3日(金), 4日(土)の両日にわたり京都にて開催された。その詳細はつきのごとくである。

第1日 6月3日(金)

於 京都府立総合資料館
第1会議室

開会の辞 (10:10) 石野委員長

講演 (10:10~12:10)

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
窒化硼素について
(昭和電工・中研・技研) 天野友三郎, ○松尾 正

昼食 (12:10~13:40)

講演 (13:40~14:40)

電極反応からみた溶融塩系と水溶液系
(横浜国大工) 高橋 正雄

特別講演 (15:00~17:00)

陶磁器焼成ガマについて
京都工芸繊維大学 教授 寺田 清
清水焼について
陶芸家 米沢 久

懇親会 (18:00~20:00)

於 美松

第2日 6月4日(土)

工場見学

9:00	}	新幹線京都駅(八条口)集合
9:30		
↓		
11:30	}	同社および久世工業団地見学
↓		
14:00	}	城南官楽水苑 昼食 京都市内観光
↓		
15:30	}	清水焼窯 米沢久氏アトリエ } 見学

第 3 4 回 溶 融 塩 委 員 会 出 席 者

学 界	所 属	業 界	所 属
石 野 俊 夫	姫 工 大	柳 田 彦 次	新 日 本 金 属
吉 沢 四 郎	京 大 工	松 尾 正	昭 和 電 工
西 原 清 廉	◇	平 敏 雄	呉 羽 製 鉄
杉 野 喜 一 郎	東 工 大	武 繩 主 一	日 本 カ ー ボ ン
森 山 徐 一 郎	京 大 工	福 田 雅 太 郎	松 下 電 産 ・ 中 研
功 刀 雅 長	◇	松 浦 俊 二	徳 山 曹 達
渡 辺 信 淳	◇	井 上 辰 彦	東 洋 曹 達
倉 知 三 夫	◇	下 田 繁	住 友 化 学
松 村 嘉 高	◇	奥 鶴 美	◇
高 橋 正 雄	横 国 大 工	山 川 彊	◇
井 原 将 昌	京 工 織 大	緒 方 豊 昌	大 阪 曹 達
高 橋 克 明	岡 山 大 工	仁 加 保 幸 雄	◇
平 井 竹 次	◇	池 田 禎 介	三 菱 化 成
佐 野 忠 雄	阪 大 工		
田 村 英 雄	◇		
亀 頭 直 樹	◇	招 待 者	
林 忠 夫	阪 府 大 工	寺 田 清	京 工 織 大
朝 倉 祝 治	東 大 工	米 沢 久	陶 芸 家
竹 原 善 一 郎	京 大 工	長 利 雄	長 計 量 器
小 山 義 之	◇		
塩 川 二 朗	阪 大 工		

お 知 ら せ

委員 移動

会 社 名	住 所	電 話	委 員 名	職 名	自 宅
日本軽金属㈱ 総合研究所			石原猛彦		

氏 名	所 属	職 名	住 所	電 話	自 宅
山 手 有					西宮市石劔町 34番地の2 西宮(34)6073
平 井 竹 次					岡山市奥田28 番地の2 岡山(0862) (23)8041
緑 川 林 造					札幌郡手稲町 字西野433
塩 川 二 朗					吹田市青山台 4丁目7番4号

事 務 局 ニ ュ ー ス

昭和41年6月 3日 } 第34回溶融塩委員会 (於 京都)
4日 }

7月16日 名古屋にて第36回溶融塩委員会開催について依頼および打合せ。

出席者。桐原朝夫(名大工), 阿部光伸(日本碍子),

林 禎一(名工試), 塩川二郎(阪大工)

- 昭和41年8月 5日 京大工にて森山徐一郎委員と“溶融塩”Vol. 9, No.3 の編集について打合せ。吉沢四郎, 渡辺信淳両委員と第35回委員会開催について相談。外人講演会の大要を決定。
- 8月 6日 電気化学協会関西支部常議員会にて, 外人講演会について打合せ。
関西支部と溶融塩委員会の共催にて行なうことに決定。
- 8月15日 第35回溶融塩委員会プログラム発送。
- 8月18日 京都国際ホテルにて, CITCE京都討論会(9月12日, 13日)開催についての実行幹事会に出席。

第 9 卷 溶 融 塩 第 3 号

昭和41年9月 5日 印刷

昭和41年9月10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 ポアラソダム

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(6)4558

設計要項付総合カタログ1963年版
広告誌名記入御申込の方に贈呈

*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%

チョウ

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