

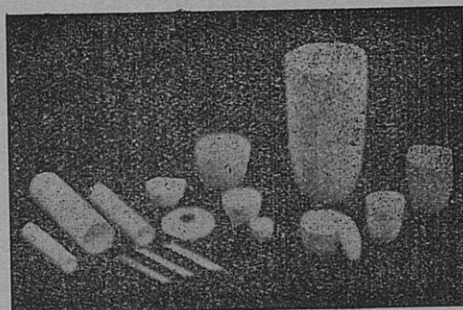
# 溶融塩

1967 .8 Vol. 10 No .3

溶融塩委員会

CC SSA アルミナ磁器

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



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

特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 $^{\circ}\text{C}$	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm <sup>2</sup>	7000	7000	—
熱 膨 脹 係 数 (20-1000 $^{\circ}\text{C}$ )	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属溶解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ボート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩堝・ボート アルカリ熔融用坩堝
摘 要	1600 $^{\circ}\text{C}$ 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	特に耐磨耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

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

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

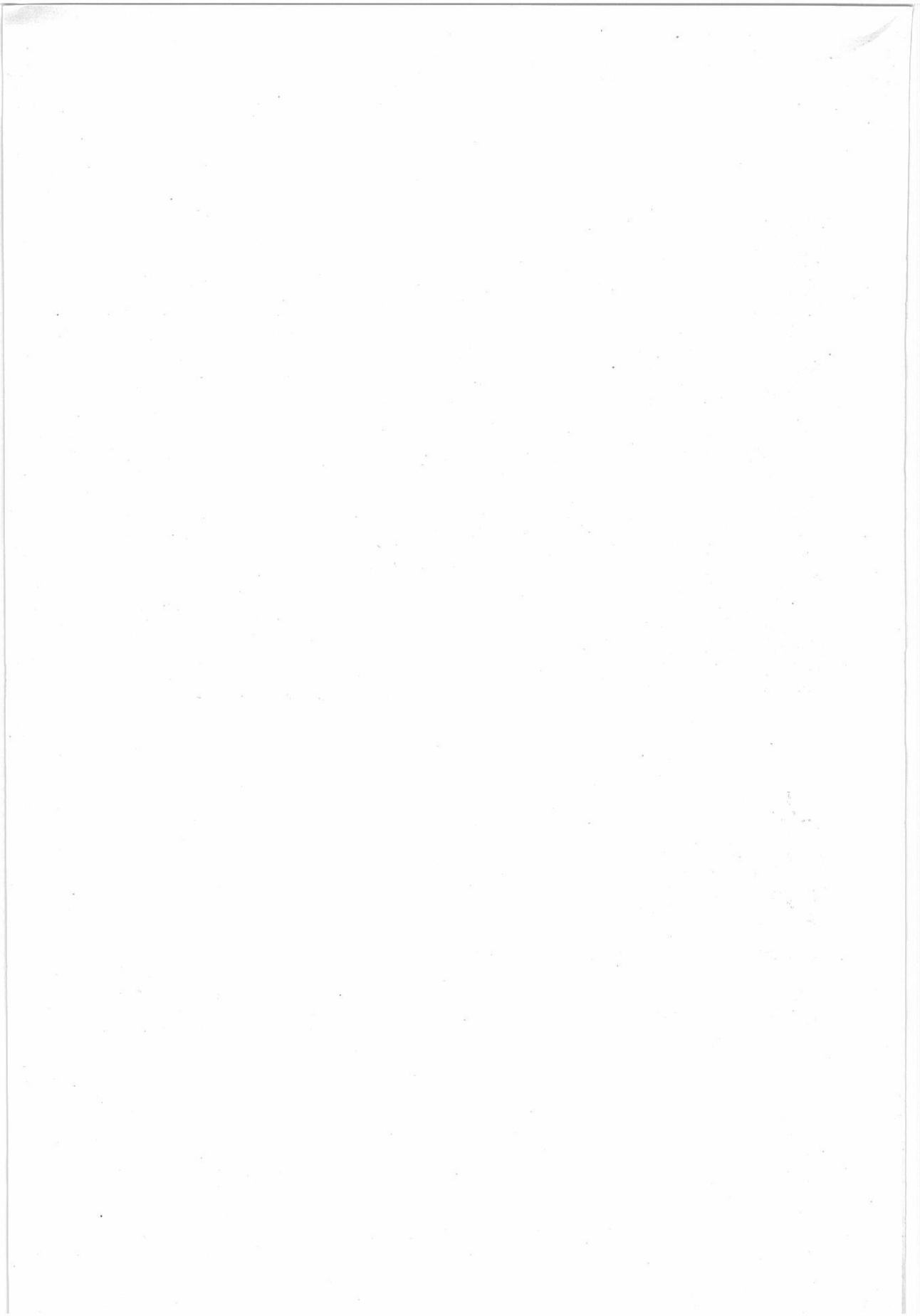
日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 ②③ 1414

創立 10 年 記念 会  
( 第 38 回 溶 融 塩 委 員 会 )

昭 和 42 年 5 月  
京 都 タ ワ ー ホ テ ル





## 目 次

- Chemical Abstract 1967年 Vol. 66 № 2~14  
までの抄録 ..... 261
  - 研 究 報 告 ・ 講 義 ・ 特 別 講 演 ..... 321
  - 溶 融 塩 委 員 会 記 ..... 391
-

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

## 第39回 溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和42年8月30日(水)

〔会 場〕 松下電器 千里丘保健センター

吹田市山田下271 Tel (茨木)(0726)(22)4623~4

〔申込切〕 昭和42年8月15日

〔参加費〕 業界：1,500円， 学界：800円

8月30日(水)

### 開会の辞

### 研究発表討論会

10:30~11:10 鉛ガラスにおける混合アルカリ効果について

(粘度とアルカリ組成の関係)

(関大工) ◦門側幸宏, 藤江 彰, 松原和茂, 山手 有

11:20~12:00 カロリメトリーによる融体の熱力学的諸量の決定

(京大工) 森山徐一郎, 幸塚善作, ◦大石敏雄, 佐藤矩正

### 講 議

14:00~15:00 ナトリウム金属間化合物の溶融アルカリハライドへの溶解

(金材研) ◦岡田雅年, 河村和孝

### 特別講演

15:10~16:10 アマルガムを用いる金属精錬とアマルガムの物性

(東工大) 教授 向 正夫

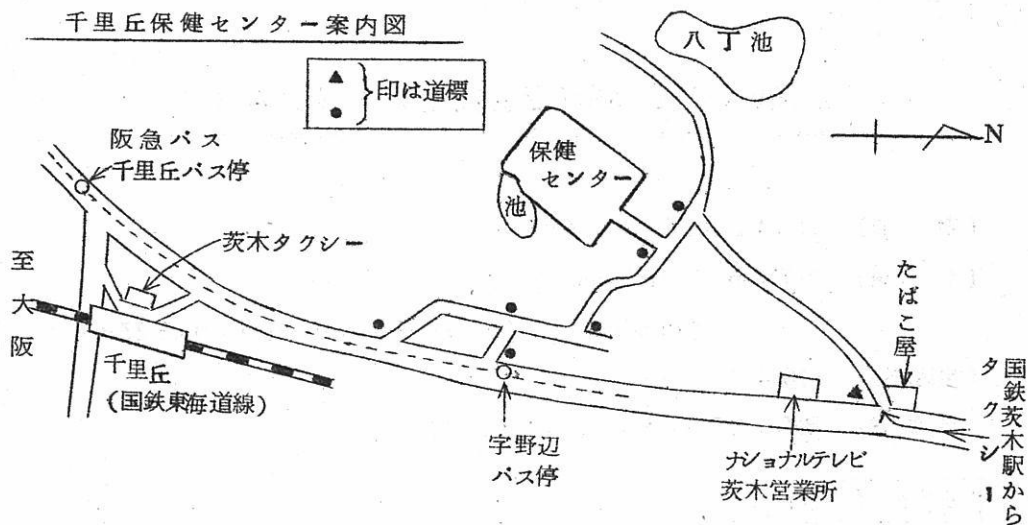
16:20~17:20 化学電池の現状

(松下電産・中研) 理博 福田雅太郎

### 懇 親 会

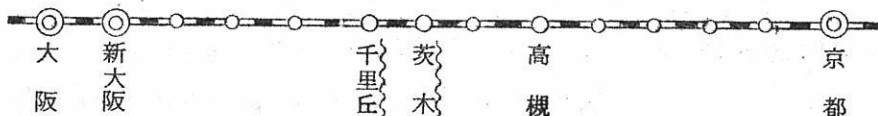
18:00~19:30 於 保健センター大広間

千里丘保健センター案内図



- 国鉄千里丘駅下車；阪急バス：千里丘→字野辺下車；道標（●印）に従えばすぐわかります。
- 車でお越しの場合は▲印の道標のところからお入り下さい。タクシー利用の方は茨木駅下車の方が近くて便利です。

国鉄（東海道線）



宿泊ご希望の方の申込について

松下電産（株）のご好意により8月29日，30日の宿泊（上記保健センター，1泊約800円（朝食付））をお世話して頂くことになりました。人数に限りありますのでご希望の方は出来るだけ早い目にお申込下さい（7月22日頃までにお申込み頂ければ幸いです）。

【送金方法】 三和銀行 網島支店 普通預金帳 No. 1172

溶融塩委員会 塩川 二郎

大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内

電気化学協会 溶融塩委員会



# Chemical Abstract 1967年 Vol. 66

## No. 2～14までの抄録

### 抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法 .....	263
2. アルミニウム .....	279
3. アルカリ, アルカリ土類 .....	282
4. Be, Ti, Zr, Hf .....	287
5. B, Si, Nb, Ta, V, In .....	293
6. RE, Th, U .....	296
7. ハロゲン .....	302
8. 耐火物, 硝子, Slag .....	303
9. その他 .....	313

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/号の割で選出し, 要訳したものである。

---

Applied Chemistry and Chemical Engineering Sections

- 47 Apparatus and Plant Equipment
- 48 Unit Operations and Processes
- 49 Industrial Inorganic Chemicals
- 53 Mineralogical and Geological Chemistry
- 54 Extractive Metallurgy
- 56 Nonferrous Metals and Alloys
- 57 Ceramics
- 58 Cement and Concrete Products

Physical and Analytical Chemistry Sections

- 65 General Physical Chemistry
- 66 Surface Chemistry and Colloids
- 67 Catalysis and Reaction Kinetics
- 68 Phase Equilibriums, Chemical Equilibriums, and Solutions
- 69 Thermodynamics, Thermochemistry, and Thermal Properties
- 70 Crystallization and Crystal Structure
- 71 Electric Phenomena
- 72 Magnetic Phenomena
- 73 Spectra and Other Optical Properties
- 76 Nuclear Technology
- 77 Electrochemistry
- 78 Inorganic Chemicals and Reactions
- 79 Inorganic Analytical Chemistry

## 1. 理論，物性，測定法

### A

FeCl<sub>2</sub> - NiCl<sub>2</sub> 系の融点状態図 (C.A. 5922w)

N.G.Korzhukov, K.G.Khomyakov.; Vestn.Mosk.Univ., Ser. II, 21(4), 68-71 (1966)

真空下で示差分析を行なった。

SiCl<sub>4</sub> - PCl<sub>4</sub>系における液体-気体の相平衡 (C.A. 6064a)

K.A.Bol'shakov, A.E.Fandeeva, N.M.Bodnar, M.N.Shakhova, I.V.Vinogradov; Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater.2 (9), 1537-41 (1966)

Scatchard-Ticknor の装置 (CA 46, 10826a) を用いて文献に示されている値とよく一致した結果を得た。

MCl - MBr 固溶体の熱力学 (C.A. 6143h)

A.N.Kirgintsev, L.N.Trushnikova; Zh.Neorg.Khim. 11 (10), 2331-9 (1966)

M = Na, K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs, 固溶体中の成分の活量を計算する式が求められた。

起電力測定法による Cd と Na のハロゲン化物, Pb と Na のハロゲン化物  
熔融混合物の熱力学 (C.A. 6164q)

C.G.M.Dijkhuis, J.A.A.Ketelaar; Electrochim. Acta 11 (11), 1607-27 (1966)

CdCl<sub>2</sub> - NaCl, CdI<sub>2</sub> - NaI, PbCl<sub>2</sub> - NaCl, PbBr - NaBr, PbI<sub>2</sub> - NaI 系について研究した。

起電力測定法による溶融  $\text{PbCl}_2$  の生成自由エネルギーの決定

(C.A. 6180h)

K.Hagemark, D.Hengstenberg; J.Chem.Eng.Data 11(4),  
596-8 (1966)

500~620°C で実験された。

非電解質混合物の体系化

(C.A. 6181r)

E.Kauer, H.J.Bittrich, K.Krug; Wiss.Z.Tech.Hochsch.  
Chem. Leuna-Merseburg 8(2-3), 139-43 (1966)

熱力学的過剰関数によって非電解質混合物を13のタイプに分類した。

弗化物-塩化物電解液から Ni と Sn の同時電析の機構について

(C.A. 7869v)

B.Dyusebekov, G.A.Tsyganov; Uzbeksk.Khim.Zh. 10(4),  
45-9 (1966).

溶融塩から電解析出によって生長した析出物の表面の安定性について

(C.A. 7871w)

A.N.Baraboshkin; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk  
SSSR, Ural'sk.Filial No.8, 85-93 (1966)

(1) 純粋な溶融塩 (2) 溶媒を含む溶融塩

(3) 錯イオン (4) 合金

から金属を電析する場合の表面の安定性について述べている。

応用反応速度論と化学反応工学

(C.A. 12517z)

Robert L.Gorring and Vern W.Weekman, Jr.; Ind.Eng.  
Chem. 58(9), 18-19 (1966).

標題に関する入門的紹介。

溶融合金中の稀薄溶液 (C.A. 13417 d)

S. Kravitz and J. S. Ll. Leach.; Acta Met. 14 (11), 1485-8 (1966) (Eng)

Sn, Bi および Sn-Bi 合金中への Au の溶解熱を測定した。

溶融合金中の稀薄溶液 (C.A. 13417 d)

S. Kravitz and J. S. Ll. Leach. (Imp. Coll., London); Acta Met. 14 (11), 1485-8 (1966) (Eng)

Sn, Bi および Sn-Bi 合金中への金の溶解熱を測定した。

固体金属中の酸素拡散の電気化学的測定 (C.A. 13511 e)

Hans Rickert and Rolf Steiner; Naturwissenschaften 52 451 (1965) (Ger).

固体の Ag 中の O の拡散を, 固体電極 Fe, FeO/ZrO<sub>2</sub> (+CaO)/Ag+O (溶解したもの) を用いて 800° でしらべた。800° での拡散係数は  $D = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  であった。

少量の試料による純粋な酸化物の融点の測定 (C.A. 13706 x)

T. Sata; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 3 (3), 337-41 (1966) (Fr)

0.05 g の粉末試料を W の電熱加熱体中に保持してアルゴン気流中で加熱, 測温は W/W-Re の熱電対を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, および Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点は, それぞれ 2037 ± 4, 2304 ± 5 および 2376 ± 5° である。

電解質水溶液中における超音波伝達速度と粘度との関係

(C.A. 14249 n)

Satya Prakash, Som Prakash, and Shobhay Laxmi.; Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (10), 2114-16 (1966)

超音波速度と粘度との関係を Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, La(OAc)<sub>3</sub> および LaCl<sub>3</sub> の水溶液についてしらべた。断熱圧縮率  $\beta$  と粘度  $\eta$  との積はほとんど一定で

$$\beta \times \eta = K \sim 43.38 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}$$

$$1/V_{\infty} \cdot dv/dc = 1/2 [1/\eta_{\infty} dn/dc - 1/\rho_{\infty} d\rho/dc]$$

v : vol      ρ : d      c : conc

溶融塩におけるイオン交換 . II . Chabazite と溶融  $\text{LiNO}_3$  ,  $\text{NaNO}_3$  および  $\text{KNO}_3$  との間でのアルカリおよびアルカリ土イオンの分布

(C.A. 14334m)

C.M.CALLAHAN; J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (11), 2743-52  
(1966) cf CA 64, 8964h. see CA 65, 17784 b  
18 references.

カドミウム塩化物中のカドミウム溶液の熱力学活量とモル容積

(C.A. 14562j)

G.A.Crawford and J.W.Tomlinson; Trans. Faraday Soc.  
62 (11), 3046-57 (1966)

C (黒鉛) |  $(\text{CdCl}_2 + \text{Cd})$  ||  $(\text{CdCl}_2 + \text{Cd})$  | Cd (l) なる電池により 600  
~700° における熱力学的諸性質をしらべた。 参考文献 41.

溶融金属溶液の熱力学的性質 XIII Zn-In-Cd および In-Cd 系

(C.A. 14574q)

Janusz Terpilowski; Arch. Hutnictwa 11 (2), 163-76  
(1966) cf. CA 63, 6386 f.

Zn (l) |  $(0.58 \text{ LiCl} + 0.42 \text{ KCl}) + \text{ZnCl}_2$  (溶融塩) | Zn-In-Cd (l)  
の電池で 430-580° の e.m.f. を測定した。

溶融塩中の指示薬

(C.A. 16211t)

B.J.Brough, D.H.Kerridge, and M.Mosley; J. Chem. Soc.  
A. 1966 (11), 1556-8

$\text{LiNO}_3$  -  $\text{KNO}_3$  共晶溶融物中でフェノルフタレンが用いられた。

溶融銀中の酸素の電気化学的測定 (C.A. 16326 j)

C. Diaz, C. R. Mason, and F. D. Richardson; Inst. Mining  
Met., Trans. Sect. C 75 (715), 183-5 (1966)

980~1160° で Ag-O系溶融浴の電位を測定した。そのときの外圧は0.04~  
1.0 atm, 85~15モル% ZrO<sub>2</sub>-CaOを用いた。

高温化学における温度測定 1000-3000° (C.A. 20405 b)

R. F. Walker; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 3 (3), 301  
-8 (1966)

International Practical Temp. Scale についての概説。

融液の粘度の温度依存性 (C.A. 21064 b)

L. V. Gorbunov; Zap. Vses. Mineral. Obshchest. 95 (5),  
573-4 (1966)

硅酸塩融液の粘度に対し次式を提出した。

$$\log \eta = \log a + b \log T \quad (\eta; \text{粘度} \quad T; \text{温度}^{\circ}\text{K})$$

ガラス状結晶性物質の X線分析の研究 (C.A. 21750 x)

I. I. Kitaigorodskii, N. M. Pavlnshkin, R. Ya. Khodakovs-  
kaya; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Materialy 2 (4),  
726-37 (1966).

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系の研究。

溶融塩の構造 II . 溶融アルカリ金属ハロゲン化物に対する自己拡散および  
ネルンストーアインシュタインの関係 (C.A. 22469 z)

M. V. Smirnov, O. M. Shabanov,; Tr. Inst. Elektrokhim.,  
Akad. Nank SSSR, Ural'sk Filial No. 8, 55-64 (1966).

溶融アルカリハロゲン化物のモデルをもとにしてイオンの自己拡散を調べた。

$\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  系の示差熱分析 (C.A. 22665 k)  
M. Novak, H. Mouchová; Chem. Průmysl 16 (9), 522-5 (1966)

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$  系について (C.A. 22667 n)  
W. Gutt, G. J. Osborne; Trans. Brit. Ceram. Soc. 65 (9),  
521-34 (1966)

示差熱分析により状態図を作成した。

溶融  $\text{KNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  中における  $\text{AgNO}_3 - \text{KCl}$  系の擬似格子模型の  
適用 (C.A. 22799 g)  
R. S. Sethi; Ind. J. Chem. 4 (9), 413-14 (1966).

溶融 チオシアン化カリウム中におけるクロノポテンシオメトリー  
(C.A. 25422 q)  
T. Yanagi, K. Hattori, M. Shinagawa; Rev. Polarog.  
(Kyoto) 14 (1), 11-15 (1966)

溶融塩中における電気化学的分析法 (C.A. 25663 u)  
F. Caligara, L. Martinot; Ind. Chim. Belge 31 (9),  
889-95 (1966).  
ポーラログラフ法, クロノポテンシオメトリー, 電位差滴定などの分析法。

融解及び凍結過程に対する浮力の作用 (C.A. 30516 c)  
David Vernon Boger; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich)  
Order No. 66-7715, 219 pp; Diss. Abstr. B 27 (3), 797  
(1966) (English)

鉍物の微小熱化学研究法 (C.A. 30886 y)  
L. O. Stankevich and V. V. Yagovdik; Izv. Dnepropetrovsk.  
Gorn. Inst. 46, 163-71 (1965)



鉍物の反応，融解温度を  $100 \sim 1700^\circ$  で知る炉。0.1～0.2 mm の粒を白金線にのせて，双眼顕微鏡で見る。装置の図あり。鉍物の m.p. 測定の誤差  $\pm 10^\circ$ 。

溶融塩の陰 - 陽イオン衝突半径 (C.A. 32003 g)

T. Veeraiyah; Curr. Sci. 35 (23). 589-90 (1966)

電解質融液の等温圧縮率を m.p. から  $800^\circ$  までの超音波の速度を測定して求めた。最近接イオン近似で (+) - (-) イオン距離をコンピュータした。

$\text{Ag}_2\text{PbO}_2$  と  $\text{Ag}_5\text{PbO}_6$  中の結合 (C.A. 32095 p)

B. Dicken; J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (12) 2793-9 (1966)

前者ではほとんど共有結合，後者では  $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$  結合以外はイオン結合である。

液体の分子説における分子間力の減少にともなう動径分布の変化

(C.A. 32121 u)

A. Suddaby and J. Hales; Proc. Phys. Soc. 89(4) 1003-5 (1966)

炭酸アルカリ融液混合物中の易動度の濃度による変化に対する説明

(C.A. 32135 b)

Reginald Mills and P. L. Spedding; J. Phys. Chem. 70 (12) 4077-9 (1966)

$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  系の  $\text{Na}^+$  と  $\text{CO}_3$  の拡散係数をトレーサーによって，濃度と温度を変化させて測定した。構造面からの説明を試みた。

融液状電解質間拡散電位の定義と測定 (C.A. 32438 c)

A. J. Easteal; Electrochim. Acta 11 (12) 1773-5 (1966)

$\text{M}/\text{MX}_2 // \text{MX}_2 + \text{AX}/\text{M}$ , (Mは2価金属，Xはハロゲン) の拡散電位の真の値と実験値の関係を述べた。Aは1価金属。

三成分系  $\text{AgCl}-\text{NaCl}-\text{PbCl}_2$  系融液の熱力学的性質

(C.A. 32448 f)

N.L.Makarova and A.A.Nazarov ; Zh.Fiz.Khim. 40 (9) ,  
2117-24 (1966)  
450, 500, 550° で  $\text{Pb}/\text{PbCl}_2$ ,  $\text{NaCl}/\text{Cl}_2$  と  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  
 $\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2$  電池系の起電力を測定。Storonkin の方法 (CA 50, 9126 d)  
で飽和融液, Darken の方法 (CA 44 8756 f) で不飽和融液中の活動度を計  
算。理想溶液的であった。

Na - Tl 系の混合エンタルピー

(C.A. 32476 p)

A.G.Morachevskii, S.I.Statsenko, and V.B.Busse-  
Machukas ; Zh.Fiz.Khim. 40 (10) 2605-7 (1966)

(-)  $\text{Na}/\text{Glass}/\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$  共融物/ $\text{Glass}/\text{Na}, \text{Tl}$  (+)  
なる電池系を用いて 723-883°K で混合のエンタルピー  $-\Delta H$  と過剰自由エネルギー  
 $-\Delta F$  を決定した (Na-Tl 系について)。

結 晶 化

(C.A. 32488 u)

Joseph A.Palermo and Kuang-Hui Lin ; Ind.Eng.Chem.  
58 (11) 67-89 (1966)

1965年6月から 1966年6月迄の結晶化についての進歩を総括する。

硝酸銀と一価金属硝酸塩の2成分系混合物融液のラマンスペクトル

(C.A. 33335 d)

N.A.Ponyatenko and I.V.Radchenko ; Ukr.Fiz. Zh. 11  
(10) , 1135-7 (ウクライナ語)

Li, Na, K, Rb, Cs, Tl 硝酸塩と  $\text{AgNO}_3$  の2成分系融液のラマンスペ  
クトルから融液の構造と金属イオン間の相互作用を研究。 $\text{NO}_3^-$  はいずれの場合にも  
ある。

塩化銀溶融熱電池系起電力 (C.A. 34155 g)

B.F.Markov & E.B.Kuzyakin ; Ukr.Khim. Zh.32 (11) ,  
1180-4 (1966)

黒鉛,  $\text{Cl}_2$  ( $T_2$ ) /  $\text{AgCl}$  融液 /  $\text{Cl}_2$  ( $T_1$ ) 及黒鉛,  $\text{Ag}$  ( $T_2$ ) /  $\text{AgCl}$  融液 /  $\text{Ag}$  ( $T_1$ ) 電池の起電力の差  $-0.695 \times 10^{-3} \text{ v/degree}$ . 融解  $\text{AgCl}$  中のイオン輸送のエントロピーは  $-3.89$  エントロピー単位である。

溶融酸化物中の電気二重層の容量 (C.A. 34230 c)

A.I.Sotnikov, O.A.Esin, and Yu.P.Nikitin ; Poverkh. Yavleniya Rasplavakh Voznikayushchikh nikh Tverd. Fasakh.Nal'chik 1965, 363-8.

Cを飽和した液状Feの容量を  $1300 - 1600^\circ$  でアルミノ珪酸塩, アルミン酸カルシウム中で測定した。データを二重層模型によって定性的に説明した。

溶融塩につけた磁器隔膜の電極としての性質 (C.A. 34236 j)

A.A.Kolotii and Yu.K.Delimaraskii.; Zh.Prinkl.Khim.39 (11) , 2496-500 (1966)

$\text{Pt/SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  / 磁器 /  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{3-}$  / 磁器 /  $\text{SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  / Pt などの非対称起電力を調べたが僅かであった。

対流拡散条件下で溶融アルカリ金属電解質中の亜硝酸イオンのポーラログラフ (C.A. 34254p)

Yu.K.Delimaraskii and G.V.Shilina ; Elektrokhimiya 2 (10) , 1154-7 (1966)

$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  共融混合物融液中の  $\text{NaNO}_2$  のポーラログラフを回転板電極で行なった。極限電流は  $\text{NaNO}_2$  の濃度に比例する。現象の考察あり。

温度測定 (C.A. 39081 g)

D.Mayer ; Textilveredlung 1 (11) , 568-74 (1966)

熱電対, 温度計, 抵抗温度計等による温度測定についての基本的原則を述べている。

乱流における浮遊粒子の拡散係数 (C.A. 39306 s)

V.S.Sinel'shchikov ; Zh.Tekh.Fiz. 36 (12) 2164-70  
(1966)

溶液中に不連続状態で浮遊する粒子の拡散について論じている。

溶融Mgの表面自由エネルギーの温度依存性 (C.A. 40250 a)

Yu.N.Ivashchenko, V.N.Eremenko, B.B.Bogatyrenko  
& G.P.Khilya.; Poverkh.Yavleniya Rasplavakh Voznikayushchikh nikh Tverd.Nal'chik 1965, 281-6 (Russ)

静滴法により99.91%のMgの表面張力 $\sigma$ をHe気流中で測定した。 $\sigma_T = 588.4 \pm 1.2 - 0.82 \pm 0.001 (t - 650)$ 。

溶融点における金属中の空孔濃度の測定法 (C.A. 40253 d)

A.J.Cornish, J.Burke ; J.Appl.Phys. 37 (13), 4717-22 (1966)

m.p.における線膨脹( $\Delta l/l$ )と格子常数の変化( $\Delta a/a$ )との差を測定することにより,m.p.における空孔濃度の測定法について述べている。

珪酸塩および耐火物中のFeOの定量. I.展望 (C.A. 40329 h)

H.N.S.Schafer ; Analyst (London) 91 (1089), 755-62  
(1966)

珪酸塩または耐火物中のFeOの定量法について58の文献を集めている。

ボンドを形成する分子間の相互作用 (C.A. 40825 s)

Mario Ageno.; Atti Accad.Naz.Lincei,Rend.,Cl.Sci.Fis.,  
Mat.Nat. 40 (5), 734-9 (1966)

Schroedingerの方程式の一般則から算出する分子間の交換反応はボンドを形成することができる。

表面張力測定の不規則性 (C.A. 40933 a)

Hayes Slaughter & Carol Slaughter; J. Ala. Acad. Sci.  
37 (4), 325-9 (1966)

du Nouyの張力計(輪環法)による表面張力測定の改良法について述べている。

流動液体の表面張力の測定法 (C.A. 40945 f)

Armando Morpurgo.; Chim. Ind. 48 (11), 1189-92 (1966)

流動している液体の表面張力測定法について述べている。

溶融塩 (C.A. 41096 s)

D. Inman & S. H. White; Annu. Rep. Progr. Chem. 62, 106-  
30 (1965)

溶融塩の電気化学的, 物理的性質に関して, 1965年に行なった研究をまとめている。

固相, 液相における金属の表面エネルギーの関係 (C.A. 40771 m)

S. N. Zadumkin & A. A. Karashaev.; Poverkh. Yavleniya  
Rasplovakh Voznikayushchikh nikh Tverd. Fazakh.,  
Nalchik 1965, 85-8

固相, 液相の界面における金属の表面エネルギーを2つの金属の表面エネルギー,  
配位数, 昇華熱, 混合熱の関数として算出する近似式を決定した。

CoCl<sub>2</sub> - NiCl<sub>2</sub>系の状態図 (C.A. 41106 v)

N. G. Korzhukov & K. G. Khomyakov.; Vestn. Mosk. Univ., Ser.  
II 21 (5), 53-6 (1966)

CoCl<sub>2</sub> - NiCl<sub>2</sub>系の全組成領域について, D. T. A. により研究した。CoCl<sub>2</sub>  
98.6 wt % に共晶点があり, 温度は721°Cである。

溶融塩における電極反応 (C.A. 43054 a)

A. D. Graves, G. J. Hills, & D. Inman; Advan. Electrochem,

Electrochem. Eng. 4, 116~83 (1966)

熔融塩中における電極反応について、現在迄の研究状況を述べている。

高温液体-金属溶液熱量計の開発 (C.A. 47624j)

M.J.Pool and J.R.Guadagno; U.S.Air Force Syst. Command, Res. Technol.Div., Tech.Rep.AFML-TR-66-352, 24pp (1966)

1300°まで操作可能な熱量計で、耐熱材にはBeOと高純度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用している。雰囲気は真空および不活性ガスである。

高温用の新しい熱電対 Platinel (C.A. 47625k)

M.Dalle Donne; Engelhard Ind.Tech.Bull. 5,5-9 (1964)

陽はAu 3%, Pd 83%およびPt 14%で、陰はAu 65%およびPd 35%よりなり、クロメルアルメルと同程度の熱起電力をもち、安定性はPt/Pt-Rhに相当する。

最近の高温技術の進歩 (C.A. 47749d)

Jean Flahaut; Diagrammes No.91, 5-80 (1964) (Fr)

1300°以上の高温化学と加熱法の総説。

非水金属溶媒についての結晶化物 (C.A. 48612r)

K.Roehrig; Metall 20 1266-72 (1966)

結晶の機構と結晶化物の性質と型について述べている。

PuO<sub>2-x</sub>の欠陥 高温における密度の測定 (C.A. 48896m)

L.M.Atlas. G.T.Schlehnman. D.W.Ready.; J.Amer.Ceram. Soc. 49 624-5 (1966)

ガスピクノメーターで750°のPuO<sub>2-x</sub>の密度を測定する方法について記述した。

融解塩化物中での黒鉛電極のぬれ (C.A. 49542 e)

Yu. I. Aleksandrov and V. P. Mashovets ; Zh. Prikl. Khim. 39 (11) 2591-6 (1966) (Russ)

KCl と NaCl の等モル混合浴は 700° で、純 NaCl 浴は 863° で純グラファイトおよびパイログラファイトの電気二重層容量を測定した。

融解金属によるぬれに及ぼす表面粗さの影響 (C.A. 49543 f)

Yu. V. Naidich and V. S. Zhuravlev ; Poverk, Yavleniya Rasplavakh Voznikayushchikh nikh Tverd, Fazakh, Nalchik 1965, 245-50 (Russ)

シリカガラス上での融解金属滴の接触角の測定を行なっている。

錯塩組成の検出と熱分析によるその不安定性

II . 熔融 KCl - CdCl<sub>2</sub> の錯化合物 (C.A. 49722 p)

W. H. Metzger, A. Brenner, H. I. Salmon ; J. Electrochem. Soc. 114 131-8 (1967)

溶液中の錯塩の組成の検出と、その平衡定数をみつける新しい方法を KCl - CdCl<sub>2</sub> 系に応用した。

塩化物浴中に於ける MgCl<sub>2</sub> の熱力学的性質 (C.A. 49742 v)

G. T. Kosnyrev, E. J. Savinkova, Ya. E. Vol'nyanskii ; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Tsvet. Met 9 57-64 (1966)

$MgCl_2(l) + \frac{1}{2}O_2(g) = MgO(s) + Cl_2(g)$  の反応の平衡定数を測定し  
熔融塩 (KCl, NaCl, BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) 中の MgCl<sub>2</sub> と gas (P<sub>Cl<sub>2</sub></sub> + P<sub>O<sub>2</sub></sub>)  
の平衡を調べた。

熔融および固体二元系硫酸塩の電気泳動：相対カチオン移動度と遷移係数

(C.A. 49745 y)

V. Ljubmov, A. Lunden ; Z. Naturforsch, 21 1592-600 (1966)

固体硫酸塩あるいは熔融硫酸塩中の二つのカチオンの電氣的移動について研究した。

溶融アルカリ水酸化物中における化学的，電気化学的性質Ⅲ．酸化物と各種金属カチオンの活量 (C.A. 49747 a)

Jean.Goref Bernard.Tremillon ; Bull.Soc.Chim.France 1966 2872-7 (1966)

NaOH-KOH 共晶液中の“Solvated”金属カチオンの見かけの活量と $O^{2-}$ イオンの受容体としての能力の関係を示した。

溶融金属-塩の電気伝導度。ビスマス-塩化ビスマス，アンチモン-沃化アンチモン，ビスマス-臭化ビスマス (C.A. 50084 p)

K.Ichikawa, M.Shimoji ; Trans.Faraday Soc. 62 3543-58 (1966)

溶融 $Sb-SbI_3$ ， $Bi-BiBr_3$ ， $Bi+BiCl_3$ 系の電気伝導度を温度の関数として測定した。

溶融塩中の起電力シリーズ (C.A. 51573 j)

J.A.Plambeck ; J.Chem.Eng.Data 12, 77-82 (1967)

溶融塩電解に応用される電池の標準電位の文献値を再録し，起電力表を作った。

亜硝酸塩可逆電極 (C.A. 51581 k)

A.J.Calandra, A.J.Avvia ; Electrochim. Acta. 12 95-9 (1967)

$Na(l) + NO_2(g) = NaNO_2(l)$  の反応で $NaNO_2$ の形成するガルバノ電池を示し，亜硝酸イオンの温度による電位の影響， $NO_2$ 圧，濃度等を示した。

溶融 $LiCl-KCl$ 中のある金属の電位におよぼす温度の影響

(C.A. 51630 a)

T.N.Priekina, V.A.Kuzentov, N.P.Malyutina ; Elektrokimya 2 1307~11 (1966)

$Sn$ ， $Bi$ ， $Ga$ ， $Pb$ ， $In$ ， $Tl$ について電気微少曲線を $400-750^\circ$ にわたって測定し，二面間の張力の温度係数を計算した。



非水溶媒中での滴定 (C.A. 51840 u)

R. Dams ; Ind. Chim. Belge 31 783-800 (1966).

酸-塩基の挙動の理論を復習し,有機物,無機物への応用をのべている。

ガス圧の下での  $10^8 \sim 10^{15}$  ポイズ範囲の珪酸塩物質の粘度の測定装置

(C.A. 57156 x)

A.A. Varuzhanyan ; Zavod. Lab. 32 (12) , 1525-7 (1966).

熔融  $B_2O_3$  の粘度 (C.A. 58500 s)

R.A. Eppler ; J. Amer. Ceram. Soc. , 49 (12) , 679-80 (1966).

$ZrO_2 - CaO$  および  $ZrO_2 - MgO$  系の電導度 (C.A. 58503 v)

Hans Heinrich Mobius ; Silikattechnik 17 (11) , 358-62 (1966).

熔融塩の研究に対する寄与 (C.A. 58885 w)

I.G. Mulgulescu and Solomon Sternberg ; NASAA ccess. No. N66-14900 , Rept. No. Eur-2466.e.59-80 (1965)

$KAlSi_3O_8$  の熔融関係 40 キロバール以下の圧力の影響

(C.A. 59115 g)

D.H. Lindsley ; Amer. Mineral. 51 (11~12) , 1793-9 (1966).

$NH_4(NO_3) - Ca(NO_3)_2$  系の吸湿性 (C.A. 59325 a)

Miroslav Novak ; Chem. Prum. 17 (1) , 16-18 (1967).

$CaCO_3 - SrCO_3$  系の共晶化 (C.A. 59367 r)

D. Kloetzen and H.W. Lerr. ; Radiochim Acta 6 (2) , 81-5 (1966).

PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - SrTiO<sub>3</sub> 系固溶体の生成機構 (C.A. 59383 t)  
E.Freidenfelds and E.Bindars ; Issled.Prir.Tekh.  
Mineraloobrazov., Mater.Soveshch., 7th, Lvov 1964,  
274-7.

溶融塩混合物の物理的性質 共融混合物組成および融点

(C.A. 59484 b)  
Paul V.Clark ; U.S.At.Energy Comm. Sc-R-65-930  
(Vol.2) 1236 pp (1966).

Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - AlF<sub>3</sub> - MgCl<sub>2</sub> 系の液相曲線の作成 (C.A. 59485 c)  
T.Chlebovsky, S.Kasikova, and M.Malinovsky ; Hutn.  
Listy, 21 (12), 868-74 (1966).

CuO - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系 (C.A. 59490a)  
Pascal Fleury ; C.R.Acad.Sci., Paris, Ser. C 263 (22),  
1375-7 (1966).

中温用断熱熱量計による NaNO<sub>3</sub> および AgNO<sub>3</sub> の比熱

(C.A. 59540 s)  
V.C.Reinsborough and F.E.W.Wetmore ; Aust.J.Chem.20  
(1), 1-8 (1967).

温度と濃度の関数として固溶体 MgO - MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
の熱伝導度 (C.A. 59561 z)

I.I.Vishnevskii and V.N.Stripak ; Izv.Akad.Nauk SSSR,  
Neorg.Mater. 2 (10), 1820-6 (1966).

金属硝酸塩の赤外スペクトルと熱分解 (C.A. 60450 u)

K.C.Patil and C.N.R.Rao ; Inorg.Nucl.Chem.Lett.2 (11),  
329-31 (1966).

溶融 NaCl - KCl - AgCl 電解質 中でのガラス膜の電位

(C.A. 61285z)

Jean Hladik, Monique Saunier, and Genevieve Morand ;  
C.R.Acad.Sci., Paris.Ser.C 263 (5) , 357-9 (1966) .

## 2. アルミニウム

### A

エレクトロスラッグ法によるアルミニウム合金の連続的精製法

(C.A. 13109 e)

A.Ya.Ishchenko ; Avtomat.Svarka 19 (8) , 65-6 (1966)  
(Russ)

Al の連続又は半連続の精製法の装置を開発した。スラッグは、塩化物-弗化物の混合浴である。

アルミニウム中のナトリウム含有量に及ぼす再溶解の影響

(C.A. 13421 a)

G.M.Vorob'ev and I.I.Maurits. ; Tsvetn.Metal. 39 (8) ,  
92-3 (1966) (Russ)

700 °で1~1.5時間再溶解すれば、アルミニウムインゴット中のナトリウム含有量は0.004~0.006%から0.001~0.003%に減少する。

真空中での Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点

(C.A. 13695 t)

S.J.Schneider and C.L.McDaniel ; Rev.Int.Hautes Temp.  
Refract. 3 (3) , 351-61 (1966)

$6.5 \times 10^{-5}$  mmHg で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の m.p. を測定した。m.p. は 2051° ± 4° であった。

実用温度尺度としての二次的標準点・アルミナの融点の実験的決定

(C.A. 13704 v)

G. Urbain and M. Rouannet.; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 3 (3), 363-9 (1966) (Fr)

ワルツボ中で純 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をアルゴン雰囲気中でMo箔抵抗体により電熱加熱して、そのm.p.を測定した。その結果 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のm.p.は $2047 \pm 8^\circ$ であった。この値は実際上の測温の二次的標準点に使える。

アルミナの融点とそれに関する観察

(C.A. 13705 w)

Gunnar Gitlesen and Ketil Motzfeldt.; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 3 (3), 343-9, discussion 350 (1966) (Fr)

アルゴン気流中で400 mmHgで測定した。m.p.は $2041 \pm 7^\circ$ であった。

アルミニウム酸化物の物理的、化学的性質に及ぼす製造条件の影響

(C.A. 14360 s)

Wienczyslaw Kuczynski, Ryszard Fiedorow, and Maria Wojciechowska.; Przemysl Chem. 45 (9), 485-9 (1966) (pol)

24種の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒能と表面酸性度との関係について検討した。

NaCl,  $\text{MgF}_2$ を含むアルミニウム電解浴へのLiOHの添加についての  
実用試験 (C.A. 21261 p)

Yu. I. Drinin, V. A. Shcherbakov; Tsretn. Metal. 39 (8), 58-62 (1966).

水晶石-アルミナ融液中の陽極効果の再現性 (C.A. 34235 h)

B. J. Welch & R. J. Snow; J. Electrochem. Soc. 113 (12), 1338-40 (1966)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 5 \text{ wt } \% \text{ AlF}_3 + 5 \text{ wt } \% \text{ CaF}_2$ でC電極をArで保護し $985^\circ$ で陽極効果を調べた。電流より電圧が再現性を与えた。

アルミナの焼結に及ぼす酸化マンガンの影響 (C.A. 40391X)  
James R. Keski ; Univ. Microfilms. Order No. 66-10,484,  
189pp. Diss. Abstr. B 27 (4) , 1137 (1966) .

アルミニウム酸化物中の  $TiO_2$  の固溶体 (C.A. 40394 a)  
E.R.Winkler, J.F.Sarver & Ivan.B.Cutler ; J.Amer.  
Ceram.Soc. 49 (12) 634~7 (1966)

$Al_2O_3$  中の  $TiO_2$  の固溶限度について検討している。

$AlCl_3 - NaCl - KCl$  共融物中の白金およびイリジウム電極上での塩素  
のイオン化 (C.A. 51657 q)

A.M.Skundin, V.Sh.Palanker, and V.S.Bagotskii ;  
Elektrokhimiya 2 (12) , 1453-6 (1966) (Russ)

オシロポーラロによる電流-電位曲線によって塩素のイオン化を研究した。

## B

溶融アルミニウムの脱ガスと戸過 (C.A. 13614 r)  
Ronald Bachowski, Paul D.Hess, and Kenneth J.Brondyke  
(to Aluminum Co.of America)  
U.S. 3,281,238 (Cl 75-93) Oct.25, 1966, Appl. Nov.  
13, 1963 ; 5 pp.

Al 電解槽の陰極導線の改良 (C.A. 31161 v)  
John L.Dewey (Reynolds Metals Co.) ; U.S. 3,287,247  
Nov.22, 1966 Appl.Feb. 9,1960, and July 24, 1962, 7 pp.

Cu, Al などの導線の Al 融液中に浸る部分を  $TiB_2$  焼結物で保護したり, 内張  
を通過する部分を黒鉛, 窒化物結合 SiC で保護したりする。又 Fe での代用も可能  
となる。詳細な記述あり。

水晶石の製造

(C.A. 39441 g)

Miroslav Louda and Ladislav Loukota; Czechn. 118, 214

(Cl. C 01 b); April 15, 1966 Appl. Jan. 20, 1965; 2 pp.

融解塩の加熱方法

(C.A. 51719 m)

Aluminium Laboratories Ltd.; Brit. 1,047,008

ガス状  $\text{AlCl}_3$  発生用の改良電解槽で  $400 \sim 500^\circ$  で操作する。

### 3. アルカリ, アルカリ土類

#### A

アルミネートのテルミット還元によるアルカリ金属とアルミニウム酸化物との製造 (C.A. 5010 s)

S.M. Isabaev, V.D. Ponomarev, V.S. Mal'tsev, R.U. Abisheva;

Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 9 (4), 39-42

(1966)

$\text{Na}_2\text{O}$ : 29.56%, 53.69%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んだ純度のよい Na アルミネート および  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  が用いられた。

ドロマイト中での  $\text{CaO}$  中の  $\text{MgO}$  と  $\text{MgO}$  中の  $\text{CaO}$  の溶解度の計算機を用いた計算法 (C.A. 5456 s)

H. Malissa, K.H. Obst, G. Jellinek, H.C. Horn; Tonind-

Ztg. Keram. Rundschau 90 (9), 408-10 (1966) (Ger).

仮焼ドロマイト中の  $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  の相互溶解度 (C.A. 5457 z)

K.H. Obst.; Tonind-Ztg. Keram. Rundschau 90 (9), 411-

15 (1966)

顕微鏡, X-線, 電子ビーム分析法を用いて検討した。

Li と他のアルカリ金属異性燐酸塩からなる系について

(C.A. 6067 y)

I.V.Mardirosova, G.A.Bukhalova; Zh.Neorg.Khim. 11 (10),  
2378-82 (2378-82) (1966)

$\text{LiPO}_3 - \text{NaPO}_3$ ,  $\text{LiPO}_3 - \text{KPO}_3$ ,  $\text{LiPO}_3 - \text{CsPO}_3$  が研究された。

KF - CdF<sub>2</sub> 系

(C.A. 6138 j)

J.C.Cousseins; Compt.Rend., Ser.C 263 (8), 585-7 (1966)

示差熱分析と X線結晶写真分析法を行なった。

Na の高温における性質

(C.A. 6154 c)

C.T.Ewing, J.P.Stone, J.R.Spann, R.R.Miller; J.Chem.  
Eng.Data 11 (4), 468-73 (1966)

2550 °F 位までの熱力学的性質について述べている。

Cs の高温における性質

(C.A. 6188 u)

C.T.Ewing, J.P.Stone, J.R.Spann, R.R.Miller; J.Chem.  
Eng.Data 11 (4), 473-80 (1966)

2550 °F 位までの熱力学的性質について述べている。

熔融アルカリ土類臭化物中の陽イオンの相対移動速度 (C.A. 7885 p)

F.Menes; J.Chim.Phys. 63 (7-8), 983-4 (1966)

650~800 ° でアルカリ臭化物と  $\text{CaBr}_2$  の混合物, アルカリ土類混合物について  
実験した。

Si - Ca による NaCl の還元 の速度論

(C.A. 14398 k)

G.N.Zviadadze, D.Sh.Oziashvili, and D.V.Vatsadze;

Soobshch.Akad.Nauk Gruz. SSR 44 (1), 195-200 (1966)

Si-CaとNaClとの相互反応について次の二つの方法によりしらべた。恒温における重量減少の測定, NaCl中に浸漬したSi-Ca電極の分極の測定。

溶融アルカリ塩化物中へのCO<sub>2</sub>の溶解度 (C.A. 14467 g)

D.Brätland, K.Grjotheim, C.Krohn, and K.Motzfeldt.;  
Acta Chem.Scand.20 (7), 1811-26 (1966) (Eng)

700~1000°における溶融したNaCl, KCl, KBrおよびKI中へのCO<sub>2</sub>の溶解度を1気圧においてしらべた。CO<sub>2</sub>の溶解度は0.001~0.002%の程度であった。

NaCl電解のエネルギー消費 (C.A. 15956 c)

I.T.Rodeanu; Rev.Chim(Bucharest) 17 (7), 400-5 (1966)  
(Rom)

Hg陰極を有する濃厚NaCl溶液の電解槽の電圧分布を理論的に計算した。

アルカリ土類硝酸塩の熱分解 (C.A. 32310 e)

Frane Lazarini and Branko S.Brcic; Monotsh.Chem.97  
(5), 1318-25 (1966)

硝酸-Ca, Sr, Baを5°/minで熱天秤で研究。Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 455°,  
Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 480°, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 495°で分解, これは文献値よりずっと低い。  
3段階に分解。

アルカリ臭化物融液中のオルト/パイロリン酸塩の平衡

(C.A. 32439 d)

A.Mitchell; Trans.Faraday Soc. 62 (21) 3470-8 (1966)

NaBrとKBr中に900-1000°Kで稀薄溶液を作ってO<sup>2-</sup>+P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> ⇌  
2 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の平衡恒数を氷点降下, 赤外吸収, 起電力から研究。臭化物は不活性であつた。



溶融アルカリ合金の理論 II. Na-K, Na-Rb, Na-Ce (C.A. 48647 f)

J.R.Christman; Phys.Rev. 153 217-24 (1967)

溶融アルカリ金属の混合の性質について過去の理論を記述, 拡張しNa混合体, Na-K, Na-Rb, Na-Csについて実験した。

溶融アルカリ合金の理論 III. K-Rb, K-Cs, Rb-Cs (C.A. 48648 g)

J.R.Christman; Phys.Rev. 153 225~8 (1967)

Naを含んだ二元アルカリ合金の混合の性質を応用し, 今までの理論を応用し, もっとも理想液に近いK-Rb, K-Cs, Rb-Csについて研究した。

金属ナトリウムと塩素, 臭素の不均一反応の速度論的研究: (C.A. 49599 d)

M.J.Dignam D.A.Huggins; J.Electrochem.Soc. 114 117-23 (1967)

238°~323°KでNaの塩素化臭素化のデータを得, 反応を吟味した。

LiF (C.A. 57438 r)

Zdenek Adamec; Czech. (cl.Colb, Cold) 118, 466, May 15, 1966, Appl. June 9, 1964; 2pp.

Li, Cs, Sr || Cl系 (C.A. 59338 g)

G.A.Bukhalova and V.M.Burlakova; Zh.Neorg.Khim. 11(12), 2812-15 (1966).

Na, K, Cs || SO<sub>3</sub> および Li, Rb, Cs || SO<sub>4</sub>系 (C.A. 59345 g)

G.G.Diogenov and V.I.Ermachkov; Zh.Neorg.Khim. 11(12), 2825-7 (1966).

(Li, Na, K, Mg) 炭酸塩融液, CO<sub>2</sub> ガス, および MgO の間の平衡  
(C.A. 59483 a)

Dr. P. F. van Velden; *Trans. Faraday Soc.* 63 (1), 175~84  
(1967).

溶融 KCl, RbCl および RbBr における同位元素の易動性とそれらの温度  
関係 (C.A. 59486 d)

S. Jordan and A. Klemm; *Z. Naturforsch.*, A 21 (10), 1584-  
91 (1966).

KNO<sub>3</sub> の誘電恒数 (C.A. 59824 n)

Yves Doucet, Armand Morabin, Andre Tete, and Robert  
Santini; *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. A.B.* 263 B (23),  
1286-9 (1966).

## B

LiCl の精製 (C.A. 4537 w)

J. A. Hermann; *U.S.* 3,278,260, Oct. 11, 1966, *Appl.* Feb.  
8, 1963, 4pp.

BuOH のような無水アルコールの存在の下で Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と KCl を複分解させるか,  
又は燐輝石を処理して Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とし, 複分解反応によって十分純度のよい LiCl を  
得ることができる。

石灰石結晶 (C.A. 30597 e)

Perkin-Elmer Corp.; *Brit.* 1,049,347 Nov. 23, 1966; *U.S.*  
*Appl.* Nov. 7, 1963, 5pp.

CaCO<sub>3</sub> と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 又は Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を含む融液中に CaCO<sub>3</sub> を入れて加熱して CaCO<sub>3</sub>  
の単結晶を成長させる。

800°C 以下

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

##### A

HfI<sub>4</sub> の蒸気圧測定 (C.A. 5919 n)

V.I.Tsirel'nikov, M.I.Ioffe.; Zh.Neorg.Khim. 11 (10),  
2395-6 (1966).

隔膜法によって蒸気圧を測定した。

275~332°.....  $\log P_{\text{mm}} = -4261/T + 9.0511$ ;

332~395°.....  $\log P_{\text{mm}} = -5814/T + 11.619$

SrO-ZrO<sub>2</sub> 系の構造 (C.A. 6139 s)

R.A.Tarnopol'skaya, N.V.Gul'ko.; Dokl.Akad.Nauk SSSR  
170 (5), 1140-2 (1966)

相状態が決定された。

熔融したMg, Ca, Ba 塩化物中でのTiの二および三塩化物の生成に関する熱力学 (C.A. 6161 s)

B.G.Rossokhin, M.V.Smirnov, N.A.Loginov; Tr.Inst.  
Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial No.8, 25  
-8 (1966)

液態のTiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>とLi, K, Cs, Mg, Ca, Ba の塩化物との混合のΔGも決定した。

300~1200°におけるハフニウムの酸化の速度論 (C.A. 1440g)

R.F.Voitovich and E.I.Golovko; Zh.Fiz.Khim. 40 (8),  
1949-51 (1966) (Russ)

300~1200°の間で100°間隔で, 一定温度に10時間保って重量増加と時間との関係を求めた。

ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の蒸気圧と昇華熱 (C.A. 14570 k)

N.D.Denisova, E.K.Safronov, and O.N.Bystrova; Zh. Neorg. Khim. 11 (10), 2185-8 (1966)

融点以下の温度で ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の性質をしらべた。

$$\text{ZrCl}_4 : \log P_{\text{mm}} = 11.4632 - 5191/T$$

$$\text{HfCl}_4 : \log P_{\text{mm}} = 11.6726 - 5148/T$$

多結晶 BeO 中のカチオンの自己拡散と電気伝導度 (C.A. 14806 s)

H.J.De Bruin, G.M.Watson, and C.M.Blood; J. Appl. Phys. 37 (12), 4543-9 (1966)

800-1795°C における多結晶 BeO 中の Be の自己拡散係数を求めた。

高温における CaO-ZrO<sub>2</sub> 固溶体の電気伝導度 (C.A. 14813 s)

M.L.Ezerskii, N.I.Kozlova, V.S.Bagotskii, G.P.Kalliga, I.M.Demonis, L.N.Rastorguev, and V.I.Prilepskii; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 2 (10), 1811-5 (1966).

600-1000°C における CaO-ZrO<sub>2</sub> 固溶体の電気伝導度に及ぼす CaO 濃度, ZrO<sub>2</sub> の純度および安定化の影響についてしらべた。

ベリリウムの迅速分析法 (C.A. 16286 w)

M.N.Sastri and T.P.Prasad; Curr. Sci. 35 (20), 516-517 (1966)

K<sub>2</sub>BeO<sub>2</sub> 又は Na<sub>2</sub>BeO<sub>2</sub> 溶液にブロム水を加え Be(OH)<sub>2</sub> として沈澱せしめ BeO として迅速定量する方法。

TiO<sub>2</sub> または Ti スラッグの炭素による還元 (C.A. 21223 c)

O.Watanabe, M.Tezuka, T.Hashimoto; Nippon Kinzoku Gakkaiishi, 28, 214-22 (1964)

溶融状態における TiO<sub>2</sub> のカーボンアークによる還元 (1200-1800°C, CO ~ 10<sup>-2</sup> mmHg) .

スラグからのTiの製造 (C.A. 21260 n)

T.Noda ; J.Metals 17, 25-32 (1965)

日本のチタンスラグからのTiの製造法。

TiO<sub>2</sub> およびTiスラグの電解還元 (C.A. 21263 r)

S.Takeuchi, O.Watanabe ; Nippon Kinzoku Gakkaishi 28,  
549-54 (1964)

CaCl<sub>2</sub> - CaO - TiO<sub>2</sub> (またはチタンスラグ) の950-1250°, 不活性ガス  
雰囲気下における電解還元。

Zr およびその合金 (C.A. 21505 w)

M.Y.Michaud ; Brll.Inform. A.T.E.N. No.59 37-43 (1966)

Zr およびその合金の製法, 用途などについての総説。

一酸化炭素存在下の酸化チタンの塩素化に及ぼす塩化物溶融塩の組成の影  
響 (C.A. 22628 a)

S.P.Zezynov, V.A.Il'ichev ; Zh.Prikl.Khim. 39 (10),  
2174-8 (1966) .

KCl, KCl - NaCl, KCl - CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> - SrCl<sub>2</sub> など各種の溶融塩化  
物中でのTiO<sub>2</sub>の塩素化。

ZrCl<sub>4</sub> - AlCl<sub>3</sub> およびHfCl<sub>4</sub> - AlCl<sub>3</sub>系の状態図

(C.A. 22801 b)

O.R.Gavrilov, A.S.Krivoshein, L.A.Nisel'son ; Zh.Neorg.  
Khim. 11 (10), 2392-3 (1966) .

溶融塩浴を用いるTiの電解精錬 I . 各種溶融塩浴の影響

(C.A. 25364 x)

S.Takeuchi, O.Watanabe ; Nippon Kinzoku Gakkaishi 28,  
633-8 (1964) .

熔融塩浴を用いるTiの電解精錬 II . 各種浴からのTiの結晶析出形  
(C.A. 25365 y)

S. Takeuchi, O. Watanabe ; Nippon Kinzoku Gakkaishi 28,  
728-34 (1964).

熔融塩電解によるTiO, TiC, Ti-C-O合金陽極からのTiの分離  
(C.A. 25366 z)

S. Takeuchi, O. Watanabe ; Nippon Kinzoku Gakkaishi 28,  
627-32 (1964).

熔融塩電解によるTiS<sub>2</sub>の生成 (C.A. 25416 r)

J. Beaudouin ; C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C. 263 (17),  
993-6 (1966).

金属塩化物 (Ti, Zr, Si, Al, Fe) の酸化物への熱転換

(C.A. 39432 e)

Farbenfabriken Bayer A.G.; Ger. Appl. March 24, 1965 15pp  
無機塩化物を酸素または水蒸気を含むガスと接触させ、800°C以上に加熱して熱転換について実験を行なった。

雲母中におけるTiの配位 (C.A. 39705 w)

V.E. Tepikin ; Mezhd. Sb. 1, 19~24 (1966)

雲母中におけるTiの配位に対する文献についての展望。

Nb-Ti系状態図 (C.A. 40150 t)

L.S. Guzei, E.M. Sokolovskaya, & A.T. Grigor'ev.; Vestn.  
Mosk. Univ., Ser. II 21 (5), 79-82 (1966).

顕微鏡およびX線分析によりNb-Ti系の合金について研究している。

熔融Tiと黒鉛との接触による相互反応 (C.A. 40154 X)

V.P. Elyutin, V.I. Kostikov and M.A. Maurakh.; Poverkh.  
Yavleniya Rasplavakh Voznikayushchikunikh Tverd.  
Fazakh. Nal'chik 1965, 345-51

熔融Tiを黒鉛と接触させると、その結果炭素化合物を生じ硬度を増加する。種々の条件で熔融Tiを黒鉛ルツボ中に保持し、Tiの炭化およびその化合物について研究している。

共沈澱したリン酸ジルコニウム-ニオブのイオン交換特性

(C.A. 49550 f)

S.Z.Haider, A.H.Khan, and M.K.Rahman; J.Natur.Sci. Math. 6 (1), 77-90 (1966) (Eng)

Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> および Cu<sup>2+</sup> に対する全交換容量を測定した。

高温イオン交換物質としての水和TiO<sub>2</sub> および水和Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の特性

(C.A. 49557 p)

B.E.Chidley, F.L.Parker, and E.A.Talbot; U.K.At. Energy Auth.Res.Group, AT.Energy Res.Estab.Rep. AERER5220 10pp (1966) (Eng);

TiO<sub>2</sub> は300° 5 hr で交換能力を失なうが, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は300° で0.55 から1.37 meq/g の交換容量を有している。

TiO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>O - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 系の相組成 (C.A. 49751 x)

A.A.Foteiv, A.M.Bobrova, M.P.Glazyrin; Tr.Inst.Khim. Akad.Nauk SSSR Ural Fil 9 91-7 (1966)

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> 系の相組成を光学, X線, 化学, 高温法を用いて研究した。

アセトニトリル中でのハロゲン化ベリリウムのポーラログラフ

(C.A. 51664 q)

P.J.Shirvington, T.M.Florence, and A.J.Harle; Aust.J. Chem. 20 (2), 211-15 (1967) (Eng).

Be の溶媒化分解の結果, アセトニトリル中では強く会合している遊離のハロゲン酸を生じることを認めた。

CO の存在下, 熔融塩化物中でのTiO<sub>2</sub> の塩素置換 (C.A. 59271 e)

S.P.Zeryanov and V.A.Il'ichev; Izv.Vyssh.Ucheb.Zaved., Tsved., Met. 9 (5), 65-9 (1966).

1100 ~ 2500°K におけるZrO<sub>2</sub> のエンタルピーおよび比熱

(C.A. 59545 x)

V.A.Kirillin, A.E.Sheindlin, V.Ya.Chekhouski, I.A.Zhukova, and V.D.Tarasov; Teplofiz.Vys.Temp.4 (6), 878-9 (1966).

## B

ガス状の Zr と Hf の塩化物の混合物から Hf を除去する方法

(C.A. 5034 w)

H.W.Chandler ; U.S. 3,276,862, Oct. 4, 1966, Appl. Oct. 24, 1962, 2 pp.

ZrCl<sub>4</sub> と HfCl<sub>4</sub> の混合物を 300-1000° で ZrO<sub>2</sub> のベッドの上を通過されると HfCl<sub>4</sub> は ZrO<sub>2</sub> と反応し、ガス相中の Hf は大部分 Zr と置き換わる。

溶融塩中での TiCl<sub>4</sub> より金属 Ti への電解還元 (C.A. 13134 j)

John C. Priscu (To Titanium Metals Corp. of America) ; U.S. 3,282,822 (Cl. 204-246), Nov. 1, 1966, Appl. May 20, 1963 ; 6 pp.

NaCl-KCl 共晶混合浴を用い、TiCl<sub>4</sub> を送入しつつ電流密度 180~300A/ft<sup>2</sup> で電解、ブリネル硬度 80~120 の金属 Ti を得た。

金属酸化物、特に顔料 (TiO<sub>2</sub>) (C.A. 39433 f)

George B. Edwards, Donald E. Darr & Clifford E. Loehr. ; U.S. Appl. July 1, 1964 ; 5 pp Fr. 1,437,011 (Cl. C 09c), April 29, 1966.

金属酸化物、特に TiO<sub>2</sub> 顔料の製造において、金属塩化物の気相中における酸化物への酸化について述べてある。

水酸化ハフニウムあるいは水酸化ジルコニウムを含有する Aquasol

(C.A. 49589 a)

W.R. Grace & Co. ; Fr. 1,447,640

ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の溶液を 7V で 19 hr 電解透析することにより陰イオンを除去してゾルを得ている。

耐腐食性のベリリウム

(C.A. 51675 u)

Brush Beryllium Co. ; Fr. 1,446,592

金属ベリリウムを陽極処理して水和 BeO の皮膜を生成させたもので、高温での塩水噴霧でよい耐食性を示す。



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

A.

バナジウムの電気精錬 (C. A. 5023b)

T. A. Sullivan; J. Metals 17, 45-8 (1965)

Ta-C, Nb-C, V-C系の金属の多い側 (C. A. 5256p)

E. Gebhardt, E. Fromm, U. Roy; Z. Metallk. 57 (9),  
682-7 (1966)

いろいろな温度で高純度の脱ガスしたTa, Nb, Vのシリンダーを恒温滲炭した。

NbCl<sub>2</sub>-MCl (M-Na, K, Rb, Cs)系複塩の物理化学的研究

(C. A. 6065h)

V. V. Safonov, B. G. Korshunov, S. N. Steblouskaya; Zh.  
Neorgan. Khim. 11 (9), 2143-7 (1966)

FPK-56ポテンシオメーターで熱分析を行なった。X線解析によって [NbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>  
[Nb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>の存在を確めた。NbCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>NbCl<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>NbCl<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>NbCl<sub>4</sub>  
の比重も測定した。

TiO<sub>2</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の塩化反応に関する温度分析法 (C. A. 7991)

A. N. Ketov, I. M. Kolesov; Sb. Nauchn. Tr., Permsk. Politekh.  
Inst. No. 18, 42-7 (1965)

TiO<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>, (TiO<sub>2</sub>+C)-Cl<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-(Cl<sub>2</sub>+CO), TiO<sub>2</sub>-COCl<sub>2</sub>,  
TiO<sub>2</sub>-CCl<sub>4</sub>, (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+C)-Cl<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-(Cl<sub>2</sub>+CO), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-  
COCl<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CCl<sub>4</sub>のような系について研究した。

棒状の高純度シリコンの製造 (C. A. 12549m)

I. Niederkorn, R. Jeodorescu, and C. Ianculescu. ; Rev. Chim. (Bucharest) 17 (8), 470-6 (1966) (Rom)

$\text{HSiCl}_3$  の水素還元法による棒状高純度Siの製造法と $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$  およびSiの夫々の関係する熱力学的, 反応速度論的データを求めた。

Nb-Ni 二元系状態図 (C. A. 13428h)

I. I. Kornilov and E. N. Pylaeva ; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgy 1966 (5), 132-6 (Russ)

Nb含有量の高いNb-Ni二元系について熱分析, X線回折, および顕微鏡によって検討した。Nbが60~61at%の合金の硬度が最も高く, Nb-Niはもっとも硬度が低い。

$\text{Nb}_3\text{Cl}_8$ -LiCl-NaCl系の導電度 (C. A. 22791y)

Y. Saeki, T. Suzuki ; Denki Kagaku 34 (7), 501-3 (1966)

溶融LiCl-KCl中における $\text{VO}_2^+$ の電気化学的分析

(C. A. 25420n)

B. Scrosati, H. A. Laitonen ; Anal. Chem 38 (13), 1894-7 (1966)

溶融塩浴における酸化バナジウムの電解還元 (C. A. 25421p)

O. Watanabe ; J. Electrochem. Soc. Jap. Overseas Ed. 34 (2), 91-8 (1966)

塩化アルカリ融液中で5酸化バナジウムの塩素化 (C. A. 34434x)

S. A. Amirova and R. Kh. Kurmaev. ; Sb. Nauch. Tr., Perm. Politekh. Inst. No. 18, 3-6 (1965)

この方法で $\text{V}_2\text{O}_5$ の塩素化が100%近く行われる。  $\text{VOCl}_3$ のみが揮発性で気相中に出てゆく。

Nb, Ta 基合金の炭化 (C. A. 40155y)

H. E. McCoy.; J. Less Common Metals 12(2) 139-45 (1967)

Nb または Ta 基合金をガス状の  $C_6H_6-H$  混合物と反応させることにより, 上記合金を炭化する方法について述べている。

Nb-5% Zn 合金の機械的性質に及ぼす酸素の影響 (C. A. 40193j)

Roger Josephus Emilius De Bruyne.; AEC Accession No. 35887, Rept. No. IS-T-92. (1966) 101pp.

Nb-5% Zn 合金の機械的性質に及ぼす酸素の影響について, 酸素 180~1170ppm の範囲において検討している。

$NaVO_3-KVO_3$  系の平衡状態図 (C. A. 41105u)

A. A. Fotiev, M. P. Glazyrin & L. L. Surat; Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR, Ural. Fil. No. 9, 73-5 (1966)

$NaVO_3-KVO_3$  系について熱分析, X線, 光学的分析を行ない, この系には固溶体はなく, また  $KVO_3$  3.3% において  $KNa_2(VO_3)_3$  の化合物のあることを見出した。

バナジウムの海洋地球化学 (C. A. 48190b)

J. D. Burton; Nature 212 (5066), 976-8 (1966)

海水中のバナジウムについての総説。

インジウム-アンチモン合金の電気化学的挙動 (C. A. 51668u)

A. Ya. Shatalov, L. E. Tsygankova, and Ya. A. Ugai; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Khim Tekhnol 9(4) 613-17 (1966)  
(Russ)

硫酸中での溶解速度, 平衡電位, 陽極酸化などについて述べている。

$KTaCl_6-KMgCl_3-KCl-NaCl$  および  $KNbCl_6-KMgCl_3-KCl-NaCl$  系 (C. A. 59341c)

N. D. Chikanov and V. T. Il'ginova; Zh. Neorg. Khim. 11(12), 2822-5 (1966)

## B.

高純度金属炭化物の製造

(C. A. 40443r)

Romeo G. Bourdeau. ; Ger. 1,229,503 (Cl. C 01b), Dec. 1, 1966  
U. S. Appl. Feb. 13, 1962 ; 6 pp

高純度Ta, HfおよびNb炭化物を, 塩化物より作る方法について述べている。

低品位バナジウム鉱から純酸化バナジウムの回収 (C. A. 47907d)

Blair Burwell ; U. S. 3,294,481

99.5%以上の $V_2O_5$ を得ている。他の不純物としては $Na_2O$  0.05%,  $SiO_2$  0.09%, PとFeがそれぞれ0.01%である。

## 6. RE, Th, U

### A.

加圧した条件で $U_3O_8-R_2O_3$  (R=La, Sm, Dy, Yb) 固溶体と  
 $O_2$ との反応 (C. A. 6135m)

G. G. Koshcheev, L. M. Kovba. ; Vestn. Mosk. Univ., Ser. II,  
Khim. 21 (3), 94-7 (1966)

オートクレーブを用いて230 atm, 650°で100時間上記固溶体を $O$ で処理した。

低温度においてウラニウム沃化物を酸化することによるウラニウム  
三酸化物の生成 (C. A. 7940s)

M. Handa (At. Energy Res. Inst. 茨城) ; Bull. Chem. Soc. Jap.  
39 (10), 2315 (1966)

800°までの温度で $UI_4$ と $UI_3$ を $O$ で酸化した。

稀土類元素の無水弗化物の生成

(C. A. 7944x)

Ch'un - Ch'iu Li ; Hua Hsueh Tung Pao 1966 (7), 28-33 (Ch)

理論的な解説。

ウラニウム化合物のスペクトル分析

(C. A. 8034b)

E. Kelen, B. Vorsatz ; Mikrochim. Acta 1966 (4-5), 737-41

高純度 ThO<sub>2</sub> 中の Ca, Li, K の同時決定

(C. A. 8046d)

J. R. Nelms, R. S. Vogel ; Appl. Spectry 20 (5), 339 (1966)

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又は AgCl による Carrier distn. 法を用いた。

稀土類酸化物の還元と蒸発

(C. A. 13720x)

J. C. Achard. ; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 3 (3),

281-9 (1966)

大気圧下で 2000°C で稀土類酸化物を C により還元し炭化物を得た。ただし Eu のみは炭化物は生じない。減圧下で 1200 ~ 1600 ° で還元すれば  $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{LnO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ln}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$  となる。Eu, Yb, Sm および Tm を除いてはこの蒸発が起るので、これらの分離に利用できる。

稀土類金属, Y, Sc および Al の過塩素酸塩の熱分解の速度論

(C. A. 14397j)

M. M. Bel'kova, L. A. Alekseeoko, and V. V. Serebrennikov ;

Zh. Fiz. Khim. 40 (10), 2546-50 (1966)

Al, Sc, Y, La, Ce, Sm, Gd, Ho, Yb および Lu の無水過塩素酸塩を乾燥 N<sub>2</sub> 気流中で 240 ~ 370 で熱分解させて、速度論的研究を行なった。

稀土類金属 - 水銀系状態図

(C. A. 14459f)

Hans Rudolf Kirchmayr and Walter Lugscheider ;

Z. Metallk. 57 (10), 725-8 (1966) (Ger)

密閉容器中でR. E金属と水銀とを450°に加熱して混合したのを冷却濾過し、熱重量分析によってしらべた。

Sc, Y, Mn および12の稀土類金属の熱および電気伝導度

(C. A. 14591t)

B. W. Jolliffe, R. P. Tye, and R. W. Powell. ; J. Less-Common Metals. 11(6), 388-94 (1966)

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc, およびYの熱伝導度と電気抵抗を18°で測定した。

ThO<sub>2</sub> および ThO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> の電気伝導度に及ぼす酸素圧の影響

(C. A. 14817w)

J. E. Bauerle ; J. Chem. Phys. 45(11), 4162-6 (1966)

純ThO<sub>2</sub> およびThO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> の固溶体の電気伝導度を1000°で酸素圧1~10<sup>-14.6</sup> atmで測定した。

熱電子陰極材料としての稀土類金属化合物 (C. A. 14890q)

Hsiao-Ch'ung Li, Hsien-Heng Liao, and Kuei-Ch'uan Liu. ; Tien. Tsu Hsueh Pao 1965(1), 48-56 (Ch)

熱電子放射性についてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化物単独および混合物についてしらべた。またLaB<sub>6</sub>, YB<sub>6</sub>, La<sub>2</sub>S, LaNなどについてもしらべた。

世界における焼結UO<sub>2</sub> の生産 (C. A. 15695s)

Emilija Kostic and Vojin Mikijelj. ; Nuklearna Energija 5-6, 1-8 (1965)

資料。

EuO-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 (C. A. 25515x)

H. Haernighausen ; J. Prakt. Chem. 34(1-4), 1-14 (1966)

CaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>系の相組成

(C. A. 32654v)

L. S. Garashina, E. G. Ippolitov, B. M. Zhigarnovskii,  
and B. P. Sobolev.; *Issled. Prir. Tekh. Mineraloobrazov.,  
Mater. Soveshch.*, 7th, Lvov, 1964, 289-94

初期のデータは空中で行われたので湿気の影響があった。この研究ではGuggenheim  
の方法 (CA59,4601c) でHF中で出発物質を作った。

液から急冷したUO<sub>2</sub>と徐冷したUO<sub>2</sub>の放射後の構造 (C. A. 33981m)

A. S. Bain; *At. Energy Can. Ltd., Chalk River. AECL-  
2587*, 14pp (1966)

セリウム2-及び3塩化物融液生成の熱力学と分解電圧

(C. A. 34233f)

M. V. Smirnov and V. S. Lbov.; *Tr. Inst. Elektrokhim.,  
Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial. No. 8*, 3-6 (1966)

Ce(I)/CeCl<sub>2</sub>-CeCl<sub>3</sub>融液//CeCl<sub>3</sub>融液/Cl<sub>2</sub>・の起電力を830-970°  
で測定。実験値から、起電力の温度変化、CeCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub>の分解電圧。さらに生  
成エントロピー、自由エネルギーを求めた。

高純度プルトニウムのβ→α変態

(C. A. 40207s)

M. Rosen, R. G. Peterson & L. T. Lloyd; *AEC Accession  
No. 35883, Rept No. ANL-7135*. (1966) 87pp

凝平衡状態および等温条件のもとで高純度プルトニウムのβ→αへの変態について  
研究している。

CaO-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系平衡状態図

(C. A. 40339m)

Thomas L. Barry, V. S. Stubican, Rustum Roy; *J. Amer.  
Ceram. Soc.* 49 (12), 667-70 (1966)

CaO-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の状態図を研究し、この系には、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3CaO, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・  
2CaO, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaOおよび2Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaOの4つの化合物の存在することを  
確かめた。

U(IV) と NaCl-KCl-NaF 融体との相互作用 (C. A. 43111s)  
M. V. Smirnov, A. P. Koryushin, & V. E. Komarov; *At Energ.*  
21 (6), 476~8 (1966) (Russ)

U(III)/U(IV) の酸化還元電位を用いることにより, 973~1123 °KにおけるU(IV)と  
塩化物-弗化物融体との相互作用を研究している。

酢酸-塩酸混合液中での陰イオン交換によるスカンジウムと希土類の分離  
(C. A. 49556n)

Rokuro Kuroda and Ikuko Hikawa; *J. Chromatogr.* 25 (2)  
408-13 (1966) (Eng)

Yおよび希土類からScの分離をDowex 1-X8で行なった。

トリウム-窒素系の相平衡 (C. A. 49741u)

R. Benz, C. G. Hoffman, G. N. Ruppert; *J. Am. Chem. Soc.* 89  
91~7 (1967)

Th-N系状態図をX線, 顕微鏡, 化学, 熱分析等によって2820 °以上の温度で測  
定した。

プルトニウム化合物の熱力学データ表 (C. A. 49775h)

M. H. Raud; *Thermodynamics, Proc. Symp., Vienna 1965,*  
2, 603-11 (1966)

プルトニウムの窒化物炭化物, 酸化物, ハロゲン化物についてのエントロピー, 生  
成熱について検討した。

UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> の酸化と塩素化 (C. A. 51226y)

K. S. Warren, L. M. Ferris; *AEC. Rep. ORNL-3977* (1966)

UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> の塩素化と酸化を実験室スケールで研究した。

希土類の錯化合物 (C. A. 51732k)

D. I. Ryabchikov and E. K. Korchemmaya; *Progr, Sci.*  
*Technol. Rare Earths* 2, 298-311 (1966) (Eng)

錯化合物の製法, 分離, 回収についての総説。



希土類元素とイオウ族元素およびチウ素族元素との化合物の熱力学的  
および磁氣的性質 (C. A. 51735p)

Edgar F. Westrum, Jr.; Progr. Sci. Technol. Rare Earths  
2, 35-89 (1966) (Eng)

1960~1965の間の研究報告についての総説。

高電圧電気泳動によるアクチニドの分離 (C. A. 51736q)

K. Baechmann; Radiochim Acta 6(2), 62-4 (1966) (Ger)

$\alpha$ -ヒドロキシイソブチル酸の存在で90V/cm,  $-5^{\circ}$ でペーパー電気泳動に  
よって分離した。

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  および  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系 (C. A. 59336e)

A. I. Leonov, E. K. Keler, and A. B. Andreeva; Izv. Akad.

Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 2(5), 1047-54 (1966)

NdS, LaSe および LaTe の熱容量 (C. A. 59533s)

V. V. Tikhonov, A. V. Golubkov, and I. A. Smirnov; Fiz.

Tverd. Tela 8(12), 3578-82 (1966)

## B.

PuS 又は PuP の生成 (C. A. 4538d)

O. L. Kruger, J. B. Moser, B. J. Wrona; U. S. 3, 282, 656,

Nov. 1, 1966, Appl. March 26, 1965; 2 pp.

プルトニウムの電解精製 (C. A. 13136m)

Jack L. Long and Robert D. Schweikhaidt; U. S. 3, 282, 806

(Cl. 204-1.5), Nov. 1, 1966, Appl. Aug. 4, 1965; 6 pp.

2.5~9.8%  $\text{MgCl}_2$  を含む  $\text{NaCl-KCl}$  等モル混合浴を用いて電解精製する方法。

高純度プルトニウム金属

(C. A. 16010h)

Joseph A. Leary and Lawrence J. Mullins, Jr ;

U. S. 3,281,338 (Cl-204-15), Oct. 25, 1966 Appl. April 20, 1966 ; 2 pp.

W陰極を用いるU. S. 3,098,028 (CA. 59, 10992d) の電解精製の方法を改良し, この陰極をNb, Ta, Ti, Zr又はHfの炭化物又はTi又はHfの窒化物で皮覆して, NaCl-KCl等モル電解浴に8.72重量パーセントのPuF<sub>3</sub>又は8.28% PuCl<sub>3</sub>を入れて電解した。金属不純物が50 ppm以下の金属プルトニウムを得た。

水酸化イットリウムのアquasol

(C. A. 49588z)

W. R. Grace & Co. ; Fr. 1,447,639

製法と得られたaquasolの性質を述べている。

## 7. ハロゲン

### A.

水溶液や熔融塩から電解的に塩素が発生するのを活動写真で撮る方法

(C. A. 34232e)

R. Piontelli, A. Berbenni, B. Mazza, and P. Pedefferri ;

Electrochim. Metal. 1 (3), 279-94 (1966)

KCl-NaCl融液から850°で黒鉛表面に出て来る泡を(~5000コマ/秒)で早取りする方法をのべ, 実験装置の詳細と, 泡発生 of 3段階について解説している。

NaCl-KCl等モル溶液における塩素の溶解度 (C. A. 49652r)

Yu. M. Ryabukhin. ; Zh. Neorg. Khim. 11, 2415-17 (1966)

等モル塩中における塩素の溶解度を温度範囲750~1000°で測定。

## 8. 耐火物，硝子，Slag

### A.

#### 第1段MK-Kremnikovtsi 溶鋇炉スラグの物理化学的研究

(C. A. 5020d)

I. Vulchev.; Organ. Kom. Khim., Met. 21 (5), 11-14. (1966)

溶鋇炉スラグの物理化学的性質におよぼすMgO, CaOの影響。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%の条件下でMnO-CaO-SiO<sub>2</sub>系融体の粘性と電気伝導度

(C. A. 5021m)

T. A. Chubinidze, M. A. Kekelidze; Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR 43 (3), 667-74 (1966)

高温でスラグ融体の粘性と電気伝導度の両方が同時に測定できるような装置を作った。

スピネル-珪酸塩系の相平衡関係

三元系MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 四元系

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 擬三元系

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (C. A. 5291y)

R. M. El-Shahat, J. White; Trans. Brit. Ceram. Soc. 65 (9), 497-519 (1966)

ガラス (C. A. 5399y)

J. R. Hutchins, R. V. Harrington; Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 2nd Ed. 10, 533-604 (1966)

ガラスの製法, 性質などあらゆる面について検討している。

溶融塩に対する硼酸塩ガラスイオン交換体 (C. A. 5415m)

M. H. Rowell ; Inorg. Chem. 5 (10), 1828-9 (1966)

イオン交換体として用いられる硼酸塩ガラスに関する多くの実験結果について述べられている。

転炉スラグのマグネサイト樹脂耐火物との反応におよぼす雰囲気の影響

(C. A. 5444q)

A. A. Pirogov, E. N. Leve, M. M. Mirak'yan, V. S. Tolstoi, Z. D. Zhukova.; Ogneupory 31 (9), 43-9 (1966)

珪酸塩の転炉融解 (C. A. 5463f)

L. S. Piore, A. M. Osnach, V. M. Olalin, V. I. Mikhailenko, V. I. Rusin; Stroit. Materialy 12 (8), 18-19 (1966)

融体中で直接燃料を燃焼さす転炉型をした連続融解装置について述べている。

CaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O系中における水溶性のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の量におよぼすCaOの影響  
CaOの影響 (C. A. 6068f)

N. G. Moleva, F. K. Korovyachenko ; Zh. Neorg. Khim. 11 (10), 2383-6 (1966)

高温濃淡電池の起電力におよぼすセパレーターの影響

(C. A. 7851x)

V. I. Minenko, N. S. Ivanova, I. K. Fal'ko ; Izv. Vysshikh Uchenb. Zavedenii, Chern. Met. 9 (9) 124-30 (1966)

1213-1473°の温度でPb | (1-x) PbO + x SiO<sub>2</sub> | MgO | a PbO + b SiO<sub>2</sub> | Pbのような珪酸塩融体の濃淡電池におよぼすMgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>なるセパレーターの影響。

鉄ケイ酸塩スラグ中の銅の溶解度 (C. A. 13058n)

R. W. Ruddle, B. Taylor, and A. P. Bates. ; Inst. Mining

Met., Trans., Sect. C. 75 (712), C 1-C 12 (1966)

鉄ケイ酸塩スラッグ中のCuの溶解度と酸素分圧との関係について1300~1400°  
でしらべた。

FeO含有量の高いFeO-SiO<sub>2</sub>, FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および FeO-CaO系  
熔融二元系の比電気電導度 (C. A. 13060g)

Theodor Myslivec and Vlastimil Cerny. : Kovove Mater.  
4 (2), 95-103 (1966) (Czech)

比電気伝導度の測定からイオン構造を推定した。

これらの系ではp型半導体の性質をもっている。

高炉スラッグ中の酸化鉛の活量 (C. A. 13103y)

H. W. Meyer, J. B. Nolan, and F. D. Richardson. : Inst.  
Mining Met., Trans. Sect. C. 75 (712) C 121~C 122 (1966)  
(Eng)

1200~1250°でFeO含有量の異なる各種スラッグ中でのPbO<sub>2</sub>の活量を  
求めた。

高温に使用する炭化物合金 (C. A. 13442h)

V. S. Dergunara, G. K. Komissarov, A. A. Gol'denberg,  
M. P. Ermakova, and L. I. Kuznetsov. : Vestn. Mashinost.  
46 (6), 63-5 (1966) Russ.

SiC 20, B<sub>4</sub>C 20~40 および TiC 60~40%の混合物を2100~2150°  
で230 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で固め, アルゴン気流中で12時間焼鈍した。

IVBおよびVB族金属炭化物と炭素との共晶温度 (C. A. 13674k)

L. M. Adelsberg, L. H. Cadoff, and J. M. Tobin. : J. Amer.  
Ceram. Soc. 49 (10), 573-4 (1966)

TiC 2760°±50°, HfC 3150°±50°, VC 2670±50°,  
NbC 3220°±50° および TaC 3450°±50°。

3000°までの耐火物の蒸発速度，蒸気圧，分解ならびに熱力学的試性質  
(C. A. 13737h)

V. V. Fesenko, A. S. Bolgar, and S. P. Gordienko; Rev. Int.  
Hautes Temp. Refract. 3 (3), 261-71 (1966)

Ti, Zr, Hf, NbおよびTaの炭化物, ZrB<sub>2</sub>およびLaB<sub>6</sub>についてしらべた。

鋼およびスラッグの連続的分光分析法 (C. A. 16330f)

P. H. Scholes; Fresenius' Z. Anal. Chem. 222 (2), 162-9  
(1966)

鋼およびスラッグ中のP, Mn, Siを分析。

Sn溶鋳におけるスラッグ-金属系の平衡について (C. A. 21242h)

T. R. A. Davey, J. M. Floyd; Australas. Inst. Mining. Met.  
Proc. No. 219, 1-10 (1966)

スラッグ-金属系におけるSn, Feの分布について~1150°で測定。

ガラス溶融炉の制御; Pt熱電対による温度の測定

(C. A. 21739a)

J. A. Sterensun; Platinum Metals Rev. 10 (4), 128-31  
(1966)

ソ連およびイギリスの実用例の総説。

ボロシリケートガラスの合成とその2, 3の物理化学的性質の検討

(C. A. 21749d)

I. I. Kitaigorodskii & L. S. Egorova; Tr. Mosk. khim-  
Tekhnol. Inst. No. 50, 32-5 (1966)

ガラス中の3価のAsの迅速定量法 (C. A. 21751y)

I. Makino; Asahi Garasu Kenkyu Hokoku, 16, 13-18 (1966)

矩形波ポラログラフイーによるガラス中の Sn, Zn の同時定量

(C. A. 21752z)

M. Noshiro, M. Sugisaki ; Asaki Garasu Kenkyu Hokoku, 16, 19-26 (1966)

Ba-Si-Ti 酸化物系のガラスの構造および性質 (C. A. 21753a)

A. P. Zorin, M. L. Zorina ; Izv. Akad. Nauk USSR, Neorg. Mater. 2 (10), 1816-19 (1966)

BaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系ガラスの研究。

GeO<sub>2</sub>-P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの赤外スペクトル及びその構造と電子伝導

(C. A. 21755c)

Bh. V. Janakirama-Rao ; J. Amer. Ceram. Soc. 49 (11), 605-9 (1966)

PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系の結晶化過程

(C. A. 21757e)

N. M. Pavlushkin, G. P. Lisovskaya ; Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. No. 50, 16-20 (1966)

アルカリ-ジルコニウム-シリケート系のガラス生成

(C. A. 21760a)

I. I. Kitaigorodskii, G. A. Ellern ; Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. No. 50, 26-31 (1966)

Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系ガラスの生成, 性質についての研究。

SO<sub>3</sub> 処理によるガラス表面の強化

(C. A. 21763d)

E. L. Mochel, M. E. Nordberg, T. H. Elmer ; J. Amer. Ceram. Soc., 49 (11), 585-9 (1966)

電氣的ガラス溶融法 (C. A. 21769k)

J. Stanek ; Epi toanyag 18 (8), 285-93 (1966)

ガラスの中に導入された元素の物理化学的性質によるガラスの性質の変化

(C. A. 21771e)

I. I. Kitaigorodskii, L. S. Egorova ; Tr. Mosk. Khim. -  
Tekhnol. Inst. No. 50, 21-5 (1966)

1-V族の元素の酸化物をPyrexガラスに添加し熱膨脹係数などを測定した。

化学的強化ガラスの高温における機械的性質 (C. A. 21773g)

M. J. Kerper, T. G. Scuderi ; J. Amer. Ceram. Soc., 49 (11),  
613-18 (1966)

CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラスのイオン伝導 (C. A. 21777m)

M. Schwartz, J. D. Mackenzie ; J. Amer. Ceram. Soc., 49 (11),  
582-5 (1966)

CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 融液の粘度と電導度 (C. A. 31110c)

E. S. Vorontsov and V. J. Ishimov ; Tr. Chelyab. Politekh.  
Inst. No. 28, 4-8 (1965)

純物質からスラグ (CaO 17.7-25.4, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 65.5-78.7 FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
0-16.8%) を合成 850~1100°附近では粘度は5-9%FeOで鋭く変るが、  
電導度は事実上変化せず。

天然ガス加熱炉を用いてとけたガラスで金属を加熱すること

(C. A. 31205n)

E. G. Shadek ; Gazov. Prom. 11 (11), 45-7 (1966)

熱媒としてガラス融液は金属のさびを作らぬ点ですぐれている。窓ガラス組成など  
を用い1200°Cで実験。



Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の準安定分相域の電子顕微鏡による決定

(C. A. 31697z)

M. Marinov, M. Radenkova - Janeva (Hochsh. Chem. Technol., Sofia); C. R. Acad. Bulg. Sci. 19 (10), 917-20 (1966)

(ドイツ語); Kracek, CA 25, 468参照

この系のLi<sub>2</sub>O含量9.57-29.53 mol. %のものを研究して, 準安定分相域を見出した。25.97%→9.75%の間で僅かに乳白したガラスとなる。

ジルコンの合成速度に対する添加物の作用 (C. A. 32294c)

功刀雅長, 小西昭夫, 真鍋正一郎; 材料 15 (156), 615-20 (1966)

1100°CでSiO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>からZrSiO<sub>4</sub>を合成するときCuO, PbO, CdO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を加える。アルカリ土, アルカリ, 亜鉛, 稀土類などは合成速度に影響しない。

メタ珪酸ソーダの構造の再検討 (C. A. 32658z)

W. S. McDonald and D. W. J. Cruickshank; Acta Crystallogr. 22 (1), 37-43 (1967)

Si-O (架橋) は1.672 ± 0.002, Si-O (非架橋) 1.592 ± 0.002 Å, <Si-O-Siは133.7°となった, π結合効果を利用して説明した。

セラミック被覆金属の熱安定性 (C. A. 40185h)

G. I. Zhuravlev; Porosh. Met. 6 (10), 36-43 (1966)

金属表面上に折出させたセラミックに, 種々の温度で生成する応力の推定に対する基本式の適用性について種々のセラミックについて検討している。

セラミック表面の物理化学入門 (C. A. 40330b)

P. J. Anderson; J. Brit. Ceram. Soc. 3 (3) 423-45 (1966)

セラミックの吸着性に関する研究により吸着性について種々の点から論じ, それに附随する現象について述べている。

硝子の溶融および精製の原料としての溶鉱炉スラグ

(C. A. 40334f)

Rune Persson.; Glass Ind. 47 (10), 537-9, 582-4 (1966)

ガラスの製造時、スラグは長石に比し著しく反応性がある。B. F. スラグをガラスの原料として用いるには、粒子径20~200メッシュの空冷または粉碎スラグを用いることが好ましい。

ボロン窒化物の造形

(C. A. 40460u)

Hitachi, Ltd. & Hitachi Kasei Kogy Co., Ltd.; Fr. 1,445,418 (Cl. B22f), July 8, 1966, Japan. Appl. Aug. 28, 1964; 3pp

ボロン窒化物を加圧下で造形し、これを1,500°Cで加熱すると焼結体の密度は1,491になる。バインダーとしてはポリエチレングリコールを用いる。

700~1250°CにおけるSiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグの粘度

(C. A. 57989w)

F. Kh. Tsimermanis, V. F. Tuma shov, and M. K. Zil'ber;

Stroit. Mater. Izdeliya Met. Shlakov, Ural. Nauch-Issled. Proekt. Inst. Stroit. Mater. 1965, 38~42

1300°CにおけるNa<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびNa<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液の容積関係

(C. A. 58478r)

E. F. Riebling; J. Amer. Ceram. Soc., 50 (1), 46-53, (1967)

スラグガラスの結晶化

(C. A. 58481m)

M. B. Epel'baum, Yu. E. Gorbatyi, and S. M. Kukui; Stroit. Mater. Izdeliya Met. Shlakov, Ural. Nauch.-Issled.

Proekt. Inst. Stroit. Mater. 1965, 116~26.

溶融ガラスの電気伝導度の温度関係

(C. A. 58496v)

K. A. Kostanyan and E. A. Erznkyan ; Arm. Khim. Zh. 19 (8) ,  
567-70 (1966)

溶融ガラスの電気伝導度におけるベリリウム、マグネシウムおよび  
バリウムの影響 (C. A. 58502u)

K. A. Kostanyan and K. S. Saakyan ; Arm. Khim. Zh. 19 (9) ,  
643-9 (1966)

珪酸塩融液の拡散係数の電気化学的測定

(C. A. 59054m)

Z. P. Voronkova ; Tr. Gor'k Politekh. Inst. 21 (2) , 35-40  
(1965)

黒鉛質材料に関する  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgCl}_2$  系融液の濡れおよび  
それらの電気伝導度 (C. A. 59481v)

T. Chlebovsky, S. Kasikova, and M. Malinovsky ; Hutn.  
Listy. 22 (2) , 117-21 (1967)

2 PbO · SiO<sub>2</sub> 組成の鉛珪酸塩ガラスの結晶化の赤外分光的研究

(C. A. 60447y)

E. V. Smirnova ; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.  
2 (11) , 2045-9 (1966)

450~1100°Cにおける  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系の熱起電力

(C. A. 61259a)

E. S. Akhlestin and A. F. Borisav ; Tr. Gork. Politekh.  
Inst. 21 (2) , 50-60 (1965)

B.

リン酸塩ガラス

(C. A. 21847j)

G. B. Hatch ; U. S. 3,284,368 (Cl. 252-389) Nov. 8, 1966.

7-12 wt % ZnOを含むリン酸塩ガラス, 水に対する耐食性がよい。

溶接フラックス用ほう酸ヒドラジン

(C. A. 31405c)

United States Borax & Chemical Corp.; Brit. 1,049,900  
Nov. 30, 1966, Appl. June 24, 1964 ; 3 pp.

$N_2H_4 \cdot 3B_2O_3$  無水物や水塩や硼砂をフラックスとして混ぜて用いる。鉄, 非鉄金属に用いて酸化を防止する。

Al を他の金属と強く結合させるための溶接用融剤 (C. A. 31691t)

Thomas J. Connelly (Allied Chemical Corp.) ; U. S.  
3,287,540 Nov. 22, 1966, Appl. July 19, 1962, and May  
19, 1964 ; 9 pp.

Sn, Zn, Pb, の一, 二の成分は粉末で, 他の成分は塩の型で混合して 400-600 °F でとかしつける。

溶融耐火物

(C. A. 58567u)

Corning Glass Works ; Fr. 1,446,780 (Cl. C04b, C21c),  
July, 22, 1966 ; U. S. Appl. Feb. 24, 1964 ; 14 pp.

## 9. その他

### A.

炉 (電気炉) (C. A. 4133j)

V. Paschkis ; Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 2nd Ed. 10, 252-78 (1966)

電弧炉, 誘導炉, 抵抗炉など多くの種類の電気炉の適応性, 経済性などについて述べている。

炉 (燃焼炉) (C. A. 4138x)

M. H. Mawhinney ; Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 2nd Ed. 10, 279-94 (1966)

炉燃料についての検討, 加熱方法, 操作方法, 雰囲気についての検討さらに工業的に用いられる加熱炉について述べている。

ガラス質の炭素と各種の黒鉛のガス酸化の比較検討 (C. A. 6159v)

J. C. Lewis ; Conf. Ind. Carbon Graphite, Papers, 2nd, London 1965, 258-68 (Pub. 1966)

600~800°で乾燥空気中で行なった。

炭素電極における demineralization 機構 (C. A. 7843a)

S. Evans, W. S. Hamilton ; J. Electrochem. Soc. 113 (12), 1314-19 (1966)

化学処理をした炭素ペースト電極における demineralization と regeneration 機構について検討するためクーロメトリー法および mass-balance 分析法を用いた。

電気化学技術と腐蝕

(C. A. 7852e)

C. Wranglen ; Svensk Kem. Tidskr. 78 (6/7), 297-303 (1966)

従来の研究および現在行なわれている研究の概説。

溶融アルカリ硝酸塩中のCuの電気化学的研究

(C. A. 7857t)

A. Conte ; Electrochim. Acta 11 (11), 1579-86 (1966)

25°における溶融NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>と接触したCuの電気化学的挙動について報告されている。

溶融塩からのBiの電気化学的回収

Ⅲ. 硼砂中にとけたBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の析出

(C. A. 7867e)

F. Colom, L. A. Suarez - Infazon ; Anales Real Soc. Espan.

Fis. Quim. (Madrid), Ser. B. 62 (6), 651-60 (1966)

硼砂中にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30%までとけた溶液に対してMo, W, Ptと溶融Biの陰極上での分極曲線が800, 900, 1000°で求められた。

溶融炭酸塩から炭素の電解析出

(C. A. 7875b)

M. D. Ingram, B. Baron, G. J. Janz ; Electrochim. Acta

11 (11), 1629-39 (1966)

溶融塩電解精製による高純度モリブデンの製造

(C. A. 13110y)

R. E. Cumings, F. R. Cattoir, and T. A. Sullivan ; U. S. Bur.

Mines, Rept, Invest. No. 6850, 24 pp. (1966) (Eng)

MoCl<sub>3</sub>とアルカリ塩化物またはアルカリおよびアルカリ土類塩化物との混合浴を用いて770~870°Cで電解, 樹枝状Moを得た。電流密度は, 25~160 A/ft<sup>2</sup>。

日本における高純度金属工業の現状

(C. A. 13392s)

Koemon Funaki ; J. Electrochem. Soc. Jap., Overseas Ed.

34 (2), 70-6 (1966)

Ge, Si, U, Ta, Al, Te, In, Ga, Bi, Cd, Se, Sb, As, Zn, Pb, Cu, Sn, AuおよびAgについて述べる。

溶融塩中のガラス部分の電極としての性質 (C. A. 15954a)

A. A. Kolotii and Yu. K. Delimarskii ; Dopovidi Akad.  
Nauk Ukr. RSR 1966 (9), 1173-6

PbCl<sub>2</sub>-NaCl 溶融液中のガラス製電極の性質をNaCl 10<sup>-2</sup>~15 wt %の範囲  
でしらべた。

1000°まで使用できる簡単な球状反射型電気炉 (C. A. 20279p)

R. R. Shaw ; Rev. Sci. Instrum. 37, (11), 1619-20 (1966)

管状炉の熱計算 (C. A. 20280g)

L. Slavicek ; Tech. Chem. (Prague) 16 (2), 61-7 (1966)  
(Czech).

溶融シリカの結晶生長に及ぼす高圧の影響 (C. A. 22886h)

D. R. Uhlmann, J. F. Hays, D. Turnbull ; Phys. Chem. Glasses  
7 (5), 159-68 (1966)

溶融硝酸塩および亜硝酸塩中における陰極反応 (C. A. 25338s)

H. E. Bartlett, K. E. Johnson ; J. Electrochem. Soc.,  
114 (1), 64-7 (1967)

溶融塩電解による耐熱性金属の成型 (C. A. 25363w)

A. D. Graves, D. Inman ; Electroplating Metal Finishing  
19 (9), 314-18 (1966)

Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Wの電着について Mellors &  
Senderoffの研究の紹介記事。

溶融塩化物中におけるニッケルの電解析出 (C. A. 25423r)

Yu. V. Baimkov, I. V. Tomskikh ; Elektrokimiya 2 (11),  
1347-9 (1966)

溶融炭酸塩中における炭素電極の挙動 (C. A. 25424s)

M. D. Ingram, G. J. Janz ; NASA Accession No. N66-16467,  
Rept. No. TR-27.

塩浴中で鋼の脱炭 (C. A. 31207q)

V. P. Kochergin and G. K. Grekhova ; Metalloved. Term.  
Obraz. Metal. 1966 (10), 59-62

(1) LiCl + 30% K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O, (2) KCl + 3% K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ·  
3H<sub>2</sub>O, (3) NaCl + 3% K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O, (4) 97% LiCl + FeSi,  
(5) 97% KCl + FeSi, (6) NaCl + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で脱炭。

ATHENA: 原子炉の複雑な形状に用いられる放射と加熱計算のための  
プログラム (C. A. 33953d)

D. Spielberg ; AEC Accession No. 32768, Rept. No. UNC-  
5148. 187 pp (1966)

11個のサブプログラムのあるFortran IV と63で書かれたプログラムで3次  
元的な複雑な形態のときの放射伝熱と加熱を計算するためのものである。(NuCl,  
Sci., Abstr. 20 (17) 3985 (1966) より引用)

LiCl-KCl 共融液中でメタ燐酸塩の電子的還元 (C. A. 34231d)

H. A. Laitinen and K. R. Lucas ; J. Electroanal. Chem.  
12 (5-6), 553-63 (1966)

450-700°でLiCl-KCl中の(NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の還元を、電圧、電流などを  
測って研究した。

アルカリの塩化物と弗タンタル化物の混合物に対する基準電極

(C. A. 34234g)

Jean Jacques Rameau and Marie Jeanne Barbier ; Bull,  
Soc. Chim. France 1966 (8), 2473-6

高温で溶融F化物に用いられる規準電極として塩素電極が分極せず可逆的である。



Ag/AgCl, KCl/KCl,  $K_2TaF_7$ /KCl/Cl<sub>2</sub>, C. に対し実測値と計算値を比較した。

高熱膨脹係数をもつ均質グラファイトの製造 (C.A. 39401u)  
J. M. Hutcheon, M. J. Jenkins ; Conf. Ind. Carbon Graphite Papers. 2nd, London 1965, 433pp.

温度範囲 20~120°Cにおいて,  $5 \times 10^{-6}$ /°C の高熱膨脹係数を有する黒鉛を製造しうる。

溶融メッキ (Hot-dip galvanizing) (C.A. 40184g)  
Olle Graner. ; Korros. Ytskydd 1(4), 47-8 (1966)

溶融メッキは鉄鋼構造物の外気に対する防蝕法としては経済的な方法であるが, 浸漬時の諸条件と Fe-Zn 中間層の生成との関係について述べてある。

半導体溶融物の表面現象 (C.A. 49488s)  
V. B. Lazarev and M. Ya. Dashevskii ; Poverkh, Yavleniya Rasplavakh Vosznikayushchikh Tverd Fazakh, Nalchik 1965, 383-8. (Russ)

Ge の表面張力に及ぼす Sb, Bi, In, Ga, Tl の影響および InSb の表面張力に及ぼす Se, Tl, Ge の影響について述べている。

アルカリ塩浴中における二価鉛の錯化合物 (C.A. 49721n)  
M. Lebl, J. Trnka, A. Bohum. ; Czech. J. Phys. 17 43-7 (1967)  
種々の濃度のアルカリ塩浴中の二価鉛の錯化合物の吸収を測定した。

溶融ナトリウム, カリウム塩中における亜鉛と銅・鉄合金の陽極溶解 (C.A. 51575m)  
V. A. Dubinin, T. F. Nichkov, S. P. Raspopin, V. P. Denisov ; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Tsvet. Met. 9 53-6 (1966)  
Zn-Cu, Zn-Fe 二元系合金の陽極溶解を調べた。

アルカリ融液中での不純鉛の電解精製 (C. A. 58110q)

V. D. Ponomarev, I. Z. Slutskii, G. B. Irgaliv, and G. A. Kononenko ; Tr. Kaz. Politekh. Inst. No. 25, 456-9 (1965)

溶融塩中での鉄板の電解錫メッキ (C. A. 61194a)

A. I. Vitkin and Yu. K. Delimarskii ; Zashch. Metal 2 (6), 727-31 (1966)

$F_2S_2O_7$  塩の新しい製造法 (C. A. 61340v)

Darryl D. Des Marteau and George H. Cady ; Inorg. Chem. 6 (2), 416-17 (1967)

## B.

パイプの中で溶融塩が固化するのを防止する方法と設備

(C. A. 30544 k)

John B. Pierce Foundation ; Ger. 1,225,210, Sept. 22, 1966

$H_2O$  を含ませ溶融塩熱媒に、パイプ中で冷却時に  $H_2O$ 、又は  $H_2O$  蒸気を加える。再加熱のとき  $H_2O$  が蒸発する。

溶融塩を用いて有用な金属を回収する方法 (C. A. 31155w)

Svante Mellgren and Lamar D. Coffin (American Metal Climax, Inc.) ; U. S. 3,291,597, Dec. 13 1966, Appl. July 6, 1964, 4pp.

例えば  $KCl-NaCl$  系共融混合物中に銀を含んだ  $Al$  を  $750-75^\circ C$  でとかりて  $Ag$  を取るなど、 $Ag$ 、 $Pb$ 、 $Cd$ 、 $Mo$  をいろいろの源泉から回収する方法。

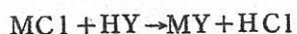
金属塩の合成

(C. A. 39447p)

Warren E. Clifford ; Fr. 1,443,004, (Cl. C 01b, C 07c),

June 17, 1966 U. S. Appl. Aug. 17, 1964 ; 4 pp.

種々の金属塩を次の一般的反応により製造する。



シリコンカーバイト熱電対

(C. A. 47701g)

Norton Co. ; Brit 1,041,689

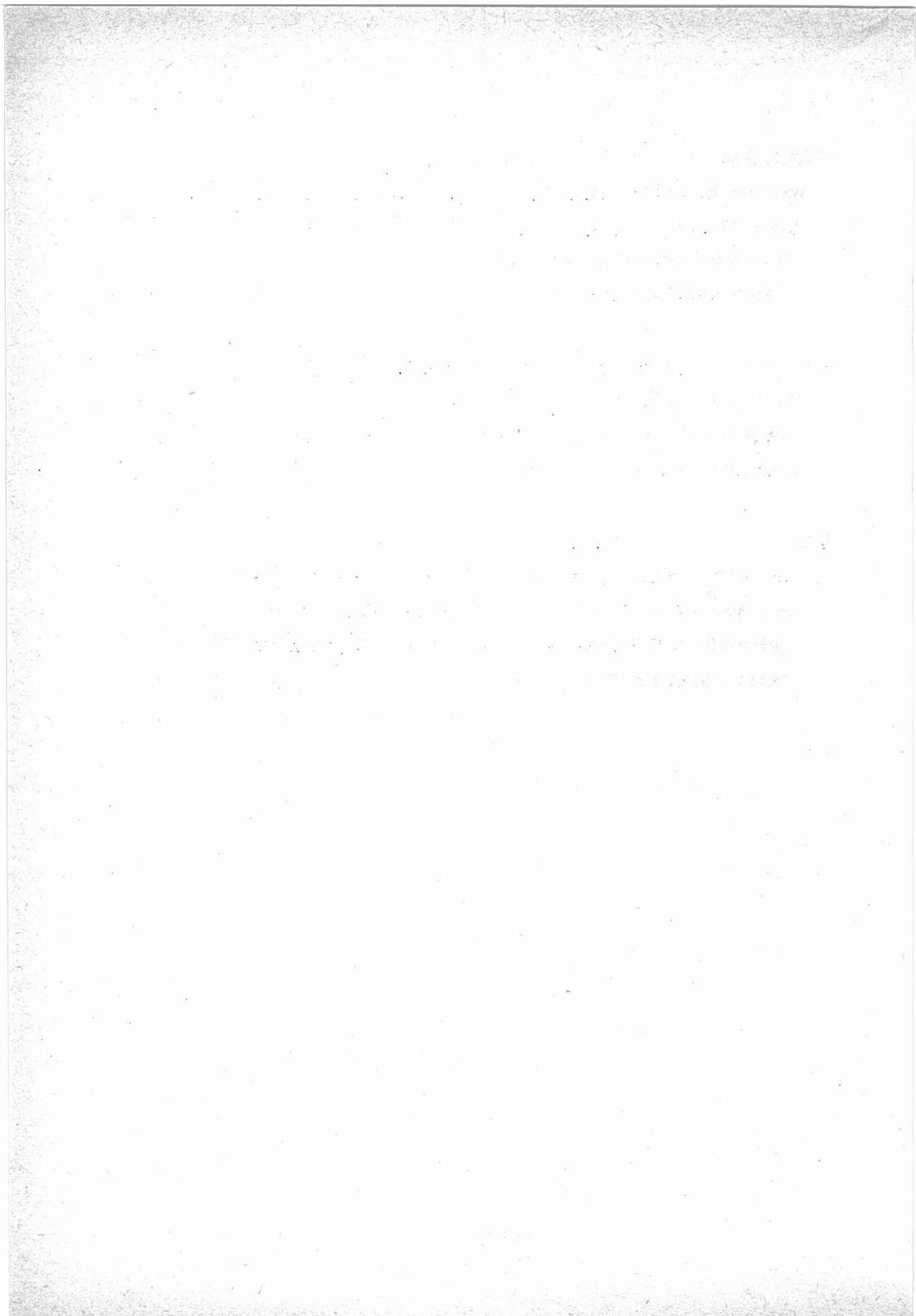
熱起電力は1200°で約1000mVで400°以上では感度が高い。1000°から2000°までの繰り返し加熱試験でも安定である。

SF<sub>6</sub>

(C. A. 47928m)

Societe d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et  
des Acieries Electriques d'Ugine ; Fr. 1,445,502

少過剰のF中でH<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>あるいはSを燃焼させてSF<sub>6</sub>を得た。このSF<sub>6</sub>には低級ふっ化物は含まれていなかった。



## 研 究 報 告

鉛ガラスにおける混合アルカリ効果について ..... 323

粘度とアルカリ組成の関係

(関西大工) ○門側幸宏・藤江 彰・松原和茂  
山手 有

カロリメトリーによる融体の熱力学 ..... 334

(京大工) 森山徐一郎・幸塚善作・大石敏雄  
○佐藤矩正

## 講 義

アルカリ金属金属間化合物の溶融アルカリハライドへの溶解 ..... 350

(金材研) ○岡田雅年・河村和孝

## 特 別 講 演

アマルガムを用いる金属製錬(アマルガム製錬)とアマルガムの物性 ..... 375

(東工大) 向 正夫

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

株式  
会社

# 大興製作所

京都市下京区西七条東石ヶ坪町四十七番地

電話 (37) 1119・1755

# 鉛ガラスにおける混合アルカリ効果について

## 粘度とアルカリ組成の関係

関西大工 〇 門 側 幸 宏  
藤 江 彰  
松 原 和 茂  
山 手 有

### 1. 緒 言

一成分以上のアルカリを含むガラスの性質が変則値をとることはすでに古くから知られている。特に電氣的性質は予想される値から著しくずれる。このような混合アルカリ効果についてはかなり研究もされているけれども、どのような系においてもその挙動については未だなお十分明らかとはいえない。

混合アルカリ効果についての研究において、アルカリ珪酸塩ガラスの $\text{Na}_2\text{O}$ を $\text{K}_2\text{O}$ で徐々に置換すると電気伝導度に著しい最小値が現われることが明らかにされている。〔1〕珪酸塩ガラスにおける混合アルカリ効果は一つの温度範囲に限らない。低温での化学的耐久性〔2〕、内部摩擦〔3〕および融液状態に至るまであるいは融液状態における電気伝導度〔4〕はまた変則値を生じる。アルカリの組合せによって化学的耐久性は増大する。それは $\text{O}^{2-}$ イオンの分極性もしくは酸性度が少なからず関係があるといわれている。〔5〕

ガラスに二種類もしくはそれ以上のアルカリが挿入されるとアルカリ単独成分の密度の補間法から得た値より密度が大きいことから充密すなわち容積減少が混合アルカリ効果として述べられている。〔6〕しかしながら珪酸塩ガラスにおいて一つのアルカリを他のアルカリで徐々にモル置換すると分子容が常温および高温において加成性から負のずれおよび正のずれを示すことが報告されている。〔7〕したがって充密すなわち容積減少のみで珪酸塩ガラスにおける混合アルカリ効果を証明することはできないのである。またアルカリ硼酸塩ガラスの電気伝導度および分子容においても変則値をとることが認められている。〔8〕さらに、E. DeegおよびR. Jadt [9と10]らは機械的性質である弾性率お

よび硬度において、F.C.Kracek, M.A.BesborodowおよびN.M.Bobkova [11と12] らは屈折率において同様の結果を報告している。

このように諸性質について混合アルカリ効果は変則性を生じ、複雑である。このことは粘度について見ると一層複雑である。ガラスがSi-O結合を有するので容積の減少によってあらゆる結合の強さは増大する。したがって、混合アルカリの場合、粘度は最も高くなる。しかしながら、粘度が加成性から負のずれを示すことが報告されている。[13と14] この予想外の挙動はSi-O結合の強さの一層大きな不均衡のためであると考えられている。結局、充密はSi-O結合の強さを増すのではなく不均衡の度合を増すのである。架橋および非架橋酸素イオンについて混合アルカリ効果は相反する。だから、粘度に限らず、一つのアルカリを他のアルカリで置換した場合の混合アルカリ効果を予測することはむずかしいのである。

上述の混合アルカリ効果についての研究のほとんどがアルカリ二成分の組合せによるもので、三成分以上の混合アルカリ効果については研究も数少く、その挙動については一層明らかでない。

そこで著者らはアルカリを三成分以上含む場合にどのような挙動をするかを明らかにするために、まずアルカリとして $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、および $\text{K}_2\text{O}$ の三成分を含む鉛ガラスの挙動について検討した。基礎ガラスとしては管球用ガラスとして広い用途を有する鉛ガラス類似組成の鉛ガラスを選び、このガラスの諸特性の混合アルカリ効果を調べるために、まず始めに、粘度の測定を行った。

測定結果から三種類のアルカリを含む鉛ガラスの粘度において変則値の現われることを認めた。

## 2. 実験方法

基礎ガラス融液の粘度は特殊化学天秤に連絡した白金球引上法により、 $1000^\circ\text{C}$ ~ $1400^\circ\text{C}$ の温度範囲において $50^\circ\text{C}$ 間隔で測定した。白金球は直径 $8\text{mm}$ 、白金線は太さ $0.3\text{mm}$ を用いた。ルツボは半融アルミナルツボ(S.S.A.H)を用いた。半融アルミナルツボは一連の融液に対して化学的に安定であった。測定系は $800^\circ\text{C}$ ~ $1200^\circ\text{C}$ の温度範囲において無水硼酸で検定した。測定中、ルツボの中は層流状態であった。基礎ガラス



の調合には原料として  $\text{SiO}_2$  ,  $\text{PbO}$  ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を用い、  
 $\text{SiO}_2$  は富士フィルム社製の光学ガラス製造用珪砂を用いた。また  $\text{PbO}$  ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ,  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  , および  $\text{K}_2\text{CO}_3$  は市販の一级試薬をそのまま使用した。清澄剤として  $\text{As}_2\text{O}_3$   
 および  $\text{NaNO}_3$  をそれぞれ原料混合物に対して 0.6 および 0.3 重量% 加えた。

原料混合物は乳鉢中で約 40 分間十分に粉碎混合して調合した。調合物の溶融には  $\text{SiC}$   
 発熱体電気炉を使用し、 $1200^\circ\text{C}$  で溶融した。融液は気泡を除くため更に 2 時間溶融した。  
 温度は Pt-Pt/Rh 標準熱電対で測定した。測定中、白金球の腐食は認められなかった。  
 $\text{PbO}$  の揮発による損失の抽出試験は行わなかった。

粘度は次式によって算出した。

$$\eta = K \cdot W \cdot (t_1 - t_2)$$

ただし、K：球の直径や容器の寸法によってきまる定数

W：荷重

$t_1$ ：荷重Wに対する粘性液体中における測定時間

$t_2$ ：同じ荷重Wに対する空気中における所要時間

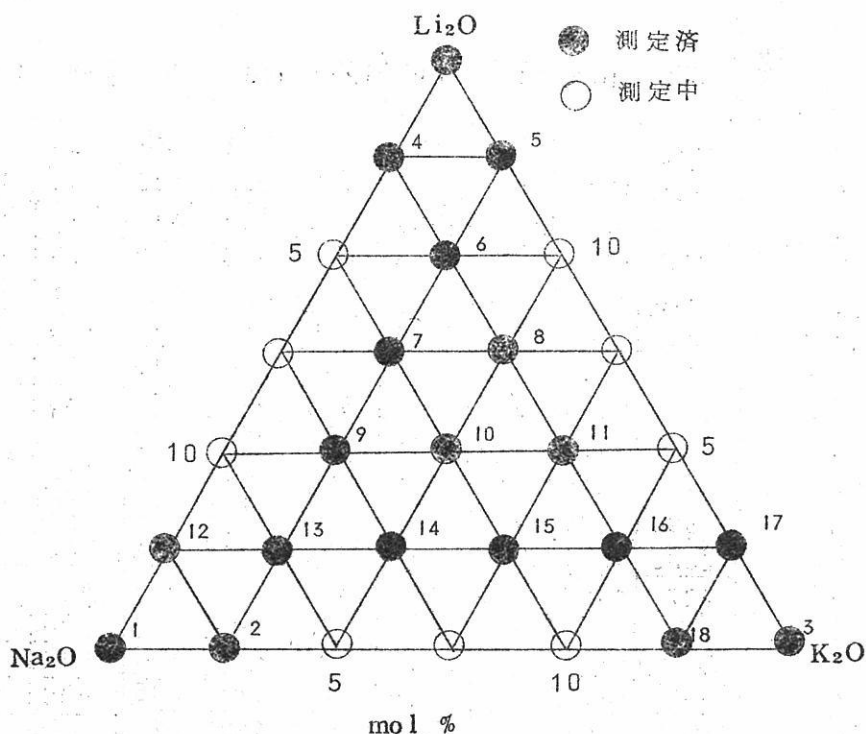


図1 基礎ガラス中のアルカリの割合を表わす組成三角図  
 (丸印の添字はガラス番号を示す)

容器定数Kは10000および50000センチポイズのシリコン油を用いて30℃で決定した。K=5480を計算に用いた。

基礎ガラスの一般的組成は $75\text{SiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 15\text{R}_2\text{O}$ である。 $\text{SiO}_2$ および $\text{PbO}$ の量を一定とし、またアルカリの全量を一定に保つという条件で3種類のアルカリを混合させた。測定を行ったガラスの組成は頂点が3種のアルカリで表わされるような図1の組成三角図中の●印で示す。たとえば基礎ガラスNo.10の組成は $75\text{SiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 5\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ である。○印は現在測定中のものである。

### 3. 実験結果および考察

1000℃～1400℃の温度範囲において $75\text{SiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 15\text{R}_2\text{O}$ 系融液の粘度

表1  $75\text{SiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 15\text{R}_2\text{O}$ 系ガラスの粘度

単位: Poise

ガラス 番号	温度 ℃	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400
1		2130	1175	680	460	275	190	135	105	85
2		2955	1745	1050	640	405	270	185	130	100
3		8320	4245	2255	1350	845	455	345	225	155
4		5785	3240	1730	1005	660	425	285	200	140
5		5410	2810	1650	1020	640	390	255	165	120
6		3250	1940	1210	685	445	305	190	135	85
7		1640	1000	570	350	240	160	115	80	65
8		2460	1495	905	585	380	255	180	130	95
9		1780	1025	660	405	270	175	125	90	70
10		2150	1235	730	450	295	200	125	95	80
11		2680	1625	955	610	390	270	195	135	105
12		2605	1550	970	570	375	255	170	130	95
13		2270	1490	900	555	370	245	160	115	80
14		1515	970	600	380	250	180	130	95	70
15		2085	1260	775	475	325	225	155	110	80
16		3010	1810	1140	695	445	295	205	140	100
17		3550	2160	1265	745	490	330	225	160	135
18		3385	2015	1175	715	480	300	210	145	105

を測定した。その測定結果を表1に示す。表1からわかるように、得られた粘度は65～8300ポイズであった。アルカリの全量(15モル%)を $\text{Li}_2\text{O}$ で含むガラスは結晶化を生じ、粘度の測定ができなかった。温度の上昇につれてそれぞれのガラスの粘度は減少した。すべての融液( $\text{Li}_2\text{O}$ 15モル%含有ガラスを除く)はガラス状に固化し、無色透明であった。アルカリの全量を $\text{K}_2\text{O}$ で含むガラスにおいて最高粘度(1000℃)が認められた。また $\text{Li}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=3:2:1$ のモル比で含むガラスにおいて最低粘度(1400℃)が認められた。アルカリの組成割合と高粘度順位の関係を図2に示す。

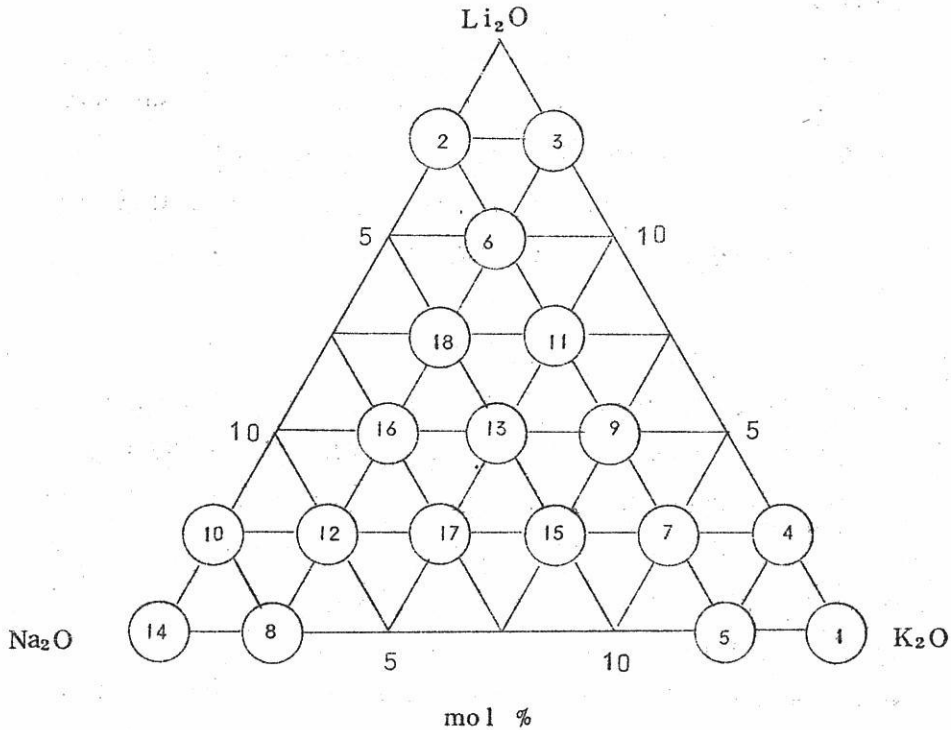


図2 アルカリ組成と高粘度順位の関係(丸括内の数字が順位を表わす)

図2から明らかなように、アルカリとして10モル%以上単独成分で含むガラスの粘度は $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ および $\text{Na}_2\text{O}$ の順に高粘度を示すことが認められる。また10モル%以下では変則性を生じ、アルカリ組成と粘度の間には一定の関係は存在しなかった。 $\text{Li}_2\text{O}$ 15モル%含むガラスは結晶化したが $\text{K}_2\text{O}$ あるいは $\text{Na}_2\text{O}$ でモル置換していくと結晶化しなくなる。これは $\text{K}_2\text{O}$ あるいは $\text{Na}_2\text{O}$ によって一層分極性の強い $\text{O}^{2-}$ イオンが挿入さ

れるために  $\text{Li}_2\text{O}$  がガラスに適合しやすくなることから結晶化および分相の傾向が低下するものと考えられる。アルカリイオンによって挿入される非架橋  $\text{O}^{2-}$  イオンの分極性はそれらのイオン場強度によって決まる。非架橋酸素イオンが分極性であればあるほど  $\text{Si}^{4+}$  イオンを遮蔽する。この相互作用は  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  に行くにしたがって  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合を弱める原因となる。

アルカリ成分をそれぞれ一定 (2.5 モル%) に保った場合の粘度と組成の関係を図3, 図4, 図5に示す。

a)  $\text{Li}_2\text{O}$  2.5 モル% 一定にした場合 (図3)

$\text{K}_2\text{O}$  を  $\text{Na}_2\text{O}$  で徐々にモル置換して  $\text{Na}_2\text{O}$  を 0~7.5 モル% まで増加 ( $\text{K}_2\text{O}$  を 12.5~5.0 モル% まで減少) させると粘度はゆるやかに減少する。さらに  $\text{Na}_2\text{O}$  を増加させると粘度はゆるやかに増大する傾向を示す。すなわち  $\text{Na}_2\text{O}$  7.5 モル% ( $\text{K}_2\text{O}$  5.0 モル%) に最小粘度が認められた。したがって、一定のモル比でアルカリを組合せると変則値を生ずるものと考えられる。また温度が減少するにつれて粘度の最小点は顕著に現われる。

b)  $\text{Na}_2\text{O}$  2.5 モル% 一定にした場合 (図4)

$\text{K}_2\text{O}$  を  $\text{Li}_2\text{O}$  で置換して  $\text{Li}_2\text{O}$  を 0~7.5 モル% まで増加 ( $\text{K}_2\text{O}$  を 12.5~5.0 モル% まで減少) させると粘度はわずかながら減少する。さらに  $\text{Li}_2\text{O}$  を増加 ( $\text{K}_2\text{O}$  を減少) させると粘度はゆるやかに増大する傾向を示す。すなわち  $\text{Li}_2\text{O}$  7.5 モル% ( $\text{K}_2\text{O}$  5.0 モル%) に最小粘度が認められた。  $\text{Li}_2\text{O}$  一定の場合と同様に温度の減少につれて粘度の最小点は顕著に現われる。

c)  $\text{K}_2\text{O}$  2.5 モル% 一定にした場合 (図5)

$\text{Na}_2\text{O}$  を  $\text{Li}_2\text{O}$  でモル置換して  $\text{Li}_2\text{O}$  を 0~7.5 モル% まで増加 ( $\text{Na}_2\text{O}$  を 12.5~5.0 モル% まで減少) させると粘度はゆるやかに減少する。さらに  $\text{Li}_2\text{O}$  を増加 ( $\text{Na}_2\text{O}$  を減少) させると粘度は急に増大する傾向を示す。すなわち  $\text{Li}_2\text{O}$  7.5 モル% ( $\text{Na}_2\text{O}$  5.0 モル%) に最小粘度が認められた。この場合にも温度の減少につれて粘度の最小点は一層顕著に現われる。

これらのことから全アルカリ量 (15 モル%) の内、半量 (7.5 モル%) を  $\text{Li}_2\text{O}$  で、残り半量を  $\text{K}_2\text{O}$  (2.5 もしくは 5.0 モル%) と  $\text{Na}_2\text{O}$  (5.0 もしくは 2.5 モル%) で含む場合および  $1/3$  量 (5.0 モル%) を  $\text{K}_2\text{O}$  で、残り  $2/3$  量を  $\text{Li}_2\text{O}$  (2.5 もしくは 7.5 モル%) と  $\text{Na}_2\text{O}$  (7.5 もしくは 2.5 モル%) で含む場合に最小粘度を示すようであ

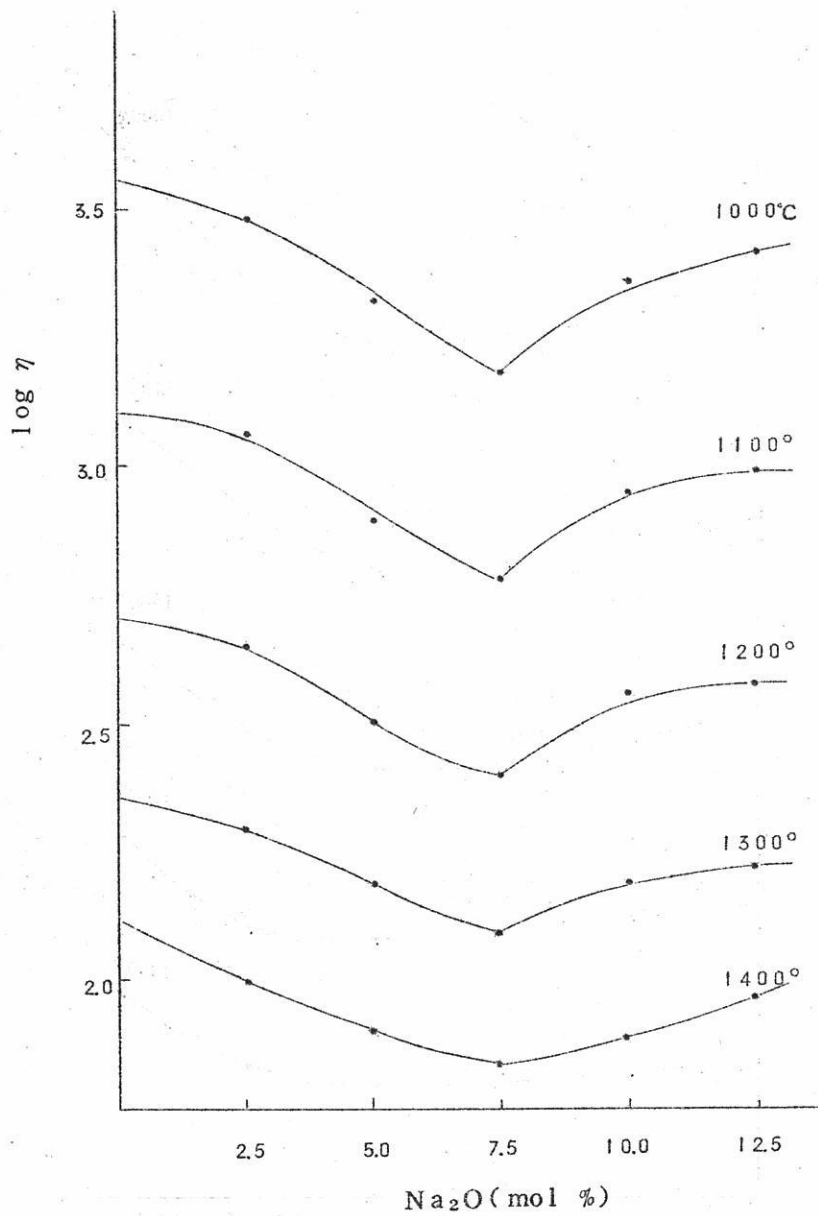


図3  $75\text{SiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 12.5(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 系  
ガラスの粘度と組成の関係

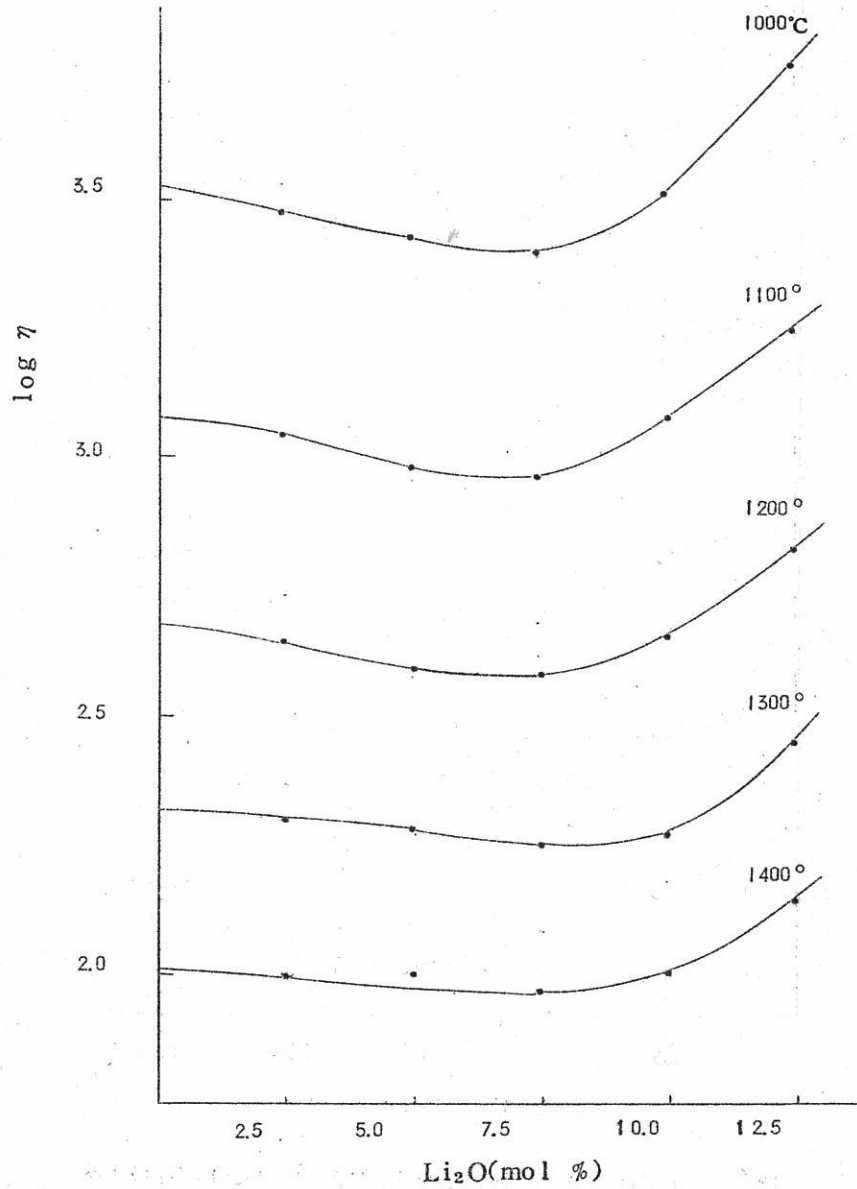


図4  $75\text{SiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 2.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12.5(\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  系  
ガラスの粘度と組成の関係

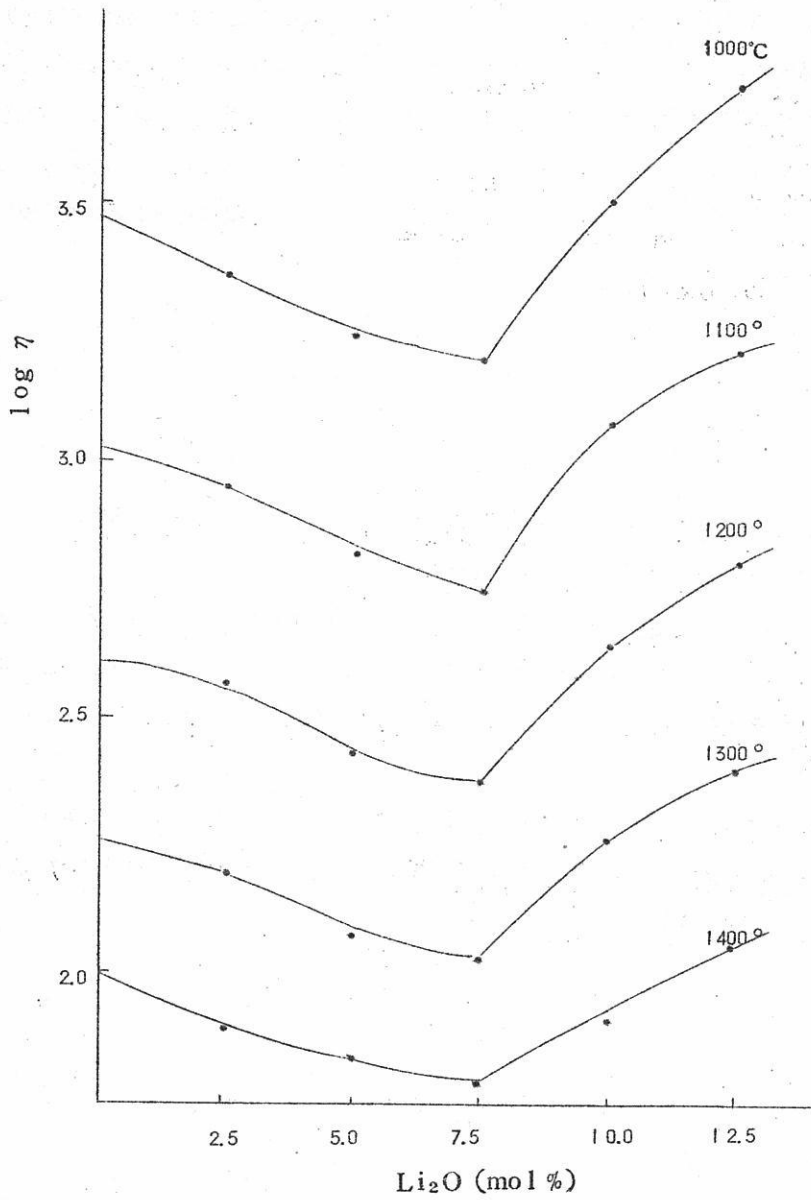


図5 75SiO<sub>2</sub>・10PbO・25K<sub>2</sub>O・12.5(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)系  
ガラスの粘度と組成の関係

る。特に、これらの最小粘度の内でも  $\text{Li}_2\text{O}$  7.5 モル%、 $\text{Na}_2\text{O}$  5.0 モル%および  $\text{K}_2\text{O}$  2.5 モル% 含む場合に粘度は最も低かった。これらの最小粘度すなわち混合アルカリによる変則値は単独アルカリ成分をそれぞれ異なるモル比で含む場合にのみ現われるようである。この変則性は混合アルカリによる  $\text{Si}-\text{O}$  結合の一層の不均衡に帰因すると考えられる。また融液は非対称性で、容積の増大をきたすので構造は充密でないと考えられる。このような非対称性は三種の異なるアルカリの相互作用による非架橋酸素イオンの分極性の減少によるものと考えられる。

#### 4. 総 括

$75\text{SiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 15\text{R}_2\text{O}$ 系融液の粘度を測定した結果、次の事柄を認めた。

- 1) アルカリの全量を  $\text{Li}_2\text{O}$  で含む場合は結晶化した。
- 2)  $1000^\circ\text{C}$  において 8300 ポイズの最高粘度が、 $1400^\circ\text{C}$  において 65 ポイズの最低粘度が認められた。最高粘度を示すガラス組成はアルカリの全量を  $\text{K}_2\text{O}$  で含む場合であった。また最低粘度を示す組成は  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  を 3 : 2 : 1 のモル比で含む場合であった。
- 3) アルカリ成分を一定 (2.5 モル%) にし、他のアルカリを異なる割合で含む場合に最小粘度が認められた。最小粘度を示すこの変則性は混合アルカリによる  $\text{Si}-\text{O}$  結合の一層の不均衡によるものと考えられる。

#### 文 献

- 1) G. Gehlhoff and M. Thomas, *Z. Tech. Physik.*, 6, 544~54 (1925)
- 2) C. J. Peddle, *J. Soc. Glass Technol.*, 5, 195~201 (1921)
- 3) L. C. Hoffman and W. A. Weyl, *Glass Ind.*, 38 [2], 81~85, 104~105 (1957)



- 4) K.Endell and J.Hellbrügge, *Glastech.Ber.*, 20 [10], 277~87 (1942)
- 5) T.Förland and M.Tashiro, *The Glass Industry*, N.Y., 37, 381(1956)
- 6) O.V.Mazurin and E.S.Borisovskii, *Soviet Phys-Tech. Phys.*, 2, 243~54(1957)
- 7) R.V.Caporali, *J.Am. Ceram.Soc.*, 47, 412~13(1964)
- 8) B.Leggel. M.Somogyi, and Z.Boksay, *Z.Physik.Chem.*, 209 [ $\frac{1}{2}$ ], 15~21(1958)
- 9) E.Deeg, *Glastech. Ber.*, 31, 1, 85, 124, 229(1958)
- 10) R.Jadgt, *Glastech.Ber.*, 33, 10(1960)
- 11) F.C.Kracek, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2863(1939)
- 12) M.A.Besborodow and N.M.Bobkova, *Silikattechnik*, 10, 584(1959)
- 13) G.Gehlhoff and M.Thomas, *Z.Tech.Physik*, 7, 260(1926)
- 14) J.P.Poole, *J.Am. Ceram.Soc*, 32, 230(1949)
- 15) R.A.Eppler, *J.Am. Ceram.Soc.*, 43(12), 679~80(1960)
- 16) M.G.Frohberg and W.Rohde, *Glastech.Ber.*, 37 (10) 453~59 (1964)
- 17) R.J.Charles, *J.Am. Ceram.Soc.*, 48 (8), 432~34(1965)

# カロリメトリーによる融体の熱力学

京都大学工学部 森 山 徐 一郎  
幸 塚 善 作  
大 石 敏 雄  
o 佐 藤 矩 正

## 1. 緒 言

合金溶液の熱力学的諸量の測定にカロリメトリーを用いることは従来から行なわれてきた。

カロリメーターを用いる方法は、起電力法とか蒸気圧法では測定が困難な系に対しても適用できる。例えば溶融塩の熱力学的諸量の測定にも応用できるであろう。

本実験では簡単な水カロリメーターを用いてW. Oelsenら<sup>(1)</sup>によって提唱された方法に従い、Sn-Pb二元合金の450℃における熱力学的諸量を求めた。

Sn-Pb系に関してはすでにW. B. Kendallら<sup>(2)</sup>、M. Kawakami,<sup>(3)</sup> O. J. Klappa,<sup>(4)</sup> J. Elliottら<sup>(5)</sup>による報告があるので、それらの結果と本実験の結果を比較検討し本実験で用いた方法の信頼性を考察した。

## 2. 実験原理

### 2.1 活 量

一般に組成  $x = x_{Pb}$ 、温度  $T$  の Sn-Pb 二元合金に対して(1)式が成立する。

$$\begin{aligned} H_{x,T} - T \cdot S_{x,T} = & (1-x)(H_{Sn,T} - T \cdot S_{Sn,T} + RT \ln a_{Sn,T}) \\ & + x(H_{Pb,T} - T \cdot S_{Pb,T} + RT \ln a_{Pb,T}) \end{aligned} \quad (1)$$

\* 昭和42年7月31日受理

ここで $a_{x,T}$ はラウール基準の活量を表わす。

さらに熱力学の第二法則によって(2)式が成立する。

$$dS_x = dH_x / T \quad (2)$$

今温度 $\theta$ (本実験では $50^\circ\text{C}$ )を基準としたときの温度 $T$ における含熱量を $J_{x,T}$ とすると

$$J_{x,T} = H_{x,T} - H_{x,\theta} \quad (3)$$

(3)式を考慮して(2)式を温度 $\theta$ から温度 $T$ まで積分すると

$$T \int_{1/\theta}^{1/T} J_x d^{1/T} + H_{x,\theta} - TS_{x,\theta} = H_{x,T} - TS_{x,T} \quad (4)$$

(1)式および(4)式より(5)式が得られる。

$$\begin{aligned} & \int_{1/\theta}^{1/T} J_x d^{1/T} + \Delta H_{x,\theta} / T - \Delta S_{x,\theta} \\ &= (1-x) \left( \int_{1/\theta}^{1/T} J_{sn} d^{1/T} + R \ln a_{sn,x,T} \right) \\ &+ x \left( \int_{1/\theta}^{1/T} J_{pb} d^{1/T} + R \ln a_{pb,x,T} \right) \quad (5) \end{aligned}$$

$$\text{ただし, } \Delta H_{x,\theta} = H_{x,\theta} - (1-x)H_{sn,\theta} - xH_{pb,\theta}$$

$$\Delta S_{x,\theta} = S_{x,\theta} - (1-x)S_{sn,\theta} - xS_{pb,\theta}$$

(5)式より $\Delta H_{x,\theta}$ ,  $\Delta S_{x,\theta}$ がわかれば, 含熱量 $J_{x,T}$ をカロリメーターを用いて測定することにより各成分の活量が求まる。

## 2.2 混合エンタルピー, 混合エントロピー, 混合自由エネルギー

混合エンタルピー, 混合エントロピー, 混合自由エネルギーはそれぞれ(6)式, (7)式(8)式で与えられる。

$$\Delta H_{x,T} = \Delta J_{x,T} + \Delta H_{x,\theta} \quad (6)$$

ただし,  $\Delta J_{x,T} = J_{x,T} - (1-x)J_{sn,T} - xJ_{pb,T}$

$$\Delta S_{x,T} = \int_0^{J_{x,T}} \frac{1}{T} dJ_{x,T} - (1-x) \int_0^{J_{sn,T}} \frac{1}{T} dJ_{sn,T} - x \int_0^{J_{pb,T}} \frac{1}{T} dJ_{pb,T} + \Delta S_{x,\theta} \quad (7)$$

$$\Delta F_{x,T} = T \int_{1/\theta}^{1/T} J_x d \frac{1}{T} - (1-x) T \int_{1/\theta}^{1/T} J_{sn} d \frac{1}{T} - x T \int_{1/\theta}^{1/T} J_{pb} d \frac{1}{T} + \Delta H_{x,\theta} - T \Delta S_{x,\theta} \quad (8)$$

### 2.3 固体状態における混合エンタルピー, および混合エントロピー

Sn-Pb 二元合金の平衡状態図<sup>(7)</sup>は図1に示す通りである。本実験に用いた基準温度  $\theta = 50^\circ\text{C}$  においては, Pb側では約 3.5 at% の固溶度を持ち, Sn側では固溶度は無視

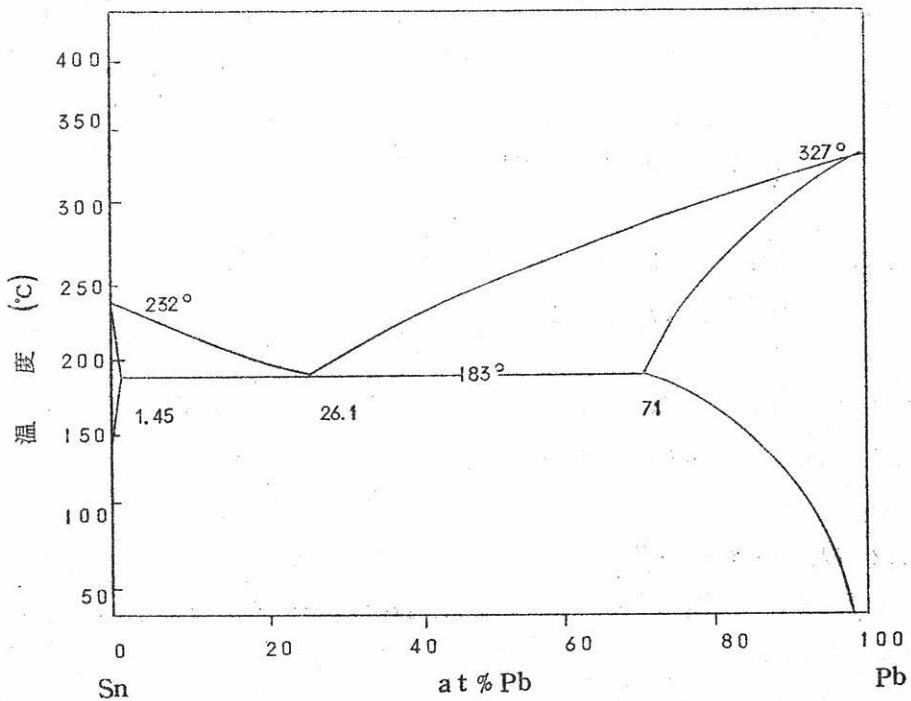


図1 Sn-Pb 二元系平衡状態図

できる程度である。

50°CにおけるPb中へのSnの固溶度は小さいのでSnはヘンリーの法則に従うと仮定すると(9)式が成立する。(8)

$$\ln x_{\text{Sn(sat)}} = \Delta \bar{S}_{\text{Sn}}^{x_{\text{Sn}}} / R - \Delta \bar{H}_{\text{Sn}} / RT \quad (9)$$

よって  $\ln x_{\text{Sn(sat)}}$  を  $T$  の逆数に対してプロットすることによって、 $S_{\text{Sn}}$  が無限稀薄の状態での  $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}^{x_{\text{Sn}}}$ ,  $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$  が求まる。一方共晶領域での  $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}$ ,  $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}} = 0$  と考えられるから、ギブス、デュエム式を用いて  $\Delta \bar{S}_{\text{Pb}}$ ,  $\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}$  を定めることができ、これらより  $\Delta \bar{H}_{x,\theta}$ ,  $\Delta S_{x,\theta}$  が計算できる。それを図2に示す。

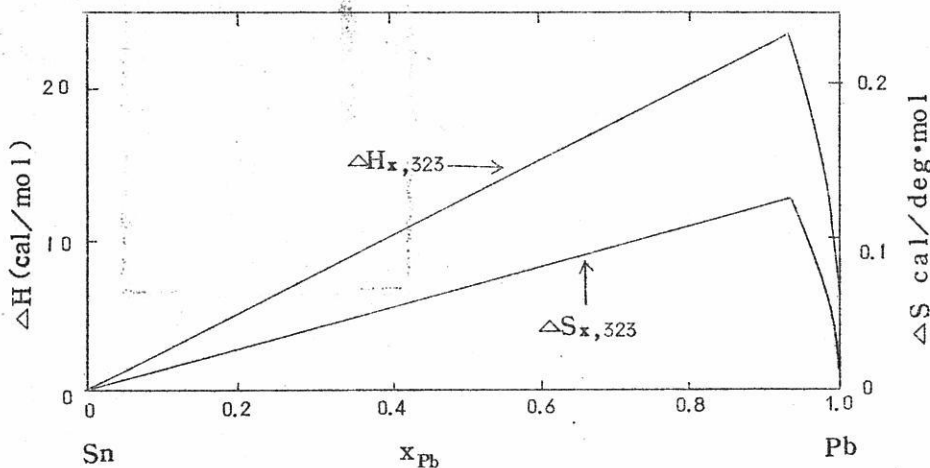


図2 50°Cにおける $\Delta H$ および $\Delta S$

### 3. 実 験

#### 3.1 試 料

試料はSn, Pbとも99.9%以上の純度の金属を用い、Sn-Pb合金として全量が約1.25 molになるよう秤量した。誤差をできるだけ少なくするために、試料は前もって真空のもとで溶解し、それを図3に示すようなテレックスガラス製容器に真空封入した。容器内の真空度は $10^{-3}$  mm Hg以上である。

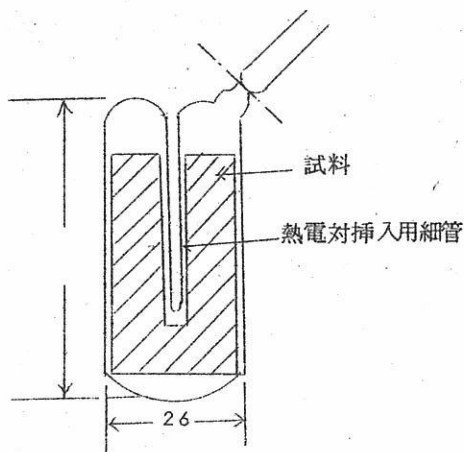


図3 試料容器

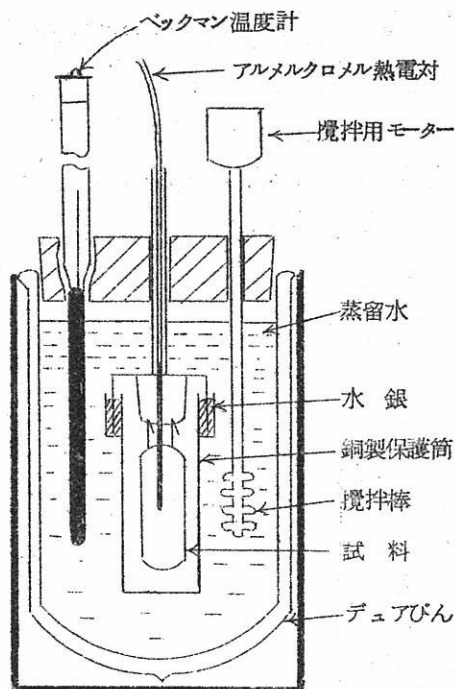


図4 実験装置

### 3.2 実験装置

実験装置の概略を図4に示す。それは容量約1500ccの小さい水カロリーメーターである。上部は攪拌棒、ベックマン温度計および試料挿入用の三つの穴を持つコルク製の蓋で閉じられている。

試料は内径40mm、高さ110mmの円筒状銅製保護筒を用いて直接水と接触しないようにした。保護筒は上部に施けた溝に試料をつるした蓋をはめこみ水銀でシールすることによって完全に水中に沈めることができるようにし、試料から直接雰囲気中への熱の逃散を防止した。

### 3.3 実験方法

実験は真空封入した試料をあらかじめ電気炉で約550℃まで加熱して充分攪拌した後銅製保護筒中に吊し、すばやくカロリーメーター中に移す。カロリーメーターは1000ccの蒸

留水で満されており、試料挿入後水を攪拌しながら水温の上昇と試料の温度を同時に連続的に記録する。

試料の温度はアルメルクロメル熱電対を用いた熱電温度計で、水温の上昇はベックマン温度計で、10～60秒の間隔で記録した。実験温度範囲は500℃から45℃までであり、最終的な水温の上昇は6.0～7.5℃であった。また、冷却速度は液体範囲で約40℃/min、固体状態で6℃/minであり、一回の実験時間は約50分であった。

#### 4. 結 果

##### 4.1 カロリメーター当量

純粋な Sn, Pb, Cd, Zn の既知の融解熱を用いて (10) 式に従ってカロリメーターの当量を求めた。

$$\omega = \frac{\Delta H_f \cdot W / M}{\Delta t} \quad (10)$$

ここで  $\omega$  : カロリメーター当量

$\Delta H_f$  : 融解熱

W : 試料の重量

M : 試料の原子量

$\Delta t$  : 凝固時の水温の上昇

本実験で用いたカロリメーター当量は約 1.2 mol 以上の試料を用いたとき一定のカロリメーター当量, 1040 cal/deg を示した。

##### 4.2 含熱量曲線

実験によって得られた含熱量曲線の一例を図 5, 曲線(1)に示す。同一試料に対する三回の測定の再現性は非常によく、それらの平均値を用いた。

得られた含熱量曲線(1)は試料の真の含熱量の他に、容器、熱電対、少量の空気などの過剰量を含み、測定中にカロリメーター外に逃散する熱量だけ小さい値を示しているはずである。

真の含熱量曲線を求めるために、テレックス製試料容器の含熱量を(11)式で示される比

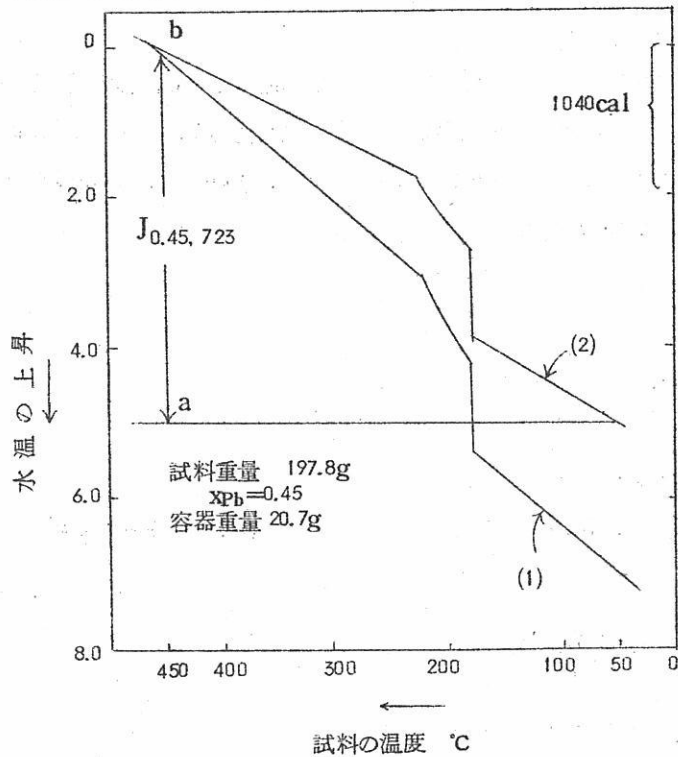


図5 含熱量曲線

熱の温度式を用いて補正した。その補正值は水温の上昇に換算して最大2.0°Cに達した。

$$C_p = 0.174 + 0.00036t \quad (11)$$

雰囲気、熱電対などの含熱量は小さいと考え無視した。また攪拌による摩擦熱も結果には影響を与えない程度であった。系外への熱の逃散は水温と室温との差によって一義的に決定されると考え予備実験を行なった結果、水温の変化にして高々 $20/100^\circ\text{C}$ であったのでこれを無視した。

上述の補正を行った含熱量曲線が図5、曲線(II)である。曲線(II)において高さabをcal単位で表わしたものが50°Cを基準としたときの450°Cにおける試料の含熱量である。

図6に種々の組成での含熱量を立体的に図示する。図6において含熱量曲線の屈曲点を底面に投影したものが通常のT-x状態図であるが、Pb側の固相線および固体溶解度曲線を除いて図1に示した平衡状態図とよく一致している。このことはPb側を除いて冷却がほぼ可逆的に行なわれたと考えて良いことを示している。Pb側では冷却速度が速いた



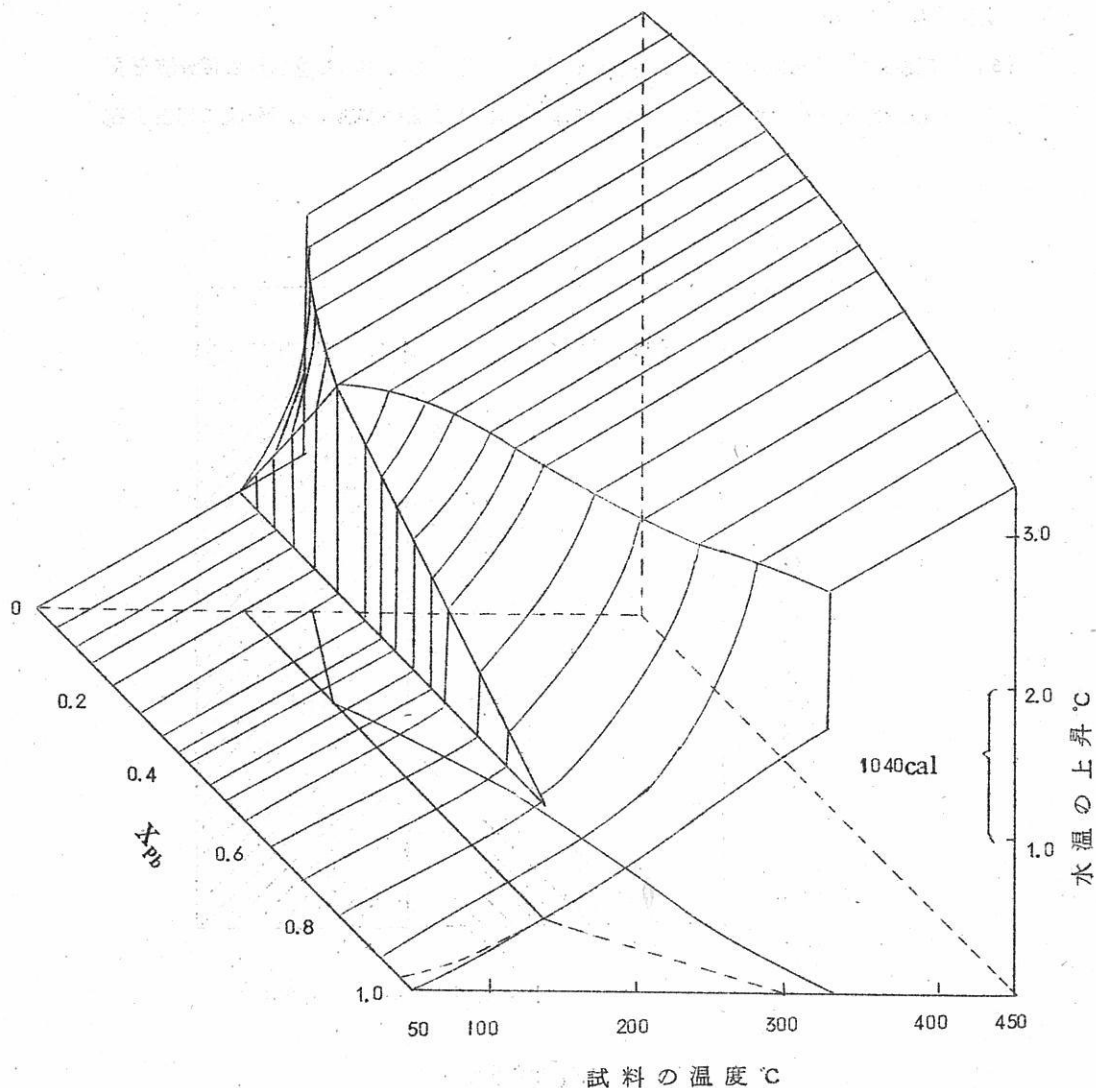


図6 含熱量の立体図

め充分平衡に達していない。ずれの程度は、固体溶解度曲線については明らかでないが、共晶反応の現れなくなる点が約10at%だけPb側にずれている。Sn側では平衡状態図でも固溶度は無視できる程度であるので冷却もほぼ可逆的に行なわれたと考えられる。

### 4.3 活 量

(5)式に従って活量を求めるために $J_{x,T}$ を $T$ の逆数に対して図示し含熱量の積分値を求める。その一例を図7に示す。図7において斜線部(1)の面積が求める積分値に相当する。

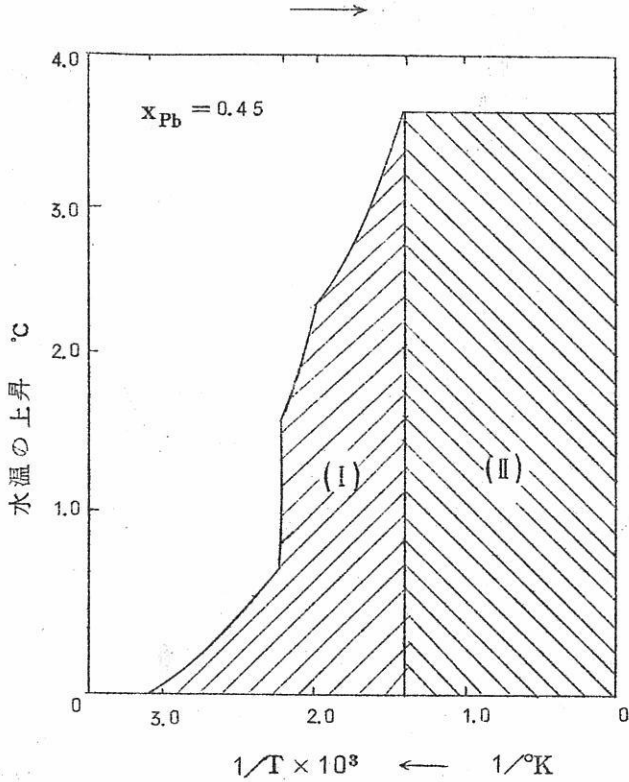


図7 含熱量曲線の積分

この積分値を組成に対してプロットしたものが図8の曲線(I)である。曲線(I)に $\Delta H_{x,\theta}/T - \Delta S_{x,\theta}$ を加えて、(5)式の左辺を組成に対してプロットしたものが図8の曲線(II)である(5)式からわかるように曲線(II)に接線を引くことによってその切片から両成分の活量を求めることができる。ところが、活量は純粋成分に近づくにつれて1に近づく。それ故接線は縦軸と平行に近づき切片の正しい値が求め難くなる。そこで(5)式と(12)式を辺々加えると(13)式となる。

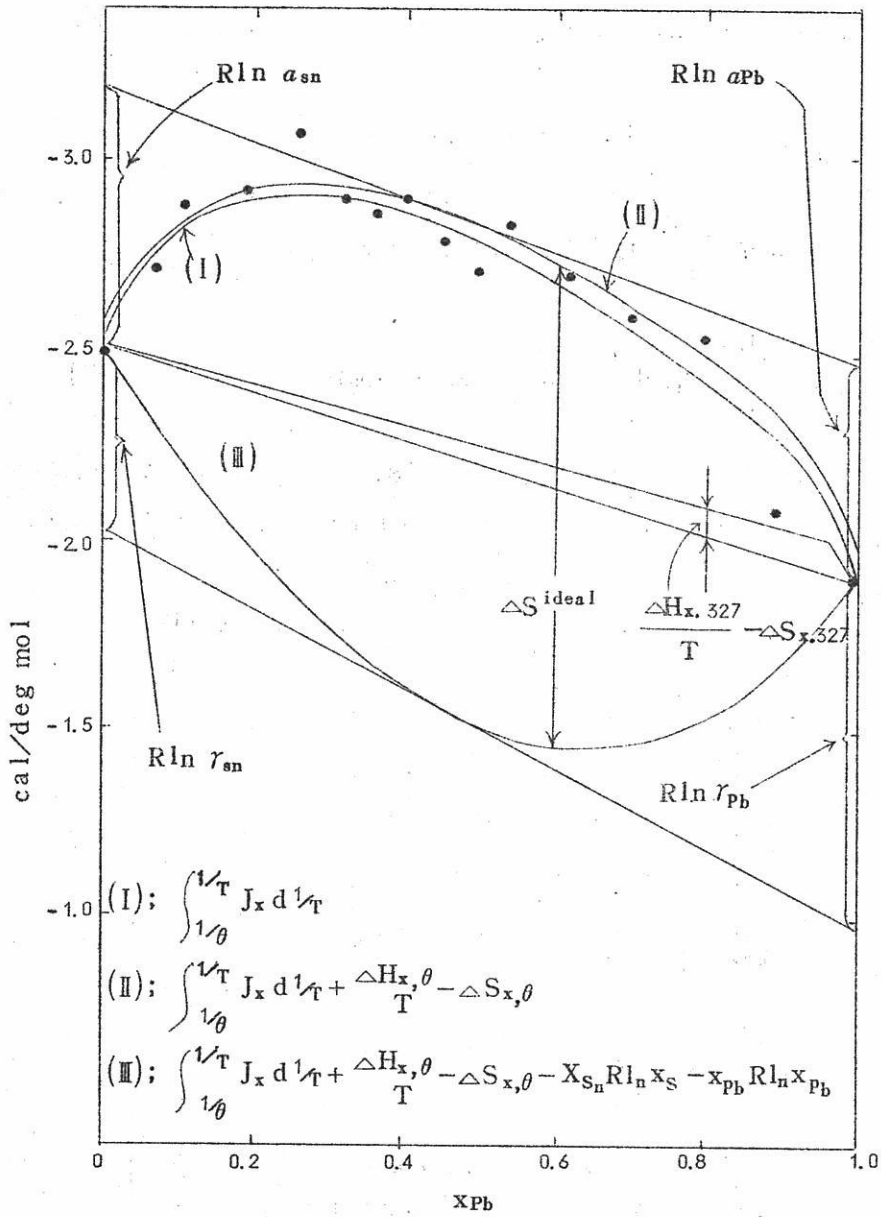


図8 活量の決定

$$\Delta S_x^{\text{ideal}} = -x_{\text{sn}} R \ln x_{\text{sn}} - x_{\text{pb}} R \ln x_{\text{pb}} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} & \int_{1/\theta}^{1/T} J_x d \frac{1}{T} + \Delta H_{x,\theta} / T - \Delta S_{x,\theta} + \Delta S_x^{\text{ideal}} \\ &= (1-x) \left( \int_{1/\theta}^{1/T} J_{\text{sn}} d \frac{1}{T} + R \ln a_{\text{sn},x,T} / x_{\text{sn}} \right) \\ &+ x \left( \int_{1/\theta}^{1/T} J_{\text{pb}} d \frac{1}{T} + R \ln a_{\text{pb},x,T} / x_{\text{pb}} \right) \quad (13) \end{aligned}$$

(13) 式の左辺を組成に対してプロットしたものが図8の曲線(III)である。この曲線に接線を引けば切片は活量係数の対数とガス定数の積を表わすことになる。活量係数は稀薄溶体でも有限の値を持つので活量をより高い精度で求めることができる。

このようにして求めた活量を図9に示す。活量はPb, SnともJ. Elliottら<sup>(5)</sup>

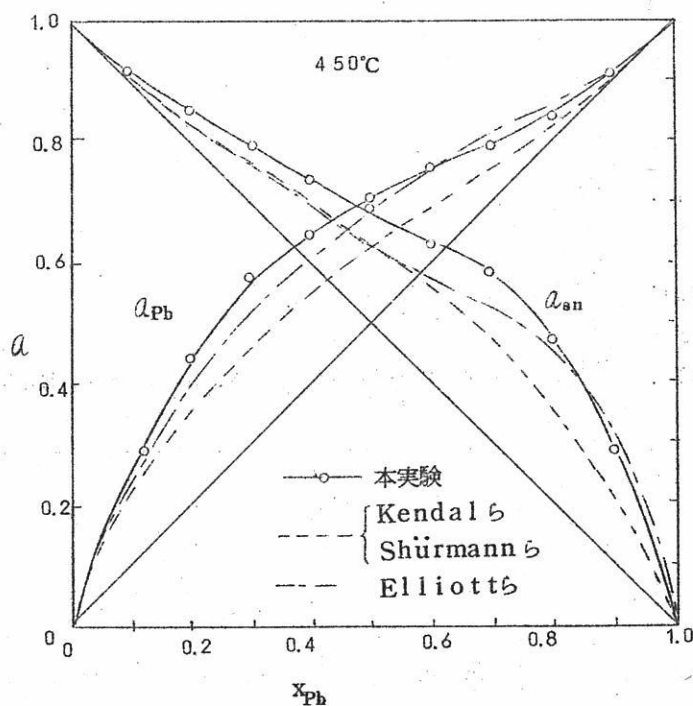


図9 活量曲線

W.B.Kendallら<sup>(2)</sup> E. Shürmannら<sup>(6)</sup>の結果と同様に正に偏倚するが、値は少しずれている。

#### 4.4 混合エンタルピー

(6)式に従って混合エンタルピーを求める方法を図10.(a)に示す。また、本実験の結果とW.B.Kendallら<sup>(2)</sup> M.Kawahami,<sup>(3)</sup> O.J.Kleppa,<sup>(4)</sup> J.Elliottら<sup>(5)</sup>

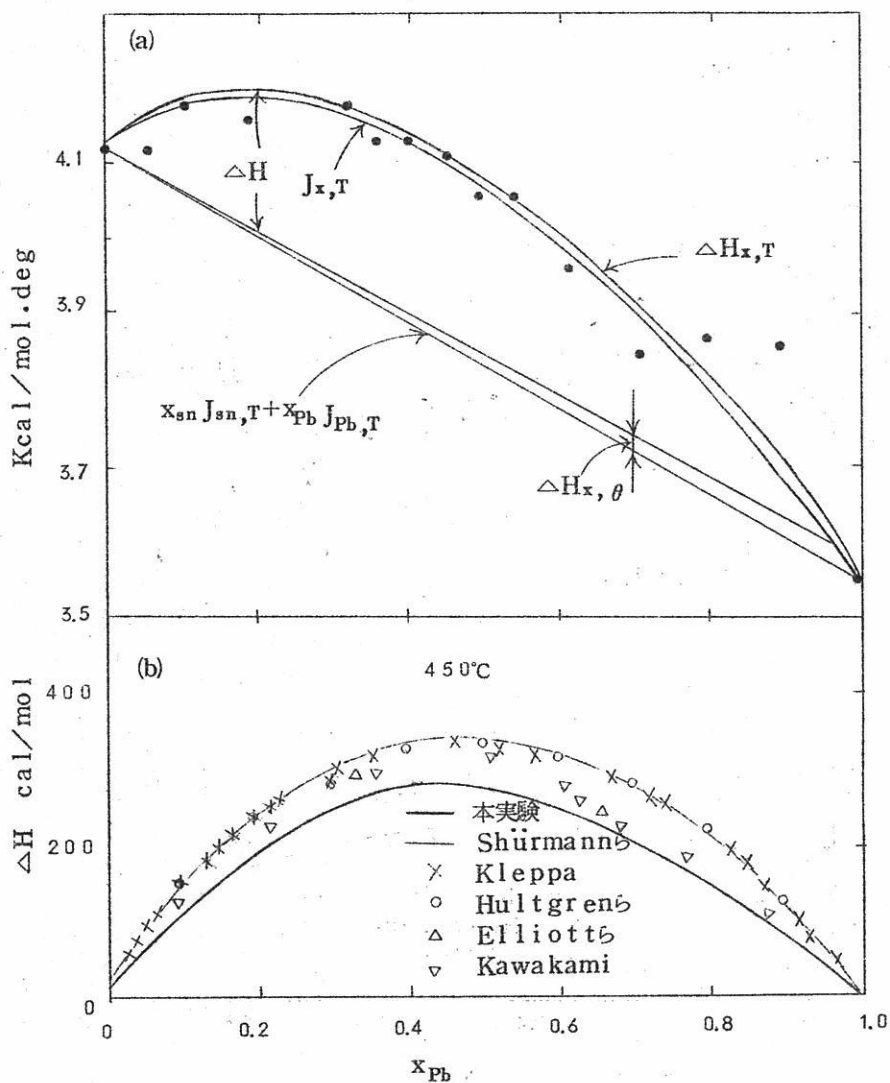


図10 混合エンタルピー

の結果との比較を図10.(b)に示す。

#### 4.5 混合エントロピー

混合エントロピーは(7)式で与えられるが(7)式の積分は部分積分を行なうと(14)式のようになる。

$$\int_0^{J_{x,T}} \frac{1}{T} dJ_{x,T} = J_{x,T}/T + \int_{1/\vartheta}^{1/T} J_x d(1/T) \quad (14)$$

すなわち、(7)式の積分値は図7の斜線部(I)および斜線部(II)の和であることがわかる。

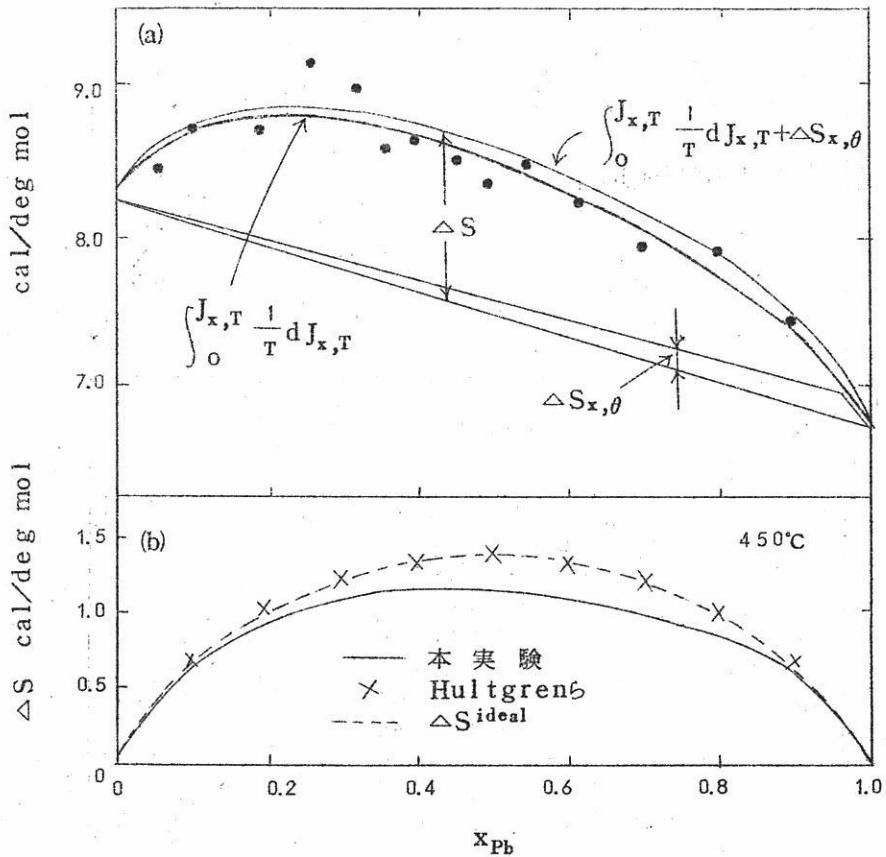


図11 混合エントロピー

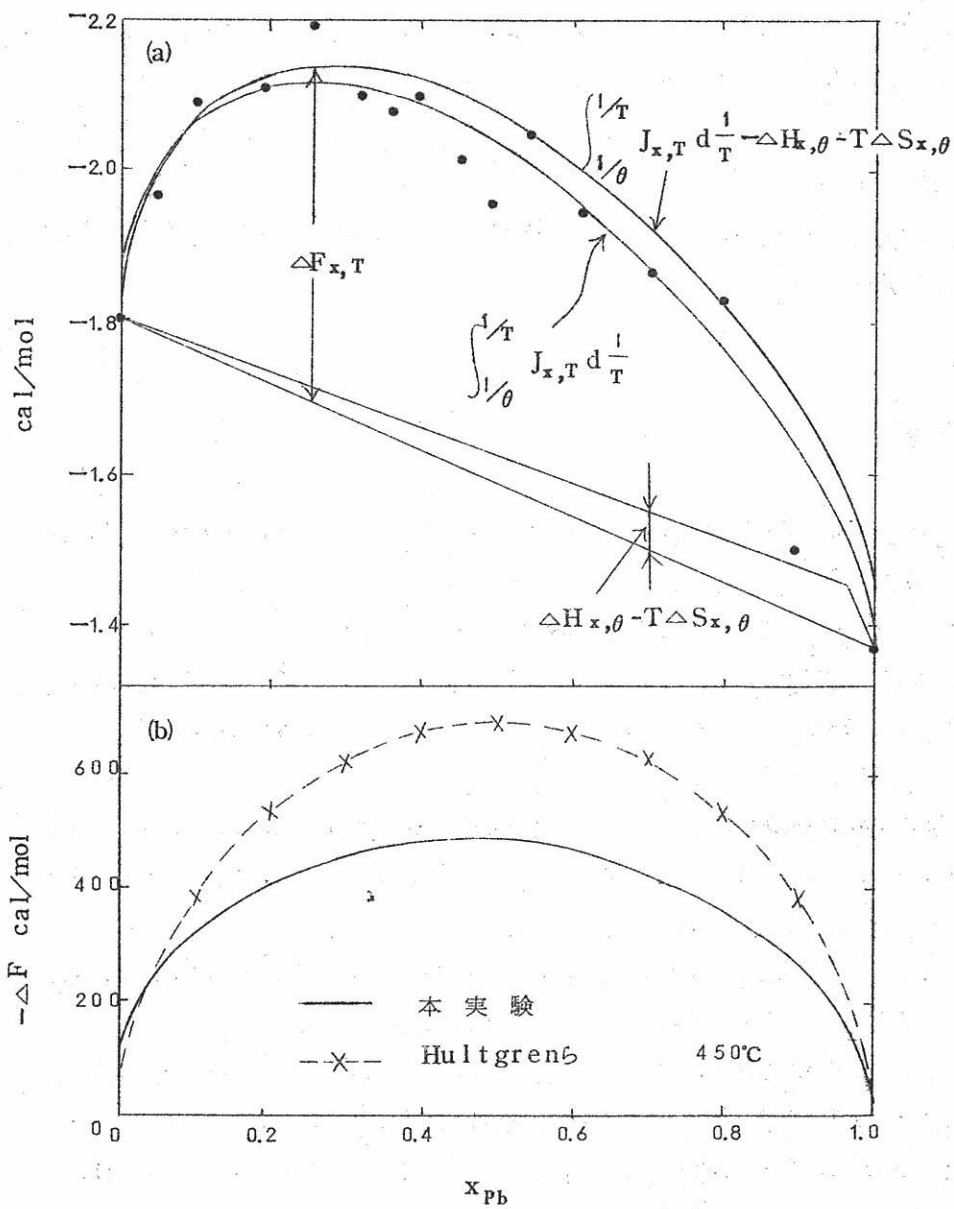


図12 混合自由エネルギー

(7) 式に従って混合エントロピーを求める方法を図 11 (a) に示し、他の報告との比較を図 11 (b) に示す。多くの報告<sup>(2), (6)</sup>が Sn-Pb 溶液は正則溶液としているが、本実験の結果は正則溶液からかなりずれている。

#### 4.6 混合自由エネルギー

(8) 式に従って混合自由エネルギーを求める方法を図 12 (a) に示し、他の報告との比較を図 12 (b) に示す。

### 5. 考 察

含熱量曲線を熱力学的に解析し、これまでの報告と比較したがそれらのあいだにはかなりの差異があった。その原因は次のように要約できるだろう。

本実験において用いた Sn-Pb 系は Pb 側でかなりの固溶度を持っている。このような場合は本実験で用いたような速い冷却速度では充分可逆的に冷却されず、低温まで高温の状態が過冷されると考えられる。だから実験値はかならずしも正しい含熱量を表わしていないことになる。

また、基準温度  $\theta = 50^\circ\text{C}$  において固溶度を持つ Sn-Pb 系では、 $50^\circ\text{C}$  における  $\Delta H$  および  $\Delta S$  の値を正確に定める必要がある。本実験で用いた方法は、ごく大まかな概算でありかなりの誤差を含んでいる可能性がある。

さらに実験値が固溶度のある両端部のみならず中央部でもばらついていることは、熱量の測定そのものもかなりの誤差を生じていると考えられる。

本実験で用いた方法は上述のような問題点を含む。しかし、カロリメーターの容量とか保護筒の材質を撰択することによって冷却速度を調節し、さらに効率のよいカロリメーターを用いれば、固溶度が無視できるか、あってもごく小さく、基準温度における  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  が正確に知られている場合には適用できると考えられる。筆者らも Ag-Pb 系についてこのことを確認した。<sup>(9)</sup>



## 6. 結 言

簡単な水カロリメーターを用いてSn-Pb二元合金の熱力学的諸量を求め、他の報告と比較検討した。その結果、本実験で用いた方法は、固溶度を無視できる単純な状態図の二元系に対しては適用できるであろうが、複雑な固体変態を含んだり大きい固溶度を持つ場合にはさらに改良すべき点があることがわかった。

## 参 考 文 献

- (1) W. Oelsen, E. Shürman, G. Hegner t,  
Arch. Eisenhüttenwes., 26 (1955), 19
- (2) W. B. Kendall, R. Hultgren, J. Phys. Chem.,  
63 (1959), 1158
- (3) M. Kawakami  
Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ., 1 ser 16 (1927), 915
- (4) O. J. Kleppa,  
J. Phys. Chem., 59 (1955), 175
- (5) J. Elliott, J. Chipman,  
J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951), 2682
- (6) E. Shürmann, F. J. Gilhaus,  
Arch. Eisenhüttenwes, 32 (1961), 867
- (7) M. Hansen,  
Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill (1958)
- (8) R. A. Swalin  
Thermodynamics of Solids, Jhon Wily & Sons,  
New York, (1962), 136
- (9) 幸塚善作, 大石敏雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌に投稿中

# アルカリ金属金属間化合物の 溶解 アルカリハライドへの溶解

金材技研 ○岡 田 雅 年  
河 村 和 孝

## 1. 緒 論

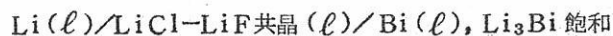
アルカリおよびアルカリ土金属の元素をⅠ族からⅦ族までの元素と反応させた時に生成する化合物の性質は金属的なものから塩的なものへと遷移して行く。Ⅳ、ⅤおよびⅥ族の辺で元素の性質は金属から非金属へと変化するので、これらの族の元素との化合物が丁度中間的な性質を有すると考えられ、この化合物の化学的、物理的な性質の遷移は興味深い。筆者らはかねてから溶融塩中への金属の溶解の現象（金属霧）に興味を抱いていたことからこれらの化合物の溶融塩中への溶解をとりあげて研究した。溶融塩中への溶解はこれらの化合物の性質によって影響を受けると考え、アルカリ金属の合金（金属間化合物）と溶融アルカリハライドの系をとりあげⅠ<sub>b</sub>族からⅦ族へと相手元素が移るに従って、化合物の結合のイオン性が増し、したがってイオン性融体である溶融アルカリハライドへの溶解も顕著になるという予想のもとに研究を行なった。この方面の研究は、まだ例が少なく、筆者らの研究を含めて現在までの結果をまとめてみたい。

この問題の興味は2つの対象に分けて考えられると思う。第1は合金（金属間化合物）が溶解している溶融塩溶液の物性、第2は溶解する化合物の物性である。

## 2. 溶液側からの興味

溶液の興味の一つに溶解種の問題がある。純金属と溶融塩系の溶液では一般に金属はその金属の塩にしか溶解しないことが知られているが、合金となった場合には他の塩にも溶解しうることがみとめられている。Heymannら<sup>(1)</sup>は溶融NbBrへのNaのTl, Cd,

Pb の各合金および Sn, Bi, Sb, Au の各合金 (両者のグループとも金属間化合物が存在する) の溶解を調べた結果, 第1のグループの金属は殆んど溶解しないのに対し, 第2の各金属は溶解することを認めている。このことは後者では金属間化合物として溶解すると考えられる。Fosterら<sup>(2)</sup>は次の電池



の起電力を測定した際に, 溶融塩中に Bi が溶解することに気付いた。分析の結果溶質の Li/Bi 比が  $3.0 \pm 0.1$  であることから Bi は  $\text{Li}_3\text{Bi}$  として溶解することを見いだした。この場合, 溶解種が  $\text{Li}_3\text{Bi}$  の化合物のかたちであるから  $\text{Li}^+$  イオンと  $\text{Bi}^{3-}$  イオンに解離しているか興味があるが分析値からでは知ることができない。

また金属間化合物の溶液の電解によって, Zintl が液体アンモニア溶媒でみとめたようにアノードに重金属の酸化析出, カソードに Na の還元析出すること, また重金属のカソード溶解することなどが期待できるが, これらを含めてこの溶液の電気化学的な研究はまだ行なわれていない。

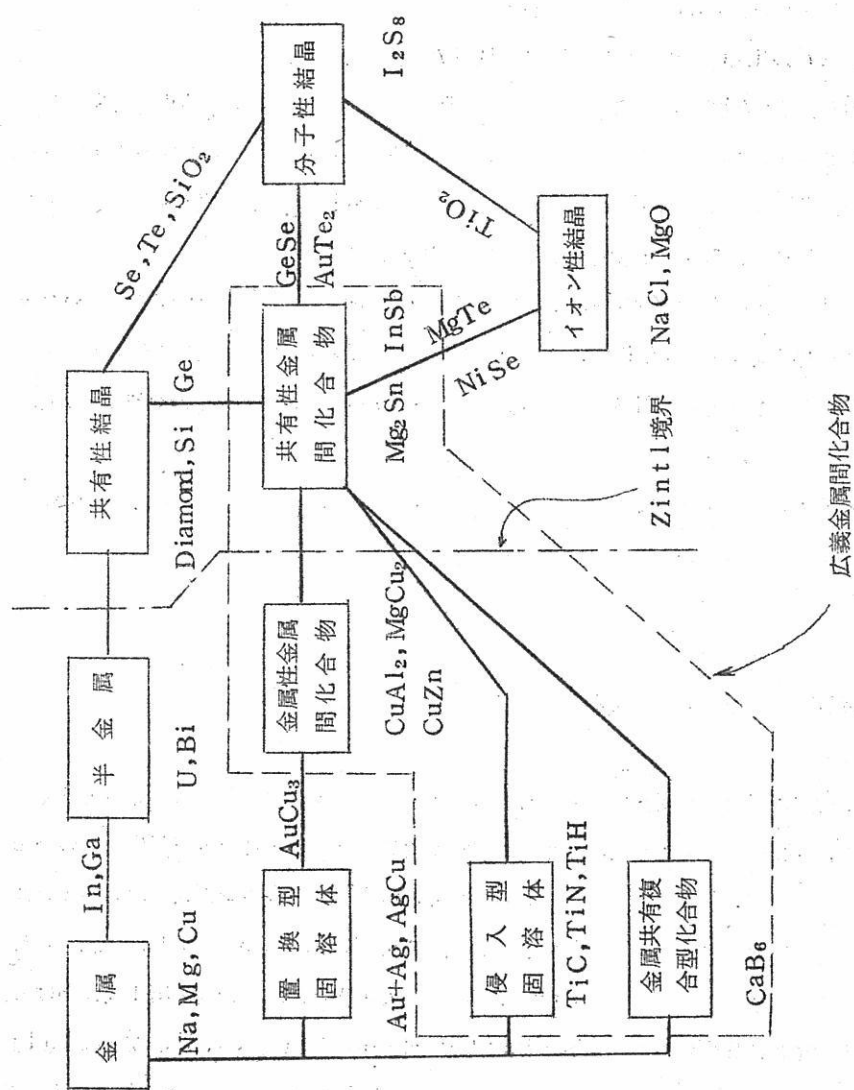
(3)

吸収スペクトルの研究ははじめられており, Fosterら<sup>(2)</sup>により  $\text{Li}_3\text{Bi}$ , Gruenらにより  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Te}$  の溶液が調べられている。

### 3. 金属間化合物の側からの興味

イオン性融体への溶解度は化合物の結合のイオン性が大きい程大きな値をとると考えられるので, 溶解種よりも溶解度の大きさが興味の対象となる。広義の金属間化合物の分類を第1図に示すが,<sup>(4)(5)</sup>ここで興味があるのは Zintl 境界より右側の共有性, イオン性結合の大きい化合物である。Na の化合物の場合電気陰性度の差  $\Delta x$  とそれから求められた結合のイオン性の割合<sup>(6)</sup>と共に Zintl によって表示された諸化合物を第1表にあげる。<sup>(7)</sup>Zintl によれば  $\text{IV}_B$  族までの化合物は alloy-type であり,  $\text{V}_B, \text{VI}_B$  族とは salt-like な構造をとり一般に valence-rule に従う化合物となり易いことが示されている。

ここで金属的な alloy-type の化合物と salt-like 化合物とのいくつかの相異点について簡単にふれてみよう。まず多くの salt-like な金属間化合物の生成熱は比較的大きな負の値をとり, イオン結合性が強いことを示している。<sup>(8)</sup> 例えば  $\text{Na}_3\text{Sb}$  で



第1図 簡単な組成の無機固体の分類

第1表 ナトリウム-B亜族元素の化合物

I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	IV B
$\Delta x$ 1.5	0.7 ~ 1.0	0.8 ~ 0.9	0.9	1.0 ~ 1.1	1.2 ~ 1.5	1.6 ~ 1.9
イオン性 4.4%	1.2 ~ 2.2	1.5 ~ 1.9	1.9	2.2 ~ 3.5	3.0 ~ 4.3	4.7 ~ 6.0
	NaZn <sub>4</sub> NaZn <sub>13</sub>		NaGe	Na <sub>3</sub> As	Na <sub>2</sub> Se	NaBr
	NaCd <sub>2</sub> NaCd <sub>5</sub>	NaIn	Na <sub>15</sub> Sn <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> Sn Na <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> NaSn NaSn <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> Sb	Na <sub>2</sub> Te	NaI
Na <sub>2</sub> Au NaAu <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> Hg Na <sub>5</sub> Hg <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> Hg <sub>2</sub> NaHg Na <sub>7</sub> Hg <sub>8</sub> NaHg <sub>2</sub> NaHg <sub>4</sub>	Na <sub>6</sub> Tl Na <sub>2</sub> Tl NaTl	Na <sub>15</sub> Pb <sub>4</sub> Na <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> Pb NaPb NaPb <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> Bi		
Alloy Type Structures				Ionic Type Structures		
				Na <sub>3</sub> As	CaF <sub>2</sub>	NaCl

は-4.72Kcal/mole, alloytypeのNaCd<sub>6</sub>では-12.6kcal/mole, イオン結晶のNaIでは-69.4kcal/moleである。また多くの valence-rule に従う化合物は着色しており非常に脆く、金属的な性質を失っている。

またKubaschewski<sup>(9)</sup>によって電気陰性度の差からアルカリ金属とIVb~VIb元素との金属間化合物に対する生成熱が、Paulingによって与えられたイオン性の化合物に対して成立する次式を用いて求められている。

$$\Delta H_f = 2.307Z(X_A - X_B)^2$$

ここでZは結合数である。その結果多くの上の化合物に対して実験値との一致がみられる。Na<sub>4</sub>Snに対しては大きな差がみられたが実際にはこれらの化合物はHume-Rothery則に従うNa<sub>31</sub>Sb<sub>8</sub>の組成の安定なalloy-typeの構造をとっているためと考えられている。(7)

また電気伝導度の測定はアルカリ金属とSbの化合物の系についてよく行なわれているが、Na<sub>3</sub>Sb<sup>(9)(10)</sup>, K<sub>3</sub>Sb, Cs<sub>3</sub>Sb<sup>(11)</sup>などについて半導体であることが認められている。合金の組成と抵抗の関係をみるとこの組成で半導体生成のために最大値を示している。固体のエレクトロトランスポートの実験でもMg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>ではイオンによる輸率がKubaschewskiらによってみとめられている。<sup>(12)</sup> これらの化合物はみなvalence-ruleに従っている。

#### 4. 溶解度, 氷点降下の測定実験

この溶解の現象に関する研究はまだ数が少なく、現在では溶解度測定(状態図作製)、氷点降下測定などによる基礎的なデータの集積が行なわれつつあり、また吸収スペクトルによる溶液の研究もはじめられてきている。ここで筆者およびGuidotti<sup>(13)</sup>によって行なわれた前者の実験方法について簡単にのべたい。基本的には金属と熔融塩の系において用いられる方法と変わらない。

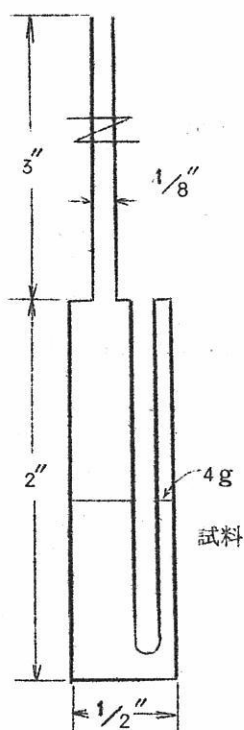
熔融アルカリハライドとしてはNaI(m.p. 661.4°C), NaCl-NaI共晶(NaCl 37mol%, m.p. 570°C), KI(m.p. 677°C)を用い、真空下Vycor管中で蒸留精製したものをを用いた。金属間化合物としては、Na-Pb系: NaPb<sub>3</sub>(320°), NaPb(368°), Na<sub>2</sub>Pb(400°), Na<sub>15</sub>Pb<sub>4</sub>(368°), Na-Sn系: Na<sub>2</sub>Sn(478°), Na<sub>3</sub>Sn(450°), Na<sub>4</sub>Sn(410°), Na-Au系: NaAu(900°), Na<sub>2</sub>Au(700°), Na-Sb系: NaSb(465°), Na<sub>3</sub>Sb(856°), Na-Bi系: NaBi(446°), Na<sub>3</sub>Bi(775°)を調べた。これらの化合物の調製は融点が400°程度までのものは真空下に封じたVycor管内で液体ナトリウムに徐々に相手金属を添加する方法(発熱反応を利用)、高融点のものはタンタル管中に両成分を真空に溶接して封じ込んだものを加熱して行なった。組成は調製後に分析した。溶解度測定はquench-analysis法によった。直径3/8

in,長さ3in程度のタンタル管中に塩と過剰の化合物を入れ,  $\frac{1}{3}$  atm. のHeガス雰囲気中に溶接して封じ込んだ。所定温度で平衡に達せしめた後 quench し, dry box (乾燥アルゴン雰囲気) 中で管をあけ, 塩相と金属間化合物相を分離しそれぞれ分析した。

氷点降下測定に用いたるつぼは第2図に示したものでタンタル製である。濃度は dry box 中での秤量よって求めた。試料添加管から順次化合物を添加し  $\frac{1}{3}$  atm. He に溶封して測定した。温度変化は示差熱法を併用して自記させた。

溶解度測定装置はMeeら<sup>(14)</sup>の用いた方法と同じで第3図に示す。急冷用液体としてはDow Corning No.704 silicon diffusion pump fluidを用いた。蒸気圧が小さいのと熱伝導性が良いためである。氷点降下測定装置は第4図に示したものである。

化合物相および溶解した化合物を含む塩相の各試料中のNaの分析は試料を水と反応させ濾過した後, 濾液を標準HClで滴定して求めた。他の金属は残渣を次の方法で分析した。Pbは硫酸塩とした後, 酢酸ナトリウム-酢酸溶液中でキシレノールオレンジを指示薬としてEDTA滴定によった。Snは塩酸に溶かし過剰のEDTAをTh(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>で遊

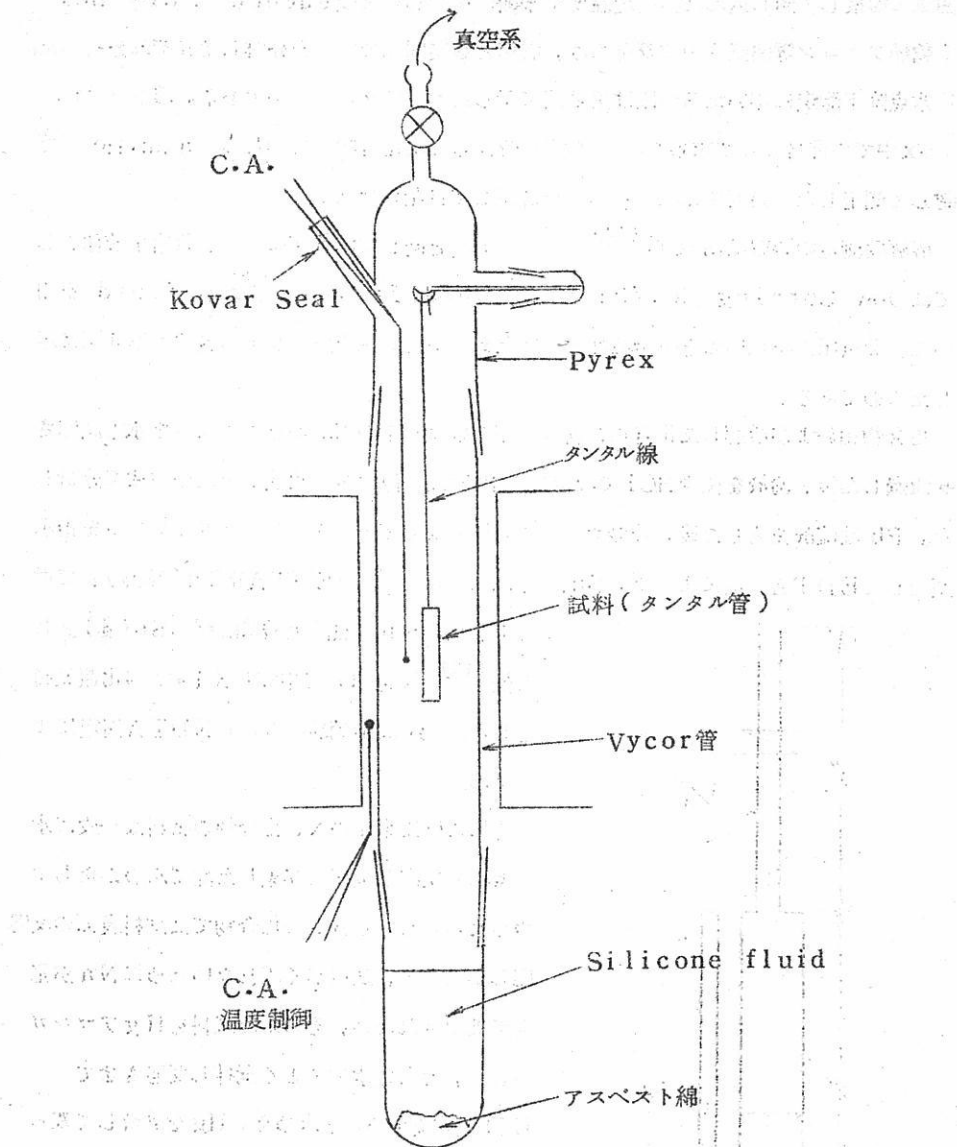


第2図 氷点降下測定用つぼ

滴定した。Sbは熱濃硫酸に溶解しSb(III)とした後<sup>(15)</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で中和しKI<sub>3</sub>で酸化還元滴定した。Biは稀硝酸に溶かしEDTA滴定によった。

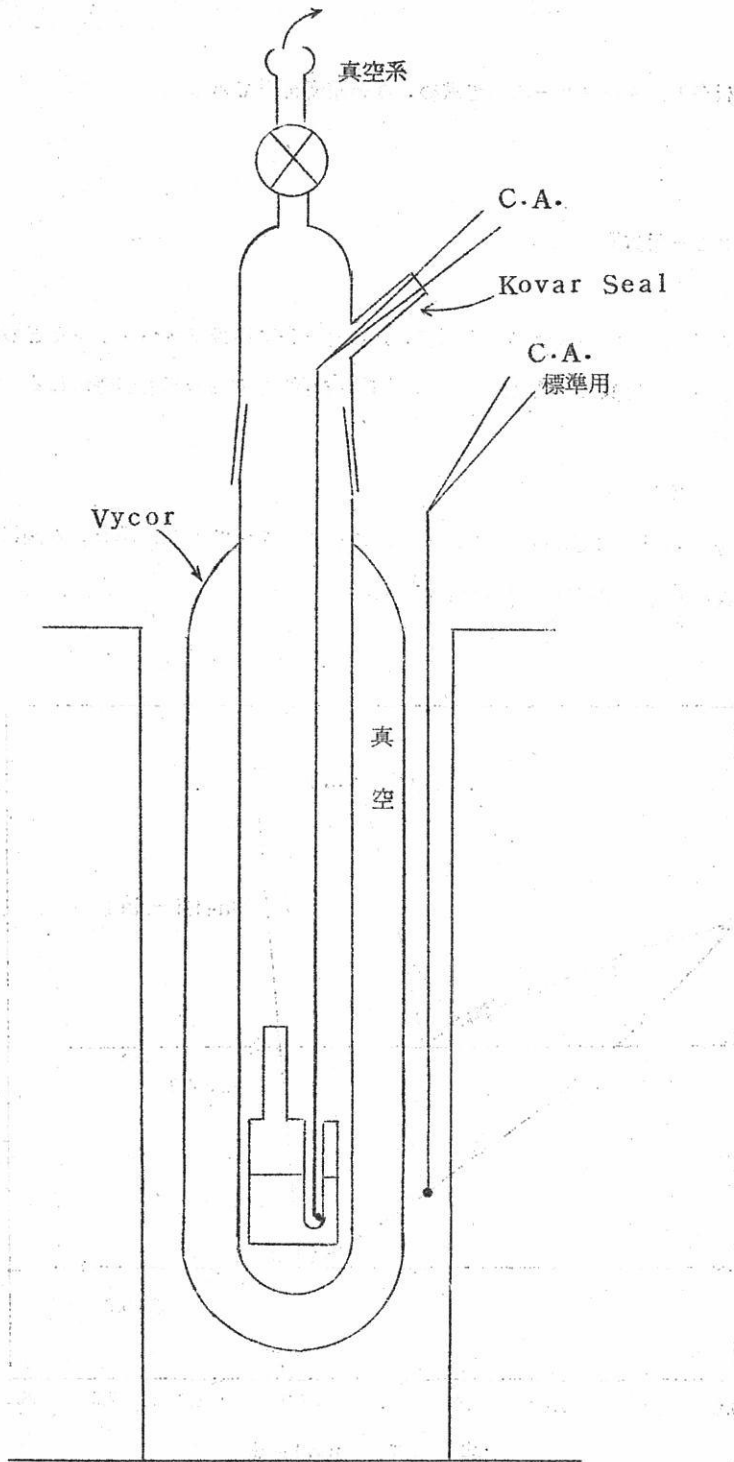
上にあげた金属のNa化合物の試料は一般に水と激しく反応し金属は凝集した沈でんのかたちで得られる。しかしAuの化合物では試料表面の反応しか起らず, 試料がくずれないためにNaが完全に抽出されない。そのため試料をHgアマルガムとし, それを水中でよく攪拌し反応させてHCl滴定をしNaを求めた。Hgを蒸留して残ったAuを重量分析した。

後述するようにPb, Snなどでは化合物の溶解度は1mole%前後の小さな値であり, 化学分析では精度の点で不十分である。Fosterら<sup>(2)</sup>はLi<sub>3</sub>BiのLiX中への溶解度測定で, 同程度の濃



第3図 溶解度測定用装置





第4圖 氷点降下測定用装置

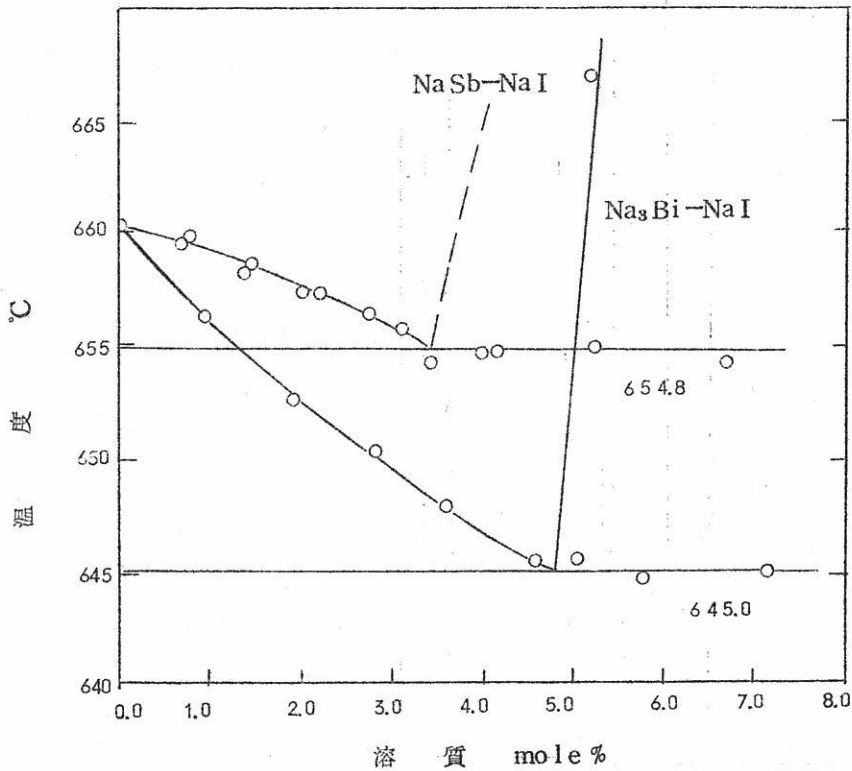
度のBiをBi<sup>210</sup>をトレーサーにして求め、良い精度を得ている。

### 5. これまでの研究結果

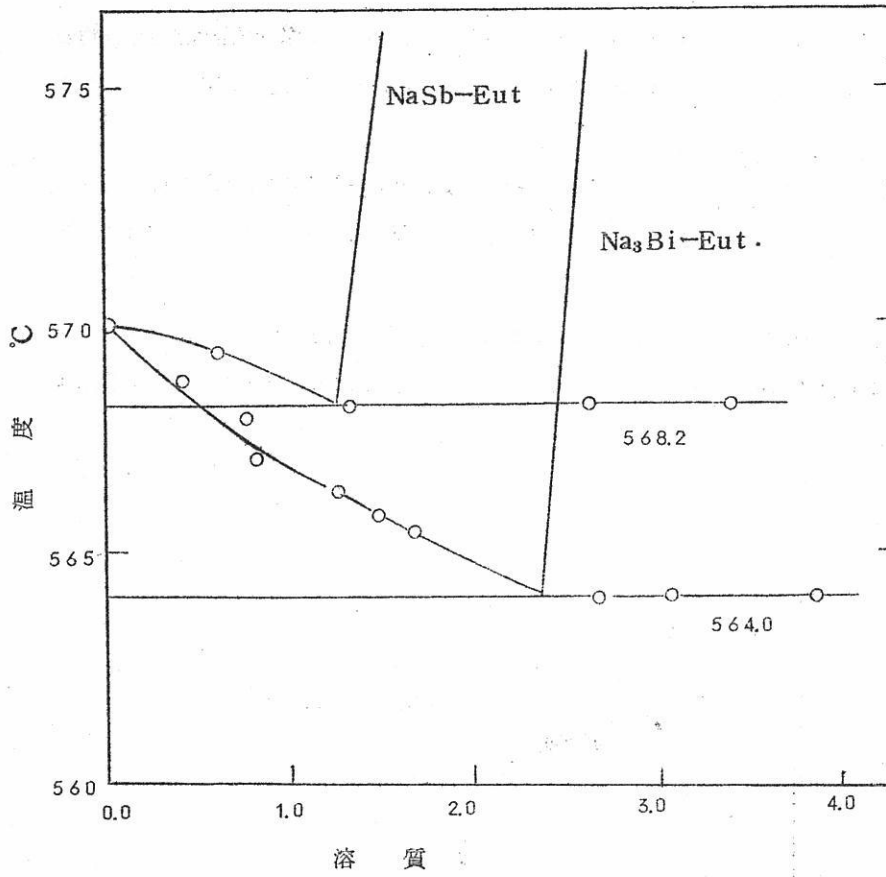
現在までに得られている状態図，溶解度，氷点降下および吸収スペクトルなどの研究結果についてのべる。溶液の性質を知るのには特に物理的な方法の応用が待たれる。

#### 5.1 状態図

状態図を求める試みはGuidotti<sup>(13)</sup>によってなされている。第5，6図に結果を示す。第2表に共晶点の温度，組成をあげる。



第5図 NaSb-NaI, Na<sub>3</sub>Bi-NaI 系の部分状態図



第6図 NaSb-(NaCl-NaI 共晶), Na<sub>3</sub>Bi-共晶系の部分状態図

第2表 状態図の共晶組成 (mole % 化合物) と共晶温度

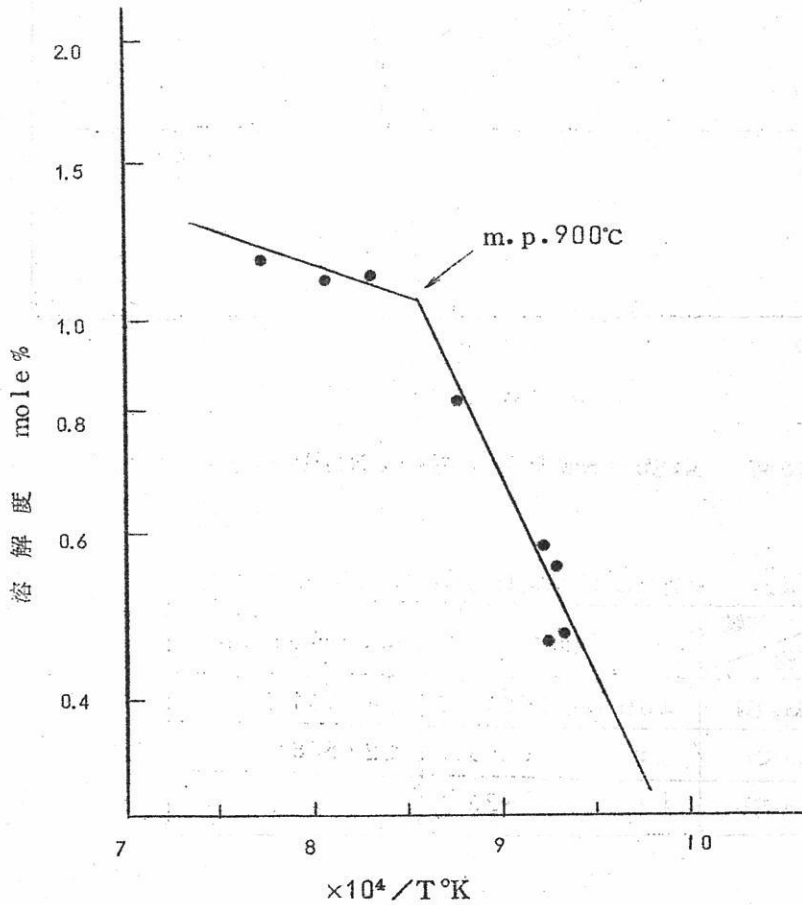
溶媒 化合物	NaI	NaCl-NaI 共晶
Na <sub>3</sub> Bi	4.8 mole % (645°)	2.4 (564°)
NaSb	3.4 (655°)	1.2 (568°)
Na <sub>3</sub> Sb	12 (623°)	

## 5.2 溶解度

種々の系について求められた溶解度を第3表に示す。溶解度の温度依存性から化合物の溶解熱が求められ、第7図にNaAuについての例、第4表にいくつかの系についての値をあげる。

合金相の組成に対する溶解度の変化は筆者らによるNa-Sb系についての研究しかない。第8図に結果を示す。Na/Sb比0.5を越すと急に両金属の溶解度が増すことが認められる。

溶質化合物の両成分の分析値から求めた溶質の組成を第5表に示す。Li, Naの系とも $A_3M$ 化合物はその組成で溶解する。NaMではNa/M比が1より大きくなるのが注目さ



第7図 NaAu-NaCl·NaI 共晶系の溶解度の温度依存性

第3表 化合物の溶解度

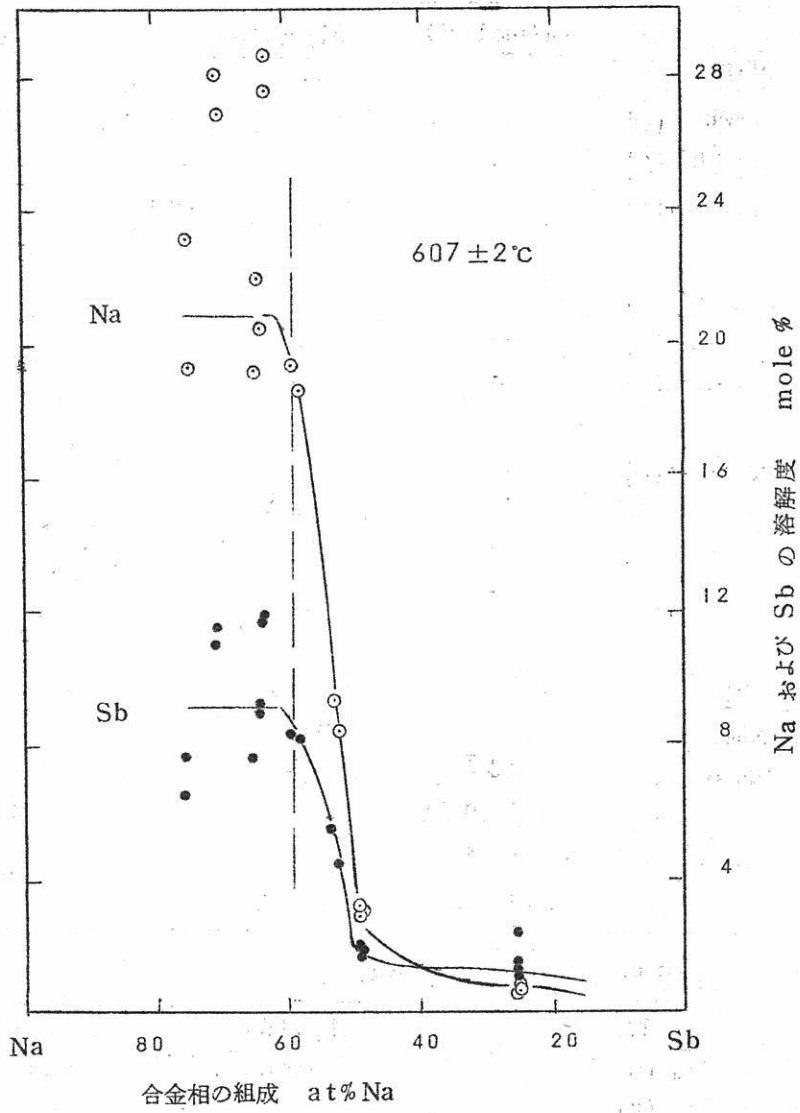
1) NaCl-NaI 共晶溶融塩中への溶解度

化合物	Na(mole%)	M(mole%)	温度(°C)
NaPb <sub>3</sub> (ℓ)	—	—	~600
NaPb (ℓ)	—	$(4.5 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	4
Na <sub>2</sub> Pb (ℓ)	—	$(2.7 \pm 1.1) \times 10^{-1}$	"
Na <sub>15</sub> Pb <sub>4</sub> (ℓ)	—	$(3.3 \pm 1.5) \times 10^{-1}$	"
Na <sub>2</sub> Sn (ℓ)	—	1.3 ± 0.1	~600
Na <sub>3</sub> Sn (ℓ)	—	1.1 ± 0.1	"
Na <sub>4</sub> Sn (ℓ)	—	0.9 ± 0.1	"
NaAu (ℓ)	—	0.51 ± 0.07	800
" (ℓ)	—	1.25	917
" (ℓ)	—	1.32	1011
Na <sub>2</sub> Au (ℓ)	—	1.32	712
NaSb (ℓ)	2.87 ± 0.11	1.51 ± 0.04	609
Na <sub>3</sub> Sb (S)	2.12 ± 1.9	7.08 ± 0.67	608
NaBi (ℓ)	2.37	0.87	600
" (ℓ)	3.22 ± 0.35	1.29 ± 0.14	694
Na <sub>3</sub> Bi (S)	1.24	4.2	~600
" (ℓ)	53.0 ± 8.8	18.0 ± 3.0	~900

2) LiCl-LiF 共晶溶融塩中への溶解度

化合物	Li(wt%)	M(wt%)	温度(°C)
Li <sub>7</sub> Bi <sub>3</sub> (S)	0.0322 ± 0.005	0.314 ± 0.004	600
" (S)	0.207 ± 0.03	2.19 ± 0.03	800
" (S)	0.957 ± 0.014	10.01 ± 0.13	1000

れる。筆者らによって求められたNa-Sb系の結果を第9図にあげる。



第8図 Na-Sb系合金のNaCl-NaI共晶溶融塩への溶解度

第4表 化合物の溶解熱 (kcal/mole)

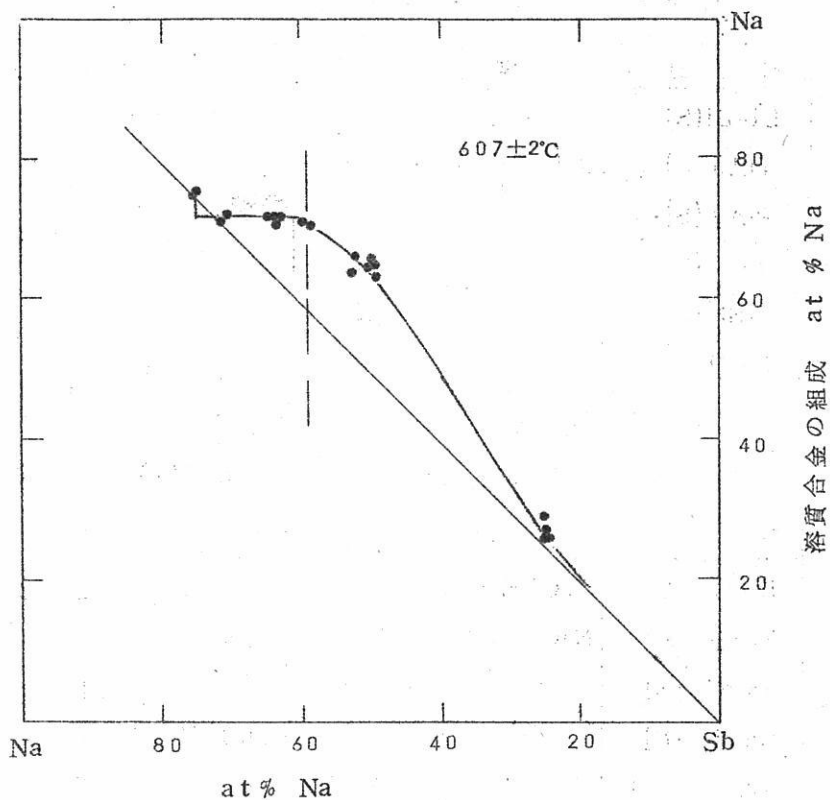
化合物	溶媒	溶解熱	温度
Li <sub>3</sub> Bi(S)	LiCl-LiF	9.4	600°~1000°c
NaAu (ℓ)	NaCl-NaI	3.1	900°~1000°
NaAu (S)	"	19.3	800°~ 900°
Na <sub>3</sub> Bi(S)	"	7.3	600°~ 700°
NaSb (ℓ)	"	5.2	600°~1000°
Na <sub>3</sub> Sb(S)	"	15	600°~ 800°

第5表 溶質の組成 (分析値から求めたNa/M比)

化合物	溶媒	組成	温度
Li <sub>3</sub> Bi (S)	LiCl-LiF	3.0 ± 0.1	600°~1000°
NaSb (ℓ)	NaCl-NaI	1.8 ± 0.1	600°
Na <sub>3</sub> Sb (S)		3.0 ± 0.0	"
NaBi (ℓ)		~ 2.3	600°~1000°
Na <sub>3</sub> Bi (S,ℓ)		2.96 ± 0.0	"

第6表 氷点降下係数

	NaI	NaCl-NaI	KI
NaSb	0.343		
Na <sub>3</sub> Sb	1.02		
Na <sub>3</sub> Bi	1.28	1.22	3.93



過剰合金相の組成

第9図 Na-Sb系合金のNaCl-NaI共晶溶融塩への溶解における合金相と溶質の組成の関係

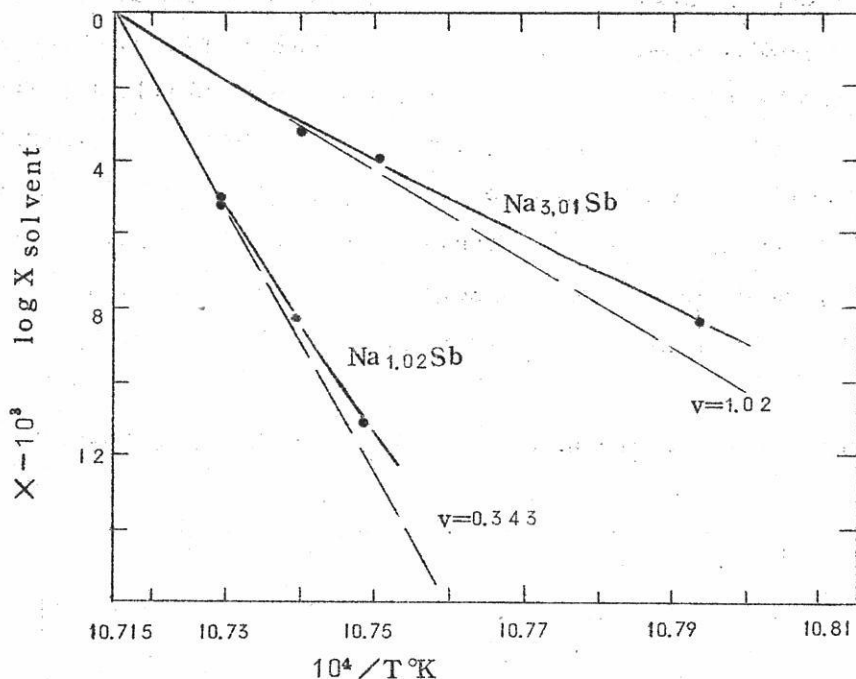
### 5.3 氷点降下

氷点降下係数はGuidotti<sup>(13)</sup>および筆者らによって求められている。第10図に1例を、第6表にその結果を示す。Na化合物をNaXに溶解した場合、溶質がイオン解離していても氷点降下係数からは判別できない。そのため異なるカチオンの溶媒KIも用いた。

### 5.4 吸収スペクトル

Fosterら<sup>(2)</sup>はLi<sub>3</sub>Bi-LiCl系、525°でサファイア-セルを用い、赤色溶液を5,000~30,000 cm<sup>-1</sup>の間で吸収スペクトルを測定し、16,300 cm<sup>-1</sup>に長波長端をも





第10図 溶融NaI溶媒でのNaSb, Na<sub>3</sub>Sbの氷点降下測定

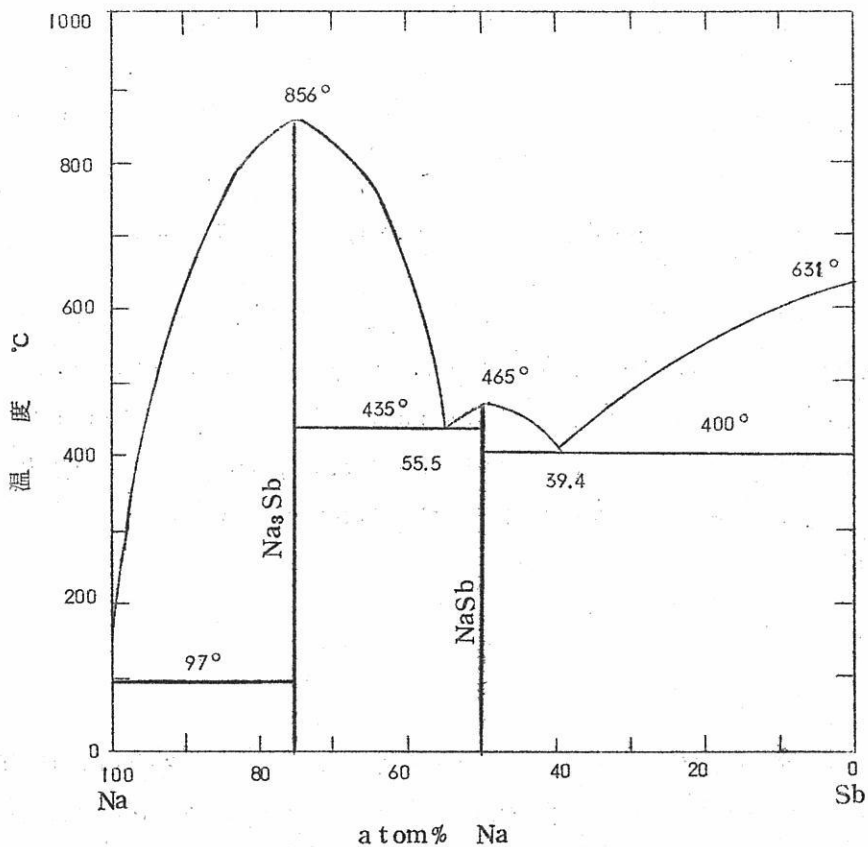
つ強い吸収を得た。彼等はこの吸収がLi<sub>3</sub>Biによるものと考え、イオンに解離していない状態を提案している。Gruenら<sup>(3)</sup>はLiCl, LiCl-LiF共晶塩中のLi<sub>2</sub>Te, CsCl<sub>2</sub>中のCs<sub>2</sub>Te(これらの化合物はvalence-ruleに従っている)およびCsCl中のTeの吸収スペクトルを測定している。Li<sub>2</sub>Te溶液はburgundy redで21,250 cm<sup>-1</sup>に、Cs<sub>2</sub>Te溶液は赤色で18,200 cm<sup>-1</sup>に吸収がみられている。

## 6. 検 討

IV<sub>b</sub>族とV<sub>b</sub>族の間に溶解度が急に増加する境界があると思われる。Zintlによれば液体アンモニウム中への溶解ではIV<sub>b</sub>族化合物(Na<sub>4</sub>Sn, Na<sub>4</sub>Pb<sub>7</sub>, Na<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub>)の溶解がみられているが、本実験の系では溶解度が小さく溶質の組成を正確に求められなかった。この違いは1つには実験温度によるとも考えられる。できるだけ低温でおこなうために

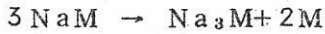
NaCl-NaI 共晶 (m. p.  $570^{\circ}$ ) を用いたが、これら Na-IV<sub>b</sub> 化合物の融点よりも  $150 \sim 300^{\circ}$  高いので、この温度でこれらの化合物が安定であるという保証はない。また溶媒として液体アンモニアは共有結合を主とした分子性溶液である点は Zintl の実験と根本的に異なる点である。このため、低融点のイオン性液体としてアセトニトリル  $\text{CH}_3\text{CN}$  (m. p.  $-44^{\circ}$ ),  $\text{NaAlCl}_4$  (m. p.  $151^{\circ}$ ) を用いる試みがなされたがいずれも Na によって還元され安定ではなかった。<sup>(13)</sup> Zintl の結果との違いについて最も著しいのは、 $\text{Na}_3\text{As}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$  など  $\text{NaX}$  によく溶け、また溶け易いと予想される valence-rule 型の化合物が、液体アンモニウムには溶解しないという点である。

溶質についてみると、Na-Au, Na-Pb, Na-Sn 系では組成を正しく求められなかつ



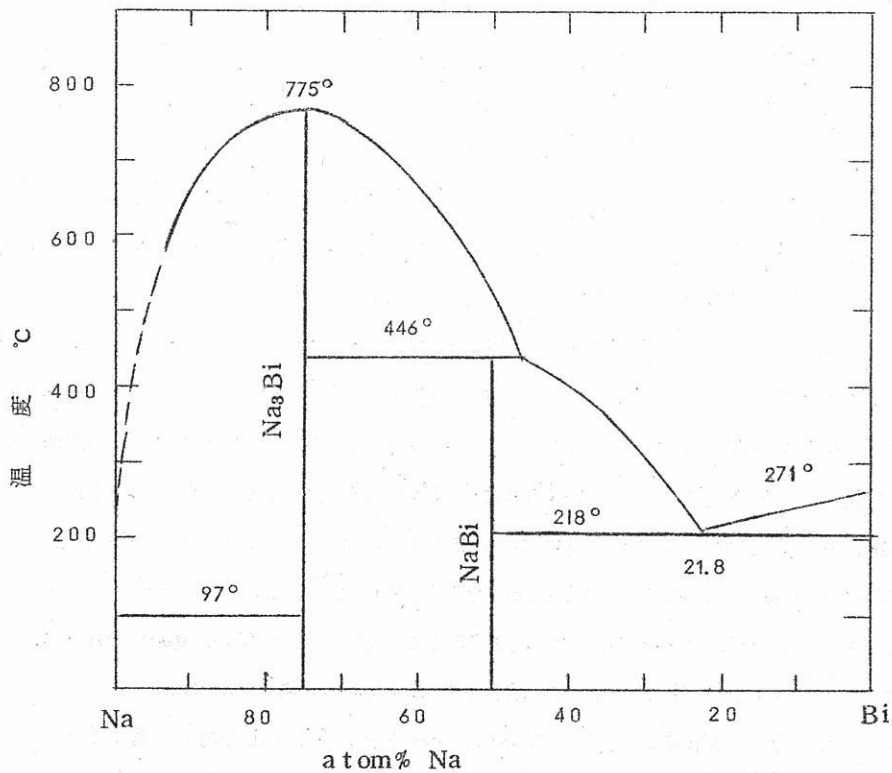
第 11 図 Na-Sb 系状態図

たが、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}$  とも 3 : 1 の組成で溶解している。 $\text{NaSb}$ ,  $\text{NaBi}$ , 化合物の場合は事情が複雑で、過剰の化合物が存在する状態では溶質の組成は  $\text{Na}/\text{M}$  比が 1 より大きく  $\text{Na}$  の方が溶解し易い。このことは、化合物が実験温度で安定ではなく次の Disproportionation 反応



によって、より溶解し易い  $\text{Na}_3\text{M}$  が生成されるためとも考えられる。第 11, 12 図に  $\text{Na}-\text{Sb}$ ,  $\text{Na}-\text{Bi}$  各合金系の状態図を示したが、<sup>(16)</sup>  $\text{NaBi}$  では特に上の Dispro. の反応の可能性がある。しかしこれらの化合物も溶解度以下の濃度では  $\text{Na}/\text{Sb}$  比が 1 で溶解することは明らかである。

氷点降下の測定結果からみると、 $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}$  は一量体で溶解していると思われる。 $\text{KI}$  を溶媒とした  $\text{Na}_3\text{Bi}$  の氷点降下係数 3.93 によって、これらの溶質は  $\text{Na}_3\text{M}$  のかたちではなく  $3 \text{Na}^+ + \text{M}^{3-}$  にイオン解離していると思われる。 $\text{NaSb}$  の結果から  $\text{V}_\text{B}$  族と



第 12 図 Na-Bi 系状態図

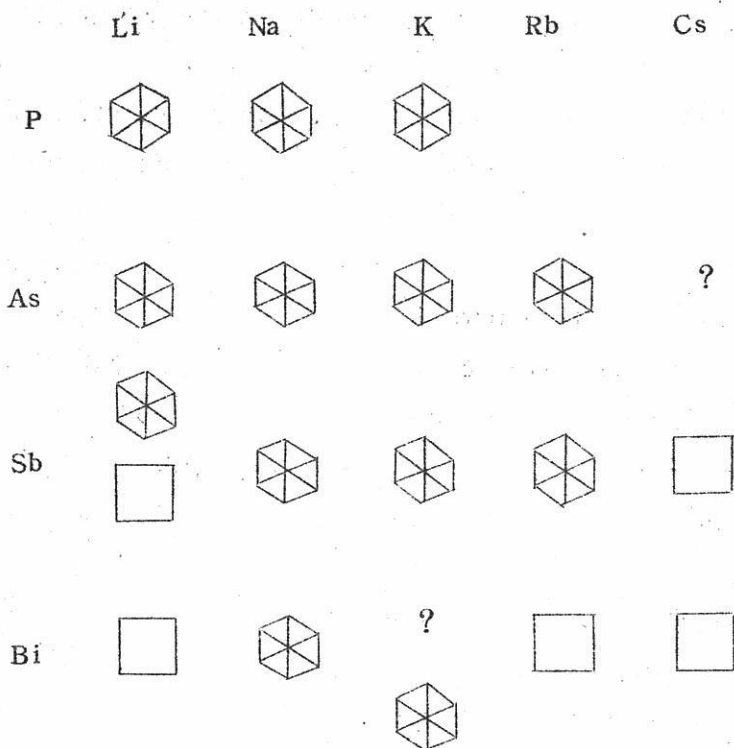
の1:1化合物は三量体で溶解すると考えられる。液体アンモニアへの溶解でもこれらは三量体となるようである。

溶解度に及ぼすアニオンの影響は第2表にみられる。静電的なエネルギーから考えれば、分極率の大きい $I^-$ イオンの存在で溶解度が大きくなることは、一般にイオン結晶がより誘電率の大きい溶媒に解離し易いことに対応するようと思われる。より大きな $I^-$ イオンの方が $Cl^-$ イオンにくらべて、V族アニオンの存在によって生じた溶媒中の電場の不均一性による分極は大きく、したがって誘起された電気双極子能率も大きくなると考えられる。したがって実験結果にみられる挙動は化合物のイオン結合性を暗示するものと考えてもよいであろう。

合金の組成に対して溶解度変化が求められているNa-Sb系について固体の化合物の性質、構造と関連して考えてみよう。第8図のように、溶解度が固相に $Na_3Sb$ が現われる領域で急に増加するのはNaSbに比べ $Na_3Sb$ がよりsalt-likeな性質をもっているためと考えられる。このことはSb(またはBi)にNaを添加していくと合金は次第に脆くなり $Na_3Sb(Na_3Bi)$ で最も著しいこと、また化合物の色を比較してもNaSb(NaBi)はgrey-silverの金属的な色をしているが $Na_3Sb(Na_3Bi)$ になると青味がかってくるという外観の性質からもいえるであろう。また生成熱をみると、 $Na_3Sb$ 、 $Na_3Bi$ はほぼ同程度の $-47.2\text{ kcal/mole}$ 、 $-45.6\text{ kcal/mole}$ <sup>(22)</sup>であるのに対しNaSb、NaBiでは $-15.6\text{ kcal/mole}$ 、 $-7.9\text{ kcal/mole}$ <sup>(20)</sup>と小さいことも前者のよりsalt-likeな性質を示唆すると思われる。

NaSb、 $Na_3Sb$ ともにアクセプター型の半導体であるといわれておりgap energyの大きさはそれぞれ $0.82\text{ eV}$ 、 $1.52\text{ eV}$ と与えられている。<sup>(17)</sup> NaとSbの電気陰性度の差は1.0でイオン性結合の割合は25%程度であり半導体の可能性はMooser Pearsonの経験則からもいえる。<sup>(18)</sup> 特に $Na_3Sb$ は状態図に於て最高の融点をもつline phaseとして存在すること、脆いこと、またvalence-ruleに従っていることなどの点は無機化合物半導体となりうる条件を備えている。<sup>(19)</sup> これらの化合物が半導体であることから、結合にかなりの共有結合性があることが予想されるが、gap energyの大きさからみて $Na_3Sb$ の方がイオン結合の程度が大きいと考えられる。

アルカリ金属とVB族の化合物の結晶構造をみると、3:1化合物では第13図に示す構造をとる。<sup>(11)</sup>  $Na_3Sb$ 、 $Na_3Bi$ はsalt-likeな六方晶系の $Na_3As$ 型をとり各Asは5ケのNaを双三角錐の各頂点に最隣接原子としてもち、さらに僅かに離れて6ケ



Na<sub>3</sub>As型



Cu<sub>3</sub>Al型

第13図 アルカリ金属-VB族3:1化合物の結晶構造

のNaが配位し、全体としてほぼ同距離にNaを11配位している構造をとっている。<sup>(21)</sup>  
 これらの化合物はIV族半導体から形式的な置換によって導かれるI<sub>3</sub>-V化合物半導体のかたちをしているが、Na<sub>3</sub>As構造にはsp<sup>3</sup>結合は存在しない。これに対してLi<sub>3</sub>Biは正方晶系のCu<sub>3</sub>Al型をとりsp<sup>3</sup>結合が存在していることが指摘されている。<sup>(5)</sup>Fosterらによる研究でこの化合物のLiX中への溶解度がNa<sub>3</sub>MのNaX中への溶解度に比べ2桁近く小さいことに関連しているのではなからうか。

これに対してNaSbはLiAs型<sup>(23)</sup> NaBiはCsCl型<sup>(11)</sup>をとっている。一般に

fcc, bcc, hcpから置換によって誘導される格子型をもつ物質は殆んど電気的には金属的であり、先きのLi<sub>3</sub>Biのような例外を除いて殆んど半導体的なものは存在しないといわれている。<sup>(5)</sup>

以上、かなり定性的な考察、推論をすゝめてきたが、より定量的な議論は、より正確なより多いデータの集積に待ちたい。筆者らは第8図のNa-Sb系の溶解度を説明するためにこの系の合金中のNa<sub>3</sub>Sb、の活量を状態図から求めることを試みた。この系の熱力学的な研究はKremannら<sup>(24)</sup>による常温での起電力法による報告しかない。Na<sub>3</sub>Sb, NaSbの融解熱はEvansおよびkubaschewski<sup>(25)</sup>による近似を用い16.6 ± 0.12 kcal/mole, 7.1 ± 0.08 kcal/moleとそれぞれ求められこれを用いて正則溶液近似でNa<sub>3</sub>Sbの活量係数を融点温度で計算した。その結果混合のエネルギーwの値は500~10,000 kcal/moleの間をとり正則溶液近似が成り立たない。Na-Na<sub>3</sub>Sb系(Na rich側)ではJohnson<sup>(26)</sup>によって融点でのNa<sub>3</sub>Sbの活量係数が、種々のモデルを仮定して求め正則溶液近似が最もよく合うことをみとめており、この場合のwの相対的变化量は167%である。本系の場合にもよりよい近似のモデルを求めるためには膨大な計算を要しcomputerによらねば到底できない。

またNaSb, NaBiの溶解度のべたDispro.の反応についてNaSbの場合の実験値の解析からその平衡定数を求めた結果、約 $1.2 \times 10^{-2}$ となった。この値を用いNaSb, Na<sub>3</sub>Sbが合金相中の濃度に比例して溶解するという溶液および液体合金の理想的な挙動を少々大胆であるが仮定して溶解度の評価を行なったが実験値からのずれは非常に大きく成功しなかった。

少々まとまりのない、推論の多い小文となったが、このような現象に興味を抱いて、御批判を載ければ幸いと考える。なお本題とずれるが、熔融NaOH中へのNa化合物の溶解、またこの溶液の電気化学の研究などもDelimarskiiらによって行なわれつつある。<sup>(27)~(32)</sup>

最後に筆者らの研究に対し示唆、討議を戴いたIowa State Univ. Ames Laboratory, USAEC.のDr. J. D. Corbett, R. A. Guidotti 両氏に厚く感謝いたします。

(昭和42年7月27日受理)

文 献

- 1) E.Heymann and H.P.Weber, Trans. Faraday Soc., 34, 1492 (1938)
- 2) M.S. Foster, C.E.Crouthamel, D.M.Gruen and R.L.McBeth, J.Phys.chem. 68, 980 (1964)
- 3) D.M.Gruen, R.L.McBeth, M.S.Foster and C.E.Crouthamel, J.Phys.chem., 70, 472 (1966)
- 4) 岡田利弘, 物性物理学講座, 第11卷, 第1章, 共立出版, 1959
- 5) 岡田利弘, 金属学会会報, 1, 455 (1962)
- 6) L.Pauling, "The Nature of The Chemical Bond", 3rd ed.Cornell Univ, Press, Ithaca, N.Y.1960
- 7) H.J.Emeléus and J.S.Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", 2nd ed.Chap.XV, New York, N.Y., D.Van Nostrand Co., Inc.1952
- 8) O.Kubaschewski and J.A.Catterall, "Thermochemical Data of Alloys." 1st ed.New York, N.Y., Pergamon Press.1956
- 9) O.Kubaschewski and H.A.Sloman, "Relation between physical properties and bond mechanism of intermetallic compounds." In Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Vol. 1, pp.3B(2)-3B(13). p.2. London, Her Majesty's Stationery Office.1959
- 10) D.T.Cromer, Acta Cryst.12, 41 (1959)
- 11) W.Klemm, Proc.chem.Soc.(London) 1958, 329.
- 12) O.Kubaschewski and K.Reinartz, Z.Elektrochem., 52, 75 (1948)
- 13) R.A.Guidotti, M.S.Thesis, Dept.of Chem.Iowa State Univ., Ames, Iowa, 1965

- 14) J.E.Mee and J.D.Corbett, *Inorg.Chem.* 4, 88 (1965)
- 15) J.Remy "Treatise on Inorganic Chemistry" 1st ed.,  
Vol.1, p664, New York, N.Y., Elsevier Publishing Co.  
1956
- 16) M.Hansen, "Constitution of Binary Alloys" 2nd ed.,  
New York, N.Y., McGraw-Hill BookCo.1958
- 17) Ya.A.Ugai, *Vaprasy Met.i Fiz.Poluprovod.*, Akad.  
Nauk SSSR., Trudy 4-go (chetvertogo) Soveshaniya,  
Moscow, 1961 107, C.A.56, 5509f (1962)
- 18) 井垣謙三, 金属学会会報, 6, 93 (1967)
- 19) C.H.L.Goodman, *J. Phys.Chem.Solids*, 6, 305 (1958)
- 20) R.Hultgren, R.L.Orr, P.D.Anderson and K.K.Kelley,  
"Selected Values of Thermodynamic Properties of  
Metals and Alloys" John Wiley & Sons, Inc.,  
New York, N.Y. 1963
- 21) 桐山良一, "構造無機化学" 第I卷, 第14章, 共立全書, 1959
- 22) O.Kubaschewski and W.Seith, *Z.Metallkunde*, 30,  
7 (1938)
- 23) Ya.A.ugai and T.N.Vigutova, *Sov.Phys.—Solid State*,  
1, 1635 (1959)
- 24) R.Kremann and E.Pressfreund, *Z.Metallkunde*, 13,  
19 (1921)
- 25) O.Kubaschewski and E.Evans, "Metallurgical  
Thermochemistry". New York, N.Y.Pergamon Press,  
1956
- 26) D.L.Johnson, AEC Rept., TID-4500, Oct.1, 1963, USAEC.
- 27) Yu.K.Delimarskii, I.G.Pavlenko, O.G.Zarubitskii and  
V.A.Oleinik, *Zh.Prikl.Khim.*, 38, 816 (1965)
- 28) Yu.K.Delimarskii, O.G.Zarubitskii and I.G.Pavlenko,  
*Ukr.Khim.Zh.*, 30, 1289 (1964)



- 29) I.G.Pavlenko, O.G.Zarubitskii and V.A. Oleinik,  
Dopovidi Akad.Nauk Ukr.RSR 1963, 1222 (1963)
- 30) Yu.K.Delimarskii, O.G.Zarubitskii and I.G.Pav  
lenko, Ukr.khim.Zh. 31, 573 (1965)
- 31) Yu.K.Delimarskij, O.G.Zarubitskii and I.G.  
Pavlenko, Ukr.Khim.Zh.31, 469 (1965)
- 32) Yu.K.Delimarskii and O.G.Zarubitskij Dopovidi  
Akad.Nauk RSR, 1965, 619 (1965)



# アマルガムを用いる金属製錬（アマルガム製錬）とアマルガムの物性

東京工業大学 向 正 夫

## 1. 緒 言

近年高純度金属，特殊金属あるいは新金属（Newer Metals）と呼ばれて，いろいろの新しい金属材料が現われ，それらの製錬には従来の乾式，湿式製錬法のほかに，新しい物理冶金的，化学冶金的あるいは分析化学的手法をとり入れた金属製錬の原理や技術が着実な成果を挙げつつある。しかし古くからある電解精製法は原理的にも実際操作としても卓越した合理性を備え，将来もこの古典的な金属精製法は新しく開発される他の精製法と相並んで，あるいは結合されて，よりいつそう発展してゆくものと思われる。

一方アマルガムは古くから金の製錬などに用いられたが，近年各種の金属の製錬に対してアマルガムを用いる製錬（Amalgam Metallurgy）が試みられ，Hohn や Jangg によつてかなりくわしい総説が紹介された。<sup>1) 2)</sup>

アマルガムと云えば，まず水銀法食塩電解工業を思い浮かべるほど Na アマルガム（以下 Na-Hg と略記する）に関する限り既に広範にその物性や電気化学的挙動が明らかにされているが，Na 以外のアマルガムについては，金製錬，有機合成の触媒，<sup>3) 4)</sup> 歯科用材料，電池<sup>5) 6)</sup> などに断片的な認識を持つているにすぎない。しかし近年分析化学の分野におけるポーラログラフイの進歩は各種金属イオンの水銀への析出電位をめぐつて非常に多くの電気化学的知見をあたえつつあり，これらはわれわれ金属製錬関係者の立場からアマルガム製錬にいつそうの興味をもたせられたもので，筆者もこのような見解から簡単な資料をまとめてみた。<sup>7)</sup>

## 2. アマルガム製錬

アマルガムを媒体として金属の精製をおこなうにはまず金属を Hg に溶かしこんでアマルガムとする抽出の工程と，そのアマルガムから金属をとり出す分離の工程を含まなければならぬが，この両工程にそれぞれいくつかの操作が考えられ，したがつてそれらの組合せは少なくとも Fig. 1 にしめすように 9 通りの工程系統を想定することができる。

そこで本講ではこのような分類にしたがつて、いままでに提案されたアマルガム製錬の実験例や操業データを紹介する。

Fig. 1 アマルガム製錬工程の分類

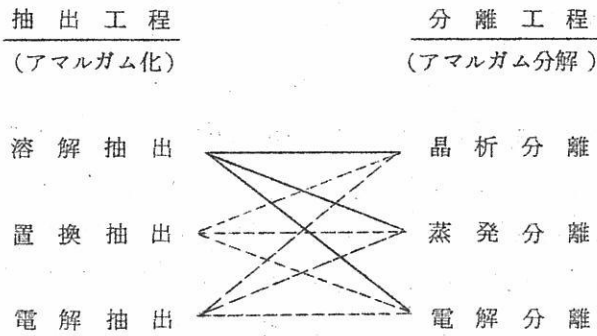


Fig. 2<sup>8)</sup> (溶解抽出—晶析分離)

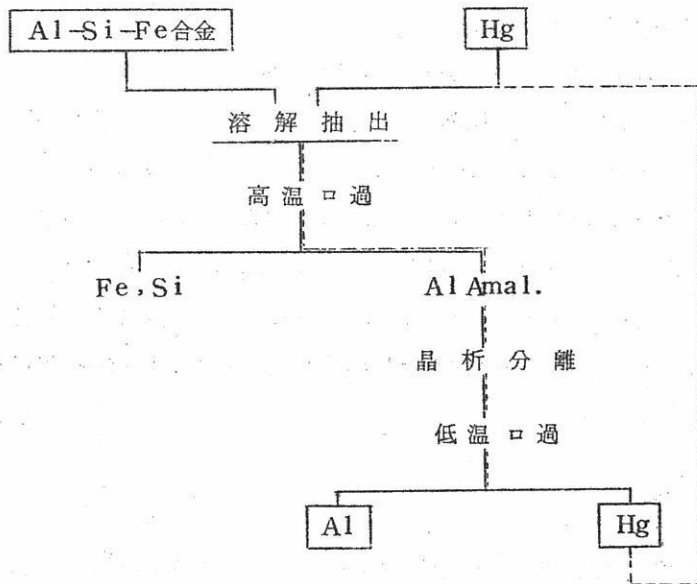


Fig. 3<sup>9)</sup> (溶解抽出 — 蒸発分離)

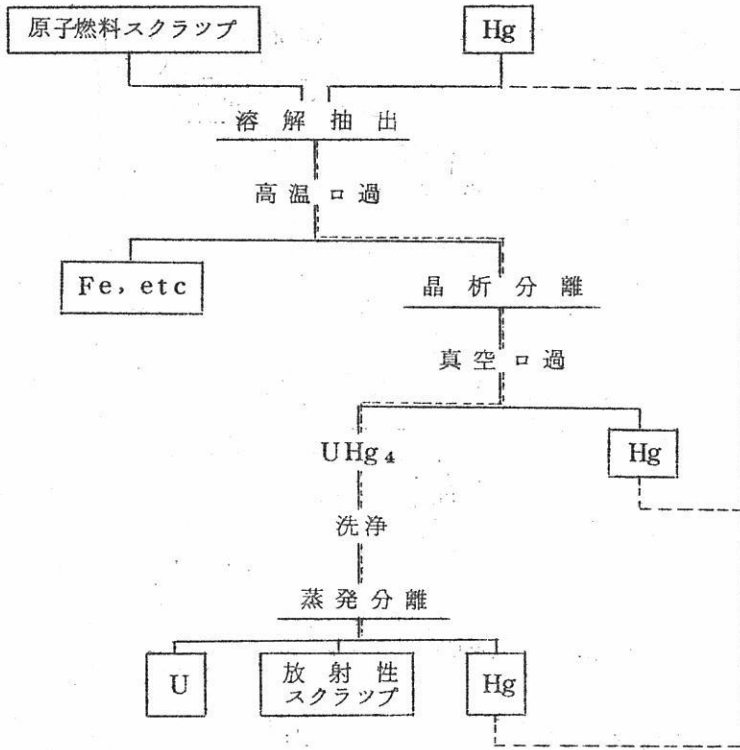


Fig. 4 (溶解抽出 — 電解分離)

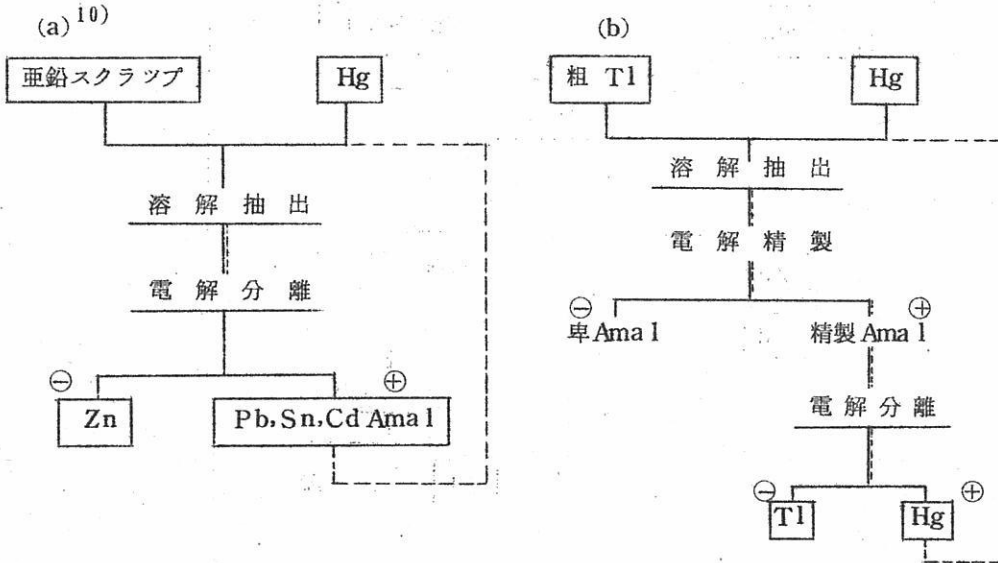


Fig. 5<sup>11)</sup> (置換抽出 — 蒸発分離)

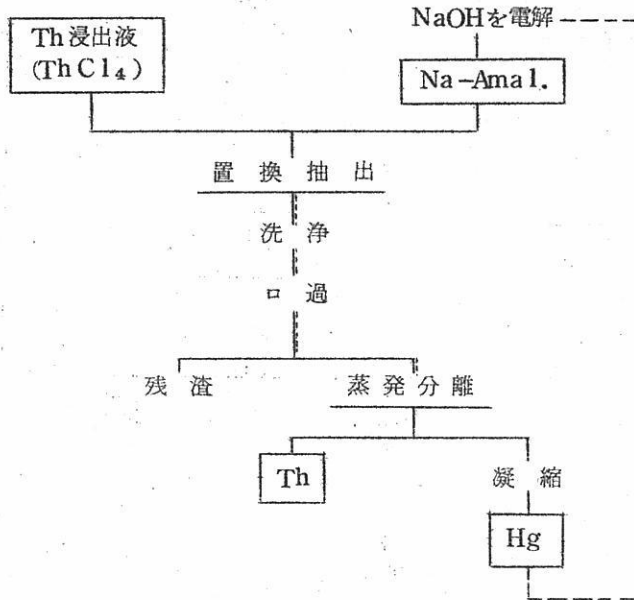


Fig. 6 (置換抽出 — 電解分離)

(a)<sup>12)</sup>

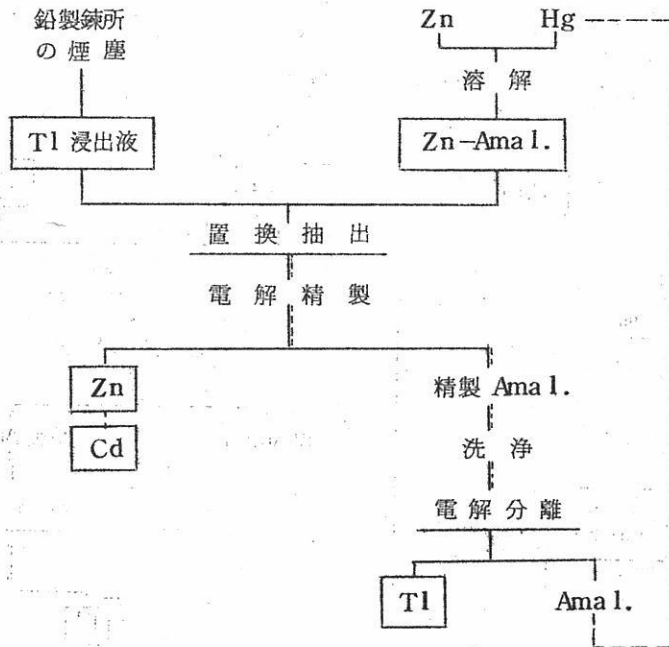


Fig. 7<sup>15)</sup> (電解抽出 — 蒸發分離)

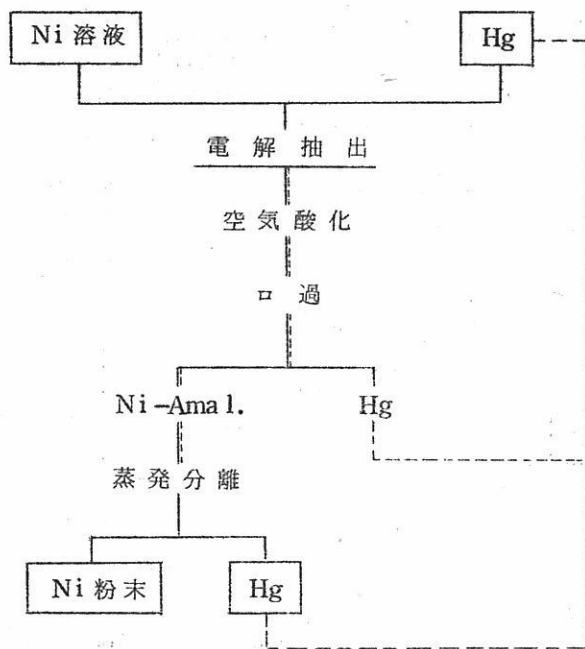
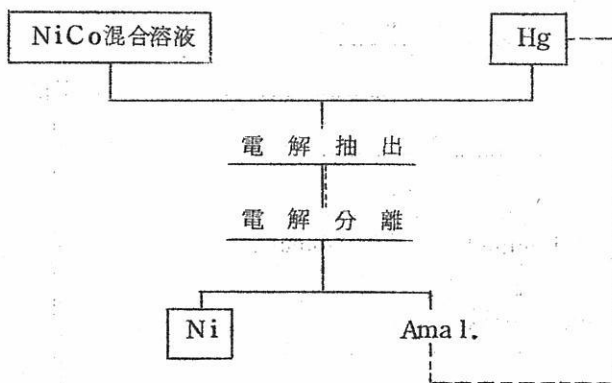
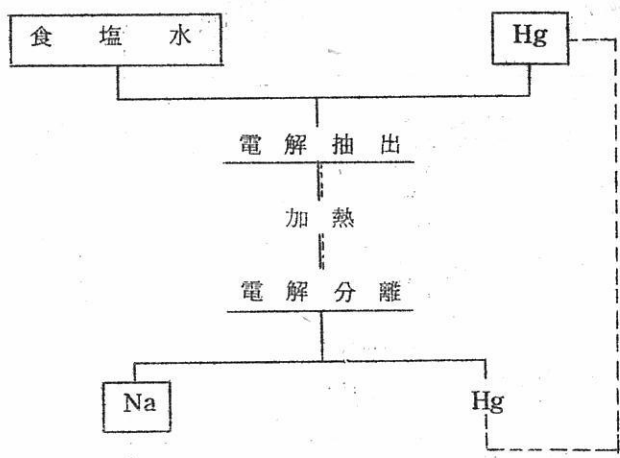


Fig. 8 (電解抽出 — 電解分離)

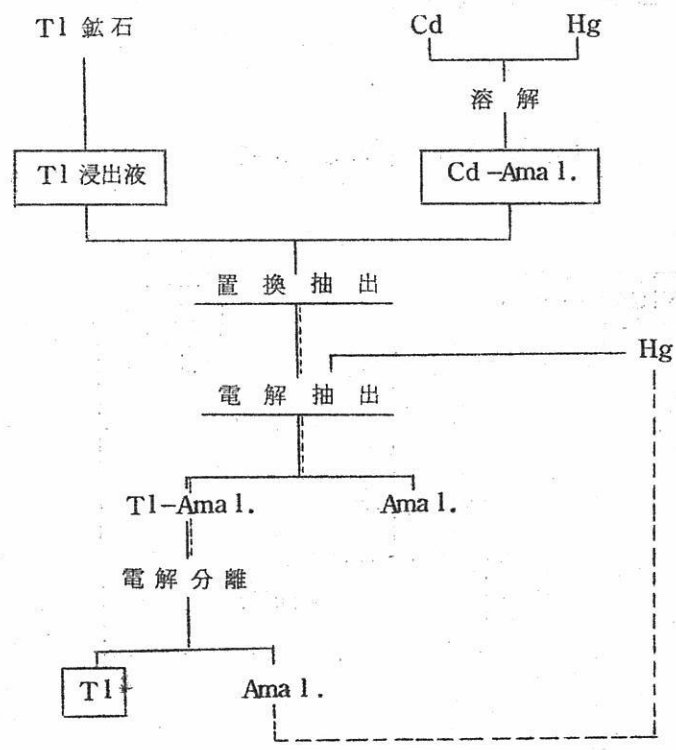
(a)<sup>16)</sup>



(b) 17)



(b) 13)





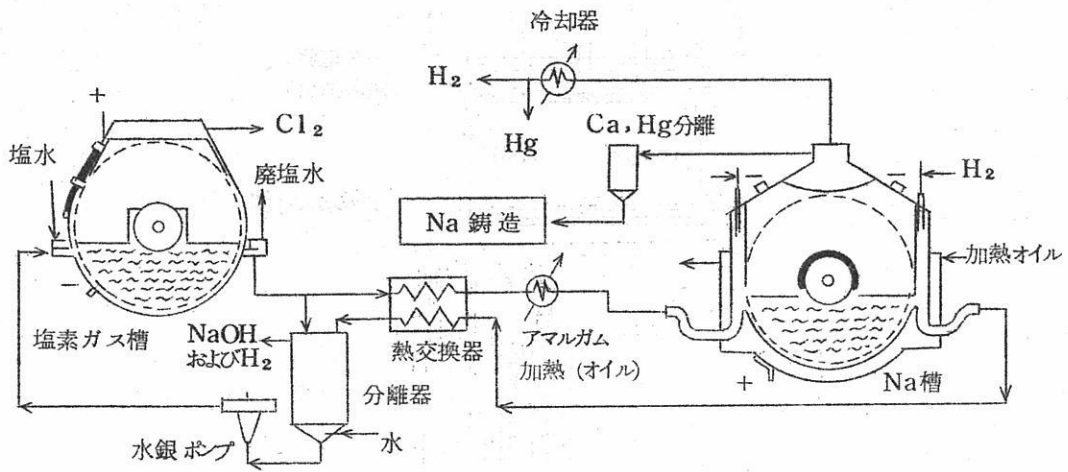
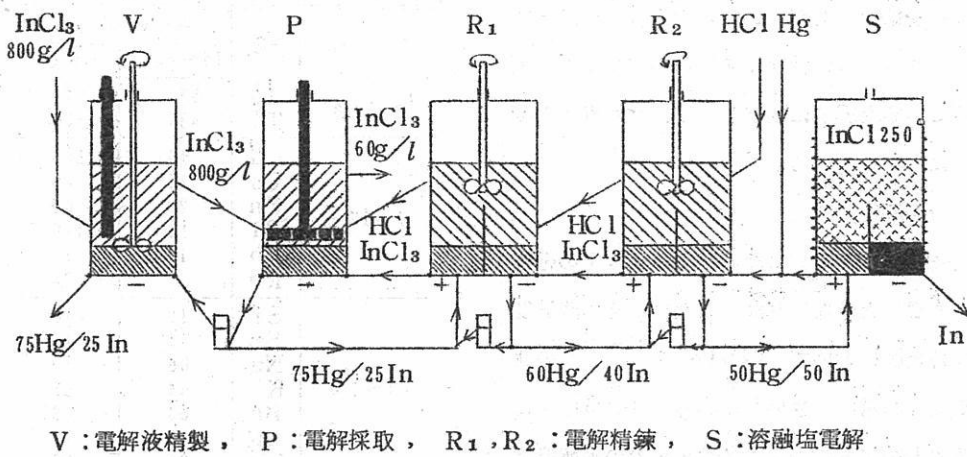


Fig. 9 Na-Hg から Na 電解製造 (ギルバート法)<sup>17)</sup>



V : 電解液精製 , P : 電解採取 , R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> : 電解精鍊 , S : 溶融塩電解

Fig. 10 水銀電極を用いるインジウム電解製鍊<sup>18)</sup>  
(Morawietz)

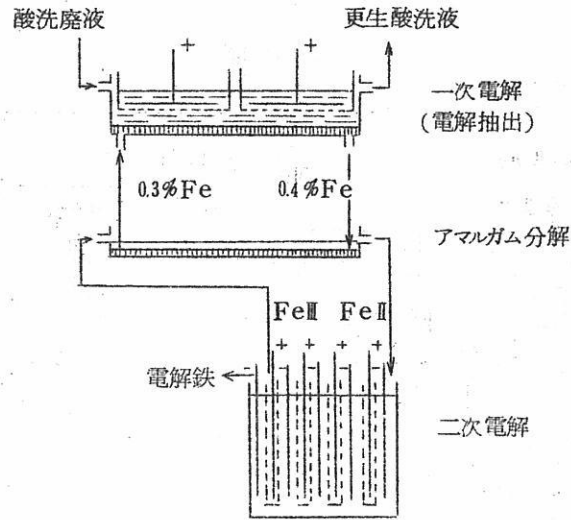


Fig. 11 電 解 鉄 の 製 造 <sup>2)</sup>

### 3. アマルガムの物性

以上アマルガム製錬法に関するいくつかの提案を紹介したが、これらの工程を可能とするアマルガムの物性、すなわちアマルガム製錬に必要な因子に限定して、アマルガムの物性について述べる。

#### (溶解度)

まずアマルガムになるためには、その金属が水銀にとけなければならない。その溶解度は各金属において Table 1<sup>9)~21)</sup> のように、非常に小さいものから、10%以上に及ぶものがあるが、大多数の元素の溶解度は1%以下である。AuやNaのアマルガムは古くから実用されているが、それらの溶解度も意外に小さい。アマルガム製錬としては、

Table. 1 水銀中への各金属の溶解度<sup>19)~21)</sup>  
(MacMullin, et al.)

分 類	金属	溶解度 (wt%)	
		15~20°C	70 °C
> 10%	In	55	67
	Tl	430	52.0
1~10%	Cd	6.0	20.0
	Cs	3.5	4.0
	Zn	2.0	6.0
	Bi	1.4	11.0
	Pb	1.3	7.0
	Rb	1.2	3.5
0.1~1%	Sr	1.0	1.8
	Sn	0.6	4.0
	Na	0.6	1.0
	K	0.4	1.8
	Ba	0.3	0.8
	Ca	0.3	0.7
	Mg	0.3	0.7
0.01~0.1%	Au	0.1	
	Ag	0.04	
	Li	0.04	
10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-3</sup> %	Cu, Mn, Al, Ge, Be		
10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-7</sup> %	Fe, Ni, Co, Mo, Cr, Ti, U, V, W		

目的金属の溶解度が大きく、不純物の溶解度が小さいことが精製効果を大きく期待できるから、溶解度およびその温度係数の認識はもつとも大切であろう。

#### 〔粘度〕

云うまでもなくアマルガムが流動性であることは化学工学的にもつとも関心の深いことで、これによつてアマルガム製錬としての独自の操作が組み立てられるのであるが、液体の基本的物性である粘度に関する知見は、水銀法食塩電解に関連するデータのほかは非常に少ない。<sup>22) ~ 25)</sup>そしてNa-HgやK-Hgの粘度などについてもアマルガム自体の液体構造から正確な認識をもつこともなく、膠質説<sup>26) 27)</sup>や後述のように流動現象に関する定性的な域を出でない議論が少なくない。

#### 〔表面張力〕

Fig. 12 は溶液-水銀系の界面張力の差 ( $\Delta\gamma$ ) と水素過電圧の変化 ( $\Delta\pi$ ) の関係をしめし、

$$\Delta\pi/\Delta\gamma = -0.0065 \text{ V}$$

このような式が成立するという。<sup>28)</sup>

#### 〔拡散係数〕

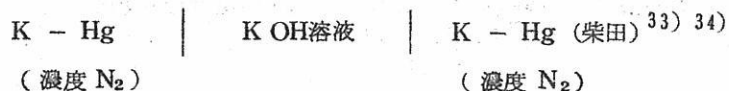
Hgの常温における拡散係数(D)は $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ で、アマルガム中の金属の拡散係数も大体Hg自体と近い値であるという。<sup>29)</sup> (Table. 2のDの欄参照)

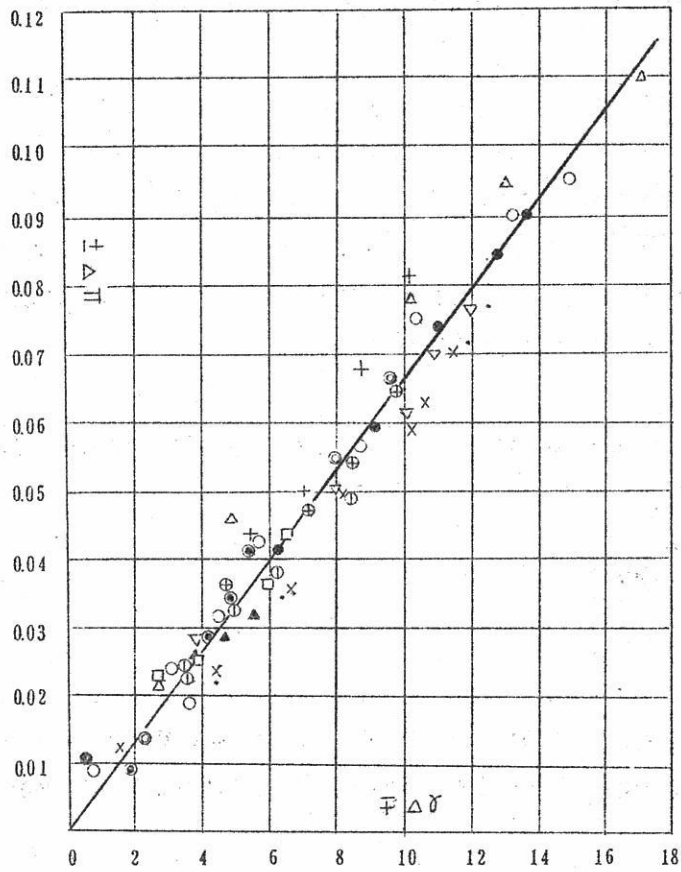
#### 〔流動現象〕

水銀やアマルガムに通電すると現われる流動現象は興味深い問題で、いままでこの現象を定量的に説明しようと努力した研究もあるが、<sup>30) ~ 32)</sup>結局拡散速度、表面張力、電位勾配、アマルガム中の金属の種類、濃度勾配などが関与しているらしい程度しか解明されていない。

#### 〔活量〕

アマルガム中の金属の活量については、下記のような各種の電池を組み、アマルガム中の金属濃度を変化させつつ起電力測定をおこない、電位値から活量や活量係数を求めている。





- |   |         |                                      |   |        |                                   |
|---|---------|--------------------------------------|---|--------|-----------------------------------|
| ○ | 硫酸アンモン  | in 2N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ▲ | 塩化アンモン | in 2N-HCl                         |
| ● | 〃       | 〃 1N-〃                               | □ | 〃      | 〃 1N-〃                            |
| ・ | 〃       | 〃 0.5N-〃                             | ⊙ | 〃      | 〃 0.5N-〃                          |
| × | 〃       | 〃 0.1N-〃                             | ⊕ | 〃      | 〃 0.1N-〃                          |
| + | 硫酸ナトリウム | 〃 2N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | ▽ | ローシン   | 2N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| ⊙ | 硫酸カリウム  | 〃 〃                                  | ⊙ | グリセロール | 〃                                 |
| △ | マントール   | 〃 〃                                  |   |        |                                   |

Fig. 12 各種電解液中における表面張力変化と過電圧変化の関係 (小野田)<sup>28)</sup>

Table. 2 各種タイプのアマルガムの溶解度 (S), 拡散係数 (D)<sup>29)</sup>, 標準単極電位 (S. E. P.)<sup>20, 21)</sup>, 半波電位 (h-wP.)<sup>22)~24)</sup>, 標準単極電位と半波電位の差 ( $\Delta E$ )

Ga-タイプ

	Fe	Ni	Co	(Mn)	Cr	(Al)	Ga	特 徴
S (wt%)	不溶	不溶	不溶	0.02	不溶	0.001	不溶	Hgに不溶
D ( $\times 10^5$ cm <sup>2</sup> /sec)	-	-	-	-	-	-	-	
S. E. P. vs S. C. E.	-0.690	-0.500	-0.527	-1.33	+0.49	-1.91	-0.78	
h-wP. vs S. C. E.	-1.56	-1.09	-1.3	-1.7	-1.47	-1.75	-1.51	
$\Delta E$	+0.87	+0.59	+0.77	+0.37	+0.98	-0.16	+0.73	

Na-タイプ

	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba	特 徴
S (wt%) { 20°C	0.6	0.4	1.2	3.5	0.3	1.0	0.3	Hgに少し溶解 0.5~0.6 $\times 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /sec
{ 70°C	1.0	1.8	3.5	4.0	0.7	1.8	0.8	
D ( $\times 10^5$ cm <sup>2</sup> /sec)	0.9	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	非常に卑 -0.9~-1.2V
S. E. P. vs S. C. E.	-2.964	-2.875	-3.175	-3.173	-3.06	-3.14	-3.15	
h-wP. vs S. C. E.	-2.15	-2.10	-1.99	-2.05	-2.23	-2.06	-1.94	
$\Delta E$	-0.81	-0.78	-1.99	-1.12	-0.83	-0.98	-1.21	

Zn-タイプ

	Zn	Pb	Cd	Tl	Sn	In	Bi	特 徴
S (wt%) { 20°C	2.0	1.3	6.0	43.0	0.6	5.6	1.4	溶解度大 $\approx 15 \times 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /sec
{ 70°C	6.0	7.0	20.0	52.0	4.0	6.7	11.0	
D ( $\times 10^5$ cm <sup>2</sup> /sec)	1.53	1.58	1.53	1.2	1.8	-	1.5	$\approx 0V$
S. E. P. vs S. C. E.	-1.012	-0.376	-0.652	-0.586	-0.386	-0.592	-0.05	
h-wP. vs S. C. E.	-1.06	-0.46	-0.64	-0.50	-0.43	-0.561	-0.09	
$\Delta E$	+0.05	+0.08	-0.01	-0.09	+0.04	-0.03	+0.04	

Na - Hg | NaCl 溶液 | Na-Hg (吉沢)<sup>35)</sup>  
(活量 a<sub>2</sub>) (活量 a<sub>2</sub>' )

Zn - Hg | ZnSO<sub>4</sub> 溶液 | Zn-Hg (Walls)<sup>36)</sup>  
(飽和) (希薄)

In-Hg | HClO<sub>4</sub> · In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> | Pt, H<sub>2</sub> (g) (Batler)<sup>37)</sup>

Hg | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · NaCl | In(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> | In-Hg (Sundin)<sup>38)</sup>

Walls の求めた Zn-Hg 中の Zn の活量は Table. 3 のようである。

Sn | Sn<sup>2+</sup> | Sn-Hg (Bonnier)<sup>39)</sup>

Bonnier の測定から求めた活量は Fig. 13 のように，アマルガム中の Sn が飽和に達するとつねに一定値  $A_{\text{Sn-Hg}} \approx 0.9$  となっているが， $A = 1$  とはならないことが注目される。

Table. 3 Zn-Hg 中の Zn の活量および活量係数（極濃淡電池の起電力から計算，平衡溶解度のときの活量を 1.000 とする）（50°C）（Walls）<sup>36</sup>

モル %	wt %	起電力 (mV)	活 量	活量係数
0.0460	0.0150	69.320	0.006874	14.943
0.0656	0.0214	64.280	0.009873	15.050
0.123	0.0400	55.530	0.01851	15.049
0.156	0.0510	52.130	0.02363	15.147
0.265	0.0864	44.890	0.03976	15.004
0.349	0.114	41.400	0.05109	14.639
0.520	0.170	35.520	0.07793	14.987
0.763	0.250	30.290	0.1135	14.875
1.217	0.400	24.120	0.1768	14.528
1.750	0.577	19.420	0.2488	14.217
2.412	0.799	15.245	0.3345	13.868
2.918	0.970	13.111	0.3894	13.345
3.447	1.150	11.060	0.4518	13.107
4.464	1.500	8.020	0.5620	12.590
5.609	1.900	5.702	0.6639	11.836
7.283	2.496	2.652	0.8265	11.348
8.389	2.898	1.296	0.9111	10.861
8.528	2.949	1.132	0.9219	10.810
8.613	2.980	1.050	0.9273	10.766
8.667	3.000	1.000	0.9308	10.740
9.204	3.198	0.412	0.9708	10.548
9.479	3.300	0.130	0.9907	10.452
9.608	3.348	0.000	1.0000	10.408

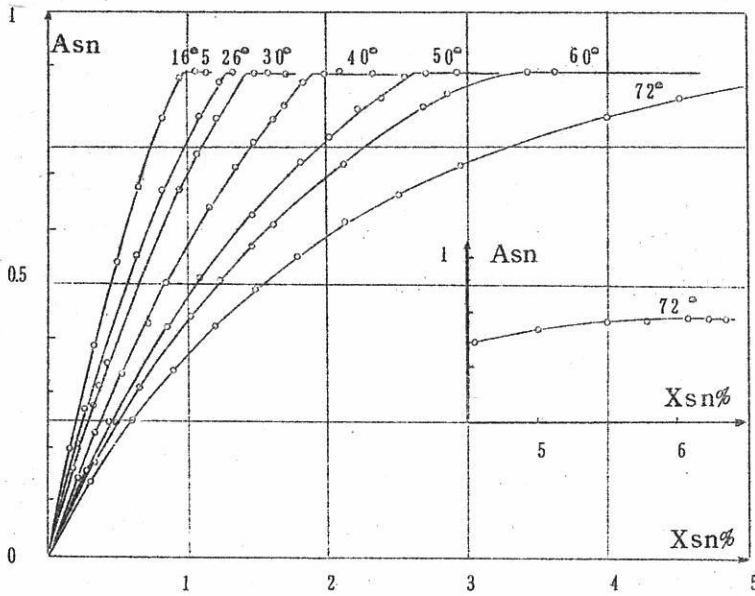


Fig. 13 Sn-Hg中のSnの活量 (Bonnier)<sup>39)</sup>

[アマルガム化電位]

アマルガム化反応における遊離エネルギー変化はつぎの各項の総和から成り立つ。<sup>33)</sup>

溶解の遊離エネルギー変化	$\Delta F$
アマルガム生成の " "	$\Delta \bar{F}$
溶解熱	$\Delta \bar{H}$
アマルガム生成熱	$\Delta H$
" " のエンタルピー変化	$\Delta S$

しかし電解によって水銀上に金属を析出させるための陰極電位 ( $E_-$ ) としては

$$\text{陰極電位} = \left[ \text{(金属イオン} \rightarrow \text{金属) の電位} \right] \\ (E_-) \quad + \quad \left[ \text{(金属} \rightarrow \text{アマルガム) の電位} \right]$$

が必要で、右辺の第2項は各金属によつて異なるから、この陰極電位の順序は標準単極電位の順序とは異なってくる。

$$E_- = E_{M^{n+} \rightarrow M-Hg} = \left( E_{M^{n+}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{A_{M^{n+}}} \right) + \left( -\frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{M-Hg}}{A_M} \right)$$

$E_-$  は  $A_{M^{n+}} = A_{M-Hg}$  のとき一定値となり、これがいわゆる半波電位 ( $E_{\frac{1}{2}}$ ) とな

るとすると、

$$\frac{E_i}{2} = E_{M^{n+}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{M-Hg}}{A_{M^{n+}}}$$

しかし実際には  $A_{M-Hg}$  のデータが少ないから、アマルガム化電位 ( $E_i$ ) は容易に求められない。したがってアマルガム製錬において電解によるアマルガム化反応の目安を得るためには  $\frac{E_i}{2}$  を用いるほかはない。しかし  $A_{M-Hg}$  が温度によつて著しく変化する場合、たとえば溶融塩電解によつて常温からは想像できなかつたような電位で析出可能の場合もある。

#### 4. むすび

緒言にも述べたように、本講は新しい金属製錬法の一つとして注目されているアマルガム製錬に関する研究例やアマルガムの物性に関して話題を求めたのであるが、既に Hohn も示唆しているように、アマルガム製錬は従来の製錬法に比較して

- 1) 燃料費の節減 (とくに物理治金的操作だけのときは遊離エネルギー変化が僅少)
- 2) 低品位資源への適用可能
- 3) 全工程数の短縮可能

などの利点が考えられる。

とくに電解によるアマルガム化抽出、アマルガム分解分離をプロセスとして組みこむことによつて、従来の電解精製にいつそう高度の精製効果を期待して高純度金属の製造にもつとも簡単で能率的な方法を見出すことが可能であると思われる。

#### 引用文献

- 1) H. Hohn: Research, 3, 16 (1950)
- 2) G. Jangg: Metall 19, 442 (1965), *ibid* 19, 717 (1965)
- 3) T. Imoto, T. Matsubara: J. Polymer Sci., 56, S5 (1962)
- 4) V. A. Smirnov, V. D. Semchenko: Tr. Novochoerk. Politekn. Inst., 133, 113 (1962)
- 5) 吉沢・長池: 電化, 30, 652 (1962)
- 6) 青木・吉沢・岡田: 電化, 30, 673 (1962)



- 7) 向・小浦：日敏，82, No. 933, p. 35 (1966)
- 8) H. Hohn: Research, 3, 407 (1950)
- 9) G. Jangg: Metall, 13, 407 (1959)
- 10) H. Hohn: Research, 3, 407 (1950)
- 11) O. C. Dean, G. K. Ellis: Nuclear Sci. and Eng., 4, 509 (1958)
- 12) M. T. Kozlovski: Tsvetnye Metally, 31, 30 (1958) (C.A., 52, 9900)
- 13) V. G. Adelson: ibid., 28, 74 (1955)
- 14) A. A. Shokol: Tsvetnye Metally, 32, 52 (1959) (C.A., 54, 8362)
- 15) R. Brännland: Svensk. Kem. Tidskr., 68, 380 (1956) (in English)
- 16) R. Breckpot: Compt. rend. 27<sup>e</sup> congr. intern. chim. ind. (Blussels) 1954, 2 (C.A., 50, 12,700)
- 17) H. N. Gilbert: U.S. Patent, 2,234,967 (1941)
- 18) W. Morawietz: Chem. Ing. Tech., 36, 638 (1964)
- 19) R. B. MacMullin: Chem. Eng. Prog., 46, 440 (1950)
- 20) D. M. Yost: "The Rare Earth Element and Their Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. 54 (1947)
- 21) M. Hansen: "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill Book Co., Inc. 817 (1958)
- 22) J. Balej: Collection Czech. Chem. Commun., 28, 2242 (1963)
- 23) H. Schmidt, F. Holzinger: Chem. Ing. Tech., 35, 37 (1956)
- 24) J. Degenkolbe, F. Sauerwald: Z. anorgallg. Chem., 279, 317 (1952)
- 25) R. Suhrmann, O. E. Winter: Z. Naturforsch., 10a, 985

(1955)

- 26) Paranjpe: Indian Physics, 7, 95 (1932)
- 27) H.E. Bent, N. B. Keevil: J. Phys. Chem., 40, 709 (1936)
- 28) 小野田: 日化, 44, 955 (1923)
- 29) C. J. Smithells: "Metals Reference Book", Butterworths Scientific Publication, London 559 (1955)
- 30) 吉沢・西田: 工化, 52, 184 (1949)
- 31) 吉沢・西田: 工化, 52, 235 (1949)
- 32) 水野・外島・布留川: 電化, 26, 409 (1958)
- 33) 柴田・織田: 日化, 52, 352 (1931)
- 34) 柴田・織田: 日化, 52, 365 (1931)
- 35) 吉沢・武藤: 工化, 56, 387 (1953)
- 36) H. A. Walls, W. R. Upthegrove: J. Chem. Eng. Data, 9, 184 (1964)
- 37) J. N. Butler: J. Phys. Chem., 68, 1828 (1964)
- 38) N. Sundén: Z. Elektrochem., 57, 100 (1953)
- 39) É. Bonnier: Compt. Rend., 255, 2432 (1962)
- 40) W. T. Foley: Can. J. Chem., 41, 1782 (1963)  
ibid., 42, 2607 (1964), ibid., 42, 2749 (1964)
- 41) A. Hamelin: Compt. rend., 259, 362 (1964)
- 42) J. P. Bros: Compt. rend., 260, 3935 (1965)
- 43) L. F. Kozin: Zh. Neorg. Khim., 8, 2556 (1963)
- 44) V. F. Sergeeva: Zh. Neorg. Khim., 10, 1955 (1965)

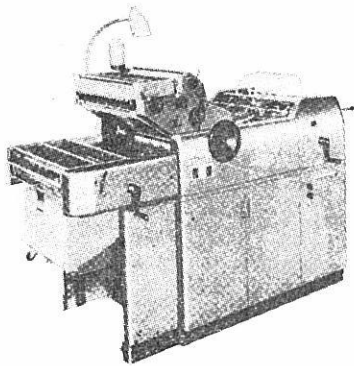
溶 融 塩 委 員 会 記

# 高純度酸化マグネシウム

- 1. 医薬用
  - 2. 工業用
- 用用用  
用用用  
用用用  
用用用  
用用用  
用用用  
用用用  
用用用  
用用用  
用用用

**kyowa** 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38 藤ビル 電話 (363)4187代  
工場 高松 屋島 坂出



印刷

■タイプ ■オフセット ■電子写真



有限会社 北斗プリント社

京都市左京区百万辺電停上ル西入 電話(075)-7889097 1426

# 創立10年記念会記

## (第38回溶融塩委員会記)

溶融塩委員会は昭和33年2月創立以来10年目を迎え、これを記念して下記のごとく記念講演会および記念晩餐会を開催した。

### 記

日 時 昭和42年5月15日(月) 14:00~20:00

場 所 京都タワーホテル(国鉄京都駅前, Tel. (36) 3211)

記念講演会 14:00~17:30; 7階会議室“黄鶴の間”

○開会の辞 京 都 大 学 教 授 吉 沢 四 郎

○溶融塩委員会10年の歩み

溶 融 塩 委 員 会 委 員 長 石 野 俊 夫

○陽極効果とフッ化黒鉛

京 都 大 学 教 授 渡 辺 信 淳

○希土類工業の遍歴

新 日 本 金 属 化 学 株 会 長 柳 田 彦 次

○金属チタン工業の内外の事情

神 戸 製 鋼 所 顧 問 高 尾 善 一 郎

○閉会の辞 京 都 大 学 教 授 西 原 清 康

記念晩餐会 18:00~20:00; 9階“飛雲の間”

創立10年記念会は新緑の古都京都で開催された。

記念講演会は委員長の“当委員会10年の歩み”一創立の歴史、事業内容、今後のことなど一にはじまり、つづいてそれぞれの分野における権威者である(京大)渡辺信淳氏、(新日本金属化学)柳田彦次氏、(神戸製鋼)高尾善一郎氏の各氏から内容に富む講演を頂き、知見を広め、啓発されるところ多く、有意義な講演会であった。

また、記念晩餐会は古都の夜景を眼下に一望できる会場で開かれ、過去10年のあれこれ、将来への抱負と期待など、委員相互のうちとけた談合がはずみ盛会裏に終了した。

なお、本記念会には当委員会の招待に応じ、ご多忙の処、本部から（副会長）北川二郎氏、（主事）武井実氏のご来席あり、ご丁寧なご祝詞とお祝を頂き感謝致します。また本部と当委員会との交流をはかり、委員会活動の一端をみて頂くことのできたことを喜ぶ次第です。

終りに本記念会開催に当り種々ご高配を賜った森山徐一郎、幸塚善作、吉沢四郎の各委員に深謝致します。

また創立10年記念事業の一つとして本記念会に引続き行なわれた別項の“電気化学セミナー”は聴講者100名を越す盛会であった。

関西支部長井上嘉亀教授はじめ関西支部実行委員各位に謝意を表します。

### 創立10年記念会 出席者

学 界	所 属	業 界	所 属
石 野 俊 夫	姫 工 大	沢 田 裕	鉄 興 社
吉 沢 四 郎	京 大 工	三 浦 正 道	”
西 原 清 康	”	佐 伯 善 行	三 徳 金 属
森 山 徐 一 郎	”	沢 田 誠 二	日 本 曹 達
幸 塚 善 作	”	矢 野 喜 美 雄	住 友 化 学
倉 知 三 夫	”	鈴 木	”
向 坊 隆	東 大 工	大 村 圭 吾	”
杉 野 喜 一 郎	東 工 大	中 沢 元 一	住 友 金 属 鉦 山
古 川 和 男	原 研	宇 梶 六 夫	ダ イ キ ン 工 業
古 川 武 雄		和 田 裕 之	”
坂 井 渡	九 大 工	秋 山 亨	”
高 橋 正 雄	横 国 大 工	矢 守 勝 二	東 洋 曹 達
井 上 嘉 亀	神 大 工	武 縄 主 一	日 本 カ ー ボ ン
佐 野 忠 雄	阪 大 工	須 川 忠 昭	三 菱 金 属 鉦 業
田 村 英 雄	”	井 上 孝	昭 和 電 工
林 禎 一	名 工 試	黒 河 内 安 雄	”

学 界	所 属	業 界	所 属
小 島 林 平	信 大 工	関 戸 聰	松下電産・中研
林 忠 夫	阪 府 大 工	松 下 弘	日 本 曹 達
功 刀 雅 長	京 大 工	千 田 収	古 河 マ グ ネ
一 瀬 光之尉	”	金 谷 恭 宏	大 阪 曹 達
塩 川 二 朗	阪 大 工		
招 待 者			
北 川 二 郎	本 部 副 会 長	柳 田 彦 次	新 日 本 金 属
武 井 実	主 事	渡 辺 信 淳	京 大 工
高 尾 善 一 郎	神 戸 製 鋼		

” 高温電気化学……理論と技術の工業への応用 ”  
を主題とした 第11回電気化学セミナー

共催 電気化学協会関西支部  
溶融塩委員会

第1日 5月16日(火)

1. 溶融塩の構造

日本原子力研究所 古川和男氏

2. 溶融塩電解の問題点

京都大学 工学部 渡辺信淳氏

3. 高温化学反応の取扱い

京都大学 工学部 森山徐一郎氏

4. 電解槽の工学

京都大学 工学部 吉沢四郎氏

第2日 5月17日(水)

5. 高温腐蝕

東京大学 工学部 向坊隆氏

6. 固体電解質及び高温燃料電池  
 名古屋大学工学部 高橋武彦氏
7. ニューセラミックス  
 大阪工業技術試験所 桜井泰氏
8. 超高温の化学  
 大阪大学 工学部 田村英雄氏
9. 討 論  
 司会 姫路工業大学 石野俊夫氏

## 事務局 ニュース

- 昭和42年5月15日 「創立10年記念会」(第38回溶融塩委員会)開催(於 京都タワーホテル)
- 5月16日 "高温電気化学"を主題とした電気化学セミナー開催(電気化学協会関西支部と共催)(於 京大楽友会館)
- 5月17日
- 5月20日 電気化学協会編集委員会
- 6月13日 電気化学協会本部にて(横国大)高橋正雄,(金材研)河村和孝,(主事)武井 実,(阪大工)塩川二郎の4者にて「第1回溶融塩化学討論会」および「溶融塩特集号」につき打合
- 6月21日 電気化学セミナー実行委員会
- 7月 8日 第39回溶融塩委員会 プログラム発送
- 7月27日 電気化学協会本部にて 高橋正雄,河村和孝,武井 実,塩川二郎の4人で「溶融塩化学討論会」のプログラム作製,並びに「溶融塩特集号」について打合せ



---

お 知 ら せ

---

京 都 大 学      教 授      渡 辺 信 淳 氏

昭 和 4 2 年 度   電 気 化 学 協 会 棚 橋 論 文 賞   受 賞

論 文 : 炭 素 電 極 の 陽 極 反 応 に 関 す る 研 究 ( 陽 極 過 電 圧 と 陽 極 効 果 )

( 昭 4 2 . 3 )

---

日 本 碍 子 ( 株 ) 研 究 所 所 長   貴 田 勝 造 氏 に 科 学 技 術 庁 長 官 賞   授 与

業 績 : 高 純 度 ベ リ リ ウ ム 製 造 技 術 の 開 発

( 昭 4 2 . 4 )

---

第 10 号 溶 融 塩 第 3 号

昭和42年 8 月20日 印刷

昭和42年 8 月25日 発行

編集兼  
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  
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) 14 26・(78) 89 09

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) 6 3 5 1 ~ 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), 螺旋形  
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 TRA<sub>1</sub>-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 PM<sub>1</sub>-L型

- ◎ 10<sup>6</sup>～10<sup>11</sup>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：10<sup>6</sup>～10<sup>11</sup>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 <sup>チヨウ</sup>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