

溶融塩

1967. 2 Vol. 10 No. 1

溶融塩委員会

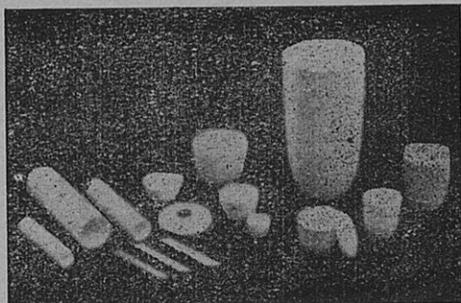


の SSA 磁器



SSA アルミナ磁器

CC SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器 ジンテルコルンドを目標として、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・耐摩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 機械的強度と耐摩耗性に優れている。
 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 $^{\circ}\text{C}$	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm^2	7000	7000	—
熱 膨 脹 係 数 (20-1000 $^{\circ}\text{C}$)	7.8×10^{-6}	—	8.1×10^{-6}
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属熔解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩堝・ポート アルカリ熔融用坩堝
摘 要	1600 $^{\circ}\text{C}$ 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	特に耐摩耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

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

上記試験は、SSA-H 素地を (20-40mesh/inch) の粉末となし温度50 $^{\circ}\text{C}$ 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 ②① 1414

目 次

- Chemical Abstract 1966年 Vol. 65 №1~7
までの抄録 7

 - 特別講演・研究報告 69

 - 文献紹介 145

 - 溶融塩委員会記 165
-

六 甲

一、本會為維護會員權益，特訂定本章程，自公布之日施行。

二、本會之宗旨，在促進會員間之合作，共同發展，以謀福利。

三、本會之組織，由會員大會、理事會、監事會及秘書處等組成。

四、本會之經費，由會員繳納會費及各項捐款等項充實。

第37回 溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和42年2月17日(金)

〔会 場〕 大阪大学工学部 大会議室 (Tel. 351-6351)

2月17日(金) 午前 実行・抄録合同委員会

午後 研究発表討論会・特別講演

2月18日(土) 工場見学(交渉中)

〔申込〆切〕 昭和42年2月10日

〔参加費〕 不要

2月17日(金)

総 会

13:00~13:10

研究発表討論会

13:10~13:40 溶融スラグ中のイオウの拡散について

(阪大工) 足立 彰, 荻野和巳, 西脇 醇

13:50~14:20 気相還元反応よりみた固体のReactivityについて

(京大工) 山口昭雄, 森山徐一郎

14:40~15:10 酸素イオンを含む塩化物溶融塩の中の酸素電極反応

(横浜国大工) 神崎 愷, 芳住邦雄, 高橋正雄

15:20~15:50 LiCl-KCl 共融塩中での白金の不動態化機構

(東大工) 向坊 隆, 朝倉祝治

特別講演

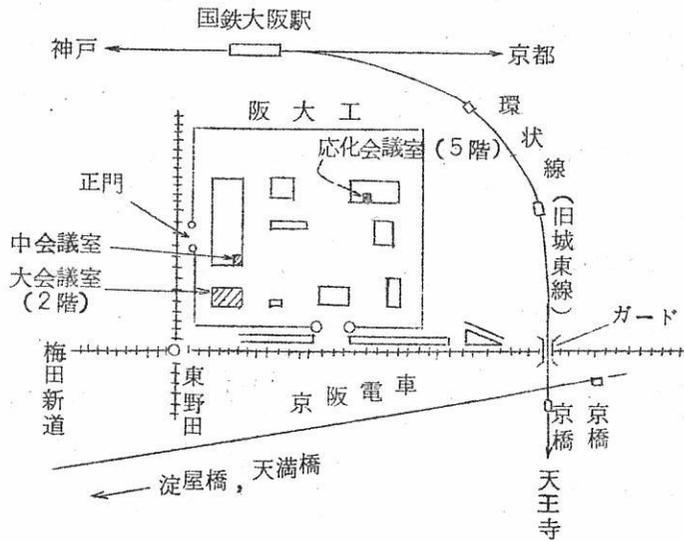
16:00~17:00 溶融塩を用いる有機反応について

(阪大工) 教授 吉川 彰一

2月18日(土)

工場見学

目下交渉中(詳細決定次第ご連絡申し上げますが、場合により中止するかも知れません。)



Chemical Abstract 1966年 Vol. 65

No. 1~7までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論,物性,測定法	7
2. アルミニウム	26
3. アルカリ,アルカリ土類	32
4. Be, Ti, Zr, Hf	37
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	43
6. RE, Th, U	47
7. ハロゲン	—
8. 耐火物,硝子,Slag	55
9. その他	62

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50項目の割で選出し,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. The rmoynamics, The rmochemistry, and The rmal Properties.
8. Crystallization and Crystal Structure.
9. Electric and Magnetic Phenomena.
10. Spectra and Some Other Optical Properties.
11. Radiation Chemistry and Photochemistry.
13. Nuclear Technology.
14. Inorganic Chemicals and Reactions.
15. Electrochemistry.
16. Apparatus, Plant Equipment, and Unit Operations and Processes.
17. Industrial Inorganic Chemicals.
18. Extractive Metallurgy.
20. Nonferrous Metals and alloys.
21. Ceramics.
25. Mineralogical and Geological Chemistry.



特徴・用途

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



東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

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

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

1. 理論, 物性, 測定法

A

電解質融体中の対欠陥の性質について (C.A. 55 g)

D.K.Majumdar (Univ. Kalyani, India) ; J.Chem.Phys. 44 (9),
3632-4 (1966)

Eyring の速度式を用いて Paired-jump 拡散係数を計算した。

溶融アルカリ炭酸塩混合物中で測定されたトレーサー拡散

(C.A. 55 h)

P.L.Spedding, R.Mills ; J.Electrochem.Soc. 113 (6),
599-603 (1966)

Li_2CO_3 中の Na^+ , Li , $\text{Na} | \text{CO}_3$ 二元共晶中の Na^+ と CO_3^- , Li , $\text{K} |$
 CO_3 二元共晶中の K^+ , CO_3^- , Na , $\text{K} | \text{CO}_3$ 二元共晶中の Na^+ , K^+ , CO_3^-

三元混合物の粘性 (C.A. 59 b)

E.L.Heric ; J.Chem.Eng.Data 11 (1), 66-8 (1966)

Katti と Chandhri によって提案された式に対する検討。

Li-K 硝酸塩共晶組成中への溶解度の測定 (C.A. 87 h)

B.J.Brough, D.H.Kerridge ; J.Chem.Eng.Data 11 (2),
260-2 (1966)

Li-K 硝酸塩共晶中で 160° において 10 種のアルカリ金属と 7 種の遷移金属塩の
溶解度を測定した。

電解質融体の熱力学的性質におよぼす因子としてのイオン-溶媒容積比

(C.A. 92 a)

B.E. Conway, R.E. Verrall; J. Phys. Chem. 70 (5), 1473-7 (1966)

溶融塩中の短距離規則性 I. 溶融 $ZnCl_2 - KCl$ 混合物中の $Ni(II)$ の配位状態について

(C.A. 93 d)

C.A. Angell, D.M. Gruen; J. Phys. Chem. 70 (5), 1601-9 (1966)

金属-塩溶融混合物の性質について II. $Au - Cd$ 合金と $CdCl_2$ 間の Cd の分配

(C.A. 93 e)

M. Fiorani, G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, F. Magno; Ric. Sci, 35 (2), 755-9 (1965)

金属-塩溶融混合物の性質について I. $Cu - Cd$ 合金と $CdCl_2$ 間の Cd の分配

(C.A. 94 a)

M. Fiovani, G.G. Bombi, G. Toso; Ric. Sci. 35 (2), 748-54 (1965)

炭酸塩融体中の酸素の陰極還元 II. 電解液組成, 温度, 電極物質の影響

(C.A. 303 a)

A.V. Silakov, G.S. Tyurikov, N.P. Vasilistov; Elektrokhimiya 2 (2), 205-8 (1966)

$Li_2CO_3 : Na_2CO_3 - Li_2CO_3$ 0.5 : 0.5 ; $Na_2CO_3 : K_2CO_3 : Li_2CO_3$ 0.5 : 0.23 : 0.27 ; 500-800° ; Pd, Pt 電極。

H_2 と O_2 の低分圧な場合の白金電極のポテンシャル (C.A. 310 f)

S. Schuldiner, B.J. Piersma, T.B. Warner; J. Electrochem. Soc. 113 (6), 573-7 (1966)

溶融 $ZnCl_2$ 中での Zn の液態電極に対する Zn の固態電極の分極

(C.A. 311 g)

N.V.Vlasyuk.; Ukr.Khim.Zh. 32 (3) 302-3 (1966)

非水溶液中でのガラスと $Ag/AgCl$ 電極について (C.A. 314 c)

K.Norberg (Univ.Lund, Swed); Talanta 13 (5), 745-52
(1966)

iso-PrOH, Me Et ketone とそれら混合物中でガラス電極と $Ag-AgCl$
電極について研究した。

炭素支持した白金の有効表面積を電気化学的に測定 (C.A. 314 f)

J.F.Connolly, R.J.Flannery, G.Aronowitz; J.Electrochem.
Soc. 113 (6), 577-80 (1966)

溶融金属中の音響速度と電気伝導度の関係 (C.A. 430 c)

M.B.Gitis, I.G.Mikhailov; Akust.Zh. 12 (1), 17-21. (1966)
(Russ)

Tl, In, Ga, Zn, Cd, Te について研究した。

溶融金属中の拡散と粘性 (C.A. 431 b)

B.Ilschner; Z.Metallk. 57 (3), 194-200 (1966)

高圧における溶融アルカリ硝酸塩および硝酸銀の凝縮性 (C.A. 1409 c)

B.B.Owens; J.Chem.Phys. 44 (10), 3918-24 (1965)

ピストンシリンダー法による 9000 気圧における $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 ,
 $RbNO_3$, $AgNO_3$ ($\sim 500^\circ C$) の溶融塩の密度の測定。

溶融 Na および K の表面張力 (C.A. 1415 e)

A.N.Solov'ev, O.P.Makarova; Teplofiz.Vysokikh Temperatur,
Akad.Nauk SSSR, 4 (2), 189-95 (1966)

垂直板法による表面張力の測定。

溶融塩 - 多孔板系の電気泳動

(C.A. 1467 c)

S. Forcheri, V. Wagner; Ann. Chim. 56 (3), 213-23 (1966)

うすいアルミナ板 - 溶融 NaNO_3 系の Na の拡散を $^{22}\text{NaNO}_3$ を用いて測定した。

$\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$ 系

(C.A. 1467 f)

B. Salanci; Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1965 (12), 384-8

$\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$ 状態図 ($420 - 825^\circ$) の測定。

Li_2F_2 および BaF_2 と B_2O_3 との反応

(C.A. 1468 b)

S. I. Berul, I. N. Nikonova; Zh. Neorgan. Khim. 11 (4), 910-15 (1966)

$\text{LiF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{BaF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系の熱分析

$\text{Li}, \text{K}, \text{Rb} // \text{SO}_4$ および $\text{Li}, \text{Na}, \text{Cs} // \text{SO}_4$ 系について

(C.A. 1468 d)

G. G. Diogenov, V. I. Ermachkov; Zh. Neorgan. Khim. 11 (5), 1220-2 (1966)

状態図の測定。

溶融硝酸塩中における解離に及ぼす溶媒の影響 ($\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$ 中における Cd^{++} , Br^-)

(C.A. 1468 f)

J. Braunstein, A. S. Minano; Inorg. Chem. 5 (5), 942-3 (1966)

$\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系の熱力学的研究

(C.A. 1468 h)

Yves Doucet, C. Vallet; Compt. Rend., Ser. C 262 (15), 1181-4 (1966)

KI - NaI および KI - PbI₂ 溶融塩の電導度の測定 (C.A. 1469 b)
A. Bogacz, S. Zuca; Rev. Roumaine Chim., 11, (2), 183-9
(1966)

NaBr + NaCl 溶融塩の熱力学的性質 (C.A. 1478 h)
S. Sternberg, C. Herdlicka; Rev. Roumaine Chim. 11, (1),
29-34 (1966)

溶融塩系における熱力学的平衡状態図の作成 (C.A. 1759 e)
J. Millet; Rev. Gen. Elec. 75 (3), 351-4 (1966)
溶融炭酸塩について pCO₂ と平衡電位の関係を調べた。

固体電解質における分極現象. Pt - O₂ 電極の分極 (C.A. 1770 b)
M.V. Perfil'ev, S.F. Pal'guev.; Tr. Inst. Elektrokhim, Akad.
Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7, 163-8 (1965).
Pt, O₂ | solid electrolyte | O₂, Pt (650-900°C) における
Pt-O 電極の陰, 陽分極現象の測定。

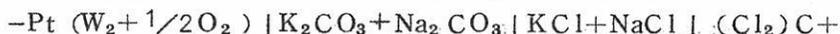
固体電解質における酸素根の分極 (C.A. 1770 e)
A.T. Filyaev, S.V. Karpachev, S.F. Pal'guev.; Tr. Inst.
Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7,
169-74 (1965)
0.85 ZrO₂ - 0.15 CaO (1020, 920°C) における Pt-O 電極の陽分極特
性。

分極電流を入れた場合の Pt-O 電極の電位の測定 (C.A. 1770 f)
M.V. Perfil'ev, S.F. pal'guev; Tr. Inst. Elektrokhim.,
Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7, 157-62 (1965)
0.15 CaO - 0.85 CeO₂, 0.15 - CaO - 0.85 ZrO₂ 固体電解質 (670 -
1000°C) における Pt-O 電極の電位の測定。

熔融炭酸塩中における酸素照合電極の利用 (C.A. 1774 a)

I.N.Ozeryanaya, N.A.Krasil'nikova, M.V.Smirnov, V.N. Danilin; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7, 91-5 (1965)

電極の構成



熔融塩電解に使用できる強力ポテンショスタット (C.A. 1774 c)

R.Winand; Electrochim. Acta. 11 (6), 581-601 (1966)

電極電流 (500 amp) の装置。

熔融 Cd Br_2 中における Cd の易導度 (C.A. 1774 e)

I.Holmlid; Z.Naturforsch., a 21 (3), 270-3 (1966)

酸化物融液中における酸素活量の測定装置 (C.A. 1790 g)

N.G.Korshikora, L.L.Kunin; Sb.Tr.Tsentr.Nauchn.

Issled Inst.Chern. Met.No.40, 49-53 (1965)

混合熔融塩の熱力学的性質 (VII) 理想系における飽和蒸気圧

(C.A. 3009 d)

N.L.Yarym-Agaev; Zh.Fiz.Khim. 40 (3), 513-15 (1966)

(Russ)

KCl - NaCl 系の 850°C における飽和蒸気圧を測定し、気相中の NaCl, KCl, $(\text{NaCl})_2$, $(\text{KCl})_2$ および KNaCl のモル分率を測定した。

熔融塩の表面張力：ハロゲン化アルカリに溶解させたハロゲン化アルカリ土類 (C.A. 3033 g)

G.Bertozzi and G.Soldani; J.Phys.Chem. 70 (6) 1838-40 (1966) (Eng)

ハロゲン化アルカリとハロゲン化アルカリ土類との 12 種類の 2 成分系について 850° で表面張力を測定した。

熔融炭酸アルカリの表面張力に及ぼす添加物の影響 (II)

(C.A. 3033 e)

G.K.Moiseev and G.K.Stepanov; Tr. Inst. Elektrokhim.,
Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7, 105-9 (1965)
(Russ)

Li_2CO_3 と Na_2CO_3 および Li_2CO_3 と Na_2CO_3 と K_2CO_3 の表面張力を
600および700°で測定した。

混合熔融塩 $\text{PbBr}_2 + \text{PbCl}_2$, $\text{KBr} + \text{KCl}$ および $\text{NaBr} + \text{NaCl}$ の電
解の起電力 (C.A. 3344 g)

S. Sternberg, C Herdlicka, and M. Terzi; Rev. Roumaine
Chim. 11 (3), 305-14 (1966) (Eng.)

$\text{AgBr} + \text{AgCl}$ および $\text{PbBr}_2 + \text{PbCl}_2$ では逆起電力は理論値とよく一致したが,
 $\text{KBr} + \text{KCl}$ および $\text{NaBr} + \text{NaCl}$ では大きい差を生じる。

Bi-Se, Bi-Te, Sb-Te 系の電気伝導度と粘性 (C.A. 3485 a)

V.M. Glazov, A.N. Krestovnikov, and N.N. Glagoleva; Akad
Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 2 (3), 453-60 (1966)

熔融状態における電気伝導度と粘度の測定により, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3
の分解温度, 安定性について検討した。

$\text{Cs}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系 (C.A. 3508 e)

Z.D. Alekseeva; Zh. Neorgan. Khim. 11 (5), 1171-6 (1966)

$\text{CS}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系の状態図を作製

砒化ガリウム融液の密度と表面張力 (C.A. 4682 h)

V.V. Karataev, M.G. Mil'vidskii, and N. Ya. Zakharova.;
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 2 (5), 833-7
(1966)

GaAs の m.p. の密度は $5.99 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$, 表面張力は 442 dynes/cm

物理常数表，酸化物及び珪酸塩系の低圧の融点と転移点

(C.A. 4713 g)

F.C.Kracek and Sydney P.Clark, Jr. (Yale Univ.) ;
Geol.Soc.Am., Mem.No.97 301-22 (1966)

80の文献を集めた総説。

KCl-MgCl₂-H₂O系

(C.A. 4716 a)

M.P.Shulgina and O.S.Kharchuk (A.M.Gork'ii State
Med. Inst., Donetsk) ; Zh.Neorgan.Khim. 11(5) , 1103-
6 (1966)

-34.5から200°までで研究。

H₂SO₄-HReO₄-H₂O系

(C.A. 4716 c)

V.A.Bardin and K.A.Bol'shakov; Zh.Neorgan.Khim. 11
(5) , 1081-3 (1966)

Fe(II)硫酸塩，Na₂SO₄ およびNaCl系の相の研究

(C.A. 4716 e)

Kozo Sugiyama and Takehiko Takahashi ; Bull.Chem.
Soc.Japan 39(5) , 864-7 (1966)

Na₂SO₄-Fe₂(SO₄)₃系を示差熱法で研究，共融点を見出した。

NaCl.Al₃Br₉-PhNO₂系の物理化学

(C.A. 4724 g)

I.S.Bigich, G.P.Shkrobot, and O.S.Korol; Izv.Vysshikh.
Vchebn.Zavedenii, Khim.i Khim.Tekhnol. 9(1) , 3-5
(1966)

20-50°でPhNO₂の中にNaCl, Al₃Br₉を5~50%とかして電気伝導
度と密度を測定した。

溶融塩混合物の剰余エネルギーの計算

(C.A. 4726 e)

Yoshio Nakamura ; Compt. Rend., Ser. C 262 (20) , 1459-61
(1966)

AX-BX型のものについて計算。

ハロゲン化ゲルマニウムを含む系の相平衡

(C.A. 4726 g)

V.N.Chernyaev, N.I.Chetverikov, V.K.Kernozhitskii and
L.V.Kozhitov ; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsveln.
Met. 9 (2) , 97-102 (1966)

$\text{GeI}_4 - \text{In}_2\text{I}_6$, $\text{GeI}_4 - \text{GaI}_3$ 系の固液平衡は理想的で, $\text{GeCl}_4 - \text{PCl}_3$,
 $\text{GeCl}_4 - \text{AsCl}_3$, $\text{GeCl}_4 - \text{SbCl}_3$ では 正則的であった。

硝酸リチウム-硝酸銀系混合融液の初期熱起電力

(C.A. 4727 a)

Roger Connan, Josette Dopuy, and Jean Brenet ; Compt.
Rend., Ser. C 262 (14) , 1120-3 (1966)

実験法の詳細と, 困難な面を記述。境界面と輸送量に直接関係するPを計算した。逆
Soret効果がある。

セレン酸ソーダの生成熱

(C.A. 4733 g)

T.V.Klushina, N.M.Selivanova, and S.S.Titov. ; Tr.Mosk.
Khim. - Tekhnol.Inst. No.49, 28-31 (1965)

Na_2SiO_3 (結晶) + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbSeO}_3$ (結晶) + 2NaNO_3 の熱変化 ΔH
を熱量計によって測定。

${}^6\text{Li}_2\text{SO}_4$ と ${}^7\text{Li}_2\text{SO}_4$ の固体及び融液の電導度

(C.A. 4776 h)

Arnold Kvist ; Z.Naturforsch. a 21 (4) , 487 (1966)

575~930° で ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の濃度を変化させて測定。 ${}^6\text{Li}_2\text{SO}_4 / {}^7\text{Li}_2\text{SO}_4$
の比は温度に関係なく 1.042 ± 0.002 。

LiCl-KCl 共融物と NiCl₂ と CaCl₂ の固相及び液相混合物の帯磁率

(C.A. 4823 e)

Alexandre Berlin and Nguyen-Nghi ; Compt. Rend., Ser. C 262 (19), 1421-3 (1966)

室温から 850 °K までの帯磁率が融点で不連続的に変化する。

溶融 NaAlCl₄ 中で低酸化状態の鉛, Cd, ずの起電力測定

(C.A. 5015 a)

Theodore C.F. Munday and John D. Corbett ; Inorg. Chem. 5 (7), 1263-8 (1966)

Ag | Ag⁺ in NaAlCl₄ | glass | M²⁺, M_m^{m(2-n)+} in NaAlCl₄ | Ta を Pb, Cd, Sn について 277° で研究。

溶融塩のポーラログラフ . NaBr-AlBr₃ 2 成分系の複合物生成。

(C.A. 5023 b)

N.G. Chovnyk, V.V. Vashchenko, and M.S. Polyantseva ; Ukr. Khim. Zh. 32 (5) 454-6 (1966)

Ar 気流中で回転板電極を利用して, 各種組成の NaBr-AlBr₃ 融液のポーラログラフを取った。

溶融硝酸塩の構造 . I . 有効イオン間距離の推定

(C.A. 6321 a)

D.W. James (Univ. Queensland, Brisbane) ; Australian J. Chem. 19 (6), 993-8 (1966)

最近接イオン間距離を理論的に計算した。硝酸イオンと陽イオンの回転周期の相対的關係についてのべている。

K₂O-GeO₂ 系および Na₂O₂-GeO₂ 系の化学安定性と状態図との関係

(C.A. 6367 b)

M.R. Marinov and T.S. Modeva ; Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. 19 (3), 205-8 (1966)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$; 73.50~9.50 w/o GeO_2 , $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$; 68.90~90.00 w/o GeO_2 を溶製して化学的安定性をしらべた。

溶融塩混合物上の蒸気相の組成：質量分析による研究 (C.A. 6380a)

H.Bloom and J.W.Hastie ; Australian J.Chem. 19, (6) , 1003-12 (1966)

CdCl_2 , CsCl , PbCl_2 および $\text{CdCl}_2+\text{RbCl}$, $\text{CdCl}_2+\text{CsCl}$, $\text{PbCl}_2+\text{PbCl}$, および $\text{PbCl}_2+\text{CsCl}$ 系について測定した。結果は AMCl_3 型の錯塩が生ずることを示している。こゝにAはアルカリ金属, Mは2価の金属を示す。)

溶融塩混合物における四元過剰エンタルピー $\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{Cl}^--\text{Br}^-$ 系 (C.A. 6381a)

Ole J.Kleppa and James M.Joguri ; Selected Topics High Temp.Chem. 1966, 15-25

NaCl , NaBr , KCl および KBr を 800° までの温度で Kleppa 式示差熱量計を用いてしらべた。 $\Delta H^E = -x(1-x)y(1-y) 235 \text{ cal/mol}$. こゝで x , $1-x$, y および $(1-y)$ はそれぞれ Na , K , Cl , および Br のモル分率を示す。

モンテカルロ法による濃厚電解質溶液の熱力学的性質の理論的研究

(C.A. 6383a)

P.N.Vorontsov-Vel'yaminov, A.M.El'yashevich, and A.K.Kron ; Elektrokimiya 2 (6) , 708-16 (1966)

溶融 $\text{Cd}-\text{Cd}$ 塩化物系の二三の熱力学的関数 (C.A. 6388a)

V.P.Poddymov and V.P.Mashovets. ; Zashchitn.Metal.i Oksidnye Pokrytiya, Korroziya Metal.i Issled.v Obl. Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Otd.Obshch.i Tekhn. Kim., Sb.Satei 1965, 248-57

CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 について全自由エネルギー, 部分自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピーを emf 法により求めた。 Cd_2X_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ or I) の生成がみとめられた。

液体の構造 (C.A. 6435 b)
A.A.Shternberg.; Rost Kristallov, Akad.Nauk SSSR,
Inst.Kristallogr. 5, 179-86 (1965)

KClの伝導の帯構造 (C.A. 6437 b)
Seiichi Oyama and Toru Miyakawa; J.Phys.Soc.Japan
21(5), 868-74 (1966)

電気モデルによる電気化学的拡散の説明 (C.A. 6713 b)
Ph.Brouillet, A.Grund, F.Jolas, and R.Mellet; Chem.
Ingr.Tech. 38(6), 649-51 (1966)

$K_2O-SrO-SiO_2$ ガラスの電子-マイクロプローブ分析中の
組成変化 (C.A. 6879 a)
A.K.Varshneya, A.R.Cooper, and M.Cable; J.Appl.Phys.
37(5), 2199 (1966)

融体状態の諸性質 III. 粘度, 密度および温度間の一般的関係
(C.A. 6883 a)
L.J.Hellinckx and A.Naulaers.; Rheol.Acta 5(1), 45
-6 (1966) cf. ibid. 3(4), 294-9 (1964)

$PbO-Al_2O_3$ の平衡状態図 (C.A. 6889 a)
K.Torkar, H.Krischner, and H.Moser; Ber.Deut.Keram.
Ges. 43(4), 259-63 (1966)

液体の性質 I. 液体の構造に関する単純仮定と粘度の温度依存性
(C.A. 8028 e)

Paul H.Gross; Rheol.Acta 3 286~90 (1964)

粘度の温度依存性については次式で表現しうる。

$$\eta = q \exp(a) / V^{1/3}, \quad v : \text{分子容}$$

q : material const.

液体の性質 III . 粘度，密度および温度の一般的関係 (C.A. 8028 g)

Paul H.Gross, Howard K.Zimmerman; Rheol.Acta 3 294~9
(1964)

非会合性溶液および熔融塩の密度と粘度との関係について，モデル化した液体構造を基にして検討している。

金属中における，稀薄濃度領域における元素の液-固間の拡散係数の熱力学的計算；Beの精製への応用 (C.A 8032 f)

P.Desre, B.Schaub, E.Bonnier.; Thermodynamics, Proc. Symp., Vienna, 1965, 1. 493~500, discussion 520.

溶媒M中に他元素jが存在する場合の元素iの拡散係数を(i, M), (j, M) および(i, j) の二元系の熱力学的性質から計算する。

熔融塩化物中における拡散機構 (C.A. 8032 h)

Yu.M.Ryabukhin, E.A.Ukshe, Yu.V.Baimakov; Tr.Vses. Soveshch. po Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei, 2nd.Kiev 1963, 199-205

LiCl, KCl および NaCl 中における Pb^{++} , NaCl, KCl, NaCl-KCl 中における Cd^{++} , あるいは Zn^{++} の拡散係数を測定している。

液体の密度の測定法 (C.A. 8034 e)

M.D.Ippits, L.P.Stepanov.; Entsiklopediya Izmerenii Kontrolya i Avtomatiz., (1965) 9~12.

標準的方法と文献の紹介。

熔融アルカリ塩化物の粘度 (C.A. 8036 g)

I.G.Murgulescu, Sh.Zuka.; Tr.Vses.Soveshch, po Fiz.

Khim. Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev 1963, 105~9.

室温において C_6H_6 , Ph Me, H_2O の粘度を測定し, 高温において KNO_3 , $NaNO_3$, $PbCl_2$, $AgCl$ の粘度を測定した。

Bi の蒸気圧 (C.A. 8039 f)

Albert K. Fischer.; J. Chem. Phys. 45 375~7 (1966)

1196°~1268°KにおけるBiの蒸気圧を測定した。

$$\log P = - (9150.3/T) + 7.6327$$

溶融炭酸塩混合物の表面張力 (C.A. 8045 b)

G.K. Moiseev, G.K. Stepanov; Tr. Vses. Soveshch. po Fiz.

Khim. Rasplavlen. Solei. 2nd. Kiev 1963, 110~15

$Li_2CO_3 - K_2CO_3$, $Li_2CO_3 - Na_2CO_3$, $Na_2CO_3 - K_2CO_3$ の表面張力を組成と温度の関数として最大泡圧法により測定した。

MnO - Mn_2O_3 - SiO_2 系の平衡状態図 (C.A. 8066 g)

Arthur Edward Morris; Dissertation Abstr. 26 6633~4 (1966).

$SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO$ 溶体中におけるSの溶解度

(C.A. 8071 a)

A.M. Muratov, I.S. Kulikov; Izv. Vysshiku Uchebn,

Zavedenii, Chern. Met. 9 22~5 (1966)

CaSとしてのSの上記融体中における溶解度を測定した。

不均一系における化学平衡 II. 高温におけるCr-I系

(C.A. 8071 g)

C. Cenry, L. Bartovska; Collection Czech. Chem. Commun.

31 3031~41 (1966)

700~1160°における $Cr(s) + 2I(g) \rightleftharpoons CrI_2(g)$ の平衡恒数を測定した。

Mo イオンを含む 熔融 KCl と Mo との起電力測定 (C.A. 8075 g)

M.V.Smirnov, O.A.Ryzhik.; Tr.Vses.Soveshch. po Fiz.Khim.
Rasplavlen. Solei, 2nd.Kiev.

Mo および塩素電極を用いて起電力を測定。

二元系 熔融 塩における体積変化 (C.A. 8079 e)

M.F.Lantratov, T.N.Shevlyakova; Tr.Vses.Soveshch. po
Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei, 2nd, Kiev (1963) 13~27

PbCl₂ - LiCl, PbCl₂ - NaCl, PbCl₂ - KCl, PbCl₂ - BaCl₂,
CdCl₂ - NaCl, CdCl₂ - LiCl, CdCl₂ - KCl, CdCl₂ - BaCl₂ 等の 2
元系塩の密度および分子容を測定。

1 価の 熔融 亜硝酸塩の電気化学的性質 (C.A. 8080 d)

P.I.Protsenko, A.V.Protsenko, O.N.Shokina, L.N.
Venerovskaya.; Tr.Vses.Soveshch. po Fiz. Khim.
Rasplavalen. Solei, 2nd, Kiev 1963 61~6.

アルカリ金属, アルカリ土類金属の亜硝酸塩の電気化学的, 物理的性質を測定した。

熔融 塩化物 および 弗化物の物理化学的性質 (C.A. 8081 a)

L.N.Antipin, S.F.Vazhenin, V.T.Verkhovets. V.V.
Nerubashenko.; Tr.Vses.Soveshch. po Fiz.Khim.Rasplavlen.
Solei, 2nd, Kiev 1963, 95-8

Na₃AlF₆ - MgCl₂ 系について状態図の作製。

熔融 塩化物中における Bi の性質 (C.A. 8081 e)

Yu.G.Roms, Yu.K.Delimarskii; Tr.Vses.Soveshch. po Fiz.
Khim.Rasplavlen.Solei, 2nd, Kiev 1963, 244-9.

起電力測定により 熔融 BiCl₃ 中の Bi の溶解度を測定した。

FeCl₂ - CuCl₂ 系および CoCl₂ - CuCl₂ 系の液相線

(C.A. 8082 d)

N.G.Korzhuikov, Yu.B.Kabonin.; Vestn. Mosk. Univ., Ser
11i Khim. 21 (1966) 66~8

CuCl₂ が CuCl と Cl に分解しない様, 真空にした石英容器中で上記の系の m.p.
を測定した。

熔融 LiCl - LiF の物理化学的性質

(C.A. 8082 f)

E.R.Danielyan, A.I.Belyaev; Tr. Vses. Soveshch. po Fiz.
Khim. Rasplavlen. Solei, 2nd. Kiev 1963, 88-94.

LiCl - LiF 系の密度, 電気伝導度および分解電圧について研究している。

単純および混合 熔融 塩の熱力学

(C.A. 8090 g)

O.J.Kleppa.; Thermodynamics, Proc. Symp., Vienna, (1965)
I 383-407 discussion 515-17

イオン性融体の挙動について, 単純なモデルにもとづいて, 研究している。

ZnCl₂ - MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) の熔融状態における熱力学
的性質

(C.A. 8092 f)

B.F.Markov. S.V.Volkov; Tr. Vses. Soveshch. po Fiz. Khim.
Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev 1963, 210~16

ZnCl₂ を標準物質とし, Zn | ZnCl₂ (x₁) + MCl (x₂) | Cl₂ の起電力を測
定した。

PbBr₂ + PbCl₂ および KBr + KCl 系における混合熱

(C.A. 8093 e)

I.G.Murgulesch, D.I. Marchidan; Tr. Vses. Soveshch. po
Fiz. Khim. Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev 1963, 222-4.

PbCl₂ - PbBr₂ (50 : 50) 混合物の混合熱は 560°C において 540 Cal/mol.
KBr - KCl (50 : 50) の混合熱は 810°C において 53 Cal/mol である。

溶融塩における金属の電解析出の規則性 (C.A. 8333 f)

A.N.Baraboshkin, L.T.Kosikhin, N.A.Salty Kova, K.P. Lebedeva; Tr.Vses.Soveshch. po Fiz.Khim.Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev 1963, 271~5

NO_3^- 浴から 230~50°C における Ag の Pt 上への析出, Cl^- 浴から 380~700°C における Ag, Cu の W 上への析出について検討した。

溶融塩電解の電流効率 (C.A. 8342 a)

A.A.Gal'nbek; Tr.Vses.Soveshch. po Fiz.Khim.Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev (1963) 296~306.

溶融塩電解時の金属の損失についての種々の計算式について論じ, 実験結果と良く一致する。金属損失に関する計算式を導いた。

溶融塩の構造と性質 (C.A. 9754 h)

G.J.Janz.; NASA Accession No. N65-22143, Rept. No. AD 611164 (1964)

流動, 電導の活性化エネルギーからの新しい分類。

HCl で飽和した塩化物溶融塩の中のクロノポテンシオメトリー

(C.A. 9760 d)

V.N.Devyatkin, E.A.Ukshe.; Izv.Akcad.Nauk SSSR, Metall 1966 (3), 79~83

NaCl , LiCl , KCl , RbCl , NaCl-KCl 中の 700~1000°C における HCl の拡散。

アルカリ土類金属イオンの溶融塩中の拡散のトレーサーを用いた研究

(C.A. 9760 e)

H.J.Arnika, R.M.Pansare; Proc.Nucl. Radiation Chem. Symp., Bombay 1964, 160-5 (1965)

Dは $\text{Ca}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ba}^{++} > \text{Y}^{3+}$ の順

AgCl-PbCl₂ 系の状態図

(C.A. 9803 a)

R.T.Trent, B.J.Welch.; Australian J.Chem. 19 (6),
1085~7 (1966)

38.5 mol% PbCl₂ に 311.5°C の共晶, 従来の値より 15° 高い。

金属と熔融塩の反応 I. BiCl₃ 熔融塩中への銅の溶解

(C.A. 9817 f)

N.Kamegashira, Y.Hama, S.Imoto, T.Sano; Trans. Japan
Inst. Metal. 7 (1), 67-71 (1966)

240~440° での BiCl₃ への Cu の溶解。

熔融塩化ナトリウム, 塩化カリウムの中の鉄のアノード溶解

(C.A. 10108 g)

V.A.Dubin, I.F.Nichkov, S.P.Raspopin; Izv.Vysshikh
Uchebn.Zavedenii, Tsvetn.Met. 9 (3), 73-6 (1966)

NaCl-KCl 中, 700~800°C の Fe のアノード溶解反応。10⁻⁴~10 A/cm²
で Fe⁺⁺ となっておこる。

熔融フッ化物中の過電圧 III KF-NiF₂, KF-NaF-LiF, KF-NaF,
KF-LiF 熔融塩中の Ni の挙動

(C.A. 10122 f)

S.Pizzini, R.Morlotti, E.Roemer; AEC Accession
No. 284, Rept. No. EUR-804.e.

NiO 被膜の非化学量論比と半導体的挙動を研究した。

熔融塩の中の拡散電位

(C.A. 10124 f)

M.V.Smironov, E.A.Kokh; Elektrokimiya 2 (7), 814-16
(1966)

1100~1300°K で純 NaCl を基準とし, これに LiCl を 1 mol% 入れた場
合 3.8~3.1 × 10⁻⁴ V

溶融塩の中のオキシログラフボルタメトリー (C.A. 10125 b)

I.I.Naryshkin, V.P.Yurkinskii, B.S.Yavich; *Elektrokhim
khimiya* 2 (7), 864-6 (1966)

KCl-NaCl中のCd, Pb, Ag イオンについて研究。

アルカリ硝酸塩の混合溶融塩の中のNO₃⁻の輸送的性質

(C.A. 10125 c)

F.Lantelme, M.Chemla; *Electrochim. Acta* 11 (8), 1023~
33 (1966)

D_{NO₃} とNO₃⁻ の易動度を決定した。

溶融硝酸塩の中での黒鉛電極による電解, アノード反応の速度論

(C.A. 10125 f)

A.J.Arvia, W.E.Triaca; *Electrochim. Acta* 11 (8), 975~
86 (1966)

2NO₃⁻ + C = CO₂ + 2NO₂ + 2eの研究。

溶融硝酸リチウムを用いたガルバニ-電池 (C.A. 10125 h)

A.J.Arvia, A.J.Calandra, M.E.Martins; *Electrochim.
Acta* 11 (8), 963~6 (1966)

Li (1) | LiNO₃ (1) | NO₂ (g), O₂ (g) | ptの研究。

2. アルミニウム

A

溶融した AlCl_3 および $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ 混合物の密度

(C.A. 58 a)

C.R.Boston ; J.Chem.Eng.Data 11 (2) , 262-3 (1966)

Float法により測定した。

$\text{Al}_2\text{Cl}_6 - \text{ZrCl}_4$ 系の凝縮相での挙動について (C.A. 84 f)

A.J.Shor, W.T.Smith, M.A.Bredig ; J.Phys.Chem. 70 (5) ,
1511-15 (1966) .

熱分析, 示差熱分析, X線分析により簡単な共晶系を示す $\text{Al}_2\text{Cl}_6 - \text{ZrCl}_4$ に
ついて研究した。

$2\text{Al}(\text{l}) + \text{AlCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{AlCl}(\text{g})$ の平衡に関する研究

(C.A. 89 h)

D.B.Rao, V.V.Dadape ; J.Phys.Chem. 70 (5) , 1349-53
(1966)

1125と1425 °Kにおいて気体流動法によって研究した。

静止しない状態での固態電池の E.M.F.測定による熱力学的函数,
系 $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$

(C.A. 301 h)

G.B.Barbi ; Trans Faraday Soc. 62 (6) , 1589-95 (1966)

$\text{Pt} | \text{グラファイト} | \text{Al} + \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 | \text{ThO}_2 / (+\text{LaO}_{1.5}) | \text{Fe} +$
 $\text{wustite} | \text{グラファイト} | \text{Pt} .$

電鋳アルミニウムの性質について (C.A. 309 h)

F.J.Schmidt, I.J.Hess; *Plating* 53 (2), 229-34 (1966)

Al陽極は3.4 M AlCl₃, 0.4 M LiAlH₄ を含んだEt₂O 中30°で用いられた。

帯熔融法による高純度アルミニウムの製造 (C.A. 416 f)

J.Ferencz; *Kohasz. Lapok* 99 (3), 132-7 (1966) (Hung)

アルミニウム電解槽の導線の種類による熔融アルミニウム中における電流分布 (C.A. 1844 d)

A.I.Belyanin, S.E.Gefter, I.A.Kopeikina, G.Ya.

Murav'eva, V.N.Rudakov; *Tsvetn. Metal.* 39 (2), 50-3 (1966)

アルミナ電解法の改良 (C.A. 1844 e)

R.Lopata, J.Botor; *Rudy Metale Niezelazne* 11 (2), 79-83 (1966)

電流密度の変化による作業条件の影響。

沈澱の際の混入, 水和アルミナによる溶液からのイオンの吸着

(C.A. 4698 e)

Gerard Siclet, Jeannine Lenoir, and Charles Eyrand

(Fac.Sci., Lyon); *Bull.Soc.Chim.France* 1966 (3),

972-5.

Al(OH)₃ をアルカリで沈澱させる際のMg²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ の吸着について。

氷晶石-Al₂O₃ 融液の電導度の測定 (C.A. 4774 g)

Janos Adam, Ferenc Farkas, and Ferenc Kovacs.; *Femip.*

Kut.Int.Kozlemeny. 7, 205-13 (1964)

~1000°C 附近の電導度をPt-cellで測定。

Al 電解時の電流効率に対する気体組成の作用 (C.A. 5005 a)

P.S.Saakyan; Tsvetn. Metal. 39 (3) 41-8 (1966)

電解槽中のCO₂% が電極の短らくを変えて電流効率を変える。

アルミニウム電解槽電解質の液相線 IV Na₂AlF₆ と Na₃AlF₆ - Al₂O₃
+ MgF₂, Li₃AlF₆ 系 (C.A. 5020 g)

David A. Chin and E.A.Hollingshead; J.Electrochem.
Soc. 113 (7), 736-9 (1966)

冷却曲線と, Al₂O₃ で飽和した液を取って分析する方法で, 液相線を決めた。

酸化アルミニウムの吸着現象 I γ-Al₂O₃ 上への水の吸着

(C.A. 6340 a)

Hans Spannheimer and Helmut Knoezinger; Ber.Bunsenges.
Physik.Chem. 70 (5), 570-5 (1966)

800°C での脱水と吸着をしらべた。

酸化アルミニウムの吸着現象 II γ-Al₂O₃ 上への有機塩基の吸着

(C.A. 6341 a)

Hans Spannheimer and Helmut Knoezinger; Ber.Bunsenges.
Physik.Chem. 70 (5), 575-80 (1966)

シクロヘキサン, シクロヘキセン, ベンゼンおよびトルエンの吸着をしらべた。

K₃AlF₆, Rb₃AlF₆ および Cs₃AlF₆ の固溶体 (C.A. 6380 a)

V.T.Mal'tsev and G.A.Bukhalova; Izv.Vysshikh Uchebn.
Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 9 (1), 151-3 (1966)

K₃AlF₆ (m. 986°), Rb₃AlF₆ (m. 914°), および Cs₃AlF₆ (m. 806°)
を用いて全範囲にわたってしらべた。融点の最も低い温度および組成は, Rb₃AlF₆
-K₃AlF₆; 900~906°, 20%; Cs₃AlF₆-K₃AlF₆, 784-5°, 20%;
および Cs₃AlF₆-Rb₃AlF₆, 791-7°, 20%。

回転式 Knudsen セルを用いた Al_4C_3 の解離圧の測定

(C.A. 6389 a)

E.R.Plante and C.H.Schreyer ; J.Res.Natl.Bur.Stds.,
A 70 (3) , 253-7 (1966)

$1/4 Al_4C_3(c) \rightarrow Al(g) + 3/4 C(c)$ の解離に対する $\Delta H^\circ(298)$ は 91.6 kcal
mole であった。

アルミニウムの電解精製に用いる電解浴の物理的-化学的性質

(C.A. 6725 a)

A.I.Belyaev , L.A.Firsanova , M.I.Lavrent'ev , R.D.
Novikova , and M.N.Don. ; Sb., Mosk.Inst.Stali i Splavov
No. 41, 273-80 (1966)

NaF/AlF_3 の比をかえて, BaF_2 , CaF_2 , $BaCl_2$, $NaCl$ 等を添加して物
理的-化学的性質をしらべた。

塩化アルミニウムを含む熔融塩からのアルミニウムの電解析出

(C.A. 6727 a)

P.C. Good, M.O.Butler, and L.A.Yerkes. ; U.S., Bur.Mines,
Rept.Invest. No.6785, 13 pp. (1966)

150~750° の熔融塩化物から Al を電解させる実験室実験を行なった。750°
で, 熔融アルミニウムがチタン硼化物の陰極上に 90~100% の効率で析出した。窒化
物で結合させた炭化珪素が電槽材料として最もよい。

アルミニウム電解における陽極効果の知見に対する新しい実験事実

(C.A. 6736 a)

A.Vajna and R.Bacchiaga ; Alluminio Nuova Met.35 (4) ,
173-8 (1966)

Al_2O_3 6~8% を含む電解浴を 950° で電解し, 炭素陽極上での CO と CO_2 との
発生, 熔融 Al 陰極上での Al_2O_3 の減少等を測定した。交流の影響もしらべている。

アルミニウム電解における電流効率 (C.A. 6737 a)

Jomar Thonstad ; Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 26 (4) ,
77-81 (1966)

陽極ガスと溶融した金属との反応についてとくにしらべている。

アルミニウム電解における電流効率に及ぼす CO_2 の影響

(C.A. 6737 a)

Dagfinn Bratland and Conrad Krohn ; Tidsskr. Kjemi ,
Bergvesen Met. 26 (4) , 81-4 (1966)

各種の氷晶石とアルミナの混合物中への大気圧下での CO_2 の溶解度を 1000 ~
1100° でしらべた。また NaF , CaF_2 および AlF_3 の添加についてもしらべ
た。

アルミン酸溶液の分解におけるパイライトの生成とその役割

(C.A. 6781 a)

V.A.Kavina, A.N.Lyapunov, and A.A.Chistyakova. ;
Tsvetn.Metal. 39 (4) , 50-5 (1966)

氷晶石を基準とした多成分溶融塩系

(C.A. 10125 a)

K.Matiasovsky, M.Malinovsky ; Electrochim, Acta 11(8) ,
1035~43 (1966)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$ の状態図

ハンガリーにおけるアルミニウム製錬の新技术と新装置

(C.A. 10192 f)

A.Juhasz. ; Symp. Bauxites, Oxides, Hydroxides, Aluminium,
Zagreb, 1963, 3, 87-104 (1965)

ハンガリー産のボーキサイトを原料とするプロセスの数年間の改良について。

ハンガリー産ボーキサイトのコンプレックス処理法 (C.A. 10195 f)

J. Zambo ; Symp. Bauxites, Oxides, Hydroxides, Aluminium,
Zagreb, 1963, 3, 63~74 (1965)

低品位鉱からの Al_2O_3 の完全回収。

アルミニウム年間総説 (C.A. 10243g)

E. T. Wanderer ; Ind. Eng. Chem. 58 (8), 74-80 (1966)

合金, 熱処理, 加工に関するもの。

B.

アルミニウム電解槽の自動調節のための陽極 (C.A. 374 P)

M. V. Goryachev, M. E. Shvetsov ; U.S.S.R. 177,627.

電解コンデンサ用のAl電極 (C.A. 3352 P)

Republic Foil, Inc.; Brit. 1,029,063 (Cl. 11 01g), May 11,
1966 ; U.S. Appl. March. 9, 1962 ; 3 pp.

純度99.999%以上のAlを電極とする電解コンデンサ。

塩化アルミニウムの製造 (C.A. 5070 d P)

Imperial Smelting Corp. (N.S.C) Ltd.; Fr, 1,418,249 (Cl.
C 01 f), Nov. 19, 1965, Appl. Oct. 8, 1964.

Zn-Al合金を430~500°に保ちClを通して $AlCl_3$ を作る。

アルミニウムの電解析出 (C.A. 6749 a P)

Edwin J. Smith, Michael G. Vucich, and Lowell W. Austin ;
U.S. 3,259,557 (Cl. 204-28), July 5, 1966, 8pp.

75~85% $AlCl_3$ 残りNaCl又はKCl,あるいはその混合浴を用いて, 鉄鋼材料
にAlを連続的に皮覆する方法。

アルミニウムの電解還元 (C.A. 6751 a P)

Arthur F. Johnson; Neth. Appl. 6.513,617 (Cl.C 22d),
April 22, 1966; U.S. Appl. Oct. 21, 1964; 25 pp.

陰極にAlを回収する炉構造に関するもの。

3. アルカリ, アルカリ土類

A

溶融塩中の分配実験, AgBr とアルカリ硝酸塩間のアルカリ臭化物の分配
(C.A. 93 c)

J.H.Kennedy; J.Chem.Eng.Data 11(2), 206-10 (1966)

KCl-MgCl₂融体中の陽イオンによる電流移動 (C.A. 299 f)

I.S.Kachanovskaya; Zh.Prikl.Khim. 39(3), 561-5 (1966)

Salt-indicator 法によって研究した。

金属ナトリウム製造に際しての溶融塩化物電解液中の水分についてのポー
ラログラフ (C.A. 307 d)

K.Y.Grachev, V.Z.Grebenik; Zh.Prikl.Khim. 39(3),
522-7 (1966)

Na-Cl-CaCl₂, Pt-Pt電極を使用した。

溶融塩電解液中におけるLiおよびCl₂の自己放電 (C.A. 1774 h)

R.N.Snyder, J.J.Lander; Electrochem. Technol. 4(3-4),
179-81 (1966)

Li|LiCl|Cl₂電池における測定。

溶融ハロゲン化アルカリのパルス放射線分解 (C.A. 3210f)

Sandra J. Black and D.M.J. Compton; J. Phys. Chem. 69 (12),
4421-2 (1965) (Eng).

KCl 単独および KCl と KBr の等モル混合物を融点より少し高温で 30-Mev
の電子線で照射した。

塩化マグネシウムの電解における鉄不純物の影響 (C.A. 3345b)

N.A. Frantas'ev; Zashchitn. Metal. i Oksidnye Pokrytiya;
Korroziya Metal. i Issled. v Obl. Elektrokhim., Akad.
Nauk SSSR, Otd. Obshch. i Tekhn. Khim., Sb. Statei
1965, 295-9 (Russ).

MgCl₂ 10, NaCl 50 および KCl 40% の浴を 700~720°C で電解する
とき 0.01%~0.5% の鉄が混入したときの電流効率その他に及ぼす影響を述べ、その許容
量を 0.01% とした。

KCl と KBr の融液の蒸気圧と蒸気相の会合 (C.A. 4686b)

I.G. Murgulescu & Letitia Marta; Rev. Roumaine Chim.
11 (4), 457-65 (1966)

新しい測定法によって KCl と KBr の蒸気圧を測定した。

アルカリ炭酸塩融液の表面張力に及ぼす各種添加剤の作用 - I

(C.A. 4689h)

G.K. Moiseev and G.K. Stepanov; Tr. Inst. Elektrokhim.,
Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7, 97-104 (1965)

Cu₂O, CuO, ZnO, NiO, を Li₂CO₃, Na₂CO₃ 融液に加えたときの表面
張力の変化を 750° 附近で測定。

液状 Pb 陰極での Na の電着のための電解質組成と電流効率

(C.A. 5004f)

I.P. Chudakov and A.G. Morachevskii; Zashchitn. Metal. i

Oksidnye Pokrytiya, Korroziya Metal. i Issled.v Obl. Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Otd.Obshch.i Tekhn. Khim., Sb.Statei 1965, 224-6.

NaClに2-3% wt NaFを加えてとかしたものを820-830°で電解電流効率90-94% . 5%迄のNaを含む合金になる。

塩化物-炭酸ソーダ電解質から液状鉛陰極へのPb-Na-K合金の電解析出 (C.A. 5004 g)

A.F.Alabyshev and L.G.Moskalenko; Zashchitn.Metal.i Oksidnye Pokrytiya, Korroziya Metal.i Issled.i Obl. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Otd, Obshch.i Tekhn. Khim., Sb.Statei 1965, 226-30.

650-700°でNa₂CO₃ 30-50, NaCl 20-40, KCl 20-40 wt.%の電解質で電解する。

炭酸アルカリ塩の溶融混合物の表面層 (C.A. 6336 a)

G.K.Moiseev and G.K.Stepanov; Zh.Fiz.Khim. 40(5), 1056-63 (1966)

等温吸着について, 次の物質の二元系又は三元系の溶融混合物について900°でしらべた。Li₂CO₃, K₂CO₃ およびNa₂CO₃ .

溶融したLi, Na, およびKによる二三の固体遷移金属のぬれについて

(C.A. 6339 a)

D.O.Jordan and J.E.Lane; Australian J. Chem. 19(7), 1093-102 (1966)

250°Cまでの温度でCu-Li, Na-Hg, Ag-Na, Au-Na, Pt-Na, Pd-Na, Zn-Na, Ag-K, Zn-Kについてぬれの角度を測定した。

MgF₂ - MgO, MgF₂ - CaO系の状態図 (C.A. 6363 a)

Geoffrey R.Belton and Ram A Sharma; NASA Accession

No. N65-19778, Rept. No. INDEC-SR-5, Arail, CFSTI
\$ 3.00 cy, 10 pp. (1965)

示差熱分析を行なった。これらの二元系では真の共晶点がある。

KCl:NaClの重量比が8:1のKCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂系の熔融塩
の密度 (C.A. 6366 a)

A.A.Maurits.; Zh.Prikl.Khim. 39(6), 1285-91 (1966)

775, 800, 825, 850および875°において, MgCl₂:CaCl₂比が∞,
2:1, 1:1, 1:2, およびOの断面の密度を測定した。

沃化カリ+沃化銀系の状態図 KAg₄I₅の高イオン性電気伝導について
(C.A. 6367 a)

J.N.Bradley and P.D.Greene; Trans.Faraday Soc. 62(8),
2069-75 (1966)

KI-AgI系についてしらべた。130°まではK₂AgI₃が安定であるが、さらに
温度が高くなるとKAg₄I₅とKIに不均一化反応で分解する。e.m.f測定で熱力学
データを求めている。

熔融塩化物中の金属溶液の電気伝導度 VIII. アルカリ土金属の系

(C.A. 6381 a)

A.S.Dworkin, H.R.Bronstein, and M.A. Bredig; J.Phys.
Chem. 70(7), 2384-8 (1966)

MX₂-M (M=Ca又はSr, X=Cl, Br, 又はI) についてしらべた。

アルカリ金属の水酸化物の解離エネルギー (C.A. 6389 a)

D.E.Jensen and P.J.Padley; Trans.Faraday Soc. 62(8),
2132-9 (1966)

AOH(g)→A(g)+OH(g)の標準エンタルピー変化を求めた。ΔH⁰は
101±2, 77±4, 81±2, 83±2および91±3 kcal/mol. (A=Li, Na,
K, RbおよびCs)

マグネシウムおよびその合金の電解精製 (C.A. 6735 a)

Yu.V.Baimakov and O.A.Lebedev; Zashchitn.Metal. i
Oksidnye Pokrytia, Korroziya Metal. i Issled. v Obl.

Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Otd.Obshch.i Tekhm.
Khim., Sb.Statei 1965, 262-9.

Mg/電解浴, Mg²⁺/Mg-Zn-Al系について三層電解精製を行なった。

工場規模の増大に伴う, 塩化アルカリ電解に対する投資コストの増加
(C.A. 6773 e)

Helmut Roscher.; Chem.Tech. 18(5) 298-302 (1966)

$I_2 = I_1 (K_{p2}/K_{p1})^m$ ことに I_1 と I_2 は工場1および2に対する投資, K_{p1}
および K_{p2} は工場1および2の理論的能力。3,700~50,000トンCl₂/年 に対し
ては m は平均して約0.6である。

Li, Na, Kの1500~1600°Cまでの密度 (C.A. 9761 f)

E.I.Gol'tsova; Teplofiz.Vysokikh Temperature, Akad.
Nauk SSSR 4(3), 360-3 (1966)

ピクノメーター法。

B.

隔膜電解法によるアルカリ塩化物の電解槽 (C.A. 3350 g P)

VEB Farbenfabrik Wolfen (by Hans Niehuus); Ger.
(East) 42,838 (Cl.B 01k), Jan. 5, 1966, Appl. May 21,
1962; 4 pp.

区画式水平陰極と鉛直懸垂式陽極を用いる槽について記述している。

グラファイト状炭素へのアルカリ金属の挿入 (C.A. 3395 e P)

Charbonnages de France (by Lucien Bonnetain and Jean
Gole); Fr. 1,402,947 (Cl.B 01j, C 01b), June 18, 1965,
Appl. April 24, 1964; 2 pp.

Ceylon グラファイト (灰分1.5%) を用いてLiC_{17.5±1.5} の組成のものを得
ている。

4. Be, Ti, Zr, Hf

A.

ジルコニウム複塩の拡散

(C.A. 56a)

L. N. Pankratova, A. V. Lapitskii (Univ. Moscow) ; Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim. 21 (1), 31-5 (1966).

弱酸水溶液中のジルコニウム複塩の重合度を自己拡散係数から検討した。

イオン交換樹脂による酸性水溶液から Ti の収着

(C.A. 73d)

I. K. Tsitovish ; Zh. Prikl. Khim. 39 (3), 551-6 (1966)

Ti の熔融塩電解での陰極における結晶化

(C.A. 306h)

V. G. Gopienko, N. U. Anufrieva, E. F. Klyuchnikova ; Zh. Prikl. Khim. 39 (3), 577-84 (1966)

イルメナイトの水素還元の動力学

(C.A. 363c)

山口昭雄, 原田昌英, 森山徐一郎 ; 日本鉱業会誌 81 (7), 33-8 (1965)

RbCl および LiCl-KCl 熔融塩と $TiCl_4$ との反応

(C.A. 1469h)

V. S. Maksimov, M. V. Smirnov ; Zh. Prikl. Khim. 39 (4), 931-4 (1966)

RbCl および LiCl-KCl 熔融塩中への $TiCl_4$ の溶解度を測定

アルカリ金属塩化物融液中への $BeCl$ および $BeCl_2$ の溶解のエンタルピー

(C.A. 1482a)

M. V. Smirnov, A. P. Khaimenov ; Tr. Inst. Elektrokhim, Akad. Nauk. S. SSR, Ural'sk Filial No.7, 3-8 (1965)

アルカリ金属塩化物融液中における Ti の電極電位 (C. A. 1768h)

N. A. Loginov, M. V. Smirnov, B. G. Rosskhin ; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk Filial No. 7, 9-16 (1965)

Ti/TiCl₂ + MCl/MCl/Cl₂, C 電池の E. M. F. の測定

Be の抽出における高温化学 (C. A. 1840g)

R. K. Bayliss, R. Derry ; J. Appl. Chem. (London) 16(4), 114-21 (1966)

2 価金属のチタン酸塩の固相反応 (C. A. 3318e)

I. N. Belyaev, L. N. Aver'yanova, and I. I. Belyaeva ; Zh. Neorgan. Khim. 11(5), 1183-8 (1966) (Russ)

X線回折によって MTiO₃-PbSO₄ および MTiO₃-Pb₃(PO₄)₂ 系の固相反応を 600-1000°C で研究した。

弗化物 K₂ZrF₆ と K₂HfF₆ の溶解度 (C. A. 4718a)

O. I. Eqerev and A. D. Pogorelyi ; Zh. Prikl. Khim. 39(4), 926-8 (1966)

両化合物の溶解度を 0-100°C で測定, 両者共温度と共に急速に増加する。

K₂ZrF₆ と K₂HfF₆ の水溶液からの結晶化の際の平衡分離係数

(C. A. 4721e)

O. I. Eqerev and A. D. Pogorelyi ; Zh. Prikl. Khim. 39(5), 1186-7 (1966)

$\frac{[K_2HfF_6]}{[K_2HfF_6]_0} = K \log \frac{[K_2ZrF_6]}{[K_2ZrF_6]_0}$ で示される平衡分離係数は 20, 40, 60, 80°C でそれぞれ, 0.4340 ± 0.0022, 0.4515 ± 0.0019, 0.4690 ± 0.0012, 0.4870 ± 0.0015。

NaCl-KCl-Na₃ZrF₇-K₃ZrF₇系の融液図 (C. A. 4727g)

I. N. Sheiko, V. T. Mal'fsev, and V. I. Suprunchuk ; Ukr. Khim. Zh. 32 (5), 461-6 (1966)

(1) NaCl-KCl (2) Na₃ZrF₇-K₃ZrF₇ (3) NaCl, Na₃ZrF₇-KCl, K₃ZrF₇ の3つの結晶域があり, 成分系の中央部に共融点がある。

NaCl融液中での塩化チタンの熱還元熱力学 (C. A. 4732b)

S. V. Aleksandrovskij and V. M. Gus'kov ; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenij, Tsveth. Met. 9 (2), 55-61 (1966)

TiCl₂とTiCl₃のNaCl融液との反応熱を広い温度, 組成範囲について調べた。

溶融MgCl₂とSrCl₂中でのZrの電気化学的起電力

(C. A. 5020f)

M. V. Smirnov and V. Ya. Kudyakov ; Izv. Vysshikh

Uchebn. Zavedenij, Tsvetn. Met. 9 (2), 71-6 (1966)

Zr | Zr²⁺ と Zr | Zr⁴⁺ の標準電極電位, Zr²⁺ | Zr⁴⁺ の酸化, 還元電位を MgCl₂とSrCl₂の融液中で測定。

Na₂TiF₆-NaCl-TiO₂系 溶融混合塩の二三の物理的-化学的性質 I (C. A. 6363a)

A. I. Milov, O. F. Kuchanskaya, N. A. Baitenev, and V. D.

Ponomarev ; Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akad. Nauk

Kaz. SSR 18, 14-22 (1966)

Na₂TiF₆のみの融点は760 ± 10°, Na₂TiF₆-NaCl混合融体の熱安定性, 同上浴中へのTiO₂の溶解度をしらべた。溶解限は約15%, Ti電解の浴として研究した。

Na₂TiF₆-NaCl-TiO₂系 溶融混合塩の二三の物理的-化学的性質 (C. A. 6364a)

A. I. Milov, N. A. Baitenev, and V. D. Ponomarev. ; Tr. Inst.

Met. i. Obogashch., Akad. Nauk Kaz. SSR 18, 23-31
(1966)

Na_2TiF_6 -NaCl系の全域について650~900°で融点をしらべた。

25~50%NaCl浴は750~850°の範囲で $2.3\sim 4.1\text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$ の
比伝導度がある。

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ の熱力学的性質 (C. A. 6387a)

G. B. Borisov and A. I. Lainer; Sb. Mosk. Inst. Stali i
Splavov No. 41, 322-6 (1966)

1340~1600°の自由エネルギーの値を ZrSiO_4 をCで還元する反応を用い
て計算した。

溶融塩中の二三の金属の電極電位に及ぼす少量のチタニウム
塩化物の影響 (C. A. 6729a)

N. I. Anufrieva; Elektrokimiya 2(6), 729-31 (1966)

TiCl_3 および TiCl_3 と TiCl_2 の混合物の溶融物中のTiおよび二三の金属の
電極電位をしらべた。

ジルコニウムの析出構造に及ぼす電解条件の影響(Ⅲ)

溶融時のジルコニウムの原子価の役割 (C. A. 6926a)

A. N. Baraboshkin and K. P. Lebedeva.; Tr. Inst.

Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial.
No. 1, 59-67 (1965) et ibid. No. 7, 101 (1964)

CA 64, 3047b

NaCl+KCl+ZnCl₄浴からZrの結晶を陰極に析出せしめた。 $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{2+}$
の比や温度が結晶の大きさや構造に影響する。

TiおよびV塩化物の分解電圧 (C. A. 8019f)

V. E. Baru, S. F. Belov, L. P. Ruzinov, Yu. U. Samon;

Tr. Vses. Soveshch. po, Fiz. Khim. Rasplavlen. Solei,
2nd, Kiev 1963, 292~5 (Russ)

固体の TiO_2 , TiO_2 と Fe_2O_3 又は TiO_2 と金属鉄との混合物の水素還元

(C. A. 8309b)

E. M. Khairy, M. Kamal Hussein, S. Z. El-Tawil ; Z. Erzbergbau Metallhuttew. 19 286-90 (1966)

TiO_2 を H_2 還元すると $\text{TiO}_{1.78}$ 又は Ti_5O_9 が得られる。 TiO_2 - Fe_2O_3 混合物を 700°C で H_2 還元すると略々完全に Fe_2O_3 は Fe に還元される。

Ti の熔融塩電解における電極反応

(C. A. 8331g)

A. I. Ivanov, N. I. Anufrieva, I. G. Kukhareva, M. M. Tsyplakova ; Tr. Vses. Soveshch. po Fiz. Khim. Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev. (1963), 139~44

U字型セルを用い、陽極電流密度 $0.2 \sim 0.8 \text{ A/dm}^2$, 陰極電流密度 $1 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$, 浴温 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ で Ar 気流中で電解した。

熔融塩化物中への ZrO_2 の陽極溶解

(C. A. 8342h)

I. F. Nichkov, S. P. Raspopin, O. V. Skiba, A. M. Chudinov ; Tr. Vses. Soveshch. po Fiz. Khim. Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev (1963) 326~30

陽極は Zr 精鉱と C の混合物又は ZrO_2 と C の混合物で作製し、電解浴には無水の $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 混合物を用いた。電流効率は ZrO_2 と C の混合物の方が高く、 C 含有量 $15 \sim 18\%$ の時最高である。

H_2S による TiCl_4 中の V の除去 I.

(C. A. 8398e)

N. N. Ruban, L. A. Kartasheva ; Tr. Inst. Metoi Obogashch. Akad. Nauk Kaz. SSR 18, 49~57 (1966)

TiCl_4 からの V の除去について、実験室的規模の実験を詳細に述べている。

ZrCl_4 - HfCl_4 系および蒸溜法による分離条件

(C. A. 8399d)

L. A. Nisel'son, T. D. Sokolova, V. I. Stolyarov ; Dokl. Akad. Nauk SSSR 168 1107~10 (1966)

ZnCl₄ 25, 50および75 mol%含むZnCl₄-HfCl₄系の密度を測定し,
ZnCl₄中におけるHfCl₄の α (relative volatility)を求めた。

イルメナイト鉍の水素還元機構に関する一考察 (C.A. 8423b)

Akio Yamaguchi, Haruhiko Iinuma, Jioichiro Moriyama;
Nippon Kinzoku Gakkaishi 30 377-82 (1966)

イルメナイト鉍の水素還元を650°~800°Cで行ない, 熱分析, X線回折およびX線マイクロアナライザーにより検討した。

流動法による高チタンスラグの塩素化 (C.A. 10192d)

E. I. Machkasov, E. N. Suleimenov, V. D. Ponomarev;
Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akcad. Nauk Kaz. SSR 18,
58-61 (1966)

工業用廃チタン合金の電解精製 (C.A. 10199g)

Y. G. Olesov, V. S. Ustinov, A. N. Rubtsov, A. B. Suchkov;
Tsvetn. Metal. 39 (5), 69-72 (1966)

Ti-Al-V合金からの精製。

B.

TiとFeを含む鉍石又はスラグを塩化して得られるFeCl₃と
TiCl₄ガスからFeCl₂を除去する法 (C.A. 372aP)

E. I. du Pont de Nemours & Co.; Brit. 1,020,129

溶融緑柱石から酸処理と浸出処理によってBeを回収する法

(C.A. 372eP)

United Kingdom Atomic Energy Authority and Council

for Scientific and Industrial Research (India) ;
Brit. 1,027,461

珪石から塩化物として Be と Al を分離する法 (C.A. 373c P)
R. O. Bach (to Beryllium Metals & Chemicals Corp.) ;
U. S. 3,250,592

活性酸化ベリリウム粉の製造 (C. A. 3394g P)
NGK Insulators Ltd. (by Kazuo Kobayashi and
Michiaki Yamauchi) ; Fr. 1,418,637 (Cl. Colf, G 2 1)
Nov. 19, 1965; Japan. Appl. Dec. 26, 1963; 9 pp
Be (OH)₂ に pH₃ で希硫酸を加えて製する方法。

チタン酸化物の製造 (C. A. 6785a P)
Cabot Corp. (by C. L. Carpenter and C. B. Wendell.) ;
Belg. 666,833, Nov. 16, 1965. U. S. Appl. July 13,
1964: 16 pp.
TiCl₄ と O₂ とにより TiO₂ を製造する方法。

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

A.

ニオブおよびタンタル炭化物中の炭素の拡散 (C. A. 55g)
A. V. Shcherbedinskaya, A. N. Minkevich ; Izv. Vysshikh
Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 8 (4), 123-5 (1965)

$V_2O_5 - K_2SO_4$ 共晶の粘性 (C. A. 59h)
H. Chacon-Tribin, J. Loftus, C. N. Satterfield; J. Chem.
Eng. Data 11(1), 44-5 (1966)

球落下粘度計により測定。

Li, Na および K フッ化物融液中への Nb_2O_3 の溶解度 (C. A. 1455h)

G. P. Budova, N. K. Voskresenskaya; Zh. Neorgan. Khim.
11(5), 1201-5 (1966)

$NbCl_3 - Rb(C_s)Cl$ 系 (C. A. 1468g)
V. V. Safonov, B. G. Korshunov, T. N. Zimina; Zh. Neorgan.
Khim. 11(4), 906-9 (1966)

熱分析により $NbCl_3 - Rb(C_s)Cl$ 系の構造を調べた。

NbO-Carbon の溶解性陽極を用いる塩化物溶融塩の電解 (C. A. 1774c)

L. E. Ivanovskii, A. F. Plekhanov; Tr. Inst. Elektrokhim,
Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7, 77-81 (1965)

NaCl-KCl 溶融塩 ($700 \pm 10^\circ C$) 中における NbO-Carbon 電極の溶
解。

$NbCl_2$ を含む溶融塩化物の電解による均一な電着 (C. A. 1774d)

L. E. Ivanovskii, M. T. Krasil'nikov; Tr. Inst. Elektro-
khim, Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial No. 7, 69-72
(1965)

KCl-NaCl 溶融塩 ($700-900^\circ C$), Nb 陽極, Mo 陰極, Dr. 0.1-
1 amp/cm² で Nb (3-5 mm 厚さ) の電着を得た。

塩化物および塩化物-フッ化物溶融塩中における Ta の溶解

(C. A. 1775a)

L. E. Ivanorski, V. N. Diev; Tr. Inst. Elektrokhim, Akad
Nauk, SSSR, Ural'sk, Filial No. 7, 73-6 (1965)

NaCl-KCl等モル溶融塩(700°C)中におけるTaの陽極溶解, NaF添加
の影響についても検討。

ケイ素あるいはケイ素化合物中でのケイ素の拡散係数の測定法

(C. A. 3025d)

R. N. Ghostagore; Phys. Rev. Letters 16 (20), 890-2
(1966) (Eng)

アイソトープ希釈法を応用して測定した。

バナジウム・メトキシドの熱的性質

(C. A. 3297a)

Gy. Pfecfer and T. Flora; Proc. Symp. Coord. Chem.,
Tihany Hung. 1964, 327-34 (Pub. 1965) (Ger)

空気中および窒素ガス中での熱分解を研究した。

高温高圧での化学反応

II ほう素とひ素の反応

(C. A. 3297a)

Jiro Osugi, Kiyoshi Shimizu, and Yoshiyuki Tanaka;
Proc. Japan Acad. 42 (1), 48-53 (1966) (Eng)

1150-1400°Cでの反応について論じ, B₁₃As₂の組成の化合物を得てい
る。

ニオブおよびタンタルの配位錯体

(C. A. 3309e)

C. Djordjevic and V. Katovic; Chem. Commun. 1966 (8),
224-5 (1966)

Nb(IV), Nb(V), および Ta(V) とパイピリディールから数種の錯体を合成
した。

NbCl₃-NaCl-KCl系融液の熱分析 (C. A. 5085f)

V. V. Safonov, B. G. Korshunov, and T. N. Zimina; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 9 (2), 82-5 (1966)

NbCl₃の熱還元又は電気化学的還元に最適の塩浴をきめるためにNbCl₃-NaCl-KCl系の融点を熱分析で決定した。

1946~2419°KにおけるB₂O₃の蒸気圧 (C. A. 6331a)

Frank T. Greene and John L. Margrave; J. Phys. Chem. 70 (7), 2112-15 (1966)

B₂O₃の蒸気圧: $\log P_{\text{atm}} = (7.124 \pm 0.064) - (1.763 \pm 0.055) \times 10^4 T$
 $\Delta H_{2196^\circ\text{K}}^\circ = 8.02 \pm 2.5 \text{ kcal/mole}$, $1946^\circ < T^\circ\text{K} < 2419^\circ$
 $\Delta S_{2196^\circ\text{K}}^\circ = 3.26 \pm 0.3 \text{ cal/degree-mole}$.

VCl₄-VOCl₃系における蒸気-液相平衡 (C. A. 6365a)

A. A. Sytnik, A. A. Furman, and A. S. Kulyasova; Zh. Neorgan. Khim. 11 (5), 1004-8 (1966)

$\log p_{\text{VCl}_4} = -(2020/T) + 7.62 \text{ (mm. Hg)}$

$\log p_{\text{VOCl}_3} = -(1920/T) + 7.69 \text{ (mm. Hg)}$

五酸化ニオブ-硼酸系の状態図 (C. A. 6367a)

Ernest M. Levin; J. Res. Natl. Bur. Stds. A 70 (1), 11-16 (1966)

Nb₂O₅ 10~65.7モル%のものを1352°±5°で溶製した。

3Nb₂O₅·B₂O₃は1155±15°でとける。

ClF₃およびBrF₃中におけるBF₃の電気伝導度 (C. A. 6381a)

Madeline S. Toy and William A. Cannon; J. Phys. Chem. 70 (7), 2241-4 (1966)

ClF₃およびBrF₃中でのBF₃の溶液の電気伝導度に及ぼす温度および濃度の影

響をしらべた。 BrF_3 中の BF_3 の希薄溶液では水溶液の強電解質と同様な伝導性を示す。

B.

三塩化バナジウム

(C.A. 3397gP)

Magnesium Elektron Ltd. ; Neth. Appl. 6,511,822 (Cl. Colg),
March 15, 1966; Brit Appl. Sept. 14, 1964 ; 4 pp. ; 0.05~1
重量%の ICl の存在で VCl_4 を 60°C 以上に加熱して得られる。

6. RE , Th, U

A.

PuCl_3 - PuOCl 系の部分的相状態図

(C.A. 84h)

J.G. Reavis, J.A. Leary ; J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (5),
1205-8 (1966)

100-1300°, 0-35モル% PuOCl なる範囲で熱分析, 示差熱分析, X
線分析を行なった。

燃料電池用の固態電解質としての CeO_2 - La_2O_3 に関する考察

(C.A. 302d)

D. Singman ; J. Electrochem. Soc. 113 (5), 502-4

(1966)

85% CeO_2 15モル% La_2O_3 , 800°C .

硝酸溶液中でのウラニウム化合物の還元における電極作用

(C.A. 303b)

A. I. Stabrovskii ; Zh. Neorgan. Khim. 11 (4) , 845-53 (1966)

Yb_2O_3 の Zr 熱還元

(C.A. 363g)

G. G. Gvelesiani, A. A. Nadiradze ; Tr. Gruzinsk. Inst.

Met. 14 , 211-20 (1965)

速度論的研究。

LiCl-KCl 融液中における UO_2Cl_2 のポーラログラフィー

(C.A. 1714d)

J. C. Fondanaiche ; Comm. Energie At. (France) , Rappt.

CEA-R-2879 , 39 pp (1965)

希土類塩化物を含む溶融塩の製法

(C.A. 1737c)

B. G. Korshunov, A. A. Nikhamkin ; Issled , v Obl. Khim.

i Tekhnol. Mineral'n. Solei i Okislov, Akad. Nauk

SSSR , Sb. Statei 1965 , 312-13

溶融塩化物中におけるランタンの電極反応

(C.A. 1763h)

Yu. N. Krasnov, M. V. Smirnov, V. E. Komarov ; Tr. Inst.

Elektrokhim, Akad. Nauk SSSR , Ural'sk. Filial No. 7 ,

37-45 (1965)

LiCl-KCl (500°, 600°, 700°C) における La 陽極の分極挙動を調べた。

LiCl-KCl 融液中における uranyl chloride のボルタンメトリー

(C.A. 1770h)

J. C. Fondanaiche , T. Kikindal ; Bull. Soc. Chim. France

1966 (3) , 875-82

UO_2^+ によって UO_2^{++} イオンの還元が認められた。

高温での質量分析 (X) スカンジウム, イットリウム,
ランタンの3弗化物の昇華圧 (C.A. 3031c)

R. A. Kent, K. F. Zmbov, A. S. Kana'an, G. Besenbruch, J. D.
McDonald and J. L. Margrave; J. Inorg. Nucl. Chem.
28 (6-7), 1419-27 (1966) (Eng.)

昇華圧, 昇華熱を質量分析計およびセミマイクロ天秤によって測定した。

ウラニウムの化学 (IV)

酸素および窒素配位子供与体をもつ新化合物 (C.A. 3304a)

J. Selbin, M. Schober, and J. D. Ortego; J. Inorg. Nucl.
Chem. 28 (6-7), 1385-95 (1966)

一般には湿度および酸素共存では不安定であるが, 安定なものが数種得られた。

ジチオカルバミン酸ウラニウム (C.A. 3304c)

D. Muzyka, E. D. Romanenko, and N. N. Tananaeva; Zh. Neorgan.
Khim 11 (5), 1214-19 (1966)

活性炭による吸着を論じ, ウラニウムの精製法を提示している。

ヒドロキシ・アミノ酸を用いる希土類錯体のペーパ電気泳動

(C.A. 3309g)

V. Jokl, J. Majer, H. Scharf, and H. Kroll; Mikrochim.
Acta 1966 (1-2), 63-76 (Ger.)

N, N-Bis(2-hydroxyethyl) glycine および N-(2-hydroxy-
ethyl) iminodiacetic acid の希土類との錯体について述べている。

$CeO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3-Ga_2O_3$ 系におけるセリウムの高温化学

(C.A. 3314h)

A. I. Leonov, A. B. Andreeva, V. E. Shvaiko-Shvaikovskii,

and E. K. Keler. ; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 2 (3), 517-23 (1966) (Russ)

CeO₂ は Al, Cr, および Ga の酸化物と化合物を形成しない。

アルミニウム, スカンジウム, イットリウムおよびトリウムの
フェロシアン化物の熱分解 (C. A. 3316b)

G. B. Seifer and Z. A. Makarova; Zh. Neorgan. khim. 11 (5), 1056-62 (1966) (Russ)

表題のような固体状化合物を調製し, 分析し, 熱的性質を研究した。

希土類元素の化学 XXI

希薄な酸によるスカンジウムカーバイドの加水分解 (C. A. 3317f)

F. Petru, B. Hajek, and V. Brozek; Z. Chem. 6 (1), 32-3 (1966) (Ger)

生成した CH₄ の量からみて, Sc₄C₃ が C と平衡状態で存在する。

塩化リチウム-塩化カリウム共融浴中でのセリウム族のポーログラフ

(C. A. 3346h)

I. D. Panchenko, I. I. Penkalo, and Yu. K. Delimarskii; Elektrokimiya 2 (5), 529-35 (1966) (Russ)

回転白金電極により, La, Ce, Pr, Nd, Sm, および Eu の塩化物の挙動を研究した。

希土類酸化物の NH₄NO₃ 融液への溶解度

(C. A. 4719f)

V. K. Val'tsev and Yu. G. Breusova; Zh. Neorgan. Khim. 11 (5), 1025-8 (1966)

La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er 酸化物の NH₄NO₃ 融液への溶解度を 180°C で研究。

UC への U の高温での溶解度 (C. A. 4720b)

G. Ervin, Jr., and W. L. Korst; J. NuCl. Mater. 19(2),
193-5 (1966)

非化学量論的 UC への過剰の U を 4 つの方法で研究。

SiO₂-ThO₂, SiO₂-ThO₂-UO₂ 系の液相線と熱力学的性質
(C. A. 4727c)

S. N. Lungu; J. NuCl. Mater. 19(2), 155-9 (1966)

H₂ 雰囲気中で SiO₂-ThO₂ 系では非混和部分がある。

SiO₂-ThO₂-UO₂ 系でも非混和域あり。

NaF - LnF₃ 系 (C. A. 4727d)

R. E. Thoma, H. Insley, and G. M. Hebert; Inorg. Chem.
5(7), 1222-9 (1966)

各種化合物の性質。

弗化ウラン蒸気の生成熱 (C. A. 4734a)

I. N. Godnev and A. S. Sverdlin; Izv. Vysshikh Uchebn.
Zavedenii, Khim, i Khim. Teknol. 9(1), 40-3 (1966)

UF_{4(g)} のモル生成熱を計算した, -366 kcal.

塩化ユーロピウムやテルビウムと塩化ソーダや塩化カリとの反応
(C. A. 4977h)

B. G. Korshunov, D. V. Drobot, G. P. Borodulenko, and
I. E. Galchenko; Zh. Neorgan. Khim. 11(5), 1013-17
(1966)

EuCl₃-KCl, TbCl₃-KCl, TbCl₃-NaCl 系を熱分析で研究, 各化合物の m. p. を測定。

稀土類元素とYを液体陰極を用いて電解するときの挙動

(C. A. 5004d)

A. P. Bayanov, S. F. Gurskaya, and V. V. Serébrennikov;
Zashchitn. Metal. i Oksidnye Pokrytiya, Korroziya
Metal. i Issled. v Obl. Elektrokhim, Akad. Nauk SSSR,
Otd. Obshch. i Tekhn. Khim., Sb. Statei 1965, 231-5

稀土類塩化物10% KCl-NaCl等モル混合物90%のものを500°でPb,
Zn, Al, Cd, Bi液状陰極を用いて電極してそこに集中する金属の量をしらべる。

PbO-B₂O₃およびPbO-B₂O₃-PbF₂溶液混合物中からの

Y₃Al₅O₁₂の晶出と溶解度について

(C. A. 6391b)

V. A. Timofeeva and I. Kvapil; Kristallografiya, 11 (2),
289-94 (1966)

Y₃Al₅O₁₂ (ガーネット構造)の溶解度は1100-1290°においてはPbO
-B₂O₃・PbF₂系の方がPbO-B₂O₃系より大きい。

ウラニウムおよびプルトニウムの炭化物と窒素との反応

(C. A. 6653a)

Robert Lorenzelli, Andre Martin, and Roger Schickel;
Comm. Energie At. (France), Rappt. CEA-R2997, 21pp.
(1966)

$UC + 0.8N_2 \rightarrow UN_{1.60} + C$, $PuC + 0.5N_2 \rightarrow PuN + C$. 反応は5 ton/cm²
で成型したペレットを用い1400°で焼結したものに725~1968 ppmNを反
応させた。

UO₂の製造。炭酸塩溶液からの電解還元および析出に関する研究

(C. A. 6666a)

V. Pravdic, M. Brania, and Z. Pucar; Proc. Intern. Conf.
Peaceful Uses At. Energy, 3rd, Geneva, 1964, 11,
370-6 (Pub. 1965)

Zn, CdおよびPbの2元系および3元系合金の熱力学的研究

(C. A. 8077g)

幸塚善作, 森山徐一郎; 日本鉱業会誌 80 887~92 (1964)

Cd-Pb溶体での $N_{Pb(gas)}/N_{Pb(liquid)} \approx 1.2 \times 10^{-4}$

Zn-Cdでは $N_{Cd(gas)}/N_{Cd(liquid)} \approx 1.2$

溶融アルカリ塩化物中における四塩化ウランとビスマスおよび

亜鉛との反応

(C. A. 8080g)

I. F. Nichkov, S. P. Raspopin, O. A. Ryzhik; Tr. Vses.

Soveshch. po Fiz. Khim. Rasplavlenn. Solei, 2nd, Kiev

1963, 258-61

700-850°Cにおいて溶融KCl, NaCl, LiCl中におけるUCl₄のBi
またはZnによる還元について研究した。

稀土類およびアルカリ金属塩化物を含む融体中における錯塩形成の

規則性

(C. A. 8082a)

D. V. Drobot, B. G. Korshunov, Z. M. Shevtsova; Tr. Vses.

Soveshch. po Fiz. Khim. Rasplavlenn. Solei, 2nd, Kiev

1963, 48~54

La, Ce, Pr, Ndの塩化物はNaClとは反応せず, Sm, YおよびGdの塩化
物はそれぞれ錯塩を形成する。

UF₄-UO₂二元系

(C. A. 8083h)

L. A. Khrinin, L. A. Lukyanova; Izv. Sibirsk. Otd. Akad.

Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (1966) 131~3

UF₄-UO₂系について, UO₂ 0~7.25%の範囲における700~1010°
迄の状態図を作成。

セラミック燃料中のPu, Uの定量

(C. A. 8280f)

V. M. Sinclair, W. Davies, J. L. Drummond; U. K. At. Energy

Authority, Reactor Group TRG Report 1165D 6 (1966)

U, Pu の定量法として容量, 比色, 蛍光X線の3方法について検討した。

熔融塩電解によるU燃料の再製 (C. A. 8282g)

Takashi Mukaibo, Masayoshi Kanno, Sanya Kokubo ;

Nippon Genshiryoku Gakkaishi 7 4 10~17 (1965)

NaCl-KCl-UF₄ 熔融塩においては750°Cで, KCl-LiCl-UCl₃系
熔融塩では500~600°Cにおいて電解精製を行なった。

熔融弗化物浴からのTh合金の電解抽出 (C. A. 8331d)

D. G. Kesterke, D. C. Fleck, T. A. Henrie ; U. S. Bur. Mines,
Rept. Invest. No. 6789 14 (1966)

ThO₂ を溶解した弗化物浴より, 低融点のTh合金を電解抽出する2方法につい
て述べている。

ウランカーバイドの活量測定用のカルバニー電池 (C. A. 10125e)

E. J. McIver ; U. K. At. Energy Authority, Res. Group,

At. Energy Res. Estab., Rept. AERE-R 4983, 17pp. (1966)

UC₃ 中のUの活量を測定した。

B.

水溶液から沈澱法によるThの回収 (C. A. 357gP)

M. Horx, J. Rost ; Ger. (East) 45, 350

硝酸水溶液から triisoalkyl 磷酸塩により沈澱さすことによつてThを回収
する。

低および極低濃度の溶液からウラニウムおよび重金属を連続的に濃縮，分離する法 (C. A. 357h P)

M. Marhol ; Czech. 115,990

アルカリ稀土類金属炭酸塩を含むウラニウム鉱石の浸出

(C. A. 3739gP)

A. E. Meyer (to Kerr-McGee Oil Industries, Inc.) ;

U. S. 3,250,589

8. 耐火物，硝子，Slag

A.

テルミットスラグの粘性 (C. A. 371e)

Yu. L. Pliner, S. V. Shtengel'meier, S. V. Mikhailikov,
G. F. Ignatenko, E. A. Rubinshtein ; Stal' 26 (4) 329-30
(1966) (Russ.)

工業的な合金鉄スラグの粘性を決定した。

Boostingによるガラス溶融における熱と技術的問題との関係

(C. A. 451f)

M. Rak ; Sklar Keram. 16 (2), 46-8 (1966) (Czech)

ガラス中の陽イオンの有効核電荷のその性質におよぼす影響

(C. A. 452f)

B. Lengyel, B. Csakvari ; Ann. Univ. Sci. Budapest.

Rolando Eotvos Nominatae, Sect. Chem. 7, 21-6 (1965)

(Eng.)

ガラス状および結晶状の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 中の物質移動過程

(C. A. 453a)

G. H. Frischat, H. J. Oel; *Glastech. Ber.* 39 (2), 50-61
(1966) (Ger)

Naの自己拡散に関する検討。

ガラスの粘性-温度曲線

(C. A. 454d)

A. Dietzel, R. Brueckner; *Silikat technik* 17 (2),
40 (1966)

特種な計算方法について述べている。

金属-ガラス封入に対する相互関係

(C. A. 454e)

R. Kleinteich; *Glas. Instr.-Tech.* 8 (8), 553-4, 557-8;
(10), 705-6, 708-10; (11), 778-9 (1964); 9 (1), 22-3 (1965)

珪酸塩の分析の時の溶解方法

(C. A. 462c)

N. H. Suhr, C. O. Ingamelles; *Anal. Chem.* 38 (6), 730-4
(1966)

アルミナスラッグの生成熱に及ぼすMgOの影響

(C. A. 1479g)

L. L. Osinovskikh, S. V. Shavrin, T. V. Sapozhnikova;
Tr. Soveshch. po Kompleksn. Ispol'z. Rudn. Syr'ya
Urala, Sverdlovsk 1964, 117-20

スラッグ融液におけるアルミナの挙動

(C. A. 1841g)

M. L. Sazonov, A. G. Shalimov; *Sb, Tr, Tsentr, Nauchn-*
Issled, Inst. Chern. Met. No. 40, 27-34 (1965)

アルミナ-クロミウムスラッグの粘度および電導度

(C. A. 1842f)

I. L. Khmel'niskii, S. I. Suchil'nikov, Yu. A. Deryabin;

Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met. 9, (4),
14-18 (1966)

CaO-Al₂O₃-FeO, CaO-Al₂O₃-Cr₂O₃-MgO-Fe系。

ホウ酸塩ガラスにおけるCu²⁺のE.P.R (C.A. 1919f)

V.M. Nagiev.; Izv. Akad. Nauk Azerb SSR, Ser. Fiz-
Tekhn. i Mat. Nauk 1965 (5), 92-5

Na₂O+B₂O₃+CuO, PbO+B₂O₃+CuOガラスについての検討。

Na-borosilicateガラスの構造 (C.A. 1919g)

Thach-Lan-Tran; Verris Refractaires 19 (4), 416-28
(1965)

炉内雰囲気測定によるガラス融液におけるガス発生

(C.A. 1921c)

K. H. Schier, W. Bauer, R. Ehrig; Silikat technik 17 (2),
41-3 (1966)

Cd, SおよびSe化合物で着色したガラスのColorセンターの
構造変化

(C.A. 1922f)

I. M. Buzhinski i, N. I. Emel'yanova; Optiko-Mekhan
Prom. 33 (2), 25-8 (1966)

粘度測定法によるB₂O₃-Na₂O系ガラスの構造 (C.A. 1922g)

S. V. Nemi lov; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy
2 (2), 349-56 (1966)

Li₂O-SrO-Al₂O₃-SiO₂ガラスの性質 (C.A. 1922h)

M. A. Bezborodov, N. A. Kashpar; Dokl. Akad. Nauk Belorussk,
SSR 10 (3), 162-5 (1966)

溶融ガラスにおける放射熱の伝達

(C. A. 1923a)

S. Sugiyama, M. Shimizu, S. Mochizuku; Kagaku Kogaku
30 (3), 220-5 (1966)

赤外スペクトルによる複合ガラスの結晶化に関する研究

(C. A. 3509d)

M. L. Zorina, A. V. Sarukhanishvili, and O. N. Setkina;
Zh. Prikl. Spektroskopii, SSR 4 (2), 183-5 (1966)

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ 系の赤外スペクトル ($1180\text{-}400\text{cm}^{-1}$)
をとり、結晶開始温度を、又結晶をX線で構造解析した。

ガラスの融解過程における硫化物の存在による均一結晶化について

(C. A. 3510d)

I. I. Kitaigorodskii, Ts. N. Gurevich, and L. S. Egorova;
Akad Nauk SSSR, Sb. Statai 1965, 130-3

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスに Na_2SO_4 とコークスを添加し、結晶性の効果を
検討した。それによればガラス中の Na_2S , CaS が結晶核の生成及び安定化に有効で
あった。

$\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガラスの相分離と結晶化について

(C. A. 3511a)

Gerhard Bayer, Otto W. Floerke, Wolfgang Hoffmann and
Hans Joerg Scheel; Glastechn. Ber. 39 (5), 242-61 (1966)

$\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガラスにおいて混合しない2つの領域が存在する。そ
れは $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ である。結晶をX線、電子線回折電子顕微鏡
で調べた。

ネオジウムガラスの溶解技術とレーザー共鳴体の製造 (C. A. 3512d)

Bohdan Cizewski, Emilia Chlopicka, and Alfred Tuli-
backi; Biul. Wojskowe j Akad, Tech. 14 (157), 127-32 (1965)

Nd ガラスの組成とその製造条件について検討した。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの性質 (C. A. 3515d)

N. P. Panilova and S. K. Dubrovo ; SSSR , Sb. Statei 1965 ,
18-23

上記のガラスの密度 , 膨張係数の測定 , 及び吸収スペルに構造解析した。

ガラス状 BeF_2 の粘性 (C. A. 3531c)

S. V. Nemilov , G. T. Petrovskii , and G. A. Tsurikova ;
SSSR , Sb. Statei 1965 , 46-8

粘性 , 活性化エネルギー E_η , 活性化エントロピー $-S_\eta$ の値を求めた。

珪酸塩の融解熱の計算 (C. A. 4733d)

B. I. Arlyuk ; Zh. Prikl. Khim. 39 (5) , 1196-8 (1966)

数学的計算 , 融解熱はモルの中のイオン結合のエネルギーの融解時の変化に等しい。

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ で実測値とよく一致する。

珪酸塩の熱化学的データの計算 (C. A. 4733e)

B. I. Arlyuk ; Issled. v Obl. Khim. Silikatov. i Okislov ,
Akad. Nauk SSSR , Sb. Statei 1965 , 198-203

標準生成熱 $-\Delta H_{st}^\circ$ を多数の珪酸塩 , アルミノ珪酸塩について計算した。原子の平均結合エネルギーに基いて計算。

オルトおよびメタほう酸アルカリ系の融液の構造 (C. A. 4868b)

W. Bues , G. Foerster , and R. Schmitt ; Z. Anorg. Allgem.
Chem. 344 (3-4) , 148-56 (1966)

$3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 融液の構造をラマンスペクトルによって研究 , BO_3^{3-} イオンが存在する。しかしメタほう酸塩が ring か chain か不明。

含鉛珪酸塩融液の熱力学的性質 (C.A. 5085a)
A. V. Vanyukov, S. S. Tikhonov, and V. Ya. Zaitsev;
Sb., Mosk. Inst. Stali i Splavov No.41, 381-8 (1966)
 $\text{PbO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}_2$ (1), $3 \text{FeO} + \text{PbO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Pb}$ (2) の平衡常
数 (K), 活動係数の決定を行う。

溶融酸化物中への固体酸化物の溶解。溶融 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, および
 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 浴中への固体珪酸の溶解 (C.A. 6375a)
Klaus Schwerdtfeger; J. Phys. Chem. 70 (7), 2131-7 (1966)
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 中への SiO_2 の溶解については $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$, $\text{K}_2\text{O}-$
 SiO_2 中への溶解については $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ についてしらべた。

絶縁材の高温電気特性と耐熱金属との適合性 (C.A. 6444a)
Richard F. Havell and Frederick C. Holtz; NASA
Accession No. N65-18933, Rept. No. || TRI-B6016-17
N, H, および Hg, Cs 蒸気中で $1100 \sim 1600^\circ$ において Al_2O_3 , MgO,
BeO および BN の直流抵抗をしらべた。また上記の絶縁材と接解させた W, Ta,
Mo, TZM および $90\text{Ta}-10\text{W}$ の機械的, 電気的性質をしらべた。

$\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系における反応 (C.A. 8079a)
Tadashi Nishino, Kesakichi Motoki, Kazumichi Yoshino;
工業化学 68 2317-22 (1965)
 CaCO_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 の混合物を加熱して相変化を熱分析, X線回折により
研究した。

MgO 中への $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 溶体の滲入速度 (C.A. 8439a)
S. I. Popel, M. A. Sherstobitov, S. G. Bratchikov; Izv.
Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met. 9 17-21 (1966)
気孔率 $34 \sim 8\%$ の MgO 中への $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ スラッグの滲入速度とスラッグ
組成との関係について検討している。

ガラス-熔融塩の反応 (C. A. 10298g)

K. H. Stern ; Chem. Rev. 66 (4) , 355-72 (1966)

107の文献。

B.

ガラスを熔融させるための錫電極 (C. A. 464d P)

Corhart Refractories Co. ; Belg. 663,713

パイロセラム体の結晶成長中における TiO_2 と ZrO_2 の核形成剤の効果

(C. A. 3510f P)

Werner Sack and Herwig Scheidler ; Glastechn. Ber.

39 (3) , 126-30 (1966)

$Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系に TiO_2 又は TiO_2+ZrO_2 を少量添加し、
各温度について結晶相、結晶成長についてその効果を調べた。

半結晶性の強化ガラス (C. A. 3531h P)

Philip Goodman and Charles B. King ; U. S. 3,252,778

(Cl. 65-33) May 24, 1966

組成とその製造条件、またガラスの性質について記述されている。

カリ塩でソーダ石灰ガラスの処理 (C. A. 5192a P)

Pittsburgh Plate Glass Co. ; Neth. Appl. 298,010 (Cl.

CO3c) Nov. 10, 1965 ; U. S. Appl. Sept. 17, 1962 :

最低468°でK塩類をNa-Ca-ガラスと接触させる。5~40分融液状K塩の
中にガラス器物を入れる。

耐火物 (C. A. 6898a P)

Egyesult Magyar Epitoanyagipari Kozponti Kutato

Intezet ; Austrian 247,775 (Cl. CO4 b) June 27, 1966.
AlF₃ (4~60%) , Al₂O₃ · 2H₂OおよびAl₂O₃ · H₂Oなどを原料として, アルミノシリケートの耐火材料を製造する方法。

炉の天井用のクロマイト系耐火物 (C. A. 6898a P)
Harbison-Carborundum Corp. (by Raymond E. Birch) ;
Ger. 1,219,376 (Cl. CO4 b) , June 16, 1966. U. S. Appl.
Sept. 2, 1960, 5 pp.

例 FeO 3.2 , Fe₂O₃ 0.9 , MgO 27.2 , Al₂O₃ 55.7 , SiO₂ 2.5 ,
Cr₂O₃ 9.6 および CaO 0.6 % , 800回以上の加熱急冷に対して0.14%の体積変化をしめしたにすぎない。

9. そ の 他

A.

好能率自働単位融解タンク (C. A. 452c)

Z. Solar ; Sklar Keram. 16 (2) , 40-4 (1966) (Czech)

単位融解に関するデータが集められている。

熔融塩からの均一な結晶の生長 (C. A. 1486b)

G. F. Dobrzanski i, D. Rykl, A. A. Urusovskaya ; Rost
Kristallov, Akad. Nauk SSSR, Inst. Kristallogr, 6,
161-4 (1965)

NaClの結晶の生長。

高温燃料電池の無機成分の析出についての電気化学 (C.A. 1761c)

B. W. Burrows, G. J. Hills; J. Inst. Fuel. 39 (303), 168-75
(1966)

アルカリ金属溶融塩化物中における Mo/Mo^{2+} , Mo/Mo^{3+} の電極電位,
 $\text{Mo}^{2+}/\text{Mo}^{3+}$ の酸化還元電位, $2\text{Mo}^{3+} + \text{Mo} \rightleftharpoons 3\text{Mo}^{2+}$ 反応の平衡定数 (C.A. 1774f)

M. V. Smirnov, O. A. Ryzhik; Tr. Inst. Elektrokhim, Akad.
Nauk SSSR, Ural'sk Filial No. 7, 27-35 (1965)
LiCl, KCl, CsCl 溶融塩中における測定。

CsCl 溶融塩中における Mo およびそのイオンとの平衡

(C.A. 1775c)

O. A. Ryzhik, M. V. Smirnov; Tr. Inst. Elektrokhim, Akad.
Nauk. SSSR, Ural'sk, Filial No. 7, 73-6 (1965)

$\text{Mo}/\text{MoCl}_n + \text{CsCl}_{\text{melt}} \parallel \text{CsCl}_{\text{melt}} \mid \text{Cl}$, C電池の E.M.F の測定
(650-930°C)

液体金属の構造

(C.A. 3474d)

J. E. Enderby; Bull. Soc. Sci. Bretagne 39, 41-50 (1964)
中性子, X線回折により構造因子を求め液体金属の構造について研究した。

冷却剤としてのアンモニア塩の利用

(C.A. 4681h)

I. V. Kudryashov, N. I. Gusev; Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol.
Inst. No. 49, 35-8 (1965)

アンモニア塩が構造変化するとき吸熱することを利用して, これを冷却媒として使用する可能性を検討。

溶融塩の中での陰極的侵食

(C.A. 5000g)

H. E. Bartlett and K. E. Johnson; Corrosion Sci. 6(2),
87 (1966)

Pt, Cu, Ag, Co, Rh陰極とStainless Steelの間に電気を, 溶融硝酸塩の中で通して腐食を研究。

アルカリ金属塩化物融液中でのMnおよびそのNiとの合金の陽極溶解
(C. A. 5000h)

G. N. Kazantsev, I. F. Nichkov, and S. P. Raspopin ;
Elektrokhimiya 2 (4), 505-8 (1966)

KClとNaClを等モルに混合, $\text{Mn} | \text{MnCl}_2 - (\text{KCl} - \text{NaCl}) | \text{Cl}_2$ と $(\text{Mn} - \text{Ni}) | \text{MnCl}_2, (\text{KCl} - \text{NaCl}) | \text{Cl}_2$ の起電力を700-900°で測定。

1.62-2.18V, 1 amp./cm²でMnが一方向的にとける。

溶融塩電解の際の結晶核生成

II. 純硝酸銀融液の電解 (C. A. 5020h)

A. N. Baraboshkin, L. T. Kosikhin, and N. A. Saltykova ;
Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Uralsk.
Filial No. 7, 47-58 (1965)

CA 62, 6151h参照, Pure AgNO₃からPtの上に沈着するAg結晶の数などを250°附近で研究。数を示す式を作った。

溶融塩中での単結晶, 多結晶Niの挙動と岩石学的利用

(C. A. 5131h)

Roberto Piontelli and Aurelio La Vecchia ; Ric. Sci.
Rend., Sez. A 8 (6), 1401-10 (1965)

700°でNaCl-KClで15-20 hrs. Niを処理して研究し, 岩石学的エッチングに利用する。

チタニウムとその合金の溶接用の吸湿性のない融剤 (C. A. 5161e)

L. K. Bosak and S. M. Gurevich ; Avtomat. Svarka 19 (5),
70-1 (1966)

Tiに適当な融剤の研究。全ての塩化物は大きい吸湿性があるが, 塩化物と弗化物

の化合物を作ると吸湿性を低下させる見込みがある。

PbO-ZnO-B₂O₃系の酸化物のX線的研究 (C. A. 5173c)

Jurgen Petzold; *Glastech. Ber.* 39(3), 130-6 (1966)

溶接用ガラスとして重要なPbO-ZnO-B₂O₃系の酸化物をX線的に研究。

物理恒数ハンドブック, 粘性 (C. A. 5242b)

Sydney P. Clark, Jr.; *Geol. Soc. Am., Mem.* No. 97, 291-

300 (1966)

SiO₂, B₂O₃, 珪酸塩系, およびガラスについてのデータの解説。

アルカリ塩化物の脱水反応 (C. A. 6333b)

V. C. Farmer; *Spectrochim. Acta* 22(6), 1053-6 (1966)

cf. CA. 58, 7597d.

CaSO₄ · 1/2 H₂OとKFe₂(PO₄)₂ OH · H₂Oの脱水をKCl, KBr, KI
についてしらべている。

溶融塩電池 [Ag; AgCl, KCl; K₂S₂O₇, K₂SO₄; O₂]

(C. A. 6721e)

C. Lynn Bissell and F. R. Duke; *Talanta* 13(7), 959-65

(1966)

標記の電池のΔG°, ΔH°, およびΔS°を求めた。

ΔG°_{700-800°K} = -71,680 - 29.50T cal/mole.

万能高温炉 (C. A. 6754a)

Paul Wagner; *Rev. Sci. Instr.* 37(8), 1054-9 (1966)

実験用炉で750~2900°で操作しうる万能炉。

黒鉛と炭素, 高温材料 (C. A. 6889a)

Jean Parisot; *Rev. Hautes Temp. Refractaires* 3(1),

3-17, discussion 17-18 (1966)

総説。

Ir 酸化物の解離 (C.A. 8022a)

Wayne E. Bell, M. Tagami, R. E. Inyard; J. Phys. Chem.
70 (6), 2048-50 (1966)

$\text{Ir (s)} + \text{O}_2 = \text{IrO}_2 \text{ (s)}, \Delta H^\circ_{1300} = 54.0 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$

$\Delta S^\circ_{1300} = -39.2 \pm 1.5 \text{ e. u.}$

真空中での Zone melting による UC の単結晶の作製

(C.A. 8096e)

P. Beucherie, M. Block, J. G. BelG; Metallurgie 5 (8),
385-95 (1964~1965)

極過剰のUを含む, UCの多結晶を用い5~10mm/hrで加熱して, Zone
reflniningを行なった。

溶融 KCl : MgCl₂ 中における合金の腐蝕機構 (C.A. 8329e)

S. I. Stepanov; Tr. Vses. Soveshch. po Fiz. Khim. Rasplavlen.
Solei, 2nd, Kiev 1963 342-7 (1965)

Ni-Fe合金の溶融KCl又はMgCl₂中における腐蝕について研究している。

溶融塩中における腐蝕 (C.A. 8330a)

D. Inman, N. S. Wrench; Brit. Corrosion J. I. 246-50
(1966)

溶融塩中における腐蝕の展望を述べている。

溶融塩化物浴からの銅の電解析出 (C.A. 8334d)

N. A. Saltykova, A. N. Baraboshkin; Tr. Vses. Soveshch.
po Fiz. Khim. Rasplavlen. Solei, 2nd, Kiev (1963)

276~9

450~900°CにおいてCuClの電解を行なった。450°Cにおいては陰極銅表面は若干不動態化され900°Cにおいては活性化されていたが、不動態化の影響は水溶液電解に比し小さい。

B.

溶融炭酸塩燃料電池

(C.A. 1779eP)

Electricite de France ; Belg. 664,387 (Nov. 24, 1965)

Li, Na, K 炭酸塩 (0.25M) - アルカリメタ珪酸塩 - K_2O , Na_2O (0.5M),
560°C, 100 mA/cm².

燃料電池

(C.A. 1779hP)

Texas Instruments Inc. ; Neth. Appl. 6,507,191
(Dec. 9, 1965)

電解液, $Na_2CO_3 + LiCO_3$ (MgOに吸収)

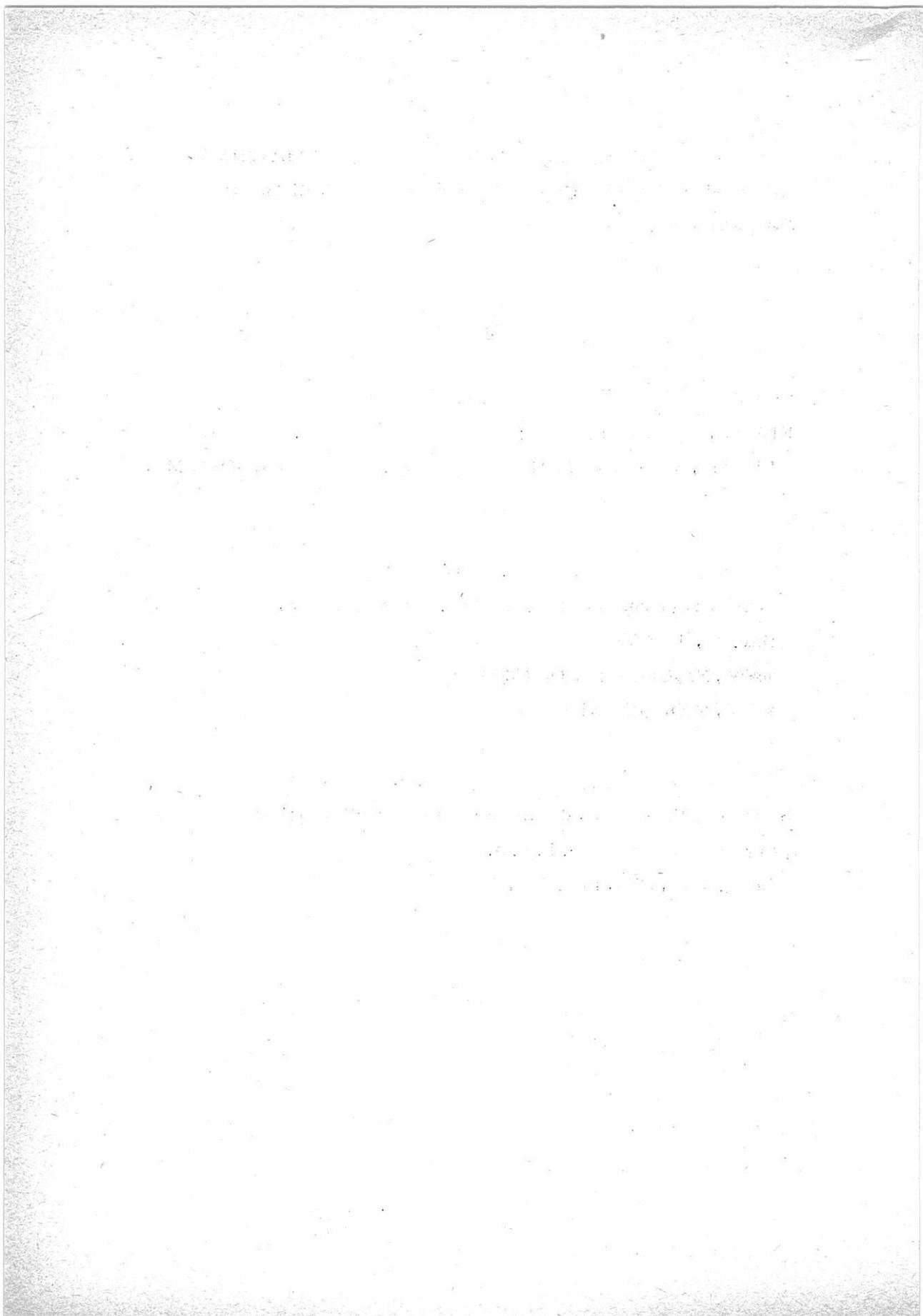
酸素極, MgOにうすいNiメッキ。

燃料電池用の溶融塩電解質

(C.A. 10131hP)

Societe d'Etudes, de Recherches et d'Applications
pour l'Industrie S.E.R.A.I.

Belg. 654,975, Feb. 16, 1965



特 別 講 演

- 溶融塩を用いる有機反応 71
(大阪大学工学部) 古 川 彰 一

研 究 報 告

- 溶融スラグ中の硫黄の拡散速度の研究 78
(大阪大学工学部) 足 立 彰・荻 野 和 己
西 脇 醇
(川崎製鉄千葉) 児 子 精 裕
- 気相還元反応よりみた固体Reactivityについて 90
(京都大学工学部) 山 口 昭 雄・森 山 徐一郎
- 酸素イオンをふくむ塩化物溶融塩の中の酸素電極反応 105
(横浜国立大学工学部) 神 崎 愷・芳 住 邦 雄
高 橋 正 雄
- LiCl—KCl 共融浴中における白金の不働態化機構 127
(東京大学工学部) 向 坊 隆・朝 倉 祝 治

石英ガラス

営業品目

- (1) 石英ガラス製品
 - (A) 半導体製造用品
半導体精製用ボート、拡散用チューブ、シリコン単結晶引上用BF₃るつぼ
 - (B) 高熱用品
高周波用反応管、水素還元管、燃焼管、燃焼ボート、熱天秤用スプリングるつぼ、フラスコ、レトルト、蒸発皿、イメージジョン用保護管
 - (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

溶融塩を用いる有機反応

阪大工教授 吉川 彰 一

A) 非水溶媒としての溶融塩の諸性質

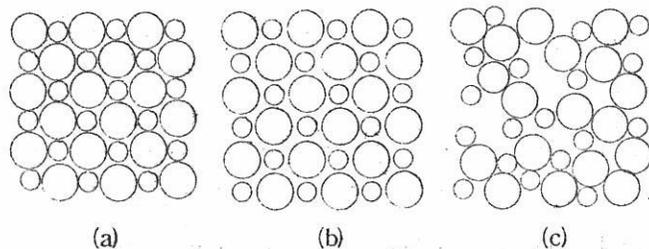


図-1 (a): NaCl-Kristall.
 (b): Zellenmodell der NaCl-Schmelze.
 (c): Leerstellenmodell der NaCl-Schmelze.

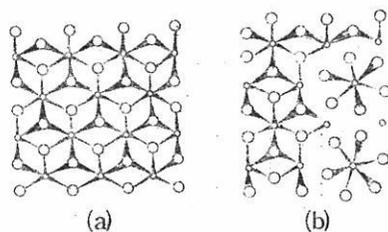


図2 ZnCl₂の構造模型図

B) 有機合成反応に対する応用例

(I) Catalytic Chlorination

1) アセチレンの塩素化 (J.H.Reiley:USP2140551 Dec.1938)

FeCl₃を含む NaCl/AlCl₃, 175~250°C

CH≡CH:Cl₂ = 1:1 CCl₄で希釈

ClCH=CHCl, Cl₂CHCHCl₂, CCl₄など

2) エチレンクロライドの塩素化 (J.H.Reiley:USP2140548~9 Dec.1938)

400~480°C, ClCH₂CH₂Cl : Cl₂ = 1 : 1

{	1,1-, 1,2-Dichloräthylen	42%
	Trichloräthylen	29%
	他の塩素化物	残り

3) エタンの塩素化 (J.H.Reilly USP2140547 Dec.1938)

CH₃CH₃ : Cl₂ = 1 : 3, 400°C, CuCl₂を含むNaCl/AlCl₃

{	CH ₃ CH ₂ Cl	46%
	CH ₂ =CHCl	22%
	CH ₃ Cl	4%

4) ベンゼンの塩素化 (O.Glemser and K.Kleine Weischede;

Ann. 659 17 (1962))

NaCl/AlCl₃/FeCl₃, 200~250°C, 光を遮断

反応温度が低く, 接触時間の短い程, 高級塩化物の生成が少く, C₆H₅Cl の割合が高くなる。

Benzene	Cl ₂	モル比	C ₆ H ₅ Cl 収率	higher chlorinated Benzene
24.5g	11.5g	2.1 : 1	60%	2.1g
17.5	12.5	1.4 : 1	80	1.1
24.5	24.5	1 : 1	64	4.2
15.2	15.2	1 : 1	56	5.8

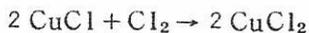
以上は反応温度200°Cの例

5) メタンの塩素化

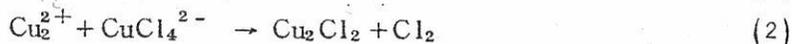
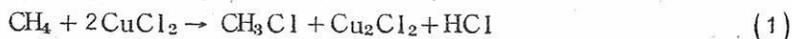
(E.Gorin, C.M.Fontana and A.G.Kidder, Ind.Eng.Chem.

40 2128(1948))

KCl/CuCl に Cl₂ をふきこむ。



KCl/CuCl/CuCl₂ , 450°CでCH₄を通じる。



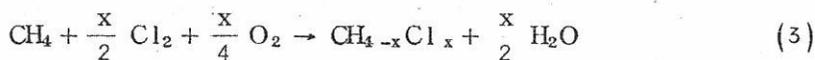
Temp °C	Average		Yield			
	Cu ⁺⁺	% conversion	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
450	37.8	9.2	75.0	16.3	3.1	—
450	42.5	9.2	77.0	17.1	5.3	—
500	24.1	12.7	62.3	21.7	7.1	2.4

6) メタンのOxychlorination

(E. Gorin: USP 2498546 Febr. 1950)

(1)の反応ではCl₂の $\frac{1}{2}$ がHClになってしまう。

KCl/CuCl系 又は KCl/FeCl₃系に Cl₂とO₂又はHClとO₂の混合ガスを吹き込むことで解決した。



400~550°Cでの反応 生成物は

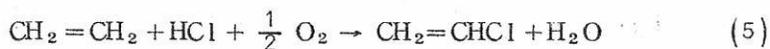
CCl₄:40%, CHCl₃:40%, CH₂Cl₂:15%, CH₃Cl:5%

前期2段反応の方が mildである。

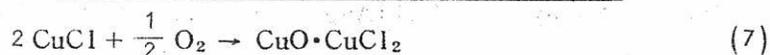
固体担体にKCl/CuClの塩をつけた触媒を用い(L. E. Bohl: Belg. Pat. 602842 Aug. 1961)300~500°Cでエチレンの塩素化を行なうと、テトラクロルエチレン5.3%, トリクロルエチレン2.3%, ペンタクロルエタン9%, ジクロルエチレン5%がえられている。

7) Oxychlorinationを利用した塩化ビニルの製造

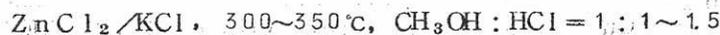
(Belg. Pat 614467, 617586 Aug 1962)



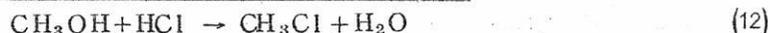
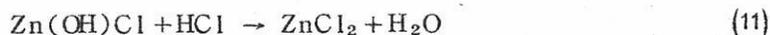
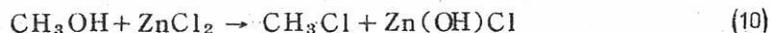
CH₂=CH₂:HCl:O₂=2:2:1, 60%収率



8) メタノールの塩素化(W. Sundermeyer Ber. 97 1069 (1964))



収量は定量的 (ジメチルエーテルは0.5~0.7%以下)



9) エーテルからメチルクロライドの製造 (ibid)



定量的

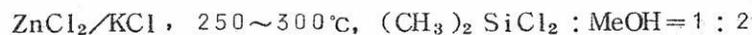
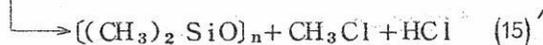
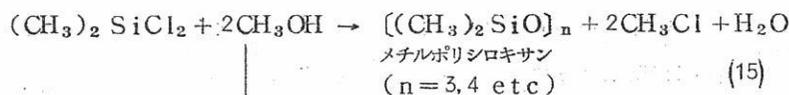
$\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$ を用いる報告(J. L. Amos; USP 2140500 Dec.

1938)もある。



10) ジメチルジクロールシランのアルコール分解

(W. Sundermeyer; Ber 97 1069 (1964))



80~90%収率, CH_3Cl はジメチルジクロールシランの原料になる。

o 固体 SiO_2 に ZnCl_2 を加えたものを利用すると, 初期にはよいが, polymerでblockされていく。

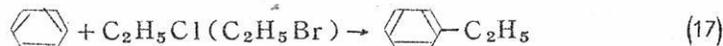
o CH_3OCH_3 で同様の分解を試みたが, (16)式の様にうまくは行かなかった。



11) Friedel Crafts反応

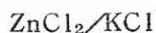
(W. Sundermeyer et al; Angew. chem. 70 629 (1958))

AlCl_3 を含む熔融塩 150~170°C



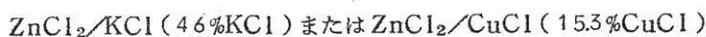
タール状物質が多量に生じた。

(II) Catalyticな付加反応, 脱離反応



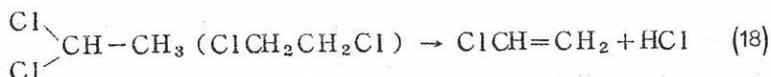
1) 脱塩酸法による塩化ビニルの製造

(W. Sundermeyer et al; Ber. 95 1829 (1962))



230~360°C, 65~80%の反応率, 収量80~97%

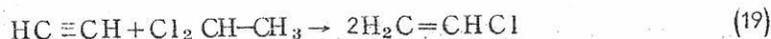
アセチレン系化合物の生成をさけるためには5%のHgCl₂を加えるとよい。



2) アセチレンへのHCl付加 (ibid)

同様の溶融塩を用いる。250°では89%の収率で塩ビができる。

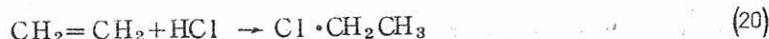
3) 1) 2) の combination 法 (ibid)



同様の塩に1:1の混合ガスを通す

塩ビ収率68.5%, ジクロルエチレンの脱塩酸反応のみをBaseにとると140%になる。

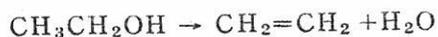
4) オレフィンへのHCl付加 (O. Glemserら; Ann. 659 18 (1962))



NaCl/KCl/AlCl₃, 100°C, 82%収率, 残りはエチレンのpolymer

5) アルコールの脱水によるオレフィンの製造

(O. Glemser et al; Ann. 659 17 (1962))

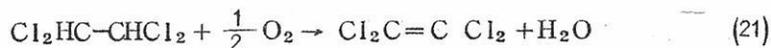


NaCl/ZnCl₂, 340°C, 98%収率

アルコール	オレフィン	反応率	比率
エタノール	エチレン	59%	97.5%
イソプロパノール	プロピレン	94%	98
n-ブタノール	ブチレン	66%	98

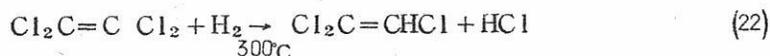
6) テトラクロロエタンの脱水素

(R.E. Feathers et al. USP 2914575 Sept 1956)



300~500°C, KCl/ZnCl₂. O₂が不足すると, 脱塩酸によりトリクロロエチレンが副生

7) テトラクロロエチレンの脱塩酸 (Belg. Pat 616504 Aug 1962)



(III) その他の反応例

1) パラフィンの異性化 (H.A. Cheney: USP 2342073 Feb. (1944) など)

KCl/AlCl₃ (SbCl₃, ZnCl₂, NiCl₃, CoCl₃ など)

200°C以下

o n-ブタン → isoブタン, 141°C, 50%

o オクタン価の上昇

2) アセチレンの重合 (H. Vollmann & USP 2161645 Jun 1939)

(P.C. Johnson & Ind. Eng. Chem 38 990, (1946))

(N.E. Norman & Ind. Eng. Chem. 43 1553 (1951))

o CuCl/Amin hydrochloride

80%のビニルアセチレン, 15%の高沸点物

o ZnCl₂ 500~600°C

ベンゼン 40%, トルエン 10%, キシレン 10%

ナフタリン 20%

o 溶融塩中のカチオンの触媒能と free metal の形態での触媒能が平行関係にあることからイオン性の溶融塩の触媒能を論じた。

3) アセチレンとアンモニアとの反応

(R.S. Hanmer & Ind. Eng. Chem 41 325 (1949))

KCl/ZnCl₂ 440~550°C

アセトニトリル 60%, 高沸点塩基など

4) パラフィンのニトロ化 (ニトロパラフィン)

(D.C. Copdiron & Ind. Eng. Chem. 50 991 (1958))

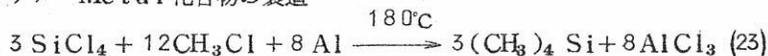
KCl/NaNO₃, 370~440°C, プロパン+硝酸→ニトロプロパン

5) 多環炭化水素の水素化分解 (C.W.Zielke et al;

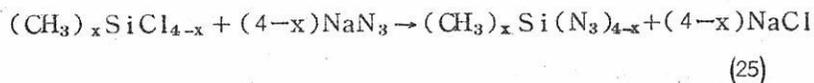
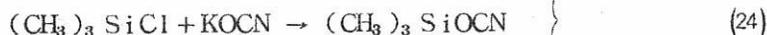
I&EC Process Design&Develop. 5 151(1966))

ZnCl₂, AlBr₃, 427°C, 4200psig, pyrene

6) メチル-Metal化合物の製造



7) Halogen-Pseudohalogen Exchange



C) ま と め

D) 参 考 文 献

o W.Sundermeyer: Angew.Chem. 77 241(1965)

o The Chemistry of Non-Aqueous Solvents: Editor:

J. J. Lagowski (1966)

P291~371 (R.A.Bailey and G.J.Janz)

o Non Aqueous Solvent Systems: Editor: T.C.Wadington

(1965)

o Thermodynamics of Molten Salt Mixtures: J.Lumsden

(1966)

溶融スラグ中の硫黄の拡散速度の研究

阪大工 足 立 彰
萩 野 和 巳
西 脇 醇
川鉄・千葉 児 子 精 裕

I 緒 言

著者らは、鉄鋼の性質を著しく阻害する元素である硫黄を、精錬時に効果的に除去するために、溶融スラグによる脱硫反応を反応速度論的立場から一連の研究を行なっている。溶融スラグ中の硫黄の拡散速度を正確に知ることは、この反応の機構を検討する場合に、重要な資料を提供する。

一方、融体中での物質の拡散速度を測定することは、融体の性質や構造を論ずる上にも有用な手段である。特に、鉄鋼の精錬時に見られるようなシリケート構造を有するスラグでは、その構造が明確にされていないので、当実験結果は、この問題を論ずる場合にも、有用なデータとなる。

現在までに、溶融スラグ中の硫黄の拡散を取扱った研究は、斎藤、川合の報告⁽¹⁾、Banikov・Montirioの報告⁽²⁾、Voronstov, Esinの報告⁽³⁾などがある。これらの報告においては、実験方法スラグ組成などが異なることもあって、求められた拡散係数は必ずしも一致しているとは言えない。また高温で融体を取扱う場合の実験操作の困難性などを考えると、これらの報告だけでは充分とは言えずさらに数多くの測定が必要である。

本研究では、斎藤氏らと同一の方法により先ず、同一組成の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系スラグについて測定を行い、次に、このスラグの塩基性酸化物の CaO を等モル量の BaO で置き換えた $\text{BaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系スラグについて測定を行って、塩基性酸化物の種類の変化と拡散速度との関係を、比較検討した。

II 実験方法及び装置

実験は、均一な濃度を持つ無限円筒を、つき合せて拡散を行わしめる、いわゆる Diffusion couple method によって行なった。

1. 試料の調整

試料のスラグは研究室で合成したもので、生水晶粉末、ガスクロ用アルミナ粉末及び試薬一級の炭酸石灰或は炭酸バリウムを原料として配合し、溶融一粉碎を二度繰返して、十分均一な組成になるように注意して作製した。その組成を第1表に示す。

第1表 スラグ組成 (wt%)

Upper crucible slag

System	CaO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
CaO	50.8	—	38.0	10.1	0.50
BaO	—	69.0	2.2	9.9	0.71

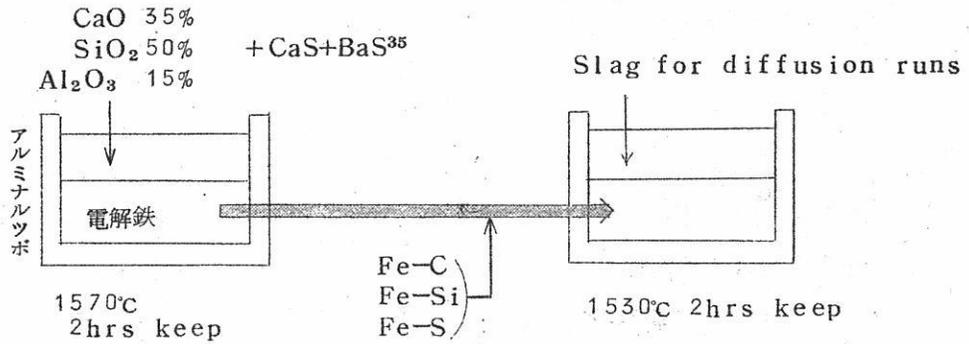
Lower crucible slag

System	CaO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
CaO	50.8	—	38.5	10.4
BaO	—	68.5	2.13	10.1

SはCaS或はBaSの形で添加し、同時に、放射性同位元素S³⁵を追跡子として加えた。R I S³⁵はBaS³⁵の形で入手した。半減期は研究室で測定したところ85.3日であった。これらR Iの添加は、CaO系スラグに対してはCaS³⁵を作製して行うべきであるが、操作が面倒で損失も大きいことが予想されたので、次の2通りの方法を探って、BaS³⁵のみで添加しても測定結果に影響がないことを確認した。

- (1) 入手したBaS³⁵をそのまま再溶解の際に添加する方法。この場合、S \rightleftharpoons S³⁵の置換が充分に行われるように1550℃で2時間保持する。BaSの標準生成自由エネルギーはCaSと同程度或は少し小さい。

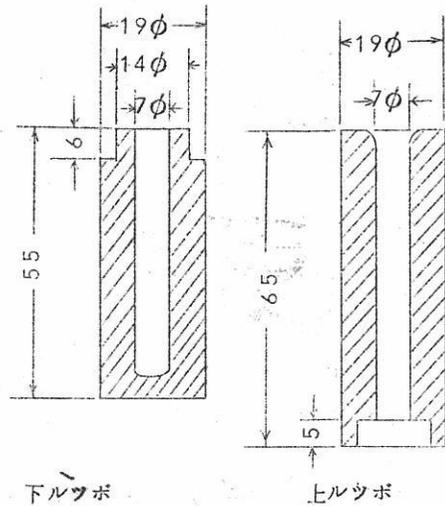
(2) 第1図に示すように、 S^{35} を一旦溶鉄に吸収させて、この鉄より再び実験スラグに吸収する方法



第1図 溶鉄を仲介とする S^{35} の添加方法

2. 拡散容器及び容器へのスラグの充填

拡散容器（カプセル）は電極黒鉛棒より作成したもので、その形状及び寸法は第2図に示す。容器へのスラグの充填は、モリブデン炉を使用して、 N_2 雰囲気中、 $1560^\circ C$ で行なった。上部容器にはSを含むスラグを、下部容器にはSを含まないスラグを、それぞれ少しずつ容器中に落下させて、溶かし込み、内部に気泡が残らないように十分に注意した。充填後の容器は、X線透過検査して内部に気泡が無いことを確認した。

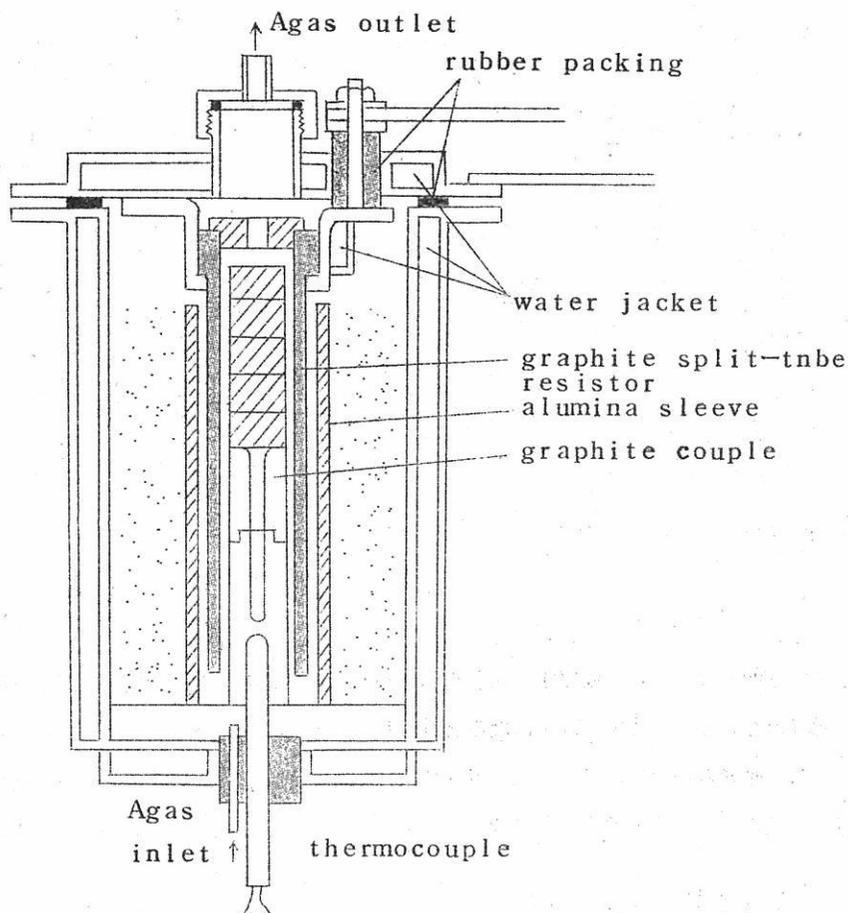


第2図 拡散容器

3. 測定

操業は、内径 30mm の長さ方向に2本のスリットのある黒鉛製発熱体を持つタンマン炉を用いて、 N_2 雰囲気中で行った。第3図に炉の大略を示す。炉の設計、製作にあたっては加熱及び冷却に要する時間ができるだけ短く、均熱帯が長くなるように留意した。 $\pm 5^\circ C$ の温度範囲内にある均熱帯の長さは、約 70mm であった。加熱及び冷却時の拡散を補正

するために空実験として1500℃に加熱，3分間保持して冷却する操作を行なった。



第3図 拡散炉

所要の時間拡散させた試料は，黒鉛容器ごと，グローブボックス内に移し，水で洗い落しながら電動グラインダーを用いて，少量ずつ削りとった。マイクロメーターで削りとり量を測定すると共に，研磨面の放射線の強さをGeiger-Müller計数管を用いて，一定の幾何学条件のもとで測定した。

4. 拡散係数の決定

実験において，試料の長さは拡散距離よりも十分大であったので，境界面より無限長の

試料とみなすことが出来る。この場合、Sの拡散係数が濃度に無関係であるとする、Fickの第二法則 $\partial c/\partial t = D \cdot \partial^2 c/\partial x^2$ から、t時間拡散後の濃度分布は次式で表わされる。

$$C_x = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} \cdot dy \right) \quad (1)$$

C_0 : 界面での濃度、最初の濃度差の $1/2$

C_x : 界面よりの距離 x における濃度

Gaussの誤差関数を導入すると

$$\text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} \cdot dy$$

なる関係が成立するので、(1)式は

$$\frac{C_x}{C_0} = 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2)$$

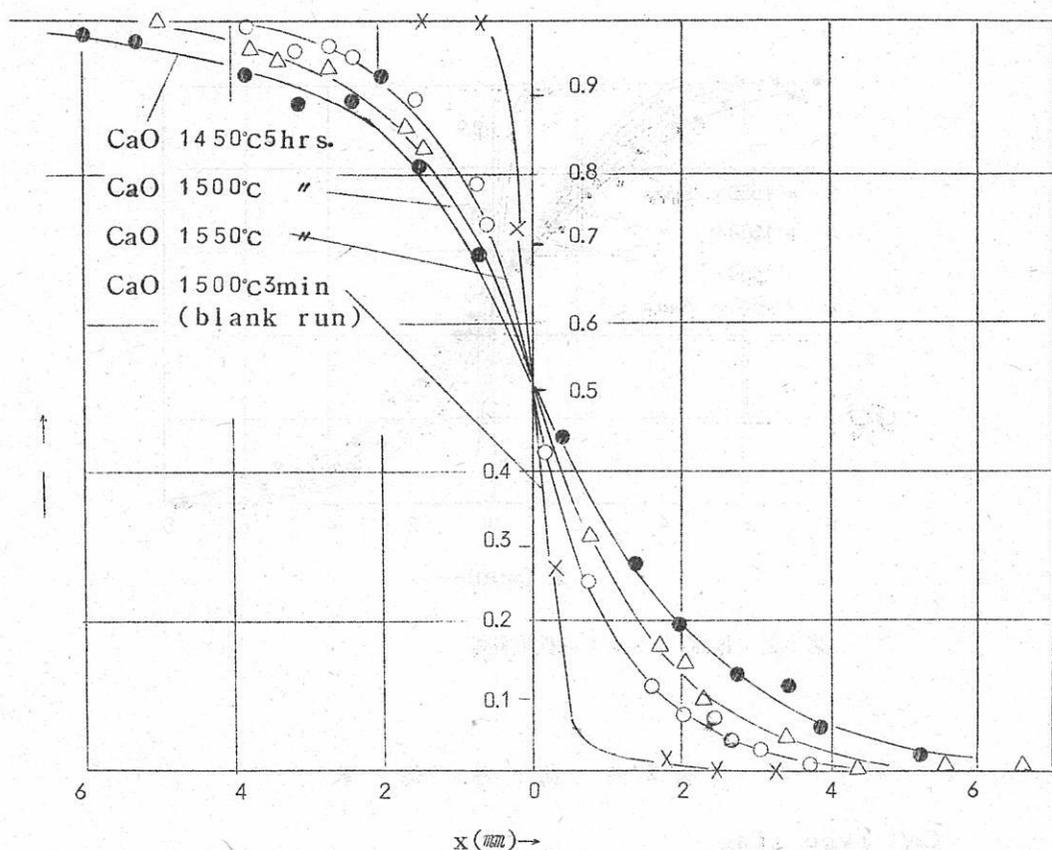
となる。S³⁵の β 線吸収係数(μ)は大きく0.01 cmの厚さのスラグを透過した β 線の強度は、吸収のない場合の $1/400$ 以下になると言われている⁽¹⁾ので、S³⁶とS³⁵の質量差にもとづく拡散速度の差を無視すると、測定された試料断面での β 線強度 I_x は、表面の極く薄い層の濃度に比例すると考えても差支えない。上ルツポバルク中の β 線強度を I_0 とすると、

$$\frac{C_x}{C_0} \doteq \frac{2 I_x}{I_0} \doteq 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3)$$

3式により、拡散係数は、ある I_x/I_0 値に対する x の値と、誤差函数表により $x/2\sqrt{Dt}$ の値を求めれば計算できる。本実験では、操作上比較的誤差の少ないと思われる。 $I_x/I_0 = 0.80$ 及び 0.85 附近の二点の x の値を、得られた拡散曲線から読み、それぞれ D を計算し、その平均値を求めて拡散係数の値とした。

III 実験結果及び考察

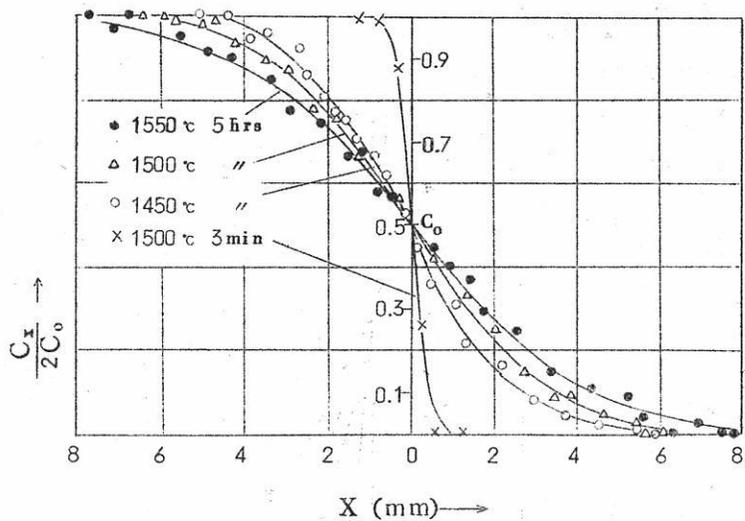
- CaO系スラグについての拡散曲線を第4図に、BaO系スラグについての拡散曲線を第



第4図 CaO系スラグの拡散曲線

5図に示す。これらの曲線より求めた拡散係数の値を第2表に総括する。この拡散係数についての Arrhenius plotsを第6図に示す。この結果から、(1)実験の再現性はよい。(2)R. I. S³⁵の添加方法の差異による影響は殆んどない、(3)BaO系スラグの方がCaO系スラグより拡散係数が大きい、(4)拡散の活性化エネルギーは、CaO系スラグにおいても、BaO系スラグにおいても、53~54 kcal/moleとなり、ほぼ一致するので、両スラグにおいて拡散の機構は同一であると考えられる、などのことが観察できた。

溶融スラグ中のSの拡散について報告された従来の結果と、本実験結果とを併せて総括すると第3表のようになる。ほぼ同一組成のスラグについて、斎藤氏らの結果と比較すると、我々の得た拡散係数の方が幾分小さかったが、活性化エネルギーの値は測定の誤差範囲内で一致している。したがって、これまで、これらのSの拡散係数の値は、S²⁻イオン



第5図 BaO系スラグの拡散曲線

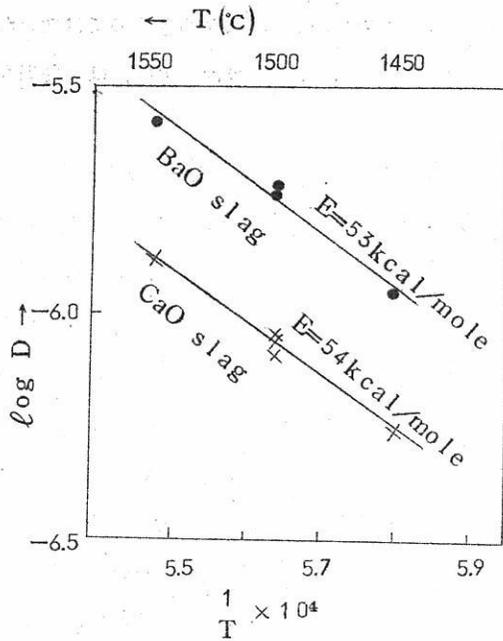
第2表 拡散係数

CaO type slag

Run No.	Temp. (°C)	Diffusion time(hrs)	$D \times 10^6 (cm^2 \cdot sec^{-2})$
4	1450	5	0.55
1	1500	5	0.84
* 8		5	0.86
2		10	0.88
3	1550	5	1.3
7		5	1.3

BaO type slag

Run No.	Temp. (°C)	Diffusion time(hrs)	$D \times 10^6 (cm^2 \cdot sec^{-2})$
5	1450	5	1.1
6	1500	5	1.8
* 10		5	1.9
* 9	1550	5	2.6



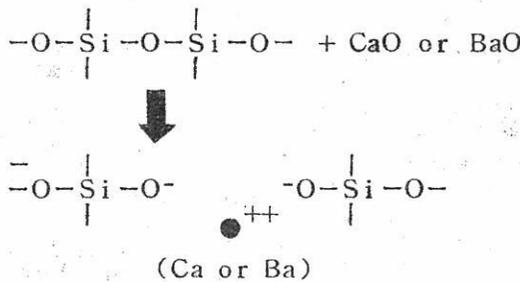
第6図 拡散係数のArrhenisu plots

第3表 溶融スラグ中におけるSの拡散係数 1550°C

スラグ組成 (wt%)	拡散係数 $\times 10^6$ (cm ² /sec)	活性化エネルギー (kcal/mole)	測定方法	測定者
CaO 50.3, SiO ₂ 40.5 Al ₂ O ₃ 10.9	2.0	49	diffusion couple method	斎藤 川合
CaO 40~43, SiO ₂ 35~38 Al ₂ O ₃ 20~21	3.9	59	instantaneous plane source method	Voronstov Esin
CaO 21.9, SiO ₂ 39.9 FeO 19.1, Al ₂ O ₃ 9.8 MgO 10.2	6.03 (1400 °C)	44	capillary method	Banikov Montirio
CaO 50.8, SiO ₂ 38.5 Al ₂ O ₃ 10.4	1.3	53	diffusion couple method	this work
BaO 68.5, SiO ₂ 21.3 Al ₂ O ₃ 10.1	2.6	54		

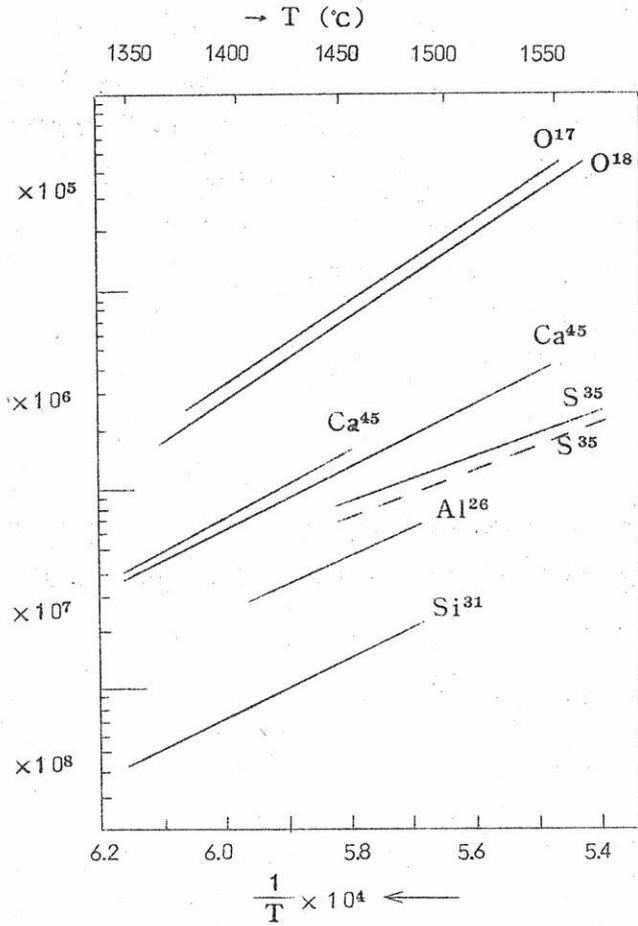
の大きなイオン半径 (1.85 Å) を考えた場合、大き過ぎるのではないかと、一部に⁽⁴⁾疑問視されていたが、本研究結果によると、従来の報告の値は、ほぼ妥当なものであると考えられる。

Sの拡散の機構については、約50 kcal/moleの拡散の活性化エネルギーが、粘性のそれに近い値であることから、粘性流動と同一の機構で活性化されると、一応考えることができる。ここで、BaO系スラグの方が、CaO系スラグより拡散速度が大きくなることは興味ある結果である。スラグ中で、CaあるいはBaのような、アルカリ土金属の酸化部は、複雑なシリケート化合物を、第7図のような形で切断すると考えると、Ca²⁺よりイオン半径の大きいBa²⁺の方が、酸素イオンをブリッジする力が弱いので、構造的にはBaO系スラグの方が、イオン半径の大きいSにとって移動し易いものと考えられる。本実験のスラグの粘性に関しては、BaO系スラグについてのデータがないので比較できないが杉之原らの⁽⁵⁾、珪酸鉛に、各種のアルカリ土金属酸化物を添加した場合の粘度を測定した結果によると、イオン半径が大きくなると粘性が低下することが認められている。したがって、Sの拡散の機構が、粘性流の機構とほぼ等しいものであることが推察できる。



第7図 CaO或はBaOによるシリケートの切断

これまでに報告されたスラグ中の諸元素の拡散を取扱った研究の代表的な結果を、図示したのが、第8図⁽⁶⁾である。ここで、酸素の拡散の機構については、その大きな拡散速度と活性化エネルギーから、freeなO²⁻イオンあるいはシリケートアニオンなどの形で、拡散するとは考えられないので、近接するシリケートアニオン間の酸素イオンの交換、または、シリケート格子中でのイオン種とホール間の酸素原子の交換が想定されている⁽⁶⁾。Caに関しては、比較的酸素との引力が小さいところから、スラグ中では、単独のCa²⁺イオンの形で存在し、移動すると見なされる⁽²⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が、拡散の活性化エネルギー



第8図 溶融スラグ中の諸元素の拡散係数と温度との関係
(----- this work)

一が、電気伝導度に比してかなり大きくなることや、拡散係数に Nemst-Einstein の式を適用して得られた理論値が、実測された電気伝導度より小さくなることなどから、電気伝導度の機構とは異なった、電気的に中性な、対空格子とか、イオン対の形での拡散も考慮する必要があることが指摘されている⁽⁴⁾。Siは、拡散速度が非常に遅いので、⁽⁸⁾大きなシリケートアニオンの形で移動するとみなされている。活性化エネルギーは、これまでのところ、粘性のそれに比し幾分大きいですが、理論的には、粘性流動と同一の機構であると考えられている。

Sの拡散の機構は、いまのところ前述のごとく粘性流動の機構にほぼ等しいものと思われる。拡散粒子の形体は、 S^{2-} イオンが、 Ca^{2+} のイオン半径(0.99 Å)のほぼ2倍の値を持ち、速度が、Caの約 $1/2$ であるので、単独な S^{2-} イオンの形で拡散すると見なしてもよいが、スラグ中の酸素をSに置き換えても、電導度あまり影響しないという、Bockrisらの研究⁽¹¹⁾や、Banikovや⁽²⁾Voronstovなどの⁽³⁾測定の比較的大きい拡散係数を考えると、いまだ検討を要する。

IV 結 言

R.I.S³⁵をtracerとして、Diffusion couple法により、CaO(或はBaO)-SiO₂-Al₂O₃合成スラグ中のSの拡散速度の測定を行なった結果、拡散係数はCaO系スラグについては

$$D = 2.6 \times e^{-\frac{54000}{RT}}$$

BaO系スラグについては

$$D = 7.5 \times e^{-\frac{53000}{RT}}$$

なる関係で与えられた。

Sの拡散の機構は、粘性流動の活性化の機構とほぼ同一であるとみなせるが、拡散粒子の形体等はさらに吟味する必要がある。

今後、拡散の機構を一段と明確にする為には、溶滓の諸物性、時に、密度、粘性、電気伝導度及びCaO/SiO₂の比を変化させた時の拡散速度の測定が必要である。

終りに、実験の遂行に当って、種々の便宜を与えて下さいました、大阪大学工学部原子力工学教室、佐野、井本両教授及び両研究室の皆様へ深く感謝致します。

文 献

1. 斎藤恒三, 川合保治 日本金属学会誌 17(1953)434
2. А.В. ВАХ ЮКОВ, И.МОНГИЛЬО
НЭВ.В.У.З. ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, (1959), 5, 59
3. Е.С.ВОРОНЦОВ, О.А.ЕСИИ. НЭВ.АН СССР(ОТН)(1958), 2,152
4. T.B.King, P.J.Koros, Kinetics of High
Temperature Processes, Ed.W.D.Kingery
John Wiley and Sons, Newyork, (1959), 80
5. Y.Suginohara, T.Yanagase, H.Ito
Trans. Japan Inst. Metals, 3(1962), 227
6. P.J.Koros, T.B.King Trans. AIME 224(1962)299
7. H.Tower, M.Paris, J.Chipman Trans. AIME 197(1953)1455
8. H.Tower, J.Chipman Trans. AIME 209(1957)769
9. 丹羽貴知蔵 日本金属学会誌 21(1957), 304
10. 斎藤恒三, 丸谷和夫 日本金属学会誌 21(1957), 728
11. J.O.M. Bockris, J.A.Kitchener, S. Ignatowicz
J.W. Tomlinson Trans. Faraday Soc. 48(1952), 75

気相還元反応よりみた固体の Reactivityについて

京都大学工学部 山口 昭 雄
森 山 徐 一郎

固体を含む化学反応の動力学特性を検討するには反応の経時的变化を示す反応曲線(反応率 x と時間 t との関係)について, みかけの速度として曲線の準直線部分の勾配 ke と誘導期間として準直線部を延長して時間軸と交わる点 t_i をとり, この2つのみかけ上の動力学的特性値(仮称)に基づいて記述しようとする方法がある。

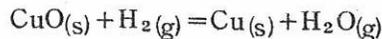
$$x = ke(t - t_i) \quad (1)$$

また固体粒子で外殻の反応生成物層と内部の未反応物相とを区別する, いわゆる反応界面が粒子内部に進入するという模型でつぎの $2/3$ 次式を適用して検討する試みも多い。これらの速度に関する表示形式はいずれも反応主期或いはそれ以降の減速過程における挙動を

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^{2/3} \quad (2)$$

説明するが, S字型曲線の初期(自触媒的進行期間)には言及しない。

K. Mampel¹⁾は反応物が同一球状粒子で核が等方的に成長していく場合のS字型進行を数式的に記述することのできることを示したが直接実験値と対比させて検討することは困難である。近年B. De lmon²⁾はこの考え(random nucleation theory)をさらに拡張して直接解析に便なる数値表を提示した。そこで次記反応系を気固相不均一反応の一つの原型として選定し, その測定結果にこの理論的解析法を適用して固体の還元挙動につき若干の考察を試みた。



1. De lmonの不均一反応速度式⁽²⁾

$2/3$ 次式(2)はFig. 1-aの反応模型図に示されるように反応界面が球殻状に粒子内部

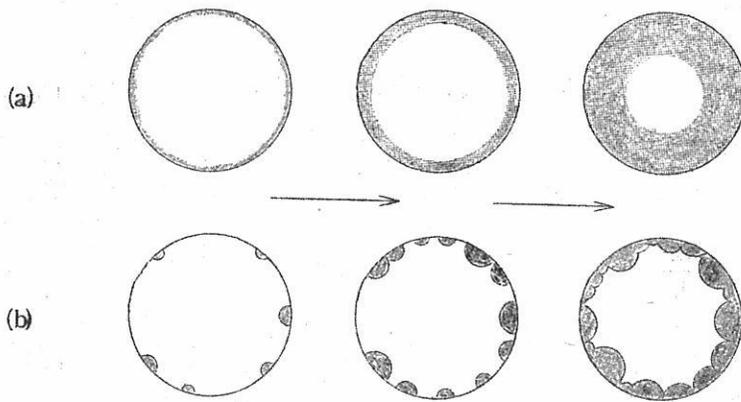


Fig.1 reaction models

(a) $2/3$ order law

(b) random nucleation theory

に進入するという場合に適用される速度式である。Mampel, Delmonの理論は稠密な球状粒子表面で核が発生し(成核の確率としてポアソン分布が仮定される)これが準等方的に一定速度で成長していく(この核成長物をMampelは半球状Kalotteと呼称した)とする反応模型(Fig. 1-b)で、反応率はこの体積に対する割合と定義した。途中の計算過程は省略するが核が一定速度で発生する場合の反応率 x を与える式として

$0 < \tau < 1$ では

$$x = 1 - (1 - \tau)^3 - 3 \int_0^\tau (1 - \xi)^2 \exp\left(-\frac{A_s(0)}{12} \cdot \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1 - \xi}\right) d\xi \quad (3)$$

$1 < \tau < 2$ では

$$x = 1 - 3 \int_0^{2-\tau} (1 - \xi)^2 \exp\left(-\frac{A_s(0)}{12} \cdot \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1 - \xi}\right) d\xi - 3 \exp(-A_s(0) \cdot \tau) \int_{2-\tau}^1 (1 - \xi)^2 \exp\left[\frac{A_s(0)}{3} (\xi^2 - 2\xi + 4)\right] d\xi \quad (4)$$

$\tau \gg 2$ では

$$x = 1 - 3 \exp(-A_s(0) \cdot \tau) \int_0^1 (1-\xi)^2 \exp\left[\frac{A_s(0)}{3} (\xi^2 - 2\xi + 4)\right] d\xi \quad (5)$$

ここで

$$A_s(0) = \frac{4\pi a_0^3 kg}{ki} \quad (6)$$

$$\tau = \frac{ki}{a_0} t \quad (7)$$

$$\xi = \frac{r}{a_0} \quad (8)$$

$A_s(0)$: 核が一定速度で成核する場合の理論的特性値。

反応界面が球状粒子の中心に到達する時間内に各粒子上に平均して成核する核の数で、この場合核の成長にしたがって生起する胚の消滅は考慮しないで数えられる仮想的核数と定義される。

a_0 : 粒子の半径

kg : 成核速度定数

ki : 核の成長速度定数, すなわち界面進行速度常数

τ : 換算時間, 初期に成核した核が粒子の中心に到達するまでの時間に対応して 0 から 1 に変化する。

ξ : 換算距離

r : 粒子表面より粒子内部の任意球面までの距離

解析するに際しては、上記(3)～(5)式に基づいて電算機を用いて算出された $A_s(0)$ をパラメーターとする x と τ との関係で括められた数値表を利用するが動力学的特性値 kg ki など直接、計算の基礎となるのは(6), (7)式である。さらに、 $A_s(0)$ が非常に小さくなると、(5)式は

$$\begin{aligned} 1 - x &= \exp(-A_s(0) \cdot \tau) \\ &= \exp(-4\pi a_0^2 kg t) \end{aligned} \quad (9)$$

となり、一次の速度式となる。上式を時間について微分すると

$$\frac{d(1-x)}{1-x} = -4\pi a_0^2 \text{ kgdt} \quad (10)$$

この関係は固体の未反応部分の一定割合が単位時間に反応することを説明しており、理論的には $A_s(o) = 1$ のときは $x \sim 0.55$ 以降で $A_s(o) = 0.1$ のときは 0.07 以降で上記の関係が成立するとされている。

2. 実験方法

試料：硝酸銅（特級試薬）を 230°C で分解後、同温度で3日間焼成したもの（試料-I）いま一つの試料は分解後 500°C に24hrs. 焼成したもの（試料-II）である。その他 900°C 焼成試料を示差熱分析測定に際して用いたが、いずれの試料も焼成後、粉砕を兼ねて250メッシュ篩いを通過せしめて供試した。

実験方法および装置：還元率は熱天秤（石英製スプリング：感度 20γ ，最大荷重 1g ）により測定される重量減から算出，その経時的変化を追跡する。試料-Iは $10\sim 20\text{mg}$ ，試料-IIは約 50mg をとり， H_2 は Deoxo. P_2O_5 などより成る清浄回路を通過せしめて反応管に導入する。流量は約 $1400\text{cc}/\text{min}$ （差圧の読み 4cm ）である。示差熱分析による試料温度の還元中における変化の検出は試料をイソライト製の均熱体に入れ，アルメルクロメル熱電対を用い生ずる電位差は反照検流計のフレを水平ランプスケール上に投影することによって読みとる。

3. 実験結果

この系は本実験の還元温度範囲では $\Delta H \approx -28\text{Kcal}/\text{mol}$ の発熱反応であり，実験条件によっては反応熱の一部は反応部周辺を熱的に活性化して還元の進行に寄与することが予想される。そこで示差熱分析により試料の還元中における温度変化を測定した。Fig 2, 3は縦軸に等温還元中の昇温々度 $\Delta T^\circ\text{C}$ をとって例示した結果である。これより試料の採取量が多くなるほど，焼成温度の高い試料ほど，そして還元温度が高くなって還元速度が増大するほど還元中に到達する最高温度は高くなることが認められる。また， H_2 流

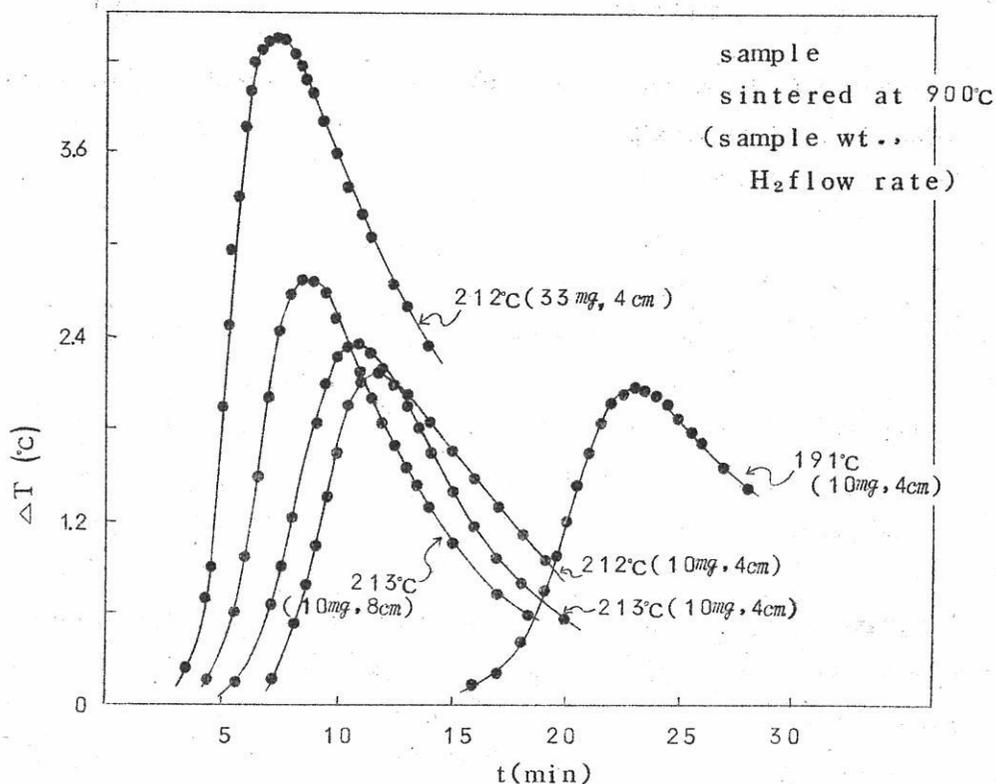


Fig.2 Results of D.T.A.

量を約倍にすると若干温度は上昇することも認められる。以上の結果から実験条件として還元温度を低くし試料は焼成温度の低い（例えば 230°C 焼成試料）ものを 10~20 mg 程度に押えると例え若干の温度上昇があっても実験誤差の範囲に入るとみなされる。

還元率 x と時間 t との関係で試料-1, 2 の還元曲線を Fig. 4 に例示したが S 字型進行を画くことは従来の報告と一致する。還元速度は試料-1 の方が若干速く初期の加速期も著しく短縮されている。

Fig. 5 は試料-1 (20 mg) を 190°C で $x \approx 0.3$ まで還元した後、樹脂に埋込み、各粒子断面を顕微鏡で観察、スケッチした図である。各粒子は比較的球状に近く $a_0 \approx 5 \sim 10 \mu$ 程度と観察される。斜影部分は未還元部で、空白部が還元生成物の金属銅である。この図から各粒子は一様に還元しないで還元が完了している粒子もあれば全然還元されていない粒子の存在も認められる。

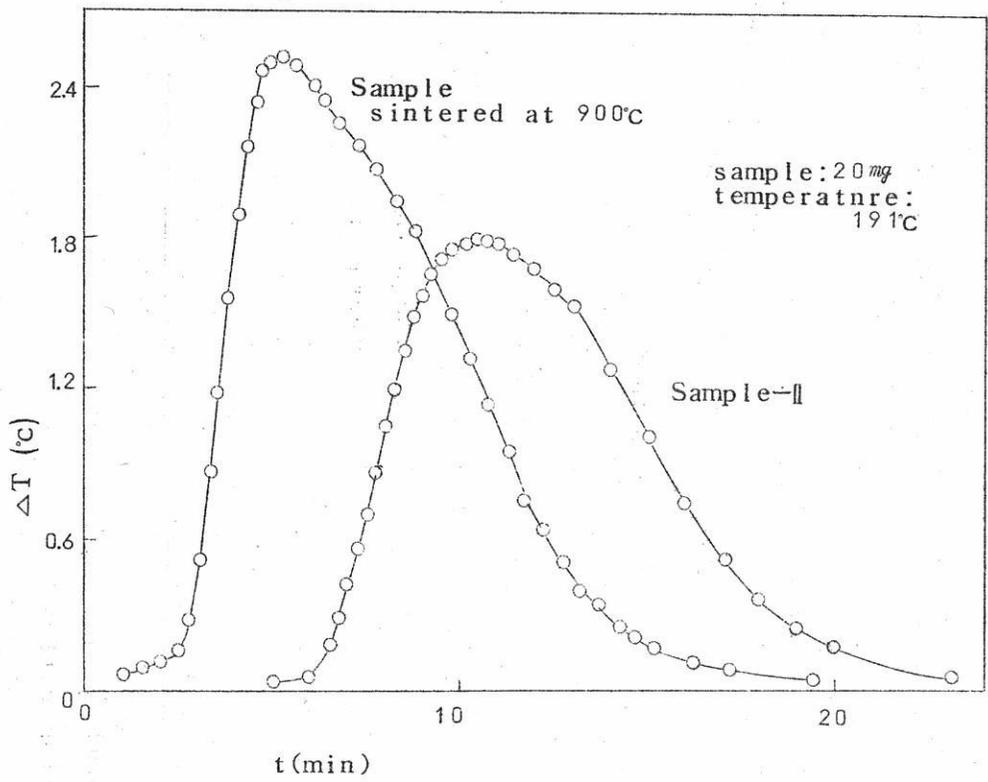


Fig.3 Resnets of D.T.A

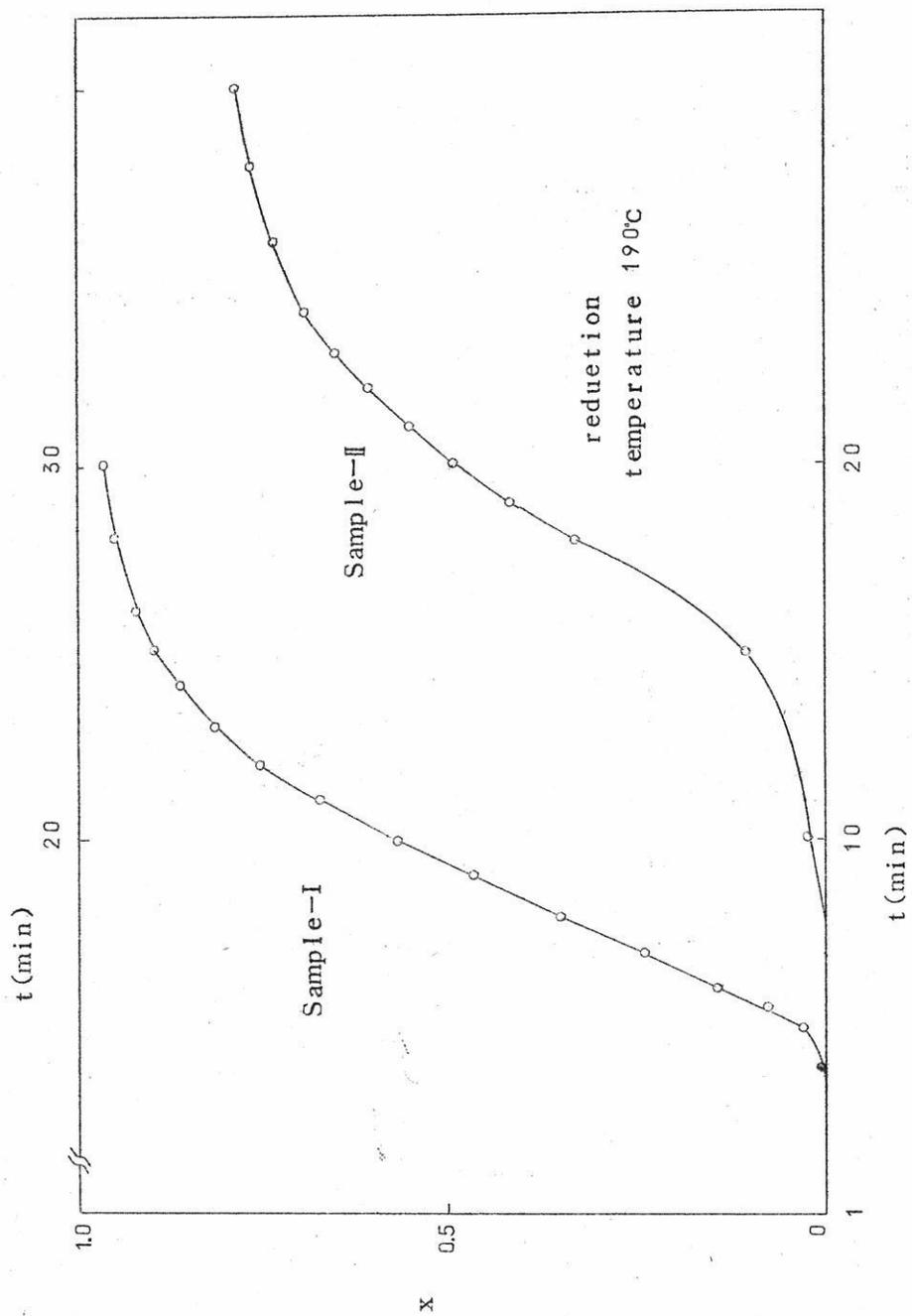


Fig. 4 reduction curves

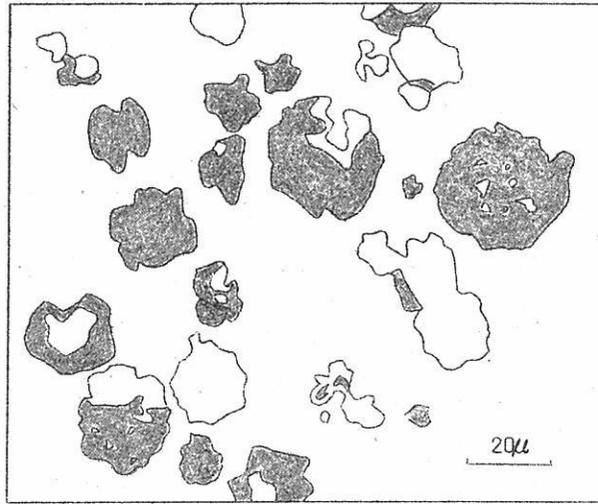


Fig.5 Sketch of micrograph(\times)for sample(I)reduced up to $x \approx 0.3$ at 190°C

4. 解析および考察

Fig.6はパラメーター $A_s(0)$ をとって $\tau/\tau_{0.5}$ ($\tau_{0.5}$: $x=0.5$ に達するに要する τ の値)との関係で図示される理論曲線で試料-Iの実験値はその位置から $A_s(0)=0.4$ と推定される。実験値に対する横軸は $t-t_1/t_{0.5}-t_1$ ($t_{0.5}$: $x=0.5$ に達するに要した還元時間, t_1 : 潜伏期間)である。同様にして試料-IIに対しては $A_s(0)=1.0$ という値が得られる。

さきの(6)(7)式を用いて試料-I, IIに対する動学的諸数値を算出した結果を計算手順にしたがってTable 1に表示した。まず ki/a_0 はパラメーター $A_s=0.4$ の $\tau_{0.2}$ と実験値 $t_{0.2}$, t_1 を次式に代入して求められる。また $4\pi a_0^2 kg$ は ki/a_0 と $A_s(0)$ の値を(6)式に代入して求められる(計算値)が,(9)式に基づいて実験値を用いて $\log(1-x)$

$$\frac{ki}{a_0} = \frac{\tau_{0.2}}{t_{0.2} - t_1} \quad (11)$$

と t との関係でFig.7に図示されるような直線関係の勾配からも直接求められる(実験

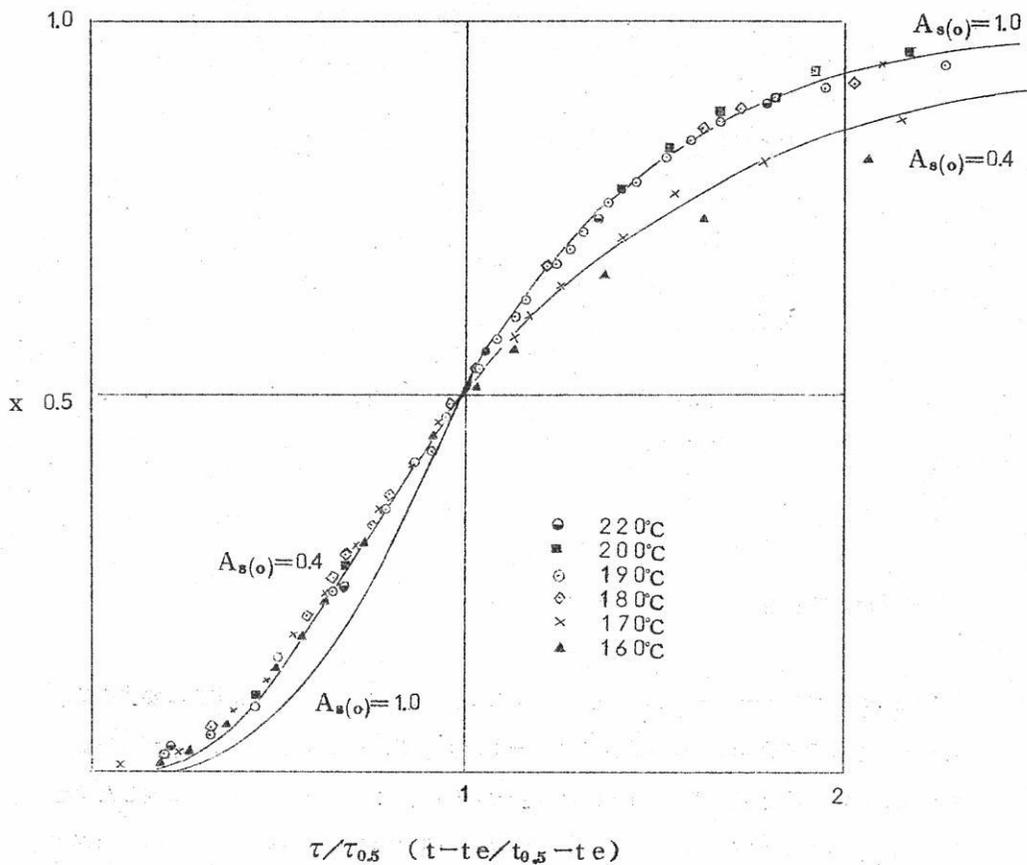


Fig.6 Theoretical curves and experimental values
Determination of $A_s(o)$ for sample-I

Table.1

Sample - I							
Red Temp. [°C]	$t_{0.2}$ [min]	t_1 [min]	$A_{s(0)}$	$\tau_{0.2}$	ki/a_0	$4\pi a_0^2 \text{ kg}$	
						calc.	Exp
220	3.4	2.0			1.249	0.501	0.513
200	4.8	2.4			0.746	0.298	0.304
190	6.6	2.5	0.4	1.753	0.423	0.170	0.177
180	9.9	3.0			0.254	0.103	0.135
170	17.4	9.8			0.231	0.092	0.092
160	36.2	18.0			0.096	0.038	0.037

Sample - II							
Red Temp. [°C]	$t_{0.5}$ [min]	t_1 [min]	$A_{s(0)}$	$\tau_{0.5}$	ki/a_0	$4\pi a_0^2 \text{ kg}$	
						calc.	Exp
230°	4.2	1.6			0.730	0.730	0.735
230	3.6	1.2			0.791	0.791	0.805
226	5.0	2.3			0.704	0.704	0.576
222	7.4	3.6	1.0	1.897	0.677	0.677	0.446
211	10.1	5.5			0.412	0.412	0.376
210	10.5	5.5			0.379	0.379	0.366
200	15.9	8.0			0.240	0.240	0.201
190	30.1	18.0			0.157	0.157	0.132
187	35.8	18.0			0.106	0.106	0.105

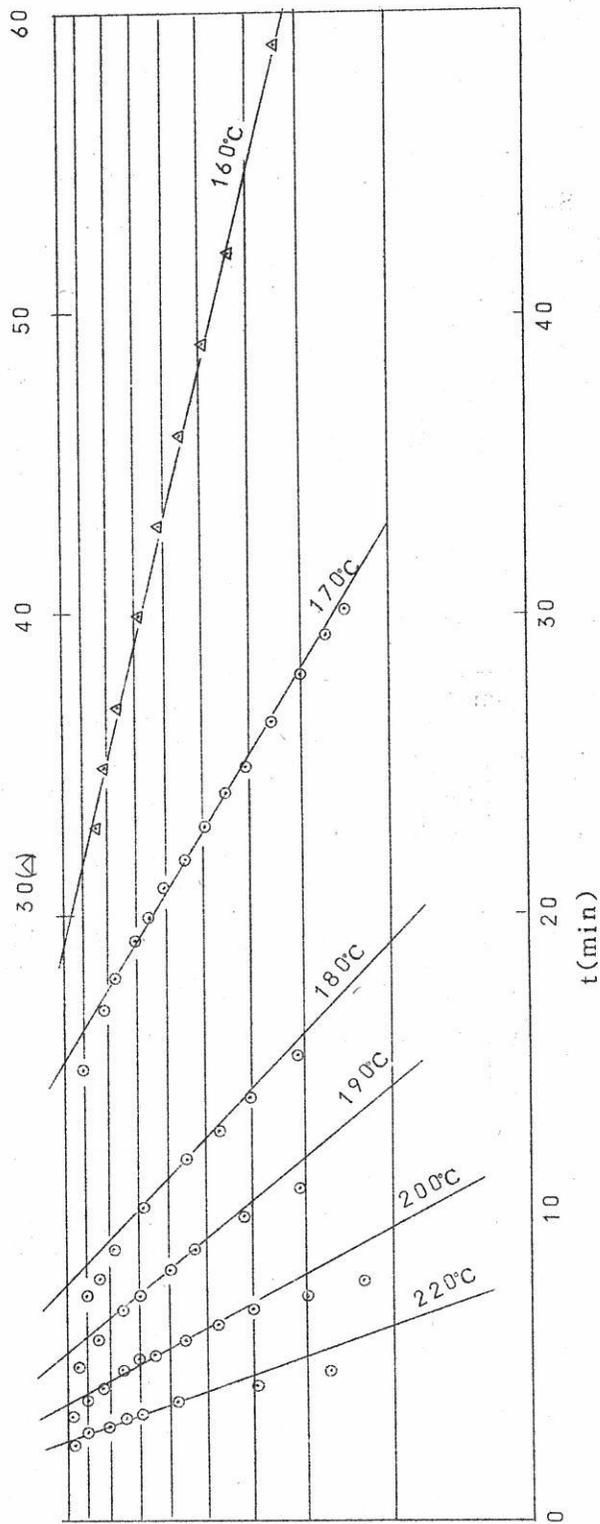


Fig.7 Plots of $\log(1-x)$ vs. t for sample-I

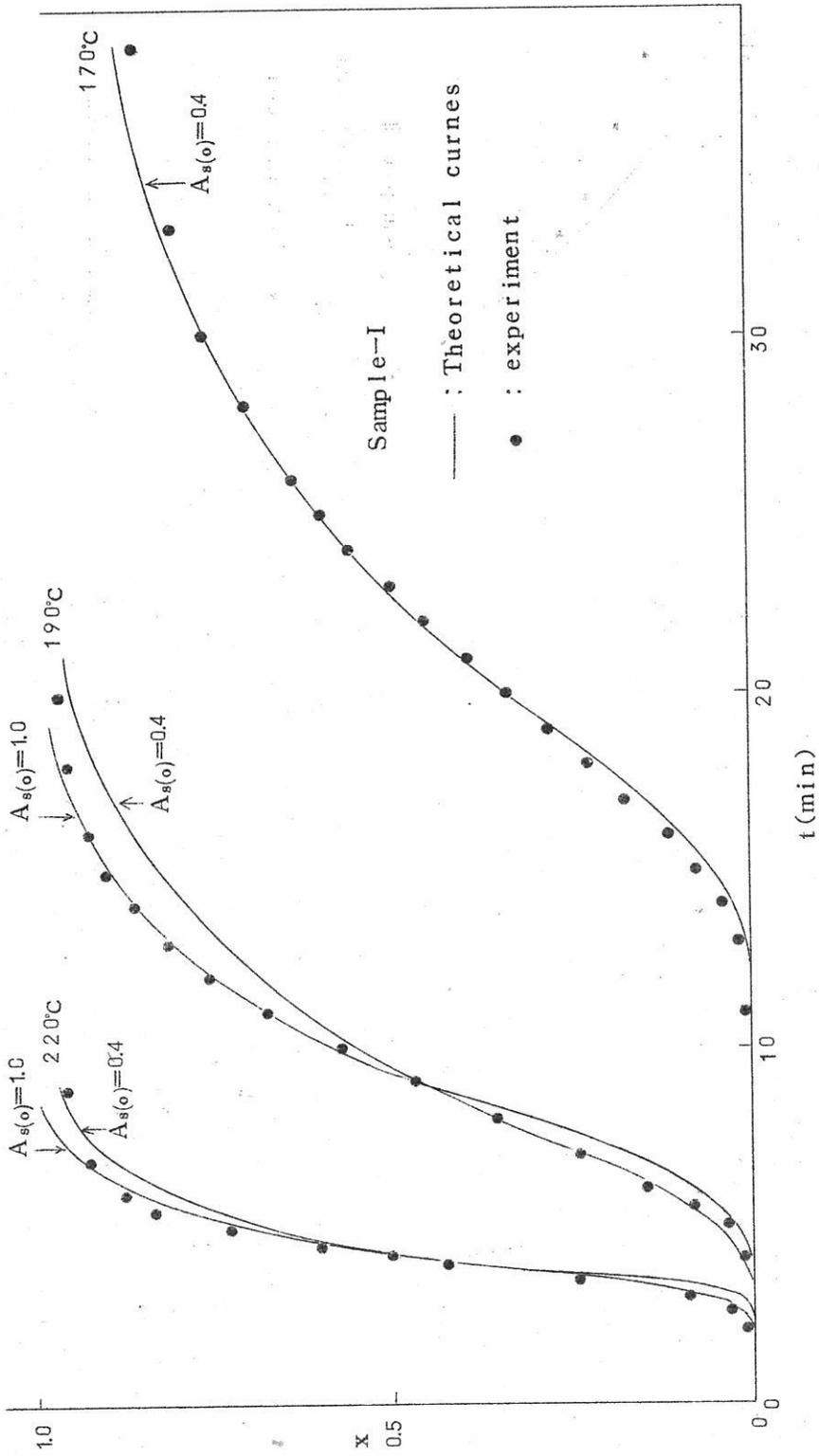


Fig.8 Reduction curves for sample-I

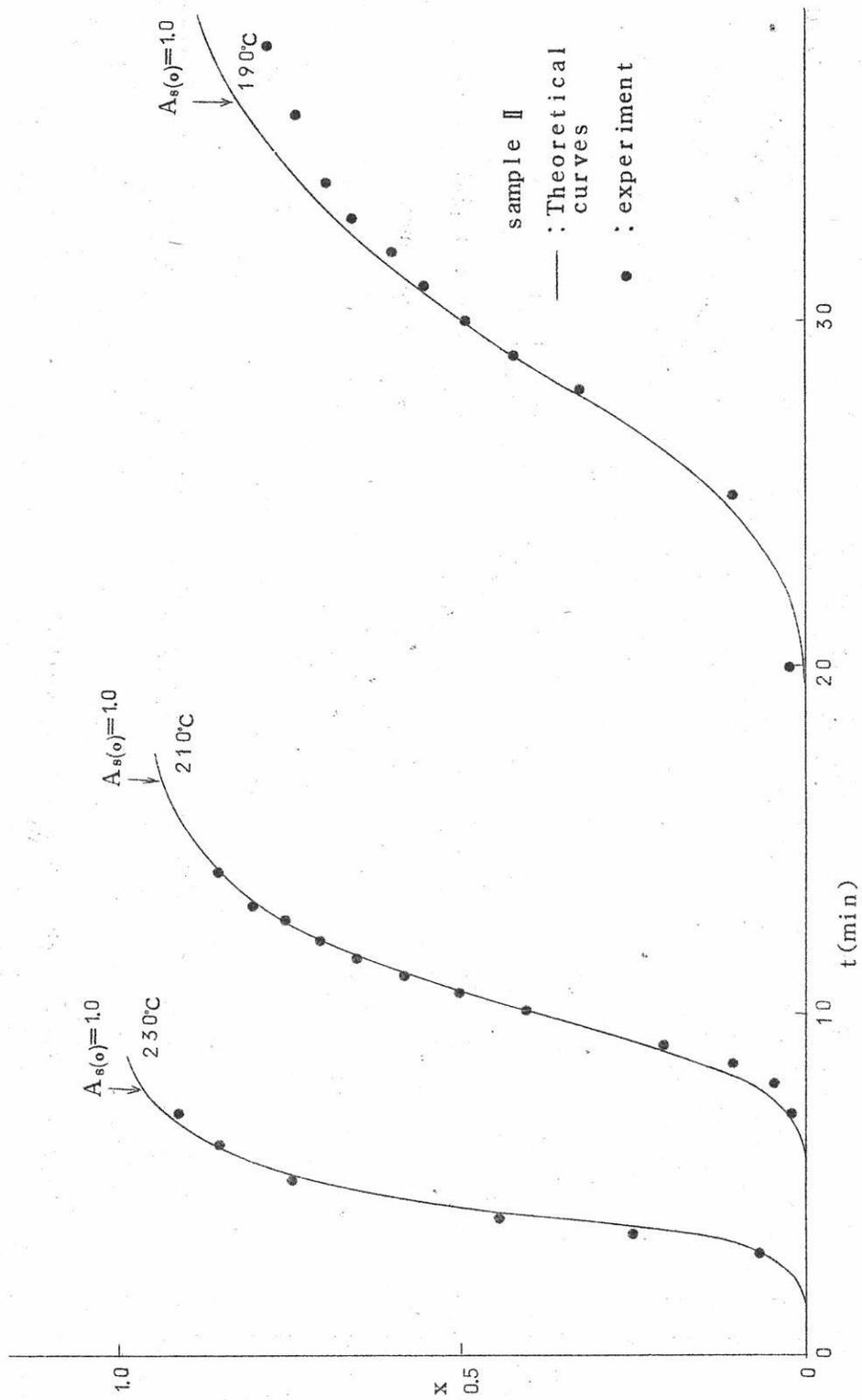


Fig.9 Reduction curves for sample-II

値)。Table. 1.において $4\pi a_0^2 k_g$ に関する両者の値はかなりよく一致している。

$x \sim t$ の関係で理論曲線と実験値とを対比させて例示したのがFig. 8, 9である。理論曲線は(7)式および(9)式に基づいて作図したものである。

以上の解析結果から本系の還元機構につき推論するおつぎのようである。特性値 $A_s(o)$ の値が小さくなることは(6)式からも認められるように $k_g < k_i$ すなわち界面進行速度は成核速度に比して相対的に速くなることを意味している。試みに粒子の直径を $10 \sim 20 \mu$ として $k_i \cdot k_g$ の大きさを概算してNiOの例³⁾と比較してみるとTable 2のようである。

Table 2

	CuO (Sample-I) (at 200°C)	NiO (at 230°C)	
		decomposed from salt	Single Crystal
k_i [cm/min]	10^{-4}	10^{-7}	10^{-5}
k_g [cm ² /min]	1~10	10^9	10^6

両者比較すると k_i に関しては $\text{CuO} > \text{NiO}$ であり、 k_g は $\text{CuO} \ll \text{NiO}$ すなわち、核の数は非常に少い上に界面進行速度は著しく速い。したがってさきのFig. 4に観察されたように一度反応を開始した粒子は準瞬間的に反応を完結しても他方ではまだ反応していない粒子も存在して、結果として還元速度は残っている未反応粒子の数に比例する形となり

$$\frac{dx}{dt} = k'(1-x) \quad (12)$$

$$\log(1-x) = -kt$$

という一次式が成立する。(9)式から $k = 4\pi a_0^2 k_g$ であり結局、CuOの H_2 還元反応は成核速度を律速段階とする過程に類似の現象であろうと考察される。

5. 総 括

CuOのH₂還元速度を熱天秤で追跡し、その結果にDelmonの random nucleation theoryに基づく理論的考察を適用して還元機構につき検討した。その結果、CuOのH₂還元速度は未反応率の一次に比例する式で表示され、現象全体は成核速度により律速されると推論された。

- 1) K.Mampel:Z.phys.chem.,A187(1940),235
- 2) B.Delmon:Rev.Inst.France du Petrol, 18(1963), 471
- 3) 森山, 山口:未発表

酸素イオンをふくむ塩化物溶融塩の 中の酸素電極反応

横浜国立大学 工学部

材料基礎工学研究施設

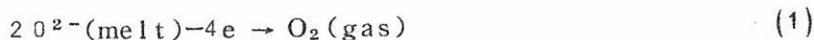
神 崎 愷
芳 住 邦 雄
高 橋 正 雄

1. はじめに

酸素イオンをふくむ溶融塩の中で貴金属電極をアノードに分極させると水溶液におけるのと同様に酸素ガスが発生する。この溶融塩系の酸素電極反応は水溶液とはその機構が異なる点に興味をもたれると同時に、溶融塩系での金属の不動態化現象やガス発生反応、ならびに高温燃料電池に関連した酸素ガスのイオン化反応などに広く関連している。

前報¹⁾において著者らは酸素イオンを含む塩化物溶融塩〔LiCl-KCl(共晶)〕の中での白金の溶解と不動態化特性の検討に際して比較的酸素イオン濃度の高い場合に、白金のアノード溶解より卑な電位で酸素ガス発生時の拡散電流を認めている。この事実から著者らは溶融塩系の電極反応に対する基礎研究の一部として酸素電極反応をとりあげ、電位走査法や定常法など実験的な手段でその機構を調べるとともに、過去において報告されている熱力学的な値や反応機構に対して検討を加えた。

酸素イオンを含む塩化物溶融塩、たとえば〔LiCl-KCl(共晶)〕の中での酸素ガス発生時の反応は(1)式で示される。



塩化物溶融塩の中の酸素イオンの熱力学的情報についてはそのイオンの標準化学ポテンシャルが、久松、増子ら^{2),3),4)}によって決定されている。これは〔LiCl-KCl(共晶)〕溶融塩の中での多数の難溶性酸化物の溶解度積とそれらの酸化物のカチオンの標準化学ポテンシャルの値から決定したもので、これにより(1)式で示される反応の平衡電位は(2)式で与えられる。

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{[O^{2-}]^2} = +0.34 + 0.071 p_{O_2} + 0.036 \log P_{O_2} \text{ V} \quad (2)$$

450°C. Ag/AgCl(0.1) 電極基準, $[O^{2-}]$: イオン分率単位,

KCl-LiCl 希薄溶液基準

また $[NaCl-KCl(共晶)]$, 700°Cにおける(1)式の平衡電位が Littlewood^{5),6)}により熱力学的に(3)式のように算出されている。

$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{[O^{2-}]^2} = -2.43 + 0.096 p_{O_2} + 0.048 \log P_{O_2} \quad (3)$$

700°C, 標準塩素電極基準, $[O^{2-}]$ イオン分率単位, 純熔融塩基準

この値は(2)とは O^{2-} の基準のとり方が異なり, 純粋な酸化物の生成自由エネルギーから求めたものである。また Littlewood は実測も行ったが計算値とは一致しないことを報告している。⁶⁾

これらの酸化物の溶解度積などから計算した酸素イオンの化学ポテンシャルにはかなりのバラツキもあり,²⁾より正確な化学ポテンシャルを決定するとともに直接に酸素電極反応を検討することも意義のあることである。

塩化物熔融塩中での酸素ガス発生の Kinetic な方法による研究はわずかに Imman⁷⁾によるものがあるだけである。この報告では金電極を用いた場合に, その電流-電位曲線のターフェルの傾きが RT/F に一致することから活性化支配の反応で, $\alpha = 0.5$ として(1)式のガス発生の律速段階を(4)式のような2電子反応であると考えている。



この結果は後で述べるように本研究の結果とは全く違っている。

2. 実験方法

測定槽は前報⁸⁾に記載したテレックスガラス製でアルゴンガスで置換されている。熔融塩は塩化リチウム(43.9wt%) - 塩化カリウム(共晶)で乾燥後熔融させてから白金電極を用いて予備電解を行い, -1.5V (v.s. Ag/AgCl(0.1)) で残余電流が $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下にした。なお測定電位スパン $-0.5\text{V} \sim +0.4\text{V}$ の間では予備電解の有無にかかわら

アノード電流、カソード電流ともほとんど認められなかった。測定極は白金、ロジウム、パラジウム、金でいずれも 1mm の線をガラス管に封入し、表面積を 0.5cm^2 とした。実験に際しては常に2本の電極を同時に用いた。照合電極は $[\text{LiCl-KCl}]$ に0.1モル分率 AgCl を溶かした溶融塩の中に銀線を浸けた塩化銀電極で 0.1mm 以下のアスベストにより電解浴と接続している。この塩化銀電極の電位は、 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で標準塩素電極電位に対して約 -1.0V (400°C で -1.010V , 450°C で -1.002V , 500°C で -0.995V) である。対極は分光分析用の黒鉛を用いた。溶融塩の中の酸素イオン濃度は溶融塩によくける酸化バリウム、酸化リチウムを秤量して添加する方法をとり、 $[\text{O}^{2-}] = 5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ イオン分率の間で規定した。酸化リチウムは酸化バリウムにくらべて溶解速度は遅いが、定常状態での酸素イオン濃度はおなじであった。酸素イオン濃度の低いところ (1×10^{-3} イオン分率以下) では酸素イオンが時間とともに減少する傾向があり、この範囲での酸素イオン濃度の決定は、必要な場合には別法をとった。酸素ガスは細管 (直径 2mm) から溶融塩に吹き込む方法をとった。測定温度は $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の間で行った。分極曲線の測定は電位規制下で時間に対して試験電極の電位を直線的に変化させる電位走査法を用い、X-Y記録計に自記させた。走査方法は拡散支配の反応に対して理論的な解析の確立している Single-Sweep法、および三角波サイクリックボルタンメトリーを用いた。走査速度は $0.5\text{v} \cdot \text{min}^{-1} \sim 12\text{v} \cdot \text{min}^{-1}$ の間で変化させた。

3. 結 果

図-1.A. は $[\text{O}^{2-}] = 1 \times 10^{-5}$ イオン分率の酸素イオンの比較的うすい(酸性)場合、図-1.Bは $[\text{O}^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ イオン分率の酸素イオンの比較的濃い(塩基性)場合の塩化物溶融塩中での白金のアノード分極曲線の代表例である。Aでみられる 0.4V からのアノード電流は Pt^{2+} としての白金の溶解電流で、 0.65V での不動態化は PtO の生成によるものである。⁹⁾ さらに電極を貴に分極すると再溶解、再不動態化がみられ塩素発生に至る。酸素イオン濃度の高いBでは Pt^{2+} の溶出電流は小さくなって不動態化するのに対して 1.1V , 1.6V での再溶解はかえって大きくなっている。 $0\text{V} \sim 0.4\text{V}$ にみられる飽和電流は酸素イオンから酸素ガスが発生する反応による電流で、その波高は酸素イオン濃度に比例する。この図からもわかるように酸素イオンから酸素ガスが発生する反応は拡散支配の

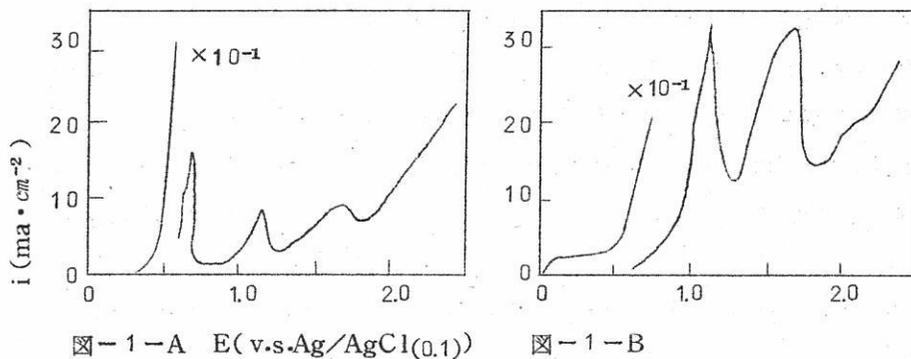


図-1. 塩化物熔融塩中の白金の分極特性

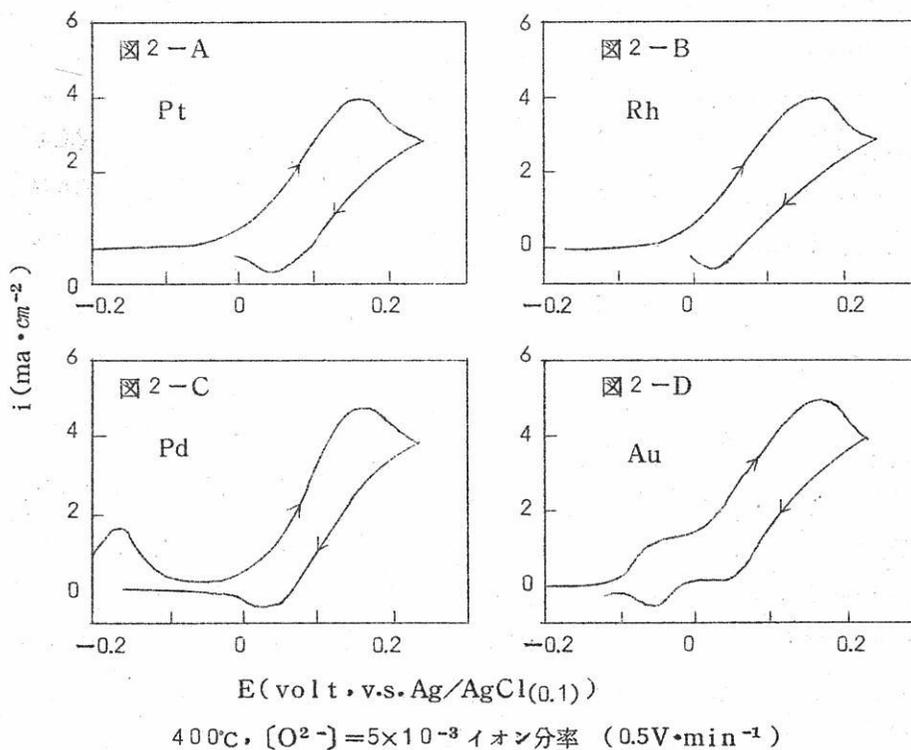


図-2 Pt・Rh・Pd・Auのガス発生の分極曲線

反応である。¹⁰⁾

図-2 A, B, C, Dは $[O^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ イオン分率の時の白金, ロジウム, パラジウム, 金の各電極を用いた場合の酸素発生領域での分極特性を示したものである。各電極とも +0.15V 付近にピークをもつ拡散電流が酸素イオンから酸素ガスを発生する電流で、電極の種類によらずほぼ同じ特性を示している。ここではこの電位範囲では電極自体には変化のないと思われる白金について主として実験を行った。ロジウム, パラジウム, 金については最後でくわしく述べることにする。

3.1 酸素イオン濃度と拡散電流密度の関係

図-3 A, B, C, Dには酸素イオン濃度を变化させた場合の分極曲線が示されている。酸素イオン濃度の低い場合 (5×10^{-3} イオン分率以下) では極大波が現れピーク電位は濃度に無関係にほぼ一定な値 +0.15V を示している。酸素イオン濃度が高くなると極大は

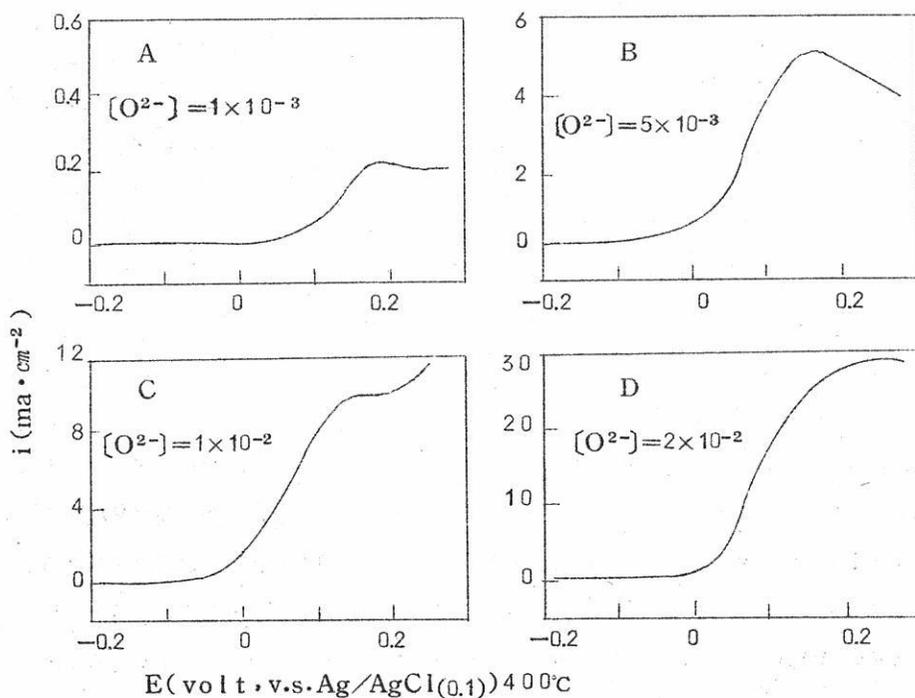


図3 $[O^{2-}]$ による分極曲線の変化 ($0.5\text{V} \cdot \text{min}^{-1}$)

なくなる。これは濃度が高くなると酸素ガスの気泡により電極近傍に対流が起り拡散層が乱されたためである。

図-4は酸素イオン濃度とピーク電流密度(極大の現れない場合は定常電流)の関係を示したものでほぼ比例関係を示す。低濃度($5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ イオン分率)の場合にはピークの電流値は時間とともに減る傾向がある。これは電解浴中の不純物としての金属イオンが難溶性の酸化物となって沈殿して酸素イオンを消費するためと考えられる。なお高濃度の場合には酸素イオン濃度の時間による変化は認められなかった。

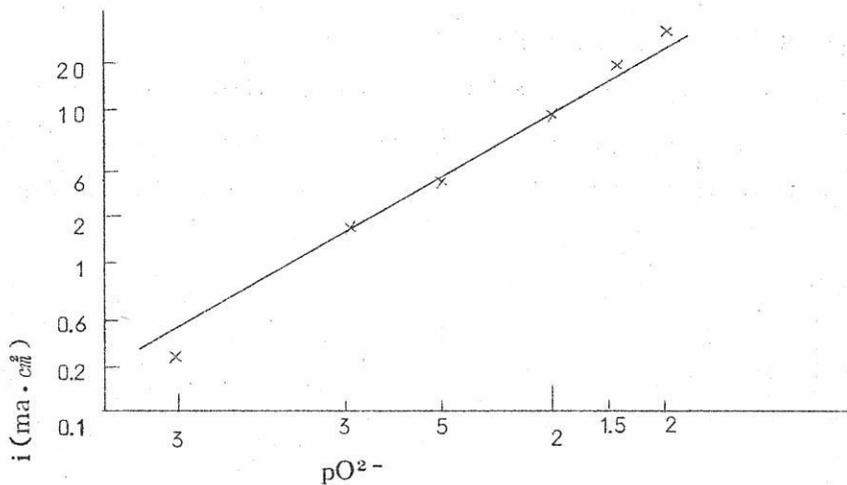


図-4 ピーク電流と酸素イオン濃度との関係 (400°C)

3.2 反応の電子数

拡散支配の場合の反応の電子数はポーラログラムの $E \sim \log(i/i_d - i)$ 曲線から決定できるがここで得られたような極大を示すものには適用できない、しかし電流密度が低くて i が i_d にくらべて無視しうる程度に小さい時にはその傾きから電子数が決定できる。図-5は $E \sim \log(i/i_d - i)$ 曲線である。(i_d は半波電位における電流の2倍とした) 低電流密度では直線のりその傾きは 75 mV/dec で 500°C の場合の2電子反応の傾き(理論値 77 mV/dec)と一致する。したがって(1)式の反応の電子数は2と決定できる。

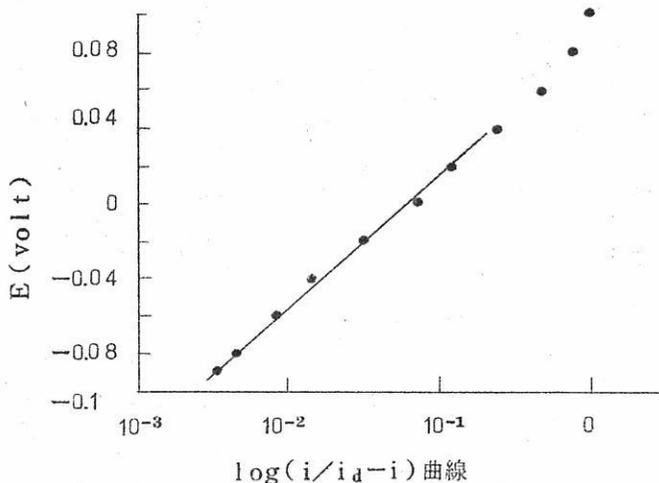


図-5 $E \sim \log(i/i_d - i)$ 曲線
 500°C , $[\text{O}^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$, $2 \text{ v} \cdot \text{min}^{-1}$

3.3 反応の可逆性

3.3.1 電位走査速度(v)と極大電流密度(i_d)との関係

拡散支配の反応における Single-Sweep 法に対する理論的な裏付けはすでにいくつか報告されている^{11), 12), 13), 14)}。反応生成物が可溶性の場合には電流値とその他の因子との関係は(5)式で与えられる。

$$i = n \cdot F \cdot q \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot \psi(\xi) \quad (5)$$

n : 反応の電子数, F : ファラデー定数, q : 電極表面積, C : 濃度, D : 拡散定数,
 v : 走査速度, $\psi(\xi)$: $\xi = \frac{nF}{RT} (vt - E_0 + E_{1/2})$ なる電位の関数。
 $\psi(\xi)$ は電位の関数であるが可逆反応で反応生成物が可溶性のものについては図-6のよう
 与えられていて, $\xi = 0$ は半波電位 $E_{1/2}$ に相当し図よりピーク電位 E_p とは(6)のよう
 な関係がある。

$$E_p = E_{1/2} + 1.1 \frac{RT}{nF} \quad (6)$$

したがって可逆反応の場合にはピークの電位は濃度, 走査速度に独立に一定値をとり, ピ

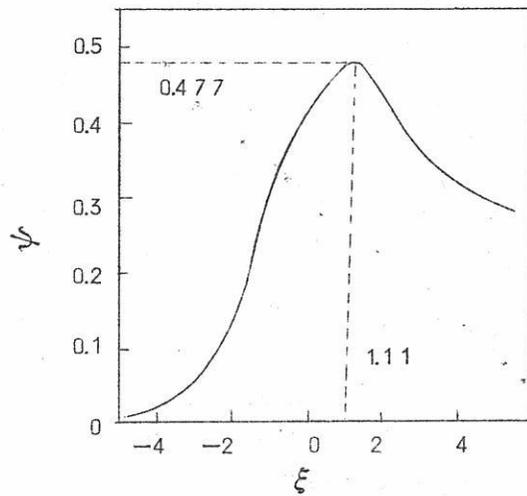


図-6 $\psi(\xi)$ の理論的な曲線¹⁴⁾

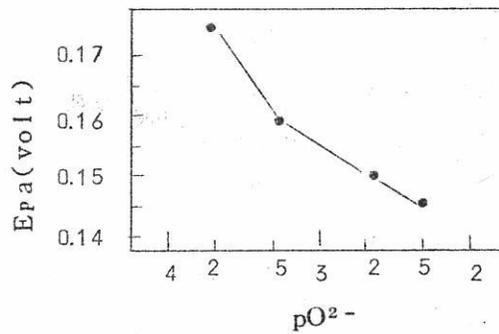


図-7 ピーク電位の pO_2^- 変化

ーク電流密度は走査速度の平方根に比例する。図-7は $pO_2^- \sim E_p$ の関係であり、濃度が増加するにつれて E_p は単に移動する傾向は示すがほぼ一定な値を示している。図-8は $-0.3V$ から走査を始めた Single-Sweep 法による走査速度を変化させた時の分極曲線であるが、ピーク電位は走査速度に無関係に一定値を示す。そして電流値と走査速度の平方根の関係は図-9のような直線関係を示す。

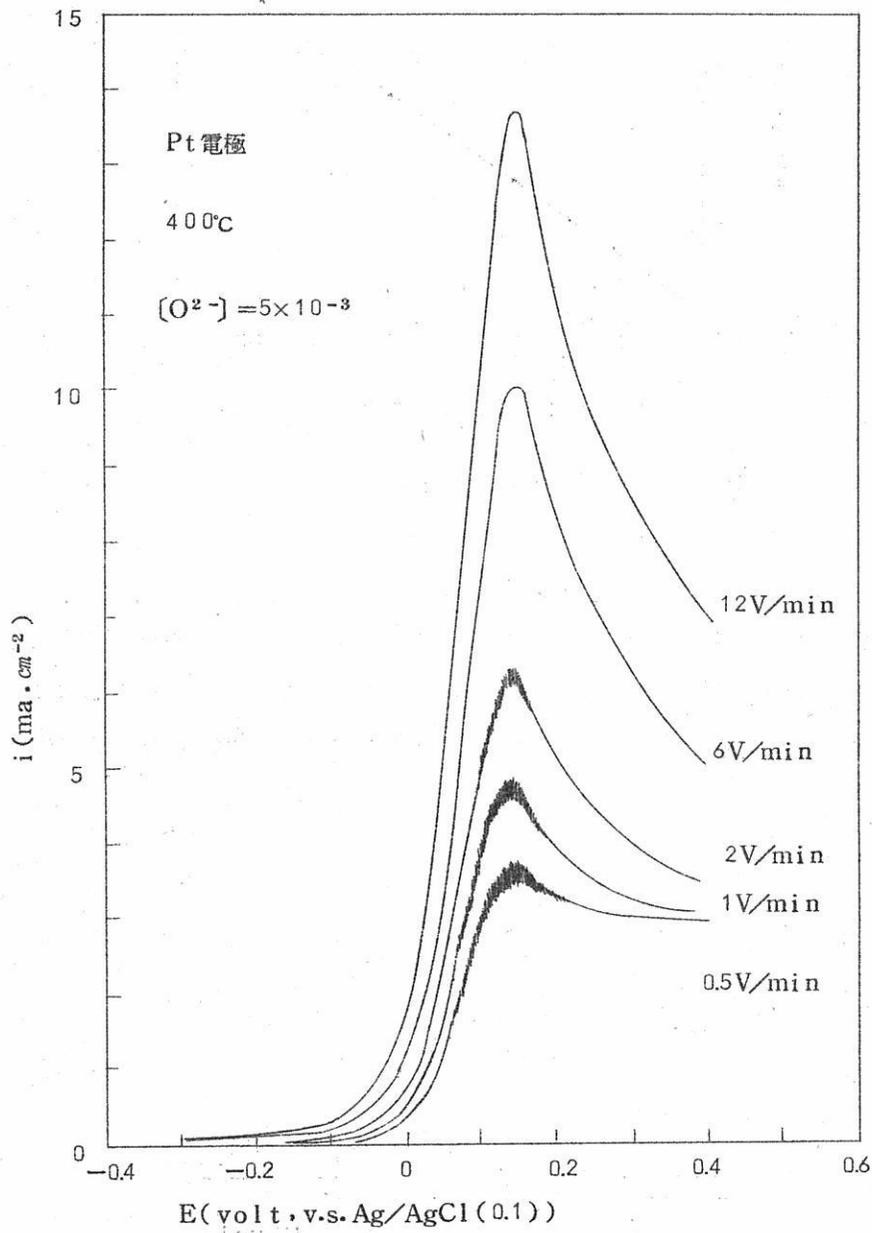


図-8 分極曲線の走査速度による変化

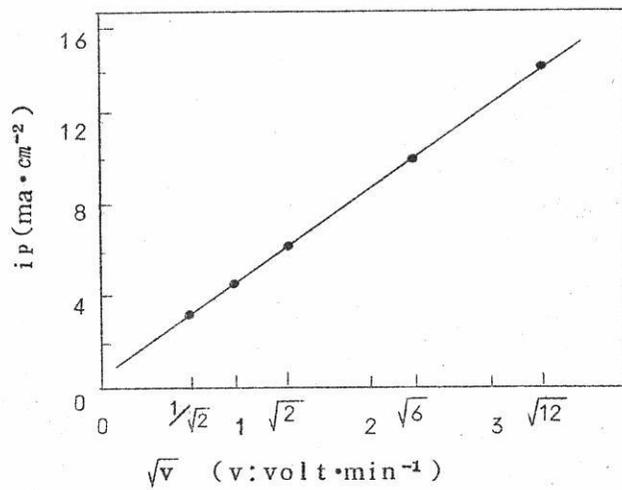


図-9 ピーク電流密度と走査速度

3.3.2 サイクリックボルタンメトリー

三角波を加えた場合のサイクリックボルタンメトリーについては松田ら^{15), 16)}によって詳細な計算が行われている。これによれば三角波ボルタンメトリーに対する(5)式の $\psi(\xi)$ は図-10のように与えられている。この図からアノード方向に走査した場合のピ

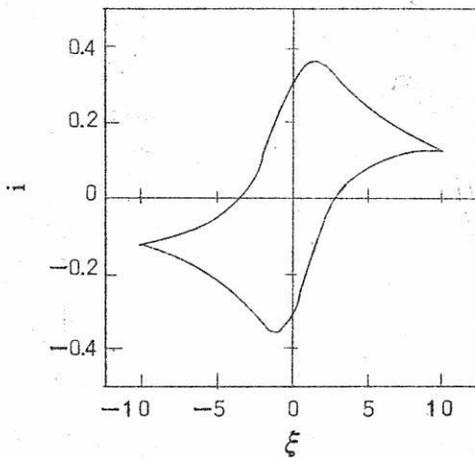


図-10 可逆反応に関する理論的な三角波ボルタグラム

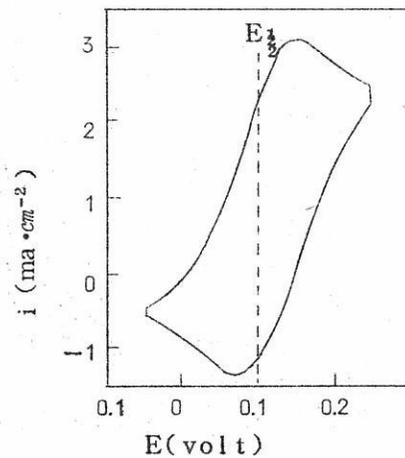


図-11 酸素電極反応の三角波ボルタグラム

ーク電位 (E_{pa}) とカソード方向に走査した場合のピーク電位 (E_{pc}) の電位差は可逆反応の場合(7)式で与えられる。

$$E_{pa} - E_{pc} = 2.2 \frac{RT}{nF} \quad (7) \text{ (注. 1)}$$

図-11は 500°C 、 $[\text{O}^{2-}] = 3 \times 10^{-3}$ イオン分率、走査速度 $2\text{V} \cdot \text{min}^{-1}$ の三角波ボルタグラムである。この場合周期は4~5回で定常的な曲線が得られた。この図の場合には $E_{pa} - E_{pc}$ の値は 80mV であり、2電子反応とした場合の理論値 74mV と良く一致する。表-1は酸素イオン濃度、温度、走査速度を変えた時の $E_{pa} - E_{pc}$ の値を示したものであるが理論値とかなり良い一致がみられる。

表 1. 三角波ボルタグラムによるアノード方向、カソード方向のピーク電位の差

$[\text{O}^{2-}] = 3 \times 10^{-3}$ イオン分率, 500°C

走査速度 (V/min)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
0.5	0.16	—	—
1	0.15	0.065	85
2	0.15	0.07	80
6	0.15	0.08	70

$[\text{O}^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ イオン分率, 500°C

走査速度 (V/min)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
0.5	0.145	—	—
1	0.145	0.03	115
2	0.145	0.05	95
6	0.145	0.05	95

$[\text{O}^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ イオン分率, 400°C

走査速度 (V/min)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
1	0.14	0.06	80
2	0.145	0.065	80

(注) $E_{pa} - E_{pc} = 2.2 \frac{RT}{nF}$ ¹⁵⁾

理論値, 500°C : 74mV , 400°C : 65mV

(注. 1) Sevicckの理論によれば $3.2 \frac{RT}{nF}$ である。¹¹⁾

以上の結果から酸素イオンから酸素ガスの発生する反応は非常に可逆性の良い反応であることがわかった。後で述べるが酸素ガスをイオン化する還元反応は不可逆であることが期待される。この場合 E_{pc} は走査速度に依存するはず¹⁶⁾であるが3.3.2の結果では還元反応も可逆的であるという結果が得られている。

3.3.3 半波電位

酸素発生の反応が可逆的であることがわかったので(6)式を用い $n=2$ とすればピーク電位から半波電位が決定できる。表2は酸素イオン濃度と半波電位 $E_{\frac{1}{2}}$ の関係であり酸素イオン濃度が高くなると卑にずれる傾向はあるがほぼ一定値 $+0.15V$ を示す。サイクリックボルタンメトリーにより E_{pa} , E_{pc} から求めた半波電位もこの値とほぼ一致する。半波電位の温度変化は表-3のようになる。また反応が可逆的であることから $E_{\frac{1}{2}} = E_0'$ となり酸素ガス分圧に対する熔融塩中の酸素の溶解度がわかると酸素分圧で表示される酸素電極の E_0 が決定できる。このことについては後で触れることにする。

表-2 酸素イオン濃度による半波電位の変化 (450°C)

$[O^{2-}]$	1.5×10^{-4}	4×10^{-4}	1.5×10^{-3}	5×10^{-3}
$E_{\frac{1}{2}}$ (volt)	+0.13	+0.12	+0.11	+0.11

表-3 温度による半波電位の変化 ($[O^{2-}] = 3 \times 10^{-3}$)

温度	400°C	450°C	500°C
$E_{\frac{1}{2}}$ (volt)	+0.10	+0.11	+0.11

3.4 拡散の活性化エネルギー

400°C, 450°C, 500°Cにおけるピークの拡散電流値を求め、 $\log i_p \sim \frac{1}{T} \times 10^3$ をプロットしたものが図-12である。走査速度は $2 V \cdot \min^{-1}$, $1 V \cdot \min^{-1}$ の2種類の値をとっているが両者とも同じ傾きの直線にのる。この傾きから拡散の活性化エネルギーは次のような直が得られた。

$$\Delta H_{diff}^{\ddagger} = 10.6 \text{ kcal/gr-ion} \quad (8)$$

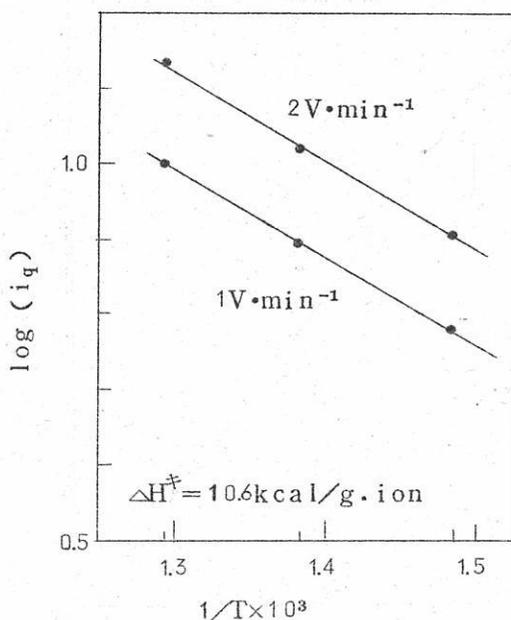


図-12 ピーク電流と $1/T$ の関係

3.5 酸素イオンと酸素ガスの平衡

3.5.1 平衡電位の測定

3.4までの結果をまとめると酸素イオンから酸素ガスの発生する機構はつぎのようになる。



このアノード反応に対して逆反応の場合には水溶液系をモデルとすれば(11)式のような反応が(9)、(10)のほかに考えられるであろう。



3.3.2で述べたサイクリックボルタンメトリーによればピーク電位 E_{pe} は走査速度に無関係にほぼ一定値を示し、カソード反応も可逆的であるような挙動を示している。一方酸素ガスを飽和させて三角波ボルタンメトリーを用いたところ図-10のような図形は得られず、イオン化反応は不可逆であるような挙動を示した。平衡電位の測定に際しては(11)式が重要な意味をもってくるが現在までの所ではカソード反応の内容は明らかでない。

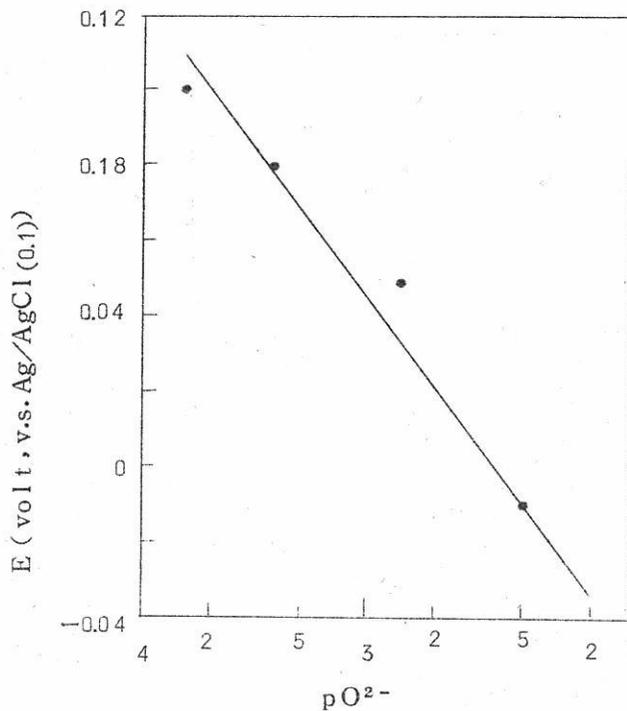


図-13 E_{eq} と pO^{2-} の関係

図-13は酸素ガスを飽和させた溶融塩に酸素イオンを添加していった時の平衡電位の変化を示したものである。大体直線関係が得られその傾きは約80mV/decで2電子反応の傾きと一致する。しかし反応の可逆性と関連してこの平衡電位のデータについては検討の余地が残されている。

3.5.2 標準酸素電極電位の決定

3.5.1で得られた電位が可逆酸素電極の電位であると仮定すれば標準酸素電極電位が決定できる。3.3.3で求めた半波電位は $E'_0 = E_{\frac{1}{2}} = 0.1V$ であった。図-13によれば平衡電位+0.1の時の酸素イオン濃度は 1.5×10^{-4} イオン分率であるから、これから酸素ガスの溶融塩に対する溶解度が決定できて $10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ のオーダーになる。^[注2]この値を $[O^{2-}] = 1$ に外挿するとイオン分率単位の E_0 は次のように決定される。

[注-2] 塩素ガスの溶解度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ ¹⁷⁾

$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{[O^{2-}]} = -0.17 + 0.071 pO_2 - + 0.036 Po_2 V \quad (12)$$

450°C, Ag/AgCl(0.1) 電極基準, $[O^{2-}]$:イオン分率単位

LiCl-KCl 希薄溶液基準

この値は久松らによって得られた+0.34Vとは一致しない。

3.6 白金以外の金属上での酸素電極反応

3.6.1 ロジウム

ロジウム電極を用いた場合の酸素発生領域での分極曲線は図-14のようになる。酸素発生領域である-0.2V以上では、分極特性は白金の場合と全く同じであるので説明は省略する。-1.0V付近から現れるアノード電流はロジウムに特有なもので酸素イオンを増加させると電流も増加する。この電流が何であるかは明らかでないが電位が-0.2Vになると電流は流れなくなり不働態化現象が起る。カソード分極曲線を見ると-0.6V付近に還元電流

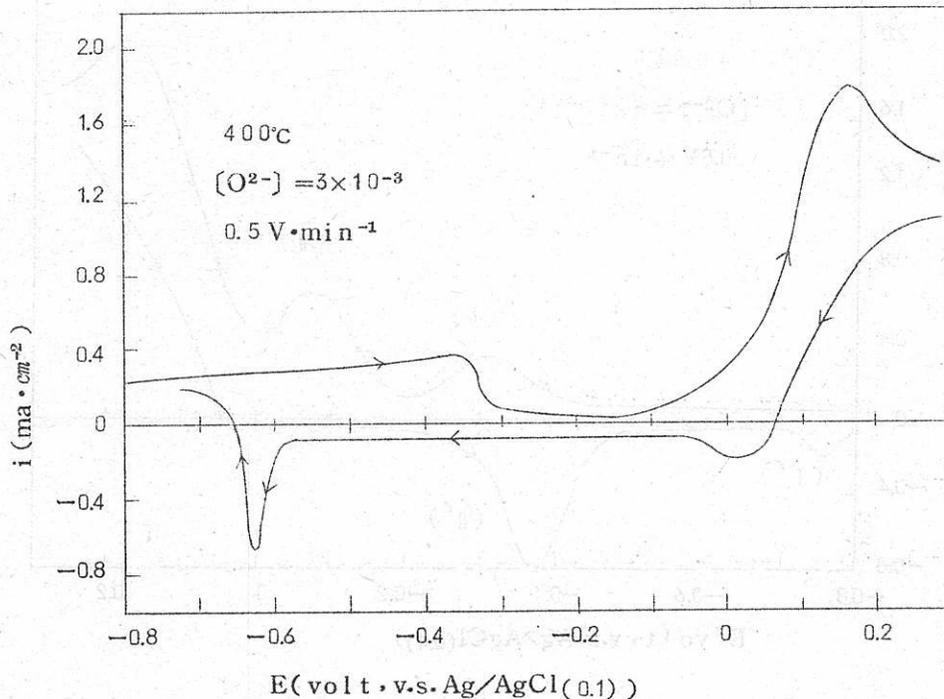


図-14 ロジウム電極による酸素発生の分極特性

が流れているのがわかる。この還元電位は酸素イオン濃度が増加するにつれて約 $60\text{mV}/\text{dec} [\text{O}^{2-}]$ (400°C) の割合で卑にずれることから -0.2V における不動態化はロジウムの一価の酸化物 Rh_2O によるものと考えられる。¹⁸⁾ ロジウムではこのように酸化物を作ってから酸素発生に至ることがわかるが白金についてはこのような明瞭な酸化物の生成は認められない。

3.6.2 パラジウム

パラジウム電極を用いた場合の酸素電極反応の分極曲線は図-15 のようになる。 $+0.15\text{V}$ にピークをもつ電流は酸素ガス発生の電流で白金、ロジウムと同じ特性をもつ。ピーク (I), (II) はパラジウム特有のものでピーク (I) は還元方向のピーク (I') に対応している。酸素イオン濃度との定量的な関係は明らかでないがおそらくは酸化物の生成によるものと思われる。ピーク (II) は還元方向のピーク (II') に対応していて、この電流は酸素イオンを増加させると増大する。この電流は白金¹⁾ について述べたと同様な、パラジウ

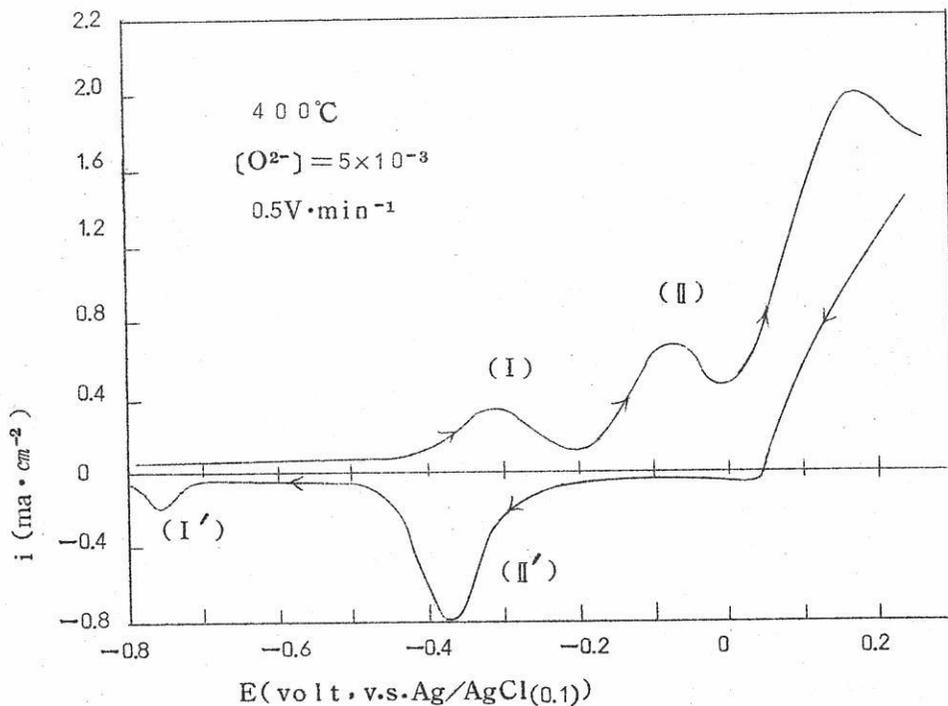


図-15 パラジウム電極による酸素発生の分極特性

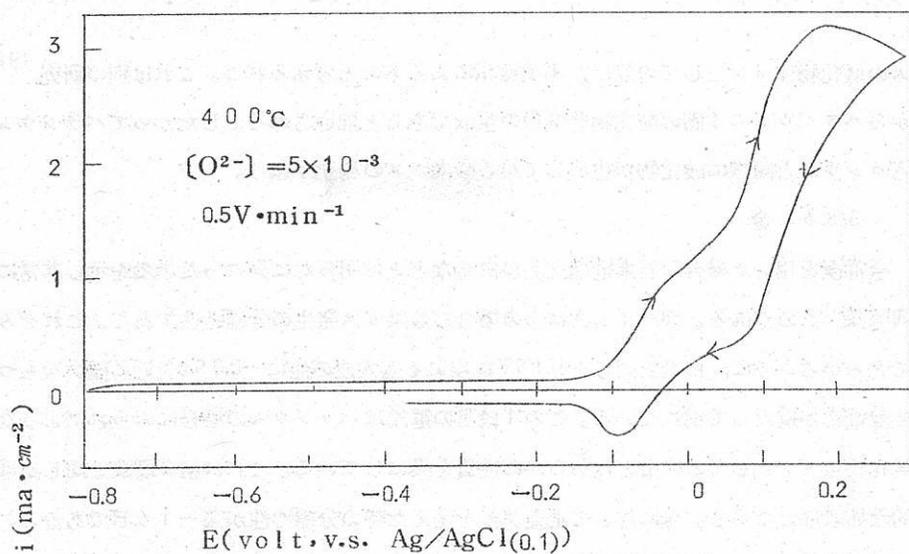


図-16-A 金電極による酸素発生の方極特性

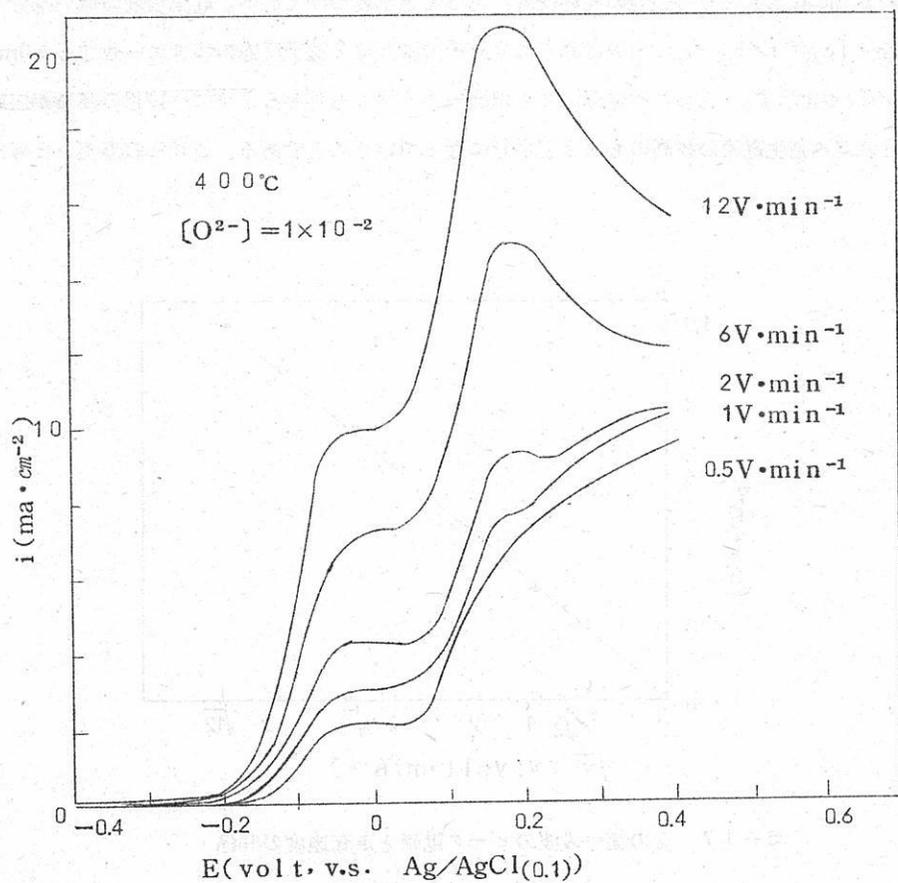


図-16-B 金電極の場合の走査速度による分極曲線の変化

ムの酸化物イオンとしての溶出、不動態化によるものと考えられる。これは別の研究¹⁹⁾からパラジウムの1価の酸化物Pd₂Oの生成であると推定される。したがってパラジウムもロジウムと同様に酸化物が生成してから酸素ガスの発生が起る。

3.6.3 金

金電極を用いた場合の酸素電極反応は白金などとは明らかに異なった挙動を示し非常に興味深いものがある。図-16.Aは金の場合の酸素ガス発生に分極特性である。これを見るとわかるように、白金と同じ+0.15Vに現れる極大波の他に-0.05V付近に極大をもつ拡散電流が重なって現れている。この1段目の電流はパラジウムの場合にみられたような酸化物イオンとしての溶出とは明らかに性質を異にしている。これは第2段波と同じ典型的な拡散電流である。金に対して走査速度を変えた時の分極特性が図-16.Bである。この第1段波について走査速度の平方根とピーク電流密度の関係をプロットすると図-17のように直線になり可逆性の良い反応であることを裏づけている。電流密度の低い部分で $E \sim \log(i/i_d - i)$ 曲線は直線にのりその傾きは2電子反応の傾きに一致する80mV/decを示す。さらに興味深いことは図-16.Bでもわかるように一段目の波高が二段目のガス発生電流の波高のちようど半分になっていることである。これらの事実から考え

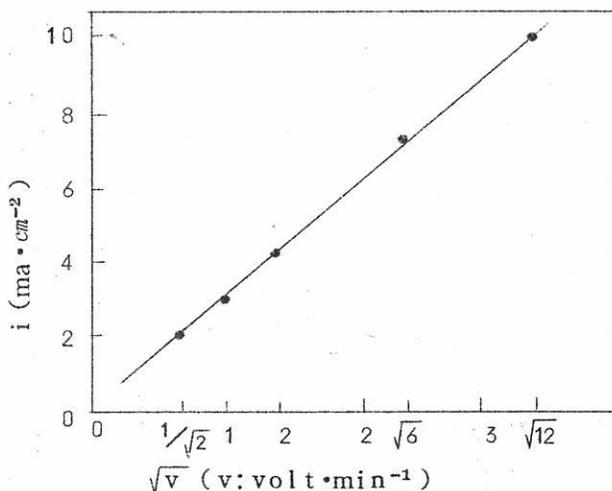


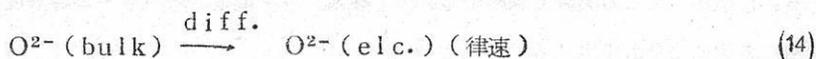
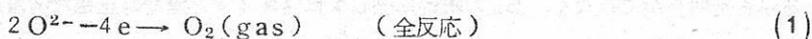
図-17 金の第一段波のピーク電流と走査速度の関係

てこの第一段目の電流は次式の反応によるものと考えることができる。



この電流のピーク電位から半波電位を求めイオン分率単位に換算した E^0 は約 -0.2V である。

以上の結果から塩化物溶融塩中で酸素イオンから酸素ガスの発生する反応はつぎのように決定できる。



これらの反応は可逆的でこの研究で用いたものについては電極による変化はなかった。平衡電位はつぎの式で与えられる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{O}^{2-}]^2} = -0.17 + 0.071 p \text{O}^{2-} + 0.036 P_{\text{O}_2} \text{ V} \quad (12)$$

450°C, Ag/AgCl(0.1) 電極基準, $[\text{O}^{2-}]$: イオン分率単位

LiCl-KCl 希薄溶液基準

ただし金電極を用いた場合には(1)の反応に先だつてつぎの反応が起る。



この反応も可逆的であると考えられ、その平衡電位は約 -0.20V (v.s. Ag/AgCl, 希薄溶液基準, イオン分率単位) であると推定される。

4. 考 察

3.3の実験から酸素イオンから酸素ガスの発生する反応は可逆的であると結論できた。しかし(16)で示される化学反応が可逆的であるかどうかはまだ明らかでない。(16)の反

応が Slow-Step であれば 3.3 の三角波ポルタグラムにおけるカソード方向のピーク電位は走査速度によって影響を受けるはずであるがこのような結果は得られていない。しかし酸素ガスを飽和させたとき三角波を加えた実験によれば (16) は Slow であるような挙動をする。したがって (1) の全反応が可逆であるかどうかは明らかでない。

酸素ガスのイオン化の機構についてはまだ実験が不十分である。酸素ガスを飽和させた時の平衡電位の意味づけを行うためにもこの点に関する詳しい情報が必要である。

熔融塩中の酸素イオン濃度は時間とともに減少する傾向があった。この原因については熔融塩中に難溶性酸化物を生成する微量なカチオンが不純物として存在しているものと推定されるがまだ明らかではなく、 E_0 の決定に際しては酸素イオン濃度の正確な情報が必要である。したがってこの実験で求めた E_0 は、酸素イオン濃度と酸素ガスの溶解度に関する精密な測定により訂正されるであろう。

5. あとがき

この研究により塩化物熔融塩系における酸素電極反応がかなり詳しく解明された。熔融塩系での酸素電極反応の特徴は典型的な拡散支配の反応で、少なくともガス発生方向の反応は可逆的で過電圧はほとんど示さないこと、そして明瞭な飽和電流が認められることである。さらに興味のあることは水溶液系では金属表面に酸化物が生成する電位より貴な電位で酸素ガスが発生する（白金の場合には PtO , PtO_2 , PtO_3 のような酸化物）のに対して塩化物熔融塩ではロジウム、パラジウムをのぞいて金、白金では金属状態の表面から酸素ガスが発生することである。炭酸塩系でも塩化物熔融塩と同じ現象が考えられる。²⁰⁾ 白金、ロジウム、パラジウムと金では酸素電極反応が異なることがわかったが、このことは塩化物熔融塩中で白金、ロジウム、パラジウムが不動態化するのに対して金は不動態化しないことに密接な関係があると思われ塩化物熔融塩中の不動態化現象を解明するのに重要な手がかりとなるであろう。

引 用 文 献

- 1) 高橋正雄, 勝山吉久, 神崎 愷 溶融塩, 8, 571(1965)
- 2) 増子昇, 岡田雅年, 久松敬弘 溶融塩, 6, 569(1963)
- 3) 久松敬弘, 増子昇 溶融塩, 7, 520(1964)
- 4) T. Ishino, et. al.,
J. Electrochem. Soc. JAPAN (印刷中)
- 5) C. Edeleanu, R. Littlewood,
Electrochim. Acta, 3, 195(1960)
- 6) R. Littlewood, E. J. Argent,
Electrochim. Acta, 4, 114(1961)
- 7) P. Delahay, Eds., Advances in Electrochemistry and
Electrochemical Engineering Vol. 4, P144,
Interscience, New York, London(1966)
- 8) 高橋正雄, 天田祐治, 電気化学, 32, 140(1964)
- 9) 高橋正雄, 勝山吉久 溶融塩, 7, 682(1964)
- 10) 神崎愷, 芳住邦雄, 高橋正雄
第7回電池討論会講演要旨集, P105, 1966年 11月(横浜)
- 11) A. Sevik,
Collection Czechoslov. Chem. Commun., 13, 349(1948)
- 12) P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 75, 1190(1953)
- 13) P. Delahay, New Instrumental Method in
Electrochemistry, P116, Interscience, New York,
London(1954)
- 14) H. Matsuda, Y. Ayabe,
Z. Electrochem. 59, 494(1955)
- 15) H. Matsuda, Z. Electrochem. 61, 489(1957)
- 16) R. S. Nicholson, I. Shain.
Anal. Chem. 36, 706(1964)

- 17) D. A. J. Swinkels,
J. Electrochem. Soc., 113, 6 (1966)
- 18) 芳住邦雄, 神崎 愷, 高橋正雄
未発表 (日本化学会第20年会発表予定)
- 19) 神崎 愷, 高橋正雄, 未 發 表
- 20) M. D. Ingram, G. J. Janz,
Electrochim. Acta 10, 783, (1965)

LiCl-KCl 共融浴中における白金 の不動態化機構*

東大工 向 坊 隆
朝 倉 祝 治

1. 緒 言

水溶液中においては、白金はすぐれた不溶性電極として古くから用いられているが、近年その不溶性の主因が白金表面の薄い酸化皮膜にあることが明かにされてきた。熔融塩中においても硝酸塩のような系では薄い酸化皮膜は保存され不溶性陽極として働くが¹⁾、塩化物浴のような系では異った挙動を示す。

Okadaら²⁾は、LiCl-KCl 共融浴中で、 $TiCl_3$ を電解する実験に白金の陽極を用い、白金は陽極溶解と不動態化を起すことを報告している。Laitinenら³⁾は、LiCl-KCl 共融浴中で、 $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e$ のポーラログラムをとり、黒鉛電極では、 Fe^{++} の酸化を行なわせることができるが、白金極では対応する陽極波が現われないことをのべている。この現象は熔融塩中での電極の交換電流を求める実験の際に更に検討された⁴⁾。Delarue⁵⁾もLiCl-KCl 浴中の OH^- 、 O^{2-} の陽極反応の研究途上、白金の不動態化現象を見い出している。

その後、Haan⁶⁾らによりLiCl-KCl 共融浴中における白金の陽極挙動のみに注目した論文も出された。我国においては、高橋らが、LiCl-KCl共融浴中での各種の金属の陽極挙動の研究⁷⁾の中で白金の不動態化現象を見い出し、水溶液系との比較から一連の研究を行っている⁸⁾。

不動態化の機構についてもいくつかの説が出されている。Laitinenら⁴⁾は $PtCl_2$ の比較的厚い塩相が表面に生成していて、一般の不動態化皮膜とは異質なものであるとしている。Haanら⁶⁾は Li_2PtCl_6 、 K_2PtCl_6 などの安定性を調べ、不動態化白金電極は K_2PtCl_6 で被われていると解釈している。これらに対し、高橋ら⁸⁾は酸素イオン

* C.I.T.C.E. 第17回東京大会で一部発表

の添加による実験，不働態化電極の再溶出及び再不働態化，及びそれらの水溶液系との比較から，種々の白金の酸化物 Pt_nO_m が不働態化皮膜になっていると結論している。一方筆者ら⁹⁾は白金の活性態と不活性態の変化が極めて速いことに着目し，不働態化曲線の負性抵抗性と組合せて，エザキダイオードに類似の諸性質をもつ溶融塩電気素子ができることを示した。

本報告では $LiCl-KCl$ 共融浴中で白金が不働態化状態に致る過程を電位走査法，定電流法，定電位法及び開放電位の時間変化などから調べた。その結果比較的単純な反応過程を経て不働態化することが明らかとなった。

2. 実験方法

浴の脱水処理は次のように行った。 $LiCl$ と KCl はひょう量後粉砕混合して，テレックス製のルツボに入れ，真空に引きながらゆっくりと $150^{\circ}C$ まで加熱する。次で無水塩化水素の気流中で温度を上げ，融解させる。融解後再び系を真空にし，浴に溶解している塩化水素を十分に除去してから乾燥窒素の雰囲気にして実験を行った。浴にはあらかじめ， Pt^{++} に換算して約1 mol%の白金を陽極溶解させた。電極系は微小電極，照合電極，対極からなる。微小電極は白金線(0.5 mm ϕ)をガラスに封じ，先端を研磨し，線の断面を露出させて作った。照合電極及び対極はそれぞれ白金線，白金板である。測定に際し，微小電極は陰極還元処理を行った。装置の説明図をFig. 1に示す。測定に用いた電気回路はFig. 2のようなもので，ポテンショスタットの応答速度は50 KC/Sである。走査電圧は，単純な高抵抗と大容量コンデンサーからなる積分回路により発生させた。

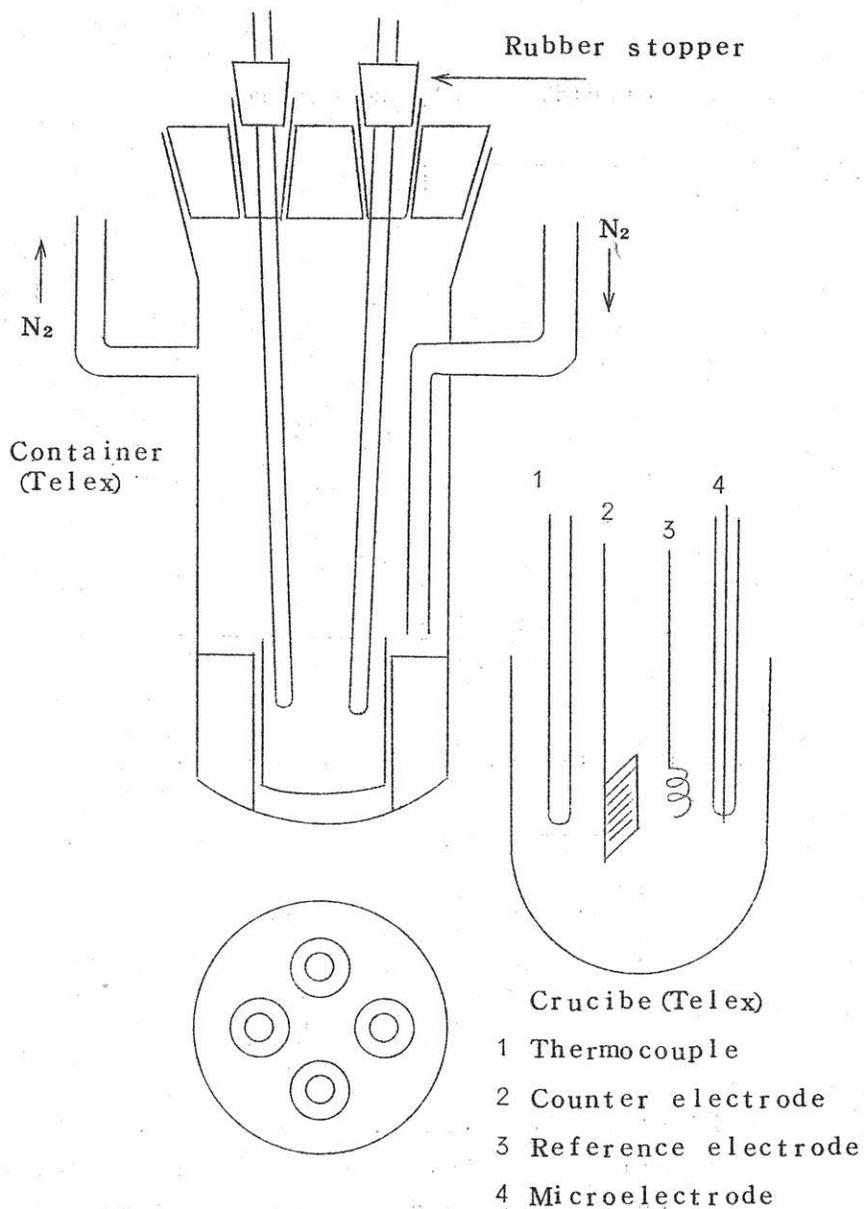
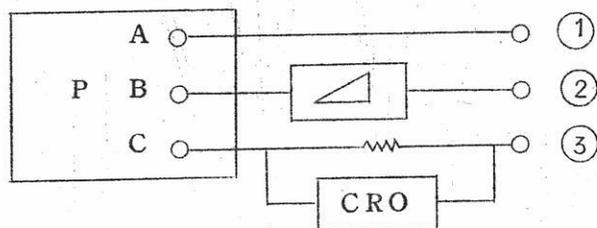
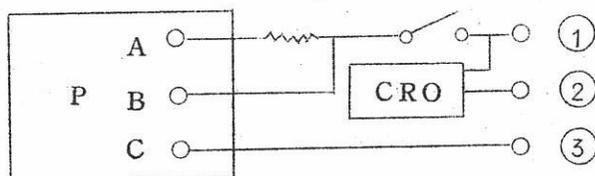


Fig. 1 Apparatus

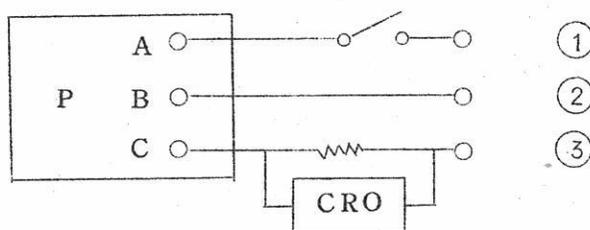
(i) Potential sweep measurement



(ii) Galvanostatic measurement



(iii) Potentiostatic measurement



P: Potentiostat. CRO: Oscilloscope.

① Microelectrode. ② Reference electrode.

③ Counter electrode.  Sweep generator

Fig. 2 Electrical apparatus

3. 実験結果

3.1. 電位走査法

一般にFig. 3のような電位(時間) - 電流曲線が得られる。この曲線は典型的な、不働態化を示す曲線である。不働態化が起る直前の電流 (i_p) と電位 (E_p) は、走査速度の影響を著しく受ける。走査速度を k_1 として、 $\log k_p - \log k_1$ のプロットをすると、Fig. 4のような勾配 $1/2$ の直線になる。この図から

$$i_p = K'_1 \sqrt{k_1} \quad (1)$$

の関係が得られる。次に E_p を $\sqrt{k_1}$ に対してプロットするとFig. 5に示すようによく直線になることが見いだされた。即ち、

$$E_p = E_{o,1} + K''_1 \sqrt{k_1} \quad (2)$$

が得られ、 $k_1 \rightarrow 0$ に外挿すれば走査速度零、即ち $i_p = 0$ に相当する不働態化電位 $E_{o,1}$ が求められる。(2)は書きなおすと、

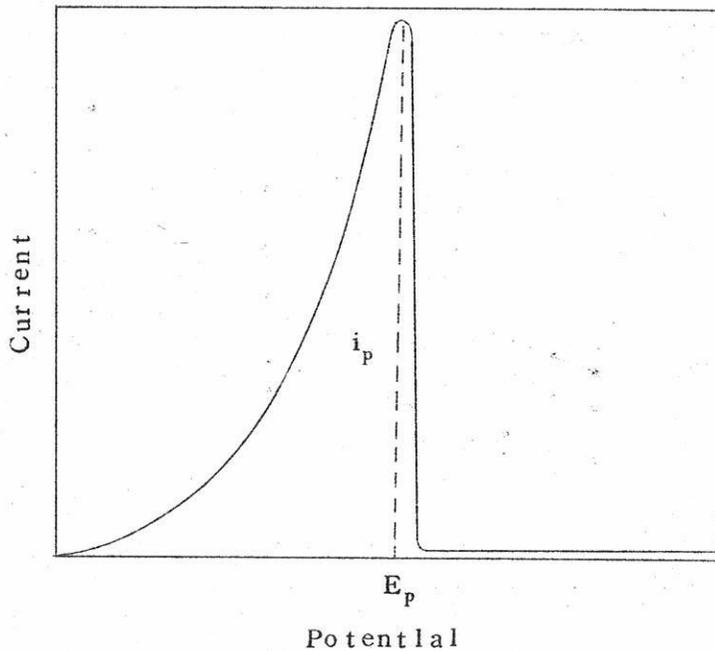


Fig. 3 Typical current-potential Curve when sweep potential is applied

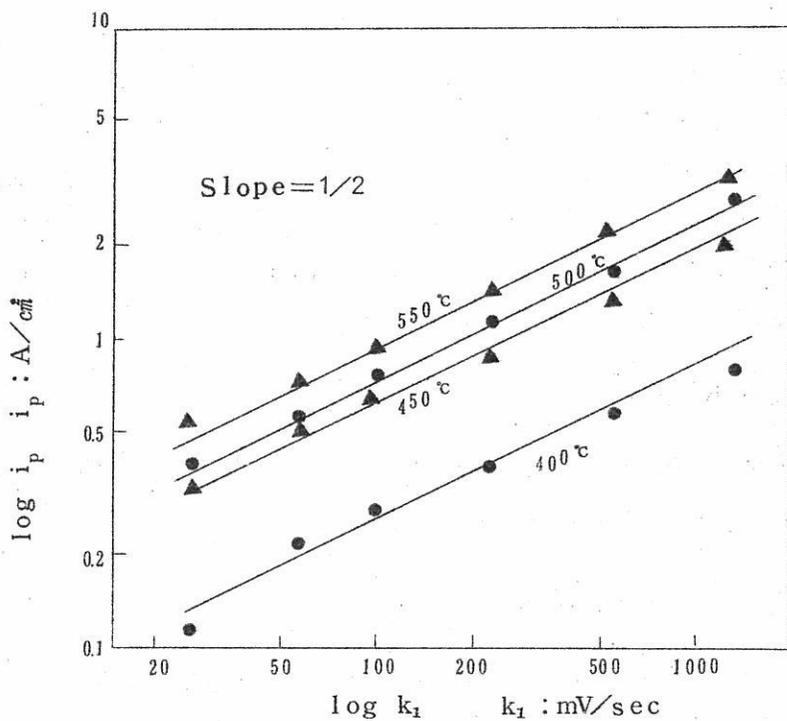


Fig. 4 Plots of $\log i_p$ vs $\log k_1$

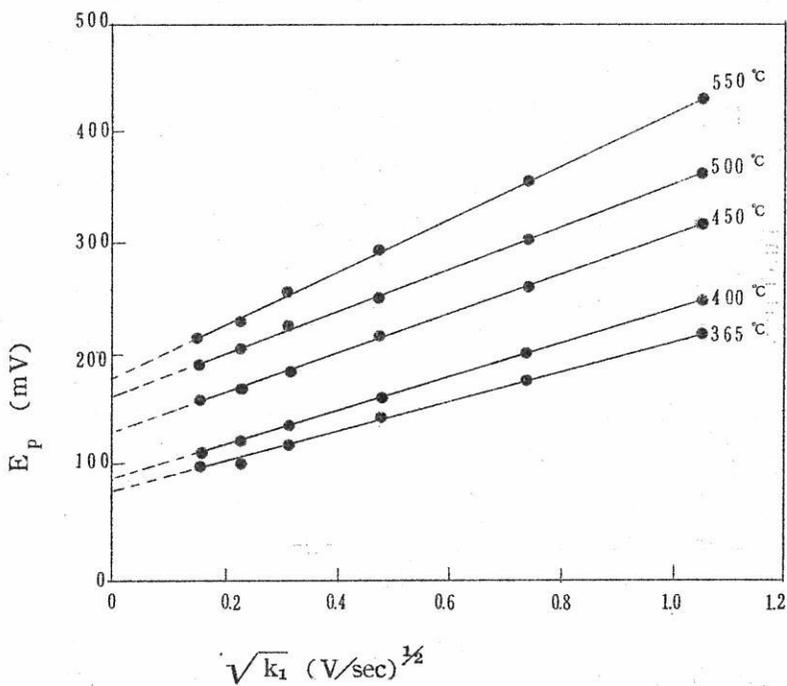


Fig. 5 Plots of E_p vs $\sqrt{k_1}$

$$E_p = E_{o_1} + R_1 i_p \quad (3)$$

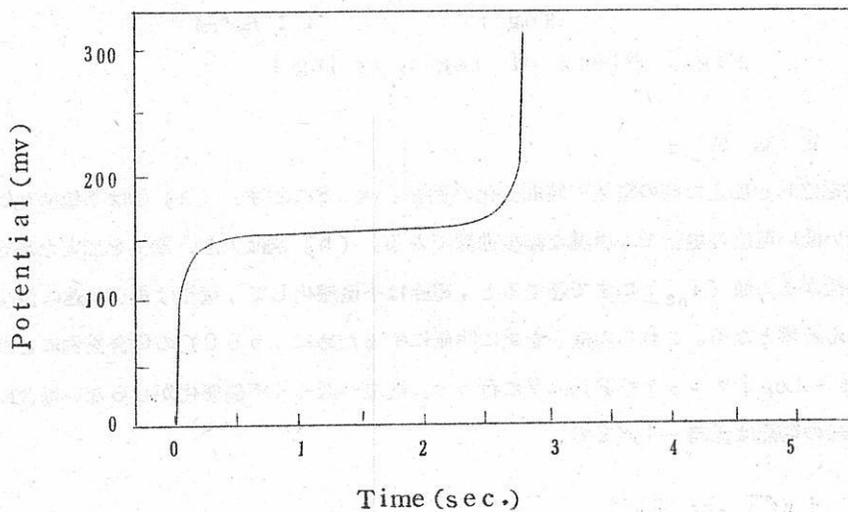
となり， R_1 は微小極と照合電極間の液抵抗に相当すると考えられる。従って E_{o_1} はオーム降下をのぞいた，不働態化が起る時に，微小極に加った電位を意味する。

3.2. 定電流法

一般に Fig. 6 のような時間-電位曲線が得られた。急激な電位上昇が現われる時間を τ_p として， $\log i - \log \tau_p$ のプロットをとると，Fig. 7 のようになる。直線の勾配は，大略-2で，

$$i \sqrt{\tau_p} = K_2 \quad (4)$$

の関係が得られた。非常に小さい電流値での実験では， τ_p が著るしく大きくなったり，全く現われなくなることがある。これは対流によって電極近くでの反応に関与する物質の拡散過程が乱されるためと考えられる。



Current: 0.38 A/cm^2 (45.0°C)

Fig. 6 An example of potential
-time curve at a constant
Current

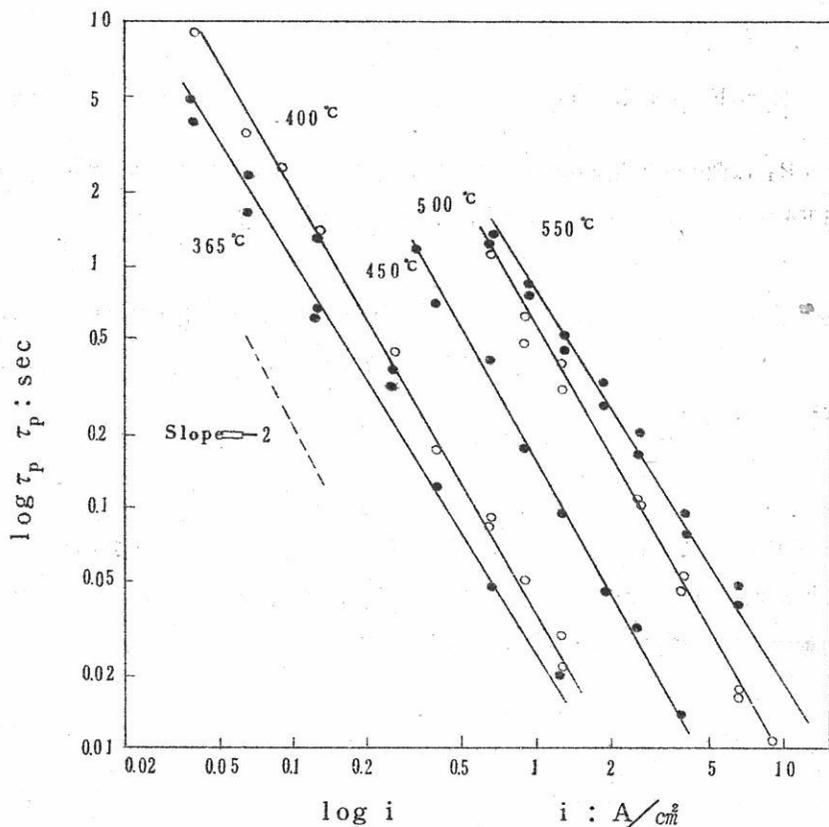


Fig.7 Plots of $\log \tau_p$ vs $\log i$

3.3. 定電位法

一定電位 E を加えた時の電流の時間変化の例を Fig. 8 に示す。(a) 図は不働態化が起らない低い電位の場合で、単調な減少曲線である。(b) 図は大きい電位を加えた場合で、電流がある値 (i_{o3}) にまで達すると、電極は不働態化して、電流は再び急速に減少し、殆んど零となる。これらの様子を更に明確にするために、 500°C の場合を例にとり、 $\log t - \log i$ プロットを Fig. 9 に行った。電位が低く、不働態化が起らない場合には、直線の勾配は大略 $-1/2$ で、

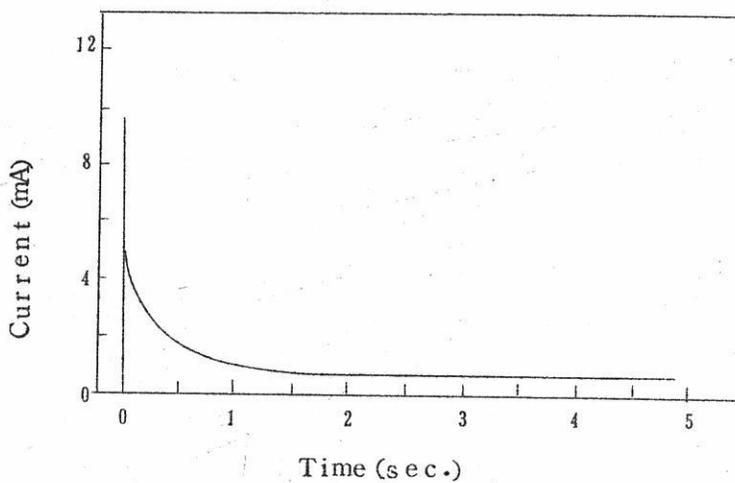
$$i \sqrt{t} = K_3 \quad (5)$$

の関係を満している。又この図から、高い電位が与えられた場合で、不働態化が起る以前

には

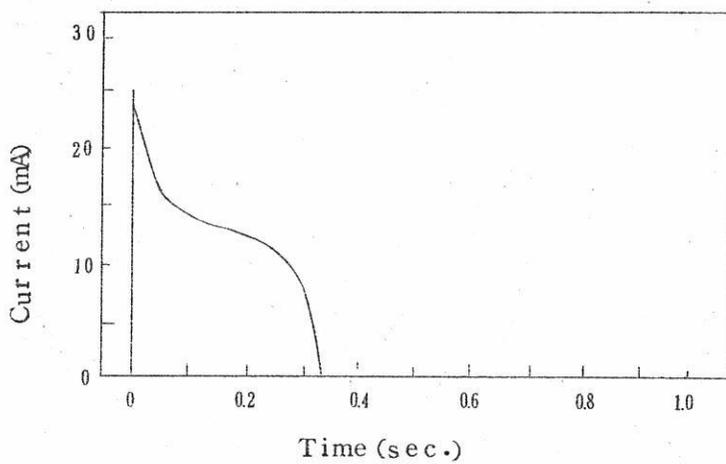
$$i = K_3' t^{-f} \quad (6)$$

が成り立つことがわかる。



Applied Potential 150mV
At 55°C

(a)



Applied potential 275mV
At 55°C

(b)

Fig. 8 Current-Time curves under the potentiostatic conditions.

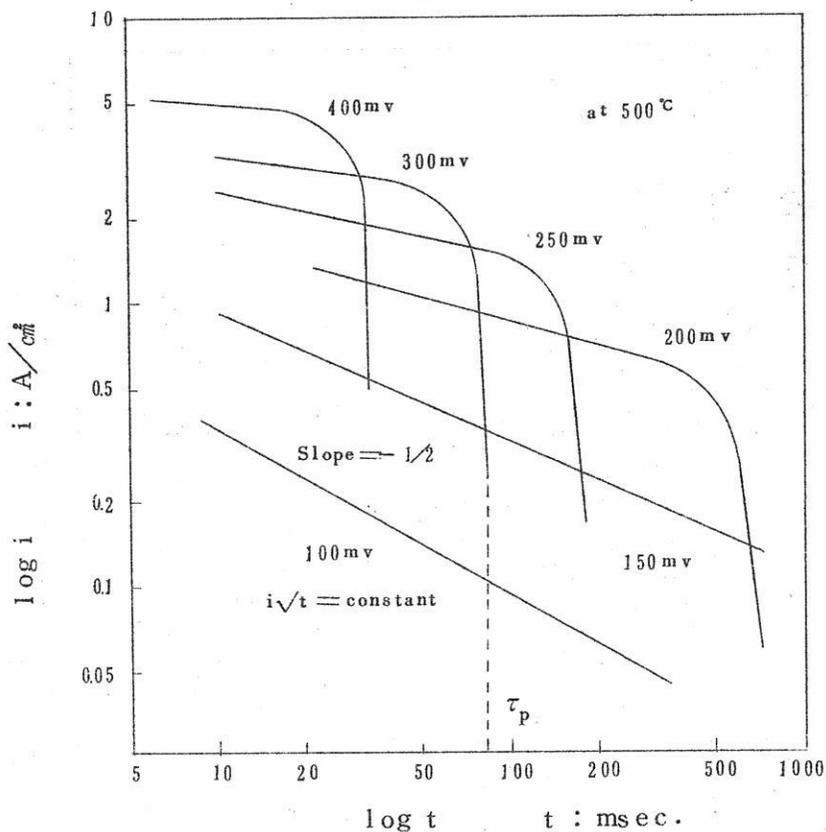


Fig. 9 Plots of $\log i$ vs $\log t$
under Potentiostatic conditions

次に、不働態化が起る電流値 (i_{o3}) と、 E とをプロットしたところ、Fig. 10 に示すような直線が得られた。即ち i_{o3} と E の間には、

$$E = E_{o3} + R_3 i_{o3} \quad (7)$$

の関係がある。 R_3 は照合電極と微小極の間の抵抗を表わすと考えられ、 $i_{o3} \rightarrow 0$ に外挿すれば、不働態化が起る時に、指示極に有効に加わっている電位 E_{o3} が求められる。

3.4. 開放電位の測定

一定電位で陽極電解を行った後の開放電位の時間変化を Fig. 11 に示す。不働態化し

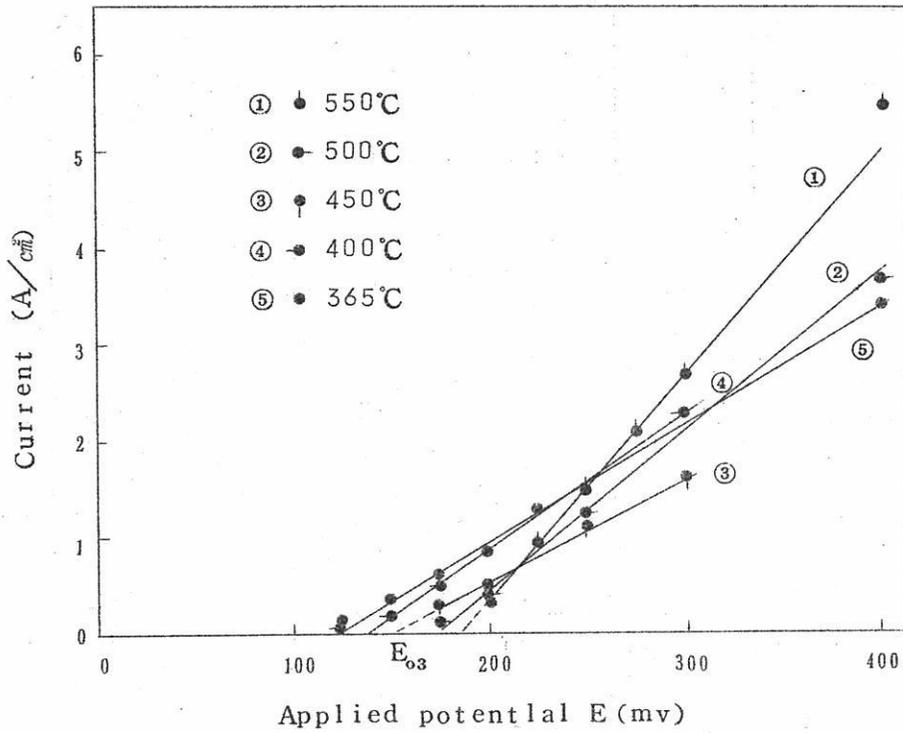


Fig. 10 Current when passivation occurs in potentiostatic experiments

ていない電極については下に凸の崩壊曲線が現われるが、不働態化が起った電極については電位は電流しや断の瞬間に E_{04} まで減少し、停滞電位を示してから再び徐々に減少し、上に凸の崩壊曲線になる。 E_{04} の平均値を Fig. 12 に○印で示した。

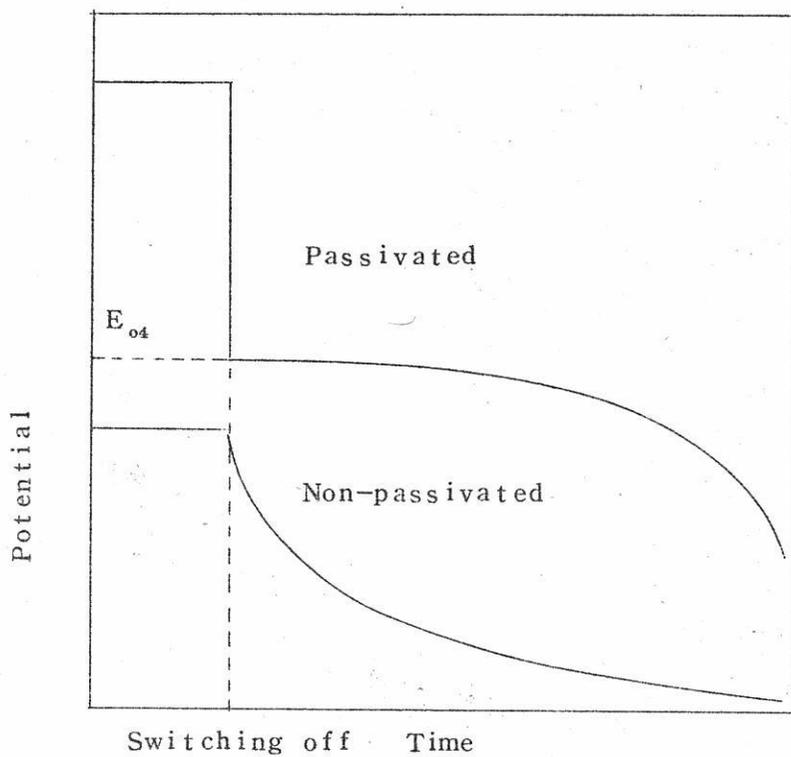


Fig. 11 Typical potential decay curves after the application of constant potentials

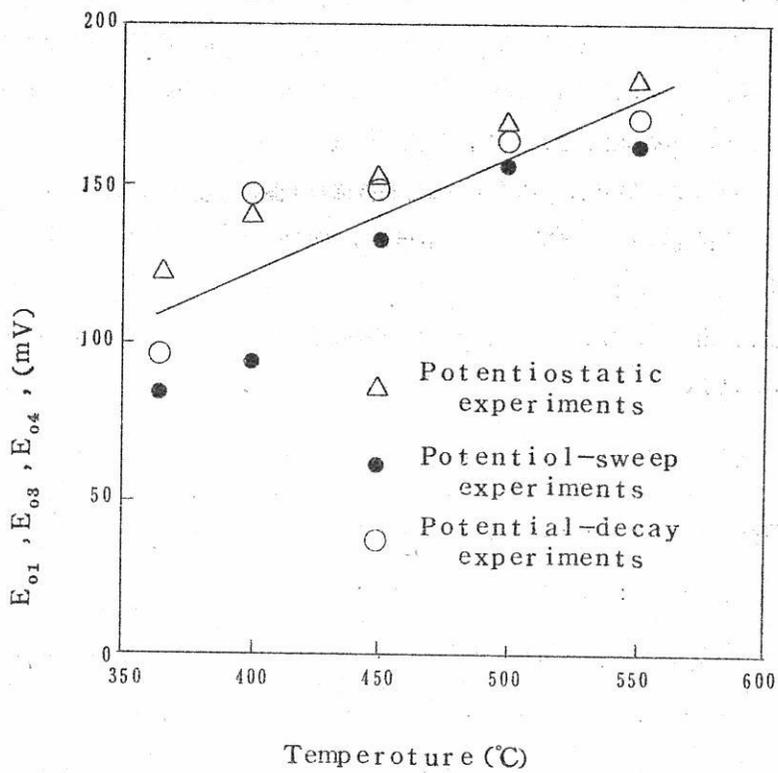


Fig. 12 Passivation potential obtained from various experiments

4. 考 察

Fig. 12 に不働態化が起る時に実効的に電極に加わっている電位 (E_{o_1} , E_{o_2}) 及び不働態化電極が有する電極電位 E_{o_4} をあげた。これらの間には数 10 mV 程度の範囲で一致がみられる。又これらの不働態化電位の値は高橋ら⁸⁾ 及び Haanら⁶⁾ の結果とよく一致する。そこで次の仮定をおいて、実験結果の説明を試みた。

- (I) 電極はある電位 E_o に達すると、高抵抗の不働態化皮膜が生成する。
- (II) 不働態化が起るまでは白金が溶出し、電極反応過程は拡散により支配される。

4.1. 電位走査法

白金が溶出している場合には白金イオンの活量 a についての拡散方程式(8)を相応する条件で解けばよい。

$$\partial a / \partial t = D \partial^2 a / \partial x^2 \quad (8)$$

初期条件は a^o を白金イオンの沖合の活量とすれば、

$$t = 0 ; a = a^o \quad (9)$$

である。境界条件は、走査速度を k として、電極面上で平衡が成り立っていることから、

$$x = 0 ; a = a^o \exp(\lambda t) \quad (10)$$

但し、 $\lambda = nFk/RT$, n : 白金のイオン価数、及び、

$$x = \infty ; a = a^o \quad (11)$$

で与えられる。(8)(9)(10)(11)から、 a の解を求めると、

$$a = \frac{a^o}{2} \exp(\lambda t) \left\{ \exp(-x\sqrt{\lambda/D}) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\lambda t}\right) + \exp(x\sqrt{\lambda/D}) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\lambda t}\right) \right\} + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (12)$$

になる。これから電極面上での白金イオンの流れを求めると、

$$\left(\partial a / \partial x\right)_{x=0} = -\sqrt{\lambda/D} \exp(\lambda t) \operatorname{erf}(\sqrt{\lambda t}) \quad (13)$$

さて仮定 (I) から

$$\lambda t = E_o \quad (14)$$

の時に不働態化が起り、その時の溶解電流が i_p を示すと考えられる。(14)を(13)に代入し、電流を求めると、

$$i_p = n^{3/2} F^{3/2} R^{1/2} A T^{-1/2} D^{1/2} a^0 \exp(nFE_0/RT) \times \operatorname{erf}(nFE_0/RT) \quad (15)$$

となる。ここにAは電極面積である。A, T, a^0 , D, E_0 は一定と考えられるから、

$$i_p = K \cdot \sqrt{k} \quad (16)$$

の関係が得られる。従って(1)の関係が導びけたことになる。

4.2. 定電流法

4.1.と同様な手法で定電流電解の場合をみつかつてみる。この場合には拡散方程式(8)を次の条件で解けばよい。

初期条件

$$t=0 ; a=a^0 \quad (17)$$

境界条件

$$(\partial a / \partial x)_{x=0} = j_0 = -i_0/nFA = \text{constant} \quad (18)$$

$$x = \infty ; a = a^0 \quad (19)$$

解を求めると

$$a = 2j_0 \left\{ \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \exp(-x^2/4Dt) - \frac{x}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} + a^0 \quad (20)$$

従って電極面上のaの値は

$$(a)_{x=0} = 2j_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + a^0 \quad (21)$$

で与えられる。さて電極電位 E_0 に対応する $(a_p)_{x=0}$ の値は

$$(a_p)_{x=0} = a^0 \exp\left(\frac{nFE_0}{RT}\right) \quad (22)$$

である。即ち電極面上の白金イオンの活量が a_p に達した時に不働態化が起る。(22)を(21)と組合せて、 $(a)_{x=0}$ が a_p に達する時間 (τ) を求めると、

$$j_0 \sqrt{\tau} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{D}} a^{\circ} \left\{ \exp \left(\frac{nFE_0}{RT} \right) - 1 \right\} \quad (23)$$

の関係が得られる。従って

$$i_0 \sqrt{\tau} = K' \quad (24)$$

が求められ、(4)の関係を説明することができた。

4.3. 定電位法

(5)の関係はよく知られた拡散支配の場合の電流と時間の関係である。高い電位での電流変化(6)と同様の関係は銀の溶解反応の時にも見られる。¹⁰⁾ 定電位電解であるから E_0 以上の電位を加えればただちに不働態化が起るはずであるが、照合電極と微小電極の間には、補償できない抵抗 R が存在し、微小電極にはオーム降下分だけ低い電位しか加わっていない。従って濃度分極が進み、電流が小さくなり、微小電極の電位が E_0 に達すると不働態化が起るわけである。従って E_{03} が E_0 を意味し、仮定(1)を裏すけたことになる。

4.4. 開放電位

E_{04} が E_{01} 、 E_{03} 、とはほぼ同じ値を示すことは、不働態化電極の電位が E_0 で、従って、不働態化膜の有する白金イオンの活量は $a_p = a^{\circ} \exp \left(\frac{nFE_0}{RT} \right)$ であることになる。不働態化電極の電位の時間変化がFig. 11に示すように停滞を示すことは、ある活量(a_p)をもった固体が電極面を被っていることを裏すけている。

5. 総括

電位走査法、定電流法、定電位法を用いて白金が不働態化して行く過程を調べ、更に開放電位の測定からそれを裏すけた。その結果4.でのべた2つの仮定を用いると殆んどすべての実験結果を説明することができた。従ってこの2つの仮定は妥当と考えられる。

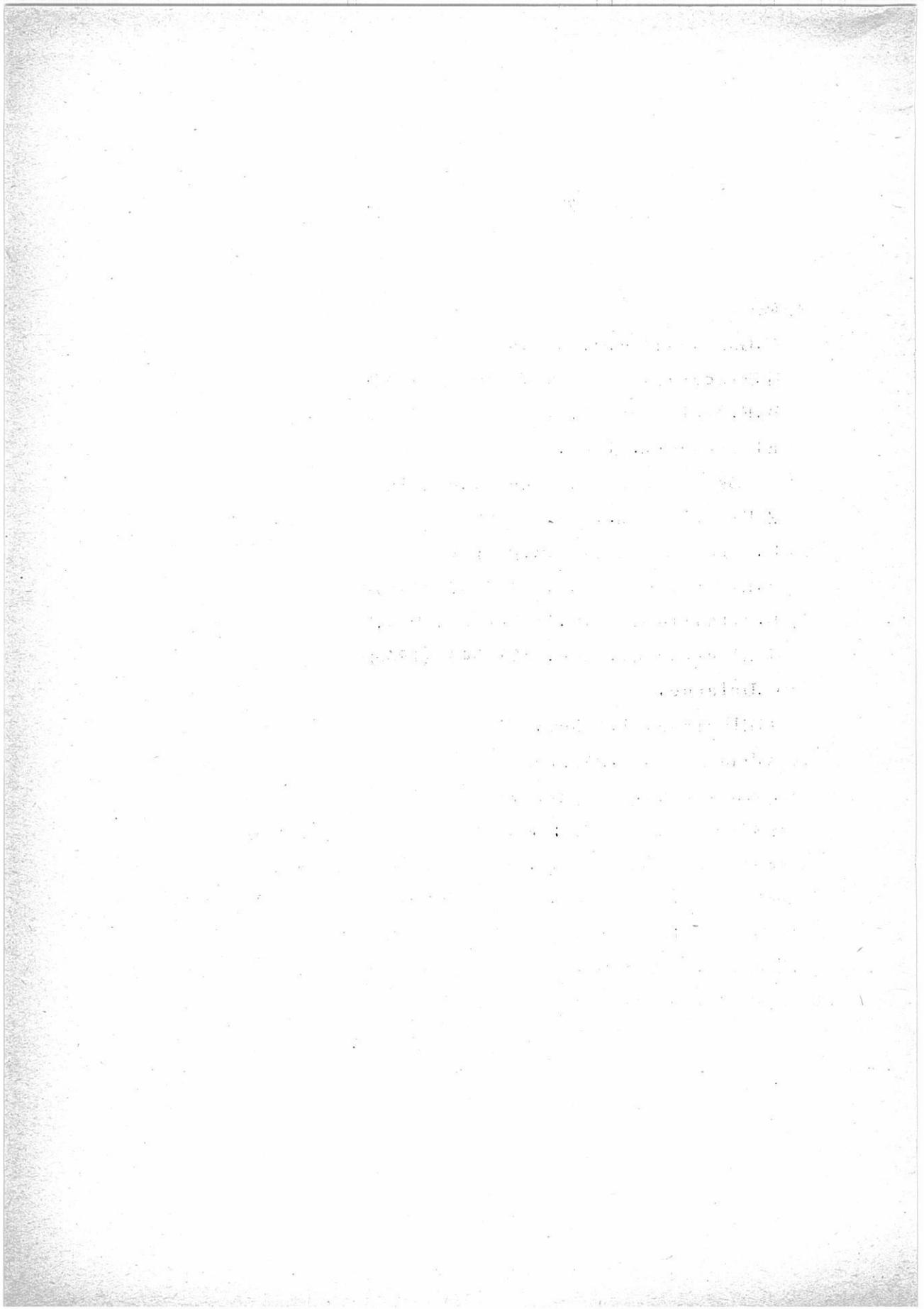
他の型の電気信号を与えられても、応答の形は上の2つの仮定から導びかれるであろう。しかし本実験では O^{--} を主とする不純物の影響、及び P_t 極の腐食などによる P_t^{++} の濃度変化などは考慮されていない。従ってある条件下の実験結果を定性的に説明することは明確に行えるが、理論から定量的に導かれる値と実験値とは必ずしもよい一致がみられない。又不働態化皮膜の化学組成に関する知見も得られていない。今後更に精密な、かつ広範な実験が期待される。

なお本実験に関しては、東京大学工学部、笛木和雄助教授から有益な御注意をいただいた。ここに心からの謝意を表わす。

(昭和42年1月26日受理)

文 献

- 1) 例えば
N.Gupta and B.R. Sundheim
J.Electrochem. Soc. 112 836 (1965)
W.E. Trica et al,
Electrochim. Acta. 9 1055 (1964)
- 2) S. Okada, M. Kawane und T.Hashjno,
Z.Electrochem., 62 437 (1958)
- 3) H.A.Laitinen and J.W.Pankey,
J.Electrochem. Soc. 81 1053 (1959)
- 4) H.A.Laitinen, R.P.Tisher and D.K.Roe,
J.Electrochem. Soc. 107 546 (1960)
- 5) G.Delarue,
J.Electroanal. Chem., 1 13 (1959/60)
- 6) A.Haan et H.V.Poorten,
Compt. rend. 261 (25) 5462 (1965)
- 7) 高橋正雄, 天田祐治; 電気化学 32 140 (1964)
- 8) 高橋正雄, 勝山吉久; 溶融塩 7 682 (1964)
高橋正雄, 勝山吉久, 神崎 愷; 溶融塩 8 571 (1965)
高橋正雄; 電気化学 34 609 (1966)
- 9) 向坊隆, 朝倉祝治; 溶融塩 8 606 (1965)
- 10) 向坊隆, 朝倉祝治; 電気化学 34 694 (1966)



文 献 紹 介

- LiCl—LiF系融液の二、三の物理化学的性質……………147

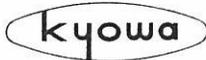
(訳者) (関西大学工学部) 山 手 有

- 希土類およびアルカリ金属塩化物を含む融液中における
錯塩形成に関する二、三の規則性…………… 157

(訳者) (関西大学工学部) 山 手 有

高純度酸化マグネシウム

- 1. 医 薬 用
 - 2. 工 業 用
- }
- ゴ ム 用
窯 業 用
絶 縁 用
そ の 他



協和化学工業株式会社

本 社 東京都中央区日本橋兜町2丁目55 電話 (667)8037代
 大阪営業所 大阪市北区樋ノ上町3-8 藤ビル 電話 (363)4187代
 工 場 高 松 屋 島 坂 出

ベルトーク
ゲルマニウム
シリコン
セレン

各種電解用

直流電源!!

整流器

配電盤/各種自動制御機器



良心的な技術を誇る
 豊富な経験

株式
会社

中央製作所

型録贈呈
誌名記入

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

文 献 紹 介

I

LiCl-LiF系融液の二、三の物理化学的性質

E. R. Danieliyan, A. I. Beliyaev

ロモノソフ記念モスクワ高等化学技術研究所

溶融塩の物理化学 — 溶融塩の物理化学に関する第二回全ソ連邦協議会報告 —
ウクライナ共和国科学アカデミー・一般および無機化学研究所編集, p. 88~94
1965年

訳者 山手 有 (関西大工)

LiCl-LiF系融液には有用な性質が数多く含まれているというわけで、希有金属やそれらの合金を製造するにあたり、融剤や電解浴として、この系の融液はますます広い範囲にわたって利用されている。このような事情と関連させて、LiCl-LiF系融液の密度、導電率および分解電圧を求め、さらにこの系の融液と空気との反応を調べるという研究を行なった。融液密度の測定は静水学的秤量法(浮力測定法)を用いて行なわれた。

この場合使用した沈みは直径約1.5cmの白金球である。

試料混合物は化学的に純粋な塩類から調製した。塩化リチウムの場合には、これを乾燥器中において、150°Cで数時間加熱するという方法で脱水させた。念入りに微粉にした各成分から一定量をとって混合し、コランダム質のろつぼ中に収め、電気炉内で溶融した。各実験において用いた融液の量は44gであつた。温度の測定にはpp型ポテンシヨメーターに接続させた白金-白金ロジウム熱電対を用いたが、この場合、温度の読みを±1°Cの精度で行なうことができた。密度の測定は昇温時および降温時の双方の場合について行なった。図1に密度測定の結果を示した。

純塩化リチウムと純弗化リチウムについての測定結果は他の研究者が求めた結果と似かよっている。^[1,2] 図に示した温度範囲では、密度と温度との関係は直線的であることが見出されるのであつて、 $d = a - bt$ なる式であらわすことができる。この場合共融混合物に近い組成について認められる特長は係数bが大きいことである。(表1)

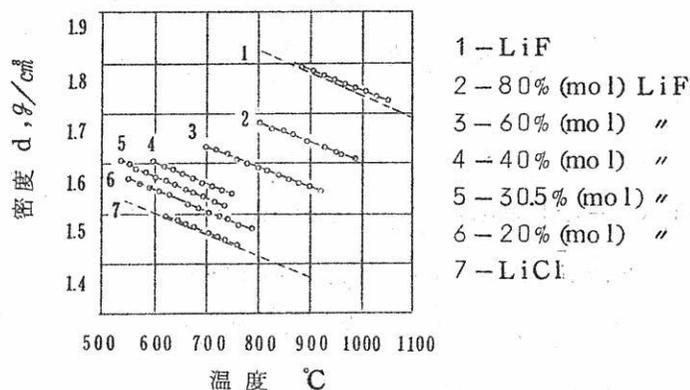


図1 LiCl-LiF系融液の密度と温度との関係
○印はJaegerの測定値を示す。

表1 密度値, g/cm^3

LiF含有量 (モル%)	a	b. 10^2	温度間隔 °C
0	1,750	0.41	620 - 760
20	1,794	0.42	550 - 780
30.5	1,829	0.42	530 - 740
40	1,853	0.40	600 - 750
60	1,913	0.40	700 - 920
80	2,000	0.40	800 - 990
100	2,142	0.40	880 - 1050

得られた実験結果にもとづいて、被験融液混合物の分子容を計算した。各温度において求められた密度や分子容と組成との関係は図2および図3に示す。一定温度における分子容と組成との間に直線関係があることから、LiCl-LiF系融液の分子容は加成性を有するものであることが示される。

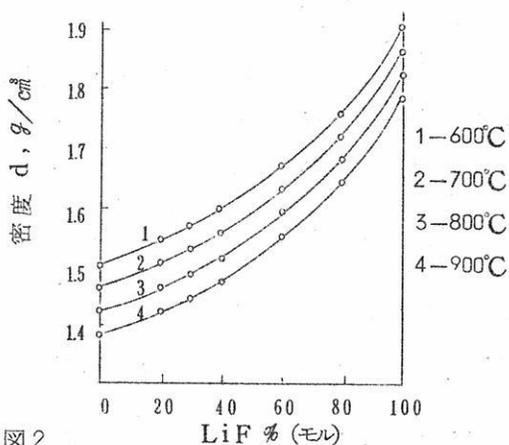


図2 LiCl-LiF系融液の密度と組成の関係

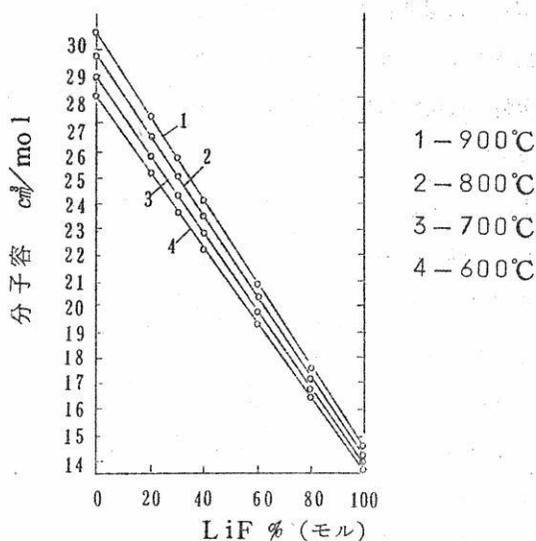


図3 LiCl-LiF系融液の分子容と組成の関係

導電率

導電率の測定用として、4点式ホイーストン電橋からなる測定装置を組立てた。この電橋にはMSR-58型二重巻線抵抗箱が3個用いられている。(図4)零点用装置として30-7型電子管式オツシログラフを用いたのであるが、その垂直面には電橋の対角線についての電圧をかけ、水平面には変圧器からの電圧、すなわち電源電圧の一部をかけるのである。オツシログ

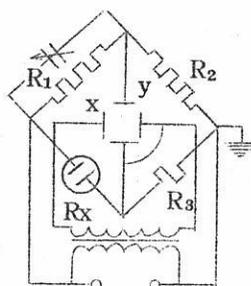


図4 測定装置の配線図

ラフのこのような接続の仕方によつて、抵抗器が作用している場合、逆に作用している場合のそれぞれに応じて、独立に電橋についての釣合状態到達の様態をスクリーン上に見ることができる。音域周波数の電源として3G-12M型発電機を用いた。セルの容量を補償するために、50マイクロファラッド以下の容量をもつ蓄電池と1ないし50マイクロファラッドの間で容量をなめらかに変化させることのできる可変容量箱を用いた。接続はすべてシールド線を用いて行ない、シールド線を接地した。測定用容器として石英製および白金製のセルを用いた。図5は石英製のセルを示す。このセルは二つの細管から成り立

つており、熱電対用の保護管に固定されていて、その末端は直径3mm、長さ35mmの毛細管となっている。白金製小板状電極は直径1mmの白金導線に溶接されている。

容器常数を求めるにあたり、室温では0.1規定のKCl溶液を、高温の場合には塩化カリ融液を用いた。導電率の測定はアルゴン気流中において、コランダムるつぼ中で行なつたが、このるつぼは、試料の上にかぶせるための蓋付き石英製容器内に収められた。

これらの電解質試料については各組成ごとに新しいセルを用いた。融液の体積は測定実験全体にわたつてほぼ一様としたが、その値はほぼ

44 mlである。所定の各温度において、2ないし20キロサイクルの様々な周波数のもとで測定を行なつた。抵抗値と $\sqrt{\frac{1}{f}}$ （ただしf—周波数サイクル）との関係が事実上直線的であることから、この関係を無限大周波数にまで外押することによつて、分極の影響を最小限に低下させた。表2に、温度628°CにおけるLiClの導電率測定結果を示した。無限大周波数における試料電解質のもつ抵抗は図から求めることができるが、その

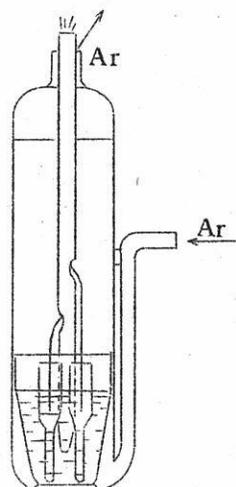


図5 導電率測定用装置

表2 LiClの導電率測定のための諸元
($R_1 = 100 \text{ OM}$, $R_2 = 100 \text{ OM}$)

周波数 キロサイクル	Re OM	容量 マイクロアラッド
20	13.87	0.00343
15	13.90	0.00433
10	13.96	0.00660
5	14.10	0.01370
3	14.16	0.03100
2	14.30	0.06800

値は13.68 オームである。

また導線の抵抗R導線は0.18オームである。したがつてLiClの比抵抗は次のようになる。

$$X = \frac{K}{R_e \cdot R_{\text{導線}}} = \frac{77.7}{13.68 - 0.18} = 5.76 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

図6に LiCl-LiF 系融液の導電率の測定結果を示す。純塩化リチウムの場合にはセルにごりを生ずるのが認められるだけであつたが、しかし LiF を含む融液では石英セルは相当程度に腐食を受け、実験を行なつた后では、セル表面は白色硬質の外皮で覆われ

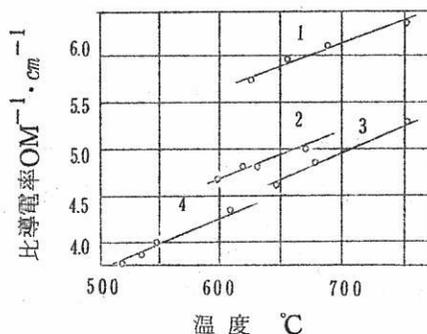


図6 LiCl-LiF系融液の比導電率と温度との関係

- 1 - LiCl
- 2 - 80 モル% LiCl + 20 モル% LiF
- 3 - 60 モル% LiCl + 40 モル% LiF
- 4 - 69.5モル% LiCl + 30.5モル% LiF

た。石英と弗化リチウムのこのような反応の結果、LiFを20ないし40モル%含有する融液の導電率は(還元を十分良く行なつたにもかかわらず)おそらく大幅に低下したようであり、弗化リチウムの高濃度領域については測定を行なわなかつた。それにもかかわらず得られた結果にもとずいて、次のような結論を導き出すことができる。すなわち、LiCl-LiF系融液の導電率は共融混合物に近い組成のところで極小値を有するのである。

700°Cにおける導電率の等温線を図7に示す。LiFを含有する融液は石英製セルを破かいしたのであるから、LiCl-LiF系融液の導電率はやはり白金製のセルを用いて測定された。セルの構成および測定用電気回路の様子は文献〔3〕に記載されている。

しかし容器常数がほゞ0.2cm⁻¹という白金製セルを用いた場合に融液の抵抗はとくにLiClやLiFのような導電性の良い塩の場合に電流の周波数に依存する度合いが強かつ

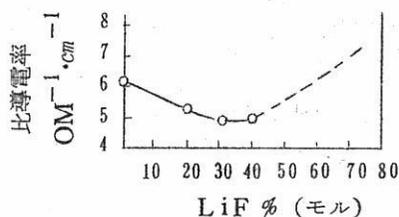


図7 700°CにおけるLiCl-LiF系融液の比導電率の等温線

た。すなわち常数 $K=180\text{ cm}^{-1}$ を有するセルを用いて 2-20 キロサイクルの範囲で LiCl の導電率を測定した場合には事実上融液の抵抗は周波数によつて左右されない。 $K=78\text{ cm}^{-1}$ の場合には3%だけ減少し $K=0.21\text{ cm}^{-1}$ では何分の一にも減少する。それ故、測定は9キロサイクルという一つの決つた周波数で行なわれた。その他、弗化物に対しては、セル内に収めた融液の深さを小さくすることが必要であつたが、これにより混合物の導電率測定に際して実験結果は多少みだされた。しかし共融混合物付近にみられる極小値は十分確認された。LiF に対する測定結果は以下に示すとおりである。

t, °C	890, 900, 940, 980
x, Ω ⁻¹ cm ⁻¹	8.75, 9.70, 10.50, 11.65

著者らの求めた純 LiCl の比導電率の値は文献に示された測定結果と良く対応しているが、LiF に対しては Rishikevich^[5] の結果とは非常にかげはなれており、Jim & Feinbib^[6] の結果と幾分近似している。

分解電圧

リチウム、ナトリウムおよびカリウムの塩化物とリチウムの弗化物の分解電圧について文献記載の測定結果は同一ではない^[7]。著者らは熱力学的データに基いて上述の各塩類の分解電圧を算出した。表3にそれらの結果を示す。その他 LiCl や LiCl-LiF 共融混合物の分解電圧をも実験的に測定した。すなわち I-V 曲線法によつて大よその見当をつけ、補償法による化学電池 $\text{Li}/\text{LiCl}/\text{Cl}_2$ の起電力測定によつて精密な測定を行なつた。セルの構成様式は図8に示す。

表3 分解電圧, V

塩	温度, °K							
	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
NaCl	3,490	3,428	3,366	3,304	3,242	3,180	3,118	3,056
LiCl	3,593	3,538	3,481	3,423	3,367	3,312	3,255	3,198
KCl	3,734	3,664	3,595	3,525	3,456	3,387	3,318	3,387
LiF	5,523	5,454	5,386	5,317	5,248	5,180	5,111	5,041

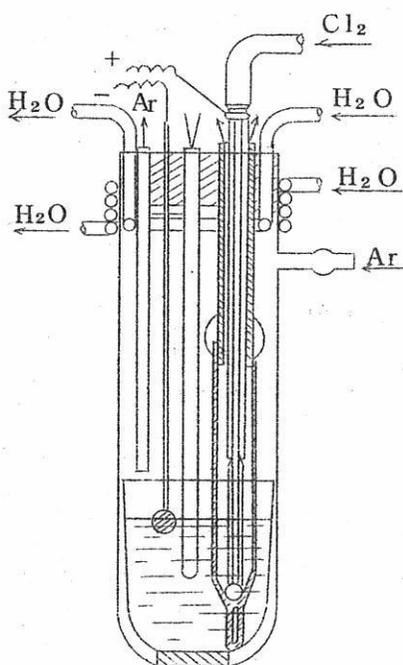


図8 化学電池の起電力測定用セル

リチウムは前もつて電解を行なうことによつて得たのであるが、これにより同時に融液中から不純物が除かれ、かつたゞちに安定した起電力の値を得ることができる。測定にあつては±0.1ミリボルト以下の精度で起電力を測定することのできるような、R-307型高低抗ポテンシオメータおよび、M-198/3型鏡面ガルバノメータを用いた。電池内における電流測定範囲が広くなれば精密度第2級の2ケの標準電池を逐次接続させた。

個々の実験ではモリブデン電極と炭素電極間の起電力を求めた。計算結果および実験結果は図9に示す。

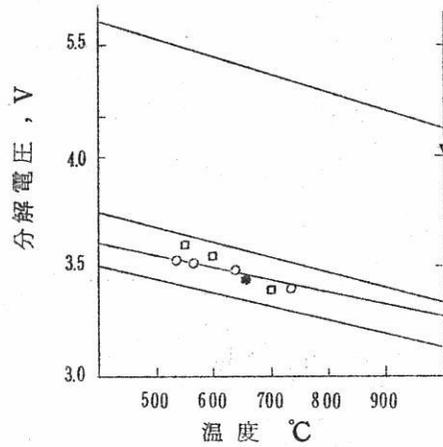


図9 リチウム、ナトリウムおよびカリウムの塩化物の分解電圧と温度の関係：

—— 計算値；□ — I-V曲線法によつて求めた値；○ — 化学電池の起電力測定法によつて求めた値；○ — 純 LiCl の分解電圧

空気との反応。空気中で熔融した場合にリチウムの塩化物および弗化物はアルカリ性を帯びるのであつて、このことは多くの研究者により指摘されている。また、アルカリ金属の塩化物は空気中の酸素の影響を受けて分解しないことも知られている。したがつて融液上における酸素の分圧の変化は融液中のイオンの活量に反映しないのであつて、すなわちアルカリが融液中に形成されるのは結晶水との反応の結果であり、また空気中の水分と反応するためである。

熱力学的データに基づいて、起り得ると思われる LiCl および LiF の水和反応の等圧等温ポテンシアル変化を算出した。それらの結果を表4に示した。平衡状態をとる場合、より妥当な反応は3と4とであり、反応3は反応4よりも進行しやすいのであつて、すなわちリチウムの酸化物を形成するがリチウムの水酸化物を生ずることはなく、温度が高い程、反応速度ははやくなる。リチウムの塩化物および弗化物の融液やそれらの共融混合物融液中におけるアルカリ度 (alkalinity) の増し方と温度および空気との接触

表4 反応の等圧等温ポテンシャル変化

反 応	各温度(°K)における ΔZ , Kcal/mol		
	900	1000	1200
1. $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{HCl}$	30,647	29,643	29,898
2. $\text{LiF} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{HF}$	35,566	32,667	28,587
3. $\text{LiCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O} + \text{HCl}$	21,610	22,075	21,722
4. $\text{LiF} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O} + \text{HF}$	26,529	25,100	23,410

時間との関係を実験的に調べた。この為上述の各塩類を約 100 g の量で、コランダム質るつぼ中で熔融させ、融点より 200~300°C 高い温度で数時間加熱した。一定の時間間隔をおいて融液から試料を採取し、これを水に溶かし 0.01 規定の塩類溶液で滴定した。実験結果は図 10~11 に示す。

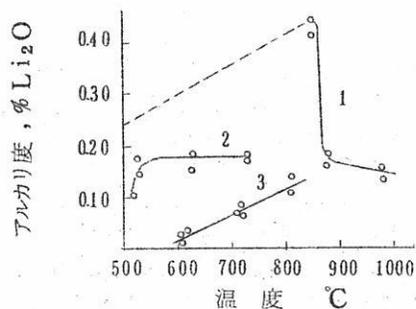


図 10 アルカリ度と温度の関係

1 - LiF ; 2 - LiCl + LiF ; 3 - LiCl

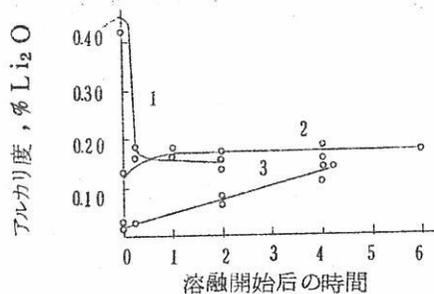


図 11 アルカリ度の変化と時間との関係

1 - LiF ; 2 - LiCl + LiF ; 3 - LiCl

得られた結果から次のことが示される。すなわち、塩化リチウムの場合には、アルカリ度は温度や融液と空気との接触時間に比例して直線的に増大する。LiCl - LiF 系共融混合物の場合には上述のような関係の性格は同様であるが、非常に弱くあらわれる。しかし弗化リチウムの場合には、アルカリ度の強さは幾分減少しさえする。

アルカリ度の強さが減少するという事実はおそらくこのような比較的高温度においては水蒸気的作用を受けてアルカリが揮発することによるものであるとして説明することができるようである。

文献に記載された現象（弗化リチウムを加熱すれば固体塩もその蒸気もアルカリ性の反応を帯びる。）は著者らの実験結果に基いて次のようにして説明することができる。すなわち、溶解する以前では加水分解の結果、アルカリ度が強くなり、溶解后ではアルカリの揮発過程がきめ手となるのである。

引用文献

1. Шевцова З. Н., Морозов И. С., Приходкина А. Н. Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1958, 7, 117.
2. Todashi, Kuroda, S. A., 1956, 50, 10356 *; S. A., 1958, 52, 8796 *.
3. Сун Инь-Чжу, Морозов И. С., ЖНХ, 1958, 3, 1916.
4. Kojama T., Electrochem. Soc. of Japan, 1952, 20, 173.
5. Kojama T., Kikushi K., J. Electrochem. Soc. of Japan, 1953, 21, 177.
6. Nishihara K., Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univer., 1952, 29, 81.
7. Шевцова З. Н., Ефремова О. А., Морозов И. С., Изв. вузов, Цветная металлургия, 1960, 3, 109.
8. Новиков Г. И., Баев А. К., Вестник ЛГУ, 1961, 22, 4, 116.
9. Новиков Г. И., Баев А. К., ЖНХ, 1961, 6, 2610.
10. Gut R., Gruen D. M., J. Inorg. and Nuclear Chem., 1961-62, 21, 259.
11. Nishihara K., J. Electrochem. Soc. of Japan, 1949, 17, 168.
12. Nishihara K., J. Electrochem. Soc. of Japan, 1950, 18, 179.
13. Шевцова З. Н., Котнер Л. А., Коршунов Б. Г., Изв. вузов, Цветная металлургия, 1961, 1, 121.
14. Шевцова З. Н., Корзина Е. Н., Коршунов Б. Г., ЖНХ, 1962, 2596.

II

希土類およびアルカリ金属塩化物を含む融液中における錯塩形成に関する二、三の規則性。

D. V. Drobat, B. G. Korshunov, Z. M. Shishetsova

ロモノソフ記念モスクワ高級化学技術研究所

溶融塩の物理化学 — 溶融塩の物理化学に関する第二回全ソ連邦協議会報告 —
ウクライナ共和国科学アカデミー・一般および無機化学研究所編集, p. 48~54
1965年

訳者 山手 有 (関西大工)

希土類元素の塩化物とアルカリ金属の塩化物とが、融液から同時に晶出する場合に示す相互作用に関する研究は、塩素法によつて希土類元素を含む原料を処理する場合やまた塩化物浴から電解によつて希土類元素を製造する際にも興味のある問題である。

希土類元素の塩化物—アルカリ金属の塩化物系はソビエトおよび諸外国の研究者によつて調べられている^[1-10]。しかしこれらの研究結果はいずれも主としてセリウム亜族の最初の4種 (La, Ce, Pr, Nd) の元素に関係するものばかりであり、しかもこれらの研究結果の内容は互いに矛盾する性格を帯びている。

本研究においては希土類元素の塩化物とアルカリ金属の塩化物を含む二成分系の溶融図を構成するにあたり、ランタンからルテシウムにいたるイオン半径の減少およびアルカリ金属系列におけるイオン半径の変化との関連性に基づく規則性を明らかにするという試みがなされた次第である。

SmCl₃ - NaCl 系

この系では非相合的に溶融する化合物 Na₂ SmCl₅ (図1) が形成される。高融点 (peritectic point) は SmCl₃ 40% の組成に対応し、その温度は 570° である。化合物 K₃ SmCl₆ は 745°C で相合的に溶融し、360°C で同質異像型の転移を示す。

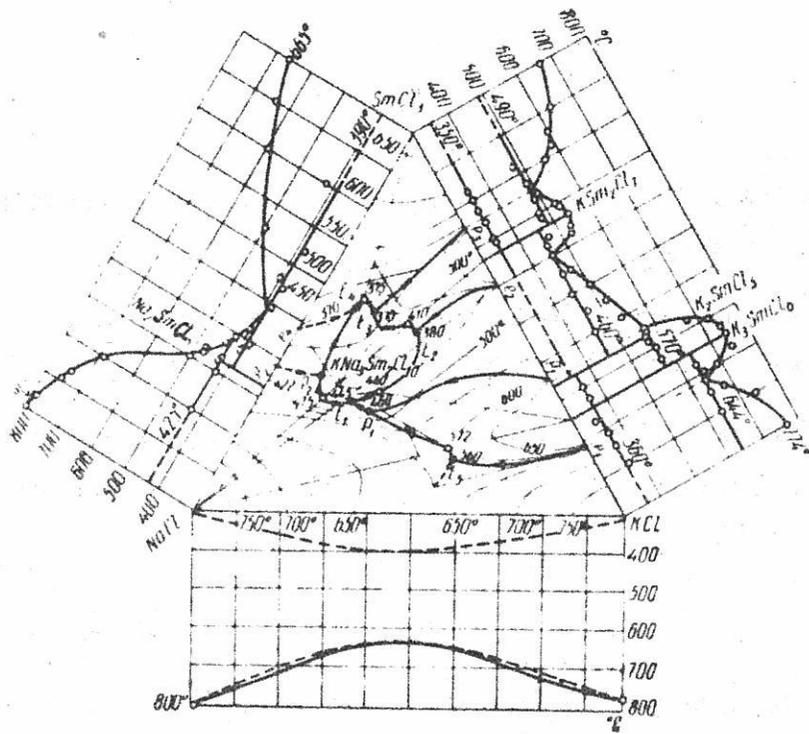


図1 $\text{SmCl}_3 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ 系の溶融状態図

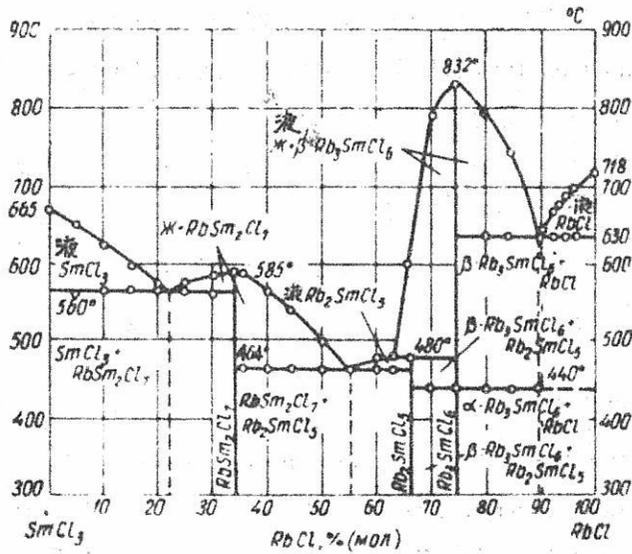


図2 $\text{SmCl}_3 - \text{RbCl}$ 系の溶融状態図

SmCl₃ - RbCl 系は SmCl₃ - KCl 系と同型であり同種の組成の3ヶの化合物を有することがその特色である。(図2)

化合物 RbSm₂Cl₇ は 585°C で相合的に熔融する。

Rb₂SmCl₅ なる組成の化合物は 480°C で非相合的に熔融し, 高融点は SmCl₃ 37% に対応する。化合物 Rb₃SmCl₆ は 832°C で相合的に熔融し, 440°C で同質異像型の転移を示す。

SmCl₃ - CsCl 系の特色は CsSm₂Cl₇ および Cs₃SmCl₆ なる組成を有するところの, 相合的に熔融する化合物を有することである。(図3)

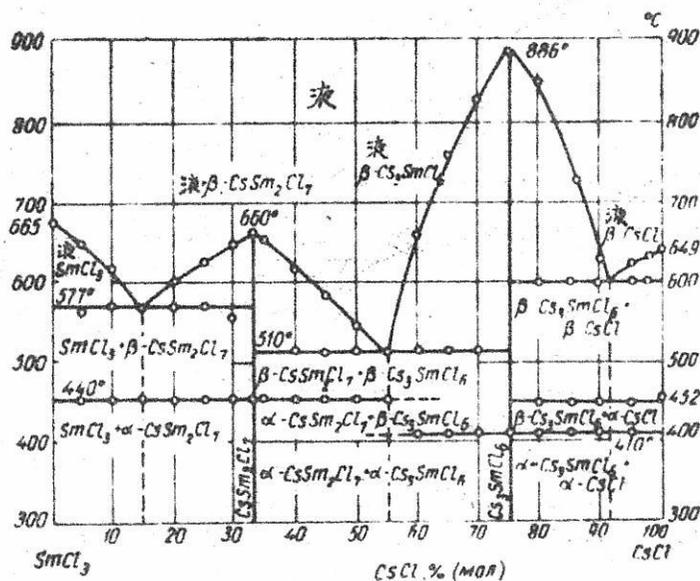


図3 SmCl₃ - CsCl 系の熔融状態図

化合物 CsSm₂Cl₇ は 660°C で熔融し 440°C で同質異像型の転移を示す。状態図中における極大の形状から, この化合物の安定性は大きいことが証明される。化合物 Cs₃SmCl₆ は 886°C で熔融し 410°C で同質異像型の転移を示す。

YCl₃ - NaCl 系は Na₃YCl₆ なる組成の非相合的に熔融する化合物を有する。(図4)。

高融点は YCl_3 30% に相当し、その温度は $550^\circ C$ である。

$Na_3 RCl_6$ なる組成の化合物はおそらくサマリウムの場合よりも大きい原子番号を有するすべての希土類元素にとつての特色であろうと思われる。

$YCl-KCl$ 系。この系では2ケの化合物、 $KY_3 Cl_{10}$ および $K_3 YCl_6$ の形成が確かめられている。(図4)

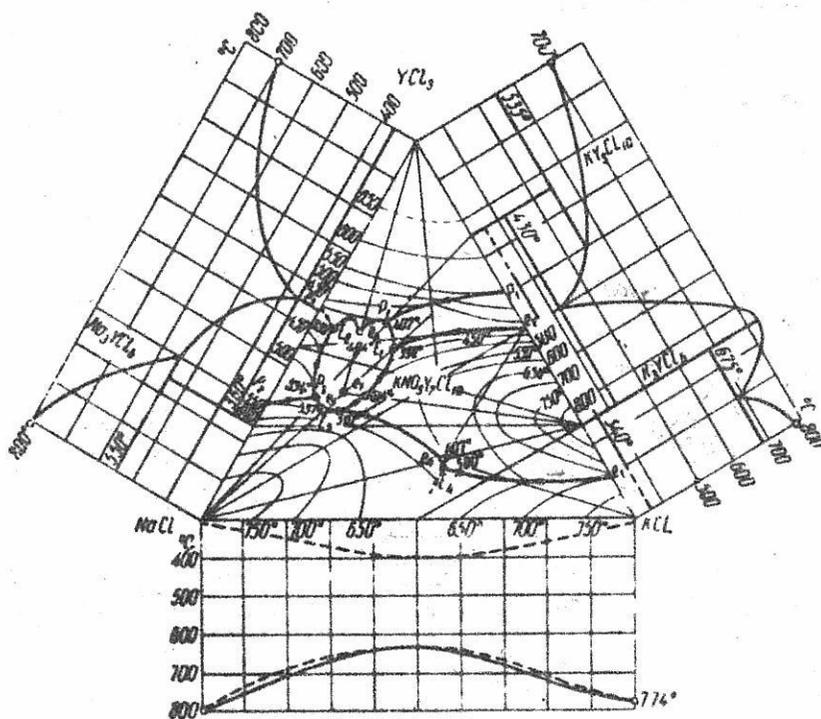


図4 $YCl_3 - NaCl - KCl$ 系の溶融状態図

化合物 $KY_3 Cl_{10}$ は非相合的に溶融する。高融点は、 YCl_3 60% に対応し、その温度は $535^\circ C$ である。化合物 $K_3 YCl_6$ は相合的に $830^\circ C$ で溶融し、 $340^\circ C$ で同質異像型の転移を示す。

$GdCl_3 - NaCl$ 系。この系では非相合的に溶融する化合物 $Na_3 GdCl_6$ が形成される。高融点は $GdCl_3$ 30% に対応しその温度は $486^\circ C$ である。(図5)

$GdCl_3 - KCl$ 系。この系では2ケの相合溶融化合物と1ケの非相合溶融化合物が形成

される。(図6)

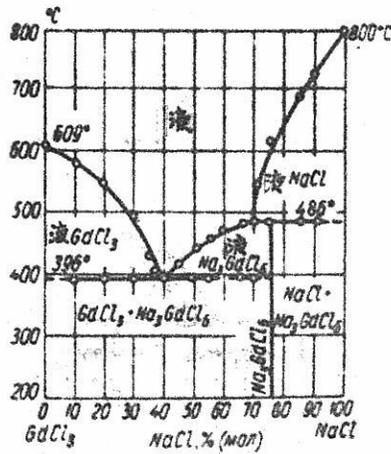


図5 GdCl₃ - NaCl 系の融融状態図

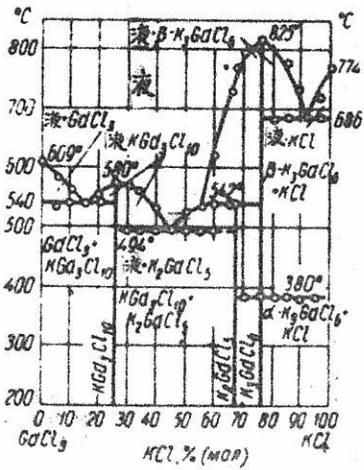


図6 GdCl₃ - KCl 系の融融状態図

化合物 $\text{KGd}_3\text{Cl}_{10}$ は 580°C で相合的に溶解する。相合的に溶解する化合物 K_3GdCl_6 の特色は融点が 825°C であり、そして 380°C で同質異像型の転移を示すことである。

$\text{DyCl}_3 - \text{NaCl}$ 系は先に引用した各系列から、はずれている。すなわち、この系では2ケの化合物が形成される。(図7)

化合物 $\text{NaDy}_3\text{Cl}_{10}$ は 420°C で非相合的に溶解し、高融点は DyCl_3 70% に相当する。化合物 Na_3DyCl_6 は 520°C で非相合的に溶解し、高融点は DyCl_3 30% に相当する。

$\text{DyCl}_3 - \text{KCl}$ 系。この系では2ケの化合物 $\text{KDy}_3\text{Cl}_{10}$ および K_3DyCl_6 が形成され、ともに相合的にそれぞれ 600 と 790°C で溶解する。(図8)

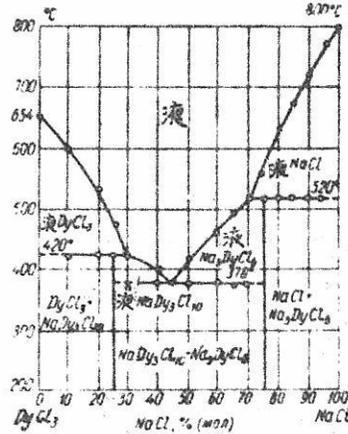


図7 DyCl₃ - NaCl 系の融融状態図

ErCl₃ - NaCl 系。この系では1ヶの非相合的に溶解する化合物 Na₃ErCl₆ が観察された。高融点は ErCl₃ 28% に相当し, その温度は 542°C である。(図9)

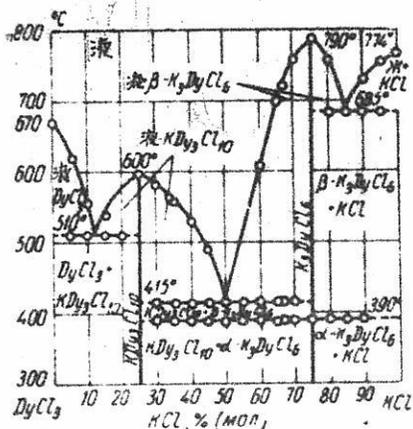


図8 DyCl₃ - KCl 系の溶融状態図

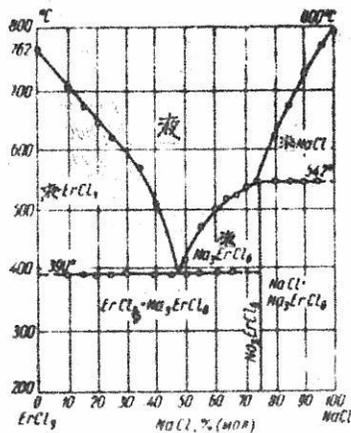


図9 ErCl₃ - NaCl 系の溶融状態図

ErCl₃ - KCl 系はイットリウムの塩化物を含む系と幾何学的に完全に重複しており, このことはイオン半径が類似していることから, 容易にその理由づけを行なうことができる。非相合化合物 KEr₃Cl₁₀ は 490°C で, K₃ErCl₆ は 780°C で溶解し, かつ 340°C で同質異像型の転移を示す(図10)

このようなわけで, アルカリ金属塩化物との反応に際して, 錯塩が形成されるがそれに対する希土類元素のイオン半径の減少の度合が及ぼす影響の様子は単調ではないように思われる。

成分間の相互作用力をもつとも大きくあらわれるような配列領域の存在について推測的な説明をくわえることができるようである。

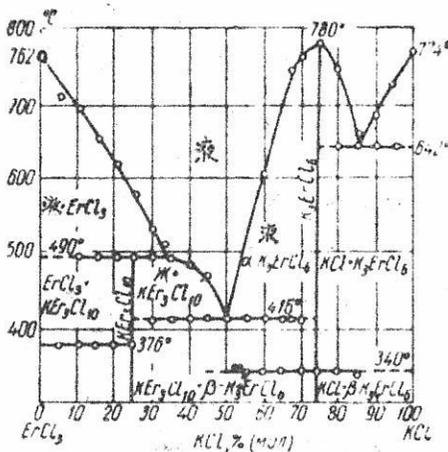


図10 ErCl₃ - KCl 系の溶融状態図

この仮定は次のような表現の仕方である。すなわち La, Ce, Pr, Nd の塩化物は NaCl と反応しないし, Sm, Y および Gd の塩化物は 1 ケの非相合的溶融化合物をあたえる。もつとも強力な錯塩形成物としての Dy の塩化物は 2 ケの化合物を形成する。その塩化物の錯塩形成能が低下するために, エルビウムの塩化物もまた塩化ナトリウムとの反応に際して 1 ケの化合物しかつくらない。希土類元素の塩化物と塩化カリウムとの反応を吟味するにあたって, このような規則性が見出されたのである。結局ナトリウムからカリウムにいたるアルカリ金属元素のイオン半径の大きくなるにつれて, 成分間の反応は増大するということを指摘しなければならない。

塩化カリウムを含む溶融状態図の形成はより複雑である。単調な関係のないことは次のことが明らかにされる。すなわち, KR_3Cl_{10} (ただし, R - 希土類元素) という化合物の安定性には極大値があり (Sm - Dy) その後ふたたび安定性は減少する。すなわち, K_2RCI_5 なる組成の化合物はガドリニウムの後の位置に存在する希土類元素の塩化物によつて形成された系内には観察されなかつた。

希土類元素のイオン半径を一定に保つ場合には $MeSm_2Cl_7$ および Me_3SmCl_6 (ただし Me - K, Rb, Cs) の安定性は規則的に増大し Me_2SmCl_5 なる組成の化合物の安定性は漸進的に低下しながら減少する。

二成分系以外に希土類元素, ナトリウムおよびカリウムの各塩化物を含む 2 ケの三成分系についても研究を行なつた。従来取扱われた希土類元素 (La, Ce, Pr および Nd) を含む三成分系は溶融時に成分間の相互作用がないことが示されている。(11 - 14)

著者らが研究を行なつた系すなわち, $SmCl_3 - KCl - NaCl$ および $YCl_3 - KCl - NaCl$ (図 1. 4 参照) ではこれらの系内において相互作用の存在を云々することができ理由が示される。四相間の平衡は表 1 および表 2 に示した。前掲の状態図から明らかのように, この場合には $KNa_2R_2Cl_{10}$ という組成の三元系化合物が観察された。これらの化合物が存在することからも希土類元素のイオン半径と錯塩形成の安定性との関係が証明される。

表1 $\text{SmCl}_3 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ 系における四相平衡

存在する系	点	組成%			温度(°C)
		SmCl_3	NaCl	KCl	
液 \leftrightarrow $\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SmCl}_5 + \text{KNa}_3\text{Sm}_2\text{Cl}_{10}$	E_1	29.4	49.3	21.3	445
液 \leftrightarrow $\text{K}_2\text{SmCl}_5 + \text{KSm}_2\text{Cl}_7 + \text{KNa}_3\text{Sm}_2\text{Cl}_{10}$	E_2	47.3	25.6	27.1	380
液 \leftrightarrow $\text{SmCl}_3 + \text{KSm}_2\text{Cl}_7 + \text{KNa}_3\text{Sm}_2\text{Cl}_{10}$	E_3	53.2	32.5	14.3	370
液 \leftrightarrow $\text{SmCl}_3 + \text{Na}_2\text{SmCl}_5 + \text{KNa}_3\text{Sm}_2\text{Cl}_{10}$	E_4	54.0	36.0	10.0	370
液 \leftrightarrow $\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{K}_3\text{SmCl}_6$	E_5	14.0	33.3	52.7	560
液 + $\text{K}_3\text{SmCl}_6 \leftrightarrow \text{K}_2\text{SmCl}_5 + \text{NaCl}$	P_1	26.7	46.6	26.7	460
液 + $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SmCl}_5 + \text{KNa}_3\text{SmCl}_{10}$	P_2	35.5	52.9	11.6	422

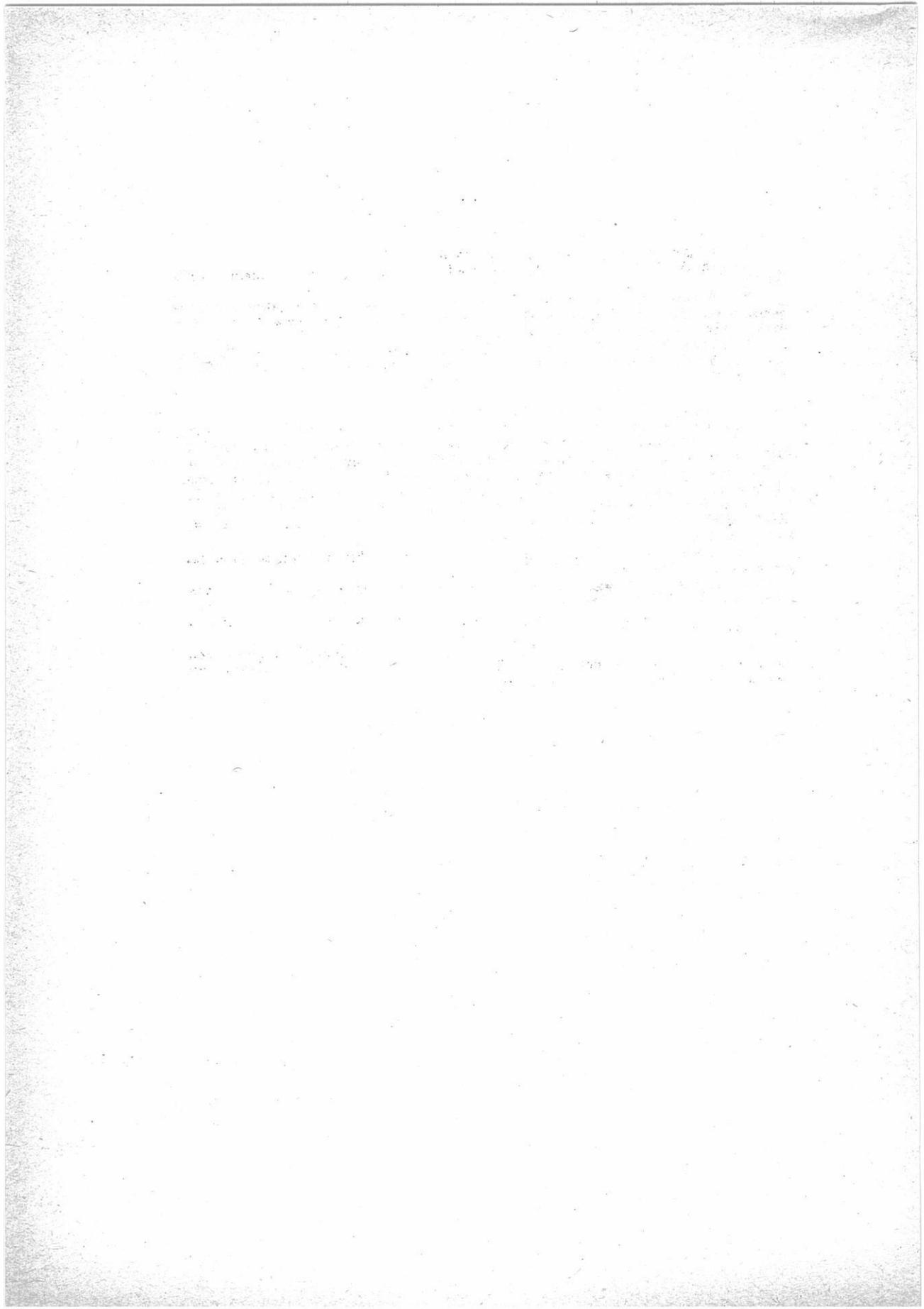
表2 $\text{YCl}_3 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ 系における四相平衡

存在する相	点	組成%			温度(°C)
		YCl_3	NaCl	KCl	
液 + $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}_3\text{YCl}_6 + \text{KNa}_3\text{Y}_2\text{Cl}_{10}$	P_2	34.0	56.0	10.0	534
液 \leftrightarrow $\text{YCl}_3 + \text{Na}_3\text{YCl}_6 + \text{KNa}_3\text{Y}_2\text{Cl}_{10}$	E_2	55.0	42.0	3.0	358
液 \leftrightarrow $\text{NaCl} + \text{K}_3\text{YCl}_6 + \text{KNa}_3\text{Y}_2\text{Cl}_{10}$	E_3	29.5	54.25	16.25	510
液 \leftrightarrow $\text{K}_3\text{YCl}_6 + \text{KY}_3\text{Cl}_{10} + \text{KNa}_3\text{Y}_2\text{Cl}_{10}$	E_1	47.0	33.25	19.75	398
液 + $\text{YCl}_3 \leftrightarrow \text{KY}_3\text{Cl}_{10} + \text{KNa}_3\text{Y}_2\text{Cl}_{10}$	P_1	54.5	28.75	16.75	402
液 \leftrightarrow $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{K}_3\text{YCl}_6$	E_4	14.85	36.7	48.45	580

著者らはすべての系に対して Schröder の式に基づいて液相線の算定を行なったが、このことから $(\text{RCl}_6)^{3-}$ なる組成の錯イオンが融液中において存在することを推測することができた。

引用文献

1. Jaeger F. M., Z. anorg. allg. chem., 1917, 101, 1.
2. Van Artsdalen E. R. and Yaffe J. S., J. Phys., Chem., 1955, 59, 2, 118.
3. Абрамов Г. А. и др. Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, 1953; Вахобов А. В., Беляев А. И. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, 1.
4. Biltz W. und Klemm W., Z. Phys. Chem., 1924, 110, 318; Карначев С. В., Стромберг А. Г. и Подчайнова В. Н., ЖОХ, 1935, 5, 11, 1517.
5. Rysckewitsch E., Z. Elektrochem., 1933, 39, 7a, 531.
6. Jim E. W. and Feinleib M., J. Electrochem. Soc., 1957, 104, 10, 692.
7. Антипин П. Ф. и др. Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, 1937; Drossbach P., Z. Elektrochem., 1937, 43, 12, 891; Колотий А. А. и Делимарский Ю. К., ЖПХ, 1957, 30, 3, 406; Parissakis G. Diss. ETH, Zurich, 1956; Hamer W. J., Malmberg M. S. and Rubin V., J. Electrochem. Soc. 1956, 103, 1, 8; Грачев К. Я. и Журюткина В. Я., ЖПХ, 1959, 32, 1, 214; Делимарский Ю. К., и Григоренко Ф. Ф., Укр. хим. ж., 1955, 21, 5, 561.
8. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. II, Изд. АН СССР, 1962.
9. Смирнов М. В., Пальчьев С. Ф., Волченкова З. С., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, 3, 94.
10. Littlewood R. and Argent E. J., Electrochem., Acta, 1961, 4, 2-4, 155.
11. Ангелов И. И., Нечаева В. С., Труды Всесоюз. научно-иссл. ин-та хим. реактивов, 1959, 23, 14; Остроушко Ю. И. и др., Литий, его химия и технология, Атомиздат, 1960.



溶 融 塩 委 員 会 記

静置型
 攪拌型
 振盪型
 大阪労働基準局缶体検査証付

オートクレープ

乾燥に！ 研究に！
 滅菌に！
 調節度、分布度の精密を誇る

電気恒温乾燥機

可搬型
 縦型 側面型
 あらゆる液体の攪拌には

佐竹式攪拌機


佐竹化学機械工業株式会社

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



タイプ・騰写

オフセット・電子写真印刷

有限会社 北斗プリント社

本社 京都市左京区百万辺電停上ル西入 電話 ㊶ 8909 ㊷ 1426
 出町営業所 京都市左京区川端今出川下ル 電話 ㊷ 0231 ・ 2359

溶融塩委員会記

第36回溶融塩委員会は11月11日(金), 12日(土)の2日にわたり名古屋地区にて行なわれた。委員会の詳細は次のごとくである。

第1日, 11月11日(金)

於 名古屋住友クラブ2階会議室

開会の辞 (13:10) 石野委員長

研究発表討論会 (13:10~15:10)

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

溶融塩と金属の相互反応 — 電気伝導度

(阪大工) 亀頭直樹, 浜 純子, 三宅正宣,
佐野忠雄

Pt/Na₂O-SiO₂ 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

行事報告 (15:10~15:40)

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 (15:50~17:00)

アルミニウム電解製錬に関する二・三の問題について

住友化学工業(株)・軽金属事業部・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

第2日 11月12日(土)

於 名古屋住友クラブ

研究発表討論会 (10:30~11:20)

溶融食塩電解 — とくに臨界電流密度

(大阪曹達株) 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 (11:20~12:20)

固体イオニクス

名古屋大学工学部 教授 高橋武彦

昼食

工場見学

13:00 名古屋住友クラブ出発

↓
13:40

↓
16:20

↓
16:50 国鉄名古屋駅解散

} 住友軽金属工業(株)名古屋工場見学

溶融塩委員会の名古屋での開催は久しぶりのこととして、多数の参加者を得、終始熱心な討論が行なわれ、特別講演2件はともに当委員会全員にとって興味あるテーマであり、豊富な資料に基づく有益な講演で、啓発されるどころ大であった。また、工場見学先では、ご多忙中のところ工場各位の丁寧なご案内に接し、有意義な見学を行なうことができ、2日にわたる委員会を盛会裡に終了した。

終りに、本委員会開催に当り、委員会の企画、準備、運営にわたりご協力下さった(名大工)相原朝夫教授、(名工試)林 禎一氏、日本碍子(株)研究所 阿部光伸氏、住友化学工業(株)名古屋製造所 池田八郎氏、および会場その他につきご幹旋、ご援助戴いた住友化学工業(株)名古屋製造所、また運営費として特別会費を戴いた日本碍子(株)研究所に深く感謝致します。

第36回溶融塩委員会出席者

学 界	所 属	業 界	所 属
石野俊夫	姫路工大	平敏雄	呉羽製鉄
杉野喜一郎	東工大	武繩主一	日本カーボン
田村英雄	阪大工	市川敏郎	森田化学
渡辺信淳	京大工	桜庭良三	鉄興社
森山徐一郎	"	山田易宏	"
幸塚善作	"	佐伯善行	三徳金属
倉知三夫	"	立岩朗	"
山口昭雄	"	横田範之	大阪曹達
小山義之	"	金谷泰宏	"
小平井竹次	岡山工大	仁加保幸雄	"
三宅正宣	阪大工	緒方豊昌	"
亀頭直樹	"	平木勲男	本荘亜鉛
高橋正雄	横浜国大工	渡辺英哉	昭和電工
神崎愷一	"	織戸茂夫	"
林 禎一	名工試	臼杵邦夫	住友金属鉦山
小林島林平	信州大工	伊藤慶一	三菱化成
小林忠夫	阪府大工	小林信隆	"
朝倉祝治	東大工	小藏本允彦	"
井上嘉亀	神大工	山口忍	"
井関朝夫	名大工	多々良清二	日本曹達
山本治雄	"	矢野喜美雄	住友化学・新居浜
冲川二朗	"	俵信義	" "
	阪大工	池田八郎	" 名古屋
		阿部方朋	" "
		大村圭吾	" "
		仁木	" "
		加藤	" "
		阿部光伸	日本碍子
		野田真久	"
		岡田徳久	"
招待者			
好本太郎	住友化学・名古屋		
高橋武彦	名大工		

実行・抄録合同委員会

昭和41. 11. 11, 11:00~13:00

於：名古屋住友クラブ

昭和41年11月11日(金)午前 第36回委員会開催に先立ち実行、抄録合同委員会を開き、つぎの事項につき報告、協議した。

1) 昭和41年度事業報告

	第33回	第34回	第35回	第36回
日時	2/25, 26	6/3, 4	9/1	11/11, 12
会場	阪大工	京都府立 総合資料館	京都商工会議所	名古屋住友クラブ
特別講演	1	2	2	2
講議	1	3		1
研究発表	3			4
工場見学	ダイキン工業(株) 金岡工場 八幡製鉄(株)堺製 鉄所	長計量器製作所 清水焼窯元		住友軽金属工業 (株)名古屋工場
備考	総会, 実行委			実行委

*CITCEの開催(9/4~13)の関係から, 来日外人教授の講演会を行なう。なお, この他に9/10, 9/14の両日, 阪大工, 京大工にて Prof. Y. K. Delimarsky を招き講演・討論会を開催した。

2) 昭和42年度事業予定

	第37回	第38回	第39回	第40回
日時	2/中旬	5/中旬	8/中旬	11/中旬
会場	大阪	京都		東京

尚, 昭和42年度は本委員会創立来10年目に当るので, その記念事業を行なうことに決定した。

その内容予定は

i) 10年記念講演会, 祝賀会

ii) セミナーの開催

電気化学協会関西支部が例年行なっているセミナーを, 溶融塩を主体としたテーマとし, 本委員会と共催の形で行なう。

期日は昭和42年5月中旬の2日間とし, その前日に溶融塩委員会のみ10年記念講演会・祝賀会を行なう。

iii) “溶融塩” 特集号

“電気化学” Vol. 36, №2 (昭. 43年2月)

3) 昭和42年度役員選出の件

この件につき事務局案を検討, 別表のごとき案の成立をみた。

4) “溶融塩” の編集について

主として“抄録”について討議し, 選出項目を多くし, 報告者の全員を記入, 訳文は簡略にすることにした。

文献紹介その他は従来通りとした。

5) そ の 他

新入会員, 入会希望者について事務局から報告があり, 全員これを了承した。

新 入 会 員 住友化学工業株式会社

軽金属事業部名古屋製造所

入会希望者

金材技研製錬研究所 小山田 了 三

北大理・化学 中 村 義 男

名大工・金属 沖 猛 雄

昭和42年度 溶融塩委員会役員名 案

委員 長	石野 俊夫 (姫路工大)	
副委員 長	柳田 彦次 (新日本金属化学)	
	吉沢 四郎 (京 大)	友成 忠雄 (横国大)
事務 局	塩川 二郎 (阪 大) (運 営)	
	幸塚 善作 (京 大) (編 集)	
実行委員	有 森 毅 (京工繊維大)	市川 敏郎 (森田化学)
	井上 嘉 亀 (神 大)	堀子 恒雄 (日本曹達)
	小島 林 平 (信 大)	石崎 敬三 (八幡溶接鉄)
	功刀 雅 長 (京 大)	貴田 勝造 (日本碍子)
	向坊 隆 (東 大)	松尾 吉郎 (住友化学)
	久松 敬 弘 (東 大)	中村 威夫 (鉄 興 社)
	舟木 好右衛門 (東工大)	上田 允 (昭和電工)
	西原 清 廉 (京 大)	武繩 主一 (日本カーボン)
	早川 保 昌 (青山学院大)	平 敏雄 (呉羽製鉄)
	田村 英 雄 (阪 大)	稲並 富士幸 (三徳金属)
	渡辺 信 淳 (京 大)	宇梶 六夫 (ダイキン)
	坂井 渡 (九 大)	北岸 元良 (三菱金属鉱業)
抄録委員	足立 彰 (荻野) (阪 大)	森山 徐一郎 (京 大)
	佐野 忠 雄 (阪 大)	倉知 三夫 (京 大)
	品川 睦明 (柳) (阪 大)	桐原 朝夫 (名 大)
	林 忠 夫 (大府大)	林 禎一 (名工試)
	山手 有 (関 大)	渡辺 治 (東北大)
	高橋 正 雄 (横国大)	塩川 二郎 (阪 大)
	中沢 泰 朗 (京工繊維大)	松村 嘉 高 (京 大)
	井原 将 昌 (京工繊維大)	河村 和 孝 (金材技研)

実行・抄録合同委員会出席者

学 界	所 属	業 界	所 属
石 野 俊 夫	姫 路 工 大	平 敏 雄	呉 羽 製 鉄
田 村 英 雄	阪 工 工	武 繩 主 一	日 本 カ ー ボ ン
渡 辺 信 淳	京 大 工	市 川 敏 郎	森 田 化 学
幸 塚 善 作	”	山 田 易 宏	鉄 興 社
倉 知 三 夫	”	織 戸 茂	昭 和 電 工
高 橋 正 雄	横 浜 国 大 工	阿 部 光 伸	日 本 碍 子
小 島 林 平	信 州 大 工		
林 忠 夫	阪 府 大 工		
井 上 嘉 亀	神 大 工		
三 宅 正 宣	阪 大 工		
桐 原 朝 夫	名 大 工		
林 禎 一	名 工 試		
塩 川 二 朗	阪 大 工		

お 知 ら せ

柳 田 彦 次 氏 に

藍 綬 褒 章 授 章 さ る

去る昭和41年10月18日に新日本金属化学(株)取締役会長 柳田彦次氏が藍綬褒章を授賞されましたので、お知らせ致しますとともに、心からお祝申しあげます。

事務局 ニュース

- 昭和41年11月11日 } 第36回溶融塩委員会 (於 名古屋)
12日 }
11月22日 電気化学協会関西支部 電化セミナー企画委員会、溶融塩
委員会共催にて溶融塩関係を主題とすることに決定。
12月12日 電化セミナー実行委員会
12月14日 京大工にて、吉沢教授および森山教授と第37回、第38
回委員会および電化セミナーについて打合せ
- 昭和42年 1月16日 神大工にて、井上教授と電化セミナーについて打合せ
1月20日 京大工 森山教授、幸塚助教授と第37回、第38回委員
会について打合せ
1月21日 第37回溶融塩委員会プログラム発送
2月 3日 横浜国立大学工学部にて、高橋正雄委員と第39回溶融塩
委員会 (溶融塩討論会) について下打合せ
2月 6日 電化セミナー実行委員会

第10号 溶融塩 第1号

昭和42年2月10日 印刷

昭和42年2月15日 発行

編集兼
発行者

大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会
塩 川 二 朗

印刷所

京都市左京区百万遍電停上ル
北 斗 プ リ ン ト 社
京都 (79) 1426・(78) 8909

発行所

大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会
大阪 (351) 6351~7

世界の最高水準 1600°C

特許シリコニット発熱体

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

高級シリコニット電気炉

管状炉・箱形炉・坩堝炉・ガス雰囲気炉
真空炉各種 = 無事故・高性能 =

1800°C 特超高温シリコニット電気炉

変圧器・配電盤

S形・D形・P形・PI形・PC形・PR形等
(普通形と非露出形あり)

高級耐火断熱煉瓦 特許ポアラソダム

耐火SK38 嵩比重1.3閉孔性多孔質アメリカ製
アルフラックスと同級品1650°Cに安全使用可能・弊
社で完成の新発明品

高温計・自動調節計 記録計・熱電対



シリコニット高熱工業株式会社

東京営業所 東京都板橋区熊野町26番地
電話 東京(956)代表 2121
大阪営業所 大阪市北区岩井町1の62(岡田ビル)
電話 大阪(352) 5247・2527・2528
本社工場 埼玉県足立町
及研究所 電話 志木215・216・311朝霞0484(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

自動示差熱天びん TRA₁-L型

- ◎ 温度，質量，示差熱変化が同時に記録できる。
- ◎ 特別設計の定感量型直示天びん使用。
- ◎ 高速度の気流中で安定に動作。
- ◎ 高感度の試料容器で再現性極めて優秀。

▶ 仕 様 ◀

ひょう量：1 g

実感量：0.1mg

測定温度：常用 1000℃ 最高 1200℃

質量記録範囲：0～±100mg，0～±250mg，0～±500mg，0±1 g。

示差熱記録範囲：0～10μV，0～±25μV，0～±50μV，0～±100μV

0～±250μV，0～±500μV，0～±1000μV

陥入式粘度測定装置 PM₁-L型

- ◎ 10⁶～10¹¹までの半溶融状態に於けるガラス，スラグ，ピッチ等の粘度測定が迅速，正確に行える。
- ◎ 同一試料で6回まで測定可能。

▶ 仕 様 ◀

測定範囲

粘度：10⁶～10¹¹ポアズ

温度：常温～1200℃

測定精度：3 %

営 業 品 目

直示天びん・微量天びん・各種自動熱天びん・高温粘度測定装置

株式会社 チョウ 長計量器製作所

京都市南区久世築山町376の2 TEL (075)926381～4

東京営業所/東京都中央区日本橋浜町3の26浜町京都ビル TEL (667) 5908～9