

# 溶 融 塩

1966. 11 Vol. 9 No. 4

溶 融 塩 委 員 会



の SSA 磁器



## SSA アルミナ磁器

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



SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。

SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。

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

## 特性と用途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm <sup>2</sup>	7000	7000	—
熱 膨 胀 係 数 (20-1000°C)	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬 度	—	モーラス9	—
用 途	金属熔解冶金研究用坩埚 アルカリ熔融用坩埚 硝子研究用坩埚 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・其の他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・其の他	冶金研究用坩埚・ポート アルカリ熔融用坩埚
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 98%	硝 酸 63%	苛 性 ソーダー 20%	クローム酸 ソーダー 20%
減 量 率 %	0.03	0.02	0.04	0.10	0.04

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

日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 231 1414

## 目 次

○ Chemical Abstract 1966年 Vol. 64 №8~13	
までの抄録 .....	413
○ 特別講演・研究報告 行事報告 .....	469
○ 文 献 紹 介 .....	549
○ 溶 融 塩 委 員 会 記 .....	599



## 第36回 溶融塩委員会プログラム

〔期　日〕 昭和41年11月11日（金） 午前 實行抄録合同委員会  
午後 研究発表，特別講演，懇親会  
12日（土） 午前 研究発表，特別講演  
午後 工場見学

〔会　場〕 名古屋住友クラブ

（名古屋市東区武平町4丁目16の5  
住友商事ビル2号館 Tel (931) 3356 ~ 7）

〔申込〆切〕 昭和41年10月末日

〔参加費〕 業界 1,500円； 学界 800円

11月11日（金） 於 名古屋住友クラブ

### 開会の辞

#### 研究発表討論会

13:00~13:40 Ag/AgCl 電極における塩素圧の影響

塩素圧による溶融塩化銀浴の吸収スペクトルの変化

（名大工）桐原朝夫，井関道夫

13:40~14:20 溶融塩と金属の相互反応

（阪大工）○亀頭直樹，浜能子，三宅正宣  
佐野忠雄

14:30~15:10 Pt/Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 溶融ガラス / Pt系の交流

インピーダンス

（岡山大工）高橋克明，平井竹次，三浦嘉也

15:10~16:00 CITCE 京都討論会について

（京大工）吉沢四郎

（阪大工）田村英雄

### 特別講演

16:00~17:00 アルミニウム電解製鍊に関する二・三の問題について

住友化学・軽金属・名古屋製造所

製造部長 好本太郎

第一製造課長 阿部方朋

## 懇親会

17:30~19:00 於 名古屋住友クラブ

11月12日(土) 於 名古屋住友クラブ

## 研究発表討論会

10:30~11:10 溶融食塩の電解について

(大阪曹達) 金谷泰宏, 仁加保幸雄

横田範之

(京大工) 渡辺信淳, 吉沢四郎

## 特別講演

11:10~12:10 固体イオニクス

名大工 教授 高橋武彦

12:10~13:00 昼食

## 工場見学

13:00

住友軽金属工業株式会社 名古屋工場

(名古屋市港区千年町の割 Tel (661) 4151)

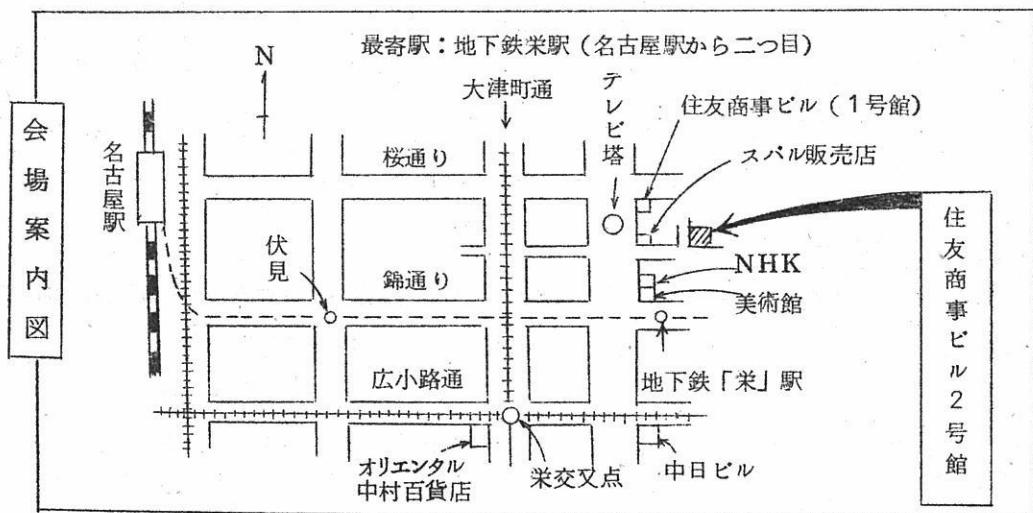
名古屋住友クラブ出発

住友軽金属工業(株) 名古屋工場見学

17:00

国鉄 名古屋駅前 解散

お願い 誠に恐縮ですが、工場見学につきましては同業の方は  
ご遠慮下さい。



# Chemical Abstract 1966年 Vol. 64

## No. 8~13までの抄録

### 抄録目次

1. 理論, 物性, 測定法 .....	415
2. アルミニウム .....	437
3. アルカリ, アルカリ土類 .....	441
4. Be, Ti, Zr, Hf .....	447
5. B, Si, Nb, Ta, V, In .....	450
6. RE, Th, U .....	453
7. ハロゲン .....	458
8. 耐火物, 硝子, Slag .....	458
9. その他 .....	462

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 抵 抗 体 ノ ズ ル	最高使用温度 1600°C 発熱容量大 (ニクロム線の10倍) 無誘導抵抗 (5~100.000Ω) コットレル吸? 水銀整流器、充電抵抗 超硬質、耐摩耗大 [鉄物の数十倍] サンドブラスト、ロケット
高級耐火物 ダルマイト	A [電融アルミナ質]	耐火度 SK38以上 熱間強度大、化学的強度大 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張 煉瓦
高級耐火物 ダイヤライト	C [炭化珪素質]	耐火度 SK40以上 耐スポーツリング性大 熱伝導大 (シャモットの10倍) マッフル炉床板
電 気 炉	エ レ マ 炉 ニ ク ロ ム 炉 ガス 雾 囲 気 炉 保護ガス発生炉	発熱体エレマ、熱効率高 温度調節簡単 (500~1500°C)  発熱体ニクロム 低温用各種炉 (~1000°C)  単体並びに変性ガスによる各種炉 光輝焼入、焼鉈、渗炭、窒化及び 蠍付用 調整霧囲気各種発生装置



## 東海高熱工業株式会社

本 社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26.2465-7513)  
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

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

## 1. 理論，物性，測定法

### A

#### Ⅱ A 屬の低価塩のイオン化電位 (C.A. 10417e)

K. S. Krasnov : Teplofiz, Vysokikh Teiaperature, Akad. Nauk SSSR 3 (6), 927~6 (1965)

MgF, MgCl, MgBr, MgI; CaF, CaCl, CaBr, CaI; SrF, SrCl, SrBr, SrI; BaF, BaCl, BaBr, BaI のイオン化電位を計算し夫々次の値を得た。7.4, 7.2, 7.1, 7.0; 5.5, 5.2, 5.0, 4.8; 5.1, 4.8, 4.6, 4.5; 5.0, 4.6, 4.3, 4.0 eV, これ等の値はそれぞれの金属の第1イオン化電位に近い値である。

#### Rb<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系液体の蒸気圧測定及び構造解析 (C.A. 10428a)

C. E. Adams, J. T. Quan : J. phys., Chem., 70 (2), 331~40 (1966)

流動法によつて Rb<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系液体の蒸気圧を測定した。実験の全組成範囲の蒸気は Rb<sub>2</sub>O と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の等モル混合蒸気であつた。融体に於ける RbBO<sub>2</sub> の活量は約 1.6 mol % Rb<sub>2</sub>O の近くで不連続であることが分つた。この RbBO<sub>2</sub> の活量は酸素複合塩の陽イオンが増すことによつて減少する。

#### 融体の熱起電力についての温度及び面間の影響 (C.A. 10428h)

J. Dupuy, J. P. Brenet : Electrochim, Acta 11 (2), 179~91 (1966)

イオン結晶融体の準規則格子構造の知識は熱起電力からより→層明らかになるであろう。m·p 以上と真性伝導体の温度範囲での熱移動の機構が似ていると仮定できる。この結論は全熱起電力に対する面間現象から導かれる異質の熱起電力の寄与を

基本的に調べることによつて導かれる。この現象は電極が融体のカチオンと異なる金属で作られるときに重要となる。

SbCl<sub>3</sub>—AsCl<sub>3</sub> 系 (C.A. 10455h)

L.A. Nisel'son, V.V. Moqucheva : Zh. Neorgan. Khion  
11(1), 144~50 (1966)

この系は AsCl<sub>3</sub> に近い所に单一共融点が存在し、理想混合溶液からは大きくづれる。AsCl<sub>3</sub> への SbCl<sub>3</sub> の溶解熱は 5.5 Kcal/mol, SbCl<sub>3</sub> の融解熱は 3.1 ± 0.4 Kcal である。liq-vapor 平衡を沸点法で調べ log P vs 1/T 曲線を得た。この曲線からも理想溶液から正の方にづれることを認めた。この結果からこれ等を分離するには普通の蒸溜では出来ず、精溜によらねばならないことが言える。

二元混合溶融塩に於ける自己拡散及び相互拡散 (C.A. 10467e)

C.A. Sjöblom : Z. Naturforsch 20a (12), 1572~7 (1965)

混合溶融塩系における相互拡散係数を有効性ガラスフィルターを用いた綫型機で測定した。KNO<sub>3</sub>—AgNO<sub>3</sub> (50~75 mol %) 系と NaNO<sub>3</sub> 側の AgNO<sub>3</sub>—NaNO<sub>3</sub> 系の相互拡散並びに AgNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub> 系の Ag<sup>+</sup> の自己拡散係数を調べた。ガラス円板は多量に入れられた方の塩に吊り下げその重量変化を時間に対して測定した。この方法で得られた結果と他の文献値と比較検討した。

NaCl, KCl 結晶に於ける斥力エネルギー (C.A. 10489d)

E.A. Guggenheim, M.L. McGlashan : Discussions Faraday Soc. No 40, 76~7 (1965)

NaCl, KCl 結晶の斥力エネルギーを新しい、しかもより正確な実験データーを用いてこれ迄の値を改訂したものであり、これ迄のものと比較して非常に systematic である。

カドミウムーカドミウムハライド系融体の電気伝導度

(C.A. 10509b)

L.F. Graniham : J. Chem. Phys. 44(4), 1509~13 (1966)

Cd (0~20 at %) - CdCl<sub>2</sub>, Cd (0~30 %) - CdBr<sub>2</sub>, Cd (0~15 %) - CdI<sub>2</sub> について 100~0°C迄に渡つて電気伝導を組成と温度の函数として示した。クロライド系では 80~0°C 以下では伝導度は Cd 濃度が増すにつれて減少するが 90~0°C 以上では逆の現象を示す。臭化物、沃化物系では全温度に渡つて単調に濃度の増加と共に伝導度が増す。活性化エネルギーは純塩のそれからわづかづかれるだけである。この事からこれ等の伝導の機構に於ける電子伝導の寄与はあまり大きいとは思われない。

融点附近に於ける AgNO<sub>3</sub> の電気伝導 (C.A. 10510b)

M. Bizouard, P. Cerisier; Compt. Rend. 261 (23), 5100~3 (1965)

融点附近に於ける温度の函数としての比伝導度の変化から融解前にはかなりのヒステリシスが存在することが解る。尚融点近くの固体と液体の伝導度の比は 1.6 であることが分つた。

Bi-Pb 合金の融解中の熱起電力変化 (C.A. 10544a)

B. P. Pashaev, N. P. Nedel'ko; Fiz. Metal. i Metalloved. 20 (6), 845~9 (1965)

この合金の熱起電力は接触温度が高くなるにつれて正の方に変化し, Pb の含有量が増すにつれてこの傾向が著しくなる。4% Pb を含む合金は純 Bi と殆んど同じ挙動である。Pb を 8.4 及び 6.4% 含む合金では  $\alpha$  は負になり温度に対し殆んど変化しない。Bi-8.4 Pb では融点近くで又 Bi-6.4 Pb では 170°C 近辺で  $\alpha$  曲線に急激な変化が起る。液体状態では  $\alpha$  の変化は非常に複雑であり,  $\alpha$  の温度依存性は Pb 含有量の減少と共に増す。

二三の四面体構造の四ハロゲン複合化合物に於ける振動の平均振幅

(C.A. 10575d)

G. Nagarajan; Czech. J. Phys. 16 (2), 157~66 (1966)

四面体構造を持つ, Zn, Cd, Ga, In, Tl および As の四ハロゲン複合化合物中の非結合原子対と同様の結合原子対に関する振動の平均振幅, 一般化自乗平均

振巾あるいは自乗平均の振巾量等が各々  $298^{\circ}\text{K}$ ,  $500^{\circ}\text{K}$  に対して計算された。計算には Cyvin 法を採用した。振動の平均振巾の非線型特性を中心原子の電気陰性度で議論した。

アルカリ塩化物、硝酸塩融体に於ける Rh(II) の可視、紫外吸収  
スペクトル (C.A. 10600e)

F.B. Ogilvie, O.G. Holmes : Can. J. Chem. 44 (4), 447~  
50 (1966)

$440^{\circ}\text{C}$ での  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  融体中の  $\text{RhCl}_3$  の吸収スペクトルは  $\text{RhCl}_6^{3-}$  のスペクトルは非常に異なり、二量体や重合体又は  $\text{RhCl}_4^-$  の様な他の物質の存在を提示しているようである。 $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$  の  $300^{\circ}\text{C}$  に於ける  $\text{RhCl}_3$  と  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$  のスペクトルは  $\text{NO}_2$  配位の存在を表わしている。又  $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3-\text{RhCl}_3$  の溶液に  $\text{KCl}$  を加えた場合のスペクトルは  $\text{RhCl}_3^{2-}$  の存在を示す変化が得られた。

液体金属、合金、塩の核磁気緩和 (C.A. 10618e)

M. Hanabusa, N. Bloembergen : J. Phys. Chem. Solids.  
27 (2), 363~75 (1966)

綫振動の緩和時間  $T_1$  とスピニースピン緩和時間  $T_2$  を液体合金について測定した。液体金属では  $T_2$  は  $T_1$  よりしばしば短かい。これは非金属不純物による微細な固体表面を作ることによるものであろう。Ga の緩和時間の温度依存性は  $(1/T_1)^{69} = 4.40T + 9.60 \times 10^7 \eta/T \text{ sec}$  で表わされる。又  $\text{NaTl}$  中の  $^{23}\text{Na}$  の  $T_1$ ,  $T_2$  を室温から  $310^{\circ}\text{C}$  に渡つて測つた所固体の変態では重要な変化が認められたが融点ではその変化が非常に小さかつた。

溶融体中の白金一ガラス電極 (C.A. 10758c)

A.A. Kolotii : Zh. Prikl. Khim. 38, 2706~10 (1965)

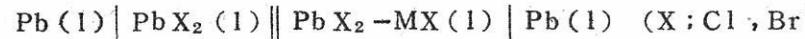
白金一ガラス電極の電位を  $\text{PbCl}_2-\text{NaCl}$  融液中の  $\text{NaCl}$  の濃度の函数として調べた。ガラスは  $\text{SiO}_2$  68.25,  $\text{Na}_2\text{O}$  6.0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.0,  $\text{B}_2\text{O}_3$  16.5,  $\text{ZnO}$  5.0,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.25 wt % の組成のものを用いた。起電力は  $\text{O}_2(\text{Pt})(\text{air}) \parallel \text{PbCl}_2-\text{NaCl} \parallel \text{cx} \parallel \text{glass} \parallel (\text{Pt}) \text{O}_2(\text{air})$  について測定した。  $500^{\circ}\text{C}$

以上でこの電池の起電力は  $E = E_{550} - A \times 10^{-4} (t - 550)$  ( $A$ は2.4から7.8迄変化する) で表わされる。

#### 濃淡電池の起電力から二元溶融塩系の熱力学的活量の計算及び拡散電位

(C. A. 10761e)

H. Bloom, A. J. Easteal; Australian J. Chem. 18, 2039~42 (1965)



M; Na, K, Rb, Cs の電池の起電力 ( $E_t$ ) から拡散電位  $\epsilon$  を次式から計算した。

$E_t = E + \epsilon$ 。この  $\epsilon$  は  $\text{PbBr}_2-\text{NaBr}$  系では  $\text{PbBr}_2$  の濃度が 0.465 から 0.950 に変化すると共に 4.5 から 0.7 に変化する。  $\text{PbBr}_2-\text{KBr}$  系では  $\text{PbBr}_2$  の 0.268 → 0.911 の変化に対し  $2.19 \rightarrow 0.2$  に変化する。  $\text{PbBr}_2-\text{RbBr}$  では  $0.300 \rightarrow 0.949$  の変化で  $\epsilon$  が  $3.1.9 \rightarrow 0.6$  還り変化する。  $\text{PbBr}_2-\text{CsBr}$  では  $0.355 \rightarrow 0.949$  に対し  $3.1.0 \rightarrow 1.1$  , 又  $\text{PbCl}_2-\text{RbCl}$  では  $0.407 \rightarrow 0.955$  に対し  $14.4 \rightarrow 2.0$  ,  $\text{PbCl}_2-\text{CsCl}$  では  $0.347 \rightarrow 0.944$  に対し  $\epsilon$  は  $2.7.9$  から  $-0.2$  還り変化する。

#### $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融塩中での $450^\circ\text{C}$ に於ける Pt の陽極挙動

(C. A. 10761g)

A. de Haan, H. V. Povrten; Compt. Reud. 261 (25), 5462~4 (1965)

$450^\circ\text{C}$  での  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  共融塩中の Pt 陽極分極曲線を測定した所, Pt は安定な  $\text{PtCl}_6^{4-}$  の型で陽極的に溶解することを認めた。観察された陽極不働態化現象は  $615^\circ\text{C}$  附近に安定領域のある  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  の薄膜が出来ることによるものと考えられる。この化合物は共融点で僅かに溶解する。

#### 溶融塩中での定常電極への対流拡散

(C. A. 10761h)

Teor. i Eksperim. Khim., Akad. Nauk Ukr. SSR 1(6), 777~84 (1965); Yu. K. Delimarskii, E. V. Panov, A. V. Gorodyskii

電位一時間、電流一時間曲線をとることによつて拡散層の厚さ ( $\delta$ ) とイオンの拡散係数 (D) を同時に決定する方法を発展させた。電位一時間曲線は限界電流値より低い一定電流でプロットし、電流一時間曲線は限界電流内の範囲で一定電位でプロットする。得られた結果は他の報告にある  $\delta$  , D の値に近い値が得られこの実験範囲では有効であることを認めた。

溶融塩系の電極電位 (C. A. 10762a)

K. H. Sterm, S. E. Meador; J. Res. Natl. Bur. Std., A69,  
553~6 (1965)

AgCl - NaCl, AgBr - NaBr, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系溶融塩浴の濃度セルを作り照合電極としては 1.0 mol % Ag を含む融液のガラス膜照合電極を用いた溶融塩中の Ag は 10<sup>4</sup> の濃度範囲に渡つて 5 % 以下の精度で測られた。

溶融 NaOH 中での金属の腐食、防食 (C. A. 10877f)

Yu. K. Delimarskii, O. G. Zarubitskii; Zh. Prikl. Khim.  
38 (12), 2835~41 (1965)

NaOH 融体中での Ni, W の挙動をインピーダンスの測定によつて調べた。微小電極として Ni シリンダー (8 ~ 10 cm<sup>3</sup>) を用い、照合電極 Ni の 0.48  $\phi$  , 指示電極には Ni の 0.174  $\phi$  , 0.055 cm<sup>3</sup> , W の 1.24  $\phi$  , 0.338 cm<sup>3</sup> 線を使用した。

Ni の不働態は極の示差容量の増加及びオーム抵抗の減少に関する。W電極の表面は時間及び容量に関係なく変化せず電極の抵抗は実験的には一定である。Na<sub>3</sub>Bi の存在は Ni 電極上の酸化膜を一部除去する作用をする。Na<sub>3</sub>Bi は W 電極に対しては示差容量を増し、抵抗を減少させる作用をする。

イオン融体中の電気泳動と自己拡散 (C. A. 11890c)

E. P. Honig 他 1 名; Trans. Faraday Soc., 62, 190~7 (1966)

融体中トレーサーを使用し、グラスファイバーペーパーを用いての電気泳動および拡散の実験についての手法が述べられている。NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> 系では NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンの易動度は系の組成には無関係であるが、一方 Na<sup>+</sup> , K<sup>+</sup> のそれは系の組成が NaNO<sub>3</sub> から KNO<sub>3</sub> 成分への移行につれて減少していく。

パイログラフアイト中での金属の拡散 (C.A. 11891a)

Martin Lewis Hammond : Univ. Microfilms, Order No.  
65-12,787, 206 pp. Dissertation Akstr. 26 (7),  
3843~4 (1966)

接触角の測定による固体の自由表面エネルギーの算出

(C.A. 11891g)

P. J. Sell 他1名; Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 47 (1~2),  
20~3 (1965)

Phillips と Riddiford の意見についての回答。

接触角の測定による固体の自由表面エネルギーの算出

(C.A. 11891f)

M. C. Phillips 他1名; Z. Physik. Chem. (Frankfurt)  
47 (1~2), 17~19 (1965)

cf. Sell and Neumann, CA. 61, 7733 g.

液体の粘性と構造の温度変化 (C.A. 11892a)

Leo H. Thomas : Trans. Faraday Soc., 62 (518), 328~  
35 (1966)

球型に近い分子の、粘性流の活性化エネルギーと同温での気化エネルギーとの比は、  
非会合性の液体については一定であり、又、分子の大きさ、形、極性によつて左右さ  
れない。

水素結合の形成による会合性液体では、粘性流の過程は水素結合の破壊を誘起しな  
い。

高温下での質量分析的研究Ⅹ フッ化銅の昇華圧 (C.A. 11894g)

R. A. Kent, 他2名; J. Phys. Chem., 70, 874~7 (1966) cf. CA. 64, 47f  
(Knudsen Cell) による CuF<sub>2</sub> 升華の質量分析計による測定は気体の主成  
分が CuF<sub>2</sub> (g) であることを示した。

昇華のエンタルピー ( $\Delta H_{298}^\circ$ ) は  $63.9 \pm 1.0$  Kcal/mole, Cu F (g) の解離エネルギーは  $87 \pm 9$  Kcal/mole ( $3.8 \pm 0.4$  ev).

### 遷移元素窒素化物の溶融酸化物・溶融液体金属によるぬれ (Wettability)

V. M. Kamyshev 他2名; Zh. Fiz. Khim. 40, 262~3 (1966) (Russ.)

Zr, V, Ti, Cr 等の窒化物の圧縮された粉体又は Ti, V, Nb, Cr, Mo 等窒化物のみがかけた面上での種々の液化金属や溶融酸化物のぬれの角度 ( $\theta$ ) がアンモニア雰囲気中で測定された。

### 融点および沸点の微細測定の手法 (C.A. 11933c)

John R. Wagner; Microchem. J. 10, 461~9 (1966)

物質の融点および沸点の迅速、精確な測定のための実用的な装置が記述されている。この方法は種々の熱転移に基づくところの時間-温度曲線を用いている。この方法を用いて、帶溶融精製物の分析や、状態図作製の迅速化が行われる。

### Cu-Fe-O 系の平衡関係 (C.A. 11934e)

A. M. M. Gadalla 他1名; Trans. Brit. Ceram. Soc., 65, 1~17 (1966)

Cu-Fe-O 系として  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系における相平衡関係が温度および酸素圧の関数として研究された。酸素圧は  $0.21, 0.6, 1$  気圧で、測定には熱天秤が用いられた。実験結果から構成された等圧状態図はこれらの圧力下で  $1525^\circ$  まで組成および相変化が起ることを示している。

### $\text{KNO}_3-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 2成分系の熱力学的考察 (C.A. 11935f)

Yves Doucet 他2名; Compt. Rend. 261, (Group 7), 5455~8 (1965)

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  のモル分率 ( $N_{\text{Sr}}$ ) が  $0.138$ において、 $\text{KNO}_3-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  系は単純な共融体 ( $m.p 273.2^\circ$ ) を形成する。

溶媒の活量から求められた自由エネルギーは  $N_{\text{Sr}}$  が  $0 \sim 0.138$  まで正規溶液で

あることを示し、その時の反応熱は-3900 cal/mole であつた。

K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> 系の状態図 (C.A. 11935 f)

R. J. H. Gelsing 他2名; Rev. Trav. Chim. 84, 1452~8  
(1965)

共融点近傍におけるK<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>系の状態図が作製された。固体化合物のX-線解析の結果はK<sub>2</sub>O·WO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O·2WO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O·3WO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O·4WO<sub>3</sub>等の化合物を示した。2種の不明な準安定な化合物の存在が暗示されている。

低融点融体の伝導度およびK<sub>4</sub>CoCl<sub>4</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の性質の解明

(C.A. 11987 f)

Martin Goffman; AEC Accession No. 26290, Rept.

NO, NYO-2780-1, Arail CFSTI, 136 pp. (1965)

溶融塩の伝導度に及ぼす種々のパラメーターが調べられた。即ち、周波数、容器の大きさ、電極間距離、ヒーターの位置、容器の材質等についてそれらの影響を調べた。使用した塩は(Li, K)NO<sub>3</sub>, (Na, K)NO<sub>3</sub>, KSCNであつた。これらの溶媒中にアルカリハロゲン化物および遷移金属化合物を加え、伝導度滴定を行つた結果、錯イオン生成を暗示するような結果が得られ、又、その時得られた沈殿物の組成はK<sub>4</sub>CoCl<sub>4</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> であつた。

気体と気体凝縮相反応の高温化学および物理に関する総説

(C.A. 12183 c)

L. Brewer; AEC Accession No. 26289, Rept. No. NP-15042, Arail, AEC, 23 pp. (1965)

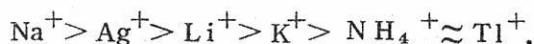
全部で199の文献を含み、これらを2つのカテゴリーに分けている。気体と気体凝縮相との間の反応および高温化学に対する、スペクトロスコピーの問題点を上げている。

溶融アンモニウム硝酸塩中でのバイレツクスガラス電極の陽イオン  
選択性 (C.A. 12193a)

Karl Notz 他1名; J. Phy. Chem. 70, 662-6 (1966)

不活性溶媒としての $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $190^\circ$ ) 中でバイレツクス電極の起電力が融体  
中の陽イオン含量の関数として測定された。照合電極には $\text{Ag}-\text{Ag}^+$  電極が用いら  
れた。

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  中には $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  およびいくつかの2価陽イ  
オンの硝酸塩が  $0.05 \sim 3.0 \text{ mole \%}$  の濃度範囲で加えられた。バイレツクス電極  
の感応度は次のような順序であつた。



2, 3成分系ハロゲン化物溶融塩の表面張力の温度依存性

(C.A. 13445h)

O. K. Sokolv; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally 1966 (1),  
58~60

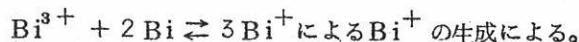
$\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  ( $800^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$ ) ;  $\text{CdCl}_2-\text{CdBr}_2$   
( $600^\circ \sim 700^\circ\text{C}$ ) ;  $\text{PbCl}_2-\text{KCl}$  ( $500^\circ \sim 600^\circ\text{C}$ ) の表面張力を測定  
し、誘導した理論式からの値と比較し  $3\%$  以内の一一致をみた。

$\text{PbCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$  混合溶融塩の中の Bi の挙動

(C.A. 13458b)

Yu. G. Roms; Ukr. Khim. Zh. 31 (11), 1127-33 (1965)

$\text{PbCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$  混合溶融塩中の Bi の溶解度は  $5.8 \times 10^{-6}$  モル分率,  
Bi |  $\text{BiCl}_3$  ||  $\text{PbCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$  | Pb からの測定は  $1.02 \times 10^{-9}$  でこ  
の不一致は



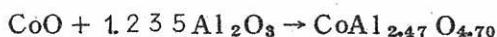
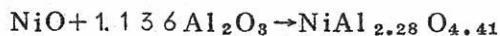
この平衡恒数は  $(0.21 \sim 0.86) \times 10^8$  である。

高温におけるアルミニン酸コバルトおよびニッケルの熱力学的性質

(起電力測定による) (C. A. 13461g)

V. A. Leviskii 他1名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan.

Materialy 2(1), 145~50 (1966)



の $\Delta G^\circ$ を1300~1500°Kにわたつて決定した。

混合フツ化物溶融塩の熱力学的、構造論的性質 (C. A. 13461h)

J. L. Holm; Electrochim. Acta 11(3), 351~9 (1966)

$(A^+ - B^+) F^-$ ,  $(A^+ - M^{2+}) F^-$  ( $A^+$ ,  $B^+$ はアルカリ金属イオン,  $M^{2+}$ は2価, 3価のイオンの系について部分分子遊離エネルギーと凝固点降下から論じて  
いる。

AgNO<sub>3</sub>—LiNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub>系溶融塩の熱力学的研究

(C. A. 13756h)

J. Guion; Compt. Rend. Ser. C 262(1), 11~13 (1966)

Ag | AgNO<sub>3</sub> (1) || AgNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> | Ag, X<sub>Ag</sub> = 0.1, 0.2 の起電力を測定した。理想溶液のような挙動をすることを明らかにした。

溶融塩の電気化学 (C. A. 13758f)

Thomas B. Reddy; Electrochem. Technol. 1(11~12), 325~51 (1963)

全般的な綜説。

溶融硝酸塩の中のクロノボテンショメトリー (C. A. 13759b)

Kazutaka Kamamura; AEC Accesion No. 31646, Rept.  
No. TID-20866 (1963)

NaNO<sub>3</sub>—AgNO<sub>3</sub> 中のクロノボテンショメトリーにより拡散恒数を決定した。

アルカリハライド中に孤立している小さい多原子イオンの振動の  
外部モード (C.A. 14990 h)

M. A. Curdill 外1名; Phys. Rev. Letters 16 (1966)

570~2

アルカリハライド中に孤立している多原子不純物イオンの振動モードと内部モード  
との組合せがいくつかのイオンについて観測された。

液体金属の熱物理並びに移送の性質 (C.A. 14998 e)

F. Tepper 外3名; AEC Accession No. 32724. (1966)

RbとCsについての各種物理的性質の測定について 2000°F 以下で行つたデータが含まれている。

液体の粘性と電気伝導度の活性化エネルギー (C.A. 15004 e)

A. N. Kirgintsev 外1名; Zh. Fiz. Khim. 40 (1966) 508~9

40°付近でのH<sub>2</sub>Oの構造の変化に関する理論。

二元液体混合物の粘性 (C.A. 15004 f)

R. J. Fort 外1名; Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1112

~9

各種の相互作用の型や程度をもつた14種の二元液体の粘性を測定した。dをパラメーターとすると ( $\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d$ ) dは相互作用の強さの尺度になり得る。

液体中の分子反応の研究への超音波法の適用 (C.A. 15007d)

B. B. Kudryavtsev 外1名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Fiz. 9 ('66) 12~17

液体粒子のポテンシャルを表わすにふつう  $\phi = \frac{A}{V_n} - \frac{B}{V_m}$  を使うが、超音波を  
使って有機液体には n=3 と分つた。

単純液体の表面張力 (C.A. 15015g)

F. B. Spraw 外1名; Trans. Faraday Soc. 62 (1966)

1097~104

N. Ar. C<sub>o</sub>, CH<sub>4</sub>について表面張力を実測した。

簡単な液体混合物の表面張力 (C.A. 15015h)

F. B. Spraw 外1名; Trans. Faraday Soc. 62 (1966)

1105~11

N<sub>2</sub>-Ar, N<sub>2</sub>-CO, N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, Ar-CH<sub>4</sub>, CO-CH<sub>4</sub> の表面張力を低温で出している。

二元液体混合物の表面張力 (C.A. 15016e)

J. G. Eberhart; J. Phys. Chem. 70 (1966) 1183~6

二元液体混合物の表面張力の式を出した。

液体の超音波による atomization メカニズムと応用 (C.A. 15017b)

K. Stamm; Tech. Mitt. 58 (1965) 109~16

超音波の一つの応用例

二元合金の熱力学的性質からの三元系での溶解度等温性 (C.A. 15058f)

B. D. Burylev; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii. Khim. i Khim. Tekhnol. 8 (1965) 910~14

成分3のものの1.2混合物中への溶解度が1及び2中への3の溶解度から計算されている。

これよりNi-Fe, Ni-Mn, Fe-Co, Fe-Mn, Cu-Mn, Cu-Ni中のCの溶解度をみて実験値とよく合っている。

多成分 complex 系のイオンの易動度の計算 (C.A. 15067e)

J. Chlebousky 外1名; Hutnicke Listy 21 (1966) 198~203

参考文献 19ヶ

非水電解質溶液の熱力学 (C.A. 15078d)

R. P. Held ; U. S. At , Energy Comm. TID-22374

(1965) 144

NMF・N-DMF中の各種アルカリハライドの溶解熱を求めている。

イオン結晶の熱電能 III KClの移送熱 (C.A. 15083d)

P. W. M. Jacobs 外1名; Trans. Met. Soc. AIME. 236

(1966) 165~71

KClとKCl-SrCl<sub>2</sub>の熱電能をPt電極を使い広い温度範囲で測つた。

溶融塩混合物 X CdCl<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>-NaCl, CdCl<sub>2</sub>-KCl,  
PbCl<sub>2</sub>-NaCl, PbCl<sub>2</sub>-KCl, CdI<sub>2</sub>-KI の熱化学

(C.A. 15088c)

H. Bloom 外1名; Australian J. Chem. 19(1966) 187~96

上記各二元系のエンタルピー変化を測つた。

平板間にあるゲルマニウム融体の結晶化の研究 (C.A. 15089g)

A. A. Davydov 外3名; Rost Kristallov, Akad. Nauk SSSR,  
Inst. Kristallogr. 6 (1965) 350~4

Ge単結晶の生成, その構造の発育と二枚の平板間の融体の結晶するときの配向性  
に及ぼす種々の因子をみている。

融体からの引き上げによる結晶化の間の生成物の型の変化

(C.A. 15090a)

V. M. Goldfarb 外2名; Rost Kristallov, Akad. Nauk, SSSR,  
Inst. Kristallogr. 6 (1965) 360~4

Slot の形状, 結晶の高さについて計算値と実験値をのせている。

## アルミニウムとゲルマニウムの樹枝状晶化

(C.A. 15090b)

D. A. Petrov 外1名; Metalloved Legkikh Splavav Akad.

Nauk SSSR. Inst. Met. 1965 17~27

50.0°Cの付近で八面体Alが作られ、350°以下では層状が現われる。500°

以上では球状になる。

Al, Geの層状について。

## ゲルマニウム単結晶の樹枝状成長

(C.A. 15095b)

E. Grueanu 外2名; Metalurgia 17 (1965) 249~51

10<sup>-5</sup> ton. で温度を非常に正確に制御し過冷却を一定にし引き上げ速度を一定に

した特別な装置を作りGeの樹枝状晶を得る条例をみている。

## 固体及び液体GeS, SnS, PbSの電気的性質と構造 (C.A. 15120b)

G. Handfield 外2名; Can. J. Chem. 44 (1966) 853~60

GeS(liq.)の伝導度は温度上ると上つていく。これはGeSが液体でも価電帯の上2.5 evの所に伝導帯をもつ半導体なることを示す。

SnSやGeSの場合、固体から液体へ行くと分子性が増す。

## Tl-S系での半導体融体の電気的性質

(C.A. 15137d)

I. A. Magidson 外1名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met. 9 (1966) 15~20

Tl-S系の電気伝導度の濃度及び温度依存性を調べている。温度は550°の辺りである  $\rho = \rho_0 \exp(\epsilon/kT)$  が得られた。Tl-S bondのionic性は25~30%。

## タリウムとテルルの液体半導体溶液の電子的性質 (C.A. 15138h)

M. Cutler 外1名; Phys. Rev. 144 (1966) 642~9

液体Tl-Te溶液の抵抗とSeebeck係数の実験データの解析を固体中の電子構

造と移送の方程よりしている。

p-type溶液, n-type溶液について述べholeのmobilityを計算している。

溶融塩のパルス・ポーラログラフィー (C.A. 15388e)

R. M. Novik 外1名; Izv. Akad. Nauk Moldavsk SSR. Ser.

Biol i Khim Nauk. 1964 No. (11) 53~5

Cd, Cu, Zn, Pbの塩の通常及びパルス・ポーラログラムを120°で滴下水銀電極を使い支持電解質として溶融HCOONH<sub>4</sub>を用いて得た。ポーラログラムは1波で、銅塩のパルスボーラログラムは2つpeakをもちその他は1つであつた。peakの高さは濃度に比例す。これより定量分析に用いられる。

1価および2価の硝酸塩融液混合物中の会合係数。I. 硝酸カリと硝酸カルシウム又は硝酸ストロンチウム混合物中の塩化銀の会合

(C.A. 16711c)

Jerry Braunstein 他1名; J. Phys. Chem. 70 (4), 1261-4  
(1966)

溶融塩溶媒KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> およびKNO<sub>3</sub>-Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 系中の銀イオンと塩化物イオンの会合係数をボテンシオメーター法で測定した。結果は单一又は混合硝酸アルカリの場合と比較し、逆クーロン効果と硝酸イオンの有効半径を用いて評価した。

共融点のある二成分系融液の電気伝導度、密度、モル容積

(C.A. 16714h)

N. P. Popovskaya 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 11 (2), 392-6  
(1966)

二成分系共融点系溶融塩TINO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>, TINO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>, TINO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> およびTINO<sub>3</sub>-RbNO<sub>3</sub> の電気伝導度と密度を結晶温度から320~400°の範囲で測定した。そして塩の電気伝導の活性化エネルギーを計算した(いろいろの成分の混合物及び個々の成分について)。

諸性質の曲線の直線性から、融液のイオン的構造が判る。また直線からの偏寄はイオン間結合力の増大と会合の生成を示す。一定温度での物性値は共融組成に対応する屈曲点を持たない。

電価不齊二成分系ハロゲン化物融液の熱力学  
と塩化アルカリと塩化銀混合物

II. 塩化マグネシウム  
(C.A. 16722h)

O. J. Kleppa 他1名; J. Phys. Chem. 70 (4), 1249-55  
(1966)

融液状の塩化マグネシウムと塩化アルカリと塩化銀混合物の積分混合エンタルピーを熱量計で決定した。 $MgCl_2 - AgCl$  系は僅かに吸熱的であり、塩化アルカリ系は全部発熱であった。負の混合エンタルピーは次の順に鋭く変化した  $Li < Na < K < Rb < Cs$ 。塩化マグネシウムと塩化ナトリウム、カリ、ルビジウム、セシウムの混合物では混合のエンタルピーは次のバラメーターに比例している。 $\delta_{12} = (\alpha_1 - \alpha_2) / \alpha_1 \alpha_2$  ここで  $\alpha_1 \alpha_2$  は2つの結合の対手同志のイオン半径の和である。この結果は Davis の電価不齊系の conformal solution 説に合っている。

積分エンタルピーは相互作用バラメーター ( $\Delta H^M / X(1-x)$ ) の非対称性とこのバラメーターの直線性からのずれから論じられた。 $MgCl_2$  の相対的な微分エンタルピーが計算され文献にある過剰自由エネルギーと比較された。新しいエンタルピーデーターは Flood と Urnes が提出した見解、即ち塩化アルカリ-塩化マグネシウム混合物中に複合陰イオン群  $MgCl_4^{2-}$  が存在すると云うことを支持する。この群の安定性はアルカリイオンの種類で変り、 $Li \rightarrow Cs$  へと増大する。

カイアナイト ( $Al_2SiO_5$ ) の生成エンタルピー

(C.A. 16723c)

J. L. Holm 他1名; Inorg. Chem. 5 (4), 698 (1966)

新しく開発された高温における溶解熱量計を改良して珪酸塩の熱化学を研究した。実験はすべて  $695^\circ \pm 2^\circ$  で行はれた。溶媒は特級を用い  $9 PbO \cdot 3 CdO \cdot 4 B_2O_3$  の割合に混合した。0.9 millimole  $Al_2O_3$  を含有する溶媒に石英をとかす実験を4回行つて平均値  $-3.64 \pm 0.07$  Kcal/mole. カイアナイトに対する同様の実験では平均  $+6.33 \pm 0.07$  Kcal/mole. となつた。

$\alpha-Al_2O_3$  (コランダム) の溶解熱は  $+7.6 \pm 0.2$  Kcal/mole.  $Al_2O_3$

(コランダム) の溶解熱は  $+7.6 \pm 0.2$  Kcal/mole.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) +  $\text{SiO}_2$  (高温石英) =  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (カイアナイト) の反応に対して,  $\Delta H_{968\text{K}} = -2.37 \pm 0.15$  Kcal/mole. が得られた。

Traveling-Solvent 法による  $\text{CaWO}_4$  単結晶の成長 (C.A. 16728f)

D. S. Robertson 他1名; J. Appl. Phys. 37 (2), 927-8  
(1966)

融媒として  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , および  $\text{CaCl}_2$  を実験した。  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  だけが適当な融媒であつた。高純度の融媒, 単結晶のたね, および単結晶の原材質を用いて, 最適条件にしても非常に少しの結晶しか得られなかつた。Traveling-Solvent 法は  $\text{CaWO}_4$  単結晶を作るのにはむいてない。

ハロゲン化亜鉛とハロゲン化アルカリの混合

溶融物のラマンスペクトル (C.A. 16860d)

R. B. Ellis; J. Electrochem. Soc. 113 (5), 485-90  
(1966)

$\text{ZnCl}_2 - \text{MC}_1$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ , 又は  $\text{Cs}$ ) 系融液のラマンスペクトルには  $230, 275, 290$  及  $305\text{cm}^{-1}$  に強い偏光, そして  $\sim 260$  と  $345\text{cm}^{-1}$  に弱い多分偏光している吸収帯がある。強い帶は水溶液や有機溶媒中の場合と本質的には同じものである。吸収強度が融液中で温度, 組成によつて変る様子から, これらの吸収帯は水溶液の場合と同じく以下のものに対応させることができる:  $230\text{cm}^{-1}$ ,  $(\text{ZnCl}_2)_n$  ポリマー;  $275\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ;  $290\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $305\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  単量体, 弱い  $260\text{cm}^{-1}$  の帶は少くとも  $\text{Zn}-\text{Cl}-\text{Zn}$  結合を含む不安定イオン種に関係するものである。

$\text{ZnBr}_2 - \text{KBr}$  融液中では主要な種類は  $(\text{ZnBr}_2)_n$  重合物,  $\text{ZnBr}_4^{2-}$  及び  $\text{ZnBr}_3^-$  である。  $\text{ZnBr}_2$  と  $\text{ZnBr}^+$  は対応塩化物よりはずつと不安定である。

溶融  $\text{AgI} + \text{KI}$  混合物の起電力法による研究 (C.A. 17036g)

S. Sternberg 他2名; Electrochim. Acta, 11 (4), 385-7  
(1966)

$\text{Ag}(\text{s}) \mid \text{Ag I}(1) + \text{KI}(1) / \text{I}_2(\text{g}, 1\text{気圧}), \text{C}$ なる電池の起電力測定  
を温度とモル濃度を変えて行つた。Ag I + K I 混合物融液の成分の熱力学過剰函数  
を計算した。混合物は理想状態から負の偏奇を示す。塩化物，臭化物系との比較も行  
つた。

1000°までの高温用遠心分離器 (C.A. 17052d)

Georg Reinhard; Chem. Tech. (Berlin) 17(9), 559~60  
(1965)

実験室用の遠心分離器を高温用に改造して，ハロゲン化アルカリ融液中へのアルカ  
リ土金属の溶解度の決定に使用した。

弗素ガスと反応性弗化物蒸気用記録式熱天秤 (C.A. 17055g)

Shigeo Tsujimura 他2名; 日本原子力研究所研究報告, JARI-1070,  
24 pp. (1964)

CA 64, 12208 g 参照。

示差熱分析装置と組合せた高温顕微鏡 (C.A. 17057g)

R. P. Miller 他1名; J. Sci. Instr. 43(5), 293-7 (1966)

微少熱分析装置としても作用する高温顕微鏡の構造と操作を述べた。2本の向き合  
つた観察できる熱電対微少炉を使用することによって，この装置は少量 (< 1mg)  
の物質を急速に冷却したとき，及び或る速度で温度変化させたときにおこる反応に伴う  
熱効果を鋭びんに検出する。1800°まで使用でき，また適当な熱電対があれば  
2500°までの温度を得ることができる。

Li-Ag-Cl-Br の Reciprocal System (C.A. 18489h)

A. G. Bergman and A. S. Arabadzhan; Zh. Neorgan. Khim. 8(9), 2148-50 (1963)

LiCl-LiBr, AgCl-AgBr, LiCl-AgCl 系に続き，本報では LiBr-AgBr 系を研究した。この系では最小点は 7.6% AgBr で 430°C である。

LiBr-AgCl 系では 4.5~5.25% LiBr で 2 相になり，LiCl-AgBr 系で

は7.5~68.5% LiCl のところで2相になる。

ZnS-CdS 固溶体と Cd-Zn 融体との間の平衡 (C.A. 18506d)

A. V. Vishnyakov and A. A. Bundel : Zh. Fiz. Khim. 40 (3)  
726-9 (1966)

797, 911, 1015°Cにおける  $ZnS_{solid} + Cd_{vapor} \rightleftharpoons CdS_{solid} + Zn_{vapor}$  を研究し固溶体中の硫化物の活量を求めた。実験は  $1 \times 10^{-2}$  mmHg 圧でシールしたアンプル中で行われた。ZnS-CdS 固溶体は正則溶液に近く、混合の積分モル熱は 797°C で 644 cal, 1015°C で 437 cal と温度上昇につれ減少する。又 CdS, ZnS の活量の濃度依存性又活量係数比の濃度依存性についても求めた。

PbCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> 系融解塩の熱力学的性質 (C.A. 18516c)

Yoshio Nakamura and Jean Brenet : Compt. Rend., Ser C.  
262 (9), 673~5 (1966)

PbCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> の熱力学性質を Cl<sub>2</sub> | graphite | PbCl<sub>2</sub> | Pb | PbCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub> | Cl<sub>2</sub> (graphite) で測定した。このセルのよい点は liquid junction のない点である。実験値より  $\Delta\bar{G}_{PbCl_2}$ ,  $\Delta\bar{S}_{PbCl_2}$ ,  $\Delta\bar{H}_{PbCl_2}$ , Gm<sup>E</sup>, Sm<sup>E</sup>, Hm<sup>E</sup>などを求めた。

高温における Na の電気抵抗と Wiedemann-Franz-Lorenz 則の適否

(C.A. 18572a)

R. Evangelisti and F. Isacchini : Comit. Nazl. Energia  
Nucl. RT-ING. 17 29 (1965)

Lorenz parameter 又は Wiedemann-Franz 比と云われる  $L = K\rho/T$  ( $K$ =熱伝導度,  $\rho$ =電気抵抗,  $T$ =絶対温度) を Na につき 100-1000°C の範囲で温度の函数として求めた。L は 100-1000°C の間で一定値となり平均値は  $L_m = (2.25 - 2.27) \times 10^{-8} V^2/\text{degree}^2$  で、精度は ±5% であった。従つて原子炉の熱交換の計算には第 1 近似としてこの値を用いても差支えない。

融解塩中にとけた金属の電気伝導度 (C.A. 18575 h)

M. Shimoji and K. Ichikawa ; Phys. Letters 20 (5) ,  
480~1 (1966)

融解塩—金属混合物の電子伝導機構を全域濃度にわたり散乱機構で説明した。この機構によると液体状態では伝導電子が化学反応の結果生じたものとしている。この機構はBi—Biハロゲン化物, K—Kハロゲン化物系の実験結果をよく説明することが出来る。

NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, TlNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> の  
2元融解硝酸塩のラマンスペクトル (C.A. 18727 b)

M. A. Ponyatenko and I. V. Radehenko ; Ukr. Fiz. Zh.  
11 (3), 317~20 (1966)

NO<sub>3</sub> の振動におよぼす陽イオンの濃度の影響を調べた。V<sub>1</sub>におよぼす陽イオンの影響は連続的で, しかも温度の影響は受けない。

KNO<sub>3</sub>—NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>—RbNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> では NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の Symmetry がこれらの陽イオンで影響を受けることはなく, これらの混合浴では純KNO<sub>3</sub> と同一の構造を有しているものと考えることが出来る。Ag<sup>+</sup> は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の Symmetry に対してもつとも大きな影響を与える。

融解 LiCl—KCl を用いた半酸化還元燃料電池の電極特性

(C.A. 18953 h)

J. Hladik and G. Morand ; J. Chim. Phys. 63 (2), 242~8  
(1966)

半酸化還元燃料電池のO極はCを消耗性電極として用いている I<sub>V</sub>—I<sub>-1</sub> 系である。予め全電気化学系を研究する前に個々の電極について定電位法で研究を行なつた。I<sub>V</sub>—I<sub>-1</sub> 系はすべての必要条件を満足しなかつたが, これらのこととは電池の電流—電位曲線からも明らかである。

種々の温度における定電位電解法の研究 (C.A. 18958 f)

J. Hladik and G. Morand ; J. Chim. Phys. 63 (2), 303~7  
(1966)

融解塩電解で定電位法を用いると被電解質の拡散係数が測定出来る。ここでは $\text{Ag}^{1+}$  の $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ ,  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  共晶中での拡散係数を測定した。実験結果としては拡散係数が温度の函数として求められた。

融解酸性硫酸カルシウム中の金属の電位 (C.A. 18958h)

A. J. Arvia and H. A. Videla; Electrochim Acta 11(5), 537~44 (1966)

融解 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  中の金属の電位系列をH基準 ( $260 \sim 80^\circ\text{C}$ ) で研究した。この電位系列は腐食の際の電食の解明に役立つ。

金属融体の構造 (C.A. 19114e)

Siegfried Steeb; Z. Metallk. 57(2), 97~103 (1966)

金属及合金融体構造研究のレビュー。金属融体の構造は固体の金属とは全くことなり (long range order は液状金属ではない), Bernal モデルがよく融体にあてはまる。合金融体の研究では電子分布曲線の説明が可能になつたので, いろいろな統計的分布に対し決め手が与えられるようになつた。

Cylinder 法による超高温熱伝導度の測定 (C.A. 19151f)

Piere Dumez, Gilbert Provost and Lucien Lecrivain; Bull. Soc. Franc. Ceram. No. 69, 89~98 (1965)

小さな円筒状試料と黒鉛加熱体を用いることにより  $2600 \sim 2800^\circ\text{C}$  での熱伝導度が測定出来るようになつた。Zircon, spinel, magnesia, alumina など  $900, 1200, 1500, 1800, 2100^\circ\text{K}$  での数値を求めた。

B

融解塩を活性化させる方法と装置 (C.A. 19054P)

Isaac M. Diller; U. S. 3244604 April 5 (1966)

水晶石-アルミナ融体に peak current を流して金属の收率改善を計る。

peak voltage は 1000~5000V 25~1 μsec かける。実際 5.9V, 6000A の炉に 1 μsec, 2 pulse/sec の 1000V d.c. を重畳すると 4.7V になり、20% の電力改善と 35% の時間経済になる。

## 2. アルミニウム

### A

#### 熱起電力法による二元合金の熱力学的性質

X. Al-Sb 系 (C.A. 10473 h)

A. A. Vecher, V. A. Geiderikh, Ya. I. Gerasimov; Zh. Fiz. Khim. 39(9), 2145~9 (1965)

Al(s) | AlCl<sub>3</sub>-KCl-LiCl(l) | AlSb+Sb(s) の起電力を 663~889°K の温度範囲について測定した。この測定値から Al-Sb 系の熱力学的値を算出した。Al-AlSb の組成範囲では合金が Rault's law に従うという仮定から得られた液相曲線は実験曲線と一致したが、AlSb-Sb 組成範囲では良い一致が得られなかつた。又 Al<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub> の生成に対する熱力学的数値を算出した。

アルミニウム酸化物の炭素還元 (C.A. 10474 a)

G. N. Kozhevnikov; Tr. Inst. Met., Gos. Kom. po Cheru. i Tsvetn. Met. Pri Gosplane SSSR No 10, 52~8 (1964)

Al-O-C 系の熱力学的解析を行なつた。この解析には Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC 及び低価の Al 酸化物についてのデーターは文献を引用した。この系で考えられる 13 の反応について  $\Delta F = f(T)$  式を提出した。又この系で起る反応機構について考察した。

MgF<sub>2</sub> を含むアルミニウム電解融液中の NaF ; AlF<sub>3</sub> のモル比の決定

(C.A. 10745 g)

A. A. Kostyukov, M. F. Kompaniets ; Tsvetn. Metal 38,  
52~5 (1965)

NaFを含む電解質の滴定法及びNaF-AlF<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub>系状態を用いる二つの方法について記述した。AlF<sub>3</sub>とNaFのモル比はNaMgF<sub>3</sub>又はMgF<sub>2</sub>で表わされる。滴定法の場合CaF<sub>2</sub>, NaCl等を加えると滴定中にNaFの消費が増す。この滴定法による19の組成の電解質に於ける比は階段的滴定法によつて得られた値と非常によく一致した。

液体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の電導度 (C.A. 11988 d)

Homer Fay ; J. Phys. Chem. 70, 890~3 (1966)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の純粋な液体の電導度が~2400°Kまで測定され, その値は38.4 mhos/m. ± 5 %であつた。この値は文献値の1/4であり, 測定はIrのルツボ中で行われ電極もIr一棒を使用した。電導度は雰囲気の酸化-還元性に依存している可能性が考えられる。

アルミニウム電解製造理論の最近の進歩 (C.A. 13759 g)

R. Piontelli 他2名; Allumino 34 (12), 623~9 (1965)

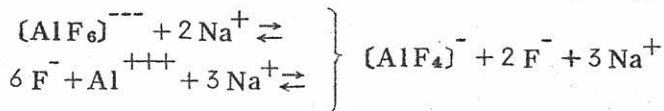
46の文献を引用した総説。

液体の冰点降下法による研究と溶解した氷晶石 (BaCl<sub>2</sub> による冰点降下研究) (C.A. 16705 d)

Georges Petit 他1名; Compt. Rend., Ser. C 262 (3), 243~5 (1966)

氷晶石において融点で存在する主要な系は [AlF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> + 2 F<sup>-</sup> + 3 Na<sup>+</sup> である。

しかし, もつと一般的な場合には溶解している氷晶石の構造は次式で示される。



6配位の系は800°で優勢であり, 4配位の系は1000°で優勢となる。

## Al 還元槽の電子計算機制御 (C.A. 17107 h)

T. K. McMahon他1名; J. Metals 18(3), 317~19(1966)

還元槽部分の操業法を述べ、可能な制御法を推定した。デジタル型電子計算機の応用を指摘した、電子計算機制御の主要な利点は2つの面から来る。投入原料を制御するのを助けて $Al_2O_3$ の濃度を中位とする、また陰、陽極間を調節して抵抗が極少になるようにすることである。

槽温度を可能な限り低く保つことは、電流効率をかなり上げる。 $Al_2O_3$ の濃度を陽極効果点よりずつと離しておくことで $AlF_3$ の消費がかなり節約できることが述べられている。

## 塩浴中でAl 鋳造物を清浄にする (C.A. 17161 h)

R. Kuhn; Aluminum 40(11) 684~90(1964)

Al または<15%Mg を含むAl合金の砂や焼きついた油などは陽極処理を5~15分行つて取除くことができる。塩浴のルツボを陰極とする、電流密度に支配されるので0.5~5 amp/dm<sup>2</sup> にすべきである。実際にはSe整流器(3~6 V, 500~1000 Amp)を使用。

## 溶融 $Al_2(SO_4)_3$ 中の金属の腐食 (C.A. 17194 b)

A. A. Sharnin他2名; Zashchita Metal. 2(1), 108~10(1966)

Cu, Pb, 真鍮, Al, 灰銑, Ti, ステンレス(1Kh18N9T, EI448, EI432, EI943)の $Al_2O_3$  13.5~14.06%, 不溶解残渣<1%,  $Fe_2O_3$  <0.7を含む融液中での105°における腐食を研究した。EI943とCuの抵抗が一番大であった。電気溶接したEI943は他の部分と同じ腐食をうけた。両者とも腐食は均等であった。EI943鋼に対する次の特殊な溶接用フラックスが推奨された: 大理石42, 長石40, Fe-Nb8, Fe-W8, Fe-Mo2%。

## VEB Bitterfeld工場の熱効率を改善し溶融アルミニウム電解効率を改善 (C.A. 19049 b)

O. Doetzel; Freiberger Forschungsh B 112, 185~200 (1966)

Al電解の技術的データーの記載。実際のエネルギー消費量は18200KW-hrs/tonであるが、そのうち11600KW-hrs/tonはロスとなる。そこでAnode面を大きく極間距離を小さくして電気抵抗によるロスを少くした。又熱損失を $Al_2O_3$ 層の増大、槽壁厚の増大により減少させた。

Na, K, Ca, Ba の塩化物で作る系 (C.A. 10466 e)

D.V.Sementsova, G.A.Bukhalova; Zh.Neorgan.Khim 11(1),  
168~74 (1966)

これ等の系では 7つの結晶が認められ、その内の 4つは系の構成塩の結晶で、他の 3  
つは  $K_2Cl_2 \cdot 2CaCl_2$ ,  $K_2Cl_2 \cdot BaCl_2$ ,  $CaCl_2 \cdot BaCl_2$  化合物である。

又これ等の系には 4つの不变点即ち 3つの共融点及び 1つの遷移点をもつ。

Na, K, Ca の塩化物、弗化物で作る系 (C.A. 10467 c)

G.N.Litvinova, G.A.Bukhalova; Zh.Neorgan.Khim 11(1),  
175~9 (1966)

この系では 6つの不变点即ち 564, 590, 506, 460°C の共融点と 574,  
527°C の遷移温度を有する。又共融点の組成は  $KCl$  の 44.5, 36.0, 38.5, 5.5%  
の所にある。

遷移金属のアルカリ塩化物塩 V  $RbCl - FeCl_2$  及び  $CsCl - FeCl_2$  系  
(C.A. 10729 e)

H.J.Seifert, K.Klatyk; Z.Anorg.Allgem.Chem.342, 1~9  
(1966)

$RbCl - FeCl_2$  系では  $RbFeCl_3$  (501°C),  $Rb_2FeCl_4$  (489°C),  
 $Rb_3FeCl_5$  (467°C) の化合物が存在し,  $FeCl_2$  の 30, 40.5, 64.0 mol % の  
所に夫々 461, 458, 463°C の共融点がある。 $CsCl - FeCl_2$  系では  $CsFeCl_3$   
(565°),  $Cs_2FeCl_4$  (556°),  $Cs_3FeCl_5$  (524°C) の化合物が存在し,  
 $FeCl_2$  の 21.0, 26.5, 38.5 mol % の所に夫々 508, 522, 524°C の共融点  
がある。これ等の化合物は水に溶解するが吸湿性ではない。又、空気中で  $Fe$  (II) が  
酸化される。更にこれ等の化合物の X 線回折を行なつて格子常数を出した。

遷移金属のアルカリ塩化物塩 VI  $KCl - MnCl_2$ ,  $NaCl - MnCl_2$  系及び  
アルカリ塩化物塩の構造 (C.A. 10729 g)

H.J.Seifert, F.W.Koknat; Z.Anorg.Allgem.Chem. 341,  
269~80 (1965)

KCl-MnCl<sub>2</sub>系ではKMnCl<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>MnCl<sub>7</sub>, K<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>化合物, NaCl-MnCl<sub>6</sub>系ではNaMnCl<sub>3</sub>, NaMn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub>化合物の存在を認めた。AMnCl<sub>3</sub>はチタン酸カルシウム型の結晶で, Rb<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub>はK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型の結晶である。Rb<sub>3</sub>Hn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>とK<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>はチタン酸カルシウム型とK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造との中間である。これらの化合物の安定性はアルカリ金属イオン類がLi→Csへと増すにつれて減少する。

融点近傍におけるNaNO<sub>3</sub>の電気伝導度 (C.A. 11988d)

Michel Bizouard他1名; Compt. Rend. Ser. A, B 262B, 1~4 (1966)

NaNO<sub>3</sub>の比電導度が300°から融点近傍の306°まで測定された。

液体状態と固体との比電導度の比は400:1であった。

溶融アルカリ土類臭化物中の薄壁臭素電極の性能 (C.A. 12193d)

Francis Menes; J.Chim.Phys. 62, 1107~12 (1965)

250°で乾燥したSrBr<sub>2</sub>を用いて,これをU字石英管中で750°で溶融し,これに直径8mm,厚さ1mmのグラファイト管の電極がセットされた。

電極は大きな電極に比べて一層速く平衡に達し,又±0.2°の温度平衡下では電極電位は±0.1mVだけの変化であった。

溶融カーナライトの加水分解物の塩素化 (C.A. 13812c)

T.L.Lukmanova他2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn. Met. 8(6), 63~8 (1965)

MgOの塩素化はCl<sub>2</sub>よりHClの方が速いのでCl<sub>2</sub>と炭化水素とからHClをつくつて塩素化する。

アルカリハライドのモノマーの解離エネルギーと分子定数との間の新しい関係 (C.A. 14992d)

S.P.Tandon外1名; Z.Physik. Chem. 231 (1966) 26~32

解離エネルギーD<sub>o</sub>,核間距離r<sub>e</sub>,力の定数k<sub>e</sub>の間にD<sub>o</sub>=k<sub>e</sub>(A+Br<sub>i</sub>+Cr<sub>e</sub><sup>2</sup>)という関係を導いた。

合，各種の炉の構造，冷却剤としてNa の場合および溶融塩の場合について計算した。  
2, 3の提案を行なつた。21文献。

### BaCl<sub>2</sub> - KCl 状態図

(C.A. 18490 b)

Conrad Krohn ; Acta Chem.Scand. 20 (1) 255~7 (1966)

熱分析法によりBaCl<sub>2</sub> - KCl 状態図を決定した。33.3 mole % BaCl<sub>2</sub> のところのピークはK<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub> に相当し融点は661°C である。X線によれば3~30 mole % BaCl<sub>2</sub> の範囲に固溶体域があることがわかつた。

### Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> // I<sup>-</sup> 系

(C.A. 18506 g)

I.I.Ilyasov and A.G.Bergman ; Zh.Neorgan.Khim 11 (3) 681-4 (1966)

Visual polythermal method (CA 57, 5346 h) による研究，KIとCsIは深い谷を有するほぼ全率の固溶体をつくるようであるが，固溶体の溶解度にも限度がありそうである。NaIとKIも固溶体をつくる。又3元系の固相面についての状態図も考えられている。

### ナトリウムの酸化物とNa<sub>2</sub>O-NaOH 2元系

(C.A. 18930 c)

R.Bouaziz, G.Papin. and A.P.Rollet ; Compt Rend., Ser. C 262 (13) 1051-4 (1966)

高純Na<sub>2</sub>Oは308°C 真空中でNaNO<sub>3</sub>とNaN<sub>3</sub>を反応させてつくる。その融点は1127°C, 変態点は750°( $\gamma \rightarrow \beta$ )と970°C. NaOH-Na<sub>2</sub>O系では309°C に共晶があつて，Na<sub>2</sub>Oの推定融解熱は10.8-12.0 kcal/moleである。

## B.

### Mg 製造用無隔膜電解槽

(C.A. 17047 d P)

Titanium-Magnesium Combine, Berezniki ; U.S.S.R.  
177,628, Dec. 18, 1965

U.S.S.R. 148,244 への追加。生産量を増し、電気消費量を減らし、電解槽の life を長くするために、上部陽極挿入部、水平底、側壁内張りを通して挿入する水冷陰極が使用された。

#### 融解 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ 電解における電流効率の改善 (C.A. 18975a P)

James M.Wood Jr.; U.S.3248311 April 26 (1966)

36%  $\text{CaCl}_2$  を含んだ溶融  $\text{NaCl}$  から  $\text{Na}$  の蒸気と塩素をつくる通常の Downs cell での電流効率が隔膜を anode と cathode 間に用いることによって通常の 83-6% より 2% も向上した。隔膜は有孔性鉄網上に耐火物 (Al, Hg, Be, Zr 酸化物時には silicate を含む) を 0.01~0.03 in 厚さに被覆したものである。

(\*)

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

#### A.

##### 液体 $\text{ZrCl}_4$ の二、三の性質 (C.A. 10428 f)

L.A.Nisel'son, V.I.Stolyarov, T.D.Sokolova; Zh.Fiz.

Khim 39 (12), 3025~32 (1965)

高純度  $\text{ZrCl}_4$  の三重点として  $438 \pm 0.7^\circ$  を得、液体  $\text{ZrCl}_4$  の飽和蒸気圧として  $\log P$  (torr) =  $9.4714 - (3750/T)$  ( $711 \sim 773^\circ\text{K}$ ) の式を求めた。又、蒸発熱は  $\log P = A - (B/T)$ ,  $B = 4.57 \times 10^{-3}$  で表わされる。臨界温度近くではこの蒸発熱は急に下がり、臨界温度で 0 になる。他に粘性、表面張力についても調べた。

##### IV, V 属の遷移金属化合物の概算 (C.A. 10476 b)

L.A.Reznitskii; Zh.Fiz.Khim., 40 (1), 134~9 (1966)

し，150分で  $1525^{\circ}$  にしたとき得られた。

炉はゆっくり冷却した，全所要時間は  $1400^{\circ}$  以上で～4.5時間。反応管の冷部から 92.5% の Be が  $AlCl_3$  と混つた 塩化物沈着物として得られた。その他少量が  $SiCl_4$  を凝結させる氷一水冷却で回収された。 $CaCl_2$  を除くと，他の条件が同じであるのに  $BeCl_2$  の収率はただの 6% に低下した。

電解による耐熱金属， $Zr$ ， $Hf$ ， $V$ ， $Nb$ ， $Cr$ ， $Mo$ ， $W$  の析出

(C.A. 18973 hP)

Union Carbide Corp.; Neth.Appl. 6509767 Jan. 31 (1966)

電析時の陰極と浴との間の温度差による析出金属の粗大化及び不均質化を防ぐための改良法，予め陰極を加熱して陰極と析出金属間に空気泡が入るのを防止し陰極上部に良好な層状析出を得た。

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

### A.

帶精製による  $BiI_3 - SiI_4$  系の状態図

(C.A. 10456 g)

A.F. Armington, E.O. Fisk; J.Electrochem. Soc. 113 (2), 194~6 (1966)

此の系の状態図は熱分析及び熱膨脹の測定によつて調べた。共融点は 30 wt %  $SiI_4$  の所で  $338 \pm 1^{\circ}$  であつた。平衡に於ける分離係数の最大は略々  $SiI_4$  側では  $BiI_3$  に対して 0.028,  $BiI_3$  側では  $SiI_4$  に対し 0.067 であることを認めた。これ等の値は帶精製の場合の実験的分離係数より小さい値である。

$InCl_3$  と  $Fe$ ， $Co$ ， $Bi$  塩化物との反応

(C.A. 10467 b)

P.I. Fedorov, N.I. II'ina; Zh.Neorgan.Khim 11 (1),

205~7 (1966)

InCl<sub>3</sub>とFeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, BiCl<sub>3</sub>の状態図を熱分析法によつて決めた。CoCl<sub>2</sub>との系では両側に広い固溶体範囲が存在し, FeCl<sub>2</sub>と系ではFeCl<sub>2</sub>側にせまい固溶体範囲がある。しかしFeCl<sub>3</sub>との系ではInCl<sub>3</sub>側にその固溶体組成範囲が存在する。BiCl<sub>3</sub>とInCl<sub>3</sub>とは殆んど固溶体を作らない。

Nb - 1% Zr の沸騰状態の K による腐食試験 (C.A. 12152 f)

D.H.Jansen 他1名; AEC Accession No.20476, Rept.No.  
ORNL-3603, Auai I CFSTI, 55 pp. (1964)

Nb - 1% Zr 合金より構成されたループの沸騰状態にあるKによる腐食試験が  
2800 時間にわたつて行なわれた。

試験結果はある実験条件下でNb - 1% Zr 合金は2相のKを含んでおり, 腐食速度は  $12 \mu \text{in}/\text{yr.}$  ( $0.1 \text{mg}/\text{cm}^2$ ) であることを示した。

水晶石中に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をとかした溶融塩の電解による B の製造

(C.A. 13759 h)

R.Monnier 他2名; Helv.Chim.Acta 49(1), 67-72 (1965)  
970~990°Cで電解し純粋Bを得た。

融点近くにおける固体や液体状態でのシリコンの熱伝導度

(C.A. 15013 g)

Yu.M.Shashkov 外1名; Fiz.Tverd.Tela 8 (1966) 567~9  
m.p. 近くでのSiの熱伝導度を実測した。

高融点金属とZrO<sub>2</sub>とボライドの固相に於ける表面反応

(C.A. 15067 b)

G.V.Samsonov 外1名; Akad.Nauk Ukr. SSR. Inst. Probl.  
Materialoved, 1965 437~44

粉末Ti, Zr, Ta, Mo, W のホウ化物とNb, Ta, Mo, W との反応及び  
プレスしたTiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> とZrO<sub>2</sub> 粉末との反応を高温で行なわせてみている。

Ni合金からのNi<sub>3</sub>Nbの電解分離

(C.A. 15376 b)

V.G.Chornii 外2名; Zavodsk.Lab. 32 (1966) 151~2

電解の為の最も適当な溶液はNH<sub>4</sub>Cl. グルコーズ, citric or oxalic acid を含むもの。出来たものをX線にかけてNi<sub>3</sub>Nbのみ存在することをみる。

結晶状酸化硼素の熱容量と融解熱

(C.A. 16720 f)

N.E.Shmidt; Zh.Neorgan.Khim. 11 (3) 441-51 (1966)

結晶, 液状, 及びガラス状のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量を断熱カロリメーターで周期的熱附加法で300-900°Kの範囲で決定した。結晶B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量は文献にある低温の値と一緒にして20°Kから融点まで滑らかな曲線になる。これから標準熱容量は結晶B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しては14.95 cal./mole.degreeとなる。その温度変化は300-700°KでC<sub>p</sub> = 15.88 + 0.01481 T - 4904 T<sup>-2</sup> cal./mole.degreeガラス状B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量は300-510°Kでは結晶の場合と一致し, 298°Kでは, C<sub>p</sub> = 14.95 kcal./mole.degreeである。m.p.の液状B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量は31.80 cal./mole.degreeである。熱量計で調べたB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶のm.p.は723 ± 0.5°Kである。溶解熱とガラスと結晶のエンタルピーから得られた融解熱は直接測定と一致し, H<sub>f</sub> = 5.87 ± 0.03 kcal./mole.となつた。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成熱は-305.6 ± 0.6 Kcal/mole. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の標準エントロピーは18.77 ± 0.02 e.u. 文献 19。

濃淡電池の起電力測定による溶融塩の熱力学的研究。SnCl<sub>2</sub>-InCl系

(C.A. 16724 c)

Jerzy Josiak 他1名; Roczniki chem. 39 (12), 1777-82 (1965)

CA 61, 2726 b;; 64, 2812 b参照。以下の電池の起電力を測定: Sn(液状)/0.300SnCl<sub>2</sub>+0.700 InCl(溶融塩)//SnCl<sub>2</sub>/Sn(液状); Sn(液状)/0.300 SnCl<sub>2</sub>+0.700 InCl(溶融塩)//SnCl<sub>2</sub>+(1-N<sub>1</sub>) InCl/Sn(液状); Sn(液状)/N<sub>1</sub> SnCl<sub>2</sub>+(1-N<sub>1</sub>) InCl//SnCl<sub>2</sub>(溶融塩)/Sn(液状)。SnCl<sub>2</sub>をモル分率で N<sub>1</sub> = 0.300 ~ 0.900だけ含有する塩を280 ~ 420°で研究。次の微分モル量がN<sub>1</sub>の函数として計算された。(SnCl<sub>2</sub>について)。

混合の過剰Gibbs函数  $\Delta G_1^{\text{ex}}$  , 混合の過剰エントロピー  $\Delta S_1^{\text{ex}}$  および混合のエンタルピー  $\Delta H_1$  。350°におけるSnCl<sub>2</sub> の活量対N<sub>1</sub> はRaoult の法則から大きい負の偏奇を示す。固体化合物 InCl<sub>3</sub> · SnCl<sub>2</sub> 及び錯イオン [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> の存在を推定した。

塩化硼素を亜鉛で還元して B を作る (C.A. 17089 b)

Philippe Pichat ; Compt.Rend., Ser.C 262 (1) , 117-9  
(1966)

BCl<sub>3</sub> を石英管中で 850° で Zn の上を通して 純粋な B を作った。計算した收率は BCl<sub>3</sub> , Zn どちらに対しても 95% 。できた B 中の不純物は 0.5% で出発物質 BCl<sub>3</sub> の純度とおよそ一致している。

## 6. RE , Th , U

### A.

NaCl - ErCl<sub>3</sub> 系に於ける飽和蒸気圧及び組成 (C.A. 10428 b)

G.I.Novikov , F.G.Gavryuchenkov ; Zh.Neorgan.Khim. 10  
(12) , 2706~11 (1965)

此の系の蒸気圧を 800 ~ 1200°C で測定し , NaErCl<sub>4</sub> の分解の  $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta S^\circ$  及び昇華の自由エネルギーを推定した。即ち ,  $\Delta H^\circ = 63 \pm 8 \text{ kcal/mole}$  ,  $\Delta S^\circ = 34 \pm 5 \text{ e.u}$  ,  $\Delta F^\circ_{\text{subl}} = 53,000 - T 40 \text{ Kcal/mole}$  。尚 KErCl<sub>4</sub> の  $\Delta H^\circ$  ,  $\Delta S^\circ$  ,  $\Delta F^\circ_{\text{subl}}$  の値は夫々  $60 \pm 3$  ,  $33 \pm 2$  ,  $54,000 - T 41$  である。

NaCl - LaCl<sub>3</sub> 系に於ける飽和蒸気圧及び組成 (C.A. 10428 c)

G.I.Novikov , V.D.Tolmacheva ; Zh.Neorgan.Khim. 10 (12) ,  
2712~16 (1965)

この系の蒸気圧を  $1100 \sim 1350^{\circ}\text{C}$  で沸点法によつて測定し,  $\text{NaLaCl}_4$  の分解に於ける  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  の値として, 夫々  $\Delta H^{\circ} = 69.8 \pm 2.5 \text{ kcal/mol e}$ ,  $\Delta S^{\circ} = 328 \pm 1.8 \text{ e.u}$  を得た。

UNの熱力学的性質 (C.A. 10475 f)

P.A.Vozzella, M.A.De Crescente; U.S.At.Energy Comm.  
PWAC-479, 21pp (1965)

Knudsen 法による N の分圧を測定することによつて熱力学的データーを得た。得られた  $\text{N}_2$  の分圧は  $\log P_N (\text{atm}) = 8.279 - 2.874 \times 10^4 T^{-1}$  で表わされる。  
 $\text{UN}_{(s)} \rightarrow \text{U}_{(l)} + 1/2 \text{N}_2_{(g)}$  反応によつて UN が分解するものと仮定すると, エンタルピー, エントロピーの変化は  $\Delta H_{2100} = 65.9 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta S_{2100} = 190 \text{ e.u}$  で与えられる。又,  $\Delta H^{\circ}_{298} = -74.4 \pm 2.0 \text{ kcal/mol}$  の値も得られた。

$\text{ThBr}_4$  の二形 (C.A. 10498 b)

D.E.Scaife; Inorg.Chem. 5(1), 162~3 (1966)

$\text{ThBr}_4$  の示差熱分析を行なつた所  $420^{\circ}\text{C}$  の所で  $\sim 1 \text{ kcal/mol}$  に相当する吸熱がある。X線回折では低温で  $\alpha$  相, 高温で  $\beta$  相を示す。 $\alpha$  相は針方晶系でその格子常数は  $a 13.61$ ,  $b 12.05$ ,  $c 7.821 \text{ \AA}$  で  $Z=8$  である。 $\beta$  相は正方晶系で  $a 8.939$ ,  $c 7.964 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$  である。又  $\beta$  相の密度は 5.76 である。

液体  $\text{NH}_3$  中の Eu, Yb 溶液の電子スペクトル (C.A. 10600 b)

D.S.Thompson, D.W.Schaefer, J.S.Waugh; Inorg.Chem. 5(2), 325~6 (1966)

電子スピンエネルギーと P.S.R から得られた  $1.990 \pm 0.002$  の g 値からスピン軌道カツプリング定常として  $\text{NH}_3$  中の 2 値の Eu に対して  $1230 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  を得た。この電子スペクトルは水溶液中での Eu, Yb イオンスペクトルに比してシフトしているが, これは結晶場の差異にもとづくものである。

Th , Pa , U , Np , Am 等のハライドの生成熱 (C.A. 11950 g)

P.G.Maslov 他1名; Zh.Ohshch.Khim. 35, 2112-15 (1965)

Np , Pu , Am , Pa , Th , U 等のハロゲン化物 (Fから Iまで) の生成熱が求められた。

これらの値は  $\text{ThX}_4$  ,  $\text{UX}_4$  等の文献値から図的に求められたものであり, その正確度は 1~5 %である。

$\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2$  系 (C.A. 12156 f)

Thomas Rea Wright ; Univ.Microfilm (Am.Arbor, Mich)

Order No.65-13299 70 pp. Dissertation Abs tr. 26, 3813  
(1966)

溶融  $\text{KHSO}_4$  を用いる希土類元素のポーラグラフ的研究

(C.A. 12194 f)

I.D.Panchenko 他1名; Ukr.Khim.Zh. 31, 1203-6 (1965)

溶融  $\text{KHSO}_4$  中で 240°C , 直径 1mm Pt 回転電極 (500 rpm) , 4 cm<sup>2</sup> Pt - 陽極を用いて希土類金属酸化物の  $E_{1/2} (\text{V})$  ,  $i_\alpha (\text{ma})$  , D (cm<sup>2</sup>/sec) は各々次のようにあつた。

$\text{La}_2\text{O}_3$  ; 1.1 , 0.64 , 2.6 ;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  , 1.08 , 0.32 , 0.31 ;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  , 1.03 , 0.24 , 0.33 ;  $\text{CeO}_2$  , 0.9 , 0.40 , 1.11 ;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  , 0.4 , 0.16 , 1.34 .

$\text{KCl}$  と  $\text{HoCl}_3$  ,  $\text{ErCl}_3$  との融体中の反応 (C.A. 15057 e)

B.G.Korshunov 外3名; Zh.Neorgan.Khim. 11(1966) 411~14

$\text{HoCl}_3 - \text{KCl}$  ,  $\text{ErCl}_3 - \text{KCl}$  の状態図を示す。

$\text{KHo}_2\text{Cl}_7$  ,  $\text{KEr}_3\text{Cl}_{10}$  ,  $\text{K}_3\text{ErCl}_6$  の生成について。

ウラニア - ウラニウム系の熱力学 (C.A. 15081 f)

R.J.Ackermann 外2名; U.S.At.Energy Comm. ANL-7048  
(1965) 35

U-O系の温度-圧力-成分図が 1650~2500 °K で調べられた。

溶融フッ化物中に於けるウラニウム金属と四フッ化ウランとの反応速度

(C.A. 15375 h)

B. Porter 外2名; U.S.Bur.Mines.Rept.Invest. No.6736

(1966) 11

LiF 90-U<sub>4</sub>F<sub>10</sub> mole % の bath 中で 900, 925, 950, 975° で反応速度をみる。U と U<sub>4</sub>F<sub>10</sub> とが反応して UF<sub>3</sub> になるとときの表面制御機構は UF<sub>4</sub> が U 金属表面に吸着され、更に入つてくる UF<sub>4</sub> とこの吸着物とが反応し、活性状態のコンプレックスを作り、これが UF<sub>3</sub> に分解する。

金属上へのウランの電着 II

(C.A. 15377 e)

V.Pfeifer 外1名; Mikrochim.Ichnoanal.Acta 1965 822~9

U の電着は NaF の代りに NH<sub>4</sub>F を使うと改良された。U の deposition と時間は NH<sub>4</sub>F の濃度、pH 電解質の体積、回転陽極の r.p.m 等による。

UF<sub>4</sub>-UCl<sub>4</sub> 2成分系

(C.A. 16701 h)

L.A.Khrapin, 他3名; At.Energ.(USSR) 19(5), 437-41

(1965)

UF<sub>4</sub>-UCl<sub>4</sub> 系 の相平衡図を示差熱分析と X 線回析法で研究して発表した。

UCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, UClF<sub>3</sub>, UCl<sub>3</sub>F なる三つの化合物があり、それぞれ 460, 530, および 444° で融液から結晶する。三つともそれほど安定ではなく、さらに高温では分解する。固溶体は存在しない。

融解 ThF<sub>4</sub> の密度: 融解時の密度の増加について (C.A. 18443 d)

S.Cantor, D.G.Hill, and W.T.Ward; Inorg.Nucl.Chem.Letters 2(1) 15-18 (1966)

融解 ThF<sub>4</sub> の密度を (ニッケルルツボ、アルゴン気流中) 1119~1235°C の間で Pt 重り (25 g) を 0.025 cm 径の Pt-Rb 線で 吊した浮力法で測定した。得られた密度は  $d$  (g/cc) =  $7.101 - 8.08 \times 10^{-4} t$  (°C) で 表わされる。

1110°C では ThF<sub>4</sub> の融解したものは、固体のものより密度が大きい。そしてこの現象に対する説明も行なつた。 (\*)

KCl - ThCl<sub>4</sub> 系の蒸気圧と蒸気組成

(C.A. 18448d)

Mien-Tseng Su and G.I.Novikov ; Zh.Neorgan.Khim. 11(3)  
498-503 (1966)

ThCl<sub>4</sub> はトリウムシウ酸塩を塩化して作った。KCl の分圧は融体中の KCl の濃度が増加するにつれ増大するが、その値は純 KCl 融体上の KCl の圧の 5~8 倍ある。これは KCl が気体中で KThCl<sub>5</sub> をつくるためで、気相中には従つて KCl, K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ThCl<sub>4</sub>, KThCl<sub>5</sub> の 4 種類が存在することになる。気相中の KThCl<sub>5</sub> の解離恒数と温度から KThCl<sub>5</sub> の解離の際は  $\Delta H_{1280}^{\circ}\text{K} = 49 \pm 3 \text{ cal/mole}$ ,  $\Delta S_{1280}^{\circ}\text{K} = 28 \pm 3 \text{ e.u.}$  であつた。 (\*)

希土類金属 - 塩系 X. 塩化およびヨウ化イットリウム, エルビウムの状態図, 希土類元素の還元性

(C.A. 18500a)

J.D.Corbett, D.L.Pollard and J.E.Mee ; Inorg.Chem. 5(5)  
761-6 (1966)

Y と Er はそれぞれの 塩化物, ヨウ化物と反応する。共晶温度と組成は YCl<sub>3</sub> 715 ~ 716°C 2.3%, YI<sub>3</sub> 948° 11.8%, ErCl<sub>3</sub> 746°C 4.8%, ErI<sub>3</sub> 933°C 11.0% である。重希土と 3 塩化物との反応性は Yb > Dy (~Tm?) > Ho > Er > Gd であり、スカンジウム属では Sc > La > Y の順である。La から Yb までの 800°C における MCl<sub>3</sub> (l) → MCl<sub>2</sub> (l) への還元の度合いは金属の  $\Delta F_{\text{subl}}^{\circ} + I_1 + I_2$  の値と非常によい関連がある。

U - Bi 系融体の熱力学

(C.A. 18516e)

V.A.Lebedev, I.F.Nichkov and S.P.Raspopin, Elektro-khimiya 2(2) 160-6 (1966)

U - Bi 融体の熱力学的性質を 496 - 788°C, 広濃度範囲にわたり emf 法で測定した。Bi 中の U はすべての温度においてその溶解度以下ではヘンリー則に従う。固体 U 基準で示した融体中の U の活量係数の温度依存性は  $\log \nu = 0.7107 - [3995/T]$  で与えられ、又部分、積分モル自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーも各組成について求めた。U の活量係数値は従来の報告値よりも小さかつた。

## 7. ハロゲン

### A.

塩素の熱力学的性質 (C.A. 16719 h)

D.N.Seshadri 他2名; J. Indian Inst. Sci. 48 (1), 38-51  
(1966)

CI の温度-エントロピー-エンタルピー図を 2200 気圧, 1500 °Kまで作製, この際 Ar のエントロピーとエンタルピーが等温度で圧力でどう変化するかのデーターと対応状態の原理を利用した。計算値は 1%以内で先に報告されているデーターと一致する。

## 8. 耐火物, 硝子, Slag

### A.

アルカリ-アルカリ土類硝酸塩系のガラス化の傾向 (C.A. 10900 c)

E.Thilo, C.Wieker, W.Wieker; Proc. Conf. Silicate Ind.  
7, 79~85 (1963)

表記二元系に於いてガラス化する組成範囲はアルカリ硝酸塩が Li → Na → K 塩となるにつれて増し, Rb → Cs になるにつれて減少する。Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - アルカリ硝酸塩系ではアルカリ塩系と類似するも Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - LiNO<sub>3</sub> 系ではガラス化現象が認められない。ガラス化の範囲は常に共融点近くにありしかもその共融点の左に認められる範囲がアルカリ化の径が増すにつれて右の方に移行する。Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - alkali nitrate 系ではアルカリが Rb, Cs の場合のみガラス化が起る。

尙  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -alkali nitrate 系ではガラス化が観察されない。

### $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の熱力学的性質

(C.A. 13447 c)

D.Henderson 外 1名; J.Iron Steel Inst. 204 (1), 41-5  
(1966)

$\text{SiO}_2$  の活量を測定し等活量線を決定し,  $\text{MgSiO}_3$ , -5.1;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  
-9.4;  $\text{CaMgSiO}_4$ , -21.5;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , -26.4;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  
-41.6;  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  -56.5 kcal/mol と生成の遊離エネルギーを決定した。

### 1100°Cにおける $\text{PbO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 系

(C.A. 13889 c)

A.H.Webster, 他 2名; J.Can.Ceram.Soc. 34, 97-102 (1965)

$\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  固溶体などを明らかにした。

### コランダム再結晶の速度論

(C.A. 13890 c)

F.Ya.Kharitonov; Orneupory 31 (1), 53-8 (1966)

$\text{MgO}$  を微量含むものと含まぬものと成長の活性化エネルギーを測定し, 87.5 と 120  
kcal/moleを得ている。

### 少くとも $\text{SiO}_2$ を 50 mole % 含むアルミノ珪酸塩融液の構造

(C.A. 16663 a)

E.F.Riebling; J.Chem.Phys. 44 (8), 2857-65 (1966)

アルミノ珪酸アルカリ融液の 1200° と 1700° 間の粘度と比重を球引上式装置で測定した。 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含有量,  $\text{Al}/\text{Na}$  比一定の場合などに対して性質を比較した。粘度および膨脹係数から,  $\text{Al}/\text{Na} = 1.0$  の線上では 3 次元的なクリストバライト類似の液体ができ,  $\text{Al}/\text{Na} > 1.0$  では  $\text{Al}$  (II) の一部は  $\text{AlO}_6$  八面体をつくる。 $\text{Al}/\text{Na} \leq 1.0$  の融液に一致するモル容積模型は  $\text{AlO}_4$  四面体を含み  $\bar{v}_{\text{Na}_2\text{O}}$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量と共に増大するものである。

$\text{Al}/\text{Na} > 1.0$  の融液と最もよく一致する模型は, 僅かの  $\text{Al}$  イオンが八面体配位で  $\bar{v}_{\text{Na}_2\text{O}}$  はやはり変化するものである。

組成による融液のモル容積変化の様子は組成の似たガラスでは似ている。今度の液体の構造はまえのこの三成分系のアルミナの多い部分についてのこれまでの見方とはやゝ違つている。

酸化硼素ガラス中のランタニドの光吸収 (C.A. 16829 f)

Olav Erametsa 他1名; Suomen Kemi stelehti, B 38(12), 275~8 (1965)

$B_2O_3$  ガラス中の $Nd_2O_3$  と  $Pr_6O_{11}$  の吸収は  $H_2O$  中の対応イオンの吸収に似ている。唯吸収の山がひろがつてやゝ長波長側へ移行している。

スラグ電気加熱の基礎となる溶融フラックスの電気伝導度

(C.A. 17155 c)

B.E.Lopaev 他2名; Avtomat.Svarka 19(1), 27-9 (1966)

$CaF_2 - CaO$ ,  $CaF_2 - Al_2O_3$ ,  $CaF_2 - NaF$ ,  $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$  系スラグ融液の電気伝導度を直径 45 mm, 高さ 50 mm の黒鉛ルツボと 2 本の Mo 電極で液中に 15 mm 浸したものを用いて測定した。フラックスの電導度の温度変化をグラフに示した。 $CaF_2$  を  $CaO$  で薄めることはフラックスの電導度をいくぶんか下げる。これは  $Ca^{+2}$  が電気を運ぶものであるが、その濃度が一定の場合であるから  $F^-$  を  $O^{2-}$  で置換すると  $Ca^{+2}$  の易動度が減少することを示している。

$Ca$  含量を 20 から 40 % に増すと  $1400^\circ$  における液の電導度が 2.63 から 2.4  $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  にへる。 $CaF_2 - CaO$  系に  $NaF$  を加えると液の比電導度が著しく増す。反対に  $CaF_2$  液に  $Al_2O_3$  を加えてゆくとひどく低下する。 $CaF_2$  液に対する  $Al_2O_3$   $CaO$  の混合物の作用を研究の結果、電導度低下の主要因子は  $Al_2O_3$  であつた。 $Al_2O_3$  含量を 10 ~ 30 % とする間に、 $1400^\circ$  における融液の電導度は 1.9 から  $1.10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  にへつた。 $Al_2O_3 + SiO_2$  の全体としての含量の増加は、明らかに移動性の大きな  $Ca^{+2}$  イオンの減少と錯イオンの形成のためと考えられる電導度の減少を招く。 $MgO$  は電導度を少しじらすが、多分液の粘性が増大するためであろう。

スラグ中の鉛の溶解度

(C.A. 19041 h)

G.V.Kim , A.N.Kvyatkovskii and M.A.Abddeen ; Zh.Prikl.

Khim. 39 (3) 708-9 (1966)

スラグ中の鉛の溶解度を気相の鉛蒸気と平衡させて求めた。コランダム中にスラグを入れそれを鉛の浴中において、温度を鉛が気化するのに十分な温度に保つた。スラグは  $\text{FeO}$  57.0  $\text{Ca}$  10.6  $\text{SiO}_2$  32.4 で  $\text{ZnO}$  の含有量を変えたものである。平衡は  $1200^\circ\text{C}$  で 2 hr で得られた。 $\text{ZnO}$  量を 15 から 20~25 % に増加させると  $\text{Pb}$  の溶解度は 0.53 から 0.64~0.7 % に增加了。両液相を接触させて平衡させたものの  $\text{Pb}$  の溶解度は 0.58, 0.74, 1.1 % であつた。

B.

イオン敏感性ガラス

(C.A. 13891 c P)

E.P.Arthur 他 1 名 (Beckman Inst. Inc.) ; U.S. 3,238,050,  
March. 1, 1966.

イットリウムーアルカリ系ガラスで  $\text{Na}^+$  による誤差の小さい pH 計用のガラス。

コランダムの単結晶製造法

(C.A. 13893 e P)

NGK Insulators Ltd. ; Brit. 1,001,869 Ang. 18, 1965  
 $450^\circ\text{C}$ ,  $2000 \text{ kg/cm}^2$  のオートクレーブ中の水熱合成法。

## 9. そ の 他

### A.

溶融塩電によって得られた Cr 結晶の X 線回析 (C.A. 10482 d)

M.Lenormand, R.Graf; Rech. Aerospatiale No. 106, 21~4 (1965)

針状および板状の単結晶 Cr についての X 線回析を行なつた。針状の軸は  $<110>$  方向に平行で針状の側面は  $<001>$  軸方向に平行なしま模様をもつ {110} 面あるいは {111} 面でかこまれている。

板状の面は {111} 面で稜辺は  $[1\bar{1}0]$  および  $[0\bar{1}1]$  に平行である。往々にして、双晶が観られ双晶面は  $(11\bar{2})$  である。針状は互いに  $120^\circ$  の角をなす3つの方向に成長する事が観察される。

金属粉末と HF との反応による金属フッ化物の生成 (C.A. 12171 d)

Herbert W.Roesky, 他2名; Chem.Ber. 99, 459~61 (1966)

オートクレーブ中で金属粉体の HF による金属フッ化物の生成が行なわれた。  $\text{AlF}_3$ ,  $400^\circ$ , 12 hrs.;  $\text{UF}_3$ ,  $500^\circ$ , 12 hrs.;  $\text{CrF}_2$ ,  $650^\circ$ , 48 hrs.

$\text{CrF}_2$  は HF と  $400^\circ$  で 10 時間加熱すると  $\text{CrF}_3$  に変化した。

溶融アルカリ硝酸塩中で真空下での炭酸亜鉛の分解 (C.A. 12173 c)

M.M.Pavlyuchenko 他1名; Geterogennye Khim.Reaktsii, Inst.Obschch., i Neorgan.Khim.Akad.Nauk Belorussk. SSR 1965, 86~92

溶融 ( $\text{K-Li}$ )  $\text{NO}_3$  中 真空下および、融体のない状態下での  $\text{ZnCO}_3$  の熱分解が  $250 \sim 280^\circ$  で研究され、融体存在下での分解過程の速度および温度と  $\text{CO}_2$  の圧力との影響が研究された。 $\text{ZnCO}_3$  の分解速度は時間と温度と共に増大し、又融体中の方が融体のない場合よりもより一層速く分解する。

KCl-ZnCl<sub>2</sub> 溶融塩の中での Cu<sup>2+</sup> による Cl<sup>-</sup> の酸化

(C.A. 13741 g)

I.Slama 他1名; Collection Czech.Chem.Commun. 31(3),  
970~8 (1966)

Cu<sup>2+</sup> + Cl<sup>-</sup> → Cu<sup>+</sup> + 1/2 Cl<sub>2</sub> の平衡恒数を KCl, 15, 20, 25, 30  
wt % について 300°~350°C にわたって測定した。

黒鉛上のチツ化アルミニウム被覆

(C.A. 13888 h)

A.L.Burykina 他3名; Teplofiz., Vysokikh Temperature,  
Akcad. Nauk SSSR 3(6), 940-2 (1965)

黒鉛上に Ar プラズマで Al を吹付け, これをチツ化する方法の研究。

水銀の表面流

(C.A. 15017 a)

N.F.Starostenko 外1名; Zh.Fiz.Khim. 40 (1966) 507

Hg 表面層の構造と性質について。

カドミウムイオン電極反応の運動論, 静電法によつて作られたカドミアマルガム

(C.A. 15375 f)

A.Hamelin; Compt.Rend.Ser.C 262 (1966) 520~2

カドミウムイオンの放電速度と溶解を静電法で 25°C でみている。媒体は, MKCl, MKBr, MKI, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M NaClO<sub>4</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> の5種, 最後の2つのみ単一電荷の transfer 現象が境界で起つた。

インシウム-アンチモニー・アマルガムの電気化学的性質

(C.A. 15390 a)

S.A.Levitskaya 外1名; Elektrokhimiya 2(1) 92~6 (1966)

In と Sb の簡単なアマルガムと In-Sb の複雑なアマルガムをボテンシオ法と  
ポーラログラフィック法とで調べた。Δφ<sub>vs</sub> log (c<sub>1</sub>/c<sub>2</sub>) の曲線は In と Sb の  
場合は理論値 2.303 RT/nF (n=3) に近いが, In-Sb の場合は違う。この  
違いから, In-Sb の組成と Hg への溶解度を決めている。ポーラログラフィーで

は同じ関係が波高と金属の濃度との間に出てくる。

融液から結晶を成長させる方法 (C.A. 16728 e)

L.G.Eidel'man ; Rost Kristallov, Akad. Nauk SSSR,  
Inst.Kristallogr. 6, 165-7 (1965)

融液から成長させた単結晶の構造そのたにおよぼす生成条件の効果を研究した。成長速度と温度を含む単結晶生成条件にもとづいた成長過程を使用した。

溶融塩中のシアノ化遷移元系の可視部スペクトル A.borazine と  
cyclotriborazanes の合成 (C.A. 16845 a)

B.Reed 他1名 ; AEC Accession No.32122, Rept. No.NYO-  
2747-3 (1965) [Avail.CFSTI, 106 pp.]

溶融塩に溶けた遷移元素イオンのスペクトルに対するこれと錯イオンを作るよう  
に加えるシアノ化物の影響を調べた。第一にこれらの安定性を比較した、そして比較的  
安定な  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  を最後に選び出してスペクトルを測つた。シアニイオンを  
 $[Ni(CN)_4]^{2-}$  に加えると紫外の吸収端が丁度水溶液の場合と同じように長波長  
側に移る。このことは5配位の  $[Ni(CN)_5]^{3-}$  又は恐らくは6配位の  $[Ni(CN)_6]^{4-}$   
イオンが生成することを示している。

硝酸塩又は塩化物融液中のシアニイオンの安定性には限度があるので溶融塩につい  
ての実験をやめてBN環状化合物の仕事を始めた。BN化合物の分野の研究を始めた  
理由はいわゆる cyclotriborazanes, 飽和6員環BNについての未解決の分  
野についての知見を得たかつたためである。新しい合成法を開発した、旧い合成法に  
はある制限がある。そして新しく作られた cyclotriborazanes の各種反応性、  
物理性質を測定した。

MSRE の設計と操業報告 . VI 溶融塩原子炉実験の安全操業限界

(C.A. 16996 c)

R.H.Guymon ; AEC Accession No.40189, Rept. No, ORNL-  
TM-733 (Rev).

CFSTI, 4 pp (1965) . 全上書 ORNL-TM-732 (1964) ; CA

63, 14324 f も参照のこと。MSREの各パラメーターの限界を設定した。或る場合にはこの限界は自動監視装置で炉を停止させる程重要なものもある。燃料系, 容器, 冷媒系, 制御棒, 核制御, 安全装置, 各人の放射量監視, 人員及び方法, および実験の限界について考察した。Nucl. Sci. Abstr. 19 (20), 5009 (1965) より引用。

YIG(イソトリウム鉄ガーネット)の融液成長の際の PbO-PbF<sub>2</sub> 液の揮発 (C.A. 17218 f)

E.A.Giess; J.Am.Ceram.Soc. 49 (2), 104-5 (1966)

YFeガーネット結晶が成長する間の PbF<sub>2</sub> 落媒の揮発を研究した。等温重量減少は時間と直線関係がある。1220°の重量減少は1020°のときの5倍になる。PbF<sub>2</sub> の揮発で液の組成はガーネットの方に近づく。

高温冶金的および高温化学的燃料再処理 (C.A. 18881 h)

Leslie Burris, Jr., K.M.Harmon, G.E.Brand E.W.Murbach and R.K.Steunenberg.; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At.Energy, 3rd, Geneva. 1964. 10 501-10

現在燃料再処理として開発中のいろいろな高温冶金的および高温化学的処理法を述べた。すなわち融解精製法, skull reclamation法, 融解金属抽出法, 融解塩抽出法, 炭化物燃料再処理法, 融解塩電解法などについての紹介。

Hg-Cd, Hg-Bi 系の熱力学的研究 (C.A. 19123 f)

B.PredeI and D.Rothacker; J.Less-Common Metals 10 (6) 392-401 (1966)

合金中のHgの蒸気圧を測定して活量を求めた。両方の系とも excess eutropy はいずれも負であつた。又X線と熱分析により, Hg-Bi系の状態図も明らかにした。溶融平衡 data から求めた活量はこゝで得た活量値とよく一致した。(\*)

溶融金属及び合金によるダイヤモンド、黒鉛の濡れ (IV) 炭素に対して不活性な金属の濡れに及ぼす温度の影響 (C.A. 19124 a)

Yu.V.Naidich and G.A.Kolesnichenko ; Poroshkovaya

Met., Akad. Nauk Ukr. S.S.R. 6(2) 97~9 (1966)

測定法については同じ文献の 6, 54 (1961) 3, 23 (1964) に記載した。

金属	グラファイト又はダイヤモンド 濡 れ 角 濡れ仕事(erg/cm <sup>2</sup> )	温 度
C u	グラファイト	140 315 1100
G a	グラファイト	138 180 100
I n	ダイヤモンド	156 45 400
S n	ダイヤモンド	130 205 300

(\*)

NaCl-AlCl<sub>3</sub> 浴に対する 2, 3 の構造材料の腐食 (C.A. 19131 d)

G.L.Groshev and Z.I.Yurlova ; Tr.po.Khim. i Khim. Tekhnol 1964 (3) 391~6

腐食試験に用いた浴は NaAlCl<sub>4</sub>, HCl 饱和 NaAlCl<sub>4</sub>, HCl 饱和 + Al + NaAlCl<sub>4</sub> 浴, 温度は 200 ± 10°C, 材料は C-steel, 耐食及耐熱鋼, 黒鉛, プラスチック, 腐食時間は 96 時間。その結果 NaAlCl<sub>4</sub> 単味浴がもつとも腐食性が強く, 腐食速度も大きい。Ni, Mo, Ta, Nb は耐食性がよく, Ti-Mo, Ti-Nb, Cu, Ti などもすぐれており, Hastelloy B.C. 耐熱鋼 EI-602, EI-943, EI-628, EI-629 はもつとも耐食性がすぐれていた。

(\*)

B.

可溶性陽極法による溶融塩からの鉄の電解析出 (C.A. 10769 f P)

I.P.Bardin ; U.S.S.R. 176,517, Nov. 2, 1965

高純度FeがNaClに $\text{FeCl}_3$ が10%を超えない量を加えた溶融塩中850～900°Cで電解して得られた。電解の際の陰，陽極の電流密度は夫々10, 0.4 amp/cm<sup>2</sup>である。尙陽極は鉄鉱石の還元物で作られている。

アルカリ金属の真空熱還元用電気炉 (C.A. 12229 e P)

V.M.Gus'kov 他9名; USSR, 177093, Dec. 1, 1965, Appl.

March 21, 1964

電気炉は反応帯，分離帯，塩化物ガスの凝縮帯，金属蒸気の凝縮帯等より構成されており，反応帯は更にいくつかの部分に区分けされている。ずきん状のシールドが金属蒸気から真空系を守るために金属蒸気凝縮帯に設けられている。

単結晶の製造 (C.A. 16750 h P)

General Electric Co.Ltd.; Brit. 1,023,001, March 16, 1966.

単結晶をフラックス溶融法で作る方法は，結晶を作るべき物質を通常は粉末状で溶質のm.p. よりかなり低い温度でとけるフラックスの融液にとかすことから成立っている。例えばMgO粉末30%とPbF<sub>2</sub>粉末210%の均密な混合物を100ml容量のPtールツボ中に入れ，次にぴつちり合つたふたをルツボの上の口の周囲にあるへりに電気溶接してある。

ルツボはSiC発熱体のある電気炉で1250°で1週間加熱する。この間にMgOの溶融PbF<sub>2</sub>中の均質な溶解が起る。そしてPbF<sub>2</sub>が60%揮発によつて失なわれた。蒸気の完全な逃散のために，ふたのルツボへの溶接を不充分にしておく。揮発が進行するにつれて，MgOが表面と融液の側面で結晶する。融液は室温まで冷却し，固化した物をルツボから取り出し，こわして，結晶をPbF<sub>2</sub>から注意して分離し，熱いNH<sub>4</sub>OAcの～50%wt./vol水溶液でPbF<sub>2</sub>の根跡がなくなるまで洗う。このようにして得られた結晶は4mm以上の長さで，歪がない。

金属製造法としての融解塩電解 (C.A. 18974 e P)

Elektrophysikalische Anstalt Bernhard Berghaus; Ger.  
1213127 March 24 (1966)

軽金属並びに遷移金属 Al , Mg , Ti etc の融解塩電解製造法において一般に  
析出金属の融点以下の温度で電圧を週期的たとえば msec から min の間分解電圧以  
上にする。min の間加えるなら分解電圧の 2 倍以上 , もつと短い間なら数倍以上の  
電圧をかける。もつともよいのは低い電圧のパルスを加えるのがよい。

金属ハロゲン化物の熱分解による金属製造装置 (C.A. 19137 a P)

Roger G.Sweet; U.S.3243174 March 29 (1966)

熱分解析出室は耐熱炉の中に入れた黒鉛抵抗加熱体によつて囲まれている。Ti I<sub>4</sub>  
は加熱された室を通つて送りこまれ , 一部は Ti になり , I と未反応の Ti I<sub>4</sub> は室外  
へ出る。Cr , Ti , Zr , Hf の製造に適する。

## 特 別 講 演

○ アルミニウム電解製錬に関する2, 3の問題について ..... 471

(住友化学工業) 好 本 太 郎・阿 部 方 朋

○ 固体イオニクス ..... 472

(名古屋大学工学部) 高 橋 武 彦

## 研 究 報 告

○ 銀／塩化銀電極におよぼす塩素圧の影響 ..... 474

(名大工) 桐 原 朝 夫・井 関 道 夫

○ 塩素圧による溶融塩化銀浴の吸収スペクトルの変化 ..... 484

(名大工) 桐 原 朝 夫・井 関 道 夫

○ 金属と溶融塩の相互反応—電気伝導度— ..... 496

(阪大工) 亀 頭 直 樹・浜 能 子  
三 宅 正 宣・佐 野 忠 雄

○ Pt| $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  溶融ガラス| Pt 系の交流インピーダンス ..... 511

(岡山大工) 高 橋 克 明・平 井 竹 次  
三 浦 嘉 也

○ 溶融食塩電解—とくに臨界電流密度 ..... 521

(大阪曹達研) 金 谷 泰 宏・仁加保 幸 雄  
横 田 範 之  
(京大工) 渡 辺 信 淳・吉 沢 四 郎

## 行 事 報 告

○ CITCE京都討論会について ..... 533

(京大工) 吉 沢 四 郎  
(阪大工) 田 村 英 雄

# 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

半導体精製用ポート, 拡散用チューブ, シリコン単結晶引上用B Fるつぼ

#### (B) 高熱用品

高周波用反応管, 水素還元管, 燃焼管, 燃焼ポート, 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

## アルミニウム電解製錬に関する2, 3の問題について

住友化学工業㈱ 好 本 太 郎\*  
阿 部 方 明\*\*

わが国のアルミニウム新地金生産量も、新規用途の開発、加工技術の進歩等に裏付けられた旺盛な需要に支えられて、1965年には29万4,800トンと、米、ソ、カナダ、フランスに次いで世界第5位の地位を占めるまでになった。これを1950年の生産量24,700トンと比較すると実に12倍、1960年57,500トンの5倍と驚異的な伸びを示している。さらに、1970年には50万トン、1980年70万トン、1990年100万トン、2000年には130万トンに達するとの予想もなされている。

一方その生産設備に関しては、1886年に発明された Hall-Heroult法が原理的には現在も行なわれているわけであるが、技術面では幾多の発展、改良がはかられた結果、電解炉の大型化、操炉作業の機械化が促進され、各種原単位の向上、生産性の向上には著しいものがある。しかしながら、これでアルミニウム電解が技術的に完成されたわけではなく、なお発展の余地が残されているのであり、今後は電解炉操業の自動化を中心に、より一層の合理化が計られるものと予想される。

ここで、最近話題になっている電解炉の型式、大型化、自動制御等について若干の説明を行なうことにしたい。

---

注) \* 名古屋製造所 製造部長  
\*\* ◆ 第一製造課長

# 固体イオニクス

名古屋大学工学部 高橋武彦

固体イオニクスの分野では、固体中においてイオンの関与する現象すべてを網羅してとりあつかうべきであるが、ここでは特に、固体のイオン導電性に限定して話をすすめたい。現在、イオン導電性固体の応用面は、電子導電性固体に比して、はるかに開発がおくれている。イオン導電性固体は、イオン導電性液体——溶液あるいは溶融塩——に比して多くの場合に、その導電率が小さく、電子導電の混在を考慮しなければならないという不便があるが、実用的な見地から考えれば、固体であるという点がそれをおぎなつて余りある場合も多いであろう。従つて、固体イオニクスは、物性、応用両方面から更に広汎な研究がなされるべきであろう。

現在までのところでは、常温から数百度Cの範囲では、各種ハロゲン化物あるいはガラスなどについて、その導電率の温度特性、導電種あるいは導電機構が研究されているが、導電率の大なる物質の探究はあまり広範囲にはおこなわれていない。実用面から考えれば、この温度範囲内では、常温で大なるイオン導電率をもつ物質の探究が最も望まれる。

常温において、半導体にみられる程度以上の導電率をもつ固体イオン導電体はあまり知られていない。ハロゲン化銀あるいはハロゲン化銅などについて常温におけるイオン導電率が測定された例はあるが、その値は、大きいものでも  $10^{-5} \sim 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$  程度である。しかし、やや温度をあげて変態させると、かなり大きいイオン導電率を示す固体がある。例えば、 $\alpha-AgI$  あるいは  $\alpha-Ag_2HgI_4$  がそれで、これらの大なるイオン導電率はその結晶構造に由来することが知られている。

筆者の研究室では、このような構造に由来する固体イオン導電体を常温で実現させるために、 $AgI-Ag_2S$ ,  $AgI-Ag_2S-HgI_2$  あるいは  $AgI-Ag_2Se-HgI_2$  系などの化合物および混晶について、その組成および反応条件などと、結晶構造、電子導電性の有無およびイオン導電率との関係を検討し、これらのうちに、常温で異常に

大なるイオン導電率を有するものがあることを見出した。

これらの高イオン導電体の応用として、これらを電解質とする化学電池あるいは積分器などがある。

さらに、数百度C以上の高温におけるイオン導電体としては、各種酸化物があるが、実用的な面から、最もよく研究されているのは酸素イオン導電体で、中でも安定化ジルコニアが詳細に研究されている。ZrO<sub>2</sub>は高温で変態に基づく体積変化があるので、ジルコニア磁器ではそれを防ぐためCaOが安定剤として使用されているのであるが、この安定化ジルコニアが高温で酸素イオン導電性を示すのである。このような安定剤としてはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはLu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などがあるが、CaO 15モル%，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%あるいはYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8モル%の組成で導電率の最大値が与えられ、その値は例えばY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合 1,000°Cで  $10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$  である。これらはほとんど100%酸素イオン導電体であるが、結晶構造はすべて立方晶系に属する螢石構造である。このような構造をもつ酸化物同溶体としてCeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の同溶体などが研究されているが、電子導電性が混在する場合がある。猶、螢石構造のみでなく、例えびペロブスカイト構造をもつ酸化物にも酸素イオン導電性を示すものもある。

これらの酸素イオン導電体の応用としては、これを電解質とする燃料電池、酸素メーター、あるいは酸素発生器などがある。また、種々の熱力学値を求める電池の電解質として使用される。

固体イオニクスの分野は未だ完全に体系づけられているとはいえない。今後この方面的研究の進展を期待したい。

# 銀／塩化銀電極におよぼす塩素圧の影響

名古屋大学工学部

桐 原 朝 夫

井 関 道 夫

## 1. 緒 言

融解塩の電気化学現象を解明する場合、その浴中にあるイオンと平衡する雰囲気のガスの圧力の問題はほとんど無視されてきている。融解塩の陰イオンはガス相の原子と平衡しているのであるから、雰囲気ガス相中における分圧の変動は無視することは出来ない性質のものであり融解塩電位の変動の一因は陰イオンと平衡するガス分圧の変動によると考えられる。とくに遷移金属の塩を取り扱う場合は、イオンの価数の変化に影響をあたえると考えられる。

著者らはアクチナイド系塩化物融解塩に対する塩素ガス圧の影響を解明することを目的として、まず最初に照合電極としてよく使用されているAg/AgCl電極をとりあげ、塩素圧の変化によって起電力がどのように変動するかを検討した。融解塩としては、AgCl、およびStern<sup>(1)</sup>らによつて理想溶液とみなされているAgCl-KCl系浴塩を用いた。

## 2. 実験方法

### 2.1.1 実験装置

装置の概要是銀電極と塩素電極から構成される電極槽(図1)と塩素圧調節用の低温トラップ、温度調節装置、記録計等からなつてゐる。次にこれらの要点を説明する。

銀電極は99.9%以上の銀線2φと0.8mmφを用い、浴中に入る部分は2mmφでパイレックスガラスに溶着させ、上部は0.8mmφに接続してある。塩素電極はグラレーカーボン(GC-20電海電極製)のパイプ(O.D 8mmφ, I.D 6mmφ, L 300mm)の一端封じものに、下部から約1cmの高さにわたつて0.5mmφの小孔を15個/cm<sup>2</sup>あけこの小孔よりガスを小気泡にして送り出すようにした。

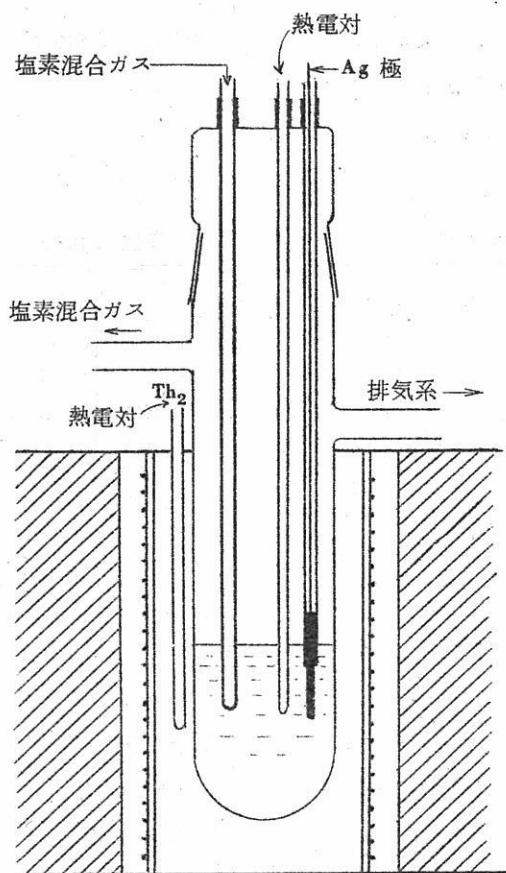


図1 測定槽

温度の変動による起電力の変化を最小に抑えるため恒温調節に P. I. D. 温度制御装置（千野製）を用い、可飽和リアクトルにより炉の電流を制御した。温度検出は槽内にパイレックス保護管に入れたクロメル-アルメル熱電対 ( $0.8 \text{ mm} \phi \times 1000 \text{ mm L}$ ) を用い、全測定温度範囲 ( $450 \sim 700^\circ\text{C}$ ) にわたって土  $0.1^\circ\text{C}$  以内に保つことが出来た。

炉はニクロム電気炉で、炉心管 ( $50 \text{ mm} \phi$ ) にバイコールガラスを用い、反応系が見える部分を窓として、外側を反英板で覆い、内部の状態が炉外から観察出来るようにした。

塩素ガスは市販のポンベ入りの液体塩素（東亜合成製）を濃硫酸、過塩素酸マグネシウム、五酸化磷で乾燥して使用した。この塩素ガスを再び液体窒素ドライアイス-アセトン寒剤で液化さ

せ、塩素リザーバーとする。リザーバーの温度を鉄-コンスタンタン熱電対で測定し、その温度を変化させて塩素圧の分圧を決定する。これを脱酸素、脱水を行なったアルゴンガスと混合して系内に送る。塩素リザーバーの表面積は約  $20 \text{ cm}^2$  である。

電位の測定記録は、電位差計（横河製）と記録計（東亜電波製）を併用した。

## 2.2 試料の精製

使用した試薬等は高純度のもので、塩化銀は市販（石福金属製）の 99.6% 以上のものをまず塩酸にて処理し、真空乾燥後  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間塩素ガスで処理した。KCl についても同じく塩素処理を  $800^\circ\text{C}$  で 1 時間行なった。D.M.M article<sup>(2)</sup> らの報告からみて、脱水は充分であると思われる。

塩素極にはグラシーカーボンを使用したが、従来よく使用されている分光用の炭素棒よりも加工は困難であるが、微粉が生ぜず、高温にも耐え得る。表1にグラシーカーボン GC-20 のパイプの不純物について処理前の分析値を示す。

表1 グラッシャーカーボンの不純物 (単位 ppm)

不純物	全灰分	Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	V
GC-20	1,000	>100	1	50	ND	ND	3	>100	38	7	ND	>100	>100

この電極は 800°C で 1 時間塩素処理を行った。また比較のため分光用の炭素棒も用様の処理を行って使用した。

### 2.3 測定方法

塩素電極にグラシーカーボンのパイプを用いたので、まずこの極について安定性可逆性について検討した。従来可逆的であるといわれている分光用の黒鉛棒<sup>(3)</sup>とこのグラシーカーボンを用いて、ガス濃淡電池  $\text{Cl}_2$  (760 mmHg) //  $\text{AgCl} / \text{Cl}_2$  (P mmHg)-A { (760-P) mmHg } をくみ、電極を入れ換えて起電力を測定を行った。

本実験として、 $\text{Ag} / \text{AgCl}$  or  $\text{AgCl-KCl}$  (70:30) //  $\text{Cl}_2$  (P mmHg)-A { (760-P) mmHg } なる電池をくみ、 $\text{Cl}_2$  の分圧 P を変化させて起電力を測定した。

塩素圧の調節には十分注意し、アルゴンの流量にも注意を払った。アルゴンの流量が増加すると塩素リザーバーの温度が局部的に上昇し、偽の塩素圧を測定することになる。初期の実験では混合ガスをバブルさせたが、この方法では液界面が動き圧力が変動し電位がふらつくので後にはいわゆる静的な条件（閉じた系）で測定を行った。塩素圧は  $10^{-7} \sim 1 \text{ atm}$  間で、温度は  $480^\circ \sim 700^\circ\text{C}$  の範囲について測定した。塩素圧の変化は約  $0.07 \text{ mmHg/min}$  の速度で変化させた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 塩素濃淡電池の起電力

電極材料にグラシーカーボンと黒鉛棒を用いて塩素ガス濃淡電池を構成し、電位を測定した結果を第2図に示す。電極材料を互に入れ換えた場合も、ほどこれと同様の結果で電極材料の差は認められなかつた。しかしながら、応答速度等の面から、800°Cで処理したグラシーカーボンの方が従来の黒鉛棒より良好な結果を示した。500°Cで塩素処理をしたもののは、安定性に欠け、余り良くなかった。

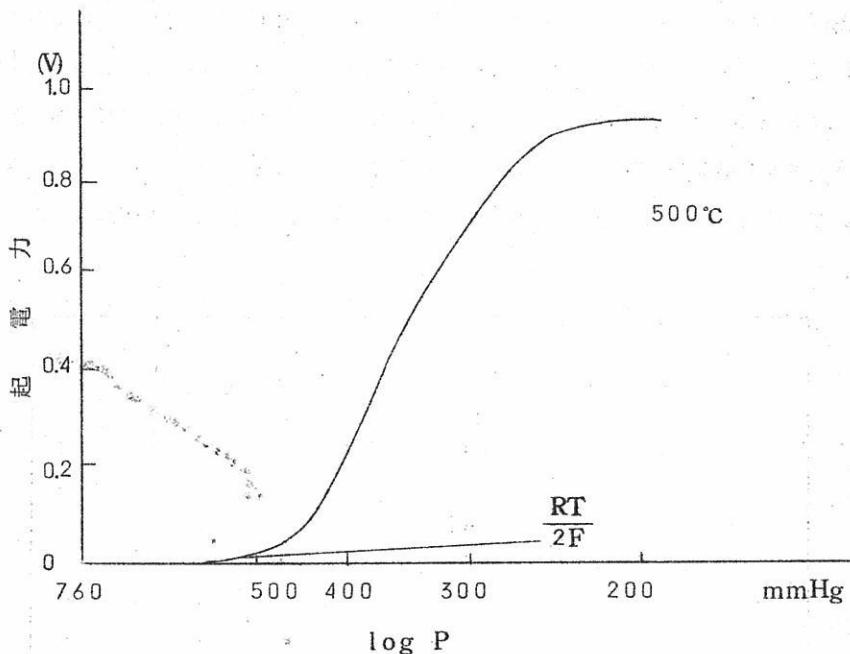


図2 塩素ガス濃淡電池起電力(浴, AgCl)

この図でもう一つの重要なことは、電位が塩素圧の $\frac{1}{2}$ 乗によらないことである。すなわち電極間の塩素圧差が40~50mmHgに達すると、電位は急激に上昇する。

一般的にこの起電力 $E_a$ はイオン的考え方で、

$$E_a = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^0} - E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^0}^0 = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^0}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{E}^0; \text{標準電極電位})$$

(反応式;  $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$ )

したがって  $a_{Cl^-}$  を 1 と仮定するならば塩素圧の  $1/2$  乗に比例するはずである。この結果から塩素の活量が 1 でなく変化していることが予想される。そしてこのことは浴中に空孔、あるいはホールの如きものが生じ、それが電位差に関与していると考えられる。これに関しては次報で考察する。この測定では両極間にパイレックスの隔膜を用いたが、この隔膜の影響で生じた結果ではないと考えられる。隔膜の問題に関しては別報<sup>(4)</sup>で述べる。

### 3.2 銀／塩化銀電極に対する塩素圧の影響

電池  $Ag/AgCl-KCl$  or  $AgCl/Cl_2(P_{Hg})-A\{(760-P)_{Hg}\}$ について得られた電位-塩素圧曲線を図 3, 4 に示す。図 3 は  $AgCl-KCl(70:30)$  のものであるが塩素圧  $10^{-2} \text{ atm}$  以下では電位はほとんど変化せず  $10^{-1} \text{ atm}$  程度で急激に上昇し、 $0.13 \text{ atm}$  附近からは徐々に上昇して、 $1 \text{ atm}$  で  $930 \text{ mv}$  に達する。この傾向は浴濃度を変化させた場合も同様で、図 4 に示すごとく電位の立ち上る塩素圧が移動するのみである。図 3 の点線は電極の処理が悪い状態の場合の 1 例で立ち上り部分がずれることを示している。

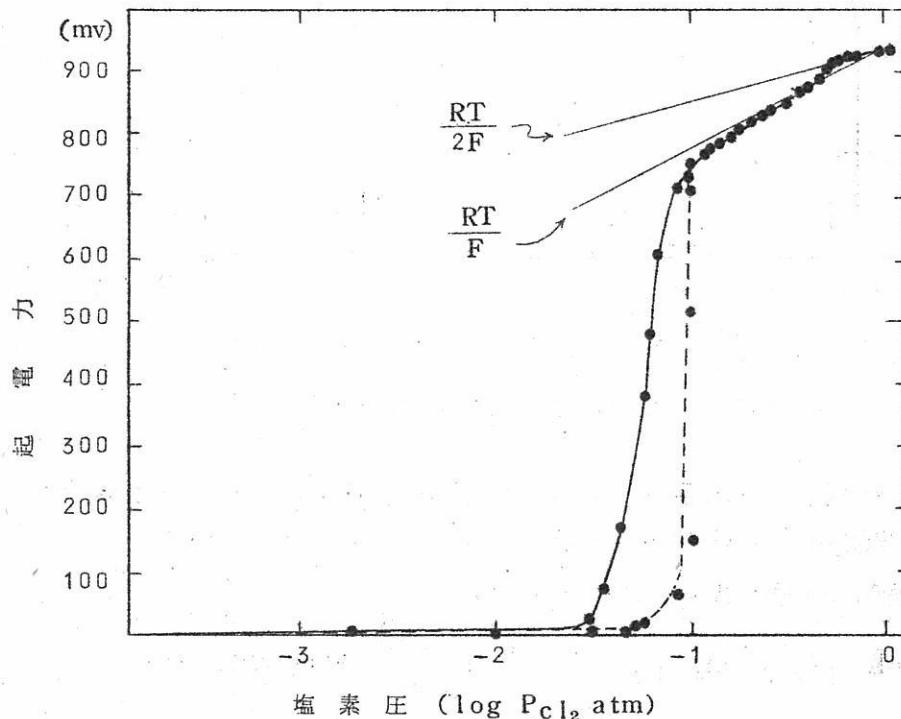


図 3 起電力の塩素圧依存性

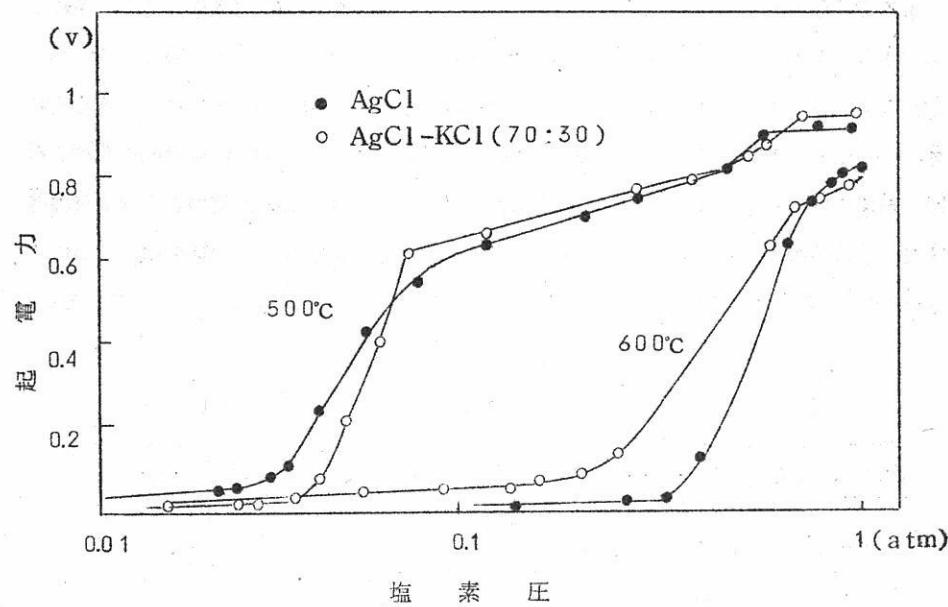


図4 塩素圧による起電力の変化

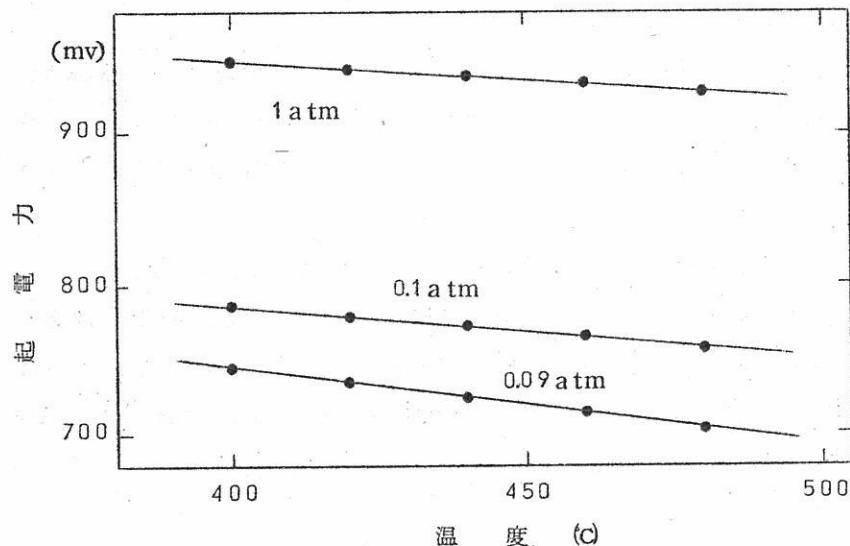


図5 溫度係数の塩素圧依存性  
(AgCl-KCl 70:30)

塩素ガス濃淡電池でみられたように、このグラフにおいても塩素ガス圧の $1/2$ 乗によって電位は動かない。このグラフから推論出来ることは塩素圧の低いところに一つの相（液体構造）があり、昇圧に伴って第2、第3あるいは第4の相があらわれると考えられる。3図に示した測定結果について、1 atm, 0.1 atm, 0.09 atm の塩素圧における電位の温度係数を測定しエントロピーを求めた。第5図に示すごく起電力と温度は直線関係で、この直線関係から求めたエントロピーの結果を表2に示す。この結果は明らかに1 atm附近と変曲点以下の相とは生成のエントロピーが異なっていることを示している。

表2 塩素圧による生成のエントロピー変化

$P_{Cl_2}$ (atm.)	E.M.F. (mv)	$dE/dT$ (v/ $^{\circ}C$ )	$\Delta S/n$ (e.u.)
1	927.6	$2.69 \times 10^{-4}$	6.16
0.1	755.9	$3.78 \times 10^{-4}$	8.66
0.09	701.9	$5.35 \times 10^{-4}$	12.34

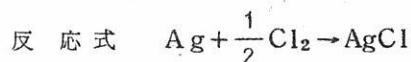
のことからも明らかに液体構造が変化していることが伺える。

一方浴の色調の変化を観察してみると、肉眼的に低圧部(20 mmHg以下)で褐色、50 ~ 500 mmHgで黄色、高圧部で黒色ないし暗赤色なる興味ある変化が生じていることがわかった。しかもこの変化は可逆的であった。このことからも塩素圧によって異なった3つの相が生じていることが推察される。

塩素圧の低い部分を拡大したのが第6図で、塩素圧 $10^{-2}$  atm以下ではゆるい勾配の直線関係で $10^{-6}$  atm附近で0電位となり、理論分解圧とよく一致している。第7図は塩素圧の高い部分の拡大図であるが、塩素圧に対する電位の勾配をとてみると、1 atm附近では $\frac{RT}{2F}$ 、ないしやや低い勾配で、600 mmHgから変曲点附近までは $\frac{RT}{F}$ にはほど近いことがわかる。

### 3.3 起電力の塩素圧依存性の考察

第6図の電位 - 塩素圧曲線の勾配から電池の反応を考察してみると



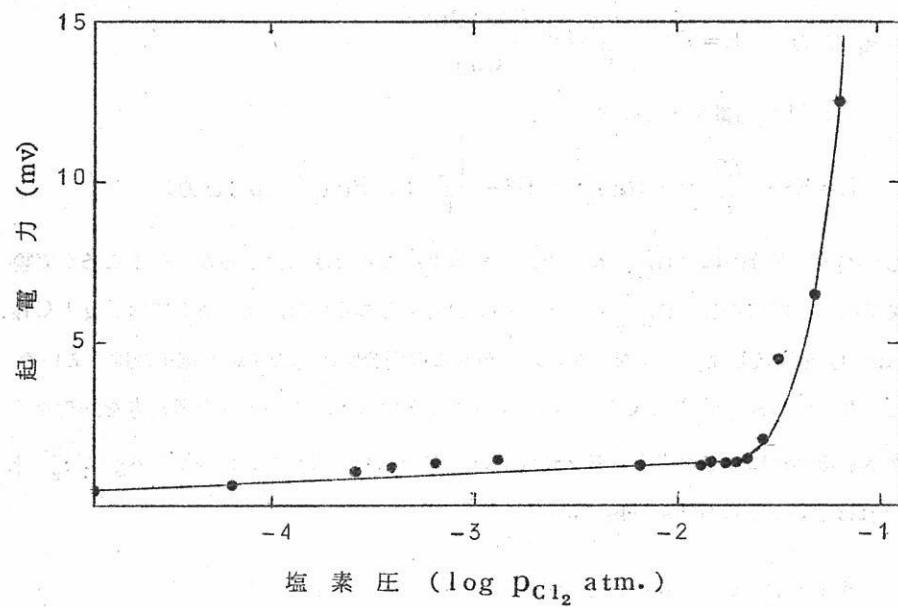


図6 起電力の塩素圧依存性( $\text{AgCl}-\text{KCl}, 70:30$ )

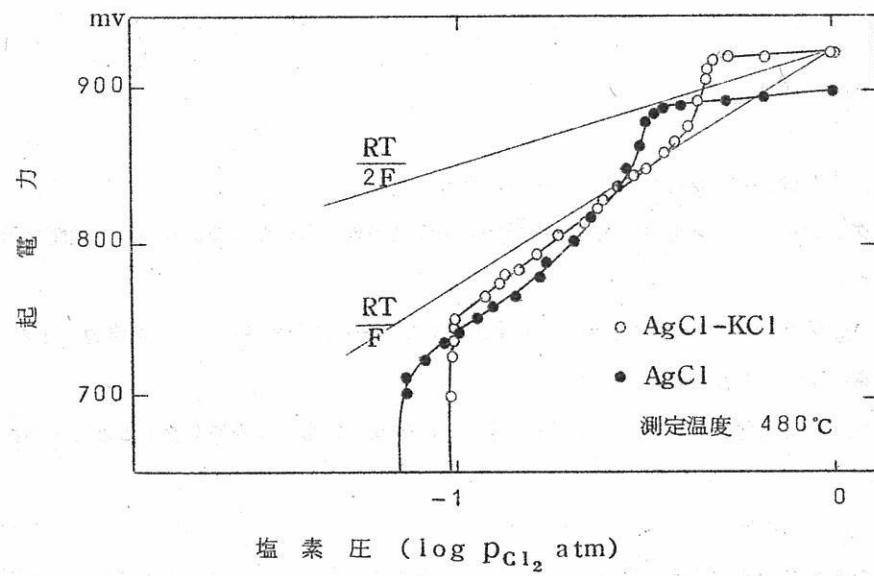


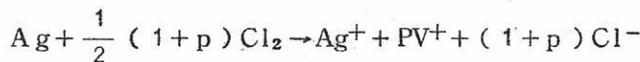
図7 起電力の塩素圧依存性

$$\text{起電力 } E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$\text{AgCl}$  の活量を 1 と仮定すると

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln P_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{p} : \text{圧力})$$

したがって理論的には  $P_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}$  にしたがった結果にならなければならない。ところが実験結果では高圧部はむしろ  $P_{\text{Cl}_2}$  によっていると考えられるので、反応としては  $\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl}_2$  を仮定しなければならない。しかもこの場合反応にあずかる電子数は 1 ということになるから  $\text{AgCl}_2^+$  と  $\text{Cl}^-$  というようなことになる。このような考え方を無理なく発展させるためには正の空孔を考えればよい。すなわち  $\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{V} + \text{Ag}^+ \text{Cl}_2^{2-}$  と考えればよいことになる。一般的には



となり、塩素圧の  $\frac{1}{2}$  乗以上に電位が比例してよいことになる。同様にして負の空孔を導入すれば塩素圧の  $\frac{1}{2}$  乗以下に比例する領域がでてくることになり一応定性的に説明が可能となる。この考え方の妥当性およびやゝ詳しい考察は次報に述べる。

#### 4. 総括

以上の実験結果を要約すると次のようになる。

- (1) グラシーカーボンを用いた塩素電極は従来の黒鉛棒を用いたものより良い可逆性を示した。
- (2)  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  における塩素圧の影響は複雑で、一般に予想されている塩素ガス圧の  $\frac{1}{2}$  乗にはしたがわない。
- (3) 塩素圧の変化によって、液体構造が変化し、少なくとも 3 つの構造をとると考えられる。
- (4) しかもこの変化は温度、濃度に依存する。
- (5) 塩素ガス圧に対する電位の変化を説明するためには正および負の空孔を考えると定性的に説明される。しかしこの考え方の妥当性については吸収スペクトルの測定結果と一緒に

緒に検討する。

(昭和41年10月17日受理)

参考文献

- (1) K.H. Stern J.phys.Chem. 60 679(1956)
- (2) D.L. Maricle, D.N. Hume  
J. Electrochem. Soc. 107 354(1960)
- (3) 西, 一瀬, 電化 32 155(1964)
- (4) 桐原, 井関, 未発表

# 塩素圧による溶融塩化銀浴の 吸収スペクトルの変化

名大工 桐原朝夫  
井関道夫

## 1. 緒言

前報で起電力におよぼす塩素圧の影響を検討したが、その際塩化銀浴の色調が電位と対応するような様相を呈し、塩素によって生成のエントロピーの変化すること等から浴中に構造の変化が生じていることが推察された。著者らは銀／塩化銀電極の電位に対する塩素圧の影響を解明する方法の一つとして、塩素圧による塩化銀浴の吸収スペクトルについて検討を行った。

溶融塩の吸収スペクトルに関しては、最近多くの研究がなされている<sup>(8)</sup>。AgClの溶融体に関しては古くは1908年にRichinsky<sup>(1)</sup>が、その後B.R.Sundheim等<sup>(2)</sup>によって測定され475°Cで535mμに吸収端がみられ、温度によって直線的に変化することを報告している。

われわれは溶融塩化銀の吸収スペクトルと塩素ガス圧の関係を調べることによって、溶融塩中の液体の構造を解明しようと試みたのである。

## 2. 実験

### 2.1 実験装置

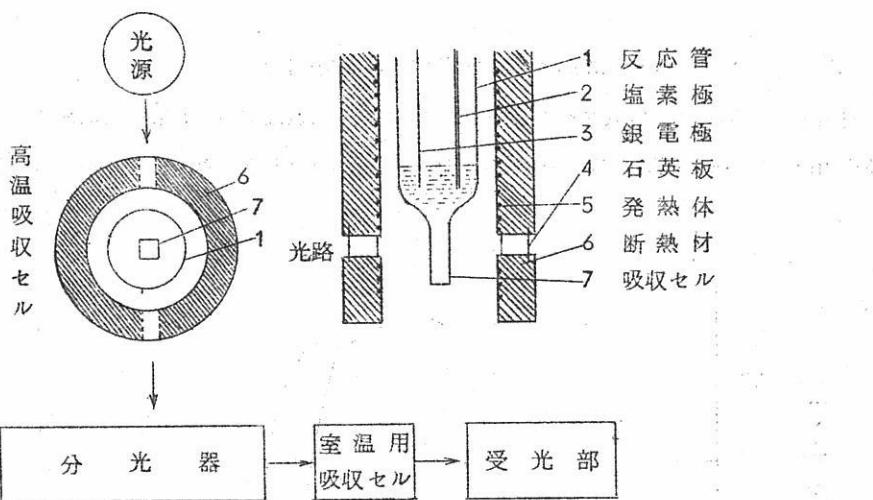
吸収スペクトルの測定に用いた、試料、装置浴の調製等は前報の電位測定と同様であるのでこゝでは吸収スペクトルの測定のみに關係した実験装置、試料等について述べる。

#### 2.1.1 高温用分光光度計およびセル

高温での吸収スペクトルの測定の場合は、試料からの熱輻射、温度の恒温化等に十分留

意しなければならない。

実験は向坊、小林の報告<sup>(3)</sup>を参考にして次に示すような Beckman 型の分光光電光度計（島津QR-50型）に多少の改良を加え、吸収セルの配置換えを行っただけのもので測定した。勿論この装置では、光路の距離、スリットと波長の送り等に問題をのこすが、われわれの初期の目的にはほどかなった測定が出来た。第1図に分光系の配置図と吸収セルの構造を示す。高温の吸収セルはφ50mmの石英又はバイコールグラスの反応管の下に市販の吸収セル（10×10×45mm）を溶着させ、光の通路は二重の石英板を持った炉を通して反応系に入り、分光器に至る。この構造で測定温度450～700°Cの範囲で、系の温度誤差は±0.5°C以内で均一に保持出来た。温度制御は前報と同一である。測定波長範囲は350～1200mμで、特に変化の著しい500～600mμについて重点的に測定した。スリット巾は0.5mmである。



第1図 高温用分光光度計配置図

この実験装置では吸収セルを1個しかおくことが出来ないので、各溶媒系について測定前後に吸収セルを空にして、基準透光度（ $I_0$ ）を測定した。これによって吸収セルの失透条件の変化を測定した。

## 2.2 試料および塩素圧の制御

吸収スペクトルの測定に用いた試料は、電位測定<sup>(4)</sup>で使用したのと同品質のAgCl

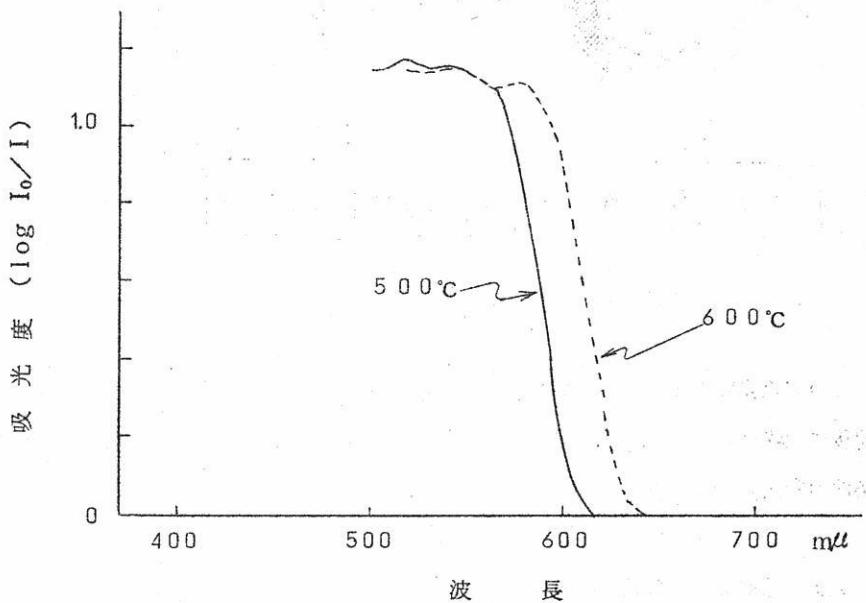
(99.6%)を出発物質とし、同一の処理を行った。塩素圧の制御についても同様である。

吸収スペクトルの測定中も、吸収セル上部の反応管で前報と同様にして塩素圧を上昇させ銀電極と塩素電極間の起電力の変化を測定し、電位-塩素圧の対応を求め、同時に吸収スペクトルを測定した。しかし、この場合は浴の色調を充分均一化させるのに長時間を要したので、主として吸収スペクトルは次に述べる方法で測定した。すらわち、あらかじめ塩素ガスを飽和させておき、アルゴンガスを流入バブルさせて塩素圧を段階的に降圧し、それぞれの平衡状態において電位と吸収スペクトルを測定して昇圧の場合に得た電位-塩素圧の関係によって、塩素ガス圧を決定し吸収スペクトルと対応させた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 溶融状態の平衡圧における純AgCl吸収スペクトル

純AgClの溶融体の吸収スペクトルを図2に示す。これはアルゴン雰囲気にあるもので、 $600\text{m}\mu$ より短波長側に吸収がみられ、幾つかの山が重なりあつた形で長波長側の吸収端



第2図 AgCl の吸収スペクトルの温度変化

が現れている。Sundheimら<sup>(2)</sup>は長波長側の吸収端のみを見い出し、短波長側はバンド構造で微細構造は認められぬと報告しているが、本実験結果では明確に短波長側に山が存在していることを確認した。これは測定法の差違によると考えられる。図の如く吸収端は温度によって変化し、高温では長波長側に、低温では短波長側にすれ温度に対する吸収端の移動比  $\Delta\lambda/\Delta T$  は Sundheim の結果では  $0.8 \text{ m}\mu/\text{°C}$ 、われわれの結果では  $4.60$   $\sim 6.00 \text{ °C}$  にわたって  $0.3 \text{ m}\mu/\text{°C}$  であった。この測定は静止アルゴン雰囲気で  $\text{AgCl}$  の平衡圧の塩素圧で行ったものである。こゝにあらわされた相異は、おそらく塩素圧の差によるものと思われる。

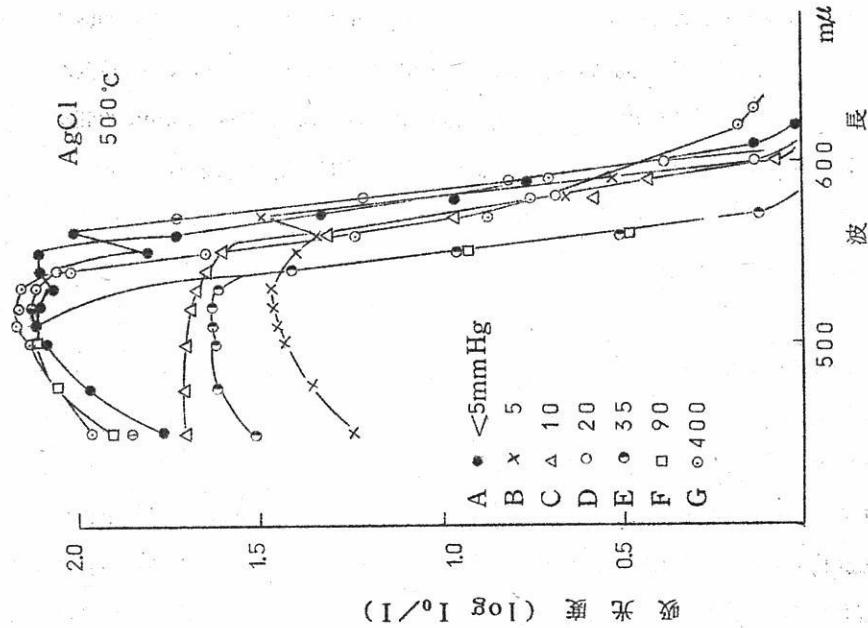
この測定では吸収値が少ないので吸収のピークの位置ははっきりしないが、少なくとも 2 つ以上の山が重なりあってることが推察出来る。

波長範囲  $350 \text{ m}\mu \sim 1200 \text{ m}\mu$  にわたって測定したが、用いた石英セルの厚さ、光源の強さ、光路の長さ、あるいは炉からの熱輻射等の測定条件が関与し  $650 \text{ m}\mu$  からプランクの吸収が増大した。したがって赤外部の吸収を検出することが出来なかった。 $450 \text{ m}\mu$  以下の短波長側についても同様プランクの吸収が増加しているので、こゝでは省略し  $500 \sim 650 \text{ m}\mu$  の範囲の測定を行った。

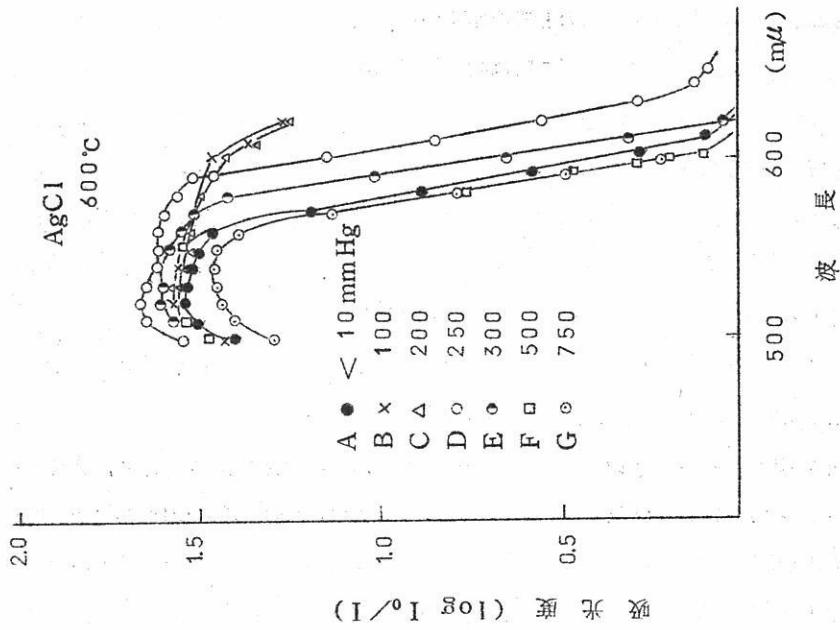
### 3.2 塩素圧による吸収スペクトルの変化

塩素圧を変化させたときの吸収スペクトルの変化を  $\text{AgCl}$  の  $500 \text{ °C}$ ,  $600 \text{ °C}$  について測定したものが図 3, 図 4 である。いずれも塩素圧を変化させると形状、吸収端の位置が変化する。 $600 \text{ °C}$  のものに較べて  $500 \text{ °C}$  のものは複雑であるが、 $520 \sim 600 \text{ m}\mu$  の間に少くとも 4 つのエネルギーの異なる山が存在する。 $600 \text{ °C}$  の方は幾分単純な形になっているが、やはり 3 つ程の山が存在し塩素圧によって吸収が変化している。この温度による形状の異りは、 $500 \text{ °C}$  の方が  $600 \text{ °C}$  のものに較べて固体状態に近く複雑化するものとおもわれる。

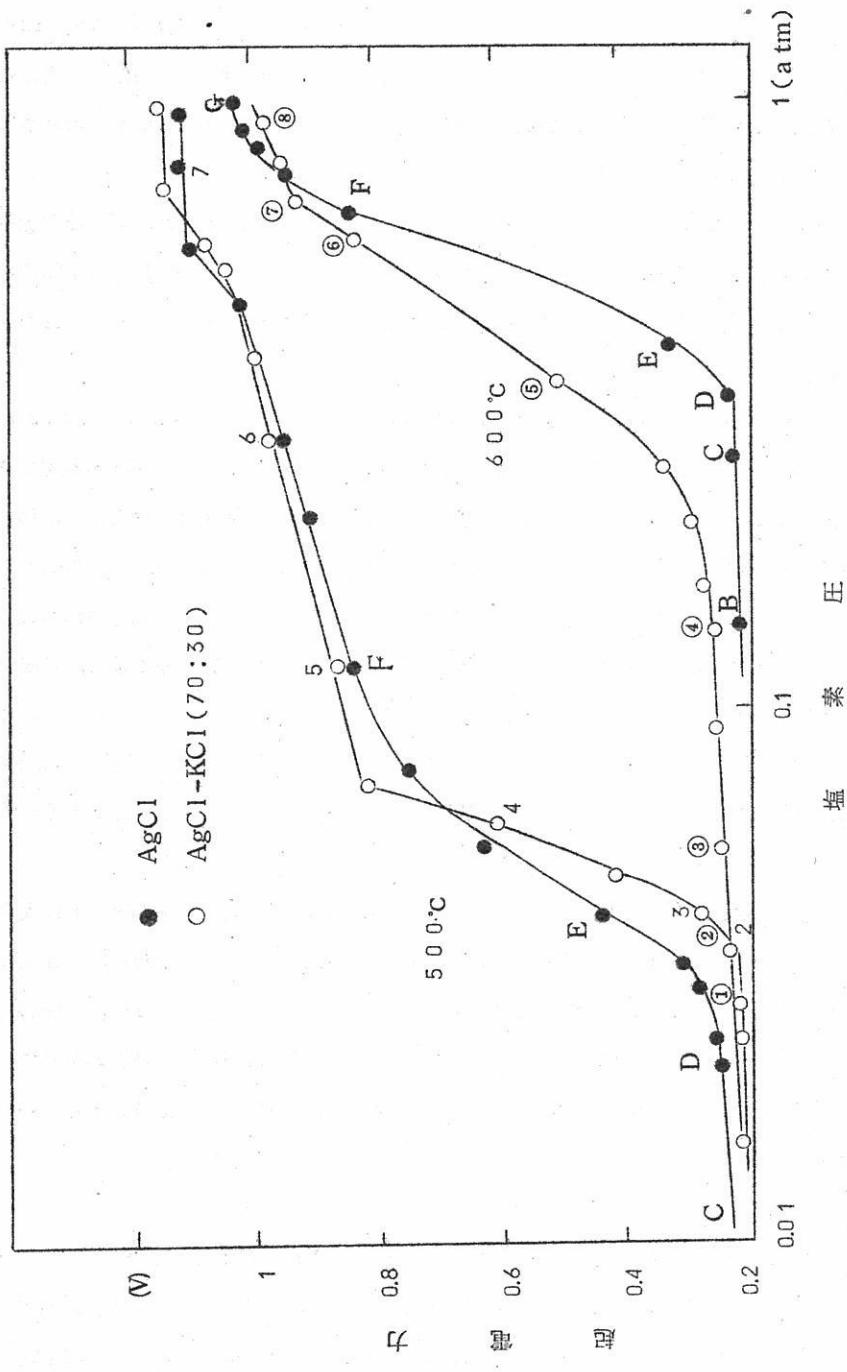
塩素圧と吸収スペクトル、電位の三つの関係を考察するために、この場合の電位-塩素圧曲線を第 5 図に示す。まず  $\text{AgCl}$  の  $600 \text{ °C}$  の吸収スペクトルを例にとって電位、塩素圧の関係を述べる。吸収スペクトルについて形状、吸収端の位置等で電位図上の A～G 点を分類してみると、次の 4 つのグループ (1) A, (2) B, C, (3) D, E, (4) F, G に分かれる。(1) のグループは電位的に非常に低い値の部分で山は一つ、 $600 \text{ m}\mu$  より短波長側に位置している。(2) のグループは低圧部に属し山の巾は広く 2 つの山が認められる。



第3図 塩素圧による吸収スペクトルの変化(その1)



第4図 塩素圧による吸収スペクトルの変化(その2)



第5図 塩素圧による起電力の変化

吸収端は一番長波長側に位置している。③のグループは電位の立ち上りの部分で、圧の上昇と共に山が2つ(D)から一つ(E)に変り、吸収端が長波長から短波長に移り $630\text{m}\mu$ 附近の吸収は消滅している。第4のグループは電位が立ち上った部分で $6.00\text{m}\mu$ の吸収は殆んど消滅し、(F)では山が2つ認められるが(G)では山は一つとなり、しかも山の高さは圧力の上昇と共に減少している。

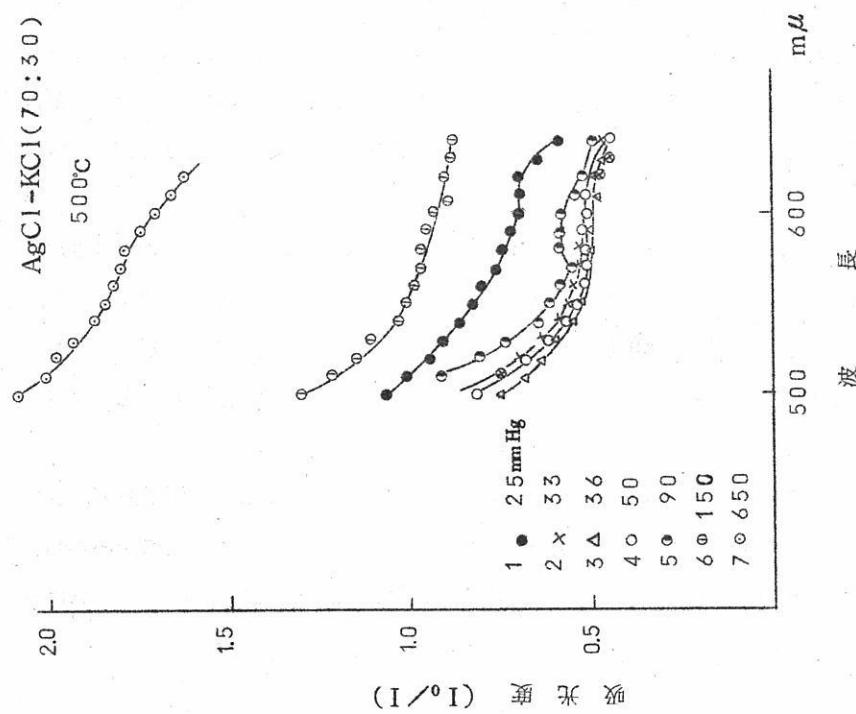
塩素圧に対する吸収の変化を③と④のグループについて考察すると、塩素圧の上昇と共に吸収端は短波長に移動し山の高さが減少している。低压部に属するB, Cも同様の塩素圧に対する変化を示しているが、この測定範囲では大差が認められていない。Aのみは傾向を異にしている。

500°Cの結果をみるとD点(20mmHg)以下の低压部の吸収スペクトルは600°Cにくらべて $570\sim600\text{m}\mu$ の長波長における吸収の変化が著しく、構造の変化が複雑であることを示しているが、A, B, Cの順に塩素圧の上昇につれて吸収端は短波長側に移動している。D点はA, B, Cと異り、吸収スペクトルは吸収が大きく明瞭な2つの山が認められ、Aとも異なる山が $590\text{m}\mu$ に認められる。したがってこの部分は電位図における低压部から上昇部に属すると考えられる。Eは電位の立ち上った直線部分に属し、吸収端はFと殆んど一致し $570\text{m}\mu$ の吸収は殆んど消滅している。Fは高压部に属しEとの相異は $540\text{m}\mu$ 以下の吸収が増大していることである。Gは高压部の電位の屈曲点に属するが、この吸収では再び $570\text{m}\mu$ 以上に吸収があらわれ、600°Cの結果とは異り $540\text{m}\mu$ にもっとも高い吸収が認められる。

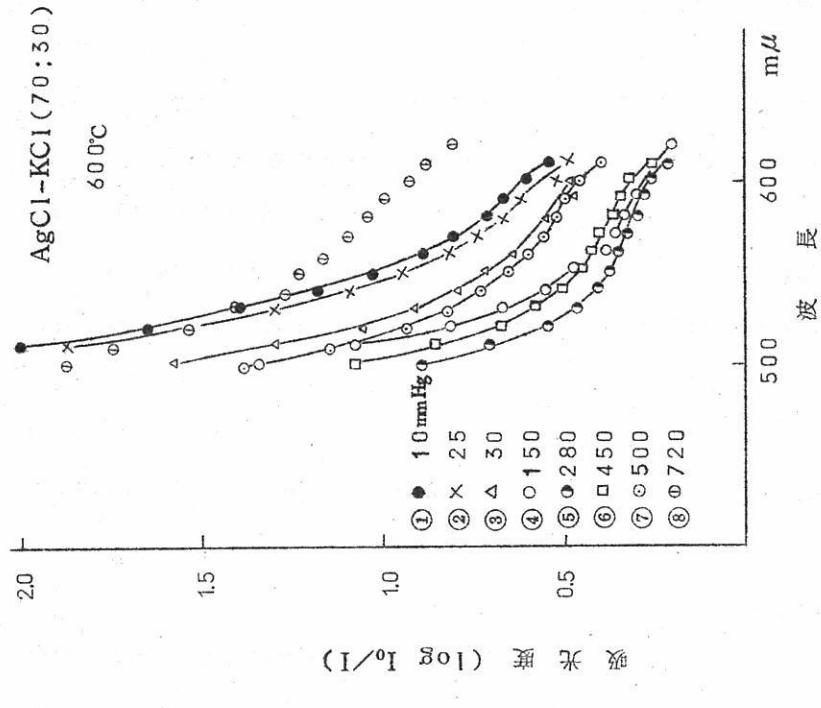
以上の結果を総括すると500°Cにおいては $560\text{m}\mu$ (2.20eV)以上と以下とに大別され、600°Cでは $580\text{m}\mu$ (2.15eV)以上と以下とに大別される。すなわち、塩素圧によって吸収スペクトルの変化が異なる領域がある。600°Cの吸収が示すように、一般的に長波長側の吸収は塩素圧の上昇と共に減少する傾向があるが、500°Cの結果でわかるように一度消滅して新たに別の吸収が長波長側にあらわれ、これが塩素圧の上昇とともに再び減少する場合もある。

### 3.3 AgCl-KCl(70:30)の吸収スペクトルにおよぼす塩素圧の影響

AgCl-KCl(70:30)の500°C, 600°Cの吸収スペクトルを図6, 7に示す。AgClの場合と同様塩素圧によって異っており、AgCl単味の場合の傾向と同じく500°Cの方が600°Cにくらべて大きな吸収があり、500°Cの場合は長波長の方にまでのびている。塩素



第6図 塩素圧による吸収スペクトルの変化(その3)



第7図 塩素圧による吸収スペクトルの変化(その4)

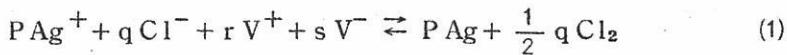
圧による変化は  $\text{AgCl}$  の場合とは多少異っているが、同一傾向を示し低塩素圧の状態から塩素圧の上昇に伴って吸収量は減少し、 $500^\circ\text{C}$  では  $36 \text{ mmHg}$ ,  $600^\circ\text{C}$  のものでは  $280 \text{ mmHg}$  附近のところで逆転が顕著にあらわれる。それ以後は塩素圧が増加すると吸収量も増加し、 $600^\circ\text{C}$  では最初の状態より多少吸収の多い位置におちついているが、 $500^\circ\text{C}$  では低圧の吸収値より非常に大きくなり、 $25 \sim 36 \text{ mmHg}$  で認められる  $600 \text{ m}\mu$  附近の山が減少し、 $590 \text{ m}\mu$  附近的山が増大している傾向がうかがえる。すなわち、 $\text{AgCl}$  単味の場合と同様  $500^\circ\text{C}$  の方が吸収スペクトルの形が複雑であり、また塩素圧による変化も大きい。したがって  $\text{AgCl}$  の場合と同様  $500^\circ\text{C}$  の方が固体状態により近い、複雑な構造をとっていることがこの場合についても考えられる。なお吸収スペクトルの逆転の生じる塩素圧は、5図の電位-塩素圧曲線で電位のたち上る位置に一致している。

### 3.4 $\text{AgCl}$ の吸収スペクトルと電位の関係の考察

$\text{AgCl}$  の固体および溶融塩について可視の領域から紫外の領域にわたって吸収のバンドが存在することは、Urbach<sup>(5)</sup>, 土橋<sup>(6)</sup>, および Sundheim らによって見い出されており、固体においては常温で  $250 \text{ m}\mu$  附近に吸収があることが報告されているが、液体については Sandheim らは構造を認めていない。われわれはすでに述べたように可視の領域において吸収に構造が存在することを見い出した。これは Sundheim らの測定方法よりは精度が良いと考える。また、塩素圧による吸収の変化についてはまだ見い出されていない。

これについて考察を加える。イオン液体を考える場合陰イオンと陽イオンの大きさが異り、分極能がことなるものが固体より大きな運動量を持って振動しているのであるから、当然 + あるいは - の空格子が生じ透電恒数を最小にするということが考えられる。これらの空格子に伴って励起子準位があらわれ、少なくとも正空孔子、負空格子による 2 種類の系列が生じると考えられる。

このように考えると吸収スペクトルが塩素圧の変化、すなわち、 $\text{Cl}^-$  の活量の変化によって変ることが予想される。塩素圧を変えた実験において銀電極を投入しているから  $\text{Ag}^+$  の活量は一定に保たれており、正空格子の変化は  $\text{Ag}$  極のない場合にくらべれば少ないと考えられる。そこで空格子を考えた場合の平衡を考える。



ここで、 $\text{V}^+$ ,  $\text{V}^-$ は正および負の空格子で一応一種類を考えている。p, q, r, sの間には  
 $p+r=q+s$ の関係が電気的中性から要求され

$$q = (p+r-s) \quad (2)$$

となり、 $q=1$ のときは( $1+s=p+r$ )

この場合のAg-Cl<sub>2</sub>間の電位は一般的には

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\alpha_{\text{Cl}^-}^q \alpha_{\text{V}^+}^r \alpha_{\text{V}^-}^s} + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{Cl}_2}^{\frac{q}{2}} \quad (3)$$

となり電位の塩素圧による変化は $q=1$ 、すなわち(2)より $1+s=p+r$ がなりたつときのみ塩素圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例することになる。また $q$ が一定であり $\alpha_{\text{V}^+}^r$ ,  $\alpha_{\text{V}^-}^s$ が一定である範囲のみ電位-塩素圧の対数を示す図は直線関係が得られることになる。(3)式と5図を対応して考えると低圧部は500°C, 600°Cいずれも $\frac{1}{2}$ の勾配より小さく500°Cの高圧部は $\frac{1}{2}$ より大きいことは $q < 1$ であり、高圧部では $q > 1$ となることを示している。すなわち、(3)式より低塩素圧では負の空格子の方が多い( $s > p+r-1$ )、高圧部では過剰のAgと正の空格子の方が多い( $p+r-1 > 1$ )ことを示している。500°C, 600°Cともに低圧から高圧にうつる段階では負の空格子が減少し、正の空格子が増大して(3)式の $\alpha_{\text{Cl}^-}^q$ ,  $\alpha_{\text{V}^+}^r$ ,  $\alpha_{\text{V}^-}^s$ も大きく変化し高圧部に移っている。

低圧部、高圧部においても $q$ が一定でないことは前述の吸収スペクトルの変化からうかがえる。

以上のようにイオン液体構造の中に正の空格子と負の空格子を考えると、AgClの電位の塩素圧による変化、および吸収スペクトルの変化を定性的に説明することが出来る。

#### 4. 総 括

- (1)  $\text{AgCl}$  の平衡塩素圧において  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$  いずれにも吸収スペクトルの吸収端(可視部)に山が存在することを見い出した。また、この間の吸収端の変化は  $0.3 \text{ m}\mu/\text{°C}$  であった。
- (2) 塩素の圧力を変化させ  $\text{Ag}$  を投入した状態(銀イオンの活量を銀と平衡活量に保持した)における吸収スペクトルを  $500\sim600 \text{ m}\mu$  の範囲について、 $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$  で測定した。
- (3)  $500^{\circ}\text{C}$  の吸収スペクトルの方が、 $600^{\circ}\text{C}$  のものにくらべて複雑であった。
- (4) イオン液体に正負の空格子を考え、これにもとづく励起子レベルを二種考えることによって、定性的にスペクトルの変化が説明され、またさきに求めた電位の変化も説明される。

終りに本研究の石英セルなどの石英装置の作成に多大の協力をいたいた名古屋工業試験場、清水博技官に深謝の意を表します。

(昭和 41 年 10 月 17 日受理)

#### 参 考 文 献

- (1) T.Retschinsky Amn.phys. 27 100 (1908)
- (2) B.R.Sundheim, J. Greenberg  
(a) Rev. Sci. Instr. 27 703 (1956)  
(b) J.Chem.phys. 28 439 (1957)
- (3) 向坊、小林、電化 32 101 (1964)
- (4) 井関、桐原、溶融塩 9 No. 4 (1966)
- (5) F.Urbach, phys.Rev. 92 1324 (1953)

(6) 土橋, phys. Rev. 105 882(1957)

(7) 例えば

G.P.Smith "molten Salt Chemistry" P.507(1964)

D.M.Gruen "Fused salt" p.301(1964)

# 金属と溶融塩の相互反応 電気伝導度

阪大工 龜頭直樹  
浜三宅正宣  
佐野忠雄

## I 緒 言

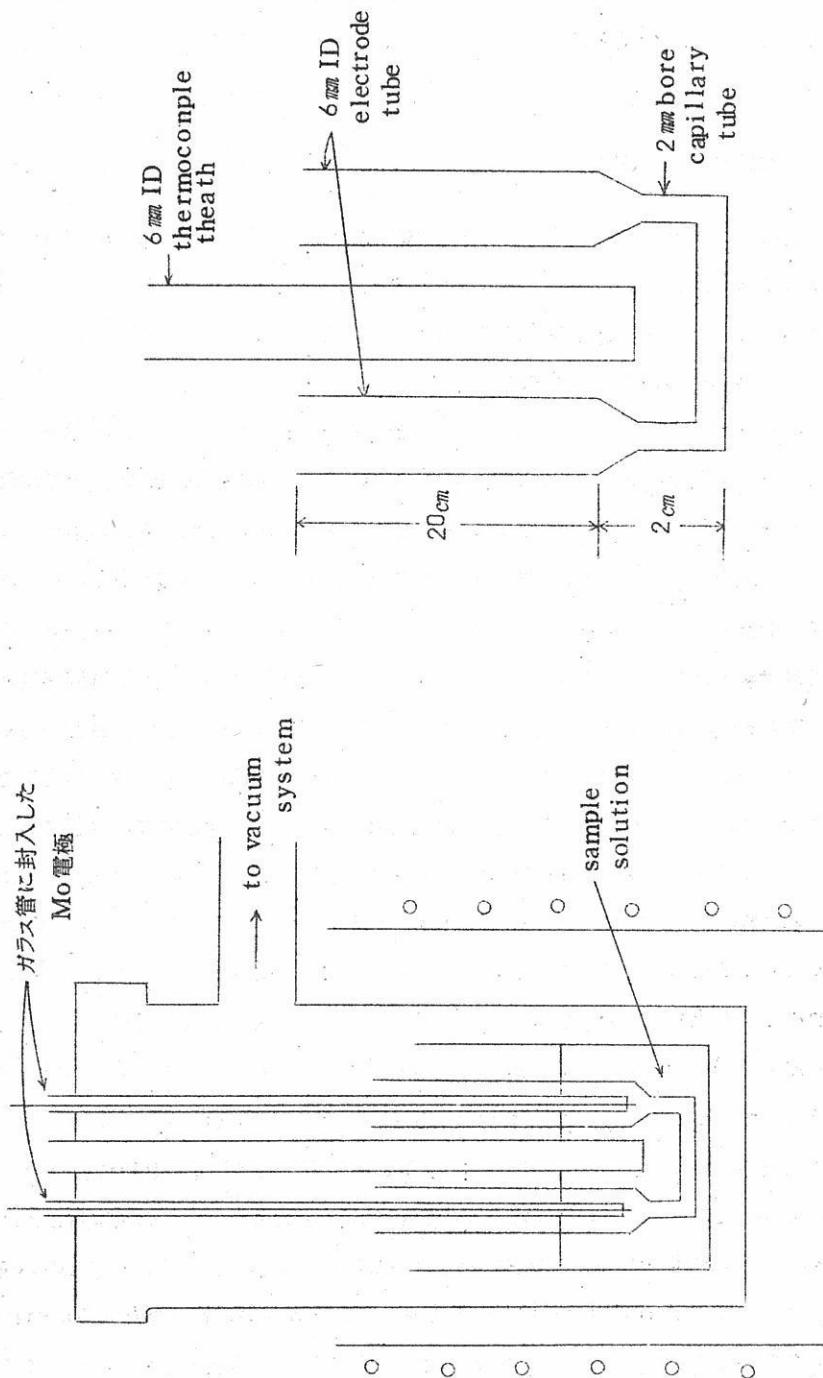
金属と溶融塩との相互反応の研究は、現象そのものはかなり古くから知られていたけれども系統的に始められたのはここ数年来のことである。特に Bredig や Cubicciotti<sup>1)</sup> 等のまとめた所によると金属とその金属の溶融塩との相互反応の研究は実験データがほぼ出揃って来たにもかかわらず、未だ理論的には個々の系についての、しかも夫々の実験結果を検討しているにすぎず一般的な定説を求めるのは未だ困難な状態である。

金属と別の金属の溶融塩との問題になると反応で出た金属がその金属の溶融塩中に溶けるという反応過程の複雑なために、多くの問題が残されている。我々はこの方面の研究をするために溶融塩として低融点で実験容易な  $\text{BiCl}_3$  をとり各種の金属との反応を調べておき先に  $\text{Cu}-\text{BiCl}_3$  系についての溶解実験を行なった。<sup>2)</sup> 今回、この  $\text{Cu}-\text{BiCl}_3$  系および  $\text{Ag}-\text{BiCl}_3$  系の電気伝導度の測定結果を報告する。

## II 実験方法

電気伝導度の測定には前回<sup>3)</sup>と同様、内径 1 mm、長さ 5 cm の capillary をもったガラス管を電気伝導度測定用 cell として、ガラス管に封入した Mo-電極を用いて行なった。その方法は交流ブリッヂ法で 1000 サイクルの微小電流を流し 無音点を以って平衡点を見い出し cell の抵抗を測定した。cell constant の決定は 3 回の再結晶を行なった 0.1 M/l の KCl 溶液を用い、150~285 cm<sup>-1</sup> のものを用いた(第 1 図)。用いた  $\text{BiCl}_3$  は市販特級のものを融点直下で真空乾燥して行ない、Cu と Ag は夫々 99.99% のものである。

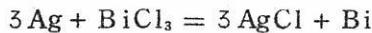
第1図 測定装置



混合物系について各々  $250^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$  の各温度で測定を行ない、測定後の試料については分析を行なって成分濃度を決定した。

### III 実験結果および考察

金属と別の金属の溶融塩系については従来  $\text{Ag}-\text{BiCl}_3$  系の状態図が Sokolovoy<sup>4)</sup> によって見い出されている。これによると Ag が原子パーセントにして 10 %, モルパーセントにして 30 % を越えるまでは金属 Bi の出現は見られない。即ち、

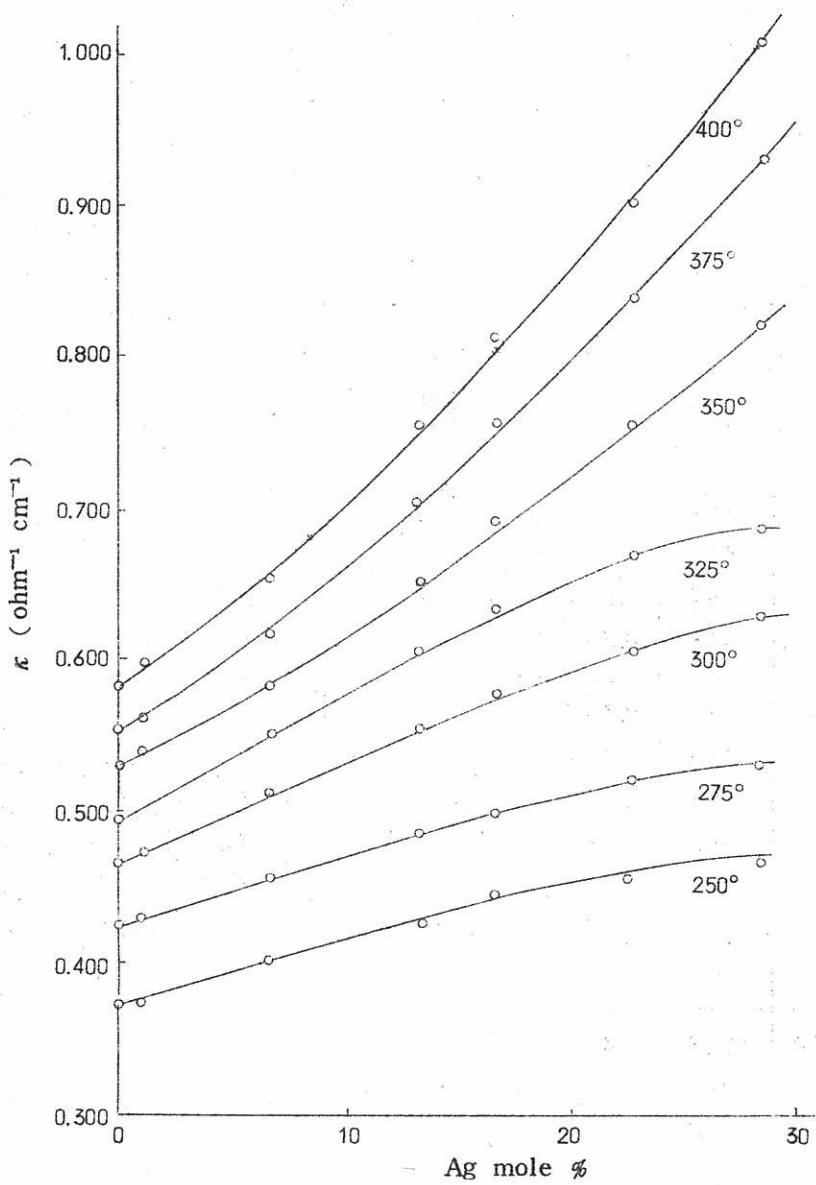


が起り Bi の作られる反応が始まるのはこれ以後の Ag 含有量の所からであり Ag 量がそれ以下の所では Ag は溶融  $\text{BiCl}_3$  に溶けている。我々はこの 0 ~ 30 mole % の領域について  $250^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$  の温度範囲でこの溶液の電気伝導度を測定した。その結果が第 1 表である。この表中で  $\Delta$  とあるのは各成分の所でのこの溶液の電気伝導度の  $25^{\circ}\text{C}$  每の増加量を示す。即ち、 $\kappa$  の  $25^{\circ}\text{C}$  每の温度係数を示す。これを電気伝導度  $\kappa$  と Ag 濃度との関係として図で示すと第 2 図の通りである。これより何れの温度においても電気伝導度  $\kappa$  は Ag 量の増加と共にほぼ直線的に増えていっていることが見られる。しかも 温度の高くなる程その増加の割合は急になっている。従って低温ではやや上に凸の curve が高温では逆に上に凹の curve になっている。この電気伝導度  $\kappa$  を温度に対して plot してみると第 3 図のようになる。pure  $\text{BiCl}_3$  はよく知られているように<sup>5)</sup> 曲った curve になるが、これに Ag を加えていくと curve は段々と直線状になっていき、しかもその勾配が大きくなつて直線は立つてくる。これは第 1 表中の  $\Delta$  が Ag 量の増加と共に各成分の所で一定値にしかも全般的に大きい値になつていていることからも想像出来る通りである。この  $\kappa$  - 温度曲線で Ag 量の増大と共に直線が上方へズレていっていること、即ち伝導度のよくなる方へズれていることは  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$  系のとは全く逆の挙動を示している。

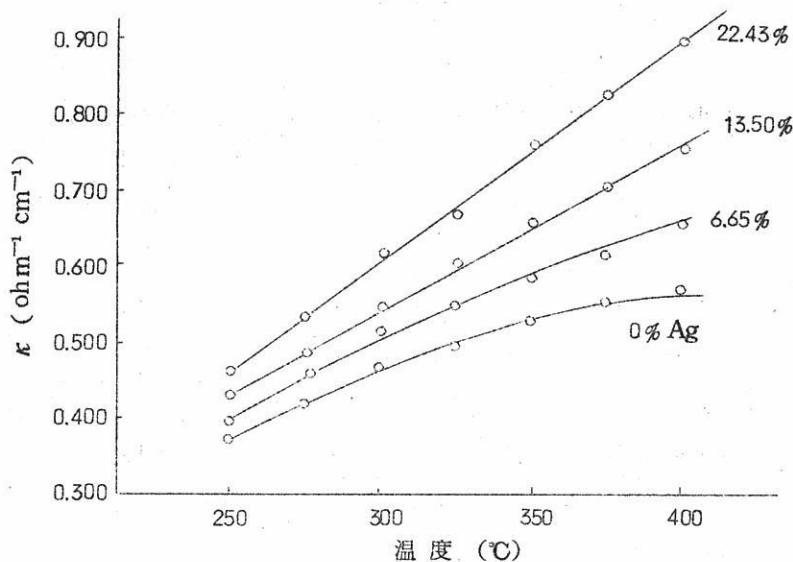
次に電気伝導度  $\kappa$  の対数  $\log_{10} \kappa$  を  $1/T$  に対して ( $T$ : 絶対温度) plot してみると第 4 図のようになる。この  $\text{Ag}-\text{BiCl}_3$  系の溶液では実験範囲の全ての領域に対しイオン性液体あるいは半導体液体に特有の電気伝導度が正の温度係数を示している。この  $\log_{10} \kappa - 1/T$  のグラフは pure  $\text{BiCl}_3$  では少し曲っているが、Ag 量を増加するにつれて何れもよく直線にのつており、その勾配からこの溶液の伝導の活性化エネルギーが得られる。これが第 2 表である。この活性化エネルギーを Ag 濃度に対して plot すると (第 5

第1表 Ag 添加量と  $\kappa$ 

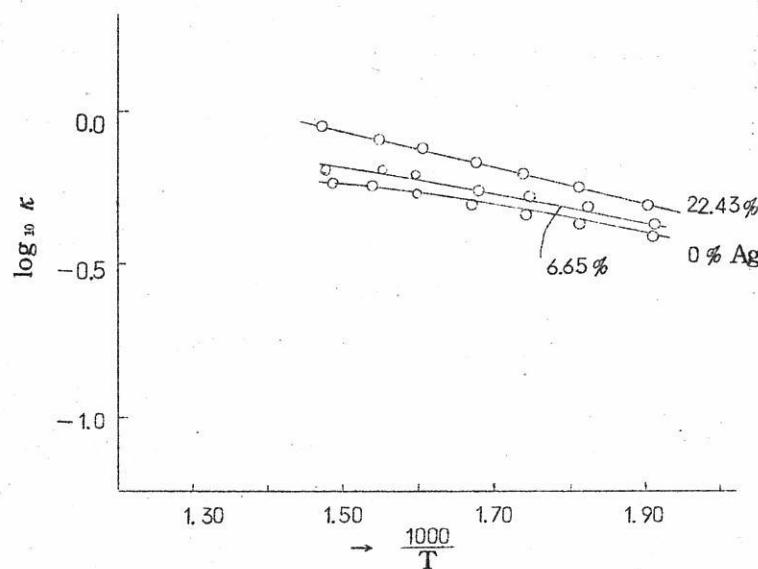
mole % Ag	t°C	$\kappa$	$\Delta$	mole % Ag	t°C	$\kappa$	$\Delta$
0	250	0.371	0.052	16.48	253	0.450	0.062
	275	0.423	0.044		279	0.512	0.068
	300	0.467	0.029		304	0.580	0.056
	325	0.496	0.034		327	0.636	0.069
	350	0.530	0.023		355	0.705	0.055
	375	0.553	0.010		374	0.760	0.055
	400	0.563			391	0.815	
1.22	250	0.381	0.053	22.43	252	0.460	0.073
	273	0.434	0.039		273	0.533	0.086
	298	0.473	0.026		299	0.619	0.051
	317	0.499	0.041		328	0.670	0.085
	343	0.540	0.026		353	0.755	0.072
	367	0.574	0.024		375	0.827	0.072
	396	0.598			398	0.899	
6.65	250	0.399	0.060	28.36	252	0.472	0.058
	278	0.459	0.054		280	0.530	0.091
	307	0.513	0.036		306	0.621	0.059
	332	0.549	0.036		325	0.680	0.141
	356	0.585	0.030		353	0.821	0.109
	376	0.615	0.039		373	0.930	0.069
	393	0.654			390	1.009	
13.50	253	0.424	0.061				
	278	0.485	0.060				
	298	0.545	0.060				
	327	0.605	0.050				
	349	0.655	0.050				
	372	0.705	0.048				
	397	0.753					



第2図 Ag 添加量と  $\kappa$



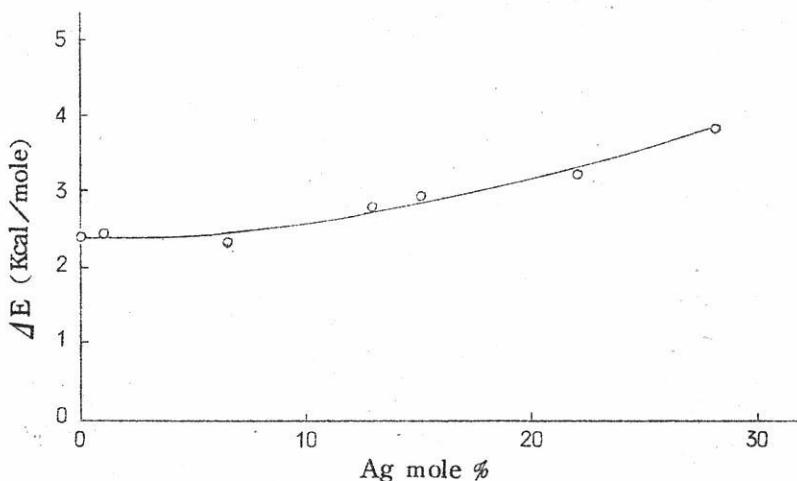
第3図  $\kappa$  と 温 度



第4図  $\log \kappa$  と  $1000/T$

第2表 活性化エネルギーと濃度

Ag		Cu	
mole %	$\Delta E$ (Kcal/mole)	mole %	$\Delta E$ (Kcal/mole)
0	2.41	0	2.41
1.22	2.40	0.23	2.51
6.65	2.25	5.52	3.11
13.50	2.81	6.24	2.74
16.84	2.99	8.55	2.33
22.43	3.04	14.78	2.04
28.36	3.72	19.13	2.12



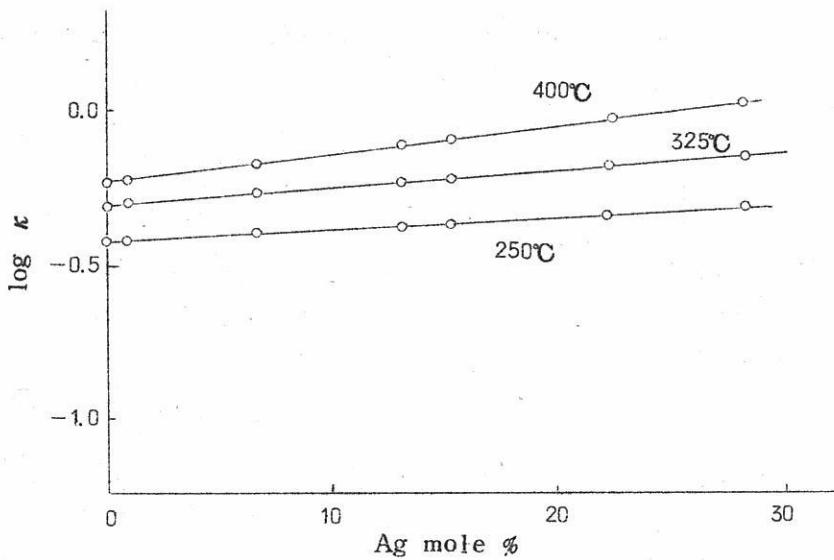
第5図 活性化エネルギーと濃度

図) その割合はごくわずかであるが Ag 量と共にやや増加していく傾向が見られる。

電気伝導度  $\kappa$  の対数  $\log_{10} \kappa$  を濃度に対して plot してみると第6図のように各温度において一つの直線にのる。即ち

$$\kappa \propto \exp(\text{Agの濃度})$$

という関係があることがわかる。これは Bi-BiCl<sub>3</sub> 系とは違い、低い温度においてもこ



第 6 図  $\log \kappa$  と 濃 度

の関係が成り立っていることがわかる。しかも温度が上がるにつれて勾配が大きくなっていることが見られる。即ち、今  $\text{Ag}$  の mole % 濃度を  $x$  とおいて

$$\kappa = A \exp (b x)$$

としてこの比例定数  $b$  を求めてみると第3表の通りである。これを温度に対して plot

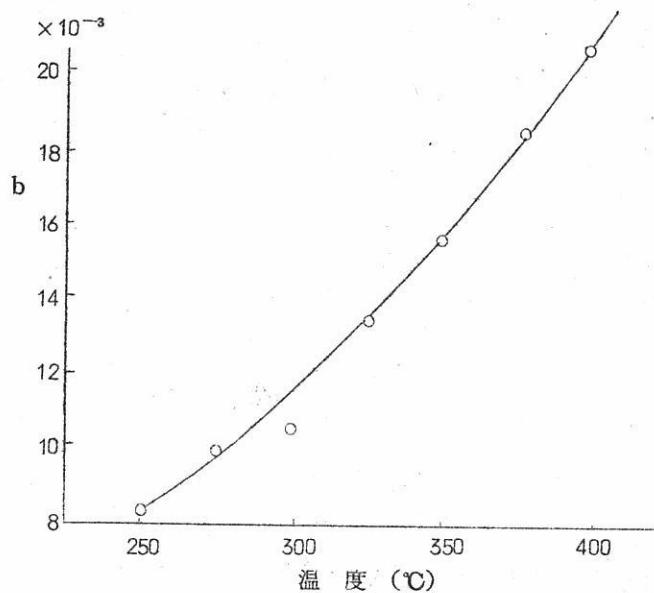
第 3 表  $\kappa$  の 濃 度 依 存 性 の 係 数

$$\kappa = A \exp (b x)$$

( $x$  は  $\text{Ag}$  の 濃 度)

$t^{\circ}\text{C}$	$A$	$b \times 10^3$
250	0.371	8.50
275	0.423	10.31
300	0.467	10.05
325	0.496	13.40
350	0.530	15.43
375	0.553	18.34
400	0.563	20.58

してみると第7図の如くなり温度の上がるにつれてbは増加していくことがよくわかる。



第7図 濃度依存係数の温度変化

電気伝導度の濃度依存性が指数関数的であることを考えてみるには比伝導度よりもむしろ分子伝導度を考えてみると都合良い<sup>6)</sup>。今、分子伝導度をAとすると、

$$A = \kappa V$$

という関係がある。ここにVはmolar volumeである。このVを求めるには

$$V = \frac{1}{\rho} (M_m X_m + M_s X_s)$$

より計算するとよい。ここに  $M_m$ ,  $M_s$  は夫々金属および塩の分子量,  $X_m$ ,  $X_s$  は夫々金属および塩のモル分率である。また  $\rho$  はこの溶液の密度とする。この系の密度についての正確な実験値はないので、今仮りに上の濃度領域におけるこの溶液の密度を純粋塩のそれと等しいとして考えていくことにする。もちろん金属量の大なるにつれて密度は増大するであろうが、今考えている濃度領域は原子パーセントにして高々 10% にすぎないから salt-rich 領域においてはこの仮定はかなり妥当であろうと思われる。こうして A を算出し、これから純粋  $\text{BiCl}_3$  溶融塩の分子伝導度（これを  $A_{\text{salt}}$  とする）を引いた残り

を  $\Lambda_{\text{ex}}$  とすると、即ち

$$\Lambda_{\text{ex}} = \Lambda - \Lambda_{\text{salt}} \quad (1)$$

この  $\Lambda_{\text{ex}}$  はイオンによる伝導以外の伝導機構がもし含まれておれば、その目安になり得る。

本実験の範囲では何れの領域においても伝導度の温度係数は正であり、金属的な電子伝導は存在しないけれどもこの溶液の伝導度の増大性をみると水溶液中でのあるいは、ある種の溶融塩中でも起るとされている cation 間の電子のやりとり、即ち electron exchange による機構も伝導度の濃度依存性が指數関数的であることから推定される。

この濃度依存性ということから cation 間の距離というものを parameter に考えると都合が良い。それを R とすると、

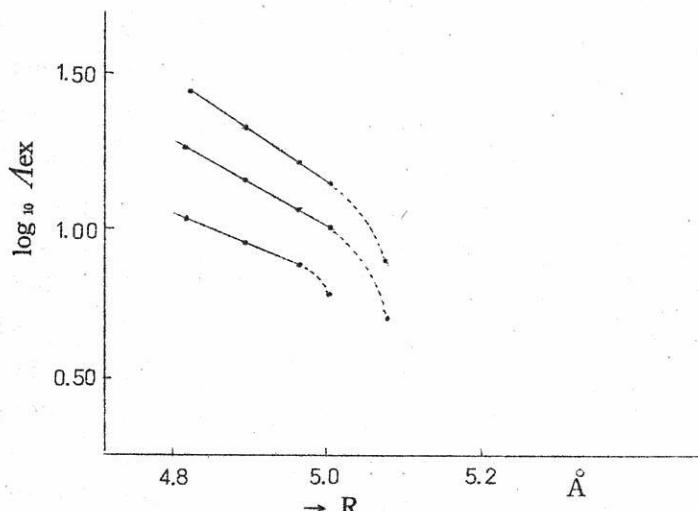
$$R = (V/N)^{1/3}$$

N : Avogadro number

である。これより

$$\kappa \propto \exp(-aR)$$

となるはずである。従って  $\log_{10} \Lambda_{\text{ex}} - R$  のグラフを画くと直線にのるはずである。これが第 8 図である。この図をみると R が 5.0 Å 以下の所（即ち 13.50% Ag 以上の濃度



第 8 図  $\log_{10} \Lambda_{\text{ex}}$  と R

領域) でしかも温度が 350°C 以上の範囲で極めてよい直線性が得られている。従ってこれらの領域では electron exchange model の妥当性が考えられる。R がそれよりも大きい所、即ち 13.50 % Ag 以下の金属量の少ない領域) では直線性からのズレが大きい。これはこういう極めて稀薄な溶液部分では ion ic な伝導の方が優勢なのでこの(1)式はもはや使えないためである。このことは温度の低い領域についても同様に云える。即ちこの温度の低い所では  $\text{BiCl}_3$  は  $\text{Bi}_4\text{Cl}_4$  等のような polymer が多く存在しているた

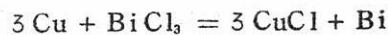
第 4 表 Cu 添加量と  $\kappa$

mole % Cu	t°C	$\kappa$	$A$	mole % Cu	t°C	$\kappa$	$A$
0.23	256	0.372	0.053	8.55	251	0.403	0.012
	281	0.425	0.043		282	0.495	0.038
	303	0.468	0.029		306	0.533	0.052
	325	0.497	0.036		330	0.585	0.040
	350	0.533	0.022		350	0.625	0.058
	375	0.555	0.011		376	0.683	0.030
	400	0.566			403	0.713	
5.52	253	0.381	0.085	14.78	254	0.443	0.093
	277	0.466	0.039		279	0.536	0.047
	301	0.505	0.045		300	0.583	0.057
	326	0.550	0.043		326	0.640	0.023
	345	0.593	0.050		353	0.673	0.047
	370	0.643	0.040		375	0.720	0.030
	397	0.673			401	0.750	
6.24	247	0.383	0.090	19.13	253	0.460	0.073
	275	0.473	0.042		280	0.543	0.056
	295	0.515	0.045		296	0.599	0.074
	325	0.561	0.044		328	0.673	0.017
	350	0.605	0.052		350	0.690	0.033
	375	0.657	0.026		375	0.723	0.043
	392	0.683			400	0.766	

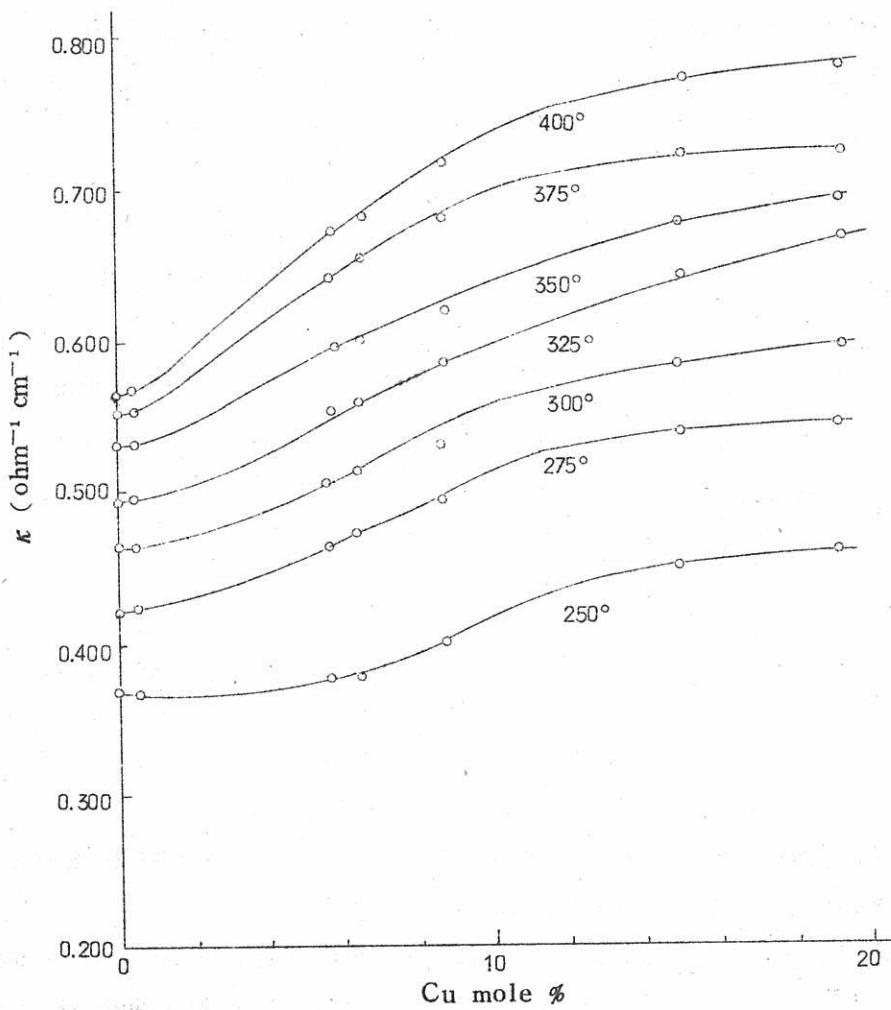
めこれによる伝導の方が強いためである。

Cuについての電気伝導度の様子は Agの場合とは多少違うようである。

我々は先に Cuの溶融  $\text{BiCl}_3$ への溶解実験において

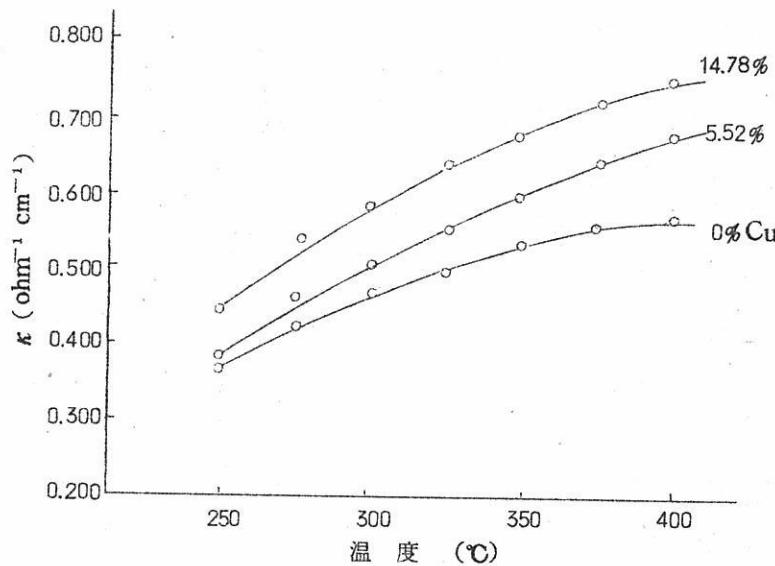


の反応式から期待されるように Cuが反応すると金属 Biがすぐに出でてくるはずであるに



第9図 Cu 添加量と  $\kappa$

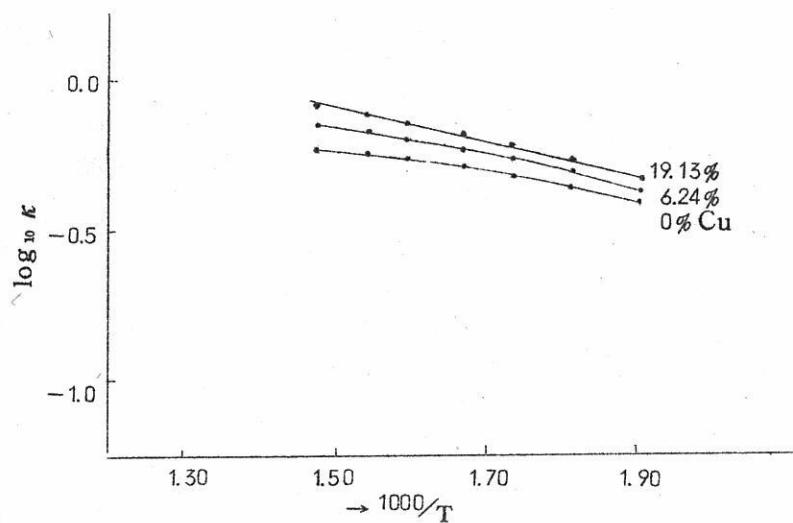
もかかわらず、この反応で出るはずの Bi は  $\text{BiCl}_3$  によく溶けるため、溶液中には Cu のイオンの他に Bi の還元状態にあるイオン即ち subhalide を生成するようなものがある。金属 Bi はすぐには出て来ずにかなりの領域にわたって Cu を溶かしていることを見た<sup>7)</sup>。これらの領域についても Ag の場合と同様に電気伝導度の実験を行なった。その結果を第 4 表に示す。これを電気伝導度  $\kappa$  と Cu 濃度との関係として図で示すと第 9 図の通りである。これより何れの温度においても電気伝導度  $\kappa$  は Cu 量の増加と共にめらかに増加していっていることが見られる。しかも温度が高くなても増加の割合は余り変化しないため curve の形は低温側も高温側もほぼ同じになっている。この電気伝導度  $\kappa$  を温度に対して plot してみると第 10 図のようになる。pure  $\text{BiCl}_3$  の curve に比し



第 10 図  $\kappa$  と 温 度

て Cu 量が増えるにつれてかなり直線的に立ち上って来ているようではあるが、絶対値が大きくなること以外に curve の形としては大差はない。

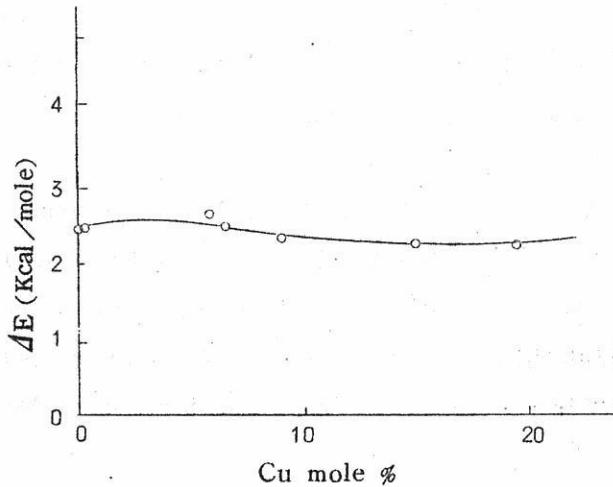
次に電気伝導度  $\kappa$  の対数  $\log_{10} \kappa$  を  $1/T$  に対して ( $T$ : 絶対温度) plot してみると第 11 図のようになる。この Cu-BiCl<sub>3</sub> 系の溶液でも実験範囲の全ての領域に対しイオン性液体あるいは半導体液体に特有の電気伝導度が正の温度係数を示している。この  $\log_{10} \kappa - 1/T$  のグラフは Cu 量を増やすにつれて何れもよく直線にのっており、その勾



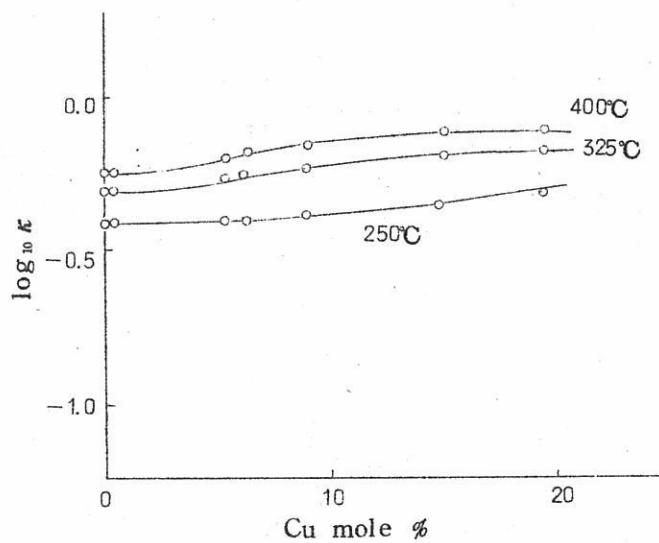
第 11 図  $\log_{10} \kappa$  と  $1000/T$

配よりこの溶液の電気伝導の活性化エネルギーが得られる。この活性化エネルギーを Cu 濃度に対して plot すると (第 12 図) Cu量と共にやや減少していく curve が得られるが、値はほとんど一定である。

また電気伝導度  $\kappa$  の対数  $\log_{10} \kappa$  を濃度に対して plot してみると第 13 図のようになり余りよい直線性は得られない。従って  $\log_{10} \kappa$  と  $1000/T$  の関係を求めてみても 400°C 当り



第 12 図 活性化エネルギーと濃度



第13図  $\log \kappa$  と濃度

でしかもRの小さい領域に対してのみ直線性が得られ、この範囲の溶液に対してのみ electron exchange model がわずかに考えられるにすぎず、Agの場合程顕著でないことを示している。  
(昭和41年10月8日受理)

#### IV 文 献

- 1) M.A. Breclig: Molten Salt Chemistry 1964 p.367.
- 2) 亀頭他 : 溶融塩 vol 8 (1965) 315
- 3) 亀頭他 : 溶融塩 vol 9 (1966) 71
- 4) M. A. Sokolovoy: quoted from Electrochemistry of Molten Salts, Moscow, 1960 (in Russian) p.231
- 5) A. H. W. Aten: Z. Physik. Chem. 66 (1909) 641
- 6) L. F. Grantham: J. Chem. Phys., 43 (1965) 1415
- 7) N. Kamegashira et al: Trans. Japan Inst. Metals. 7 (1966) 67

Pt |  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  溶融ガラス | Pt 系の  
交流インピーダンス

岡山大工 高橋克明  
平井竹次  
三浦嘉也

### 1. 緒 言

一般に可逆電池を組立てその交流インピーダンスを測定する試みは、目的とする電解質の交流導電率を算出する実験的手法であると共に、界面インピーダンスの挙動に着目すれば交流分極法として電極過程における電荷移行反応、反応イオン種の拡散過程などの動的な解析方法として広く活用されている。

従来より電解質としてのガラスの交流導電率は主として転移点以下室温に至る比較的低温域で種々測定されてきており、絶縁体としてのガラスの誘電率の測定と共にガラスの構造論に関連して広く検討されている。しかし測定されるインピーダンスの値が一般にメガオーム以上の高抵抗値であるために、測定器の制約から界面インピーダンスに関する情報は極めて精度の低いものになってしまふ場合が多い。

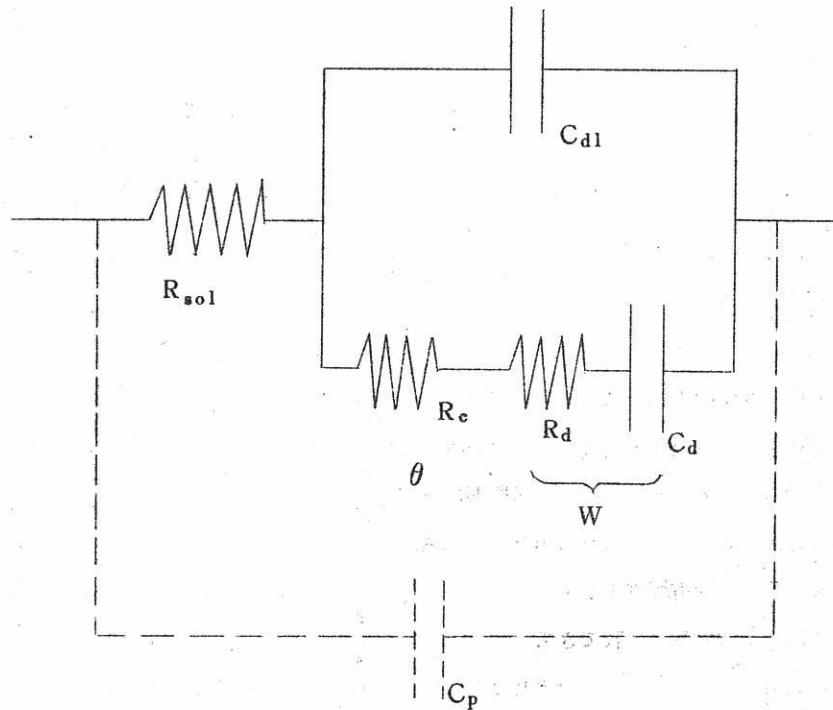
ここではガラスのイオン構造論への1つの手掛りとして2成分の単純系で、しかもガラス化範囲も比較的大きい $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 溶融ガラスを試料電解質とし、白金電極を使った場合のインピーダンスを測定し、その結果を基にして界面インピーダンスからみた $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 溶融ガラスの問題点を提起し、若干の検討を加えてゆきたい。

### 2. 測定系の等価回路

測定結果は系の電気的応答の緩和時間を示すためにインピーダンス表示するものであるから、その表示は等価的な電気回路によってなされる。

いま簡単のために界面インピーダンスを一方の電極について代表させた場合の等価回路

は一般に第1図のよう示される。<sup>1)</sup>



第1図 電極の等価回路

図中の各要素について若干の説明を加えると、 $C_p$ で表示されるParker効果は電池系の配置および絶縁が配慮され、測定系のインピーダンスが低ければ無視できるものである。

$R_{sol}$ は液抵抗と呼ばれる導電率に対応する量である。並列回路網中の $C_{d1}$ は電気二重層の微分容量、 $R_c$ は電荷移行反応抵抗 $\theta$ に等しい。 $R_d$ と $C_d$ の直列回路で示されるWはWarburgインピーダンスあるいは拡散インピーダンスと呼ばれるもので、 $\theta$ と共にファラデーインピーダンスを形成している。

周知のように、このような等価回路を設定している背景には次のようなことが重要な前提になっている。すなわち

- 1) 電極反応関与イオン濃度は低く、他に多量の無関係電解質を含む系で、電場による泳

動応答は極めて速かでありその役割は全く無関係電解質が受持っている。一方電極反応関与イオンの移動は拡散のみによって行なわれる系である。

2) ファラデーインピーダンスとして  $\theta$  と W の直列接続はある制約された条件のみにて成立する。<sup>3),4)</sup>

以上の前提のもとに、 $\theta$ , W の内容は次の如く表現される。

$$R_e = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_0} \quad (1)$$

$$R_d = \sigma \cdot 1/\omega \quad (2)$$

$$C_d = 1/\sigma \cdot 1/\omega \quad (3)$$

但し  $\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2} n^2 F^2 A C_0 \sqrt{D_0}}$  (金属/金属イオン電極)  $(3')$

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2} n^2 F^2 A} \left( \frac{1}{C_0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) (\text{redox系電極}) \quad (3'')$$

ここで  $i_0$ : 交換電流密度

A : 電極表面積

C : 反応イオン種の活量

D : 反応イオン種の拡散係数

$\omega$  : 角周波数  $2\pi f$  ( $f$  は周波数)

n, F, R, T は通常の意味のもので, R, O の添字は還元体, 酸化体のそれを示す。

さて表題の Pt | Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 溶融ガラス | Pt 系について同様な前提条件を考えてみると、従来より Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの電気伝導は殆んど Na<sup>+</sup> によって行なわれる事が判明している。<sup>2),5)</sup> 一方、白金極で成立する平衡電極としては、数 mV 程度の交流駆動力からみた当然の帰結として Na/Na<sup>+</sup> 電極の成立は考えられずむしろ O<sup>2-</sup>/O<sub>2</sub> (Air) 電極、あるいは一般的に云って silicate anion/O<sub>2</sub> (Air) 電極（以下 O<sup>2-</sup>/O<sub>2</sub> (Air) で代表させて考察する）が成立しているものと考えるのが妥当と思われる。従ってここで用いる電池系では幸運にも無関係電解質として Na<sup>+</sup>、電極反応関与イオンとして O<sup>2-</sup> が考えられ、第 1 図の如き等価回路において、R<sub>sol</sub> は Na<sup>+</sup> の泳動的応答

に対応するものとしての純抵抗。WはO<sup>-</sup>あるいは(および)O<sub>2</sub>の拡散に関するインピーダンスとして(2), (3)式の一般式をそのまま用いることができる。しかし、ここで従来法と異なることは、C<sub>d1</sub>およびR<sub>sol</sub>の算出法である。従来法では若干の問題点はある<sup>1)</sup>にしても、注目する溶質を含まない溶媒のみのインピーダンスの測定値からC<sub>d1</sub>およびR<sub>sol</sub>が一定値として前以って求められたものが、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>溶融ガラスではこのような手法は用いることができず、測定結果は常に未知のC<sub>d1</sub>を含むことになり、特に界面インピーダンスの解析は一般に複雑になる。そこで前以って下記の如く種々の条件の場合について考察しておく必要がある。

いまインピーダンス測定器による等価直列抵抗の値をR<sub>E</sub>、容量性リアクタンスを1/ωC<sub>E</sub>とすると

1) C<sub>d1</sub>がファラデーインピーダンスに比較して無視できる場合

$$R_E = R_{sol} + R_c + R_d \quad (4)$$

$$\frac{1}{\omega} C_E = \frac{1}{\omega} C_d \quad (5)$$

の関係よりR<sub>E</sub>, 1/ωC<sub>E</sub>は1/ωを横軸としたプロットでは1/ωC<sub>E</sub>は原点を通り、しかもR<sub>E</sub>は1/ωC<sub>E</sub>と平行となる。

2) Wがθに比較して無視できる場合

$$R_E = \frac{R_c}{1 + (R_c \omega C_{d1})^2} + R_{sol} \quad (6)$$

$$\frac{1}{\omega} C_E = \frac{R_c^2 \omega C_{d1}}{1 + (R_c \omega C_{d1})^2} \quad (7)$$

において、(R<sub>c</sub>ωC<sub>d1</sub>)<sup>2</sup> << 1\* では

$$R_E = R_c + R_{sol} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\omega} C_E = R_c^2 \omega C_{d1} \quad (9)$$

となり、R<sub>E</sub>は一定値を、1/ωC<sub>E</sub>はωと共に増大することになる。一方(R<sub>c</sub>ωC<sub>d1</sub>)<sup>2</sup>

\* いまf=10<sup>4</sup> %, C<sub>d1</sub>を一般に10<sup>2</sup> μF, (R<sub>c</sub>ωC<sub>d1</sub>)<sup>2</sup>を0.01とするとR<sub>c</sub>は約1.6×10<sup>-2</sup> Ωとなる。

一方、f=10<sup>2</sup> %, C<sub>d1</sub>を10<sup>2</sup> μF, (R<sub>c</sub>ωC<sub>d1</sub>)<sup>2</sup>を100とするとR<sub>c</sub>は約1.6×10<sup>2</sup> Ωと試算される。

$\gg 1^*$  では

$$R_E = \frac{1}{R_c \omega^2 C_{d1}^2} + R_{sol} \quad (10)$$

$$\frac{1}{\omega C_E} = \frac{1}{\omega C_{d1}} \quad (11)$$

となり  $R_E$  は  $\frac{1}{\omega^2}$  に、また  $\frac{1}{\omega C_E}$  は  $\frac{1}{\omega}$  に比例することになる。この中間の  $(R_c \omega C_{d1})^2$  が 1 と比較しうる領域では  $R_E$ ,  $\frac{1}{\omega C_E}$  は共に  $\omega$  に関し 2 次曲線となり  $\omega$  が増加すると  $R_E$ ,  $\frac{1}{\omega C_E}$  は共に減少する。

3)  $\theta$  が W に比較して無視できる場合

$$R_E = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{C_d}{C_{d1}^2 + (C_{d1} + C_d)^2} + R_{sol} \quad (12)$$

$$\frac{1}{\omega C_E} = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{C_d + 2C_{d1}}{C_{d1}^2 + (C_{d1} + C_d)^2} \quad (13)$$

従って、いま近似的に  $C_d$  が一定と仮定すると  $R_E$ ,  $\frac{1}{\omega C_E}$  は共に  $\frac{1}{\omega}$  に比例することになり、しかも  $\frac{1}{\omega C_E}$  の方が必ず大きい勾配になる。

4) 第 1 図そのままの場合

$R_E$ ,  $\frac{1}{\omega C_E}$  は共に  $\omega$  の複雑な関数となり、そのままで一般に計算は不可能である。

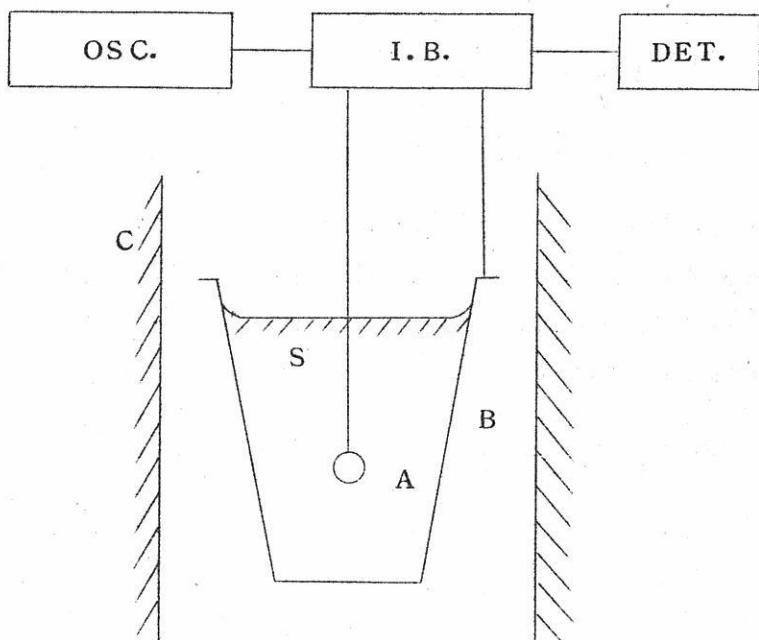
### 3. 実験方法

#### 3.1 試料

実験に使用した試料ガラスは  $Na_2O 30 mol\%$  のものを用いた。実験にはあらかじめ作ったガラスを再溶融し、 $1200^\circ C$  付近で 1~2 時間放置し泡ぬきをして後、用いた。

#### 3.2 測定回路

装置の概略は第 2 図に示すように、交流発振器、直読インピーダンス測定器、検出器としてのオシロスコープから成り、電極としては白金ルツボおよび白金球を用い、電極との見掛け表面積の比はほぼ  $15/1$  である。



A : 白金球 ( $8\text{mm}\phi$ )

B : 白金ルツボ (上面  $36\text{mm}\phi$ , 下面  $20\text{mm}\phi$ , 高さ  $41\text{mm}$ )

C : 電 气 炉

S : 試料溶融ガラス

OSC. : 交流発振器

I. B. : インピーダンス測定器

DET. : 検 出 器

第 2 図 測 定 回 路

### 3.3 温 度 测 定

温度は白金-白金ロジウム熱電対で測定し白金ルツボの表面温度を基準にとった。白金ルツボを炉心管で発熱体の直接の熱幅射から遮蔽しているので、炉心管内部は均一な温度分布をしており、白金ルツボ表面とガラス内部との温度差は小さいものと思われる。

測定温度範囲は約200°C～1000°Cであり、試料の入ったルツボを1200°Cから放冷した状態で一連の測定を行った。

### 3.4 インピーダンス測定方法

周波数を500, 1000, 2000, 3000, 5000 Hzに変えたときのインピーダンスの絶対値  $|Z|$  と位相角  $-\theta$  を各温度に対して直読インピーダンス測定器から読んだ。

被測定回路を抵抗  $R_E$  と容量  $C_E$  の直列結合とみなすと  $R_E, C_E$  は次式から求めることができる。

$$R_E = |Z| \cos \theta \quad (14)$$

$$\frac{1}{\omega} C_E = |Z| \sin \theta \quad (15)$$

### 4. 実験結果

求めた  $R_E, \frac{1}{\omega} C_E$  を上に述べた種々の関係についてプロットしてみると、  $\frac{1}{\omega}$  に対してのみ、両者についてほぼ直線関係が成立する。これは2の3)において  $C_d$  が近似的に定数とみなせる場合に相当し、これ以外のものは考えられない。このとき  $K = \frac{C_{d1}}{C_d}$  とおくと

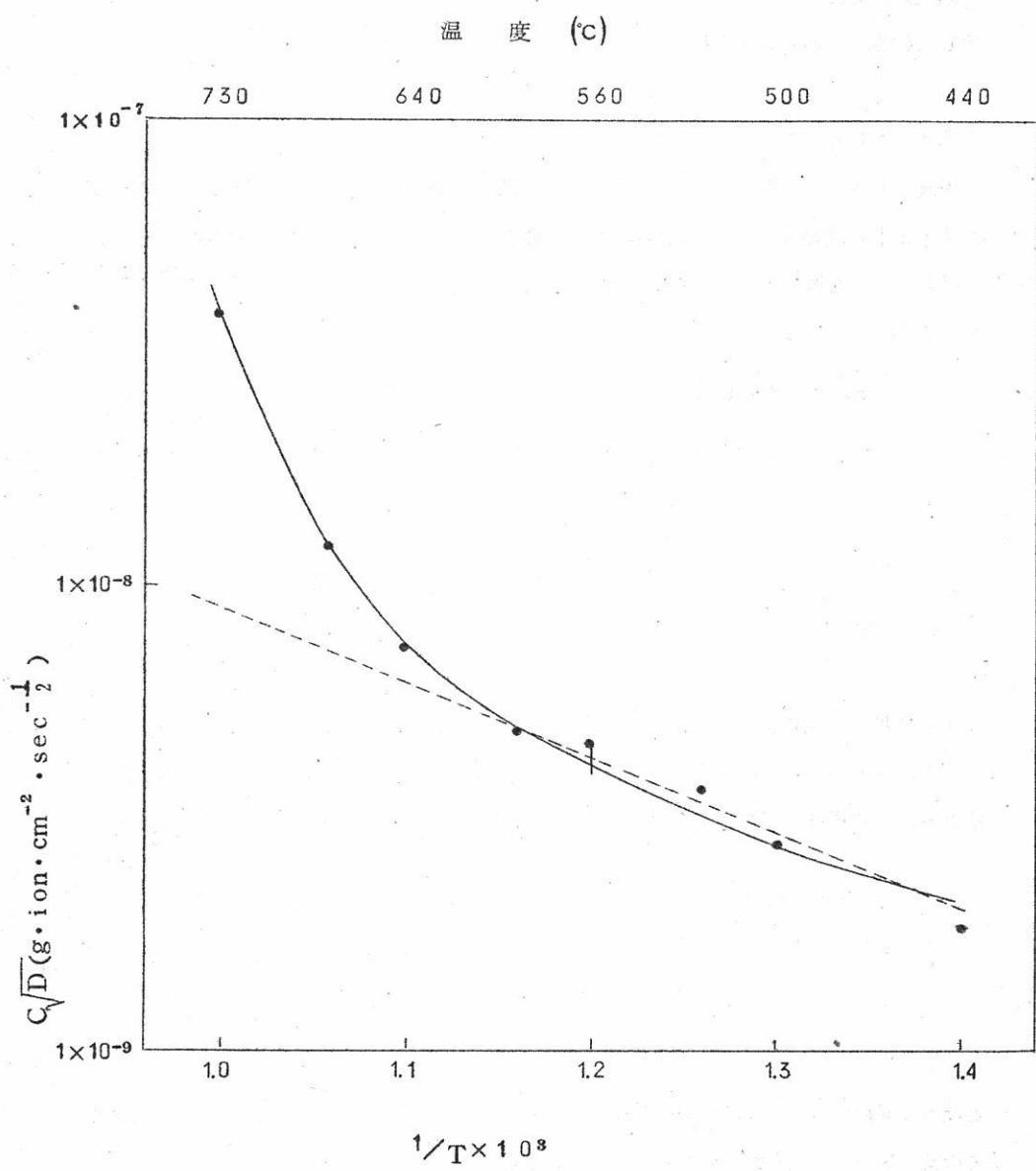
$$R_E = \frac{1}{\omega C_d} \cdot \frac{1}{K^2 + (1+K)^2} + R_{sol} \quad (16)$$

$$\frac{1}{\omega} C_E = \frac{1}{\omega C_d} \cdot \frac{2K+1}{K^2 + (1+K)^2} \quad (17)$$

となり、 $R_E \sim \frac{1}{\omega}, \frac{1}{\omega} C_E \sim \frac{1}{\omega}$  の直線の勾配を比較することによって、  $K$  が求まりこの  $K$  の値を(17)式に代入することによって  $C_d$  が定まる。

各温度における  $C_d$  の値から(3)式を使って  $C\sqrt{D}$  を計算することができる。ここで  $C$  の単位は g-ion/cm³ であり、仮に(3')式を使えば溶融ガラスにおける  $O^{--}$  の活量および拡散定数に代表させたか、あるいは電極面での  $O_2$  の気相拡散におけるそれに代表させたことになる。

ここで  $C\sqrt{D}$  を  $1/T$  を横軸として目盛ったのが第3図である。このグラフから  $C\sqrt{D}$  は



第3図  $\log C_v D$  と  $1/T$  との関係

高温になるに従って直線からずれて、やや増加していくことがわかる。一方拡散機構が同じであるような温度範囲では、 $\log D$ と $1/T$ は直線関係が成立するので、このグラフの直線部分からのズレは電極反応関与イオン種あるいはガスの活量Cの増加を意味している。

ここで、この $C\sqrt{D}$ が気相のO<sub>2</sub>の拡散か溶融ガラスの中でのO<sup>2-</sup>の拡散かを考えた場合、気相からみれば、Cは温度が高い程小さくまた拡散機構が急激に変ることも考えられないで $C\sqrt{D}$ が直線より上にずれてくる可能性は少なく、むしろ、本実験での電極反応関与イオン種はO<sup>2-</sup>であると考える方が妥当と思われる。従ってここで用いたNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>溶融ガラスは650°C付近以上からO<sup>2-</sup>イオン活量が増加してくることを意味するとも考えられる。

最後に若干の試算を行って見る。25°CでO<sup>2-</sup>の拡散係数の見積値を仮に $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とする、第3図において約600°C以下では $\log C\sqrt{D} \sim 1/T$ は直線とみなせるから直線の勾配からDの温度変化を求めると、730°Cでは $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となりこのときのCの値は $3.8 \times 10^{-5} \text{ g-ion/cm}^3$ となる。

一方試料中の遊離酸素イオンはすべて30mol%加えたNa<sub>2</sub>Oより生じたものとしてその最大値を計算してみると、比重が2.5の場合、その活量は $6.2 \times 10^{-3} \text{ g-ion/cm}^3$ になる。従って730°Cの試料では上記の最大値の1/100程度の活量で遊離酸素イオンが電極反応に関与することになる。

## 5. 結 言

以上、若干の実験事実をもとにして、界面インピーダンスの測定値からガラスのイオン構造にまで考察を加えてみた。もとより測定技術上検討すべき点、展開すべき理論とも今後の問題点が多く、さらに検討を加えていきたい。

(昭和41年10月14日受理)

## 文 献

- 1) 例えば, M. Blaner, "Molten Salt Chemistry"  
Interscience Pub. N.Y. (1964) P.722
- 2) J.E.Burke, "Progress in Ceramic Science" Vol.3.  
Pergamon Press(1963) P.77
- 3) 外島忍, "基礎電気化学" 朝倉書店 (1965) P.362
- 4) 吉沢四郎, 渡辺信淳, "電気化学 I" 共立出版 (1966) P.127
- 5) "ガラス工学ハンドブック" 朝倉書店 (1963) P.145

## 溶融食塩電解 -とくに臨界電流密度

大阪曹達研究所 金谷泰宏 仁加保幸雄  
京大工 横田範之 渡辺信淳 吉沢四郎

溶融塩を電解して金属ナトリウムを得る方法には、溶融カセイソーダを電解する Castner 法、溶融食塩・塩化カルシウム系を電解する Downs 法、ナトリウムアマルガムを陽極として電解するアマルガム法および溶融金属陰極を使用した溶融食塩電解法などがある。このうち Castner 法は電流効率の理論的な最大値が 50% であることと塩素がとれないことから諸外国では Downs 法の出現と共に後退したが、日本においてはまだ殆んど全てがこの方法によってナトリウムを製造している。また溶融金属陰極を使用して溶融食塩を電解する方法はまだ工業的成功をみていないようであるが、なかなか興味をそそる方法である。

この方法は古く Ashcroft, Acker 法として 1900 年頃発明されたものであるが、10 年前より J. Szech tman がこれを工学的スケールで再び考え出し、Chlormetals, Inc. (New York) によって開発されたと称するもので、黒鉛を陽極とし溶融鉛を陰極として溶融食塩 (850°C) を電解し、塩素ガスと鉛・ナトリウム合金を得て、後者をそのままの形で使用する (四エチル鉛の製造:  $4 \text{PbNa} + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb} + 3 \text{Pb} + 4 \text{NaCl}$ ) または蒸留して金属ナトリウムを得るものである。四エチル鉛の製造のためには、1 工程で鉛・ナトリウム合金を作るこの電解法は、Downs 法でナトリウムを作り、それを鉛と合金するという 2 工程の方法に比べて有利であると思われる。出てくる金属ナトリウム蒸気を乾燥空気または酸素で酸化すれば酸化ナトリウムが、水蒸気を加えるとカセイソーダが得られる。この製品の割合は任意に変えられるので、カセイソーダを全く伴わない塩素の製造も可能である。またこの方法は食塩のみならず他のアルカリ金属塩化物にも適用できる。

電解槽の構造は図 1 のようである<sup>(1)</sup>。槽は水銀法食塩電解槽に少し類似している。一端から溶融食塩と溶融鉛を入れ、鉛は底部を流れ陰極として動き、ふたから吊り下げられた黒鉛陽極との間に溶融食塩が入る。他端まで流れる間に電解され塩素ガスとナトリウム

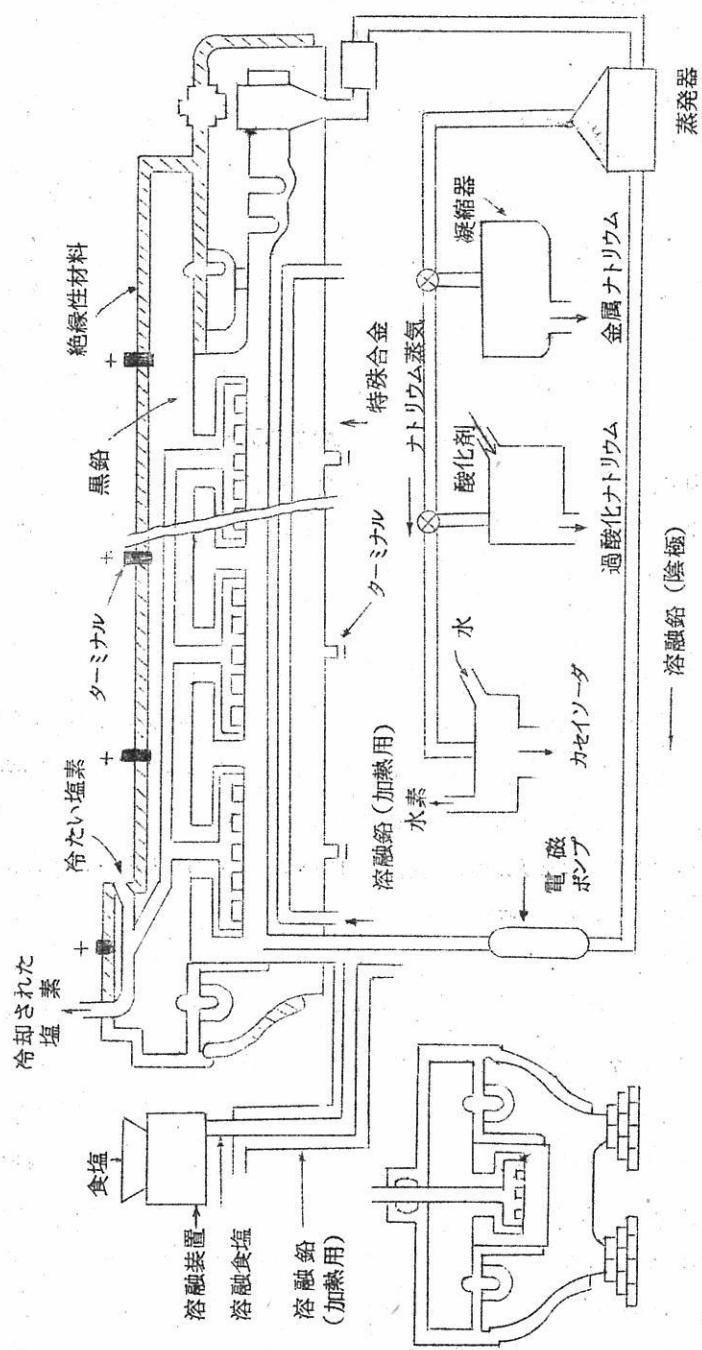


図1. Szechtmann法による溶融食塩電解装置

が生じ、前者は上部から取出され、後者は鉛陰極と合金を作つて運び去られる。槽本体はニッケル、銅などから成る特殊合金（1000°Cまでの温度に耐える）で作られ、耐火物でライニングされている。ふたと陽極は全て黒鉛からできていて、ふたから電流を通じる。ふたは溶融鉛で液封されているので、外気（特に黒鉛を消耗させる酸素）は槽内部に達しない。合金中の一部のナトリウムを蒸発させるだけなので、トレースの鉛も含まないナトリウムが得られる。

この方法の特長としては次のような点が挙げられる：

- (1) 低電圧、高電流密度 (4.1 volt, 3.1 A/cm<sup>2</sup>) で電解でき、その結果として単位生産当りの床面積が節約できる。しかも電流効率は 100% に近い (99% 以上)。
- (2) 陰極に生成する鉛・ナトリウム合金からは、金属ナトリウム、酸化ナトリウム、カセイソーダなどが任意の割合ででき、製品の種類が多くなる。
- (3) 水分を全く含まない冷たくて純粋な塩素が得られる。
- (4) 生成した鉛・ナトリウム合金を下方に取出すので、従来の上方へ取出すマグネシウム・ナトリウム電解法の場合のように、浴比重を増したりナトリウムの燃焼をさけるために混合塩を使用しなくてよい。
- (5) 食塩の精製は不要である。
- (6) 以上の諸点から他法に比して生産コストが安いといわれている。

その具体的数値を表1、表2に示す。

表1. 塩素プラント (100t/day) 投資コスト  
(副生品ナトリウム 65t/day または無水カセイソーダ 112t/day)

建 物	\$ 340,000
電 解 槽 (銅、配管を含む)	400,000
整流装置ユニット	890,000
溶融処理設備	550,000
製品処理設備 (熱交換器、蒸発器、酸化装置、カセイソーダ製造装置)	350,000
塩素液化ユニット	250,000
雑 費 (鉛など)	120,000
設 備 費	220,000
契 約 料	400,000
計	3,520,000

表2. 他法との生産コスト比較  
(100t/day液体塩素基準)

	水銀法	Downdown 法	Szechtman法
塩 @ \$ 4.60/t	782	782	782
水、塩水処理薬品	253	253	
塩化カルシウム(回収不能)		50	
カセイソーダ用の水	55		8
電力	2,770	7,252	3,040
溶融および蒸発のための熱			455
塩から水を蒸発させるための熱		780	
カセイソーダの乾燥	1,680		
鉛およびアルゴンの消耗			8
鋼隔膜		96	
製品の精製		335	
年々の槽の改造		3,205	
陽極および水銀などの供給	86	35	20
修理(労働,材料)	277	580	220
操作労働@\$ 3/hr	792	1,392	360
監督	90	90	90
償却(15年)	1,611	1,503	722
税金および保険(3%)	706	666	325
	\$ 9,102	\$ 17,019	\$ 6,030
塩素 @ 0.015/ℓb		-3,000	-3,000
金属ナトリウム 65t の製造コスト		\$ 14,019	\$ 3,030

このような溶融金属陰極を使用した電解により合金を得ることは前述したようにSzechtmanよりかなり以前から注目されてきた。この方法は純粋な形で得ることが非常に困難な金属の合金を得る場合に特に有効で、非常に効率よく行なわれる。溶融金属陰極としては鉛<sup>(2~9)</sup>、亜鉛<sup>(10)</sup>、カドミウム<sup>(11)</sup>、錫<sup>(12)</sup>、銅<sup>(13)</sup>、アルミニウム<sup>(14)</sup>などが多く使用され、陰極電流効率に及ぼす温度、電流密度、合金濃度、攪拌の影響や金属の析出準

位などがよく研究されている。電流効率に大きい影響を与える因子は液体金属陰極中の析出金属の拡散であるとされている。

このうちで鉛を使用した場合について述べる。1902年 Acker<sup>(2)</sup> は溶融鉛陰極を使用した 8000A の溶融食塩電解槽を運転し (850°C, 3A/cm<sup>2</sup>) , 電流効率 93% を得た。また相前後して Ashcroft (1906)<sup>(3)</sup> は, Acker と類似の 2000A 電解槽を運転し, 770°C, 2A/cm<sup>2</sup> で電流効率 90% を得た。Hamprecht (1946)<sup>(4)</sup> は NaCl-KCl 系 (700°C) を電解して電流効率 80% を得た。ソ連では (1958) アルカリ金属塩化物を電解した場合の鉛-アルカリ金属合金の取出し方法について, パッチ式<sup>(5)</sup>, 連続循環式<sup>(6)</sup> の特許, 更に揮発性の小さい溶融塩によって槽のふたをシールする方法<sup>(7)</sup> の特許がある。

最近になって Zaretskii ら<sup>(8)</sup> は, KCl, KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl-KF 系を電解して 680°C, 0.4 ~ 0.8 A/cm<sup>2</sup> で電流効率 90% を得た。Guldin ら<sup>(9)</sup> は, CaCl<sub>2</sub>-NaCl を浴とした 1500 ~ 2000A 電解槽を作り Pb-Na-Ca 合金を得て原価計算などを行なっている。Szechtman 法なるものもこれらのうちの一つであって格別に奇抜なアイディアとするには異論があるものと思われる。

また溶融塩電解においては所謂陽極効果の現象がみられる。革命的と称せられる Szechtman 法をもってしてもその例外たり得ないことは勿論である。陽極効果が発生すると, 槽の端子電圧は急上昇し, 同時に電流は急減して, アーク電流が流れ電気エネルギーの著しい損失となる。陽極電流密度がある値以上に増加すると陽極効果が起り, その限界の値を臨界電流密度と称している。種々の溶融塩系におけるこの臨界電流密度の値を表 3 に示した。フッ素電解の場合の臨界電流密度は極端に低いことがわかる。

表 3. 種々の溶融塩中の臨界電流密度

溶融 塩	温 度	陽 極	臨界電流密度
KF・2HF	100°C	炭 素	0.05 ~ 0.06 A/cm <sup>2</sup>
KCl-LiCl	450°C	黒 鉛	15 ~ 30
NaCl	850°C	黒 鉛	4 ~ 6
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	950°C	黒 鉛	3 ~ 4

以下にこの臨界電流密度の測定法に関して我々の行なった実験結果について述べる。

## 臨界電流密度測定法

臨界電流密度の測定値は同じ浴に対しても研究者によって異なる値が得られている場合が多い。この原因としては電極面積の測定の不正確さなど種々考えられるが、測定時の細部の条件の違いもその一因と思われる。しかも測定法を詳細に記している文献は非常に少ない<sup>(15,16)</sup>。そこで、臨界電流密度測定法について溶融食塩電解の場合を例として検討した。

図2に測定装置を示す。陽極は15 mm $\phi$ 、厚さ10 mmの黒鉛を、黒鉛棒の先端にねじこみ、棒の側面はN C磁製管で絶縁した。陰極は溶融鉛、浴は850°Cの食塩である。測定槽はSUS-32から成り、側壁を耐火物で内張りした。直流電源としては、100V、30A容量のシリコン整流器（中央製作所）を使用した。

### (1) sweep法

これらは恐らく最も普通に行なわれている方法で、電流を連続的に増加させて電位が急上昇し電流が急減した瞬間の最大電流を測定するものである。

図3はsweep速度と臨界電流密度との関係を示す。電流値の変化はレコーダーで記録した。図中の数字はsweep速度と整流器付属の電流計の読みを示す。sweep速度が小さい程、臨界電流密度の値が大きいことがわかる。レコーダーの読みと電流計の読みとの差は、レコーダーの応答速度と電流計の指針の慣性に依存するものと考えられる。繰返し測定した場合の測定間隔の影響は見られなかった。

### (2) stepwise法

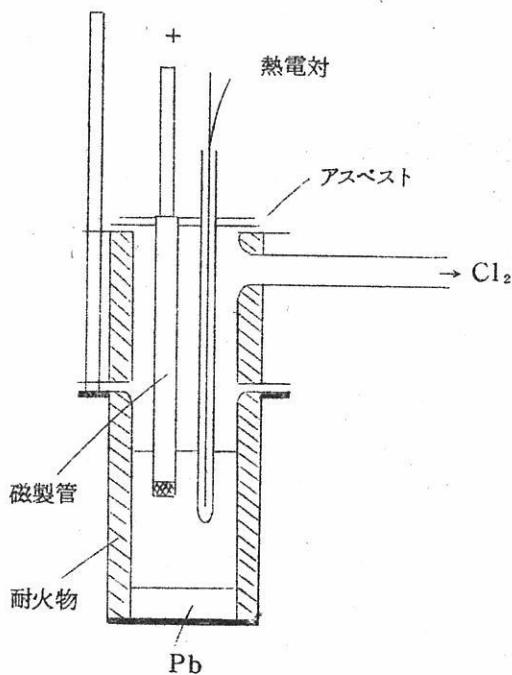


図2. 臨界電流密度測定装置

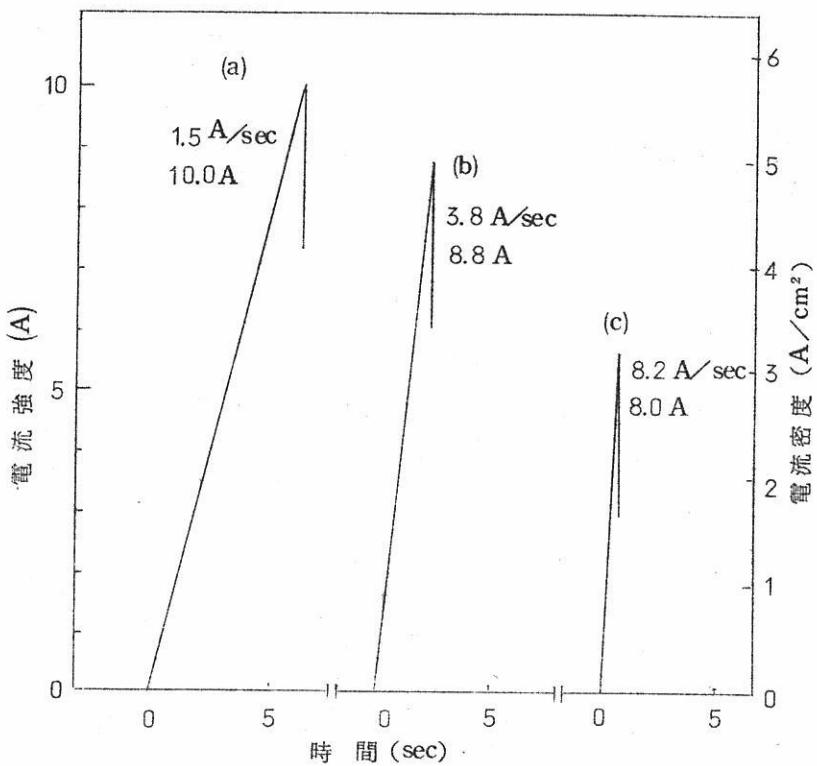


図3. sweep速度と臨界電流密度

(1)の方法では手動によって sweep速度を一定に保ちにくいので、その modificationとして電流を段階的に増加させてその時観察される最大電流を測定する方法を試みた。

図4は5 sec毎に電流を0.5 Aずつ増加させた測定例を示す。測定を開始する初めの電流密度を1, 2, 3 A/cm<sup>2</sup>と変化させても同じ臨界電流密度が得られた。電流増加速度を1 A/5 sec, 1 A/10 sec, 1 A/20 secを変化させても矢張り同じ臨界電流密度が得られた。繰返し測定した場合、測定間隔(5 sec ~ 15 min)の影響は観察されなかった。測定前に例えば3 A/cm<sup>2</sup>で10 min电解すると測定値が一定になり易いことがわかった。

### (3) i-t曲線法

この方法は一定電流密度*i*において陽極効果発生までの時間*t*を測定し計算によって臨界電流密度を求めるものである。種々の*i*の値を選べば、それに対応した*t*の値が得られる。測定例を図5に示す。

定に長時間をするので、その間に浴の状態が変化する可能性がある。

同一の浴について、小さい sweep 速度 ( $1.5\text{A/sec}$ ) で得られた臨界電流密度の値は stepwise 法で得られる値にはほぼ等しく、sweep 速度を大きくすると、より小さい値が得られる。i-t 曲線法で得られた臨界電流密度の値は、小さい sweep 速度と大きい sweep 速度で得られる値の中間にある。

(昭和 41 年 10 月 15 日受理)

### 文 献

- (1) Chem. Eng., March 19, p. 90~94 (1962),  
J. Szechtman, U. S. Pat. 3, 104, 213, Sept. 17, 1963
- (2) C. E. Acker, Trans. Am. Electrochem. Soc. 1 165-175  
(1902)
- (3) E. A. Ashcroft, Trans. Am. Electrochem. Soc., 9 123-  
142 (1906)
- (4) L. Schermaek, FIAT Final Report No. 830 (1946)
- (5) V. S. Ioffe, U. S. S. R. 111, 865, June 25, 1958
- (6) L. M. Yakimenko, S. A. Zaretskii, V. N. Suchkov, A. F. Alabyshev, L. A. Amrom, V. K. Byalko, V. B. Busse-Machukas, V. P. Geger, N. I. Peňkov, V. I. Gorelik, P. E. Zotin, U. S. S. R. 108, 492, July 2, 1958
- (7) N. I. Peňkov, S. A. Zaretskii, V. N. Suchkov, V. I. Gorelik, E. A. Gramshpul, P. E. Zotin, B. A. Kislov, U. S. S. R. 114, 342, July 30, 1958
- (8) S. A. Zaretskii, V. B. Busse-Machukas, Zhur. Priklad. Khim. 33 1828-1833 (1960)
- (9) I. T. Guldin, A. V. Buzhinskaya, A. F. Besolov, Tsvet. met. 6 61~69 (1960)
- (10) V. M. Goškov, Kh. L. Strelets, Elektroliticheskoe poluchenie splavov magniya s tsinkom (1936)  
I. I. Kornilov, Tsvet. met., 1935, No. 10

- Y. Ogawa et al., Trans. Nat. Research Inst. Met.  
(Tokyo) 1 75 (1959)
- I.F. Nichkov et al., Izv. Vuzov, Tsvet. metallurg. 1  
128 (1960)
- V.M. Ioffe et al., Sb. nauchn. tr. Inst. Giredmet 1 162  
(1959)
- I.F. Nichkov, M.V. Smirnov, Izv. Vuzov, Tsvet. metal-  
lurg. 3 105 (1961)
- A. Lunden, Z. Naturforsch. 16A 326 (1961)
- R.E. Johnson, U.S. At. Energy Comm. NAA-SR-6802, 13pp  
(1962), C.A. 56 13947i (1962)
- R.E. Johnson, J. Electrochem. Soc. 109 989 (1962)
- A. Lunden, Trans. Chalm. Univ. Technol., Gothenburg,  
Sweden, 289 (1964)
- (11) A.Sh. Avaliani, Poluchenie bariya i ego splava s kadmii-  
miem elektrolizom rasplavlenykh sred (1951)
- R.I. Aglazde, A.Sh. Avaliani, Poluchenie splava ele-  
ktrolizom rasplavlenykh solei, Gruz. P.I.
- G.E. Kremers, Redkozemel'nye metally, IL.M. 7 (1962)
- (12) A.F. Alabyshev, Tr. GIPKh 33 108 (1940)
- F.I. Brouchek, Tr. Gruz. Politekhn. Inst., 4 (65) 87  
(1959)
- V.A. Izbekov, Ukr. Khim. Zhur. 20 (1954)
- A.I. Krasovskii, G.I. Chervova, Zhur. Fiz. Khim. 35  
1230 (1961)
- (13) V.M. Ioffe et al., Sb. nauchn. Trudov Inst. Giredmet 1  
169 (1959)
- N.A. Doronin, Metallurgiya kaftsii (1959)
- N.A. Doronin, Kaftsii, Gosatomizdat, M. (1962)
- (14) R. Weiner, Z. Elektrochem. 38 232 (1932)

- 鉛, 石野, 工化 38 1292-1314 (1935) (第1報~第4報)  
V.M. Ioffe et al., Redkie metally i splavy 180 (1960)  
(15) 渡辺信淳, 石井正人, 吉沢四郎, 電化 30 (No. 3) 171~174 (1962)  
(16) C. Decroly, R. Winand, J. Electrochem. Soc. 109 (No. 5)  
443-446 (1962)  
(17) 前田正雄, 電極の化学 p. 243f, p. 385 (1961) 技報堂  
(18) P. Mergault, R. Jacoud, Compt. rend. 256 (No. 11) 2379-  
2381 (1963)

( 行事 報 告 )

C I T C E 京都討論会について

京大工 吉 沢 四 郎

阪大工 田 村 英 雄

第 17 回電気化学国際会議 (C I T C E) は 9 月 5 日～13 日にわたり開催された。

この中、京都会場において 9 月 12 日 “Properties of Fused Salts” の主題の下に熱心な討論会がもたれた。

これについて簡単に報告する。

なお、つぎに示すのは当日提出された資料である。

(MA-2(1))

Surface Energy of Simple Molten Salts

Takeshi Satoh

Department of Physics

Defense Academy

Obaradai, Yokosuka, Japan

On the Fowler approximation that the existence of the transition layer is neglected and consequently the pair correlation functions in the interfacial region are the

same as those in the bulk fluid, Stillinger has derived the surface energy for the ideal melt. The interesting feature of his result is that the effect of Coulomb interactions appears in the extremely simple form and that the contribution from the hard-force term is vanishingly small in view of the temperature variation of the quantities involved.

Adding a part of short-range soft force to the pairwise potential, we attempt to present a simple result for evalution. The new terms are written as  $-\xi R^n$ , where the integer 4 or 6 for the exponent  $n$  corresponds to the interaction of polarization or van der Waals and the coefficient  $\xi$ 's are coupling parameters. The ultimate steps lie in the calculation of the integrals over pair potential and pair correlation function. Since at the present time no knowledge on the exact radial distribution functions for the molten salt system is available, we can not help using the numerical results for some simpler liquid as the first approximation.

MA-2(2)

Friction Coefficients of Simple Molten Salts

Takeshi Satoh

Department of Physics

Defense Academy

Obaradai, Yokosuka, Japan

On studying the transport properties of simple molten salts by means of the statistical-mechanical approach, the ultimate problem is attributed to the calculation of some integrals over the pair potential between constituent ions and the equilibrium pair correlation function  $\varrho$ , just like in the case of the theoretical interpretation of thermodynamic properties.

We consider the friction coefficients on the basis of the Rice-Allnatt approximate theory (small-step distribution theory). There appear the following types of integral omitting a pre-integral constant as  $-\int g R^{-n} dR$ , where  $R$  is as usual the separation from a central ion. It is well known that the Coulomb contribution to the friction constants vanishes identically. As for the correlation function  $\varrho$  of our system, we make assumption that the numerical result of a simpler liquid reacting

with short-range force may be used as the first approximation.

MA-3

Application of the Macedo-Litovitz Hybrid  
Equation<sup>(1)</sup> to Self-Diffusion in Simple Molten Salts

Takeshi Satoh

Department of Physics

Defense Academy

Obaradai, Yokosuka, Japan

Extending Chung's formulation<sup>(2)</sup> to the system of binary mixture, the self-diffusion coefficient of cationic species,  $D^+$ , is derived as follows:

$$D^+ = A f(E^+/RT) \exp(-E^+/RT) \exp(-V_*^+/V_f^+),$$

where A is a constant independent of temperature, and f is a quadratic function of  $E^+/RT$  on the approximation of harmonic oscillator. In the first exponential term which arises from the reaction-rate theory,  $E^+$  is the activation energy for a cation to break away from its immediate

neighbors. In the second exponential term characteristic in the free volume theory,  $V_*^+$  is the critical void volume,  $V_f^+$  the free volume of cation, respectively. For anionic species a similar equation is also obtained.

On the other hand it is known that the Arrhenius type of empirical equation holds within the experimental accuracy.

$$D^+ = D_o^+ \exp(-E^+/RT)$$

In comparison with the experimental result, it is readily deduced that  $A f \exp(-V_*^+/V_f^+)$  be constant and independent of temperature. Since the absolute value of A is unknown, the relative values of  $V_*^+/V_f^+$  can, therefore, be plotted separately against the temperature variation. The result is discussed compared with the extant estimates of overall free volume of simple molten salts.

(1) P.B.Macedo and T.A.Litovitz, J. Chem.Phys. 42

245 (1965)

(2) H.S.Chung, ibid. 44 1362 (1966)

SMB-1

Simple Two-Dimensional Magnetic  
Disc Models of Ionic Liquids

C. A. Angell  
and D. M. Gruen

Argonne National Laboratory  
Argonne, Illinois

Insight into the nature of processes occurring in the different forms of matter may often be obtained from the study of physical models. We have recently developed two different types of models each with certain advantages to represent the situations occurring in ionic liquids where particles of opposite charge attract and repel one another. Models based on magnetic forces have been described previously, but have been limited by the use of metal magnets. By employing highly magnetized, elastomer-bonded materials, new types of models have become available which possess many desirable features due to the light weight and flexibility of these materials.

(cf. J.Chem. Educ., 43, 194 (1966))

Electrical Conductivity of Metals

Dissolved in Molten Salts

M. Shimoji and K. Ichikawa

Faculty of Science, Hokkaido University,

Sapporo, Japan

Physics Letters, 20, 480 (1966)

The mechanism of electronic conduction in molten metal-salt mixtures over the entire composition range has been described in terms of a scattering formulation, in which conduction electrons result from chemical reactions in the liquid state.

The electronic conductivity data in molten metal-salt mixtures, which also contain our recent measurements, have been interpreted on the basis of the Ziman theory (1-3) concerning the transport properties of liquid metals, although Wilson's discussion (4) based upon the similar approach predicts the wrong temperature dependence of these systems in the saltrich region. We have assumed that (a) the conduction electrons originate from the chemical reactions in the solution, (b) the effect of scattering for

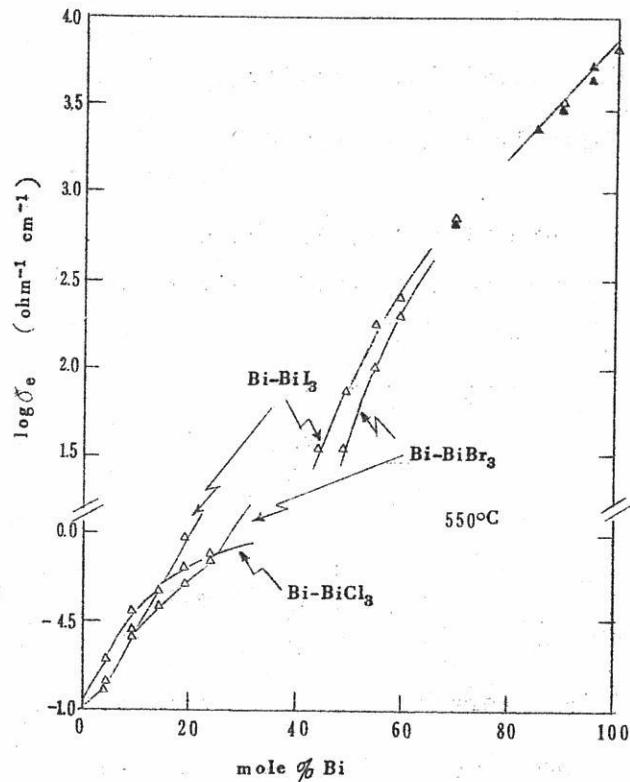


Fig. 1. Log electronic conductivities versus mole % dissolved bismuth for Bi/BiI<sub>3</sub>, Bi/BiBr<sub>3</sub> and Bi/BiCl<sub>3</sub> at 550°C. Lines represent calculated values; triangles represent experimental points.

the quasi-free electrons can be calculated by ordinary perturbation theory, averaging all the localized pseudo-potentials over the configuration of the atoms, (c) either quantum or classical statistics can be applied to the electrons in accordance with the order of magnitude of their number density,  $n(T)$ . (d) The scattering potential is

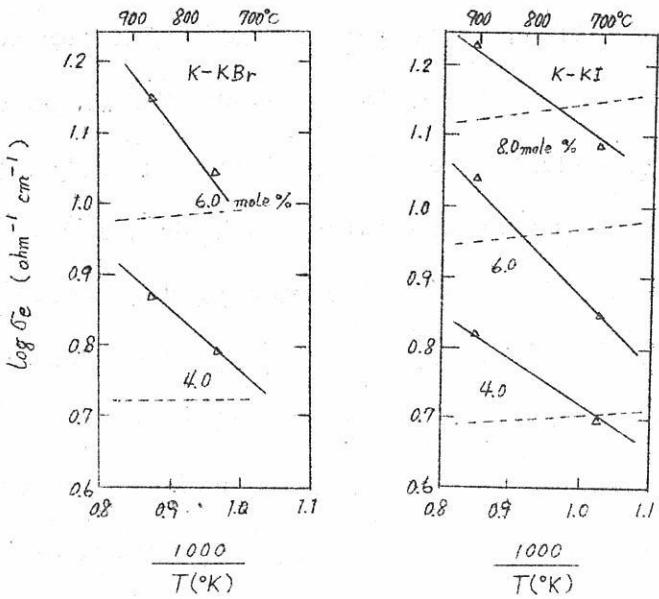


Fig. 2. Log electric conductivities versus reciprocal temperature for K/KI and K/KBr. Lines represent calculated values (this work); dashed lines represent calculated values (Wilson's method); triangles represent experimental points.

represented by the Yukawa type. With these assumptions the electronic conductivity,  $\sigma_e$  is given by

$$\sigma_e = (n \hbar^2 v_0 k_0^2 / 2\pi e^2) / m \sum_{\alpha} Z_{\alpha}^2 N_{\alpha} S(\zeta_{\alpha}), \quad (1)$$

where

$$S(\zeta_{\alpha}) = \ln(1 + \zeta_{\alpha}) + (1 + \zeta_{\alpha})^{-1} - 1, \quad \zeta_{\alpha} = 4k_0^2 / \lambda_{\alpha}^2 \quad (2)$$

Here,  $v_0$  is the mean velocity,  $N_{\alpha}$  is the number density of the  $\alpha$  ion (apparent charge  $Z_{\alpha}$ ).

1. Metal-rich region. The conduction electrons are supplied without any thermal activation and quantum statistics should be applied, as in pure metals. The parameter,  $\lambda_d$ , of the metal ions (e.g.  $\text{Bi}^{5+}$ ) in the Yukawa potential is determined by adjusting its value about the data of pure metals (2), while that of the anion (e.g.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) is calculated from the Thomas-Fermi screening distance.

2. Salt-rich region. The conduction electrons result from the chemical reactions in the solution, since the electronic conductivity shows the temperature dependence of the Arrhenius type. For example, in the bismuth+bismuth halide systems,  $\text{Bi}^+ \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 2e$ . The values of  $\lambda_\alpha'$  are taken roughly to be the same length of each ionic radius. Classical statistics should be applied, since the number density,  $n$ , is too small to be degenerate in this region.

3. Intermediate region. From the conductivity and magnetic susceptibility data in the  $\text{Bi}+\text{Bi}_3\text{X}_3$  systems, the reaction  $\text{Bi}^{3+} \rightleftharpoons \text{Bi}^{5+} + 2e$  can be taken into account. This reaction should considerably depend upon temperature, but  $n$  is so large that the Fermi-Dirac statistical method is reasonable. The values of  $\lambda_\alpha$  are estimated by the Thomas-Fermi method, as in the metal-rich region.

In fig. 1 the calculated conductivities are plotted against mole % metal for three typical systems; Bi+BiCl<sub>3</sub>, Bi+BiBr<sub>3</sub>, Bi+BiI<sub>3</sub> (550°C). In fig. 2 the calculated temperature dependence of K+KBr, K+KI systems, is indicated with that due to Wilson's method (4). The agreement between theory and experiment is good in our approach. Further details will be published later.

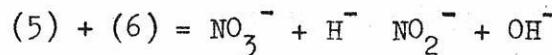
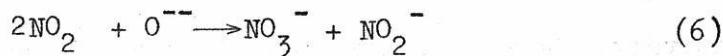
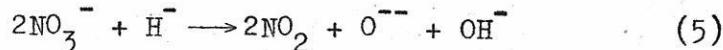
#### References

1. J.M. Ziman, Phil. Mag. 6(1961) 1013.
2. C.C. Bradley, T.E. Faber, E.G. Wilson and J.M. Ziman, Phil. Mag. 7(1962) 865.
3. T.E. Faber and J.M. Ziman, Phil. Mag. 10 (1965) 153.
4. E.G. Wilson, Phys. Rev. Letters 10 (1963) 432.

MC-1

#### Discussion Session on Properties of Fused Salts

Dr. Joseph Jordan  
Professor of Chemistry  
The Pennsylvania State University  
212 Whitmore Laboratory  
University Park, Pennsylvania 16802, U.S.A.



MC-6

Sur le Calcul Des Constantes D'Equilibre des Reactions  
en Solution dans des Sels Fondus a Partir des Connexions  
Thermochimiques

R. Buvet

Les données thermodynamiques relatives aux enthalpies de formation et aux entropies des produits purs ont été exploitées par divers auteurs dans le but de définir les constantes d'équilibres en solution dans les milieux de sels fondus de diverses réactions. De telles études conduisent à l'élaboration des diagrammes thermodynamiques d'équilibre de divers éléments en solution dans les milieux fondus étudiés..

Ces études sont basées sur l'hypothèse que les mélanges entre les solutés et le solvant étudiés constituent des solutions idéales dans la totalité de la gamma des

compositions comprises entre le solvant fondu pur et le soluté pur considéré sous forme liquide.

Un tel procédé nous apparaît fondamentalement sujet à caution, et ne doit en aucun cas être retenu au titre des données tabulées sans une discussion préalable serrée de la valeur de l'hypothèse émise. Cette discussion peut être basée soit sur un contrôle expérimental des valeurs calculées, soit sur des données physiques certifiant l'hypothèse admise, soit sur des données concernant la nature des interactions soluté - solvant.

Une méthode de calcul différente peut être envisagée lorsque les concentrations accessibles des solutés étudiés dans le solvant présentent une valeur maximale, due à une séparation du réactif soit en phase gazeuse soit en phase solide. Cette méthode est basée sur l'égalité des potentiels chimiques de soluté en solution saturée et dans la phase séparée où il se sépare à l'état pur.

Elle postule l'idéalité des mélanges dans une gamme de concentrations limitée à une valeur supérieure faible correspondant à la saturation, mais tient compte des interactions spécifiques soluté-solvant du fait de l'introduction de données de solubilité.

L'application de cette méthode au cas du calcul du

domaine d'acidité accessible en solution dans les carbonates alcalins fondus a été effectuée.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 1. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 2. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 3. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 4. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 5. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{NH}_4\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 6. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 7. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 8. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 9. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 10. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 11. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 12. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

Le diagramme de phase obtenu pour le système  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à 1000° est donné sur la figure 13. Il montre que l'acide dissous dans l'eau est l'acide carbonique et non l'acide carburetté.

## 文 献 紹 介

溶融塩の構造と性質 ..... 551

訳 (京大工) 渡辺 信淳

小山義之



# 酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高  
純  
度  
・

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム  
窯業  
絶縁  
その他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル)電話(866)8037~8  
大阪市北区橘之上町38藤ビル電話(361)9736(341)8451  
工 場 高 松 屋 島 板 出

ベルト一口  
ゲルマニウム  
シリコン  
セレン

各種電解用  
直流電源!!  
整流器

配電盤/各種自動制御機器

豊富な  
良心的  
な技術を  
経験を誇る!!

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) 3166  
東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL (431) 2177 6257

# 溶融塩の構造と性質

E.A. Ukshe

訳：渡辺信淳

小山義之

## 目 次

1. 緒論	552
2. 溶融塩の光学的性質	554
3. 溶融塩のラマンスペクトルおよび赤外線スペクトル	557
4. 溶融塩中のX線および中性子の散乱	559
5. 密度と分子容	562
6. 圧縮率	564
7. 表面張力	565
8. 热容量	566
9. 蒸発熱と蒸気圧	567
10. イオン結晶の融解熱	569
11. 粘度	570
12. 拡散	572
13. 電導度	573
14. 輸率	577
15. 热伝導率	579
16. イオン結晶の融解時の体積変化	580
17. イオン結晶の融解理論	583
18. 溶融塩の理論	585

## 1. 緒論

溶融塩は多くの種類の電導性のある液体となる。溶融塩の基本的な構造単位はイオンである。したがつて、それはイオン性の液体ともいえる。

近年、冶金学がエネルギー論の新しい分野の発展と相まって溶融塩の実用的な重要性がいちじるしく増大した。溶融塩は原子力工学において熱媒体として、あるいは原子炉燃料として用いられる種々の軽金属や、希有金属の電解製造に広く用いられ<sup>1,2,3)</sup>、燃料電池の電解質<sup>4)</sup>等にも利用されている。最近、それらの研究報文および総説の発表数とともに急速に増加してきた。溶融塩の物理学および化学の種々の方面についての総説と論文が Belyaev ら<sup>5)</sup>、Voskresenskaya<sup>6)</sup>、Delimarskii と Markov<sup>7)</sup>、Marachevskii<sup>8~10)</sup>、および他の多くの著者<sup>2,3,11~20)</sup>によって発表されている。初期の研究は既に批判的に議論され論評されてきた。<sup>1,21)</sup>

塩が電荷を持つた構造単位—イオンから組立てられていると考えれば、溶融塩の電解電導性や他の性質は説明できる。溶融塩の性質を特徴づけ、それをイオン結合の性質と比較して、ときには、融解時の解離にまで言及されることがある。しかし、溶融の際には決して中性分子がイオンに分解するのではないから、“解離”という言葉はここでは便宜的な意味しかもたない。塩の融解は本質的には結晶格子の崩壊であり、通常体積の増加をともなう。生じた余分の体積のため、イオンは自由に運動するようになる。したがつて、解離よりも結晶格子の無秩序化、あるいは崩壊についてのべた方が合理的である。中性分子からなる塩の蒸気が凝縮するときには、同時に自己解離が起こる。その結果、それまで対になつて結合していたイオンは集団化され、イオン性液体となる。金属の蒸気が凝縮する際には、電子の集団化が起るからこの点では塩と金属の間にある程度類似性がある。<sup>22)</sup>

溶融塩の電導度、粘度、拡散、表面張力、相転移熱等の性質が溶融塩を構成するイオンの特性—イオンの大きさ、質量、分極率、電荷—に依存するのは当然である。しかしこの依存性を考察する際に、イオンは溶融塩中で单一の集合体をつくり一定の構造をもつてゐることを考慮する必要がある。丁度イオン結晶の性質が個々のイオンの性質のみで決まるのではなくそれの組合せすなわち結晶格子の性質によつても決まるのと同じように溶融塩の性質は、その構造を研究して、はじめて理解することができる。逆に溶融塩の性質を研究すれば、その構造を推定することができ、特性を定量的にあらわすことができる。

液体論の発展を溶融塩に適用すれば、その基本的な性質は、個々のイオンの性質や相互作用よりはむしろ構造上の特性によるものであることがわかる。これは特に溶融塩の電導

度の例で明らかである。溶融塩中のイオンは大部分が結晶格子の格子点に似た一定の平衡位置でたえず振動している。これらのイオンは非常に強い電場の中でも前方に動くことは出来ず、したがつて電荷の輸送にはあずかれない。あるイオンが前方に動くことができるるのは構造のゆらぎの結果として隣の平衡位置が空になつたときだけである。

この総説では純粋な溶融塩の性質に関する有効な実験データーを溶融塩の構造と分子の性質の理論面から考察する。

最近まで溶融塩のイオン的一分子的組成については凝固点降下法のみによつて研究されてきた。分光法やX-線回析法がこの目的に広く用いられるようになつたのは古いことではない。凝固点降下法の原理は Raoult-van't Hoff法則の応用である。それによればある塩に他の塩が溶けたとき冰点降下 $\Delta T_f$ は、

$$\Delta T_f = \nu \frac{RT_f}{L_f} \times \frac{M}{1000} \times m = \nu m k_f \quad (1)$$

ここで、Mは溶媒の分子量、 $L_f$ はその融解熱、mは溶液のモル濃度、 $k_f$ は冰点降下定数、 $\nu$ は溶質塩1分子から生ずる溶媒から見て異種粒子数である。当然冰点降下の研究は塩のイオン構造について確証を与えるだけでなく、融液のイオン組成について具体的な情報を提供する。

凝固点降下法による研究は非常に多い。溶融塩の凝固点降下法に関する古い研究については Hoenen<sup>23)</sup> らによつて議論されており、最近の研究については Janz らの総説<sup>11)</sup> にまとめられている。凝固点降下法の初期の研究 (Zakura<sup>21, 23)</sup> ら) は特に精度の高いものではなかつた。後年、Janz とその共同研究者<sup>24, 25)</sup>、Korcles<sup>26~28)</sup> および他の研究者<sup>29~52)</sup> は注意深く冰点降下の測定を行つた。例として図1に溶融AgNO<sub>3</sub> の $\Delta T_f = f(m)$  の曲線を示す。これは(1)式に十分よく一致することがわかる。いくらかのそれは固溶体が生成するためか、あるいは系が理想状態にないためであろう。<sup>29)</sup>

凝固点降下法の結果からわかるように、通常、塩の解離の形式は結晶のイオン構造に一致している。結晶中で主として静電力によつて結合している粒子は溶融塩中で比較的自由なイオンとして行動する。例えば、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>などの構成成分間に共有結合力が働いている錯イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) は集合単位として動き、それらの個々の成分にまで分解するという徴候はない。イオン結合が溶融して新たにもつと複雑なイオンが生成する場合もある。したがつて凝固点降下法の結果から当然次のようなことがわ

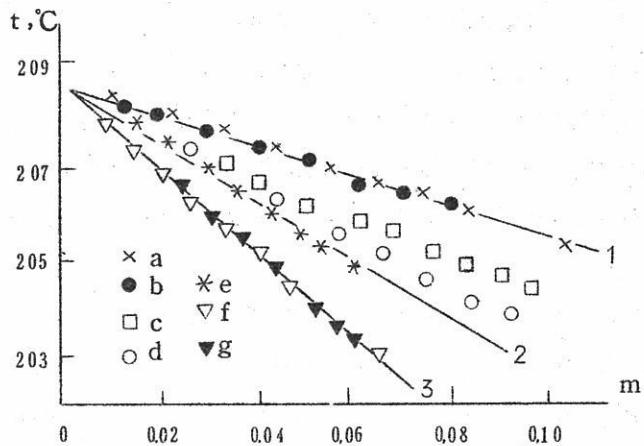
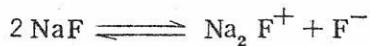


図 1 a)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , b)  $\text{KNO}_3$ , c)  $\text{ZnSO}_4$ ,  
d)  $\text{PbSO}_4$ , e)  $\text{KClO}_4$ , f)  $\text{PbCl}_2$ ,  
g)  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  をとかしたときの  $\text{AgNO}_3$  氷点  
降下 1, 2, 3 は  $\nu = 1, 2, 3$  について計算した曲線で  
ある。

かる。 $\text{PbF}_2$  に  $\text{NaF}$  をとかしたときは  $\nu = \frac{1}{2}$ ,  $\text{NaCl}$  に  $\text{NaF}$  をとかしたときは  $\nu = 1$  である。<sup>16)</sup> これらの結果はフッ化ナトリウムがとけるときに錯イオンが生成すると仮定すれば説明できる



他のいくつかの例でも溶融時にこのような錯塩が生成する可能性がある。

## 2. 溶融塩の光学的性質

溶融塩のイオン組成に関するもつと完全な情報は光学的性質の研究から得ることができる。

多くの著者が溶融塩の吸収スペクトルを研究した。<sup>53~65)</sup> そして溶融塩は通常紫外領域に吸収を有することが示された。それらの吸収スペクトルは、塩の蒸気の吸収とは本質的に異っている。後者は普通かなり広い振動数範囲にわたって多数の接近したスペクトル線

からなる吸収帯を示す。溶融塩の分子吸収スペクトルは一つないしこつの極大をもつ広い吸収帯からなっている。この拡がりはイオン間の距離が短く、吸収粒子の電子雲が隣接イオンによつて強く励起されることと関連がある。

溶融塩の吸収帯はアニオンの外例の電子が励起して隣のカチオンの場の軌道へ移るのに関係している。イオン結晶は同じようなスペクトルを示す(図2)。

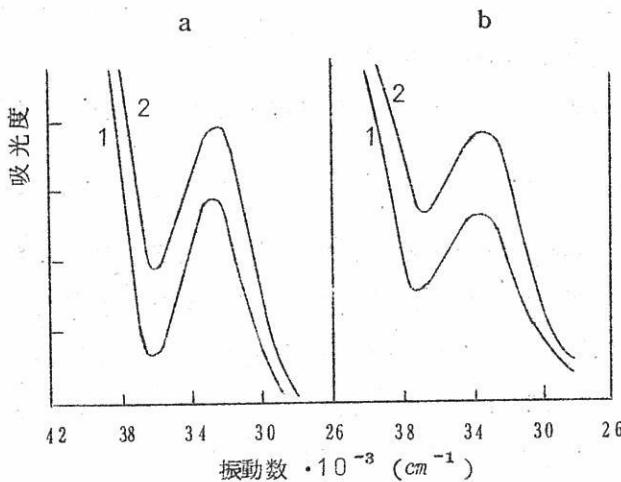


図 2. 吸収スペクトル A)  $\text{KNO}_3$ ; 1-338° 溶融  
2-333° 結晶 B)  $\text{NaNO}_3$ ; 1-308° 溶融  
2-304° 結晶

極大吸収に相当するエネルギーは、

$$\epsilon_{\max} = \epsilon_i - h^2 / 8mr_0 \quad (2)$$

ここで  $\epsilon_i$  はアニオンのイオン化ポテンシャル、mは電子の質量、 $r_0$ は励起された軌道の半径で、イオン間距離からカチオンの半径を引いたものに等しい。<sup>63~65)</sup> 吸収帯では通常光学密度は非常に大きい。<sup>59, 60)</sup> したがつてスペクトルの構造がいつも確定できるとはかぎらない。それ故吸収極大のエネルギーあるいは波長 ( $\epsilon_{\max}$ ,  $\lambda_{\max}$ ) ではなく、吸収端のパラメータ ( $\epsilon_{\text{edge}}$ ,  $\lambda_{\text{edge}}$ ) によってスペクトルの特性を示す著者もある。

吸収スペクトルと塩の性質の関係についてはほとんど何もわかつていない。アルカリ金属ハライドではCsからLiにゆくにつれて吸収帯が紫の方に移りClからIにゆくにつ

れて赤の側に移る。アルカリ金属ハライドの融点近傍での吸収限界はほぼ250~350 m $\mu$ m にあり副亜族の金属のハロゲン化物のそれは500~600 m $\mu$ m の範囲にある。<sup>53,60)</sup> アルカリ金属硝酸塩についてスペクトルとカチオン半径との間に定量的な関係が見出された。

$$\epsilon_{\max} = 3.81 + 0.33/r_+, \text{ eV} \quad (3)$$

恐らく同様の関係が他の塩にも存在するであろう

吸収スペクトルの温度依存性は(2)式から予想され、次式によつて表わされる。

$$\epsilon_{\max} = \epsilon_0 - kt \quad (4)$$

ここで、係数kは塩の熱膨張係数に比例する。<sup>55,58,60,63)</sup> また多くの塩で、 $\epsilon_{\max}(t)$  曲線は融点近傍でわん曲しないということがわかり、これは錯化合物が生成しないことを示す。<sup>54~58,63)</sup> 融塩の重要なパラメータがもう一つある一屈折率。古い研究<sup>66~68)</sup>も最近の Bloom,<sup>13,14,69,70)</sup> Thurmond,<sup>58)</sup> Murgulescu<sup>71)</sup> らの研究も溶融塩の屈折率は温度が上るにつれて直線的に低下することを示している。

$$nt = n_0 - bt \quad (5)$$

屈折率と塩の性質との関係を表1に示す。

表 1. NaD線に対する溶融塩の屈折率<sup>13), 14)</sup>

塩	$n_0$	$b \cdot 10^4$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$
LiCl	1,590	1,60	620~750
KCl	1,667	3,50	780~810
AgCl	2,148	2,10	480~656
CdCl <sub>2</sub>	1,735	0,35	590~700
PbCl <sub>2</sub>	2,244	3,67	515~620

溶融塩の特性は分子屈折で示す方が便利である。

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{M}{\rho} \quad (6)$$

塩の分子屈折は大体温度に無関係で既知の近似度では個々のイオン 屈折の和に等しい。これは特に溶融塩、結晶、および無限希釈水溶液の屈折が互に接近しているという事実（表2）から当然の結果である。

表 2. NaD線に対する溶融塩の分子屈折<sup>13), 70), 72)</sup> (cm<sup>-1</sup>)

塩	t°C	R melt	R crystal	無限希釈 溶液のR
LiCl	650	8.20	7.59	8.42
NaCl	850	9.48	8.52	8.88
KCl	800	11.68	10.85	10.93

### 3. 溶融塩のラマンスペクトルと赤外スペクトル

ラマンスペクトルと赤外スペクトルの研究で溶融塩の構造について重要な情報が得られる可能性がある。よく知られているように振動または回転、エネルギー準位間の遷移によつて生ずる分子スペクトル中には、これらの遷移に相当する線が存在する。これらの分子振動準位に相当する振動数によってラマン振動数の値が決まり、それは  $\nu_0 \pm \nu_i$  の和に等しい。ここで  $\nu_0$  は励起輻射の振動数、 $\nu_i$  は分子の基準振動数で、その分子は振動数  $\nu_0$  の光を散乱して励起される。

溶融塩のラマンおよび赤外スペクトルは近年になつてはじめて研究されるようになつた。<sup>78~81)</sup> Bues<sup>73~75)</sup> およびWalfarenら<sup>80)</sup> は、アルカリ金属の硝酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、重硫酸塩や塩化亜鉛、塩化カドミウムについてラマンスペクトルを得、Jany<sup>76~78)</sup> とMc Intire<sup>81)</sup> はハロゲン化水銀のラマンスペクトルをとつた。Williamshurst<sup>76~78)</sup> およびBradbury<sup>79)</sup> は種々の硝酸塩、塩素酸塩、リン酸塩および他の複雑なアニオンの入つた塩の振動スペクトルについて研究した。

例として、アルカリ金属硝酸塩について行なわれた研究を考察しよう。 $\text{NO}_3^-$  イオンは同一平面上で窒素原子を中心に酸素が正三角形に並んでいる。このイオンではラマン振動数  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  を与える結合方向にそつた対称および逆対称振動、対称性をこわす振動数  $\nu_4$  の二次元振動および振動数  $\nu_2$  の面外振動が可能である（図3）。表3は結晶、水溶液および溶融塩の  $\text{NO}_3^-$  イオンのラマン振動数を示す。

振動数  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_4$  の値は常に非常に接近している。溶融塩のスペクトルは決して新し

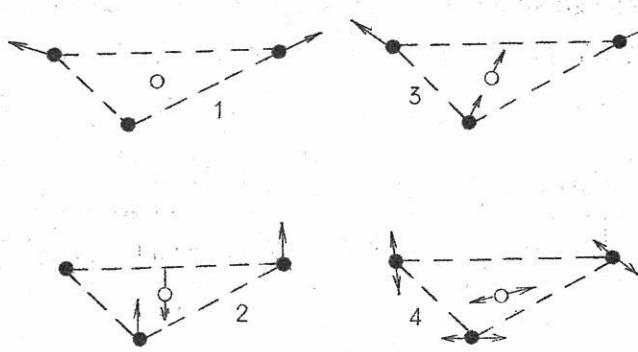


図 3. イオン中の酸素と窒素

原子の振動

- 1 - 振動数  $\nu_1$  の対称伸縮振動
- 2 - 振動数  $\nu_2$  の面外振動
- 3 - 振動数  $\nu_3$  の逆対称伸縮振動
- 4 - 振動数  $\nu_4$  の偏角振動

表 3.  $\text{NO}_3^-$  イオンの複合振動数

振動数	塩	$\text{LiNO}_3$			$\text{NaNO}_3$		$\text{KNO}_3$	
		溶液	結晶	溶融塩	結晶	溶融塩	結晶	溶融塩
$\nu_4$		718	728	724	728	722	714	715
$\nu_3$		1392	1391	1366 1476	1387	1386	1361	1382
$\nu_1$		1047	1086	1061	1069	1053	1050	1048

い振動を含んでいない。 $\text{LiNO}_3$  (および $\text{AgNO}_3$ )  $\nu_3$  線は分裂している。これは  $\text{NO}_3^-$  イオンが著しく変形するためである。Bues<sup>73)</sup> は  $\nu_1$  は塩の自由体積から直接求められるということを明らかにした。塩の自由体積は次の式で計算できる。

$$V_f = V - \omega N \quad (7)$$

ここで  $N$  はアボガドロ数,  $\omega$  はアニオンとカチオンの体積の和,  $V$  は塩の分子容である。

塩の融解時の  $\nu_1$  の変化は塩の膨張によって説明できる。

他のラマンおよび赤外スペクトルの研究でも溶融塩中の錯アニオンの構造は結晶や水溶液中の構造と類似していることを示している。ハロゲン化物溶融塩中の錯イオンの存在が立証された。

#### 4. 溶融塩中のX線および中性子の散乱

薄い液層中を通過する間にある原子によって散乱されたX線はその原子に最も隣接した原子によって散乱されたX線と干渉する。そしてそれらの隣接原子の数および原子間の距離は、熱運動のために変化するから、観察される像は原子の何らかの平均分布の結果であり、どの原子を基準にとるかということには無関係である。

通常、液体中の原子の分布は、中心原子から $r$ 距つた所にある単位体積中の平均原子数として定義された函数 $P(r)$ によってあらわされる。 $r$ から $r + \alpha r$ までの球殻中にあらわされる原子の数は $\rho(r) 4\pi r^2 \alpha r$ に等しい。

液体中では原子の位置に厳密な秩序がないから、函数 $\rho(r)$ は最尤距離に相当する位置に極大をもつ連続曲線となる。中心原子からの距離が増すにつれてどの距離でも確率が等しくなり $\rho(r)$ 曲線から極大がなくなる。

ZernickeとPrems<sup>82)</sup>およびDebye<sup>83)</sup>は單原子液体の実験的散乱曲線と動径分布函数 $4\pi r^2 \rho(r)$ あるいは $\rho(r)$ との間の関係を見出した。この理論によつてX線の散乱の実験結果から液体中の平均的な粒子分布が求められるようになった。この理論は更にWarrenら<sup>84)</sup>によつて多原子液体にまで拡張された。X線散乱法は分子性液体特に $CCl_4$ の場合に用いられて成功した(図4)。

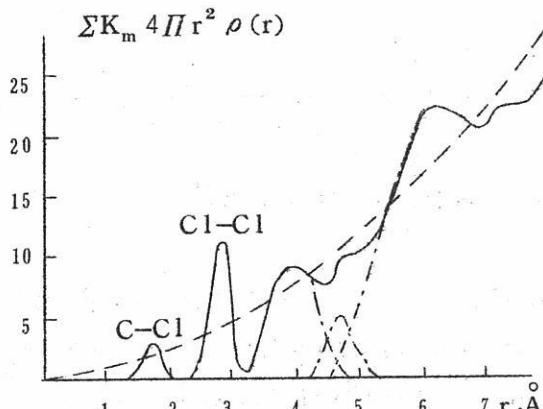


図 4.  $CCl_4$  の動径分布函数 ( $25^\circ C$ )<sup>85)</sup>

四塩化炭素の動径分布函数は  $\text{CCl}_4$  分子中の C-CI および CI-CI 原子間距離に相当する  $1.74$  と  $2.92 \text{ \AA}$  の 2 つの巾のせまい孤立したピークとそれにつづいて隣接分子の炭素の原子間の最尤距離に相当する一連の極大 ( $3.5$ ,  $5.0$ ,  $6.4 \text{ \AA}$ ) をもつ。最初の二つの極大は  $\text{CCl}_4$  分子が液中で解離していないことを示している。Ritter とその協同研究者<sup>86~88</sup> は  $\text{AlCl}_3$  や  $\text{SnI}_4$  のような電解質でない溶融塩を研究して同様の結果を得た。溶融  $\text{CdI}_2$  に関する実験ではその結晶に特有な配位数 6 は溶融塩でも保たれているが、2 個のヨウ素原子は他よりもカドミウム原子の近くに位置していることが示された。これは溶融塩中で、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{I}^-$  イオンの他に、 $\text{CdI}_2$  分子が生成することを示す。同様に  $\text{InCl}_3$  の分布曲線は、溶融塩中で  $\text{In}^{3+}$  と  $\text{Cl}^-$  イオンと二量体  $\text{InCl}_6$  が生成しうることを示す。

近年典型的なイオン性液体—アルカリ金属のハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩等の中での X 線の散乱の研究が行なわれてきた。<sup>90~107</sup>

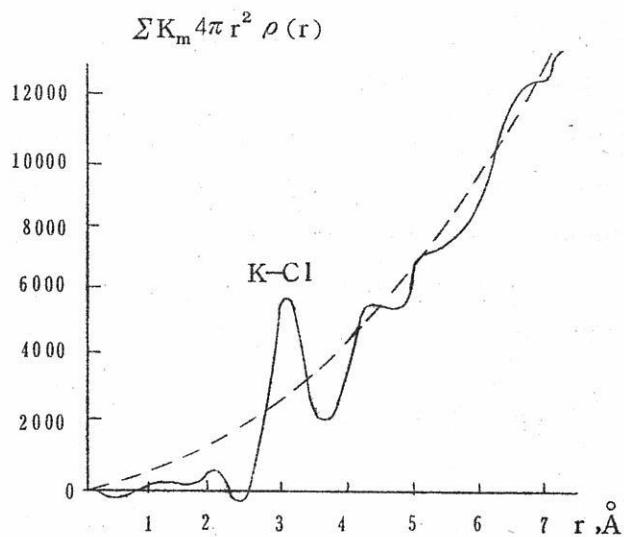


図 5. 溶融 KCl の動径分布函数<sup>92)</sup>

図 5 はそれらの溶融塩の典型的な動径分布曲線を示す。定量的には研究者によつて結果が異なるが、定性的にはどの研究者も同様な結果を得ている。ハロゲン化アルカリとハロゲン化アルカリ土金属の構造について X 線回折と中性子回折<sup>102)</sup> によって研究が行われた。<sup>89~91), 96~104)</sup> アルカリ金属硝酸塩<sup>94), 95), 105)</sup>、溶融  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ 、アルカリ金属炭酸塩および

硫酸塩<sup>107)</sup> も研究された。Furukawa<sup>106)</sup> はこれらの研究の結果を一般化しようと試みた。

動径分布曲線の極大の位置はどの場合でも結晶内の相当するイオン間距離 ( $r_{\text{crys}}$ ) に近い。しかし第一 ( $n^+ - x^-$ ) および第2 ( $M^+ - M^+$ ,  $x^- - x^-$ ) 配位球の配位数 ( $N_1$ ,  $N_2$ ) は結晶格子中よりもかなり小さい(表4)。

表 4. ハロゲン化アルカリ金属の溶融塩および結晶中の第一配位球の特性  
 $M^+ - X^-$  相互作用<sup>101), 102)</sup>

塩	溶 融 塩		結 晶		
	$r'_{\text{max}}, \text{\AA}$	$N_1$	$r'_{\text{crit}}, \text{\AA} (t_f)$	$r'_{\text{crit}}, \text{\AA} (20^\circ)$	$N_1$
LiCl	2,47	4,0	2,66	2,57	6
LiI	2,85	5,6	3,12	3,00	6
NaCl	2,88	4,7	2,95	—	6
NaI	3,15	4,0	3,35	3,23	6
KCl	3,10	3,7	3,26	3,14	6
CsCl	3,53	4,6	3,57	3,57	6(8)
CsI	3,85	4,5	3,94	3,95	6(8)

溶融塩の  $r'_{\text{max}}$  の値は、通常融点近くの結晶中よりもいくぶん小さい—溶融塩中のイオンは場の対象性が破れているにもかかわらずより密に充填している—ということは興味深い。最初のピークの巾がかなり大きいということは、実際の  $M^+ - X^-$  イオン間距離は  $r'_{\text{max}}$  よりもかなり大きくも小さくもなり得るということを示す。溶融塩中のイオン間の可能な最短距離はガス分子の  $M^+ - X^-$  距離に近い。

溶融塩中ではイオン間距離が正確に定まつていないということはイオンが色々な群に会合してその間に空所があるということを意味する。小さな群の中ではガス分子中のようにイオンは密に充填している。密でない群は丁度結晶格子の断片のようなものである。これらの群は動的平衡にあつて絶えず生成し分解している。

動径分布曲線の2番目のピークは1番目のものよりずっと拡がっている。第2のピークが最もはつきりとみられるのは小さなカチオンをもつた塩(リチウムとナトリウムのハロゲン化物)である。これらは即ち  $M^+ - M^+$  および  $X^- - X^-$  距離が一様で溶融塩の構造

が秩序だつてゐるという大きな証拠である。カリウムとセシウム塩では第2ピークは非常に拡がつておおり、構造が規則的でない証拠である。

上に述べた方法だけではなくX線吸収<sup>108)</sup> や核磁気共鳴<sup>79), 109)</sup> による溶融塩の構造研究は興味深く期待がもてる。しかしこの方面はまだ充分に発展していない。

## 5. 密度と分子容

溶融塩の性質とその実際的な応用についての研究には密度を含めてその物理的性質に関する知識が必要である。

溶融塩の密度は比重ピッ法によるかまたは流体静力学的重量測定法によつて測定される。<sup>5, 2)</sup>  
1939年以前に得られた結果—特に Jeager<sup>110, 111)</sup>, Klemm<sup>112, 113)</sup> および他の人々<sup>114~119)</sup> の研究は現在では十分信頼できるとは考えられない。ハロゲン化アルカリ金属の密度の最も信頼性のあるデータはYaffeとvan Artsdalenによつて発表されたものである。<sup>120)</sup> それらはMendelevの一次式にあてはまる(表5参照)。

表 5. 溶融ハロゲン化アルカリ金属の密度(g/cm<sup>3</sup>) (8式の係数)

塩	a	b · 10 <sup>3</sup>	塩	a	b · 10 <sup>3</sup>	塩	a	b · 10 <sup>3</sup>
LiCl	1,7660	0,4328	NaI	3,3683	0,9191	RbBr	3,4464	1,0718
LiBr	2,8878	0,6520	KCl	1,9767	0,5831	RbI	3,6377	1,1435
LiI	3,5397	0,9176	KBr	2,7333	0,8252	CsCl	3,4782	1,0650
NaCl	1,9911	0,5430	KI	3,0985	0,9557	CsBr	3,9109	1,2234
NaBr	2,9518	0,8169	RbCl	2,8799	0,8832	CsI	3,9179	1,1834

$$\rho = a - bt \quad (8)$$

アルカリ金属硝酸塩と炭酸塩の密度が注意深く測定された<sup>121, 122, 130, 131)</sup>。アルカリ土類金属、および副亜族の金属の塩、特にMgCl<sub>2</sub><sup>123, 124)</sup>, CaCl<sub>2</sub><sup>125)</sup>, BaCl<sub>2</sub><sup>126)</sup> ハロゲン化水銀<sup>81, 128)</sup>, アルカリ土類フッ化物<sup>127)</sup> および他の塩<sup>132~135)</sup> の密度についてあまり系統的ではないが報告がある。どの場合も(8式)が成り立つ。

### 溶融塩の体膨張係数

$$\alpha = \frac{1}{V} \times \frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\rho} \times \frac{dp}{dt} = \frac{b}{\rho} \quad (9)$$

およびその分子容

$$V = M / \rho \quad (10)$$

は全くその内部構造によつてきまる。特にハロゲン化アルカリ金属の特徴としてリチウムとナトリウムの塩の熱膨張係数は比較的小さく一方カリウム、ルビシウム塩のそれは比較的大きくて塩の性質にはほとんど無関係である(図6)。このちがいは多分上に述べたように大きなカチオンをもつ塩の拡がつた構造と関係があるだろう。

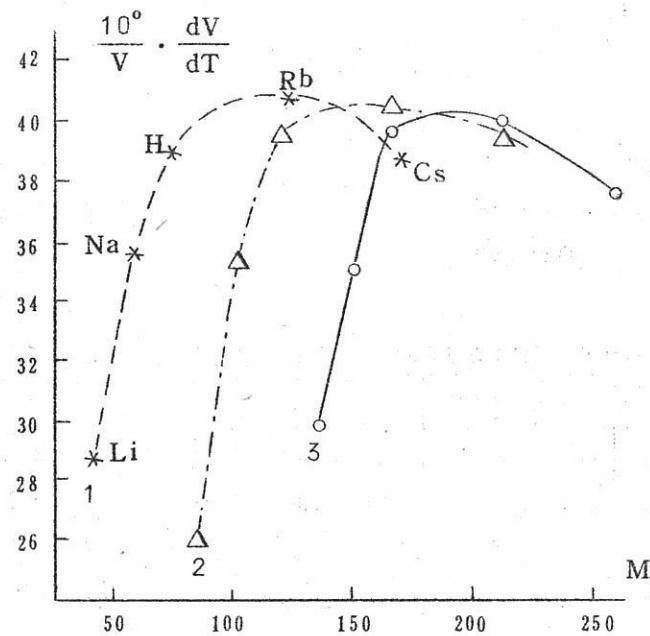


図 6. 融点における溶融塩の体膨張係数と分子量の関係 <sup>120)</sup>

1-塩化物

2-臭化物

3-ヨウ化物

溶融塩の分子容<sup>5, 16, 21)</sup>を比較すると典型的なイオン性溶融塩の分子容は小さく、一方分子性液体( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ 等)は大きいことがわかる。副亜族の金属からなる塩は、溶融時に錯塩を生成して会合する塩よりも分子容が小さいということも注目される。

## 6. 圧縮率

溶融塩の圧縮率は実際には超音波速度( $u_L$ )の測定から求められる。その速度は断熱圧縮率と次の関係がある。

$$\beta_s = -1/V (\partial \nu / \partial \rho)_s = \rho^{-2} u_L^{-2} \quad (11)$$

等温圧縮率を計算するには溶融塩の定圧( $C_p$ )および定容( $C_V$ )熱容量についての情報が必要である。

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{d\rho} \right)_T = \beta_s \times \frac{C_p}{C_V} \quad (12)$$

溶融塩中の超音波速度についていくつかの測定が行われた。<sup>136, 142)</sup>そして溶融塩の圧縮率は温度に依存し、温度とともに増加することが示された(表6)。同じ型の塩では分子量が増すにつれて圧縮率も大きくなる。

表 6. ハロゲン化アルカリ金属の等温圧縮率( $\times 10^2 \text{ cm}^2/\text{dyne}$ )<sup>136)</sup>

塩	700°	800°	900°	1000°	塩	700°	800°	900°	1000°
LiCl	21,1	24,7	28,6	33,0	KCl	—	38,4	45,7	54,7
LiBr	25,8	29,4	33,6	38,4	KBr	—	43,8	52,1	62,1
NaCl	—	28,7	33,8	40,0	KI	49,9	59,9	72,0	87,3
NaBr	—	33,6	38,6	44,9	CsCl	42,9	51,2	62,7	76,3
NaI	40,0	47,3	65,6	65,6	CsBr	55,8	67,1	82,7	103,1

Bockris およびRichards<sup>136)</sup> と他の著者<sup>139~141)</sup>によって得られた溶融塩の圧縮率と超音波速度についての結果はかなりちがいがある。特にBockris と Richards<sup>136)</sup> は超音波速度は  $T^{\frac{1}{2}}$  の一次函数であると述べているが、他の著者<sup>139, 140)</sup>は  $T$  の一次函数であると述べている。この差異の原因は説明できない。

## 7. 表面張力

真空又は不活性ガスとの相界面における溶融塩の表面張力は輪環引上法、最大泡圧法により測定された。<sup>143)</sup> 表面張力の温度依存性は普通次の一次式であらわされる。

$$\sigma = a - bt \quad (13)$$

しかし二次の内挿式を用いなければならない場合もある。1900から1930年間に行われた溶融塩の表面張力の測定（例えば Jeager<sup>111)</sup>, Arndt, Löwenstein<sup>114)</sup>）はこれらの研究に用いられた方法が十分信頼性がないから不正確である。しかしそれ以後の研究の結果もしばしば相互間にかなりの差がある。近年の研究にハロゲン化物<sup>145～157, 161)</sup>炭酸塩<sup>122)</sup>, 硝酸塩<sup>145, 158～160)</sup>の表面張力の測定がみられる。表7は最も信頼できる結果をまとめたもので、表面張力は塩の性質に大きく依存することを示している。

表 7. 溶融塩の表面張力 (13式の係数)

塩	a	b	文献	塩	a	b	文献
NaCl	168,4	0,068	147	CaBr <sub>2</sub>	153,1	0,0459	154
NaBr	140,9	0,056	153	CaI <sub>2</sub>	98,7	0,0174	154
NaI	147,4	0,090	145	SrBr <sub>2</sub>	178,0	0,0439	154
KCl	156,3	0,075	147	SrI <sub>2</sub>	134,8	0,0383	154
KBr	142,2	0,072	145	BaCl <sub>2</sub>	225,0	0,078	156
KI	138,7	0,087	145	PbCl <sub>2</sub>	192,1	0,110	145
MgCl <sub>2</sub>	74,0	0,01	147	CdCl <sub>2</sub>	95,6	0,021	153
CaCl <sub>2</sub>	178,0	0,038	149	AgCl	202,2	0,052	153

Semechenko の理論によれば溶融塩の表面張力は粒子の静電的な相互作用によって<sup>162, 163)</sup> きまる。即ち最終的にはそれらの一般化されたモーメント  $\mu = Z/r$  の大きさできまる。恐らくこれからカチオンとアニオンの半径が増すとハロゲン化アルカリ金属の表面張力が減少することを説明できるだろう。<sup>163, 164)</sup> アルカリ土類金属塩は逆の関係がある。これは一般に溶融の際の錯化合物の生成によつて説明できると考えられている。<sup>163)</sup> しかしこの説明で十分であるとは考えられない。

Bachinski<sup>165)</sup>によつて決の式が与えられた。

パラユール；

$$\pi = \frac{M}{\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{solid}}} \quad \sigma^{\frac{1}{4}} \quad (14)$$

は溶融塩では、通常温度によつてごくわずかしか変化しない。塩のハラコールが個々のイオンのパラコールの和になるかどうかという問題はまだ研究されていない。

### 8. 热容量

溶融塩の定圧分子熱はほとんど温度に無関係である。 $C_P$  の値が Kubaschewski と Evans<sup>166)</sup>によつて表にまとめられた。もつと最近の値も利用できる。<sup>167~169)</sup> 表8は  $C_P$  の値と溶融塩の際の熱容量の変化を示す。

表 8. 塩の熱容量  $C_P^{\text{liq}}$  と溶融時の熱容量の率化  $\Delta C_P$  (cal/deg mole)<sup>166~169)</sup>

塩	$C_P$	$\Delta C_P$	塩	$C_P$	$\Delta C_P$	塩	$C_P$	$\Delta C_P$
LiCl	15,5	1,5	MgCl <sub>2</sub>	22,1	2,0	PbCl <sub>2</sub>	24,9	2,6
NaCl	15,9	0,6	CaCl <sub>2</sub>	24,7	4,35	PbBr <sub>2</sub>	26,3	5,6
KCl	16,0	1,35	SrCl <sub>2</sub>	26,2	5,1	PbI <sub>2</sub>	32,3	11,7
RbCl	15,3	1,3	CdCl <sub>2</sub>	26,7	4,9	BiCl <sub>3</sub>	34,3	8,2

$$\Delta C_P = (C_P^{\text{liq}})_f - (C_P^{\text{solid}})_f \quad (15)$$

溶融塩の熱容量は(5~10%の正確度で)

$$C_P = 8\nu \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (16)$$

であらわされる。ここで  $\nu$  は塩ノモルから生じるイオンの数。

しかしこの結果は多原子のアニオンの塩には適用できない。しかし MgCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> のような塩には有効である。このことはこれらの溶融塩中では錯化合物が生成しているという仮定とは一致しない。

同一種類の塩では分子量が増すにつれて熱容量は幾分増加する。溶融時の熱容量の飛躍的な変化についてはくわしいデーターはない。塩の融点のずっと下から熱容量が増加しあじめることを考慮に入れなければならない。<sup>170)</sup>

## 9. 蒸発熱および蒸気圧

一般に塩の蒸気熱と沸点は大体の値しかわからない。蒸発熱はカロリーメーター法かまたは蒸気圧の温度変化の測定によって求められる。<sup>171)</sup> 溶融塩の蒸発熱は色々と発表されてきた。<sup>172~176)</sup>

結合のイオン性が強い塩（ハロゲン化アルカリ金属）はその特徴として沸点が高く蒸発熱が大きい。そしてかなり共有結合性の結合をもつ塩（例えば $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ）は沸点が低く蒸発熱も小さい。

ハロゲン化アルカリ金属が最もよく研究されている。これらの塩の蒸発エントロピー ( $\Delta S_{\text{vap}} = L_{\text{vap}} / T_{\text{boil}}$ ) は  $25 \sim 30 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$  でこれはこれらが同程度の秩序をもつている証拠である。Pauling<sup>177)</sup> はハロゲン化アルカリ金属の蒸発熱、融解熱および融点、沸点は結晶内のイオン間距離と規則的な関係があることを示した。なぜならこれらの性質はすべて格子エネルギーと関係があり、このエネルギーはイオン半径の和によつてきまるからである。しかし実際の塩では予期される関係からかなりはずれている。Pauling はこれらの不規則性は大きなカチオン同志の反発のために、小さなカチオンを含む結晶格子 Li および Na 塩ではかなり影響が大きいと考えた。

溶融塩の蒸気圧の研究についてはこれまでに総説が発表されたが、<sup>166, 173, 178)</sup> 最近無機塩の蒸気組成についての新しい結果が得られ、これまでの測定について検討しなおす必要がある。即ち、ハロゲン化アルカリ金属の蒸気の中には 2 量体  $(\text{MX})_2$  および 3 量体  $(\text{MX})_3$  がかなりの割合で存在することがわかつた。<sup>176~185)</sup>  $\text{ThF}_4$ <sup>176)</sup>,  $\text{FeCl}$ <sup>186)</sup>,  $\text{CuCl}$ <sup>187)</sup>,  $\text{AgCl}$ <sup>188)</sup> および他の塩の蒸気中でもポリマーが生成するのが発見された。重合分子の解離熱は蒸気熱に匹敵する。

塩の蒸気中の重合が起ると分子量が変化し、蒸発法、噴散法等によつて蒸気圧を求めるには分子量を知る必要がある。したがつてそのような方法で得られた古いデーター<sup>189, 190)</sup> は正確でない。最も信頼性のある蒸気圧測定の絶対法—静止法、と沸点法<sup>171, 191)</sup> —がそれぞれ参考文献 192~203), と 174), 176) で用いられている。

臨界点から遠く離れた条件の下で Clausius-Clapeyron の式を適用し、蒸気は

理想気体として振舞うが、蒸発熱の温度化は  $dL_{vap}/dT = \Delta C_p$  であらわされるものと仮定すれば、容易に次の式が得られる。

$$\log \rho = -\frac{A}{T} + B \log T + D \quad (17)$$

ここで  $A = -L_{vap}/4.575$ ,  $B = \Delta C_p/R$ ,  $\Delta C_p$  は液と蒸気の熱容量の差,  $L_{vap}$  は沸点の蒸気熱,  $D$  は定数である。Blog T の項が無視できる場合もある。

(17)式は通常実験結果をあらわすのに用いられる。係数 A, B, D は実験的にきめられる。表 9 はいくつかの塩についてこれらの値を示す。

$C_p^{liq}$  の実験値と  $C_p^{vap}$  の計算値から理論的に係数  $B = \Delta C_p/R$  を計算しようと試みられた。<sup>179)</sup> ここで B の値は、明らかにある一連の塩では近い値をもつはずである。表 9 に示すように多くの例でこの要求はみたされている。

表 9. 溶融塩の蒸気圧 (mmHg)<sup>166), 179), 198)</sup>

塩	-A	-B	D	塩	-A	-B	D	塩	-A	-B	D
LiF	14560	4,02	23,56	KCl	11023	3,526	20,80	CsBr	10270	3,52	20,65
LiCl	10760	4,02	22,30	KBr	10050	3,0	18,67	CsI	10230	3,52	20,70
LiBr	10170	3,52	20,55	KI	14560	3,52	20,41	BeCl <sub>2</sub>	6340	-	10,64
LiI	11110	3,52	21,70	RbF	11190	3,52	20,90	MgCl <sub>2</sub>	10840	5,03	25,53
NaF	13260	3,52	21,31	RbCl	10300	3,0	18,77	ZnCl <sub>2</sub>	8440	1,50	16,61
NaCl	11495	3,52	20,93	RbBr	10220	3,52	18,80	CdCl <sub>2</sub>	9183	5,04	25,91
NaBr	10500	3,0	18,81	RbI	10280	3,52	20,64	PbCl <sub>2</sub>	10168	6,65	31,73
NaI	10740	3,52	20,96	CsF	9850	3,52	20,52	FeCl <sub>2</sub>	9476	5,23	23,65
KF	11150	3,52	20,60	CsCl	10770	3,52	18,14	BiCl <sub>3</sub>	5980	7,04	31,38

\* 式(17)は動的な考察から導れる。<sup>204)</sup> 結晶中の空孔の数<sup>22)</sup> は  $N = d n_0 \exp(-L^{\circ}vap/RT)$  であるから、蒸気の密度は  $\rho = NM/NA = \alpha \rho_{crit} \exp(-L^{\circ}vap/RT)$  ここで  $n_0$  は  $1 \text{ cm}^3$  中のイオン対の数,  $\alpha$  は定数,  $\rho_{crit} = n_0 M/NA$  そして  $P = \rho n RT/M$ ,  $\rho/M = 1/V$  なる故,  $\ln \rho = \ln \alpha RT - \ln V - L^{\circ}vap/RT$  ここで  $\rho$  は bar であらわされ, R は  $\text{J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ <sup>204)</sup> であらわされる。

## 10. イオン結晶の融解熱

結晶の溶解とこの過程の熱力学的変数 ( $T_f$ ,  $L_f$ ) は格子エネルギー, したがつて最終的にはイオン半径, 分極率, イオンの電荷, イオンの電子雲の構造によつてきまる。融解熱はカロリーメータ法, 凝固点降下法によつてまた電池の起電力の温度係数の測定によつて求められる。<sup>166, 205, 206)</sup> 塩の融点と融解熱は色々な統説に, でている。<sup>166, 172, 207, 208)</sup> 最近これらの値が測定されているが,<sup>167, 169, 192, 209~215)</sup> 得られた結果が全くくいちがう場合がしばしばある。

表10. ハロゲン化アルカリ金属の融触熱 (Kcal/mole) と融解エントロピー (e.n.)<sup>209)</sup>

塩	$L_f$	$\Delta S_f$	塩	$L_f$	$\Delta S_f$	塩	$L_f$	$\Delta S_f$
LiF	6,47	5,77	NaBr	6,24	6,12	RbF	6,15	5,76
LiCl	4,76	5,39	NaI	5,64	6,04	RbCl	5,67	5,70
LiBr	4,22	5,13	KF	6,75	5,97	RbBr	5,57	5,77
LiI	3,50	4,72	KCl	6,34	6,08	RbI	5,27	5,73
NaF	7,78	6,14	KBr	6,10	6,06	CsF	5,19	5,23
NaCl	6,69	6,23	KI	5,74	5,02	CsCl	4,84	5,27
						CsBr	5,64	6,20
						CsI	5,64	6,27

表10にハロゲン化アルカリ金属の溶融のパラメータを示す。これとその他の手に入るデーターを解析すると次の結論が得られる。

1. 2荷のイオンをもつ結晶は類似の1荷のイオンからなるものより高温で融ける。
2. 同じカチオンの一連の塩ではアニオンの半径が増大するにつれて融点は下る。
3. 18個の電子をもつ電子雲の不完全なカチオンを含む結晶は同じ程度のイオン半径で不活性ガス殻をもつイオンの結晶よりも融点が低い。
4. 共有結合性が強くなるにつれて塩の融点は低下する。特に層状格子をもつ結晶 ( $CdI_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ) は融点が低い。アルカリ土類金属のフッ化物からヨウ化物へと融点が低くなっているものは同様に結合の共有性の増加によつて説明される。
5. 分子格子をもつ塩は融点が低く電解質ではない。例えば  $SiCl_4$  ( $mp = 68^\circ$ ) ,

$TiCl_4$  ( $-30^\circ$ ) ,  $PbCl_4$  ( $-15^\circ$ ) 。しかし同じ元素でも低次の酸化状態では、融点の高いイオン性の塩をつくる;  $TiCl_2$  ( $400^\circ C$ ) ,  $PbCl_2$  ( $501^\circ$ ) , 等。

6. 塩の融点は結晶格子の構造によつて左右される Pauling<sup>117)</sup> はリチウム塩の融点が低いのは  $Li^+$  イオン半径が小さく、その結果格子中でアニオン同志が接触し、アニオン同志の反発で格子エネルギーが低下するためだと説明した。ハロゲン化アルカリ金属について融点とイオン半径の比の間に直線関係があると報告されている。<sup>216)</sup>

ハロゲン化アルカリ金属の融解エントロピー  $\Delta S_f = L_f / T_f$  は  $6 \text{ e.u.mole}^{-1}$  に近い。これは  $3 \text{ e.u.g-ion}^{-1}$  に相当する。単原子の稀ガスの融解エントロピーが  $3 \text{ e.u.g-ion}^{-1}$  に近いことを考えればこれはその溶融塩が純粋なイオン構造をもつ証拠であると考えられる。通常この値から著しくはなれる塩が溶融するときに錯イオンが生成するという仮説を支持する証拠と考えられる。

### 11. 粘 度

溶融塩の粘度は静的方法(落下球,<sup>217, 218)</sup> 毛管流通法<sup>217, 219)</sup> 動的方法(例えば弾性繊維によつて溶融塩中に支持された物体の回転調和振動の減衰の測定<sup>217, 220)</sup>)によつて求められた。動的方法は普通測定に影響を与えるすべての因子を考慮できないために誤差が入る。<sup>217)</sup> 静的方法の方が一般に信頼できるが溶融塩で行うときには容易ならぬ困難にぶつかる。それ故完全に信頼できる系統的な溶融塩の粘度のデーターはまだ欠けている。

粘度の温度依存性は通常次の式であらわされる。<sup>22, 221~223)</sup>

$$\eta = A_\eta \exp(E_\eta / RT) \quad (18)$$

絶対反応速度論によれば,<sup>221, 224)</sup>  $\exp$  の前の係数は次のように与えられる。

$$A_\eta = 1.09 \times 10^{-3} \rho^{2/3} T^{3/2} / M^{1/6} \Delta E_{\text{vap}} \quad (19)$$

ここで  $\Delta E_{\text{vap}} = L_{\text{vap}} - RT$  は、蒸発のエネルギーで  $M$  は分子量である。

Panchenkov<sup>225, 226)</sup> は液体の粒子を互に分離する時に粒子間で、運動量の交換が起るという仮定から出発して、次の式を導いた。

$$\eta = A \rho^{4/3} T^{1/2} \exp(2 \Delta E_{\text{vap}} / rRT) [1 - \exp(-2 \Delta E_{\text{vap}} / rRT)] \quad (20)$$

ここで $\gamma$ は配位数, Aは定数である。

Panenkov の式は $\gamma$ とAを実験的に定めると NaCl と NaNO<sub>3</sub> の溶融塩の粘度には十分よく適用できる。<sup>225)</sup>

(18)式は実際に用いられ<sup>19, 227)</sup>その係数は実験的に求められている。表1.1は 1.1 T<sub>f</sub> °K における粘度と発表された結果から種々の塩について計算した A <sub>$\eta$</sub>  と E <sub>$\eta$</sub>  の値を示す。粘度と塩の性質の関係は十分研究されていない。2, 3の研究者<sup>223, 235)</sup>は粘性流動の活性化エネルギー E <sub>$\eta$</sub>  と融点の間の関係に注目している。特にハロゲン化アルカリ金属では E <sub>$\eta$</sub>  / L<sub>f</sub> の比は 1.2 に近い。2 荷の金属のハロゲン化物の溶融塩は必ずしも粘度が大きい。これは多分共有結合性と Van-der-Waals の相互作用がかなりの部分をしめるであろう。Bachinskii<sup>236)</sup>は粘度は温度の直接の函数ではなく液の分子容に関係していると考えている。

表 1.1. 溶融塩の粘度

塩	A <sub><math>\eta</math></sub> · 10 <sup>4</sup> Poise	E <sub><math>\eta</math></sub> , Kcal mole	$\eta_{1,1} T_f$ · 10 <sup>2</sup> Poise	文献	塩	A <sub><math>\eta</math></sub> · 10 <sup>4</sup> , Poise	E <sub><math>\eta</math></sub> , Kcal mole	$\eta_{1,1} T_f$ · 10 <sup>2</sup> Poise	文献
LiCl	1.64	8.35	1.27	274	AgJ	15.8	5.13	2.90	230
NaCl	2.11	9.10	1.02	228	MgCl <sub>2</sub>	35.5	5.25	4.08	233
KCl	4.29	7.40	1.10	228	CiCl <sub>2</sub>	86.3	3.70	4.34	150
LiBr	7.07	5.30	1.38	227	CdCl <sub>2</sub>	22.9	3.98	2.04	231
NaBr	2.85	8.00	1.06	229	CdBr <sub>2</sub>	21.9	4.30	2.30	232
KBr	2.92	7.96	1.14	229	PbCl <sub>2</sub>	5.37	6.77	3.05	231
RbBr	12.07	4.73	1.15	227	PbBr <sub>2</sub>	7.95	6.25	3.47	232
AgCl	7.64	5.30	2.13	230	AgNO <sub>3</sub>	18.2	3.08	2.06	234
AgBr	11.7	4.85	2.71	220		-	-	-	-

$$\eta = \frac{C}{V - \omega} \quad (21)$$

ここで C と  $\omega$  は定数で V は液中の粘子の運動に利用される容積即ち自由体積という物理的な意味をもつ。<sup>237)</sup> (21)式が溶融塩にあてはまることが示された。<sup>19, 237)</sup> V -  $\omega$  は普通 2 ~ 6 cm<sup>3</sup> × mole<sup>-1</sup> で  $\omega$  は常に融点における固体の体積よりかなり大きい。定数 C はイオン半径に依存する。<sup>19)</sup> 溶融塩の粘度と自由体積の間の関係についての考え方は他の方向にも拡

げられている。

## 12. 拡 散

溶融塩中の自己拡散係数についての情報は、近年放射性同位元素を用いることによつてはじめて得られるようになった。表12は次式の実験的係数の値をいろんな著者の実験結果から計算したものである。

表 12. 溶融塩の自己拡散係数

塩	$A_o^+ \cdot 10^3$ , cm <sup>2</sup> /sec	$E_A^+$ , Kcal/mole	$A_o^- \cdot 10^3$ , cm <sup>2</sup> /sec	$E_A^-$ , Kcal/mole	文 献
NaCl	3,36	7,65	3,02	8,37	238, 239
RbCl	2,51	8,00	1,67	7,42	238
CsCl	1,73	7,30	2,46	7,82	238
NaJ	0,63	4,00	0,43	4,41	238
TlCl	0,76	4,60	—	—	244
ZnBr <sub>2</sub>	7,90	16,0	—	—	243
PbCl <sub>2</sub>	0,773	6,75	0,895	7,10	241, 242
LiNO <sub>3</sub>	2,47	5,50	1,95	6,32	246
NaNO <sub>3</sub>	1,29	4,96	0,90	5,07	245, 246
KNO <sub>3</sub>	1,32	5,52	1,42	5,75	246
CsNO <sub>3</sub>	1,13	5,60	1,78	6,27	246
AgNO <sub>3</sub>	0,49	3,72	0,31	3,84	246
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,192	(900°)	0,279	(900°)	247

$$A = A_o \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) \quad (22)$$

多くの研究者<sup>238~240, 242, 248</sup>が Stokes-Einstein の式を塩に適用しようと試みた。

$$A = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad (23)$$

ここで  $r_i$  はイオン半径である。しかし表12と11を比較するとカチオンとアニオンの拡散の活性化エネルギーが等しくなく  $A$  とイオン半径の間に規則的な関係がないから(23)式はほとんどあてはまらない。<sup>\*</sup>

Nernst-Einstein 式：

$$A = \frac{F^2}{RT} (A^+ + A^-) \quad (24)$$

も溶融塩には適用できそうにない。ここで  $A$  は分子電導度である。この問題について研究が行なわれ、<sup>238～240, 248)</sup> (24)式の不適合はイオン対が拡散するときのイオン間の相互作用によるものであるとされた。

最近, Panchenkov<sup>249)</sup> は拡散係数と分子容, 蒸发热, 液の配位数の間の関係式を導いた。この式が溶融塩に適用できるかどうかは立証されていない。

イオンの拡散係数と液の自由体積を結びつける研究もいくつかある。<sup>22, 250～252)</sup> 特に Cohen と Turnbull<sup>250)</sup> は次の式を導いた。

$$A = g \cdot a \cdot u \cdot \exp(-\gamma V/V_f) \quad (25)$$

ここで  $g$  と  $\gamma$  は定数,  $a$  は分子の直径,  $u$  はガスの運動速度,  $V$  は分子容,  $V_f$  は自由体積である。この式は溶融塩について立証されている。<sup>238, 251)</sup> しかしいろいろな著者の結果は互にくいちがつている。Bockris<sup>238)</sup> は Furth-Frenkel の空隙理論の方が塩に適すると考えている。(下参照)

### 13. 電導度

溶融塩の電導度に関しては多数の報文がある。初期の研究は Lorenz の論文<sup>253)</sup> にまとめられている。Jaeger と Kapma<sup>254)</sup>, Sandonini<sup>117)</sup>, Goodwin と Mailey,<sup>225)</sup> Arndt<sup>256, 257)</sup> の研究を含めてその後の研究によつては Briltz と Klemm<sup>258)</sup>, Drössbach<sup>259)</sup> および Antipin<sup>21)</sup> らの研究者 の結果は近似的なものにすぎないと考えられる。

\* この相違は実験誤差によるものである可能性がある。  
(例えば Bockris らの文献<sup>238～240)</sup> 参照)

溶融塩の電導度の測定法は種々報告されている。<sup>120, 125, 260~268)</sup> ここで最も重要な点は広い周波数範囲にわたつてセルのインピーダンスの抵抗と容量の両成分を補償できるような非常に高感度の交流プリツシを使う必要があることである。ハロゲン化アルカリ金属の電導度が求められたが、<sup>120, 149, 150, 254, 258, 261, 269~278)</sup> その結果はしばしば互に一致しない。最も信頼できる値が求められた。<sup>120)</sup> ハロゲン化アルカリ土類の電導度も測定された。<sup>123, 126, 149, 150, 279~283)</sup> 副族の金属のハロゲン化物<sup>81, 125, 130, 279, 284~288)</sup> も研究された。Bookris<sup>279)</sup> らは最も信頼性のあるデーターを発表した。

硝酸塩<sup>130, 131, 134, 268, 285, 289~292)</sup> 炭酸塩<sup>122)</sup> ピロリン酸塩<sup>133)</sup> 等の電導度も研究された。

溶融塩の電導度の温度依存性は普通 Kohlrausch の式<sup>293)</sup>

$$K = a + bt + ct^2 \quad (26)$$

によつてあらわされる。この式は一般に実験結果によくあてはまり、2次の項がない（即ち  $c=0$ ）の場合も多い。しかしこの式には物理的な根拠はない。

Frenkel<sup>22)</sup> は次の式が分子電導度に適用できることを示した。

$$A = KM/\rho = A_A \exp(-E_A/RT) \quad (27)$$

この考えは Eyring によって発展させられた。彼は絶対反応速度論を用いて次の関係を導いた。<sup>120)</sup>

$$A = 5.18 \times 10^{18} (D+d) d_i^2 \exp(\Delta S^*/R) \exp(\Delta H^*/RT) \quad (28)$$

ここ D は溶融塩の誘電率、 $d_i$  はイオン間距離の  $1/2$ 。 $\Delta S^*$  と  $\Delta H^*$  は泳動のエントロピーと活性化熱である。ハロゲン化アルカリ金属では  $\Delta S^*$  は  $6.0 \sim 8.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$  である。<sup>26)</sup> 式は単一イオンの電導度に相当する。一般の場合、Frenkel<sup>22)</sup> によれば、

$$A = a_1 \exp(-E_1/RT) + a_2 \exp(-E_2/RT) \quad (29)$$

これは  $E_1 \sim E_2$ 、 $E_1 \gg E_2$  または  $E_1 \ll E_2$  の場合には<sup>26)</sup> 式になる。<sup>26)</sup> 式と同様に次のように書くことができる。

$$K = A_K \exp(-E_K/RT) \quad (30)$$

ここで<sup>294)</sup>

$$E_A = E_K + RT^2 \alpha \quad (31)$$

Yaffeとvan Artsdal en<sup>120)</sup>の測定は少くともハロゲン化アルカリ金属では  $\Delta H^* = f(T)$  であり、(26)および(30)式にあてはまらないことを示した。例えば正確な関係式は

LiBrでは

$$A = \exp(55709 - 69483/T + 0.43261 \times 10^{-3}T)$$

CsBrでは

$$A = \exp(9.4173 - 3980.3/T + 1.1528 \times 10^{-3}T)$$

しかしこれらは理論的な根拠はない。同時に多数の著者は、多くの溶融塩は少くとも研究された温度範囲では、(26)式と(30)式に従うと考えている。<sup>122, 131, 284)</sup>

$A$ またはKと粘度の関係は興味深い。よく知られたWaldenの法則<sup>295)</sup>

$$A\eta = \text{一定} \quad (32)$$

は明らかに溶融塩にはあてはまらない。これは例えばErdey-Gruz<sup>296)</sup>によつて示された。彼等は(32)式が成立たないのはGrotthusの泳動の機構のためである可能性があると考えた。Nernst-Einstein式<sup>24)</sup>によつて計算した溶融塩の電導度は常に実際の値より大きいから上の説明は批判に耐えられない。同じ理由で純粋の溶融塩中でかなり電子電導が存在するというAbrahamとBrenet<sup>297)</sup>の仮説も受け入れない。

Barzakovskii<sup>21)</sup>は、Stokes-Einstein式<sup>23)</sup>はWalden式の基礎となるから溶融塩に(32)式が適用できないのは(23)式の不適合によつて説明できると考えた。実際には粘度流動と泳動の機構は同じでないから問題は複雑になる。Freukelが指摘しているように、はじめの場合は大きなイオンが主役を演じ後の場合には小さなイオンが主役となる。

何人かの研究者が次式の溶融塩への適合性について論じている。

$$A^n \eta = \text{一定} \quad (33)$$

しかしDelimarskiiとMarkovは(33)式は  $A$ と  $\eta$  が温度の指数函数に依存することからくる単純な結果であつて、これらの量の間の関係を少しも明らかにしていないことを

示した。

表 13. 電導度式(26)の係数<sup>120)</sup>

塩	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^{+6}$	塩	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^{+6}$
LiCl	+0,5285	1,1250	4,554	KI	-1,7100	0,6408	1,965
LiBr	+1,0095	0,7834	2,057	RbCl	-1,8097	0,6176	2,1985
LiI	-0,5780	1,348	9,695	RbBr	-3,0505	0,9104	4,510
NaCl	-0,1697	0,6259	1,953	RbI	-1,0798	0,4055	1,6305
NaBr	-0,4392	0,5632	1,572	CsCl	-1,8023	0,5628	1,765
NaI	-0,8202	0,5940	1,976	CsBr	-1,4137	0,4255	1,228
KCl	-1,7491	0,738	3,000	CsI	-1,3313	0,3958	1,305
KBr	-3,2261	1,0124	4,828	-	-	-	-

表 14. 文献によるハロゲン化物溶融塩の電導度<sup>130), 260), 279), 281)</sup>

塩	$\chi_{1,1} T_f$	a	$b \cdot 10^2$	塩	$\chi_{1,1} T_f$	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$
BeCl <sub>2</sub>	0,0095	-0,0385	0,01	BaI <sub>2</sub>	0,896*	-0,932	0,229	-
MgCl <sub>2</sub>	1,196	-0,424	0,200	ZnCl <sub>2</sub>	0,035	0,550	0,292	4,0
MgBr <sub>2</sub>	0,869	-0,690	0,925	ZnBr <sub>2</sub>	0,050	0,550	0,293	4,0
MgI <sub>2</sub>	0,671*	-0,735	0,1765	ZnI <sub>2</sub>	0,105*	0,302	0,202	3,26
CaCl <sub>2</sub>	2,480	-1,450	0,445	CdCl <sub>2</sub>	2,075	0,510	0,240	-
CaBr <sub>2</sub>	1,467	-0,896	0,309	CdBr <sub>2</sub>	1,220	-0,080	0,200	-
CaI	1,392*	-0,350	0,193	CdI <sub>2</sub>	0,325	-0,660	0,215	-
SrCl <sub>2</sub>	2,410	-1,360	0,384	HgCl <sub>2</sub>	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$-7,32 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-7}$	-
SrBr <sub>2</sub>	1,091	-1,150	0,309	HgBr <sub>2</sub>	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$-3,31 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	-
SrI <sub>2</sub>	0,864	-0,725	0,227	HgI <sub>2</sub>	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-
BaCl <sub>2</sub>	2,452	-1,378	0,355	PbCl <sub>2</sub>	1,819	-0,889	0,470	-
BaBr <sub>2</sub>	1,488	-1,120	0,270	AgCl	4,074	2,154	0,366	-

\*  $\chi$  は, MgI<sub>2</sub>:800°, CaI<sub>2</sub>:900°, SrI<sub>2</sub>:700°, BaI<sub>2</sub>:800°, ZrI<sub>2</sub>:490°の値

表14と13に示す結果を比較すると溶融塩の電導度と塩の性質の間には重要な関係があることがわかる。BiltzとKlemm<sup>253)</sup>は適当な温度(例えば  $1.1 T_f$  °Kに等しい温

度) での  $A$  の値を塩のカチオンの Mendeleev の周期律表の位置と関係づけた。溶融塩の電導度は結合のイオン性とともに増加する。反対に共有結合性の高い塩 (例えばハロゲン水銀) は不良導体である。Bilz<sup>302)</sup> は結合の共有性が増すにつれて電導度の温度係数も増大することを示した。

溶融塩で電導度が低いのは易動度の小さい錯イオンや中性分子の生成を示すものであると, しばしば考えられている。しかしこのような仮説は溶融塩のあらゆる性質を分析して確認する必要がある。

#### 14. 輸率

放射性同位元素を用いる種々の方法が溶融塩中のイオンの輸率の測定に用いられる。しかし純粋塩中の輸率を問題にするならばこのようにして求めた結果を解析するのは困難である。不活性溶媒中の輸率は次の比で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{A_+}{A_+ + A_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \\ t_- &= \frac{A_-}{A_+ + A_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

ここで  $A_i$  はイオン電導度,  $u_i$  は易動度即ち単位の電位勾配のもとでイオンの移動速度である。水溶液ではイオンの移動速度は動かない溶媒本体に対して相対的に考えられる。溶融塩中でその速度を求めるのはむづかしい。これに関連して一般に何人かの著者は溶液や結晶中では溶媒または結晶格子が座標系の役割をはたすが, 溶融塩中では“座標系”がないため輸率を求めるのは不可能であると考えた。Sundheim<sup>304)</sup> は運動量保存の法則から出発し, それを電解過程に適用して輸率とイオンの質量との関係式を導いた。

$$t_- = \frac{M_+}{M_+ + M_-} \quad t_+ = \frac{M_-}{M_+ + M_-} \quad (35)$$

この理論は色々な著者<sup>306~308)</sup> によって支持されているが他の論文では反論されている。<sup>11,309)</sup>  
Esin<sup>310)</sup> らは溶融塩中では内部摩擦のために運動量の変化は零ではない<sup>311)</sup> ことを指摘して, Sundheim の理論が信頼できないことを示した。Esin はさらに, 溶融塩

中の電荷の輸送は、イオン全体ではなく、イオンのうちのごく一部の十分なエネルギー（泳動の活性化エネルギー）をもつてゐるものによつてなされることを示した。これらのイオンはどんな瞬間でも、融液に対して相対的に運動し、その融液が固体塩の結晶格子と同じように“座標系”として働く。Laity<sup>312)</sup>はイオン間の摩擦係数を考察して、溶融塩中の泳動と拡散の理論を展開した。

MulcahyとHeymann<sup>313)</sup>は融点近傍でのハロゲン化アルカリ金属の分子電導度の実験式を提案した。<sup>\*</sup>

$$A = 105 \left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) \quad (36)$$

この式から簡単に Duke<sup>314, 315)</sup> \*\* によって見つけられた関係が得られる。

$$t_- = \frac{r_+}{r_+ + r_-} ; \quad t_+ = \frac{r_-}{r_+ + r_-} \quad (37)$$

これはしばしば実験とよく一致する。溶融塩の輸率についていくつかの研究がある。<sup>317～336)</sup>  
その測定法も議論された。<sup>337)</sup>ほとんどすべての研究者が、隔膜で電極室を仕切つた電解槽を用い、電解中に一方の電極室にたえず塩を加えて中の液の体積が減少するものを補つた。通常容器の2つの部分を結ぶ毛細管中に入れた泡の位置によつて、または他の何らかの方法によつて、重力作用で塩が流れないので確めて行う。

最も信頼性のある輸率の測定結果を表15に示す。

大抵の著者は輸率は温度に無関係であると考えているが、Duke ら<sup>329)</sup> は AgCl について温度が 650° から 925° に上ると  $t_-$  がかなり増加することを発見した。表 15 の結果を解析すると多くの例で  $t_-$  式が実験とよく一致することがわかる。ハロゲン化鉛と亜鉛および硝酸銀と硝酸ナトリウムだけがかなりずれる。

殆どの固体は単極電導性を示す。従つて NaCl と KCl のカチオンの輸率が 400° から 600° に上るにつれてそれぞれ 1.00 から 0.93 および 0.88 に減少する。一方溶融

\* Makov と Delimarskii<sup>316)</sup> は次の他の関係式の方が更に正確であることを示した。  $A = \text{const} \left( \frac{1}{r_+^2} + \frac{1}{r_-^2} \right)$

\*\* Duke は内部摩擦と電場の力を比較して彼の式をみちびいた。

$ZeE = kr_i u_i$  したがつて  $r_+ / r_- = u_- / u_+$

塩中では両塩とも  $t_+$  は 0.38 である。塩化鉛は固体ではアニオン電導性を示すが ( $t_- = 1.0$ ) 溶融塩では  $t_- \approx 0.70$  である。従つて融解によって電導機構が変化し、溶融塩の電導性も単極であるという広く行なわれている考えは誤りである。

表 15. 溶融塩の輸率

塩	$\frac{r_+}{r_++r_-}$	$t_-$	文 献	塩	$\frac{r_+}{r_++r_-}$	$t_-$	文 献	塩	$\frac{r^+}{r_++r_-}$	$t_-$	文 献
LiCl	0,25	0,25	323	TlCl	0,47	0,50	314 315	LiNO <sub>3</sub>	0,18	0,16	314
NaCl	0,34	0,38	323	ZnCl <sub>2</sub>	0,28	0,40	328	NaNO <sub>3</sub>	0,29	0,29	314
KCl	0,42	0,38	323	CdCl <sub>2</sub>	0,35	0,34	321	KNO <sub>3</sub>	0,37	0,40	314
RbCl	0,45	0,42	323	PbCl <sub>2</sub>	0,42	0,78	318	CsNO <sub>3</sub>	0,55	0,60	327
CsCl	0,48	0,36	323			0,75	320	TlNO <sub>3</sub>	0,55	0,69	326
AgCl	0,42	0,46	325			0,39	321	AgNO <sub>3</sub>	0,35	0,28	314
	-	-	-	PbBr <sub>2</sub>	0,40	0,83	319			0,25	330
					0,40	0,92	319				

### 15. 热伝導度

Bloom<sup>13)</sup>, Gambi<sup>11</sup>, Turnbu<sup>11</sup><sup>388)</sup>, Turnbull<sup>39)</sup> は溶融塩の熱伝導度について研究を行つた。硝酸カリウム, 硝酸ナトリウムの熱伝導度はそれぞれ  $1.125 \times 10^{-4}$ ,  $1.350 \times 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ deg}^{-1}$  である。Turnbullによれば, 溶融塩の熱伝導度は振動成分  $\mu_{\text{vib}}$  と拡散成分  $\mu_{\text{dif}}$  よりなる。

$$\mu_{\text{vib}} = 2.85 \times 10^{-3} (T_f \nu / M)^{\frac{1}{2}} (V_{\text{solid}} / \nu)^{\frac{2}{3}} \quad (38)$$

$$\mu_{\text{dif}} = 2 C_V / V \quad (39)$$

ここで  $C_V$  は熱容量,  $\nu$  は塩の分子中のイオン数である。

第1近似として熱伝導度は Vargaftik の式<sup>340)</sup> によつて計算できる。

$$\mu = 4.26 \times 10^{-3} C_p \rho^{\frac{2}{3}} / M^{\frac{1}{3}} \quad (40)$$

ここでMは塩の分子量である。

### 16. イオン結晶の溶融時の体積変化

イオン結晶の溶融の特徴は

1. 溶融時に塩の体積が急激に増加する。
2. 溶融時の結晶の異方性がなくなる。これは粒子の位置の秩序が乱れた結果である。

X線解析が示すように液体中では最近接粒子の間にしか秩序が保たれていない。(短距離秩序) もつと離れた距離では何ら秩序が存在しない。(長距離秩序)

3. 溶融時に塩の電導度, 熱容量, 批散係数, その他の特性が著しく変化する。<sup>18, 23, 4, 341)</sup>  
これは構造の崩壊の証拠である。これらの変化は融点より下ではじまり(前溶融効果) 塩の性質に大きく依存するという特徴がある。

これらがあらゆる特徴から, 液体は秩序を失った結晶であつて, 溶融過程は結晶格子の部分的崩壊の一いつであるとみなすことができる。不活性ガス, ハロゲン化アルカリ金属および類似の物質の結晶では, 恐らく可能な1つの結晶格子の崩壊過程がある—格子位置から空隙中および結晶表面へのイオンの移動。多原子の複雑なアニオンまたは外殻がこわれやすいイオンをもつ複雑な結晶では, 秩序の崩壊は, 錯イオンの配向の変化, 新しい分子の充填形式の発生, およびイオン結合の崩壊と分極相互作用の増加による錯化合物の生成によって起りうる。<sup>342~347)</sup>

溶融過程の最も大きな特徴は体積変化である。溶融時の分子容の増加は融液の過剰体積と名づけることができる。二三の研究<sup>347~355)</sup>でこの測定が行われた。表16にSchinkeとSaverweldの結果<sup>348)</sup>を他のデーター<sup>120)</sup>を考慮して計算し直した値と室温の結晶の線膨張係数の最新のデーター<sup>356)</sup>を用いて求めた△Vの計算の値(括弧内)を示す。

表16は過剰体積は塩の性質によって著しく変ることを示している。ハロゲン化アルカリ金属では不活性ガスの結晶のように20~50%で, Ca, Sr, Baのハロゲン化物では丁度硝酸塩と同じく数%にすぎない。そして過剰体積はイオン結合性が低下し再配置が起るために生ずる。

表 16. 溶融塩の過剰体積 ( $\text{cm}^3/\text{md e}$ )

塩	$\Delta V$	$\frac{\Delta V}{V_{\text{Solid}}}, \%$	塩	$\Delta V$	$\frac{\Delta V}{V_{\text{Solid}}}, \%$	塩	$\Delta V$	$\frac{\Delta V}{V_{\text{Solid}}}, \%$	塩	$\Delta V$	$\frac{\Delta V}{V_{\text{Solid}}}, \%$
LiF	3,27	29,4	NaBr	8,09	22,5	KI	9,34	16,0	CsI <sup>a</sup>	18,0	28,3
LiCl	5,84	26,1		(8,90)	(25,3)		(10,20)	(17,7)	AgCl <sup>b</sup>	2,41	8,9
	(6,16)	(27,9)	NaI	8,42	18,3	RbCl	6,81	14,5	AgBr <sup>b</sup>	2,54	8,2
LiBr	6,89	25,1		(9,98)	(22,5)		(6,79)	(14,5)	CaCl <sub>2</sub>	0,49	0,9
	(7,24)	(26,7)	KF	4,45	17,2	RbBr	7,11	13,3	SrCl <sub>2</sub>	2,35	4,2
LiI	(7,60)	(22,1)	KCl	7,30	17,6		(7,81)	(14,7)	BaCl <sub>2</sub>	2,27	3,5
NaF	4,64	27,4		(8,10)	(19,9)	RbI	(8,55)	(13,2)	LiNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>		28,2
NaCl	7,36	24,4	KBr	7,77	16,2	CsCl	6,16	11,4	NaNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>		11,0
	(8,05)	27,3		(8,82)	(18,8)	CsBr <sup>a</sup>	14,3	26,8	KNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	-	1,0

a; 352), b; 353), c; 234), 347) を参照

“自由体積”という語をイオンの転移と振動のために使われる体積部分であると理解するならば，“過剰体積”は一般に“自由体積”に等しくない。過剰体積の部分は、隣接イオン力の場によって遮蔽されているからである。<sup>357)</sup> 次のようにして液体の“自由体積”を求めることができる。<sup>358)</sup> 閉じた細胞中にあつてそこから出ることができないような振動粒子系の統計的分配函数は次の形であらわされることがよく知られている。

$$\Phi_m = \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \times \frac{V_f}{N} \right]^N \left[ \Phi_{\text{int}} \exp(-E/RT) \right]^N \quad (41)$$

ここで  $V_f$  は全自由体積、Nはアボカドロ数、mは粒子の質量、hはPlankの定数、 $\Phi_{\text{int}}$  は内部分配数、Eはポテンシャルエネルギーで系を0°K の理想気体に変えるためのエネルギーと定めることができる。

事実上、この分配函数は液体の体積にまで膨張した結晶に相当する。結晶と液体の相異は、後者の粒子はその細胞中に局在化されていないということである。従つて

$$\Phi_{\text{liq}} = \frac{1}{N!} \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \times V_f \right]^N \left[ \Phi_{\text{int}} \exp(-E/RT) \right]^N \quad (42)$$

この式を次のよく知られた関係式と結びつけると、

$$p = RT (\partial \ln \phi / \partial V) \quad (43)$$

van der Waals式に似た液体の状態式が得られる。

$$V_f [p + (\partial E / \partial V)_T] = RT \quad (44)$$

ここで導函数  $\partial E / \partial V$  は系の内部圧を意味する。自由体積を計算するには他のよく知られた関係を使うことができる。

$$(\partial E / \partial V)_T = T \frac{\alpha}{\beta} - P \quad (45)$$

これと(44式から

$$V_f = R \beta / \alpha \quad (46)$$

自由体積のもう一つの計算法は液体の蒸発エントロピーを求める方法で、これは<sup>359, 360)</sup>

$$\Delta S_{vap} = R \ln (V_{gas} / V_f) \quad (47)$$

そして

$$L_{vap} = -RT \ln (V_b / V_{gas}) \quad (48)$$

しかしガスは  $V_{gas} = RT / P$  であるから、

$$V_f = \frac{RT}{P} \exp \left( -\frac{L_{vap}}{RT} \right) = \frac{RT}{Pb} \exp \left( -\frac{L_{vap}}{RTb} \right) \quad (49)$$

しかし(46)と(49式による計算結果は普通一桁大きさが違つてゐる。

表 17. ハロゲン化アルカリ金属の自由体積

800°, (cm³/mole)	
塩	$V_f$ (46)
LiCl	6.84
NaCl	6.84
KCl	8.26
CsCl	10.50

自由体積という概念の物理的意味は最終的に定まつておらず、まだ議論の余地がある。したがつて他の量を自由体積として考えている著者もある。<sup>360~362)</sup> ことに注意しよう。

### 1.7. イオン結晶の融解の理論

主要な融解の理論は二三のグループに分類することができる。溶融の振動理論は結晶→液体の変化を粒子の振動に結びつけるものである。<sup>363~376)</sup> 振動理論の根拠はイオンの振動がはげしくなると結晶格子が力学的に不安定になるという考え方である。Lindemann<sup>363)</sup> は溶融の基準として振動粒子の衝突を考えて融点の式を得た。

$$T_f = \text{定数} \times V/\beta \quad (50)$$

その後の研究で、Born<sup>367, 368)</sup> Fürth<sup>370, 373)</sup> Patrushev<sup>376)</sup> Thompson<sup>369)</sup> は振動理論を別の形に展開した。Mott<sup>374, 375)</sup> が示したごとく、原子の振動によつて結晶の弾性が消失する温度というBornの融点の考え方は誤つてゐる。しかしながら振動理論には一片の真理がある。特にこれは溶融時の体積変化を融解熱と昇華熱に結びつける Patrushevの理論にあてはまる。

$$L_f / L_s = \text{定数} \times \Delta V / V_{\text{solid}} \quad (51)$$

無秩序化の理論は、結晶に特有な秩序が消失する溶融過程の基礎であると考えられる。Frenkel<sup>22)</sup> と Brasher<sup>377)</sup> はこの問題を最も深く考察した。系の秩序を特徴づけるために彼等は短距離と長距離秩序の度合という概念を導入した。MX結晶で、長距離秩序は完全に定位置を占めるカチオンとアニオンであらわされ、短距離秩序は6個のX<sup>-</sup>イオンに囲まれたM<sup>+</sup>イオン、あるいはその逆であらわされる。長距離秩序の崩壊は統数N<sub>+</sub>'=N<sub>+</sub>'+N<sub>+</sub>''のカチオン位置のうちN<sub>+</sub>''部分がアニオンによって占められることを意味する。

Bragg-Williamsの判定基準；

$$\gamma = \frac{N_+ - N_+''}{N_+ + N_+''} = \frac{2N_+ - N_+}{N_+} \quad (52)$$

は長距離秩序の尺度となる。理想結晶ではN<sub>+</sub>'=N<sub>+</sub>、N<sub>+</sub>''=0、γ=1である。完全な無秩序ではN<sub>+</sub>'=N<sub>+</sub>''、γ=0である。最近接粒子の総数Pのうち同種のものの平均数をn、異種のものをmとすると短距離秩序の度合は次のBetheの判定基準<sup>379)</sup> であらわすこと

ができる。

$$\xi = \frac{m-n}{P} = \frac{m-n}{m+n} = \frac{2m-p}{P} \quad (53)$$

理想結晶では  $n=0$ ,  $m=P$ ,  $\xi=1$  で, 完全無秩序では  $m=n=P/2$ ,  $\xi=0$  である。

Frenkel は次の仮定を提案した。(a) 溶融は長距離秩序の完全な消失に相当する。

(b) イオンが異種イオンの占めるべき位置に転移する確率は Boltzmann の式であらわされる。即ち,

$$N''_+ = N'_+ \exp(-\varepsilon/kT) \quad (54)$$

ここで  $\varepsilon = r\varepsilon_0$ 。(c) 電荷の異なるイオンが隣の位置を占める確率は次式であらわされる。

$$n = m \exp(-\Delta\varepsilon/kT) \quad (55)$$

ここで  $\Delta\varepsilon$  は  $M^+ - M^+$  と  $X^- - X^-$  の相互作用のエネルギーの平均の差である。この場合, 次式が得られる。

$$r = \tanh(\varepsilon_0 r / 2kT) \quad (56)$$

$$\xi = \tanh(\Delta\varepsilon / 2kT) \quad (57)$$

これらの函数グラフ(図7)は一定温度  $T_f$  で長距離秩序は急になくなるが, その温度で短距離秩序はかなり残つていることを示す。

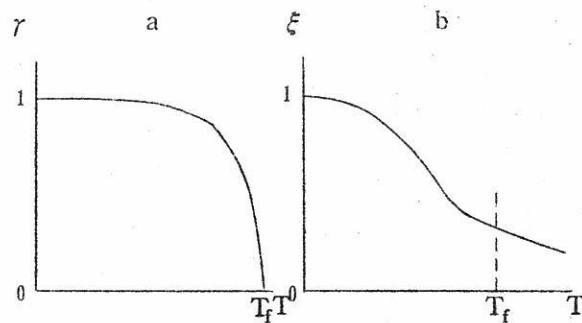


図 7. 長距離秩序( $r$ )と短距離秩序( $\xi$ )の温度による変化

この理論は定性的に実験と一致するけれども、溶融時の体積変化を考慮していないから、完全に正確ではない。即ち、最終的な計算に、空孔が秩序の崩壊にはたす役割を考慮していないからである。Brescher<sup>377)</sup> はこれを考慮に入れようと試みた。彼は短距離秩序の度合を配位数がPである確率、無秩序の度合を配位数が(P-1)に減少する確率として求めた。

$$\xi = [1 + P \exp(-\epsilon/kT)]^{-1} \quad (58)$$

ここで $\epsilon$ は系のエネルギー。

更に詳細な溶融の統計的理論が展開された。<sup>383~389)</sup> Kur osawa,<sup>390)</sup> Karpachev と Karasik<sup>391)</sup> はイオン結晶の定量的な溶融理論を創ろうと試みた。前者は液体をイオンの溶媒中に空孔がとけた溶融と考え、Debye-Hückelの理論を空孔間の相互作用に適用し、溶融塩のいくつか性質を計算することができた(融点など)。結晶の膨張と空位(空孔)の出現の結果、融解が起るものとしてイオン結晶の融解エントロピーが計算された。最後に得られた関係は、

$$\begin{aligned} \Delta S_f = & -\frac{\alpha}{\beta} \Delta V + 4.6 R \left[ \log \left( 1 + \Delta V / V_{\text{solid}} \right) \right. \\ & \left. + (\Delta V / V_{\text{solid}}) \log \left( 1 + V_{\text{solid}} / \Delta V \right) \right] \end{aligned} \quad (59)$$

### 18. 溶融塩の理論

イオン性液体の理論は液体の一般的理論の一部として、この2.3年に発展したものである。その最初のかなりの成功は空孔理論の発展と結びついている。(Frenkel<sup>22)</sup>, Fürth,<sup>392, 393)</sup> その他<sup>394, 395)</sup> これは液体の多数の空位一空孔のある準結晶とみなす考えにもとづいている。空孔は流動能力があつて、球形をなし、そして液体自身は連続媒体であるとみなす。半径rの空孔の生成エネルギーは<sup>393)</sup>

$$\epsilon_g = 4\pi r^2 \sigma \quad (60)$$

空孔の平均体積は

$$V_g = 0.68 (kT/\sigma)^{3/2} \quad (61)$$

である。

Frenkel<sup>22)</sup>とKurosoawa<sup>23)</sup>は溶融塩の拡散と粘度を説明するために、空孔理論の概念を用いた。Bockrisら<sup>136,238)</sup>は、同じ観点から、彼等の融液中の拡散と超音波に関する実験結果を取扱つた。

最初の液体論の一つは、<sup>39,6)</sup> 液体を内部で動的平衡にある規則的構造をもつ微小領域と、不規則な遷移領域をつくる分子を含む微小領域の動的結合として考えた。この理論が発展して有意構造の理論となつた。<sup>397~400)</sup> それによれば液体中には結晶格子構造をもつ領域、ガス状分子を含む領域、転位、空位、空孔、その他の構造欠陥が共存している。液中の分子の結合度は  $V_{\text{solid}} / V_{\text{liq}}$  の比であらわされ、統計的な状態和は、ガス状粒子と固体状粒子の分配函数の積として求められる。溶融ハロゲン化アルカリ金属に有意構造理論を適用して、Fyringら<sup>399,400)</sup>は分配函数を求めた。

$$\phi = \left\{ \frac{\exp(E/2RT) (V_{\text{liq}}/V_{\text{solid}})^{\frac{1}{2}}}{[1 - \exp(-\theta/T)]^3} [1 + N_g \exp \left( -\frac{aE}{2N_g RT} \left( \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{solid}}}^{\frac{1}{2}} \right) \right)]^{2NV_{\text{solid}}/V_{\text{liq}}} \times \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right. \right. \\ \left. \left. eV_{\text{liq}} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1} \right\}^{(1 - V_{\text{solid}}/V_{\text{liq}})N} \quad (62) \right.$$

ここでEは  $T_f^\circ$  における塩のポテンシャルエネルギー、 $\theta$  は Einstein の特性温度、m、I、νはハロゲン化物分子の質量、慣性能率、基準振動数、aは実験的係数、Nはアボガドロ数、 $N_g \approx 10 (V_{\text{liq}} - V_{\text{solid}}) / V_{\text{solid}}$  は空孔の濃度である。

(62式)によって計算した溶融のパラメーターを実験値と比較するとよく一致する。(表18)しかし運悪く(62式)は実験的係数aを含んでいる。

表 18. 構造の理論と実験の比較<sup>399)</sup>

塩	$T_f^\circ \text{ K}$		$\Delta S_f \text{ cal/deg mole}$		$V_{\text{liq}} \text{ cm}^3/\text{mole}$	
	計算値	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値
NaCl	1070	1073	7,75	6,21	38,1	37,6
KCl	1023	1043	5,40	6,06	49,1	48,9
NaBr	1023	1020	6,14	6,12	43,8	49,6
KBr	1008	1007	4,83	6,06	56,1	55,8

Eyring,<sup>383)</sup> Lennard-JonesとDevonshire<sup>384)</sup>は液体の結晶の膨張したものと考え、その結晶中で各分子は $\omega/N$ に等しい体積中を自由に動くことができるとして、理論を開発した。ここで $\omega$ は細胞の全自由体積である。それを液の自由体積と等しいと仮定し、(40), (41)式と

$$S = k \{ \ln \phi + T (\partial \ln \phi / \partial T)_V \} \quad (63)$$

を用いて、ある細胞から他の細胞への分子の移動禁止を解くことによるエントロピーの変化を求めることができる。

$$\Delta S^* = k \ln (N^N / N!) \approx kN = R \quad (64)$$

これは液の共有エントロピーと名づけられ、融解のエントロピーと同じであると考えられる。勿論(40)式は普通の結晶についてのもので、液が気化したときにはじめて粒子の完全な混合の自由度に到達するから後者は正しくない。<sup>385)</sup> Eyring-Lennard-JonesおよびDevonshireの理論では、 $\omega$ は次のようにして求められる。<sup>401)</sup>三次元の立方格子で中心分子だけを動かし、6個の隣接分子を動かないように固定すると、これらの隣接分子に結合した体積は全N分子では

$$\omega = 8N [V^{1/3} - \sigma]^3 \quad (65)$$

ここで $\sigma$ は分子の直径、 $V^{1/3} = (V/N)^{1/3}$ は隣接分子の中心間の距離である。溶融塩について計算した $\sigma$ の大きさはハロゲン化アルカリ金属で $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{mole}$ である。これは実際の自由体積よりもはるかに小さい。(表18と比較せよ)

McQuarrie<sup>402)</sup>はLennard-JonesとDevonshireの考えを溶融塩に適用し、特に蒸気圧の式を導いた。

$$\log P = \frac{0.434 (D_0 - \alpha \epsilon^2 / \sigma)}{kT} + 0.217 \log T + \quad (66)$$

$$\log \left\{ \frac{\left( \frac{M}{M_+ M_-} \right)^{1/2} (8\pi k)^{1/2} h I \times 7.6 \times 10^4}{V_f^2 \cdot e^2} \right\}$$

ここでMは二原子分子の質量、 $M_+$ と $M_-$ はカチオンとアニオンの質量、Iは慣性能率、 $\epsilon$

はイオンの電荷， $D_0$  は分子がイオンに解離するためのエネルギー， $\alpha$  は Madelung の定数である。式から求めた  $V_f$  の値はハロゲン化アルカリ金属で， $0.05 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  のオーダーである。しかし McQuarrie が計算した。NaCl と KCl の融解エントロピー（2.84 と 2.40 cal/deg g-ion）は実験値に非常に近い。分子の分配函数の計算に基づく Kirkwood, Bogolyubov, Green<sup>403~408</sup> の方法を用いた。統計的液体理論の進歩の結果，これらの方法を溶融塩に適用できるようになつた。クーロン力と短距離に働く反撥力の両方，

$$U(r) = \epsilon^2 / r + U_0(r) \quad (67)$$

を考慮して相関函数を計算するのはどうしても数学的に困難である。Bogolyubov<sup>405</sup> は第1近似として次のクーロンポテンシャルを用いることを提案した。

$$U(r) = \epsilon^2 [1 - \exp(-\alpha r)] / r \quad (68)$$

この考えは二三の研究<sup>409~411</sup> に用いられたが電解質の水溶液に関するものであつた。イオン性液体の理論に関する研究は<sup>412~419</sup> すべてイオンを帶熱した剛体球であらわす模型をもとにしている。この模型が溶融塩の性質をあらわすのにどこまで適しているかという疑問はまだ解かれていない。この方面で若干成功をおさめたことは疑いない。特に溶融塩の表面張力の式を導いた研究を挙げることができる。

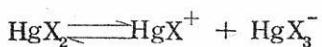
$$\sigma = \frac{kT}{4\pi a^2} \left[ \frac{12y}{1-y} + \frac{18y^2}{(1-y)^2} \right] \quad (69)$$

ここで  $y = \pi a^3 \rho / \sigma$ ， $a$  はイオンの平均半径， $\rho$  は密度である。この式は実験とよく一致する（表19）。Rice<sup>419</sup> も溶融塩の拡散係数，粘度，熱伝導度を計算して，満足すべき結果を得た。

上に考察した理論は，すべてハロゲン化アルカリ金属のみに関するものである。他の溶融塩では，問題はもつと複雑になる。既に述べたように，多くの例で溶融時に  $\text{BeCl}_2^+$ ， $\text{BeCl}_3^-$  など<sup>316</sup> の型の錯イオンが生成すると考えられる。しかし二三の例では，錯イオンの生成に加えて，融液の結晶格子の断片を保持している可能性がある。例えば， $\text{ZnBr}_2^{240}$ 。最後に，ハロゲン化水銀型の溶融塩では恐らく

表 19 Reiss-Mayer 式(69)の検定

塩	t°, C	σ, dyne/cm	
		実験	計算
NaCl	1000	98	111
KCl	900	90	96
RbCl	828	89	81
CsCl	830	78	79
BaCl <sub>2</sub>	1000	157	152



の平衡が成立し、平衡は中性分子の生成の方向に非常に片寄っている。<sup>421)</sup> 当然、このような複雑なイオン一分子系の理論を組立てるのは非常に困難である。

1. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, т. 2, Металлургиздат, Л., 1944.
2. R. B. Ellis, Chem. and Engng News, 38, 95 (1960).
3. В. Граймз, Д. Кюнео, Ф. Бланкеншип, Сб. Материалы комиссии по атомной энергии США. Ядерные реакторы. 2. Техника ядерных реакторов, ИИЛ, М., 1957, стр. 570.
4. О. К. Давтян, Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, АН СССР, М.—Л., 1947.
5. А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова, Е. А. Жемчужина, Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1957.
6. Н. К. Воскресенская, Сб. Итоги науки, Хим. науки, 4, 160, 1959.
7. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1960.
8. А. Г. Морачевский, ЖПХ, 33, 1434 (1960).
9. А. Г. Морачевский, Там же, 34, 1398 (1961).
10. А. Г. Морачевский, Там же, 35, 1391 (1962).
11. G. Janz, C. Solomons, H. Gardner, Chem. Rev., 58, 461 (1958).
12. G. Janz, Proc. Intern. Sympos. High Temperature Technology, 1959, New York, 1960.
13. H. Bloom, Rev. pure and appl. Chem., 9, 139 (1959).
14. H. Bloom, J. O'M. Bockris, Modern aspects of Electrochemistry, № 2, London, 1959, p. 160.
15. C. E. Blomgren, E. R. van Artsdalen, Ann. Rev. Phys. Chem., 11, 273 (1960).
16. Л. Н. Антипов, Усп. химии, 25, 632 (1956).
17. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Там же, 30, 243 (1961).
18. A. R. Ubbelohde, Proc. chem. Soc. London, Окт., 1960, 332.
19. B. S. Harrap, E. Neumann, Chem. Rev., 48, 45 (1951).
20. M. G. Watelle-Marijon, J. chim. phys., 56, 302 (1956).
21. П. О. Антипов, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов и др., Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, М.—Л., 1937.
22. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М., 1945.
23. P. H. J. Hoepel, Ztschr. phys. Chem., 83, 513 (1913).
24. G. Janz, C. Solomons, H. Gardner, J. Goodkin, C. Brown, J. phys. Chem., 62, 823 (1958).
25. C. Solomons, C. Janz, Rev. Sci. Instr., 29, 302 (1958).
26. E. Kordes, W. Bergmann, W. Vogel, Ztschr. Elektrochem., 55, 600 (1951).
27. E. Kordes, G. Ziegler, H. Praeger, Там же, 58, 168 (1954).
28. E. Kordes, Там же, 60, 629 (1959).
29. E. R. van Artsdalen, J. phys. Chem., 59, 118 (1955).
30. E. R. van Artsdalen, Там же, 60, 172 (1955).
31. E. Darmois, Bull. soc. chim. France, 1958, 230.
32. E. Darmois, G. Petit, C. r., 232, 1555 (1951).
33. E. Darmois, M. Kolin, Там же, 220, 933 (1949).
34. E. Darmois, J. Zarzycky, Там же, 233, 1110 (1951).
35. Y. Doucet, J. chim. phys., 50, 42 (1953).
36. Y. Doucet, J. LeDuc, C. r., 237, 52 (1953).
37. Y. Doucet, M. Bizouard, Там же, 242, 492, 2137 (1956).
38. Y. Doucet, M. Rolin, Там же, 226, 1967 (1948).
39. Y. Doucet, C. Netzer, Там же, 239, 1208 (1954).
40. Y. Petit, Там же, 233, 615 (1951).
41. G. Petit, Там же, 234, 1281 (1952).
42. G. Petit, Там же, 239, 281, 353 (1953).
43. G. Petit, C. Bourlange, Там же, 237, 457 (1953).
44. G. Petit, A. Crémieu, Там же, 243, 360 (1956).
45. R. Seward, J. phys. Chem., 63, 760 (1959).
46. T. Richardson, Trans. Faraday Soc., 52, 1312 (1956).
47. R. Gillespie, E. Hughes, C. Ingold, J. chem. Soc., 1950, 2473.
48. S. Cantor, J. phys. Chem., 65, 2208 (1961).

49. R. Riccardi, C. Banaglia, Gazz. chim. ital., 91, 315 (1961).  
 50. K. Grjotheim, S. Urnes, Ztschr. Elektrochem., 60, 626 (1956).  
 51. C. Sinistri, Ztschr. phys. Chem. N. F., 30, 349 (1961).  
 52. M. Rolla, P. Franzasini, R. Riccardi, Disc. Faraday Soc., 32, 84 (1961).  
 53. A. Retschinsky, Ann. d. Phys., (4) 27, 100 (1908).  
 54. E. Mollwo, Ztschr. Phys., 124, 118 (1948).  
 55. K. Sakai, J. phys. Chem., 61, 1131 (1957).  
 56. K. Sakai, J. chem. Soc. Japan (pure Chem. Sect.), 77, 1731 (1956).  
 57. K. Sakai, Там же, 78, 138, 306 (1957).  
 58. C. D. Thurmond, J. Am. Chem. Soc., 75, 3928 (1953).  
 59. B. R. Sundheim, J. Greenberg, Rev. Sci. Instr., 27, 703 (1956).  
 60. B. R. Sundheim, J. Greenberg, J. Chem. phys., 28, 439 (1956).  
 61. G. P. Smith, C. R. Boston, Там же, 34, 1396 (1961).  
 62. C. R. Boston, G. P. Smith, J. phys. Chem., 62, 442 (1958).  
 63. B. Clearer, E. Rhodes, A. Ubbelohde, Disc. Faraday Soc., 32, 22 (1961),  
 64. A. R. Ubbelohde, Nature, 192, 509 (1961).  
 65. E. Rhodes, A. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., A251, 156 (1959).  
 66. G. Meyer, Ztschr. Elektrochem., 28, 21 (1922).  
 67. G. Meyer, A. Heck, Ztschr. phys. Chem., 100, 316 (1922).  
 68. O. Wagner, Там же, 131, 409, 1928.  
 69. H. Bloom, E. Rhodes, J. phys. Chem., 60, 791 (1956).  
 70. H. Bloom, Disc. Faraday Soc., 32, 7 (1961).  
 71. S. G. Murgulescu, C. Valanschi, Rev. chim. Acad RPR, 6, 45 (1961).  
 72. Э. Мельвин - Хьюз, Физическая химия, кн. 1, 2, ИЛ, М., 1962.  
 73. W. Bues, Ztschr. phys. Chem. N. F., 10, 1 (1957).  
 74. W. Bues, Ztschr. phys. Chem., 279, 104 (1955).  
 75. W. Bues, H. Gehrke, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 298, 291, 307 (1957).  
 76. J. K. Wilmshurst, J. chem. Phys., 36, 2415 (1962).  
 77. J. K. Wilmshurst, S. Senderoff, Там же, 35, 1078 (1961).  
 78. J. K. Wilmshurst, Там же, 34, 1800 (1960).  
 79. W. D. Bradbury, Research, 14, 239 (1961).  
 80. G. Walfaren, D. Irish, T. Young, J. chem. Phys., 37, 662 (1962).  
 81. G. Janz, J. McIntire, J. Electrochem. Soc., 109, 842 (1962).  
 82. F. Zernicke, J. Prins, Ztschr. Phys., 41, 184 (1927).  
 83. P. Debye, Phys. Ztschr., 28, 135 (1927).  
 84. B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, J. Am. Ceram. Soc., 19, 202 (1936).  
 85. E. E. Bray, N. Gingrich, J. chem. Phys., 11, 351 (1943).  
 86. R. Harris, R. Wood, H. Ritter, J. Am. Chem. Soc., 73, 3151 (1951).  
 87. R. Wood, H. Ritter, Там же, 74, 1760 (1952).  
 88. R. Wood, H. Ritter, Там же, 74, 1763 (1952).  
 89. Л. Даркен, Р. Гурри, Физическая химия металлов. ИЛ, М., 1957.  
 90. J. K. Lark-Horovitz, E. Miller, Phys. Rev., 49, 418 (1936).  
 91. E. Miller, J. K. Lark-Horovitz, Там же, 51, 61 (1937).  
 92. А. В. Романова, Сб. работ ин-та металлофизики АН УССР, 8, 170 (1957).  
 93. А. В. Романова, Там же, 10, 144 (1959).  
 94. В. И. Данилов, С. Я. Красницкий, ДАН, 101, 661 (1955).  
 95. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, Изд. АН УССР, Киев, 1956, стр. 214.  
 96. J. Zarzycky, С. г., 244, 758 (1957).  
 97. J. Zarzycky, Там же, 241, 480 (1955).  
 98. J. Zarzycky, J. phys. radium (phys. appl.), 18, 66 А (1957).  
 99. J. Zarzycky, Там же, 17, 44 А (1956).  
 100. J. Zarzycky, Там же, 19, 13 А (1958).  
 101. J. Zarzycky, in Non-Crystalline Solids, Trans. Confer. Alfred, 1958, 117.  
 102. H. Levy, P. Agron, M. Bredig, M. Danford, Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 762 (1960).

103. M. Danford, P. Agron, M. Bredig, H. Levy, *Acta Cryst.*, **10**, 829 (1957).
104. P. Agron, M. Danford, M. Bredig, H. Levy, P. Sharrah, Там же, **10**, 739 (1957).
105. K. Furukawa, *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **12A**, 150 (1960).
106. K. Furukawa, *Disc. Faraday Soc.*, **32**, 53 (1961).
107. J. Zarzycky, Там же, **32**, 38 (1961).
108. А. И. Беляев, *Изв. ВУЗов, Цветн. металлургия*, 1960, № 6, 46.
109. T. Rowland, J. Bromberg, *J. chem. phys.*, **29**, 626 (1958).
110. F. Jaeger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **100**, 61 (1917).
111. F. Jaeger, Там же, **101**, 1 (1917).
112. W. Klemm, Там же, **152**, 235 (1926).
113. W. Klemm, W. Tilk, Там же, **207**, 161 (1932).
114. K. Arndt, W. Löwenstein, *Ztschr. Elektrochem.*, **15**, 789 (1909).
115. K. Arndt, A. Gessler, Там же, **14**, 665 (1908).
116. E. Brunner, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **39**, 350 (1904).
117. C. Sandonini, *Gazz. chim. ital.*, **30**, 289 (1920).
118. A. Aten, *Ztschr. phys. Chem.*, **68**, 641 (1909).
119. E. Prideaux, *J. chem. Soc.*, **97**, 2032 (1910).
120. J. S. Yaffe, E. R. van Artsdalen, *J. phys. Chem.*, **60**, 1125 (1956).
121. Г. В. Воробьев, С. Ф. Пальгуев, С. В. Карпачев, Тр. Ин-та электрохимии, Урал. филиал АН СССР, 1961, вып. 2, 115.
122. G. Janz, M. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1052 (1961).
123. В. П. Машовец, З. Ф. Лундина, Тр. НИИСалюминия, **10**, 5 (1935).
124. Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ (Всесоюз. алюмин.магниев. ин-та), **39**, 401 (1957).
125. В. П. Барзаковский, Сб. работ по электрохимии расплавленных солей, ОГИИМ, М.—Л., 1940.
126. J. S. Peak, M. Bothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2653 (1954).
127. A. Kirschenbaum, J. Cahill, C. Stokes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 297 (1960).
128. В. Д. Поляков, *Изв. СФХА*, **26**, 191 (1955).
129. N. Boardman, F. Dorman, E. Neumann, *J. phys. Chem.*, **53**, 375 (1949).
130. R. Spooner, F. E. W. Wetmore, *Canad. J. Chem.*, **29**, 777 (1951).
131. H. Bloom, J. Knaggs, J. Molloy, D. Welch, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1458 (1953).
132. F. Duke, R. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 412 (1958).
133. С. И. Скляренко, И. Э. Краузе, *ЖФХ*, **13**, 1315 (1939).
134. J. Murgulescu, S. Zucă, *Rev. Chim. Acad. RPR*, **6**, 227 (1959).
135. F. Duke, R. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 251 (1957).
136. J. O'M. Bockris, N. E. Richards, *Proc. Roy. Soc.*, **A241**, 44 (1957).
137. H. Bloom, J. O'M. Bockris, G. Brauner, *Brit. J. Appl. Phys.*, **6**, 397 (1951).
138. H. Bloom, J. O'M. Bockris, *J. phys. Chem.*, **61**, 515 (1957).
139. R. Higgs, T. Litowitz, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **32**, 1108 (1960).
140. J. Marchessault, T. Litowitz, Там же, **34**, 616 (1962).
141. M. Blanc, *C. r.*, **254**, 2532 (1962).
142. P. Padmini, R. Ramachandra, *Nature*, **191**, 694 (1961).
143. Л. Л. Кунин, *Поверхностные явления в металлах*, Металлургиздат, М., 1955.
144. H. Adler, R. Lorenz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **173**, 324 (1928).
145. H. Bloom, F. Davis, D. James, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1179 (1960).
146. В. Г. Живов, Тр. ВАМИ, **14**, 37 (1937).
147. О. Г. Десятников, *ЖПХ*, **29**, 870 (1956).
148. О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ, **39**, 452 (1957).
149. В. П. Барзаковский, *ЖПХ*, **13**, 1117 (1940).
150. В. П. Барзаковский, *Изв. АН СССР. ОХН*, **1940**, 825.
151. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, *ЖФХ*, **21**, 612, 707 (1947).
152. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, Там же, **21**, 1387 (1947).
153. N. Boardman, A. Palmer, E. Neumann, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 277 (1955).

154. R. Ellis, J. Smith, E. Baker, J. phys. Chem., 62, 766 (1958).  
 155. R. Ellis, J. Smith, W. Wilcox, E. Crook, Там же, 65, 1186 (1961).  
 156. J. Peak, M. Bothwell, J. Am. Chem. Soc., 76, 350 (1954).  
 157. Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, ЖПХ, 38, 35 (1955).  
 158. J. Dahl, F. Duke, J. phys. Chem., 62, 1142 (1958).  
 159. C. Addison, J. Coldrey, J. chem. Soc., 1831, 468.  
 160. С. Д. Громаков, Уч. зап. Казан. ун-та им. В. И. Ленина, Химия, 115, 93 (1955).  
 161. J. Dahl, F. Duke, J. phys. Chem., 59, 277 (1955).  
 162. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1957.  
 163. Н. К. Воскресенская, И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Сб. Физическая химия расплав. солей и шлаков, 1992, 152.  
 164. О. А. Осипов, ДАН, 102, 1171 (1955).  
 165. А. И. Бачинский, Изв. Ин-та биол. физики при Наркомздраве СССР, 16, 435 (1962).  
 166. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.  
 167. B. Chu, J. Egan, Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 908 (1960).  
 168. L. Topol, S. Mayer, L. Ransom, J. phys. Chem., 64, 832 (1960).  
 169. M. Bizonard, F. Pauty, С. р., 252, 514 (1961).  
 170. T. E. Pochapsky, J. Chem. Phys., 21, 1539 (1953).  
 171. Physical Methods of Organic Chemistry, 1, Ed. Weissberger, London, 1949.  
 172. L. Brewer, in Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, N. Y., 1950.  
 173. K. Kelley, Bull. U. S. Bur. Mines, 1935, № 383.  
 174. H. Bloom, J. O'M. Bockris, N. Richards, J. Am. Chem. Soc., 80, 2044 (1958).  
 175. J. Barton, H. Bloom, J. phys. Chem., 60, 1413 (1956).  
 176. A. Darnell, F. Keneshea, Там же, 62, 1143 (1958).  
 177. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.  
 178. Д. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, М., 1940.  
 179. J. Barton, H. Bloom, J. phys. Chem., 63, 1785 (1959).  
 180. R. Miller, P. Kush, J. Chem. Phys., 25, 865 (1956).  
 181. P. Kush, Там же, 21, 1424 (1953).  
 182. L. Brewer, J. Kane, J. phys. Chem., 59, 105 (1955).  
 183. T. Milne, H. Klein, J. Chem. Phys., 33, 1628 (1960).  
 184. J. Berkowitz, W. Chupka, Там же, 29, 653 (1958).  
 185. L. Friedman, Там же, 23, 477 (1955).  
 186. R. Schoomaker, R. Porter, Там же, 29, 116 (1958).  
 187. L. Brewer, N. Lofgren, J. Am. Chem. Soc., 72, 3038 (1950).  
 188. А. В. Гусаров, Л. Н. Горюхова, Вестн. МГУ, Химия, 1962, № 5, 14.  
 189. K. Jellinek, G. Rosner, Ztschr. phys. Chem., A143, 51 (1929).  
 190. H. Hintz, K. Jellinek, Ztschr. Elektrochem., 42, 187 (1936).  
 191. А. Н. Несмиянов, Давление паров химических элементов, Изд. АН СССР, М., 1961.  
 192. H. Bloom, B. Welch, J. phys. Chem., 62, 1594 (1958).  
 193. H. von Wartenberg, P. Albrecht, Ztschr. Elektrochem., 27, 162 (1921).  
 194. H. von Wartenberg, H. Scholtz, Там же, 27, 568 (1921).  
 195. H. von Wartenberg, O. Bosse, Там же, 28, 384 (1922).  
 196. Д. Н. Тарабенков, А. Н. Григорович, А. Б. Богословский, ЖОХ, 5, 924 (1935).  
 197. Д. Н. Тарабенков, П. Кожмаков, Там же, 5, 830 (1935).  
 198. H. Schafer, L. Bayer, G. Breil, K. Erzel, K. Krehl, Z. anorg. allgem. Chem., 278, 300 (1955).  
 199. E. Dewing, J. Am. Chem. Soc., 77, 2639 (1955).  
 200. K. Sense, R. Stone, J. phys. Chem., 61, 337, 384 (1957).  
 201. R. McLaren, N. Gregory, Там же, 59, 184 (1955).  
 202. T. Dunne, N. Gregory, J. Am. Chem. Soc., 80, 1526 (1958).

203. A. Palko, A. Ryon, D. Kush, J. phys. Chem., 62, 319 (1958).  
 204. Л. А. Алексеев, А. А. Цветаев, ЖФХ, 35, 2130 (1961).  
 205. Б. Ф. Марков, Сб. Работы по химии р-ров и комплекс. соедин. АН УССР, Киев, 1959, вып. 2, 216.  
 206. S. Sternberg, M. Letitia, Rev. chim. RPR, 5, 281 (1960).  
 207. R. Fichte, Die thermodynamische Eigenschaften der Metallchloride, B., 1953.  
 208. K. Kelley, Bull. U. S. Bur. Mines, 1949, № 476.  
 209. A. Dworkin, M. Bredig, J. phys. Chem., 64, 269 (1960).  
 210. L. Topol, L. Ransom, Там же, 64, 1339 (1960).  
 211. M. Blanc, Ann. phys., 1900, 615.  
 212. M. Blanc, C. r., 246, 570 (1958).  
 213. G. Petit, C. Bourlange, Там же, 245, 1788 (1957).  
 214. L. Topol, L. Ransom, J. phys. Chem., 65, 2267 (1961).  
 215. В. А. Соколов, К. Е. Шмидт, Изв. СФХА, 27, 217 (1956).  
 216. A. Kutzeining, Monatshef. Chem., 89, 459 (1958).  
 217. Е. Г. Швидковский, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, Гостехиздат, М., 1955.  
 218. А. Г. Стромберг, ЖФХ, 13, 437 (1938).  
 219. R. Lorenz, H. Kalmus, Ztschr. phys. Chem., 59, 17 (1907).  
 220. R. S. Dantuma, Ztschr. anorg. Chem., 175, 1 (1928).  
 221. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, М.—Л., 1948.  
 222. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag., (7), 17, 497, 698 (1934).  
 223. J. de Guzman, Anal. soc. espan. fis. y. quim., 9, 353 (1913).  
 224. J. Li, P. Chang, J. Chem. Phys., 23, 518 (1955).  
 225. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, М.—Л., 1947.  
 226. Г. М. Панченков, ЖФХ, 24, 1390 (1950).  
 227. J. Murgulescu, S. Zusa, Ztschr. phys. Chem., 218, 379 (1961).  
 228. E. Fawcett, J. Chem. Soc., 93, 1299 (1908).  
 229. R. Lorenz, Ztschr. phys. Chem., 79, 63 (1912).  
 230. R. Lorenz, A. Hochberg, Ztschr. anorg. Chem., 94, 317 (1916).  
 231. B. Harrap, E. Neumann, Trans. Faraday Soc., 51, 259, 268 (1955).  
 232. H. Harrap, H. Bloom, E. Neumann, Proc. Roy. Soc., A226, 423 (1954).  
 233. В. М. Беренблит, Тр. ВАМИ, 14, 25 (1937).  
 234. W. Davis, S. Rogers, A. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., A220, 14 (1953).  
 235. A. Ward, Trans. Faraday Soc., 43, 88 (1937).  
 236. А. И. Бачинский, Ztschr. phys. Chem., 84, 643 (1913).  
 237. М. П. Воларович, Изв. АН СССР, отд. мат. и ест. наук, 1933, 1431.  
 238. J. O'M. Bockris, G. Hooper, Disc. Faraday Soc., 32, 218 (1961).  
 239. A. Borucka, J. O'M. Bockris, J. Kitchener, Proc. Roy. Soc., A241, 554 (1957).  
 240. J. Kitchener, J. O'M. Bockris, A. Borucka, J. Chem. Phys., 24, 1282 (1956).  
 241. G. Perkins, R. Escue, J. Lamb, J. Wimberley, J. phys. Chem., 64, 1792 (1960).  
 242. G. Perkins, R. Escue, J. Lamb, J. Tidwell, Там же, 64, 495 (1960).  
 243. L. Wallin, A. Lunden, Naturforsch., 14a, 262 (1959).  
 244. E. Berne, A. Klemm, Там же, 8a, 400 (1953).  
 245. E. van Artsdalen, D. Brown, A. Dworkin, F. Miller, J. Am. Chem. Soc., 78, 1772 (1956).  
 246. A. Dworkin, R. Escue, E. van Artsdalen, J. phys. Chem., 64, 872 (1960).  
 247. J. Djordjevic, G. Hills, Trans. Faraday Soc., 56, 269 (1960).  
 248. L. Yang, J. Chem. Phys., 27, 601 (1957).  
 249. Г. М. Панченков, ДАН, 118, 755 (1958).  
 250. M. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959).  
 251. A. Lunden, Chalmers tekn. högskol. handl., 241, 14 (1961).  
 252. В. И. Мешков, Изв. ВУЗов, черн. металлург., 1963, № 11, 88.  
 253. R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle, 1905.  
 254. F. Jaeger, B. Karpa, Ztschr. anorg. Chem., 113, 27 (1920).

255. H. Goodwin, R. Mailey, Phys. Rev., 25, 469 (1907).  
 256. K. Arndt, Ztschr. Elektrochem., 12, 337 (1906).  
 257. K. Arndt, A. Gessler, Там же, 14, 662 (1908).  
 258. W. Biltz, W. Klemm, Ztschr. anorg. Chem., 152, 267 (1926).  
 259. P. Drossbach, Elektrochemie geschmolzener Salze, Berlin, 1938.  
 260. М. Ф. Лантратов, О. Ф. Моисеев, ЖФХ, 34, 367 (1960).  
 261. J. Edwards, C. Taylor, A. Russel, L. Maranwill, J. Electrochem. Soc., 99, 527 (1952).  
 262. А. А. Щербаков, Б. Ф. Марков, ЖФХ, 13, 621 (1939).  
 263. B. Archer, R. Hudson, J. Chem. Soc., 1950, 3259.  
 264. J. Daly, C. Smith, Там же, 1953, 27.  
 265. D. Ives, J. Pryor, Там же, 1955, 2104.  
 266. J. Edwards, C. Taylor, A. Russel, J. Electrochem. Soc., 100, 508 (1953).  
 267. R. Winand, Electrochim. Acta, 3, 106 (1960).  
 268. M. Bizouard, Ann. Phys., 6, 851 (1961).  
 269. В. П. Барзаковский, Тр. 1 конфер. по неводн. р-рам, 1935, 153.  
 270. К. П. Баташов, Металлург, 10, № 7, 100 (1935).  
 271. А. Г. Бергман, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 727.  
 272. В. И. Избеков, Тр. 1 конфер. по неводн. р-рам, 1935, 142.  
 273. S. Sisido, J. Chem. Soc. Japan, 62, 304, 381, 592 (1941).  
 274. С. Карпачев, А. Стромберг, В. Подчайнова, ЖОХ, 5, 1517 (1935).  
 275. С. Карпачев, А. Стромберг, ЖФХ, 11, 852 (1938).  
 276. E. Lee, E. Pearson, Trans. Electrochem. Soc., 88, 171 (1945).  
 277. W. Frank, L. Foster, J. phys. Chem., 64, 310 (1960).  
 278. E. W. Yim, M. Feinleib, J. Electrochem. Soc., 104, 626 (1957).  
 279. J. O'M. Bockris, E. Crook, N. Bloom, N. Richards, Proc. Roy. Soc., A255, 558 (1960).  
 280. S. Stary, J. Clark, J. Metals, 9, 1449 (1957).  
 281. Ю. К. Делимарский, И. Н. Шейко, В. Г. Фещенко, ЖФХ, 29, 1499 (1955).  
 282. В. А. Коцинашвили, В. П. Барзаковский, ЖПХ, 30, 1757 (1957).  
 283. С. Карпачев, А. Стромберг, О. Полторацкая, ЖОХ, 5, 189 (1935).  
 284. H. Bloom, E. Neumann, Proc. Roy. Soc., A188, 392 (1947).  
 285. K. Sakai, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 182 (1954).  
 286. F. Duke, R. Fleming, J. Electrochem. Soc., 104, 51 (1957).  
 287. И. А. Беляев, К. Е. Миронов, ЖОХ, 21, 1484 (1952).  
 288. И. А. Беляев, К. Е. Миронов, Там же, 22, 1529, 1734 (1952).  
 289. F. Duke, R. Fleming, J. Electrochem. Soc., 105, 412 (1958).  
 290. Y. Doucet, M. Bizouard, Bull. soc. chim. France, 1959, 1570.  
 291. H. Cowen, H. Axon, Trans. Faraday Soc., 52, 242 (1956).  
 292. В. Д. Поляков, Изв. СФХА, 26, 147 (1955).  
 293. F. Kohlraush, Ztschr. Elektrochem., 8, 288, 626 (1902).  
 294. R. Martin, J. Chem. Soc., 1954, 3246.  
 295. P. Walden, Ztschr. phys. Chem., 157, 389 (1931).  
 296. T. Erdey-Gruz, Там же, 178, 138 (1937).  
 297. M. Abraham, J. Bremet, C. r., 251, 2921 (1960).  
 298. К. С. Евстропьев, ЖФХ, 6, 454 (1935).  
 299. F. A. Pugsley, F. S. W. Wetmore, Canad. J. Chem., 32, 839 (1954).  
 300. Я. И. Френкель, Acta physicochimica URSS, 6, 339 (1937).  
 301. А. В. Измайлова, ЖФХ, 30, 2599 (1956).  
 302. W. Biltz, Ztschr. anorg. Chem., 133, 306 (1924).  
 303. K. Schwarz, Ztschr. Elektrochem., 45, 740 (1939).  
 304. B. Sundheim, J. phys. Chem., 60, 1381 (1956).  
 305. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases; New York, 1952.  
 306. T. Forland, J. Krogh-Moe, J. phys. Chem., 61, 511 (1957).  
 307. T. Book, Acta chem. Scand., 8, 2 (1954).  
 308. B. F. William, L. M. Foster, J. phys. Chem., 61, 1531 (1957).  
 309. R. Laity, F. Duke, J. Electrochem. Soc., 105, 97 (1958).

310. А. Есин, Г. А. Тетерин, И. Н. Захаров, ЖФХ, 23, 1887 (1959).  
 311. B. Sundheim, G. Harrington, J. phys. Chem., 62, 1954 (1958).  
 312. R. Laity, Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 997 (1960).  
 313. M. F. R. Mulcaby, E. Neumann, J. phys. coll. Chem., 47, 485 (1943).  
 314. F. Duke, B. Owens, J. Electrochem. Soc., 105, 548 (1958).  
 315. F. Duke, R. Laity, J. phys. Chem., 59, 549 (1955).  
 316. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский Укр. хим. ж., 19, 255 (1953).  
 317. G. Wirths, Ztschr. Elektrochem., 43, 486 (1937).  
 318. С. Карпачев, С. Пальгуев, ЖФХ, 23, 942 (1949).  
 319. Ю. К. Делимарский, П. П. Туров, Е. Б. Гитман, Укр. хим. ж., 21, 314 (1955).  
 320. F. Duke, R. Laity, J. Am. Chem. Soc., 76, 4046 (1954).  
 321. H. Bloom, N. Doul, J. Phys. Chem., 60, 620 (1956).  
 322. F. Duke, J. Cook, Там же, 62, 1593 (1958).  
 323. F. Duke, A. Bowmann, J. Electrochem. Soc., 106, 626 (1959).  
 324. R. Laity, F. Duke, Там же, 105, 97 (1958).  
 325. I. G. Murgulescu, L. Marta, Studii si cercetari chim. RPR, 8, 375 (1960).  
 326. I. G. Murgulescu, D. Topor, Ztschr. phys. Chem., 219, 134 (1962).  
 327. I. G. Murgulescu, D. Topor, Там же, 221, 39 (1962).  
 328. A. Lunden, J. Electrochem. Soc., 109, 260 (1962).  
 329. F. Duke, A. Bowmann, E. Wolf, H. Garfinkel, Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 1023 (1960).  
 330. H. Bloom, D. James, J. phys. Chem., 63, 756 (1959).  
 331. A. Klemm, H. Hintenberger, W. Selman, Z. Naturforsch., 3a, 172, 622 (1948).  
 332. A. Klemm, E. Lindholm, A. Lunden, Там же, 7a, 560 (1952).  
 333. A. Klemm, Там же, 8a, 397 (1953).  
 334. A. Lunden, C. Rentersward, Там же, 10a, 279 (1955).  
 335. A. Lunden, G. Horlitz, R. Signer, Там же, 11a, 280 (1956).  
 336. A. Cameron, W. Hertzog, A. Lunden, Там же, 11a, 203 (1956).  
 337. M. Lorenz, G. Janz, J. phys. Chem., 61, 1682 (1957).  
 338. W. R. Gambill, Chem. Engng., 66, 129 (1959).  
 339. A. G. Turnbull, Austral. J. Appl. Sci., 12, 324 (1961).  
 340. Н. Б. Варгафтик, Изв. ВТИ, 1952, № 9, 28.  
 341. G. von Hevesy, Ztschr. phys. Chem., 101, 337 (1922).  
 342. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., 52, 882 (1956).  
 343. S. E. Rogers, Там же, 52, 884 (1956).  
 344. S. E. Rogers, A. Ubbelohde, Там же, 48, 1051 (1950).  
 345. В. Е. Гачковский, П. Г. Стрелков, ЖЭТФ, 7, 549 (1937).  
 346. A. R. Ubbelohde, Chem. Industry, 1961, № 7, 186.  
 347. G. Landon, A. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., 52, 647 (1956).  
 348. H. Schinke, F. Sauerwald, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 287, 313 (1956).  
 349. E. Vogel, H. Schinke, F. Sauerwald, Там же, 284, 131 (1956).  
 350. A. Eucken, E. Dannohl, Ztschr. Elektrochem., 40, 814 (1934).  
 351. J. O'M. Bockris, A. Pillai, J. Barton, J. phys. Chem., 64, 507 (1960).  
 352. J. W. Johnson, P. Agron, M. Bredig, J. Am. Chem. Soc., 77, 2734 (1955).  
 353. П. Г. Стрелков, Nature, 139, 803 (1937).  
 354. А. К. Вальтер, П. Г. Стрелков, В. Ф. Гачковский, ЖЭТФ, 7, 526 (1937).  
 355. W. Klemm, Ztschr. Elektrochem., 34, 523 (1928).  
 356. S. K. Joshi, S. S. Mitra, Ztschr. phys. Chem. N. F., 29, 95 (1961).  
 357. А. Е. Луцкий, ЖФХ, 30, 487 (1956).  
 358. С. Глесстон, Теоретическая химия. ИЛ, М., 1950.  
 359. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, N. Y., 1955.  
 360. J. Hildebrand, J. Chem. Phys., 31, 1423 (1959).  
 361. J. Hildebrand, Disc. Faraday Soc., 15, 9 (1953).  
 362. A. Bondi, J. phys. Chem., 58, 929 (1954).  
 363. F. Lindemann, Phys. Ztschr., 11, 609 (1910).  
 364. E. Grüneisen, Ann. d. Phys., (4), 39, 257 (1912).

365. W. Braunebeck, Ztschr. Phys., 38, 549 (1926).  
 366. N. Rashevsky, Там же, 40, 214 (1927).  
 367. M. Born, J. Chem. Phys., 7, 591 (1939).  
 368. M. Born, Proc. Cambr. phil. Soc., 39, 100 (1943).  
 369. J. H. C. Thompson, Phil. Mag., 44, 131 (1953).  
 370. R. Fürth, Proc. Roy. Soc., A180, 285 (1942).  
 371. R. Fürth, Там же, A183, 97 (1944).  
 372. R. Fürth, Proc. Cambr. phil. Soc., 37, 34 (1941).  
 373. R. Fürth, Phil. Mag., 40, 1227 (1949).  
 374. J. Mackenzie, N. Mott, Proc. phys. Soc., 63A, 411 (1950).  
 375. N. F. Mott, Nature, 145, 801 (1940).  
 376. В. Л. Патрушев, ЖЭТФ, 8, 1221 (1938).  
 377. С. Е. Бреслер, Acta physicochim. URSS, 10, 491 (1939).  
 378. W. H. Bragg, E. Williams, Proc. Roy. Soc., A145, 699 (1934).  
 379. Н. Bethe, Там же, A150, 552 (1935).  
 380. О. Я. Самойлов, ЖФХ, 20, 1411 (1946).  
 381. О. Я. Самойлов, Там же, 30, 241 (1956).  
 382. О. Я. Самойлов, ДАН, 83, 447 (1952).  
 383. J. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring, J. Chem. Phys., 5, 897 (1937).  
 384. J. E. Lennard-Jones, A. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A169, 317 (1939).  
 385. O. K. Rice, J. Chem. Phys., 6, 476 (1938).  
 386. J. Kirkwood, Там же, 7, 919 (1939).  
 387. Л. А. Ротт, Физ. тв. тела, 4, 577 (1962).  
 388. Г. М. Бартенев, ЖЭТФ, 20, 218 (1950).  
 389. И. П. Базаров, ДАН, 135, 1351 (1960).  
 390. T. Kuroswa, J. Phys. Soc. Japan, 12, 338 (1957).  
 391. С. В. Карпачев, Э. М. Карасик, ЖФХ, 34, 1072 (1960).  
 392. R. Fürth, Sci. Progr., 37, 202 (1949).  
 393. R. Fürth, Proc. Cambr. phil. Soc., 37, 252 (1941).  
 394. J. Altar, J. Chem. Phys., 5, 577 (1937).  
 395. K. Furukawa, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 12A, 368 (1960).  
 396. G. W. Stewart, J. Chem. Phys., 7, 869 (1939).  
 397. H. Eyring, T. Ree, N. Hirai, Proc. Nat. Acad. Sci., 41, 683 (1958).  
 398. E. Fuller, T. Ree, H. Eyring, Там же, 45, 1594 (1959).  
 399. C. M. Carlson, H. Eyring, T. Ree, Там же, 46, 333 (1960).  
 400. C. E. Blomgren, Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 782 (1960).  
 401. H. Eyring, J. Hirschfelder, J. phys. Chem., 41, 249 (1937).  
 402. D. McQuarrie, Там же, 66, 1508 (1962).  
 403. J. Kirkwood, E. Monroe, J. Chem. Phys., 9, 514 (1941).  
 404. J. Kirkwood, E. Boggs, Там же, 10, 394 (1942).  
 405. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М., 1946.  
 406. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc., A188, 10 (1946).  
 407. M. Born, H. Green, Там же, A189, 455 (1947).  
 408. И. Э. Фишер, Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, М., 1961.  
 409. A. E. Глауберман, ДАН, 78, 883 (1951).  
 410. A. E. Глауберман, И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, 22, 562, 572 (1952).  
 411. Е. А. Стрельцова, Там же, 26, 173 (1954).  
 412. W. Oldekor, Ztschr. Phys., 140, 181 (1955).  
 413. P. Stillinger, J. Kirkwood, P. Woitowicz, J. Chem. Phys., 32, 1837 (1960).  
 414. F. Stillinger, Там же, 35, 1581 (1961).  
 415. H. Reiss, H. L. Frish, J. Leibowitz, Там же, 31, 369 (1959).  
 416. H. Reiss, H. Frish, E. Hefand, Там же, 32, 119 (1960).  
 417. H. Reiss, S. Mayer, Там же, 34, 2001 (1961).  
 418. H. Reiss, S. Mayer, J. Katz, Там же, 35, 820 (1961).  
 419. S. A. Rice, Trans. Faraday Soc., 58, 499 (1962).  
 420. J. D. Mackenzie, W. Murphy, J. Chem. Phys., 33, 336 (1960).  
 421. G. Janz, J. McIntire, Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 790 (1960).



# 溶 融 塩 委 員 會 記

静置型 振盪型  
鏡弾型 振盪型  
大阪労働基準局在体検査証付

乾燥に研究に!  
滅菌に! 分布度の精密を誇る  
調節度、

オートクレーブ

可搬型

豎型 側面型

あらゆる液体の攪拌には

恒温槽

## 佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社・工場 大阪府守口市東光町2-32 電話 大阪 992-0371~9

東京支店 東京都台東区台東1丁目1番地の2 電話 東京 832-3311~5



■タイプ ■謄写  
オフセット □電子写真 印刷



有限  
会社

北キヨプリント社

本社 京都市左京区百万辻電停上ル西入

電話(77) 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35回溶融塩委員会は、下記のごとく電気化学協会関西支部と共に開催された。

〔日 時〕 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

〔講 演〕 (1) アルミニウム電解の問題点

(パリ大学) Dr. R. Jacoud

(2) 電気化学測定法

(パリ大学) Prof. P. Mergault

溶融塩委員会は、慣例によると8月に開催される予定のところ、第17回電気化学国際会議が9月5日～13日にわたり東京、京都で開催されるので、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、その講演会をもつて第35回溶融塩委員会とした。

本委員会開催については、京大工、渡辺信淳・吉沢四郎両教授に交渉、準備その他全般にわたり大いにお世話になつた。ここに記して感謝の意を表する次第である。

なお、当日予定していた Prof. Y. K. Delimarsky の講演は、同教授の都合により下記のごとく変更され、インフォーマルな形式で講演会および討論会が開催されたので付記しておく。

〔I〕 9月10日(土) 11時～13時

阪大工 メモリアル・ホール

〔II〕 9月14日(水) 11時～12時

京大工 旧工業化学科会議室

〔講演〕 (I, IIとも同じ)

溶融塩電解における電極反応

ウクライナ科学アカデミー会員

Prof. Y. K. Delimarsky

## 事務局ニュース

昭和41年 9月 1日 第35回溶融塩委員会（於 京都）

（電気化学協会関西支部と共に開催）

9月 5日 }  
| 13日 } 第17回電気化学国際会議（CITCE）開催  
9. 5～9. 9 東京大会

9.12, 13 京都討論会

9月 10日 Prof. Y.K. Delimarsky 講演会（於 大阪）

9月 14日 Prof. Y.K. Delimarsky 講演会（於 京都）

9月 26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。

住友化学工業（株） 池田八郎

名大工・桐原朝夫, 高橋武彦

名工機・林禎一

阪大工・塩川二朗

10月 10日 第36回溶融塩委員会プログラム発送

---

## 第9巻 溶融塩 第4号

---

昭和40年11月 5日 印刷

昭和40年11月10日 発行

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 1426・8909

大阪市都島区東野田町九丁目

大阪大学工学部応用化学教室内

電気化学協会 溶融塩委員会

大阪 (351) 6351～7

世界の最高水準  $1600^{\circ}\text{C}$

## 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 特許ボアランダム

耐火SK38 嵩比重1.3閉孔性多孔質アメリカ製  
アルフルックスと同級品 $1650^{\circ}\text{C}$ に安全使用可能・弊  
社で完成の新発明品

## 高温計・自動調節計 記録計・熱電対



## シリコニット高熱工業 株式会社

東京営業所 東京都板橋区熊野町26番地  
電話 東京(956) 代表 2121

大阪営業所 大阪市北区岩井町1の62(岡田ビル)  
電話 大阪(352) 5247・2527・2528

本社工場 埼玉県足立町  
及研究所 電話 志木215・216・311朝霞0484(61)4558

設計要項付総合カタログ1963年版  
広告誌名記入御申込の方に贈呈

\*熱重量法の最新鋭計測器！

## 自動熱天びん TR<sub>1</sub>-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°C

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 AR<sub>1</sub>-200型

○ 1g以下の質量変化の自動記録。

○ 2本刃型で感度不变。

○ 恒温槽、電気炉などの取付け容易。

○ 他の物性の同時記録可能。

○ 手動式直示天びんとしても使用可能。

### ▶ 用 途 ◀

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

### ▶ 仕 様 ◀

ひ ょ う 量：200g

実 感 量：0.1mg

記 録 範 囲：0～100mg, 0～250mg, 0～500mg, 0～1g

記 録 精 度：記録範囲の0.5%

チヨウ

## 株式会社 長計量器製作所

京都市南区久世築山町376の2 電話(075)(92)6381～4

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