

# 溶融塩

1967 11. Vol. 10 No. 4

溶融塩委員会

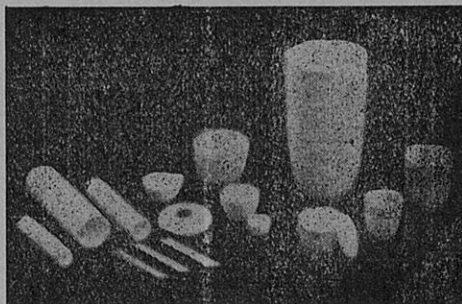


の SSA 磁器



## SSA アルミナ磁器

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



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

## 特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm <sup>2</sup>	7000	7000	—
熱 膨 脹 係 数 (20-1000°C)	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬 度	—	モーズ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°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい	特に耐摩耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

## SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

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

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

# 日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 ② 1414

## 目 次

○ Chemical Abstract 1967年 Vol.66 №16~26 までの抄録 .....	403
○ 文 献 紹 介 .....	461
○ 溶 融 塩 委 員 会 記 .....	499

---





## 第40回溶融塩委員会プログラム

溶融塩委員会の創立10年記念事業の一つとして、下記のごとく溶融塩化学討論会を公開・開催致します。

これをもって第40回溶融塩委員会に代行させていただきますので、多数ご参加下さいますようお願い致します。

### 第1回溶融塩化学討論会

主催 電気化学協会 溶融塩委員会

共催 { 電気化学協会 関東支部  
日本化学会

〔日時〕 昭和42年11月17日(金), 18日(土)

〔場所〕 横浜国立大学工学部 材料基礎工学研究施設

(横浜市南区大岡町, Tel 045-(741) 3541 )  
内線 275

〔討論主題〕 { 1. 溶融塩, 溶融金属, とけスラグの物性  
2. 溶融塩(とけスラグ)系での反応

〔参加申込〕 別紙用紙にご記入の上, 参加費を添えてお申込み下さい。

申込〆切日 10月21日(土)

第2日・18日(土) 9.00

14. NaCl-KCl (等モル) 融解塩中における塩化ジルコニウムの不均化反応  
名大工 °坂倉富良, 桐原朝夫
15. NaCl-KCl (等モル) 融解塩中における塩化ハフニウムの不均一化反応  
名大工 °坂倉富良, 桐原朝夫
16. 塩化水素から塩素の回収(1)融解塩を用いた新しい方法  
京大工 吉沢四郎, 竹原善一郎, 伊藤靖彦, 岡 和吉
17. 塩化水素から塩素の回収(2)陰極および陽極の挙動  
京大工 吉沢四郎, 竹原善一郎, 伊藤靖彦, 岡 和吉
18. 融解塩セル反応によるコバルトの析出  
名大工 °沖 猛雄, 谷川 純
19. 融解塩を用いての有機反応-塩素化ならびに脱塩素化  
阪大工 吉川彰一, °谷 忠彦
20. 融解塩化リチウム-塩化カリウム共融混合物に対する金属リチウムの溶解  
金沢大工, 京大工 °小林昭寿, 中島 剛, 渡辺信淳
21. ビスマスハライドを含むビスマス融解金属の電気伝導度  
北大理 °下地光雄, 市川和彦

(13.00)

22. 融解ケイ酸ソーダ浴中におけるマグネシヤ磁器の腐食  
阪大工 田村英雄, 米山 宏, °片岡良平
23. 窒素プラズマジェットによるジルコニウムの窒化反応  
青山学院大理工 °松本 修, 早川保昌

☆特別講演 14.10~16.30

1. “金属およびイオン性融体の物性”  
北大理 下地光雄氏
2. “液体ナトリウム技術開発の現況とその融体科学上の位置”  
原研 古川和男氏
3. “プラズマジェットを中心とした高温化学反応”  
青山学院大理工 早川保昌氏

☆懇親会 17.00 (~19.00) 横浜中華街

Chemical Abstract 1967年 Vol. 66

No. 16～26までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法 .....	405
2. アルミニウム .....	421
3. アルカリ, アルカリ土類 .....	425
4. Be, Ti, Zr, Hf .....	430
5. B, Si, Nb, Ta, V, In .....	435
6. RE, Th, U .....	439
7. ハロゲン .....	445
8. 耐火物, 硝子, Slag .....	446
9. その他 .....	452

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

アルカリ金属中への溶解度の研究

(C.A. 68356 p)

R.E.Cleary, G.F.Schenck, S.S.Blecherman; AEC Accession No. 33863, Rept. No. CNLM-6335

Li, Kに対するNbの溶解度を夫々760~1540°C, 760~1205°Cの範囲で測定, 又1370°CでのLiへのZrの溶解度を, 22Na-78K合金中へのCaの溶解度を調べた。

Fe, Ni, Coの液体合金中へのSの溶解度

(C.A. 68395 a)

M.R.Baren; Univ. Microfilms, Order No. 66-10597, 147pp

液体金属の高温粘性測定に対する振動法

(C.A. 68403 b)

A.N.Solov'ev, A.B.Kaplun, V.N.Genrikn.; Issled.Vys.

Temp., Akad.Nauk SSSR, Sib.Otd. 1966, 89-100

液体Smを350~1500°Cの範囲でこの振動法を利用して測定し, 測定誤差は±5%以下であった。

合金の粘性の計算

(C.A. 68403 c)

B.P.Burylev; Zh.Fiz.Khim 41(1), 104-6 (1967)

粘性の濃度依存性に対する計算式を導いた。この式から得られた値と実験値とをCu-Ag, Al-Zn合金について比較した所よく一致した。又, この式は鑄鉄の粘性の計算にも利用し得る。

HからNiまでの原子及びイオンのイオン化ポテンシャル (C.A. 69078m)

W.Lotz; AEC Accession No. 43169, Rept.No IPP-1/49.

Avail.Dep.mn, 29pp. (1966)

液体のホール理論

(C.A. 69151e)

S.C.Misra; Indian J. Phys. 40 (10), 589-90 (1966)

熔融塩のイオンモビリティ

(C.A. 69426y)

Alfred Klemm; NASA Accession No. N66-14898, Rept.  
No. EuR-2466 31-8 (1965)

熔融塩の質量及び電氣的輸送現象を最近の報告から議論した。Nernst-Einstein  
の式によって拡散係数と電気伝導の比較は非合金液体の期待値と異なった。

質量分析による熔融塩の活量の決定

(C.A. 69427z)

R.C.Svedberg; Univ. Microfilms Order No. 66-10,674  
205pp.

CsCl-NaCl, CsCl-KCl 系の熱力学的研究

(C.A. 69453e)

A.V.Tarasov, L.A.Kuligina, G.I.Novikov.; Vestn.  
Leningrad Univ. 21 (22), Ser. Fiz. Khim. No. 4, 115-20  
(1966).

上記系について蒸気相の質量分析を行なった所その主な組成はCsNaCl<sub>2</sub>, CsKCl<sub>2</sub>  
であった。又蒸気圧の測定も行ない, CsNaCl<sub>2</sub> = CsCl + NaCl, CsKCl<sub>2</sub> =  
CsCl + KCl 反応の  $\Delta H_{980}^{\circ} = 50.5 \pm 1, 43.5 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta S_{980}^{\circ} =$   
 $31.2 \pm 2, 27.5 \pm 1 \text{ e.u}$  であった。

液体の構造理論; 熔融アルカリ塩の熱容量, 圧縮率, 熱膨脹係数

(C.A. 69482p)

R.Vilcu, C.Misdolea; J. Chem. Phys. 46 (3), 906-9 (1967)

KCl, KBr, NaCl, NaBr等を800, 900, 1000°Cでの測定から理論  
的解析を行なった。



1200℃以上での金属，合金の溶融エンタルピーを決めるための示差熱分析  
(C.A. 69485 s)

W.Lugscheider; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71 (2), 228-35 (1967)

高温で反応性に富む合金に対し特殊な装置を作ってDTAの定量的な処理及び誤差について検討し，装置の比例常数を出し，Sm-Hg, Gd-Mn系について測定した。

液体，固体タリウムの硫化物，セレン化物の電気伝導及び電極過程

(C.A. 69867 t)

D.K.Belashchenko, I.A.Magidson, L.G.Lyapunova; Izv. Vyssh.Ucheb.Zaved., Tsvet.Met. 9 (5), 82-9 (1966)

Tl-S (32.25~65%), Tl-Se (33.3~70%) について測定した所，両者の液体状態での電気的性質がかなり異なることが認められる。

MgCl<sub>2</sub> - NaCl - KCl 共融塩中での Pb (II) - Pd (0) 系の標準電極電位

(C.A. 71878 r)

H.C.Gaur, H.L.Jindal; Indian J.Chem. 4 (11), 496-7 (1966)

480℃で  $-0.2048 \pm 0.002$  V の標準電極電位を得た。

溶融塩中での電極過程 I LiCl - KCl 融体中での銀の陽極溶解

(C.A. 71879 s)

T.Mukaibo, S.Asakura; Denki Kagaku 34 (8), 694-9 (1966)

金属 - 酸化物融体界面における電位が界面張力および相の接触到及ぼす影響  
(C.A. 78939 v)

A.A.Deryabin, O.A.Esin, S.I.Popel; Poverkh.Yavleniya Rasplavakh Voznikayushchikh nikh Tverd, Fazakh, NaI'chik 1965 369-75

Cu, Ag, Cu-Si, Fe-C 中にOをとかしたものと CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

系スラグとの界面張力が分極によってどう変るかをX線で調べた。

熔融金属, Ag, Cu, Ni 又はそれらの2元系, 熔融スラグ間の界面の性質

(C.A. 78948x)

K.Ogino, A.Adachi; Nippon Kinzoku Gakkaishi 30(10)  
965-70 (1966)

Ag-Cu, Ni, Ni-Cu, Cu-Ag, CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面の諸性質—接触角, 界面張力, 仕事関数など—を測定した。

1000~1250°CにおけるCu-Mn融体にとけるCの溶解度

(C.A. 78952u)

C.Deportes, P.Cordier, J.Besson; Bull.Soc.Chim.Fr.  
1966(11), 3398-400.

>60% at Mn合金中の1250°CのCの溶解度は~4 at.%である。

熔融NaAlCl<sub>4</sub>中のHClの溶解度

(C.A. 80086h)

G.L.Groshev, S.M.Danov, V.S.Shinyaeva; Tr.Khim.Khim.  
Tekhnol. 1965(3) 30-3

HClの溶解度は静的方法(Alを入れて発生するH<sub>2</sub> gas量から知る)と  
chromatographyの2つの方法で求めた。

FeCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MnCO<sub>3</sub>系類似系の研究

(C.A. 80087j)

A.A.Nyrkov; Issled.Prir.Tekhn.Mineraloobrazov., Mater.  
Soveshch., 7th Lvov 1964 (Pub.1966)

光学的方法とX線的方法の両法により各3元系の状態図を求めた。

Aluminium bromide-Pyridine系の相平衡と熱化学

(C.A. 80088k)

J.W.Wilson, I.J.Worrall; J.Chem.Soc., A 1967(3) 392-4

$\text{AlBr}_3 - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  系の状態図, この系の中にある 2, 3 の化合物の揮発熱, 生成熱, 解離熱などの熱化学数値を示した。

4成分融解塩系の 3 元的な excess エンタルピー (C.A. 80133w)

S.V.Meschel, O.J.Kleppa; J.Chem.Phys. 46 (5), 1853-61 (1967)

$\text{Cd}^{2+} - \text{Ag}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$ , 及び  $\text{Cd}^{2+} - \text{Tl}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$  系の混合エンタルピーを熱化学的測定法で測定した。

液体構造 III 液体アルゴンの X線回折 (C.A. 80279 y)

P.G.Mikola, C.J.Pings; J.Chem.Phys. 46 (4), 1401-11 (1967)

$0.280 \text{ g/cc} \leq \bar{\rho} \leq 0.982 \text{ g/cc}$ ,  $-130 \leq T \leq -110^\circ$  の範囲で測定した。最初の 3 つの peak は  $3.90$ ,  $7.51$ ,  $10.9 \text{ \AA}$  に相当した。

液体構造 - IV 液体アルゴンの相関関数 (C.A. 80280 s)

P.G.Mikola, C.J.Pings; J.Chem.Phys. 46 (4) 1412-20 (1967)

X線回折図から相関関数  $C(r)$  を求めたが,  $C(r)$  は明らかに short range であった。

中速中性子融解塩炉の増殖特性 - I ブランケットに用いた融解塩による内部冷却 (C.A. 81449 r)

W.P.Barthold, L.A.Wolf, I.Grat; Ber.Kernforschungsanstalt Juelich 362-RG. 46 pp (1966)

ブランケットに  $\text{BeF}_2 - \text{NaF} - \text{ThF}_4$ , コアに  $\text{BeF}_2 - \text{NaF} - \text{UF}_4$  を用いた融解塩炉 2 種 (その量的関係がことなるもの) につき電子計算機を用いて増殖特性を計算した。

超高压，超高温下における無機化合物系の化学と物理の研究

(C.A. 81952z)

P.M.Bell, W.W.Atkinson Jr., B.G.Cahoon, C.S.Hurlbut  
Jr.; U.S.Dep.Comm. AD 633148 99 pp (1965).

SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> などの相平衡を高圧，高温下で測定した。

混合熔融塩の電導度

(C.A. 89061d)

Yoshitaka Matsumura, Masao Mizuno Kiyokado Nishihara;  
Suiyokwai-Shi 16 (2), 91-4 (1966)

KCl-LiCl, KCl-NaCl系。

熔融塩の輸送現象的性質

(C.A. 89062e)

Dilip Kumar Majumdar; Z, Phys.Chem. 233 (5~6), 377-  
87 (1966)

自己拡散係数の理論。

溶鉄中の希薄クロムの活量

(C.A. 89069n)

Marc Onillon, Michel Olette; C.R.Acad.Sci.Paris, Ser.  
C.264 (1), 48-8 (1967)

N<sub>cr</sub> = 0.0035 ~ 0.0055 の測定。

熔融塩中の混合配位子会合熔融硝酸塩の中での銀イオンの塩素イオンと  
臭素イオンとの会合定数 (C.A. 89071g)

J.Braunstein, R.Lindgren; Electrochim.Acta 12 (3),  
299-306 (1967)

$1/2 \text{AgCl}_2^- + 1/2 \text{AgBr}_2^- \rightleftharpoons \text{AgClBr}^-$  の平衡定数は 438° の NaNO<sub>3</sub>  
中で 2.26。

鉛とゲルマニウムのテルル化物の起電力法による熱力学的研究

(C.A. 89113 x)

K.B.Sadykov, S.A.Semenkovich; Khim.Svyaz Poluprov.,  
Inst.Fiz.Tverd.Tela Poluprov.Akad.Nauk Beloruss.  
SSR 1966, 153-8.

(-) M (Pb, Ge) | 電解質 +  $MCl_n$  | (MTe + Te) (+) の測定。

KCl-LiCl 熔融塩中のAgClの熱力学的性質 (C.A. 89124 b)

Pierre Jarny; Commis.Energ. At. (Fr). Papp. R3090,  
91 (1966)

Ag (AgCl [x], LiCl-KCl [共晶] |  $Cl_2$  | C,  $x = 10^{-4} \sim 1$  モル分率,  
400~520°の測定。

熔融硝酸カリ中の可逆電池 (C.A. 91168 n)

A.J.Arvia, A.J.Calandra, M.E.Martins; Electrochemica  
Acta 12 (3), 347-51 (1967).

K (l) |  $KNO_3$  |  $NO_2$  (g),  $O_2$  (g) | Pt (s).

熔融アルカリ炭酸塩中の各種形態の炭素の電気化学的酸化

(C.A. 91169 p)

J.Dubois, J.Millet, S.Paloux; Electrochim. Acta 12  
(3), 241-4 (1967).

560~600°Cでの反応。

純液体ガリウム中での電子伝導と有効自己拡散 (C.A. 98687 q)

A.Lodding; J.Phys.Chem. Solids 28 (4) 557-68 (1967).

液体金属中での電流の通過によって生ずるアイソトープの分離 (Haeflinger 効果) がGaについて18-312°の間で研究された。

液体NaK合金の粘性

(C.A. 98709 y)

I-Mei Ping, Ying-T'ang; Wu Li Hsueh Pao 22 (7) 749-56 (1966).

3種のNaK合金液体(K 49, 51, 74%)の粘性が回転円筒法を用いて0-350°で決定された。

硝酸銀-硝酸ルビジウム混合融体の密度

(C.A. 98712 u)

Jean Marie Simon, Serge Brillant.; C.R.Acad.Sci.Paris Ser.C 264 (3) 241-4 (1967)

160-400°で0-1モル分率の混合物の密度の決定のためのHydrostatic法についての記述。

小試片を用いる純酸化物の融点の測定

(C.A. 98738 g)

T.Sata; Colloq.Int.Centre Nat.Rech.Sci No.153, 337-41 (1966)

0.05 g又は2-3mmの試片を発熱体の中央にW線で吊している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2037°), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2304°) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2376°)の融点はW-W/26% Reの熱電対を用いてAr中で試片の直接観察によって決めた。

塩化マグネシウム-塩化ナトリウム-塩化カリウム系融体の粘性

(C.A. 99090 b)

N.V.Bondarenko; Zh.Prikl.Khim.39 (12) 2684-90 (1966)

MgCl<sub>2</sub>-KCl, KCl-NaCl, MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl系融体の粘性がオシログラフ法によって決定した。その精度は700-900°で±3%である。

アルカリ土類モリブデン酸塩の熱力学特性

(C.A. 99126 t)

T.N.Rezukhina, V.A.Levitskii; Izv.Akad.Nauk SSSR

Neorg.Mater 3 (1) 138-45 (1967)

MgMoO<sub>4</sub>とMgMoO<sub>3</sub>の熱力学特性が|O<sup>2-</sup>|イオン固体電極を持つガルバニ電池を用いて1200-1400°Kで測定された。



シリケートおよびアルミネート融体中でのマンガン(II)の活量

(C.A. 99139 z)

S.R.Mehta, F.D.Richardson; J.Iron Steel Inst 203 524-8 (1965)

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  融体中での  $\text{MnO}$  の活量の  $1550-1650^\circ$  での測定。

溶融塩のラマンスペクトル

(C.A. 99974 t)

Jean Vallier; J.Chim.Phys. 63 (11-12) 1530-7 (1966)

溶融塩のラマンスペクトルを適用した実験技術に関する記述。

単極電位の真の温度係数 III.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  電極

(C.A. 101048 q)

Giulio Milazzo, Micheline Sotto Claude Devilliez; Z. Phys.Chem. 54 (1-2) 13-26 (1967)

電解質として  $\text{LiCl}$  を有するこの電極が種々の温度で調べられた。この電解質の活量係数および温度依存より生ずる補正が、変形された Debye-Huckel の式に基づいて計算された。

単極電位の真の温度係数 IV. 個々のイオン活量を得ることは可能か?

(C.A. 101049 r)

Giulio Milazzo; Z.Phys.Chem. 54 (1-2) 27-30 (1967).

単極の emf. の非等温温度係数の測定に基く、電極反応についてのイオン種の個々の真の活量係数の計算の可能性が示されている。

新しい微量熱分析装置

(C.A. 106228 h)

J.J.Duruz, P.Tissot and R.Monnier (Univ. Geneva, Switz); Helv. Chim. Acta 50 (3) 822-6 (1967) (Fr)

白金発熱体,  $\text{Pt}/\text{PtRh}$  (10%) 熱電対, 精度  $\pm 50 \times 10^{-6} \text{V}$  ( $\pm 5^\circ$ )  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ( $\beta \rightarrow \alpha$  相転移) の  $865^\circ \sim 575^\circ$  までの冷却曲線,  $\text{NaF}-\text{NaCl}$  系相図,  $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  共晶点を得ている。

高温プラズマジエットの化学

(C.A. 106367c)

Charles S. Stokes (Temple Univ., Elverson, pa) ; Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints. Part 2 11 (2), 312-31 (1967) (Eng)

化学合成分野に大なる研究余地のあるプラズマジエットの各種反応への応用, 各種方法が述べられ, 安価な電力が得られる場合にはプラズマジエットの物質製造への貢献は大なるものとなろう。

高圧による固体中の構造転移

(C.A. 106644r)

John C. Jamieson (Univ. of Chicago) ; Proc. Intern. Conf. Phys. Solids High Pressures. Ist Tucson, Ariz., 1965, 444-59 (Eng) .

150 Kbar 以上  $-100 \sim 300^\circ\text{C}$  AB系に X線回折法にて研究。200 Kbar 以上で NaF と NaCl-KCl 混合結晶は CsCl 型構造に転移した。

石灰石-ドロマイト-マグネサイト溶液の安定性イオン強度の影響

(C.A. 106897a)

P. E. Rosenberg, D. M. Burt and H. D. Holland. (Washington State Univ., Pullman) ; Geochim. Cosmochim. Acta 31 (3) 391-6 (1967) (Eng)

$\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CO}_2$  溶液中のマグネサイト-ドロマイト及びドロマイト-石灰石境界での Ca/Mg 比と溶液の濃度との関係を調べている。

SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の 1 部分の相境界

(C.A. 107849y)

C. F. Chenot (Sylvania Elec. Prod., Inc., Towanda, pa) ; J. Amer. Ceram. Soc. 50 (2) . 117-18 (1967) (Eng)

$\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  組成のものを  $820^\circ\text{C}$  で焼き無水  $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  とし, 上限安定域  $890^\circ\text{C}$  での無水物は急冷法から  $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  に分解すると同時に液相と共存する。

多結晶KCl - NaCl 固溶体の変形特性

(C.A. 107871z)

A. Arbel (Honeywell, Inc., Minneapolis, Minn); J. Amer. Ceram. Soc. 50 (2) . 114 (1967) (Eng)

等モル固溶体NaCl - KClを600°Cで急冷すると、小片に砕けるが<30°C/時間  
間で冷やすと分相が起り、砕けずに乳白色となった。この徐冷却体を200°C - 室温内  
で圧縮試験を行なった。

固体物質の電気陰性度の性質

(C.A. 108355w)

B. N. Oscherin.; Khim. Svyaz Poluprov Akad. Nauk. Beloruss. SSR 1966, 50-8 (Russ)

価電子のエネルギー  $We = h\nu_e = h (Ze^2 / 4\pi^2 r^3 me)^{1/2}$  ( $\nu_e$  は価電子の振動数) を LiF . LiCl . NaF . NaCl . NaI . KF . TiC . ZrC . HfC . TaC . WCについて求めている。

化合物の溶融中に於ける体積変化

(C.A. 108460b)

V. M. Glazov, N. N. Glagoleva and L. A. Romantseva (Inst. Steel and Alloys, Moscow) ; Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater. 2 (10) . 1737-40 (1966) (Russ)

$Mg_2A^{IV}$  ( $A^{IV} = Si . Ge . Sn . Pb$ ) の液体、固体状態の密度を各温度に亘り測定し、方法としては膨張計と静水圧重量測定を用いている。

溶融塩混合物 (KCl - LiCl, KCl - NaCl系) の粘性

(C.A. 108467j)

Yoshitaka Matsumura, Masao Mizuno and Kiyokadu Nishihara; Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 28 (4) 404-12 (1922) (Eng)

白金板を用いる振幅減少振動法により粘性を測定している。

純粋  $Li_2SO_4$  と  $K_2SO_4$  固体混合物の塑性変形

(C.A. 108469m)

Bengt Augustsson and Arnold Lunden (Chalmers Univ. Technol., Goeteborg, Swed.) ; Z. Naturforsch., a. 21 (11) . 1860-3 (1966) (Eng)

回転粘度計にて  $10^9 - 2 \times 10^{12}$  poises 測定し純  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (740-860°C) 及び  $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合物の変形測定した結果, 非ニュートン流を示し,  $\eta = \eta_0 \exp(Q/RT)$  に従うことがわかる。

熔融塩の表面張力, アルカリ硫酸塩と塩化物-硫酸塩 2成分系

(C.A. 108517 a)

G.Bertozzi and G.Soldani (EURATOM.C.C.R.Petten, Ispra.Italy); J.Phys.Chem. 71 (5) 1536-8 (1967) (Eng)

これら系のすべての熔融物の表面張力は温度と直線関係になることが認められた (最高温度1200°Cまで)。

硫酸カルシウムの熱分解速度

(C.A. 108733 t)

M.M.Troyan.; Khim.Tekhnol.Miner.Udobr. (Tashkent: Fan) 1966. 279-92 (Russ)

シリカ, アルミナ, カオリンと  $\text{CaSO}_4$  との混合系での  $\text{CaSO}_4$  分解速度について ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  . ソーダ .  $\text{CaF}_2$  . 硼砂 .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ) 添加の影響を調査。

岩塩の電気伝導度

(C.A. 109295 p)

Udo Winter (Kali-Forschungsinstit., Sondershausen) Ger; Bergakademie 19 (2) 87-90 (1967) (Ger)

0.18-30MCでの各種の型の岩塩の電気伝導度を決定, 結果は岩塩中の水分の量により伝導度は大幅に変化する。

熔融塩増殖反応器の燃料順環分析

(C.A. 110587 s)

Howard.F.Bauman and Paul.R.Kasten. (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge Tenn.); Nucl.Appl. 2 (4) 287-93 (1966) (Eng)

3つの反応器の考え方が分析された。

1. 石墨抑制熱増殖型
2. 単一熔融塩流中に分裂・増殖物質を含ませるもの
3. 分裂・増殖物質を含む非抑制塩を核とする中間エネルギー増殖型

溶融塩の電極反応 (C.A. 110981r)

S. Senderoff (Union Carbide Corp., Cleveland Ohio.);  
Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints 11 (1) 32-6  
(1967) (Eng)

反応を, ①ガス電極反応 ②金属イオンの酸化還元反応 ③電着反応 の3つの範  
疇に分け, 現在は考えられている電気化学反応の研究を論説している。

溶融  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  系の電気化学的研究 (C.A. 110985v)

H.E. Barlett and K.E. Johnson (Sir. John Cass. Coll.  
London); J. Electrochem. Soc. 114 (5) 457-61 (1967) (Eng)

550°Cでの $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  電解生成物(陰極生成物  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , 陽極  
生成物  $\text{C}$ ,  $\text{O}^{2-}$ )を生じ, 酸化物が存在する場合  $\text{CO}_3^{2-}$  は白金で,  $\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$   
に酸化され, 又 Agは550°Cまでに  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  混合物により,  $1.3 \times 10^{-1} \text{MAg}^+$   
の飽和溶液となる。

溶融弗化物中のNi-Ni(II)カップルの交換電流測定 (C.A. 110986w)

Gleb. Mamantov, H.W. Jenkins and D.L. Manning. (Univ. of  
Tennessee, Knoxville); Amer. Chem. Soc. Div. Fuels Chem.  
Preprints. 11 (1) 147-51 (1967) (Eng)

500°C  $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{ZrF}_4$  (65.6-29.4-5.0 mole %) 溶解塩中の  
 $\text{Ni}/\text{Ni(II)}$  カップルの動力学的因子(移動係数, 標準速度常数...)を求める為に  
電圧ステップ法を使用。

溶融弗化物中のNi-Ni(II)カップルの電量及び起電力の測定

(C.A. 110987x)

D.L. Manning (Oak Ridge Natl. Laboratory, Oak Ridgl.  
Tenn); Amer. Chem. Soc., Div. Fuels Chem. Preprints 11 (1)  
142-6 (1967) (Eng)

500°C  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$  (46.5-11.5-42 mole %) 溶解塩中でのNi-  
Ni(II) カップルの起電力測定。更に  $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{ZrF}_4$  (65.6-29.4-5.0  
mole %) 500°C 溶解塩にも適用した。

高精度の電気，温度測定器 (C.A. 116997 x)  
Werner Grenendiek 他1名; *Energie* 19, 15-17 (1967)  
これは Fe-コンスタンタン熱電対を5対使用し，0-70°Cで精度は0.005°C，  
70-200°Cで0.05°。

融解の機構 (C.A. 118907 s)  
A.R.Ubbelohde; *Rev.Int.Hautes Temp.Refract* 3, 455-  
61 (1966).  
総 説

改良型高温融点測定法 (C.A. 119071 b)  
H.B.Bell 他1名; *J.Sci.Instr.* 41, 389 (1964)  
結晶の核生成が誘起される物質の融点を正確に求める技法が記述されており，この  
技法は高い精度で氷点降下をも測定出来る。

遷移金属酸化物の熱的安定性の規則性 (C.A. 119075 f)  
Ya.S.Malakhov 他1名; *Porosh.Met.* 6, 84-91 (1966)  
遷移金属酸化物の融点変化の規則性をそれらの電子配置の函数として表わした。

K, Cd, Pb / Cl 系融体の密度と粘性 (C.A. 119478 q)  
A.G.Bergman 他1名; *Zh.Neorg.Khim.* 12, 210-12 (1967)  
温度の上昇と共に融体はピペットで粘度計へ移され，そこで融体の流速が一定温  
度で測定される。

Li, Cs / NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> 系の密度と分子容 (C.A. 119484 p)  
P.I.Protsenko 他1名; *Zh.Fiz.Khim.* 41, 71-6 (1967)  
LiNO<sub>2</sub>-CsNO<sub>2</sub>, LiNO<sub>3</sub>-CsNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>-CsNO<sub>2</sub>, LiNO<sub>2</sub>-  
CsNO<sub>3</sub> 系の密度と分子容は殆んど直線的で加成性が成立する。



金属-融解塩間の反応 II. Sn-融解三塩化ビスマス液の電導度

(C.A. 119485 q)

N.Kamegashira 他2名; Trans. Jap. Inst. Metals 7, 244-7  
(1966)

熱分析によって Sn-BiCl<sub>3</sub> 系の状態図が求められた。

ハライド融体の二成分系状態図 II

(C.A. 119490 n)

William D. Robertson; NASA Accession No. N 67-10834,  
Rept. No. YALE-2723-1 vol. 11

温度-組成に関する状態図が一連の2成分系ハライド融体について求められた。

融解塩の熱力学的性質の統計力学的理論

(C.A. 119506 x)

K.D. Luks 他1名; Ind. Eng. Chem. Fundam. 6, 194-208 (1967)

Reiss らによって導入されたイオン融体模型によって純粋塩に対する理論および2成分系融体に対する理論が論じられている。

融体からの金属結晶の成長の機構

(C.A. 119546 k)

G.A. Alfintsev 他1名; Rost Nesoversh. Metal. Krist., Dokl. Vses. Soveshch., Kiev 1965, 40-53.

純粋なGaの結晶成長が調べられ、その成長速度は次式で与えられる。

$$\text{即ち, (001) で } v = (70) \exp[-3900/T(\Delta T)]$$

$$\text{(111) で } v = 5400 \exp[-11,000/T(\Delta T)] \text{ m/sec.}$$

融解アルカリ金属亜硝酸塩のポーラログラム

(C.A. 121533 x)

O.N. Razumouskaya 他1名; Ukr. Khim. Zh. 33, 261-4 (1967)

亜硝酸塩融体のポーラログラムでは比較的大きい残余電流とピーク波が観られる。

これは電極物質をPtからAg, Ni, Wに変えても変らなかった。

融解硝酸塩中でのオッシログラフ ポーラログラフイー I. Randles -  
Seveik eq. の有効性 (C.A. 121537 b)

M. Francini 他1名; NASA Accession No. N65-32336,

Rept. No. EuR-1908 e 40 pp. (1964)

融解硝酸塩系でのランドルスーセヴチック式の有効性が明らかにされた。

## B

高温記録熱電対 (C.A. 96672 g P)

U.S. Atomic Commission; Ger. 1,234,819, Feb. 23, 1967,

U.S. Appl. Nov 17 1960

ガス冷却原子炉のガス温度の測定用 黒鉛-Ph 熱電対. emf. 曲線には 1800° に  
ピークがあり, 検流計は 600-1800°, 1800-2400° で異なった検量線を用  
いる。

溶融金属用マグネチックスターラー (C.A. 118374 r P)

Pennsalt Chem. Corp. (by Thaodore R. Kennedy 他1名):

Fr. 1456,873, Oct. 28, 1966 U.S. Appl. Sept. 15, 1964: 7pp

保護ジャケット中に取められたコイルをそなえたマグネチックスターラーが考案さ  
れた。外部保護ジャケットはシリカ, グラファイト等である。

## 2. アルミニウム

### A

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の製造の自動制御 (C.A. 68015 b)  
M.S.Shneerov, A.V.Gornyi, Yu.A.Dodonov; Tsvet.Metal.  
39 (10), 51-3 (1966)
- アルミ電解に於ける陰極金属に於ける電場 (C.A. 68017 d)  
S.E.Geftter, I.A.Kopeikina, L.A.Lavrukhin, G.Ya.Muravieva,  
V.N.Rudakov.; Tsvet.Metal. 39 (11), 54-9 (1966).
- 溶融アルミニウムの脱塩素からの廃ガスの純化装置 (C.A. 68281 k)  
H.Nakamura, T.Kaganezawa; Sumitomo Keikinzo Giho  
7 (4), 250-2 (1966)  
ClとAlCl<sub>3</sub>はNaOH溶液の吸収塔の中を廃ガスを通してそれからの回収をはか  
った。装置は本質的には二重層理論にもとづいて作られている。結果はClの99.6~  
99.8%, AlCl<sub>3</sub>の92.3~7.8%の回収が可能である。
- 液体AlBr<sub>3</sub>の粘性 (C.A. 69176 s)  
K.H.Grothe, P.Kleinschmit; Naturwissenschaften 54 (2),  
43 (1967)  
ηは100°, 150°, 200°, 250°Cで夫々2.37, 1.42, 0.96, 0.71cp  
で,  $\eta = A E^{-E/RT}$ 式に於けるAは $35.9 \times 10^{-3}$  cp, Eは3.11 kcal/mole.
- Alの製造に於ける電解浴の構成と性質について (C.A. 71882 n)  
K.Grjotheim, J.L.Holm, C.Krohn, K.Matiasousky; Svensk  
Kem. Tridskr. 78 (10), 547-67 (1966)

電解浴の改良として4つの基本的要求が満たされねばならない。

1) Alより放電電位の低いものを含んではいけない。2) 吸湿性,揮発性,不溶解性の塩を含んではいけない。3) 操業が困難であってはならない。4) 価格が適当でなければならない。

陰極周囲の側壁と陽極との距離がAl電解に及ぼす影響

(C.A. 78558 v)

E. Balazs, J. Adam; Acta. Tech. Acad. Sci. Hung. 55 (3-4)  
327-39 (1966)

側壁の炭素内張りと陽極との距離の影響を明らかにし,これにより最大89%の電流効率を得ることができた。

アルミニウム電解製造用の鉍石とその誘導化合物 (C.A. 87676 j)

N. Standish; Proc. N.Z. Meet., Commonwealth Mining Met. Congr., 8th, Wellington, N.Z. 1965, 214/1-6- (Eng)

アルミニウム電解法の綜説とニュージーランド国産の種々の鉍石から電解浴成分を製造する可能性について論じた。

ケイ酸アルミニウムスラグとネフェリン(霞石)との複合処理

(C.A. 87741 b)

U. I. Isakov, A. R. Rakhimov, Kh. N. Nurmagambetov, V. D. Ponomarev, Zh. S. Sadykov.; Tsvet. Metal. 39 (12), 52-5 (1966)

アルミナのソーダ抽出のできない高炉スラグとネフェリンとを混合して, 450-500 g/dm<sup>2</sup> Na<sub>2</sub>O 溶液, 280-90° のオートクレーブ処理により, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65-70 g/l の抽出液を 87-91% の収率で得た。

アノード酸化アルミニウム表面への無電解ニッケルメッキ

(C.A. 88014 d)

L. Cadorna, P. Cavallotti, R. Piontelli; Electrochim.

Metal. 1 (4), 476-8 (1966)

最適条件が記載されている。

クリオライト-アルミナ融体中のアルミニウム損失速度

(C.A. 97606 a)

O.P. Bersimenko, M.M. Vetyukov; Zh. Prikl. Khim. 40 (1)  
195-7 (1967)

アルミニウムの損失速度は、クリオライト-アルミナ融体へAl を溶解させたものに酸素を反応させ、閉じたその容器内の圧力を測定して決めた。

回転式炉に於ける赤泥の冶金処理に対するフローシートのパイロットプラント試験

(C.A. 107138 r)

B.Z. Kudinov, A.I. Bychin, L.I. Leont'ev, V.A. Kiselev  
and V.B. Fetissv; Tsvet. Metal. 40 (1) 63-5 (1967) (Russ)

(CaO 5-12, Fe 35, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11-14%) の赤泥を、CaO 融剤と混じり、3CaO·SiO<sub>2</sub> スラグとし、回転式炉中で微粉炭で還元し、楕円、球状の粒子スラグを得ている。

Al と BN の高温での反応

(C.A. 107423 e)

Margrit Luetkemeyer and Kuno Kirner (Robert Bosch  
GmbH, Stuttgart. Ger); Prakt. Metallogr. 4 (2) 83-9  
(1967) (Eng/Ger)

Al より高い融点をもつ窒化アルミニウムをBN坩堝からAl を真空凝縮させてつくる。

添加物による氷晶石融体の電導度

(C.A. 112948 q)

K. Grjotheim 他1名; Tidskr. Kjemi, Bergv. Met. 26, 226-31 (1966)

融解氷晶石比電導度に及ぼす諸種の添加物の影響に関する有用な情報を与えている。

種々の温度でのアルミニウム合金中での鉛の溶解度 (C.A. 118247 b)

Yu.A.Rassadin; Tr. Tsent. Nauch. Issled. Avto, Automot.

Inst. No. 82, 82-9 (1966)

Al-1% Cu 合金中へのPbの溶解度に及ぼすSn, Sbの影響が650~900°Cの範囲で調査された。

液体アルミニウムの粘性 (C.A. 119055 z)

N.A.Kalakutskaya; Teploobmen Elem. Energ. Ustanovok,

Akad. Nauk SSSR, Energ. Inst. 1966, 92-99.

液体アルミニウムの粘度が800~1500°で測定された。

融解NaF-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>中の酸化物のポーラログラフイー

(C.A. 121538 c)

Yu.K.Delimarskii 他1名; Ukr. Khim. Zh. 33, 130-7 (1967)

Pt 微小電極で1000°C, NaF-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO, CuO, ZnO, PbOのポーラログラフ的挙動を研究した。

## B

AlCl 蒸気の熱分解装置 (C.A. 68510 j P)

Aluminium Laboratories Ltd.; Neth. Appl. 6,606,849,

Nov. 21, 1966; U.S. Appl. May 19, 1965, 28 pp.

Al製造のための電解槽 (C.A. 78603 f P)

All-Union Scientific-Research and Design Institute  
of the Aluminum, Magnesium, and Electrode Industries;

Fr. 1,448,572 (C Cl 22d) Aug. 5, 1966, Appl. Sept. 29, 1965,  
3 pp.



陽極へのリードとして用いられている鋼棒の代りに浴の温度に近い融点を有する合金 78% Cu - 22% Al (m.p. 960°C) を用いたところ, cathode に 5% Cu を含む Al が得られた。

### 3. アルカリ, アルカリ土類

#### A

液体 Na, K 及び NaK の比重 (C.A. 69173 p)

Chum-Hsien Liu; Wu Li Hsulk Pao 22 (7), 757-64 (1966)

$$d_{Na} = 0.9587 - 2.544 \times 10^{-4} t, d_K = 0.8427 - 2.240 \times 10^{-4} t$$

$$K_{49.55\%} \text{ の } d = 0.9081 - 2.437 \times 10^{-4} t, K_{51.18\%} \text{ の } d = 0.9045 - 2.456 \times 10^{-4} t, K_{74.47\%} \text{ の } d = 0.8770 - 2.413 \times 10^{-4} t.$$

リチウム-エネルギーの新地下資源 (C.A. 78202 z)

L.R.Catalano; Argent.Repub., Estud.Geol.Mineria.Econ. Ser.Argent.No.3, 5-21 (1964)

Li の物理的, 化学的性質, 鉍石及び Li のエネルギー源としての将来の展望。

K<sub>2</sub>O 融解の問題 (C.A. 79874 g)

A.B.Tsentsiper, T.I.Rogozhnikova; Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1967 (1), 195-7

1~750 mm 圧下での K<sub>2</sub>O 融解の示差熱分析を行なった。K<sub>2</sub>O の分解による分解生成物などについても論じている。

KCl - LiCl 共晶中におけるリチウム水化物と金属塩化物との反応

(C.A. 82011d)

C.R.Schnell ; NASA Accession No. N 65-36708, Rept.No.  
PROM-3501. 50 pp (1964)

共晶中での各種金属塩化物とLiHとの反応を定量的に論じている。

電解浴を完全に満たしてMg電解ソウをスタートする方法

(C.A. 91171h)

N.M.Zuev, I.S.Kirilenko, A.B.Ivanov, G.M.Sharunova;  
Tsvet.Metal. 39 (12), 55-7 (1966)

加水分解, Cl<sub>2</sub>の揮発の少ないスタート法。

アルミニウム-マグネシウム合金より電解マグネシウム分離の間の分極  
電位 (C.A. 101059u)

A.I.Belyaev, A.Ya.Fisher, A.G.Hikitin; Izv.Vyssh.  
Zaved.Tsvet.Met. 9 (6) 75-8 (1966)

アノードおよびカソード分極は c.d. の増加につれて増す。c.d.  $\approx 3.8 \text{ amp/cm}^2$   
のとき, アノードおよびカソード双方のポテンシャル曲線はAlとMgがanodeで  
溶解する点と, カソードでAlの放電変動の点まで屈曲していた。

熔融塩電解による金属ナトリウム製造のさいの種々の電解質組成の比較

(C.A. 101068w)

V.Aravamuthan, K.Venugopalan, T.P.Madhavan, T.S.  
Padmanabhan, A.Ganapathisubramanian, M.Annamalai,  
M.Kamaludeen, K.R.Subramanian.; J.Proc.Inst.Chem.  
39 (1) 27-9 (1967).

Naの製造のさいの電解組成の影響を定性的に調べている。

Karatau 磷鉍の脱弗素抽出液からのカルシウム及びマグネシウム窒化物の分離の程度 (C.A. 106628 p)

Yu. I. Shakirov. ; Fiz. Khim. Tekhnol. Issled. Miner. Syrya (Tashkent : Nauka) 1965, 34-6 (Russ)

脱弗素抽出液は0.65% F を含む  $\text{HNO}_3$  に 3 倍の過剰  $\text{NaNO}_3$  を加えて  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  化合物として沈積抽出して調製し, 冷却状態で Mg, Ca の窒化物を析出させている。

重晶石から得られるバリウム薬品 (C.A. 106630 h)

Y. Venkatesham and D. S. Datar (Regional Res. Lab., Hyderabad, India) ; Symp. Miner. Ind. Andhra Pradesh, Poc., Hyderabad, India 1962, 47-56 (Pub 1953) (Eng)

$\text{BaSO}_4$  から  $\text{BaS}$  への還元,  $\text{BaCO}_3$  の硫化物への変換,  $\text{BaCl}_2$  と  $\text{Ba(NO}_3)_2$  の析出。

国産原料を用いての珪化カルシウムの製造 (C.A. 106631 j)

(Central Electrochem. Res. Inst., Karaikudi.)

V. Aravamuthan, R. Srinivasan, M. Sundaram, N. Meenakshisundaram, and R. C. Palaniappan ; J. Proc. Inst. Chem. (India) 39 (1), 17-22 (1967) (Eng)

抵抗炉と電弧炉により国産原料を用いて  $\text{CaSi}_2$  の製造している収率は電弧炉で高い。

670-1470°での各種ガス雰囲気中での炭化カルシウムの分解

(C.A. 106647 u)

E. G. Airapetyants, V. A. Ershov, and E. A. Kachanova ; Zh. Prikl. Khim. 40 (2), 443-5 (1967) (Russ)

$\text{CaC}_2$  の製造で冷却や粉碎段階中で空気と反応するために, 3-10%が分解する。  
670-1470°K 1時間各種雰囲気中にさらして  $\text{CaC}_2$  の挙動を観察された。

Na, Li, Ca, Zn の 2 成分系燐化合物のモル体積と表面張力  
(C.A. 108412n)

A. J. G. Boyer, D. J. Fray, and T. R. Meadowcroft.  
(Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge); J. Phys. Chem. 71 (5) 1442-9 (1967) (Eng)

溶融燐化合物の 650 - 1300°C 間のモル体積と表面張力測定の結果 Zn 以外は、  
金属含有量が増すにつれて単調に表面張力は増大する。

ナトリウムハライドの融点に及ぼす圧力の影響 (C.A. 119074e)  
L. F. Nienart; NASA Accession No. N 66-30267 Rept. No. AD 631374.

NaBr, NaCl, NaF の融解曲線を 12, 43, 45 Kbar で指差熱解析により  
測定した。

金属相の鉛による希釈時の  $\text{Ca} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2\text{Na}$  および  $\text{Mg} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 2\text{Na}$  反応の平衡 (C.A. 119270r)

F. I. Lvovich 他 2 名; Zh. Prikl. Khim. 40, 83-8 (1967)

Pb による金属相の希釈による上記反応の平衡が 850°C で研究された。電気化学  
的手法を用いる実験法が詳細に述べられている。850°C における Na - Pb 系の成  
分の活量が求められた。

LiI - KI 系 (C.A. 119483n)

Daniel B. Leiser 他 1 名; J. Amer. Ceram. Soc. 50, 60 (1967)

LiI - KI 系の状態図が示され、共融点は 58 wt % LiI で 260° であった。

## B

アルカリ金属のアルミネート還元に於ける Aluminothermal 法

(C.A. 68040 f P)

V.S.Maltsev, V.D.Ponomarev, S.M.Isabaev, E.A.Buketov,  
V.T.Panyushkim; U.S.S.R. 186,680, Oct. 3, 1966.

ナトリウムアルミネートのアルミノテルミー還元によって高純度のNa及び非常に細かく分散した $Al_2O_3$ を得るため、 $1100^\circ C$ 、 $0.8\text{mm}$ の圧力で還元して得た。

Mgの精製

(C.A. 68046 n P)

A.F.Vikharev, V.V.Rodyakin, O.G.Kiselev,  
N.D.Khelemendik, A.I.Baranouskii, I.P.Muntyanou;  
U.S.S.R. 186,685, Oct. 3, 1965.

溶融フラックスを用いて坩堝中にスポンジチタンを入れてMgを処理する方法。

マグネシウム電解浴調整のための多段電解槽

(C.A. 78607 k P)

All-Union Scientific-Research and Design Institute  
of the Aluminum, Magnesium, and Electrode Industries;  
U.S.S.R. 185,077 (C1, C 22d) July 30, 1966, Appl. Nov.  
2, 1964.

$NH_4$ を含む carnallite を分解し、浴中の $MgCl_2$ 量を増加させるために各電解槽には気密室を持たせた。気密室は半分浴につき、下側は穴があいている。

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

##### A

溶融チタンスラッグの塩素化に対する数学的解析 (C.A. 67993g)

V.A. Imanov , V.V. Kishnev , D.I. Lisovskii ; Izv. Vyssh  
Ucheb. Zaved. , Tsvet. Met. 9 (5) , 146-53 (1966)

溶融塩化物中でのTiスラッグの塩素化の過程を準均一系の仮定の下に数学的に表示  
した。

スポンジチタンの製造に於ける集中制御のための計算機の利用

(C.A. 68002v)

N.V. Lozichnyi , B.M. Volynskii , A.N. Tarantul , B.A.  
Smorgunov ; Tsvet. Metcl. 39 (10) , 59-63 (1966) .

Kroll法の自動制御のためのMARS-200R型の電子計算機について記述さ  
れている。

Cの存在下でのTiO<sub>2</sub>の塩素化の機構 (C.A. 69312h)

G.V. Seryakov , S.A. Vaks , V.V. Zheltova , E.P. Strashum ;  
Zh. Neorg. Khim. 12 (1) , 8-14 (1967) .

反応は一次反応に準し、その活性化エネルギーは21.7 kcal/molである。

NaF - HfF<sub>4</sub> , KF - HfF<sub>4</sub>系状態図 (C.A. 69375f)

I.N. Sheikv , V.T. Ma'ltsev , G.A. Bukhalova ; Ukr. Khim.  
Zh. 32 (12) , 1292-5 (1966) .

可溶性のTi化合物を含む弗化物-塩化物融体のオッシロポーラロ

(C.A. 71877 q)

Y.K.Delimarskii, P.V.Chernov; Ukr.Khim.Zh. 32 (12),  
1285-91 (1966).

浴中の $K_2TiF_6$ のポーラロから $Ti^{+4}$ から $Ti^{+3}$ 迄の種々還元状態のイオンが  
ふくまれ、Tiまでの還元はアルカリ金属に還元に帰せられる。又 $TiO_2$ はKF浴中  
ではイオン化しない。これに $K_2TiF_6$ が加わると、Tiのオキソフロライドの形のも  
のが作られる。

含チタンマグネタイト鉍の溶鉍炉溶解の際の界面張力とスラグ中の金属  
損失 (C.A. 78549 t)

I.N.Zakharov, S.V.Shavrin, B.V.Ipatov, V.V.Frolov;  
Izv. Akad.Nauk SSSR, Metal 1967 (1) 24-30.

含チタンマグネタイト鉍の溶解の際スラグ中の金属損失が大なのは、界面張力が小  
さくなることが主原因であろう。

ZrCl<sub>2</sub>, HfCl<sub>2</sub>の液-気相線と飽和蒸気圧 (C.A. 79867 g)

N.D.Denisova, E.K.Safronov, A.I.Pustil'nik, O.N.  
Bystrova; Zh.Fiz.Khim. 41 (1) 59-63 (1967)

ZrCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>気相線を露点法で求めた。又ZrCl<sub>2</sub>, HfCl<sub>2</sub>の蒸気圧は  
 $P = 9.0899 - (3466/T)$ ,  $p = 9.1604 - (3266/T)$  であらわされる。

TiCl<sub>3</sub>-NaCl, TiCl<sub>2</sub>-NaCl系にあらわれる2, 3の配位化合物の  
生成熱 (C.A. 80119 w)

B.N.Podzorov, I.V.Vasil'kova, R.A.Sandler; Zh.Neorg.  
Khim. 12 (1) 34-7 (1967).

$\Delta H_{0Na_3TiCl} = -11.6 \pm 2.3 \text{ KJ/mole}$ ,  $\Delta H_{0Na_4TiCl_4} = -28.4 \pm 1.3$   
kJ/moleであった。

ジルコニウム塩化物を含む浴の電気化学的精製法 (C.A. 81853 t)

O.A.Lebedev, P.V.Polyakov, A.M.Orlov.; Tsvet.Metal



39 (11), 72-5 (1966)

ZrCl<sub>4</sub> 40, Fe<sup>3+</sup> 0.3, Al<sup>3+</sup> 0.3, KCl + NaCl + MgCl<sub>2</sub> 53, ZrO<sub>2</sub> 5,  
SiO<sub>2</sub> 1.5%浴からZrに有害なFe, Alを電解で除去することができた。

チタン合金の表面処理 (総説) (C.A. 87923 n)

N.J.Finch, J.E.Bowers; U.S.Dep.Comm. AD.469954.

チタン表面の機械的性質を改善するためのあらゆる表面処理法の総説。

スポンジチタニウム生成中の構造変化 (C.A. 88027 k)

V.V.Vlasov, Kh.L.Strelets; Tsvet.Metal. 39 (12), 67-  
71 (1966)

Mg (1) およびMgCl<sub>2</sub> (1) と接触した場合のTi スポンジの構造変化。

900 ~ 1500°におけるTi中の水素の溶解度 (C.A.88089 g)

Sakae Takeuchi, Toshio Honma, Susumu Ikeda; Nippon  
Kinzoku Gakkaishi 30 (12), 1173-7 (1966)

$P_{H_2} = k c^2 \exp(Q/RT)$ ,  $Q = -2584 \times 10^3 \text{ cal/mol}$ ,  $k = 26.01$   
 $\times 10^3 \text{ mmHg/(at\%)}^2$ .

298 ~ 2500°KのZrとHfの熱力学的性質 (C.A. 89067 k)

A.S.Bolgar, E.A.Guseva, V.V.Fesenko; Porosh.Met.  
7 (1), 40-3 (1967).

ZrC<sub>0.98</sub>, HfC<sub>0.99</sub> について測定。

600-1000°に於ける石灰で安定化したジルコニアの電気伝導度に関  
するデータ (C.A. 98053 e)

I.M.Demonis, G.P.Kalliga, A.A.Maier, M.L.Ezerskii,  
N.I.Kozlova, E.I-Koleniskova; Vysokoogneuporn.  
Mater (1966), 110-15

600-1000°での種々の量のCaO (8-17.5 mole%) によって安定化した

高純度  $ZrO_2$  の電気伝導度に関するデータ。

NaF-KF-HfF<sub>4</sub> 系相状態図 (C.A. 98987 n)

G.A.Bukhalova, V.T.Mal'tsev, I.N.Sheiko; Ukr.Khim.  
Zh. 33 (1) 33-6 (1967)

この系の相状態図が与えられた。相領域としては、次のものがある； HfF<sub>4</sub> ,  
NaF, KF, NaHfF<sub>5</sub> を KHfF<sub>5</sub> との固溶体, Na<sub>2</sub>HfF<sub>6</sub> と K<sub>2</sub>HfF<sub>6</sub> の固  
溶体 Na<sub>3</sub>HfF<sub>7</sub> と K<sub>3</sub>HfF<sub>7</sub> の固溶体。

BeF<sub>2</sub> 結晶及びガラスの構造と各種化学的性質 (C.A. 107766 u)

G.T.Petrovskii; Izv.Akad.Nank.SSSR, Neorg.Mater. 3 (1)  
206-7 (1967) (Russ)

以前から出されている報告データをまとめ、BeF<sub>2</sub> は各種構造を有する複合体であ  
るという結論に至り、融点の様な特性値を求める複雑さの為にBeF<sub>2</sub> は均一であ  
るという仮定は確かめられない。

チタニウムアルミネート (C.A. 107856 y)

Leopoldo Cini (Univ.Bologna. Italy); Bol.Soc.Espan.  
Ceram. 5 (4) 505-14 (1966) (Span)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とTiO<sub>2</sub> とは、1390℃で固相反応し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub> をつくる。  
この反応は吸熱反応でかなりの体積変化がみられ、少量のアルカリ、アルカリ土類酸  
化物添加で安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub> · 2TiO<sub>2</sub> MgOをつくる。

ジルコニウムカーバイド-ハフニウムカーバイド, タンタルカーバイド-ジルコニウムカーバイド, タンタルカーバイド-ハフニウムカーバイド系の融点 (C.A. 118431g)

R.A.Andrievskii, N.S.Stelnikova, 他3名; Porosh.Met. 7, 85-8 (1967)

ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC 系の融点が測定され, それぞれの系での最高融点組成が求められた。

## B

TiCl<sub>4</sub> の還元装置 (C.A. 68034g P)

V.S.Ustinov, A.N.Petrun'ko, V.Yu.Kramnik, O.G.Kislev, L.P.Feofanov, E.A.Arutyunov; U.S.S.R. 180,784, March 26, 1966.

TiCl<sub>4</sub> の還元効率を上げるため, 最適圧力を一定に保つような装置を備えつけた。

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

### A.

塩化ナトリウムと五酸化ヴァナジウムとの反応のさいの  $V_2O_5 - NaVO_3$  系に於ける化合物の生成の順序 (C.A. 10125d)

B. V. Slobodin, A. A. Fotiev; *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater* 3 (1) 146-51 (1967)

$V_2O_5 - NaVO_3$  系での化合物の形成の順序が高温で  $NaCl$  と  $V_2O_5$  を反応させて決められた。450°から700°の間の温度変化は形成される相の割合に何らの影響をも与えなかった。

$Nb_2O_5$  の塩素化の熱力 (C.A. 69303f)

A. N. Ketov, I. M. Kolesov; *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.* 9 (5), 70-2 (1966)

$Nb_2O_5$  と  $CCl_4$ ,  $COCl_2$ ,  $Cl_2 + CO$  と反応では塩素化の速度は単調に増加する。各反応の活性エネルギーをも算出した。

$NaCl - V_2O_5$  系での可能性ある反応の熱力学的計算

(C.A. 69456h)

B. V. Slobodin; *Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR, Ural. Fil.* No 9, 51-5 (1966)

上記系での298~1273°Kの反応の自由エネルギーを計算した。 $NaVO_3$ の生成は1000°K以上でのみでき、 $VOCl_3$ の生成は温度の上昇と共にその可能性が減少する。又 $VOCl_3$ と $NaCl$ はこの温度範囲では反応しない。

塩化アルミニウム工場の廃ガスから四塩化シリコンの回収と精製

(C.A. 77802h)

D. Curcaneau, C. Todoreanu, A. Teodoru and V. Anastasiu;  
Stud. Cercet. Chim. 14, (9) 663-70 (1966)

Kaolinを塩化して $\text{AlCl}_3$  (2000t/年)をつくる行程の廃ガスから $\text{SiCl}_4$  (400t/年)を $\text{PhCl}$ 又は薬用パラフィン油に吸収させ、それを更に分別蒸溜することにより $\text{SiCl}_4$ の品位を上げている。

Trichlorosilaneを流動層でつくるための最適条件

(C.A. 77814p)

D. Laudoniu, I. Niederkorn, N. Popescu; Rev. Chim  
(Bucharest) 17 (12) 758-62 (1966)

SiとHClの反応を流動層を用いて行わせるが、その際HCl中にHを加え $\text{PH}_2/\text{PHCl}=0.28$ になるようにすると良好な結果が得られた。

ボロン—エネルギーの新地下資源

(C.A. 78201y)

L. R. Catalano; Argent., Rep., Estud. Geol. Meneria  
Econ. Ser. Argent No. 3, 9-53 (1964)

Bの物理的, 化学的性質, 鉍石, 存在量, 応用などについてのレビュー。

高圧下でのシリコン, ゲルマニウムの相平衡

(C.A. 79836w)

C. H. Bates; U. S. Dept. Coum. AD 625428 79pp (1966)

Ge (IV) - (III) - (I) の triple point は  $430^\circ\text{C}$  で 7.5 Kilobars,  $630^\circ\text{C}$  で 9.5 Kilobars であった。

$\text{NbCl}_5$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  系の反応

(C.A. 89005p)

W. t Hart, G. Meyer; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86 (1),  
85-92 (1967)

$\text{NbOCl}_3$  (S) -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (S) - gas,  $\text{NbOCl}_3$  (S) - liq - gas 系の gas の組成が測定されている。

ナトリウム珪酸ガラス中でのバナジウム錯塩の電極特性

(C.A. 979890w)

E. A. Ivanova, A. A. Belyustin, M. M. Schul'ts ; Zh. Prikl. Khim. 39 (12) 2690-7 (1966)

五酸化ヴァナジウムとナトリウムおよびカリウム炭酸塩との反応速度

(C.A. 98908n)

A. A. Fotiev, N. V. Kiseleva ; Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR, Ural Filial No. 9 83-90 (1966)

$V_2O_5-Na_2CO_3$  反応は  $400^\circ$  では遅いが  $400-550^\circ$  では急速に増大する。そして  $V_2O_5-K_2CO_3$  反応は  $300-380^\circ$  の間で著しく増す。

リチウム塩化物溶融中での水銀滴下電極上での In の還元

(C.A. 100984e)

D. S. Jain, J. N. Gaur ; Electrochim Acta. 12 (4) 413-16 (1967)

LiCl Sol. 中での Hg 滴下極上での In の還元が研究されている。還元は拡散律速であるが、可逆的ではない。

アルミニウムによる五酸化バナジウムの還元

(C.A. 107140k)

V. I. Musikhin Yu. L. Pliner B. I. Sergin G. F. Ignatenko B. M. Lepinskikh and E. A. Rubinshtein ; Izv. Akad. Nauk. SSR. Metal 1967 (1) 208-12 (Russ)

高温テルミット過程の運動論の研究であり、反応基礎式は  $\frac{2}{5} V_2O_5 + \frac{3}{4} Al = \frac{4}{5} V + \frac{2}{3} Al_2O_3$  。

溶融塩化物中のバナジウム合金の陽極溶解

(C.A. 110870d)

V. V. Voleinik and A. M. Kunaev ; Vestn. Akad. Nauk. Kaz. SSR 23 (2) 38-45 (1967) (Russ)

不純物の V 陽極溶解への影響を予想し、(Fe, Si, P, Al) と V との組成と、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の組合わせで  $\text{V}_2\text{O}_5$  のアルミニウム熱還元にて合金をつくり,  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  或は  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  の溶融塩混合物を電解質に用いている。

液体酸化物領域でのバナジウムの酸化 (C.A. 118350e)

W. R. Price 他1名; Nature 212 (5068), 1356 (1966)

酸素圧力一定で, 圧力 100~450 torr, 温度 690~1050°C でのバナジウムの酸化反応が速度論的に研究された。

V-C, V-Cr-C 系 (C.A. 119480j)

H. Rassaerts 他2名; Planseeber. Pulvermet. 14, 178-83 (1966)

V-C系は 2.8~4.2 at % C で 1350°C で調べられ,  $(\text{V}, \text{Cr})_2\text{C}$  ortho +  $\text{Cr}_2\text{VC}_2 \rightarrow (\text{V}, \text{Cr})\text{C}_{1-x} + (\text{Cr}, \text{V})_7\text{C}_3$  の反応が発光温度近傍で観察された。

融解アルカリ塩化物中での Nb-NbCl<sub>x</sub> 間の平衡

(C.A. 119487s)

Y. Saeki 他1名; Denki Kagaku 34, 691-4 (1966)

$\text{NaCl} - \text{KCl}$  (1:1),  $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$  (1:2:2) 中での Nb-NbCl<sub>x</sub> の平衡が 675°C で調査された。

In-InCl<sub>3</sub> の間の平衡定数 (C.A. 119535f)

L. P. Egorov 他1名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 170, 1350~9. (1966)

$2\text{In}_{(l)} + \text{InCl}_{3(g)} \rightleftharpoons 3\text{InCl}_{(g)}$  の平衡定数が 673~873°K で調べられた。

ZrCl<sub>2</sub> を含む塩化物融体のポーログラフ的研究

(C.A. 121534y)

V. T. Barchuk 他1名; Ukr. Khim. Zh. 33, 257-61 (1967)

$\text{KCl} - \text{LiCl}$  融体中の  $\text{ZrCl}_2$  のポーログラフ的挙動は 550°C まではそのグラムに変化はなかった。この温度以上では  $\text{Zr}^{2+}$  の酸化に対応する波が観察された。



## B.

純 SiC の製造

(C.A. 67443 cP)

Lonza-Werke Electrochemische Fabriken G. m. b. H.;  
Neth. Appl. 6,606,298. Nov. 11, 1966

ガス状 Si 或いは O, H を含まない Si 化合物をガス状の炭素化物と 1400~  
2350°C で反応させて作る。即ち気相反応による SiC の製造。

## 6. R<sub>E</sub>, Th, U

### A.

稀土類金属弗化物の標準蒸気圧

(C.A. 69188x)

A. V. Suvorov, E. V. Krizhizhanovskaya G. I. Novikov ;  
Zh. Neorg. Khim 11 (12), 2685~8 (1966)

1070~1220°C で,  $\log P_{LaF_3} = (9.56 \pm 0.02) - (17,850 \pm 100)/T$ ,  
 $\log P_{ClF_3} = (11.73 \pm 0.02) - (20,000 \pm 100)/T$ ,  
 $\log P_{PrF_3} = (10.00 \pm 0.02) - (18,000 \pm 100)/T$ ,  $\log P_{NdF_3} =$   
 $(9.51 \pm 0.02) - (17,700 \pm 100)/T$ 。

CeCl<sub>3</sub>-AgCl-KCl 及び CeCl<sub>3</sub>-KCl 系の活量

(C.A. 69351v)

S. W. Peng, H. C. Lin ; K' o. Hsueh T' ung Pao 17 (7),  
311-13 (1966)

AgCl - CeCl<sub>3</sub>, AgCl - KCl, AgCl - CeCl<sub>3</sub> - KCl 系に於ける AgCl  
の活量を Ag | AgCl - CeCl<sub>3</sub> - KCl | Cl セルで測定した。

溶融塩からU, Thの沈積 (C.A. 71538e)

H. J. Riedel ; Nukleonik 8 (8), 425-8 (1966)

U, Thの硝酸塩,  $UC_2$  を  $KNO_3-LiNO_3, K_2CO_3-Li_2CO_3, KCl-LiCl$  の溶融浴中で処理して溶解及び反応物を調べた。UとThの分離は硝酸塩浴に於いてのみ分離した。

日本産ウラン鉱の湿式処理 — I. 日本産ウラン鉱への重炭酸塩—  
シウ酸塩浸出剤の応用 (C.A. 78562s)

K. Funaki, I. Ishijima, H. Seki, K. Nishikawa ; Kogyo Kagaku Zasshi 69 (9) 1844-9 (1966)

最適浸出条件は  $100^\circ C$ , 4.5%  $NaHCO_3-3\% Na_2C_2O_4$   $P_H$  10.5, 5時間浸出であって, 収率は80~90%に達した。

セリウム金属中の不純物の固体電解 (C.A. 78819f)

J. D. Marchant, E. S. Shedd, T. A. Heurie ; U. S. Bur. Mines, Rep. Invest. No. 6894 20pp (1967)

Ce金属中のFeは固体電解 ( $600^\circ C$ , 450A D.C.) により450ppm から28ppmに減少した。

液体プルトニウム燃料 (C.A. 81540p)

L. D. Kirkbride ; AEC Accession No. 43814, Rept. No. LA-DC-7581 30pp (1966)

Pu (8g/cc) - Co - Ce液体燃料用容器としては  $1100^\circ C$ までTa又はTa-W (<10%) が有望であった。

ThO<sub>2</sub> - UO<sub>2</sub> 燃料製造の開発 (C.A. 81545u)

J. Skinner ; AEC Accession No. 37211, Rept. No. CONF-651019-4, 21pp (1965)

ThO<sub>2</sub> - UO<sub>2</sub> (1.3~1.5 w/o) の冷間プレス, 焼結法により理論密度の94%のdenseなものを得ることに成功した。

ウランスクラップ金属の電解回収法

(C.A. 81555x)

W. S. Fleming, R. D. Piper, J. A. Kennelley Jr.; AEC  
Accession No. 41036, Rept. No. MCW-1494, 15pp (1966)

1150°C, BaF<sub>2</sub>-LiF-UF<sub>4</sub> 浴を用い黒鉛陽極で電解し陰極上に熔融Uを  
得る方法で規模は実験室的である。

キロキューリー量の高純度プロメシウムのイオン交換による分離

(C.A. 81623t)

E. J. Wheelwright, F. P. Roberts, U. L. Upson, L. J.  
Kirby, T. R. Myers; AEC Accession No. 43411, Rept.  
No. BNWL-SA-677 28pp (1966)

核分裂生成物からイオン交換, diethylenetriamine pentaacetic  
acid 溶離がマクロ量のプロメシウム分離にすぐれている。

熔融 LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> 浴中でのボルタメトリーによる U (III) の  
製造と U (III) - U (IV) 系の分光学的観察

(C.A. 81858y)

J. P. Young, G. Momantov, F. L. Whiting; J. Phy. Chem.  
71 (3) 782-3 (1967)

ボルタメトリーと分光光電法を併用し 540°C LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> 中に UF<sub>4</sub>  
2% 含む浴から U (III) をつくり, それを分光学的に観察した。

アマルガム陰極法によるランタン属及アクチナイド属 (Am, Cm) の分離

(C.A. 81939a)

R. Thiele; AEC Accession No. 43453, Rept. No. AED-Diss.  
66-7 102pp (1966)

電解分離法の最適条件を述べ, そこを用いると分離係数を 10<sup>8</sup> にすることもできる。

PbCl<sub>2</sub>-UCl<sub>4</sub> 系状態図

(C.A. 89004n)

V. N. Desyatnik, S. P. Raspopin, I. F. Nichkov Yu. T. Meli-  
nikov; Izv. Vyssk. Ucheb. Zaved., Tsuet. Met. 9 (5),

102-4 (1966)

2共晶と1化合物 ( $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{UCl}_4$ , m. p. 482°)

熔融 NaCl-KCl 中での  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  の分解と  $\text{UO}_2$  との相互作用

(C.A. 91170g)

M. V. Smirnov, V. E. Komarov, A. P. Koryushin; At. Energ.

22 (1), 30-3 (1967)

電位測定, 分極過度測定の結果から論じている。

700-1000°での純Uの  $\text{CO}_2$  による酸化 (C.A. 97922a)

J. J. Stobbs, A. J. Woodward; Corros. Sci. 6 (11-12)

499-507 (1966)

700-1000°CでUを  $\text{CO}_2$  酸化を行ったときのUの形態学的研究。

UN-UP擬2元系の相の研究

(C.A. 98048g)

Y. Baskin; J. Am. Ceram. Soc. 50 (2) 74-6 (1967)

種々の組成のUN-UP擬2元系の試料をHe, 加圧N, He-N混合ガス中で溶解した。

熔融塩中でのウランの塩化

(C.A. 98911h)

D. R. Olander; A. I. Ch. E. J. 13 (1) 191-2 (1967)

最近の報告ではLiCl-KCl結晶での  $\text{UCl}_4$  の塩化の速度は界面での反応平衡を妨害する液体フィルム落下のさいのU(IV)の拡散に基づくモデルによって解析されているが, このデータの更に確実な考察はデータの得られた流速の範囲での  $C_{40}/C_0$  対  $1/Q^{2/3}$  のプロットのスロープに焦点を合せて得られる。

LiF-ThF<sub>4</sub>系の分子容

(C.A. 98970b)

Douglas G. Hill, S. Cantor, W. T. Ward; J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1) 241-3 (1967)

この系の融体は1000°ではidealityから著しく寄偏していることが知られているが, この1000°での分子容は理想溶液として挙動することが見出された。

ウランカーバイドの熱力学特性

(C.A. 99129w)

J. M. Leitnaker, T. G. Godfrey; J. Nucl. Mater 21 (2)  
175-89 (1967)

U-C系に関する熱力学および相のデータが解析された。

水素—ウラン反応の初期の顕微鏡的研究

(C.A. 100670z)

L. W. Owen, R. A. Scudamore; Corros. Sci. 6 (11-12)  
461-8 (1966)

700mmH<sub>2</sub> 圧力で, 170°のときのU+H<sub>2</sub> なる反応の顕微鏡による研究が, 特に反応部分の形, 場所, 酸化膜の効果に注目して行われている。

3塩化ウランによるウラン—プルトニウム合金中のプルトニウムの抽出

(C.A. 100681d)

N. R. Chellew, R. K. Steunenberg; Nucl. Appl 3 (3)  
142-6 (1967)

UCl<sub>3</sub>+Pu=PuCl<sub>3</sub>+Uの反応の平衡定数の決定。

熔融塩電解による酸化ウランから金属ウランの製造

(C.A. 100731v)

R. D. Piper; Electrochem. Technol 5 (3-4) 147-51 (1967)  
1170°でU酸化物から直接熔融金属ウランを電解製造する方法が2つ開発された。その1つはBaF<sub>2</sub>-LiF-UF<sub>4</sub> 電解質を用い, C, dの広い範囲で電流効率は $\leq 44\%$ であり, 他の1つは壁面にCaF<sub>2</sub>の固体Crust.を作るほど温度勾配をつけたセルでCaF<sub>2</sub>-LiF-UF<sub>4</sub> 電解質を使用し, 電流効率は80%にまで達した。

電子線ビーム加熱によるLa, Gd, Y, ヘキサ硼化物の調製

(C.A. 106632k)

M. V. Devenovskii, V. Ya. Shlyuka and L. V. Chernyak  
(V. I. Lenin Politekh. Inst., Kiev); Porosh Met. 7 (2),

8-12 (1967) (Russ)

真空下でBで希土類金属酸化物を還元するのがヘキサ硼化物製造に最良の方法であった。反応は  $2M_2O_3 + 3OB = 4MB_6 + 3B_2O_2$  にある。

共晶点 LiCl-KCl 溶融物中の U の電気化学的知識 I. U(IV)/U(II) の酸化還元電位 (C.A. 110954j)

F. Caligara, L. Martinot and G. Duyckaerto (Univ. Liege Belg.) ; Bull. Soc. Chim. Belges, 76 (1-2) 5-14 (1967) (Eng)

空気中での LiCl-KCl 溶融物中での  $U^{4+}/U^{3+}$  の酸化還元電位を温度を変えて実測した。

U-C 状態図 ; 種々のカーボンレベルウランの融点 (C.A. 119079k)

C. J. Oblinger ; NASA Accession No. 66-11378, Rept. No. NL CO-965

高純度 U および炭素含量が 187, 615, 857 ppm の U 試料の融点 ( $\sim 1137^\circ\text{C}$ ) が測定された。

起電質測定によるプルトニウム窒化物の熱力学的性質

(C.A. 119530a)

G. M. Campbell 他 1 名 ; J. phys. Chem 70, 2703~5 (1966)

$\text{Pu(s)}/\text{Pu}^{3+}$  (mole fraction  $x_1 = 9000594 \sim 0.0214$ ), LiCl-KCl || LiCl-KCl,  $\text{Ag}^+$  ( $x_2 = 0.00568$ ) | Ag および  $\text{N}_2$  (g.p),  $\text{PuN(s)} | \text{Pu}^{3+}$  ( $x_1 = 0.0177 \sim 0.0193$ ) LiCl-KCl || LiCl-KCl,  $\text{Ag}^+$  ( $x_2 = 0.000568$ ) | Ag の e.m.f がそれぞれ  $685 \sim 729^\circ\text{K}$  および  $695 \sim 716^\circ\text{K}$  で測定された。

## B.

熔リン炉スラグから稀土類元素の回収 (C.A. 77835wP)

H. Richter, H. Wichmann, J. Jaehnert; Ger. (East)

51,027 (Cl. Colf) Oct. 20, 1966, Appl. Nov. 8, 1965, 2pp

apatiteを電熱還元し, P, Caのシリケートスラグをつくる際, 稀土類元素が0.7%含まれるので, これを硝酸溶解し,  $\text{SiO}_2$ を尹別後trialkyl Phosphateで抽出回収する。収率は約60%。

焼結酸化ウラン製造行程の改良 (C.A. 81783vP)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Belg. 669,

681, Dec. 31, 1965. Brit. Appl. Sep. 16, 1964 9pp. Addn

to Belg. 603, 209

$\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ の混合を粉末状で行わず, 硝酸ウラン, 硝酸プルトニウム液から直接に行なった。焼結は $1100 \sim 1150^\circ\text{C}$   $\text{CO}_2$ 気流中で行なう。

## 7. ハロゲン

### A.

溶融 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ 電解質からのNa及び $\text{Cl}_2$ の電解製造中の泡の発生

(C.A. 110982s)

E. I. Adaev, V. A. Novoselov, and V. Z. Grebenik; Zh.

Prikl Khim. 40 (2) 454-6 (1967) (Russ)

溶融 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ の電解分解による $\text{Cl}_2$ , Naの製造中陽極付近に泡が発生する。これはメルト中にFeが存在する為であるとしている。



## 8. 耐火物，硝子，Slag

### A.

溶融シリカの強度 (C.A. 68571e)

B. A. Proctor, Ian Whitney, J. W. Johnson; Proc. Roy. Soc., Ser. A 297 (1451), 543~57 (1967)

シリカ繊維を作る際の圧力，温度，熱処理変化の強度への影響について調べた結果， $280 \sim 1500 \text{ kg/mm}^2$  の広い範囲に渡り実験条件に強く依存することが云える。

真空中での高温に於けるセラミックスの蒸発 (C.A. 68605u)

C. B. Alcock; Bull. Soc. Fr. Ceram. No. 72, 25~36 (1966)

5つの耐化物についての蒸発係数をLangmuirの方法とWesselの方法によって決めた。 $\text{ZrO}_2$ ， $\text{ThO}_2$ ， $\text{Y}_2\text{O}_3$  についてはその係数は殆んど1に近い値を示したが， $\text{MgO}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$  では0.1~1の間の値を示した。

MO-FeO-SiO<sub>2</sub>系スラグの中の酸化鉄の活量 (C.A. 87682h)

Yasushi Kojima, Kokichi Sano; Tetsu To Hagane 51, 830-2 (1965)

CaO， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{MnO}$ ， $\text{CrO}$ のSiO<sub>2</sub>の飽和溶解度に対する影響と1600°Cの溶鉄の中のO<sub>2</sub>の溶解度に対する影響を研究した。

溶融ガラスとガラスカーボンとの反応性 (C.A. 88277s)

F. Pernot, C. Kojima; Verres Refract. 20 (5), 343-53 (1966)

N<sub>2</sub> 気流中か空気中か反応性かでちがう。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% の MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系の MgO が粘度と電導度に  
与える影響 (C.A. 89060c)

T. A. Chubinidze, M. A. Kekelidze ; Soobshch. Akad.  
Nauk Gruz. SSR 44 (1), 187-94 (1966)

CaO を MgO でおきかえると粘度は低下し, 電導度はわずかに上昇する。

黒鉛と炭素, 高温材料 (C.A. 96949c)

Jean Parisot ; Colloq. Int. Centre Nat. Sci. No 153 3-17

黒鉛と炭素の製造と耐火性に関する記述と討議。

弗化ベリリウムガラスの粘性流動の温度変化 (C.A. 97997d)

G. T. Petrovskii ; Zh. Neorg Khim. 12 (2) 485-9 (1967)

純 BeF<sub>2</sub> から BeF<sub>2</sub> と CsBe<sub>2</sub>F<sub>5</sub> の間の共晶までの領域でのガラスの粘性の測定。

溶融ガラスの電気伝導の理論 (C.A. 98003p)

K. A. Kostanyan ; Arm. Khim. Zh. 19 (8) 557-66 (1966)

温度の関数としての電気伝導度に関する Bockris による式は一定の珪酸塩融体  
だけでなく, Unipolar Conductance を持つ非珪酸塩を含む種々の組成の  
ガラスにも適用できる。

CO と CO<sub>2</sub> 混合物と接する酸化鉄とシリカの混合融体の平衡

(C.A. 98979m)

N. V. Hague ; Kon. Ned. Akad. Wetensch, Proc. Ser. B 70 (1)  
84-92 (1967)

Michal と Schumann のこの平衡に関するデータを成分を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
および SiO<sub>2</sub> として記述し再整理している。

溶融 Ag-Si 合金と CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> スラグ間の Si の移行の  
電気化学特性 (C.A. 100985f)

R. H. Tupkary ; Indian J. Technol 5 (1) 14-16 (1967)

Siのカソード還元の電流効率の測定がAg-Si | CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> | Ag  
の型の電池について行なわれた。

## 天然及び合成コージライト

### Ⅱ 同質多形関係 (C.A. 106915e)

Werner Schreyer (Ruhr-Univ., Bochum, Ger); Neues  
Jahrb Mineral., Abh. 105 (3) 211-44 (1966) (Ger)

X線回折 (5 1 1) と (4 2 1) 面の線の平均値と (1 3 1) 面の線との位置の差  
をゆがみ指数 $\Delta$ として測定し、コージライト格子中のAlとSi原子の規則性を調べて  
いる。

## 溶融高炉スラグ中のアルミニウムイオンの構造的作

(C.A. 107142n)

A. Staranka; Arch. Hutn. 11 (4) 339-52 (1966) (Eng)

3, 4, 5成分スラグ (BaO, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) の溶融物をMO-  
SiO<sub>2</sub> 2成分系スラグと比較し、その粘性から構造を決定している。

## 空中浮揚溶融法によるスラグ—金属相平衡の研究

### — Fe-Mn-O系への応用 — (C.A. 107143p)

D. B. Caryll and R. G. Ward. (Sun Oil Co., London, Can);

J. Iron Steel Inst 205 (1) 28-31 (1967) (Eng)

空中浮揚溶融、ハンマークエンテング、EMXにて 1665-1890°で相平衡が調  
査されている。

## CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MxAy系スラグの化学的、物理的性質

### I スラグの電気伝導度 (C.A. 107144q)

P. P. Evseev and A. F. Filippov. (Steel Alloy Inst.,

Moscow); Izv. Vyssh. Ucheb. zaved. Chern. Met. 10 (1)

55-60 (1967) (Russ)

電圧計-電量計を用いて1400-1750°で組成の函数としてCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグの固有伝導度を求めている。

溶融塩中での処理によるガラスの強度増加 (C.A. 107787b)

N. H. Ray, M. H. Stacey, and S. J. Webster (Imp. Chem. Inds. Ltd. Northwich, Engl); Phys. Chem. Glasses 8 (1) 30-4 (1967) (Eng)

(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 40%, KNO<sub>3</sub> 60%) 溶融塩450°C中で2時間でガラスの強度は最高約224000 psiに達した。

Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の多像問題 (C.A. 107794b)

J. Skalny, and J. Grzymek (Slovak. Coll. Technol. Bratislava Czech); Proc. Conf. Silicate. Ind., 8th Conf. 1965. 189-92 (Pub. 1966) (Eng)

Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> < 1420°C加熱時に変形はみられず, 冷却時にも膨張破壊はみられなかった。> 1420°C,  $\gamma$ -,  $\beta$ - Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> がみとめられ, 各種添加物にて共融点を検討している。

溶融アルミナとガラス質シリカとの反応 (C.A. 107850s)

A. E. Standage and Mary.  $\delta$  Gani (Rolls-Royce. Ltd. Derby, Engl); J. Amer. Ceram. Soc. 50 (2) 101-5 (1967) (Eng)

溶融シリカ棒を溶融アルミナ中に浸し, 測定温度範囲に亘りシリカ中に進行する反応速度を測定した。反応式  $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$ 。

溶融MgOの毛管多孔試片中へのFeO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> メルトの侵入速度

(C.A. 107858a)

M. A. Sherstobitov, S. I. Popel, and B. V. Tsarevskii; Tr. Ural'sk Politekhn. Inst. No. 145 67-78 (1965) (Russ)

1220-420°に亘って侵入速度測定(電気抵抗の変化から求める) 侵入距離  $l^2 = KT$  の拋物線グラフとなる。Kはメルトの表面張力と粘性に関係している。

ポルトランド高炉スラグセメントコンクリートの研究

(C.A. 107948e)

Takakazu Maruyasu, Kazusuke Kobayashi and Yoshifumi Sakamoto. (Univ. Tokyo) ; Dep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo. 15 (4) 214-81 (1966) (Japan)

組成, 機械特性について未凝結, 凝結, ブローイング段階, 熱的, 気候的安定性に与える影響を論じている。

高マンガンスラグの表面張力

(C.A. 117924h)

Khr. Erinin 他1名; Khim. Ind. 38, 433-5 (1966)

MnO 40~65, SiO<sub>2</sub> 15~20, FeO 0~15, CaO+MgO 15%の表面張力は506~629 dynes/cmで, これは主にSiO<sub>2</sub> 含量と比例関係にある。

衝風炉スラグの使用

(C.A. 117973y)

T. Yanagase 他3名; Kyushu Kozan Gakkai-shi 35, 186-90 (1967)

チタンマグネシウム鉍の衝風炉溶解におけるスラグの粘性

(C.A. 117982a)

S. V. Sharvin 他2名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal 1967, 14~21

スラグの粘性におよぼすTiO<sub>2</sub> の影響について研究している。

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のガラス組成

(C.A. 118421d)

S. Kumar; Trans. Indian Ceram. Soc. 25, 85-92 (1966)

MgO 20.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.3, SiO<sub>2</sub> 61.4%の共融体を得て, このガラスの諸種の物理化学的性質をソーダー石灰-シリカガラスおよびバイレックスガラスと比較している。

NaBO<sub>2</sub>-NaPO<sub>3</sub>系ガラスの化学構造 (C.A. 119306g)

T. Nakamura 他1名; Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 110-15

(1967)

Pb-PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系でのスラグ-金属間平衡 (C.A. 119479r)

A. D. Zunkel 他1名; Trans. Met. Soc. AIME 239, 473-7

(1967)

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を45%以下に含んだ, PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグと接するPb-Sb合金中のSb含量が650, 700, 750°で測定された。

## B.

低温熔融ガラス (C.A. 118459xP)

Mitsuru Oikawa and Tadao Okabe; U. S. 3312556, April

4, 1967. Japan Appl. May 18, 1962; 2 pp.

低温で融解し, 電子管に有用な新たなガラスについて述べている。

低膨脹アルミナケイ酸塩ガラス (C.A. 118460rP)

Roy V. Harrington; U. S. 3,310,413 (Cl. 106-54)

March 21, 1967, Appl. Jan. 17, 1963; 2 pp.

酸化物組成がSiO<sub>2</sub> 53.5~59.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.0~16.5, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.0~9.0, CaO 8.5~15.0, MgO 0.0~5.0, BaO 5.5~11.5 wt%のガラスでMgO/BaOが0.75以下, CaO/MgOが0.6~2.0の間, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のtotalが74~82%の時, 線膨脹係数は $4.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 5.0 \times 10^{-7}$ であった。

## 9. そ の 他

### A.

液体金属による物質の腐食 (C.A. 68443q)

L. Champeix ; *Energ. Nucl.* 8 (7), 471-82 (1966)

Na, K, Li等の熱交換物質として使用される液体金属の構造材への腐食性について調べている。

AlCl と MgO との反応及び MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成熱 (C.A. 69464j)

D. Bhogeswara Rao, V. V. Dadape ; *J. phys. Chem.* 71 (3), 537-40 (1967)

1298~1465°Kで平衡反応として  $4\text{MgO}(\text{c}) + 3\text{AlCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{c}) + \text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{Mg}(\text{g})$  が得られる。この平衡反応から 3rd law, 2nd law にあてはめて MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成熱を算出した。

大規模実験室的な塩化クロムの製造法 (C.A. 77806n)

F. N. Tavadze, Yu. M. Kartvelishvili, T. D. Abuladze, D. G. Bardzimashvili ; *Soobshch, Akad. Nauk Gruz. SSR.* 45 (1), 149-54 (1967)

反応の自由エネルギーの計算から C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は直接塩素で塩化しないが、還元剤たとえば C の存在下では塩化することがわかった。C の添加量は理論還元量の 150% でよい結果が得られた。

フッ化物の還元又は熱分解による耐熱金属の蒸着 (C.A. 78852m)

H. M. Shroff and C. Borromeo ; *Mem. Sci. Rev. Met.* 63 (10), 863-70 (1966)

W は WF<sub>6</sub> を 500-1000°C で H 還元, Re は ReCl<sub>3</sub> を 1200~1300°C で熱分解することにより Mo, W, Ta, Cu などの上に蒸着できる。



融点近傍における銅，ニッケル融体の構造 (C.A. 78918n)

E. Z. Spektor, S. F. Khokhlov; Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. 1967 (1) 70-5

Ni, Cuのm. pにおけるイオン半径は $2.45$ ,  $2.54 \text{ \AA}$ , 配位数は $9.5$ ,  $10.0$ であった。

熔融チオシアン酸カリウム：マンガン化合物との反応

(C.A. 81960a)

D. H. Kerridge, M. Mosley; J. Chem. Soc. A 1967 (3)

352-5

KSCNと酸化状態Ⅶ, Ⅵ, Ⅴ, Ⅳ, Ⅲ, Ⅱをもつ9種のマンガン化合物との反応を研究した。同時に反応速度, 反応生成物についても研究した。

燐の製造 (C.A. 96948b)

W. M. Billingham; Proc. N. Z. Meet. Commonwealth

Mining Met. Congr. 8th, Wellington, N. Z. (1965) 196-1-12

SiO<sub>2</sub>の存在する燐鉱石の $\sim 1500^\circ$ の電気炉内での炭素還元によるPの製造。

アルミニウム, タンタルおよび鉄(Ⅲ)塩化物と鉄(Ⅱ)塩化物との反応

(C.A. 98983h)

B. G. Korshunov, G. A. Lovetskaya, A. A. Palant; Zh.

Neorg. Khim. 12 (1) 203-9 (1967)

FeCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>-NbCl<sub>5</sub>, FeCl<sub>2</sub>-TaCl<sub>5</sub> および FeCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>系で相互作用が熱分析によって調べられた。

塩化リチウム—塩化カリウム共晶融体中でのメタ燐酸の電気化学

(C.A. 101067v)

Kenneth Ross Lucas; Univ. Microfilm. Order No 66-372,

88pp Diss Abstr. B27 (7) 2266 (1967)

硼化クロムの製造

(C.A. 101142r)

T. I. Serebryakova, G. V. Samsonov ; Zh. Prikl. Khim.

40 (1) 3-6 (1967)

揮発性物質を除去するために $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を仮焼し、Bを $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_2$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_4\text{B}$ ,  $\text{CrB}_2$ に見合うだけ添加する。これを誘導炉又は黒鉛炉中で種々の温度と時間でAr中で加熱する。

オスミウム塩化物と酸塩化物

(C.A. 101149)

H. Schaefer, K. H. Huneke ; J. Less. Common Metals 12 (4)

331-2 (1967)

Os-ClとOs-O-Cl系が合成から製品の輸送までで温度変化のあるとき研究された。

超高真空用電気摺動体

(C.A. 106207a)

Francis J. Clauss (Lockeed Missiles & Space Co.,

Palo Alto, Calif.) ; Rev. Sci. Instr. 36 (8), 1251

(1965) (Eng)

Ag (82.5-85%), Cu (2.5%),  $\text{MoS}_2$  (12.5-15%) からつくられた新しい電気摺動体を超高真空装置に用いられている。

誘導加熱による金属酸化物の高温還元用研究炉

(C.A. 106217d)

Khr. Erinin and A. Avramov ; Khim. Ind (Sofia) 38 (8)

349-51 (1966) (Bulg)

800-2000°C広温度範囲, 急速加熱 (3分間で1600°C到達) のできる自動制御炉であり金属酸化物の高温還元を行なっている。

棒状物質用連続炉

(C.A. 106218e)

U. H. Banga and W. Mesman (Philips Res Labs., Eindhoven,

Neth) ; Philips Tech. Rev. 27 (12), 337-42 (1966) (Eng)

炉内均一加熱が得られる様に計算にて炉の長さ方向に亘って入力分布を求め, 実験後測定値と計算値とかなりの一致がみられた。

鱗雲母の合成と安定性

(C.A. 106627n)

James Loomis Munoz (Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md); Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich), Order No. 66-12,503, 245pp; Diss. Abstr. B27 (6), 1988 (1966) (Eng)

四弗化硼素ナトリウムの製造

(C.A. 106634n)

E. P. Petrova, G. F. Skvortsova, and D. S. Stasinevich; Zh. Prikl. Khim. 40 (2) 435-7 (1967) (Russ)

$\text{NH}_4\text{BF}_4$  を  $\text{NaOH}$  或は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と共に還元して  $\text{NaBF}_4$  を得ている。精製 (98-9% 純度) は、逡過により半分量徐却後蒸発凝縮し  $100^\circ\text{C}$  で結晶を乾燥する。

シリカとマンガンの反応

(C.A. 107119k)

H. G. Iverson and E. L. Singleton (Bur. of Mines, Reno, Nev); U. S. Bur. Mines. Rep. Invest. 6905, 16pp (1967) (Eng)

-200メッシュ石英とMn粉を各種モル配合させて  $1100^\circ\text{F}$  15, 12分反応させX線同定を行なっている。

酸素熔溶解中での複合組成物からのZnの蒸発の可能性

(C.A. 107139s)

L. M. Bochkarev and V. N. Polezhaeva; Tsvet. Metal. 40 (1) 52-5 (1967) (Russ)

Cu11, Zn14, Fe26, S38%, 石英砂10, CeO3wt%組成を酸素熔溶解させた結果バーナーの温度が高まるとZn蒸発量は大きく増大している。

異なった原料からのコージライトの合成

(C.A. 107878g)

C. A. Jelacic, and M. A. Kacjan (Inst. Chem. Technol. Silicates, Zagreb, Yugoslavia); Proc. Conf. Silicate, Ind. 8th. Conf. 1965 759-63 (Pub. 1966) (Eng)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  カオリン, マグネサイト, スピネル等の各種組合わせて理論コージライト組成式  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  になる様配合し  $1350^\circ$ ,  $1400^\circ\text{C}$  30分, 180分焼成を行った。

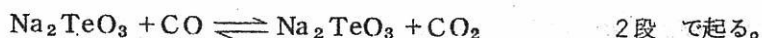
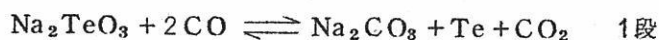
COによるNa<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>の還元反応

II Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> + CO  $\rightleftharpoons$  Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>系の500-700°Cでの平衡

(C.A. 108699m)

N. N. Poprukailo. E. A. Buketov. M. I. Bakeev. and  
V. P. Malyshev. ; Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR. Ser. Khim.  
16 (4) 26-30 (1966) (Russ)

500°C以上ではCOによるNa<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>の還元は

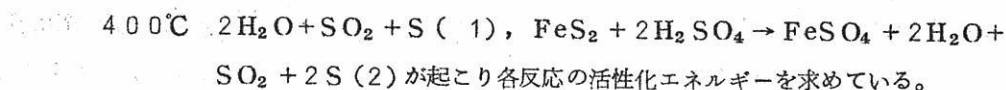


硫酸と硫化鉄の反応

(C.A. 108723q)

A. P. Snurnikov. and V. F. Larin. ; Zh. Prikl. Khim.  
39 (12), 2634-8 (1966) (Russ)

20-660°CでのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と硫化鉄の反応で



カドミウムの陽極溶解

(C.A. 110869k)

J. W. Johnson. E. Deng. S. C. Lai. and W. J. James  
(Univ. of Missouri Rolla) ; J. Electrochem. Soc.  
114 (5) 424-8 (1967) (Eng)

Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Ac<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンを含む水溶液中でCdの陽極溶解を研究。この陽極溶解の機構は局部侵食と陽極の分解(砕け)と考えられる。

熔融AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl共晶点に於けるIr陽極の不動態化

(C.A. 110926b)

A. M. Skundin. V. Sh. Palanker. and V. S. Bagotskii  
(Vses. Nauch-Issled. Inst. Istochnikov. Toka Moscow) ;  
Elektrokhimiya 3 (2) 240-3 (1967) (Russ)

AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 110°Cでの溶融物中のIr陽極上へClが付着、イオン化する電気化学過程により陽極電流密度が高くなる(>0.2 A/cm<sup>2</sup>)。

Ni イオンを含む熔融塩化物の電気分解中のNiの挙動

(C.A. 110984u)

I. V. Tomskikh. (M. I. Kalinin. Polytekh. Inst. Leningrad);  
Elektrokhimiya. 3 (2), 215-19 (1967) (Russ)

NiCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl メルトを用いてメルト中でのポテンシャルの差でNiが電析する現象を Ni<sup>2+</sup>→Ni<sup>+</sup> 2Ni<sup>+</sup>→Ni+Ni<sup>2+</sup>, そして熔融塩中のアルカリ金属陽イオンの還元の3段階であることを述べている。

高温でのパイロカーボンの構造および機械的性質に及ぼすBの影響

(C.A. 117455f)

F. Tombrel; Colloq. Int. Centre Nat. Rech. Sci. No. 153,  
79-84 (1966)

See CA 65, 18206a.

塩素ガス—融解PbCl<sub>2</sub>-KCl間の放射性同位体の交換

(C.A. 119340p)

Michael Kowalski 他1名; Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3,  
121-4 (1967)

少量のK<sup>36</sup>Clを含んだ5.15 mole % PbCl<sub>2</sub>-KCl融体を用いて塩素ガスとの間の交換反応が調べられた。

融解炭酸塩系燃料電池 II, III, IV

(C.A. 121458f)

B. H. Barbee 他4名; NASA Accession No. 65-25193 Rept.  
No. AD463-008 46pp (1965)

融解炭酸塩中でのゲルマニウムの電解

(C.A. 121487k)

A. Rius 他2名; An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B  
63, 19-26 (1967)

950, 1000, 1100°C, チッ素雰囲気中グラファイトルツボを陰極にグラファイト棒を陽極にGeO<sub>2</sub>·Na<sub>2</sub>Oの電解を行った。

## B.

### 無機塩化物の製造 (C.A. 67445eP)

CIBA Ltd; Neth. Appl. 6,606,989, Nov. 23, 1966

V, Mo, W, Ti, B, Ta, Nbの塩化物をそれぞれの炭化物, スクラップ等をNaCl-FeCl<sub>3</sub>の熔融塩浴中400~600°Cで塩素化して作る。必要な塩化物はガス状で得られ冷却して液体とする。

### 金属の電解精製 (C.A. 78605hP)

Norddeutsche Affinerie; Fr. 1,450,470 (Cl. C22d),  
Aug. 26, 1966 Ger. Appl. March 16, 1964, 3pp

紙の上にCuを蒸着(1μ)したものをCathodeに用い190A/m<sup>2</sup>で1415gのCuを125×130mm陰極上に析出させた。

### 四酸化オスニウム (C.A. 106673zP)

Voikov State Chemical Plant (by E. P. Krysin, Yu. Manzhak, and E. S. Bogacheva); U.S.S.R 185,865 (Cl. C01g), Sept. 12, 1966, Appl. Oct. 7, 1965

高温下でOとOs(金属)の反応でOsO<sub>4</sub>をつくっている。

### ペロブスカイト (C.A. 106679fP)

Gerhard Bayer (to Owens-Illinois, Inc); U.S. 3,309,168 (Cl. 23-50), March 14, 1967. Appl. May. 6, 1963; 2pp

900-1000°C 20時間保持, 700°C 4-8時間保持でA<sub>2</sub>XTeO<sub>6</sub>のA:(Ca Sr Ba Pb) X:(Ca Cd Zn Co Cu Ni Mg)をA及びXの酸化物, 窒化物, 炭酸塩, TeO<sub>2</sub>から化学量論的配合で合成している。

硫黄化合物の製造

(C.A. 106692eP)

Centre National de la Recherche Scientifique ; Neth.  
Appl. 6,608,222 (Cl. C01g) Dec. 15, 1966 : Fr. Appl.  
June 14, 27, 1965. and June 10. 1966. 29pp

(a) 1価及び2価金属のチオクロマイト, チオバナダイト, チオチタナイト

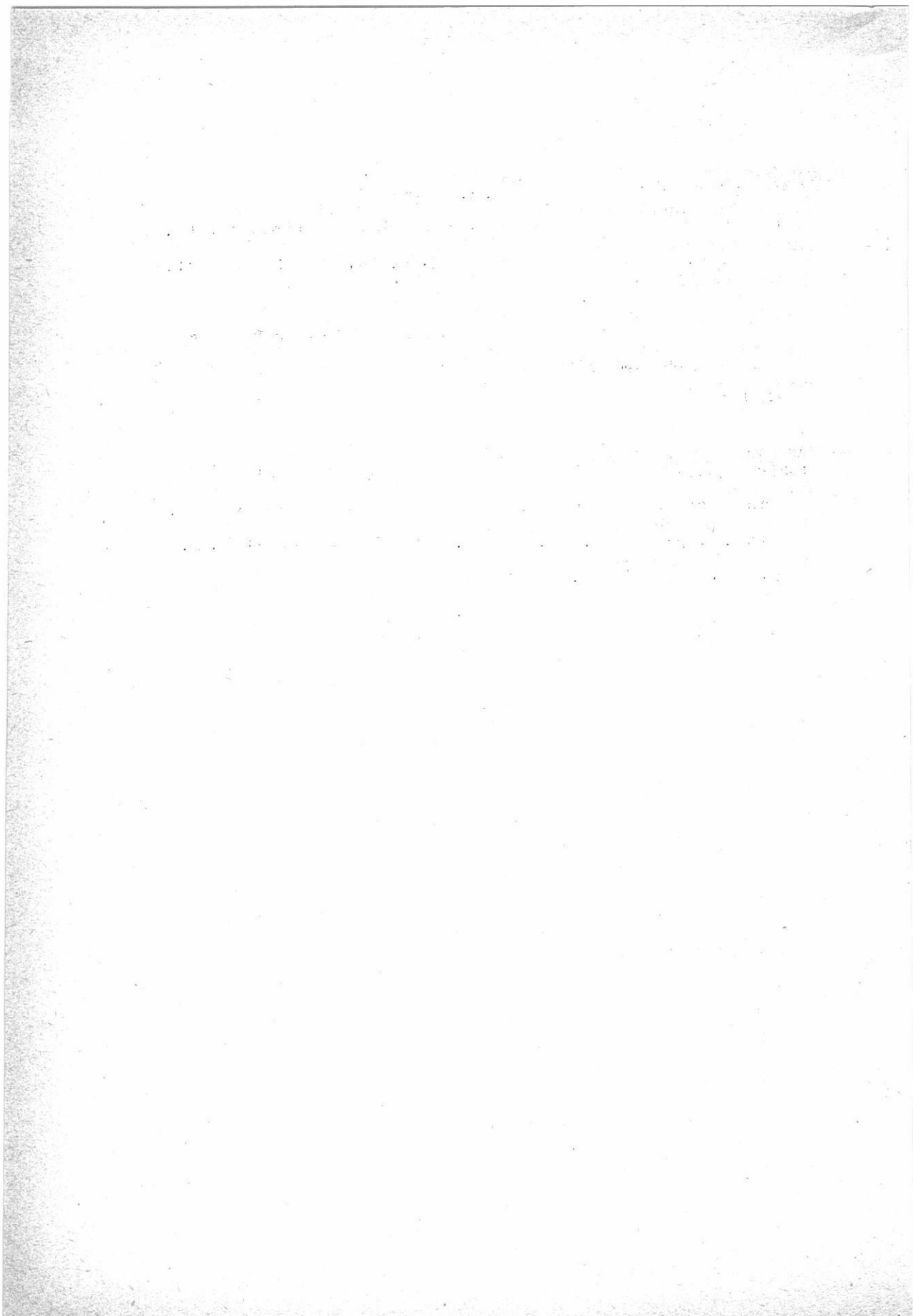
(b) 遷移金属の単純及び混合硫化物の固溶体 (c) 金属オキソ硫化物の調製が述べられている。

金属酸化物の直接還元用装置

(C.A. 107157wP)

Charlton A. Taylor ; U. S. 3,304,073 (Cl. 266-18) Feb. 14  
1967. Appl. Sept. 19. 1962. 5 pp. Division of U. S.  
3,157,488 (CA. 62. 2540b)





## 文 献 紹 介

無機非水溶液と熔融塩を用いた電池 ..... 463

訳者；(東京大学工学部) 向坊 隆・朝倉祝治

# 石英ガラス

## 営業品目

- (1) 石英ガラス製品
  - (A) 半導体製造用品  
半導体精製用ポート，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，燃焼ポート，熱天秤用スプリングるつぼ，フラスコ，レトルト，蒸発皿，イメージジョン用保護管
  - (C) 光学用品  
光学用液槽(セル)，プリズム，レンズ，赤外線透過用円板，紫外線透過用円板
  - (D) 紫外線光源用品  
ラマン水銀灯，クセノンランプ，ジルコンランプ
  - (E) 各種理化学実験器具  
蒸溜塔，水溜塔，超純水製造装置
  - (F) 石英ガラス繊維類  
石英ウール，石英シート，石英織物シート
- (2) 遠赤外線ヒーター
- (3) 石英ガラス投込ヒーター
- (4) チタン磁器製品
- (5) 一般理化学用ガラス加工品一切
- (6) 理化学器械各種

株式  
会社

# 大興製作所

京都市下京区西七条東石ヶ坪町四十七番地

電話 (37) 1119・1755

## 無機非水溶液と熔融塩を用いた電池

原著: "High-Energy Batteries"

"Chapter 3. Electrochemically Active Materials:  
Nonaqueous, Inorganic Electrolyte Systems"

Raymond Jasinski, Tyco Laboratories, Inc.

Plenum Press, New York, 1967.

訳者: 東京大学工学部 向 坊 隆  
朝 倉 祝 治

### 1. 液体アンモニア

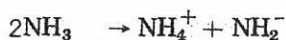
#### 1.1. 電解液としての性質

液体アンモニアの物理的性質を他の溶媒と比較して表1に示す。

表1. 種の溶媒の物理的性質

	Water	Ammonia	Hydrazine	Pyridine	Sulfur dioxide
Formula	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	SO <sub>2</sub>
Specific conductivity ( $\Omega\text{-cm}$ ) <sup>-1</sup>	$4 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-8}$
Cation	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup>	SO <sup>+2</sup>
Anion	OH <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Melting point (°C)	0	-78	2	-40	-73
Boiling point (°C)	100	-33	114	116	-10
Dielectric constant	81 (18°C)	22 (-33°C)	52 (25°C)	12 (20°C)	18 (-20°C)
Dipole moment (D)	1.8	1.5	1.8	2.1	1.6
Viscosity (cP)	1.0 (20°C)	0.276 (-40°C)	0.974 (20°C)	0.945 (25°C)	0.428 (-10°C)
$\lambda_b$ KI	149 (25°C)	332 (-33.5°C)	133 (25°C)	80 (25°C)	222 (-10°C)

液体アンモニアは水のようにプロトン溶媒で、アンモニウムイオンとアミドイオンに解離する。



解離定数は非常に小さく ( $K=10^{-33}$ ) 電気良導体ではない。

アンモニウムイオンは溶媒和したプロトンである。従って $\text{NH}_4\text{SCN}$ のようなアンモニウム塩は、液体アンモニア中では強酸となる。金属電極の腐食による水素の発生も水の場合と同じようにおこる。しかし、純液体アンモニア中では $\text{NH}_4^+$ の濃度は $10^{-25}$ の程度で、純水中の $\text{H}_3\text{O}^+$ の濃度より小さいので、この反応はより卑な電位でしかおこらない。また $\text{NH}_4\text{SCN}$ のような酸の存在は当然腐食速度を速める。

イオン性の塩の液体アンモニアへの溶解度を表2にあげる。<sup>2)</sup>  $\text{KSCN}$ の濃度と電気伝導度の関係を、 $\text{KOH}$ の水溶液の値と比較して図1<sup>3)</sup>に示す。 $\text{NH}_4\text{SCN}$ の溶液はかなり高い電気伝導度

表2. 25°Cにおける液体アンモニアへの溶解度

Substance	Solubility (moles/mole $\text{NH}_3$ )
$\text{NH}_4\text{SCN}$	0.861
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.829
$\text{LiNO}_3$	0.602
$\text{NaSCN}$	0.432
$\text{NH}_4\text{I}$	0.432
$\text{NH}_4\text{Br}$	0.413
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.326
$\text{NH}_4$ acetate	0.332
Li	0.28
K	0.23
NaBr	0.228
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	0.200
$\text{NaNO}_2$	0.196
KI	0.186
RbF	0.172
NaI	0.161
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	0.139
CsI	0.100

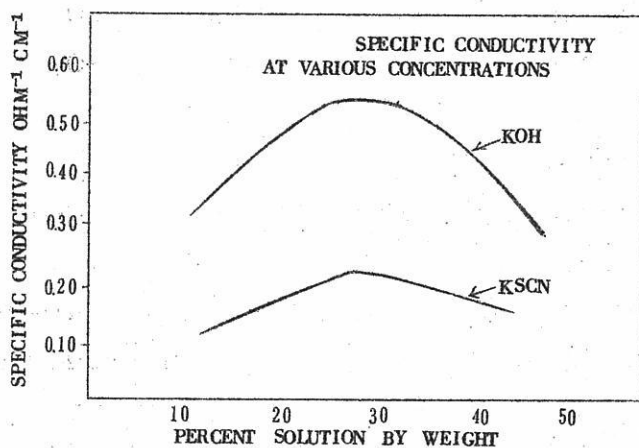


図1.  $\text{KSCN-NH}_3$ と $\text{KOH-H}_2\text{O}$ 溶液の比電導度<sup>3)</sup>

を有し室温で  $0.4 \text{ (} \Omega\text{cm)}^{-1}$  に達する<sup>3) 4)</sup>

一方適当な塩の濃厚溶液を用いると沸点を高くとることができる。KSCNについてこの効果を示すと図2のようになる。更に著しい沸点の変化は  $\text{NH}_4\text{SCN}$  の溶液にみられる。

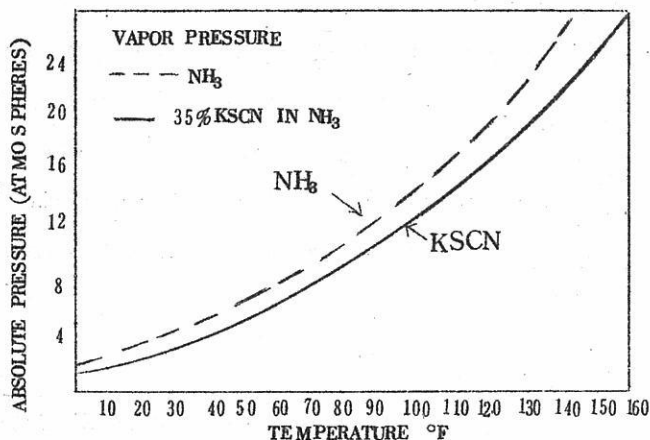
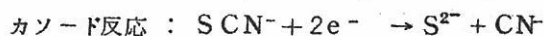


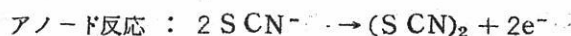
図2.  $\text{NH}_3$  と KSCN- $\text{NH}_3$  溶液の蒸気圧<sup>3)</sup>

例えば、純アンモニアの沸点は  $-33^\circ\text{C}$  であるが、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  の 75 mol% 無水アンモニア溶液では  $+6.4^\circ\text{C}$  になる。従って液体アンモニアと適当な溶質の組合せを見い出せば、室温で使える電解質が作れるであろう。しかし、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  の溶液は酸性度が高いので負極材の選択が困難である。溶質の実用上の濃度は動作温度の下限によっても制限される。例えば  $\text{NH}_4\text{SCN}$  の溶液は濃厚な場合をのぞけば、 $-20^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$  で凝固する。 $\text{Mg}(\text{SCN})_2$  のような反応生成物ができる場合も同じような問題がおこる。 $\text{Mg}(\text{SCN})_2$  が生成すると、電極はそれによっておおわれ、濃度分極やオーム降下が増加する。水も  $\text{NH}_4^+$  を効果的に供給する溶質と考えられる。<sup>6)</sup> また水を他の溶質を含む溶液に加えると電解質沸点を上げる効果がある。しかし水が存在すると電極材の選択が限られてくる。<sup>7)</sup>

$\text{NH}_4\text{SCN}$  のような酸の他に  $\text{LiSCN}$  のような塩を加えても一般的に高い電気伝導度を得ることができる。液体アンモニア中で広く用いられる溶質は  $\text{SCN}^-$  アニオンを含んでいることが多いが、 $\text{SCN}^-$  の電気化学的な分解が副反応としておこり、問題となる。最近、21 mol% の  $\text{NaSCN}$  の溶液について次のような分解反応がおこることが明らかにされた。<sup>8)</sup>



$$E = -1.75\text{V}$$



$$E = +1.15\text{V}$$

### Pb/Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 照合

この結果からSCN<sup>-</sup>を含む溶液を用いた電池の最大端子電圧は2.90Vとなる。

上の反応は過電圧の小さい白金電極を用いて求められた。アノード反応の+1.15Vという値は液体アンモニアの分解電圧にきわめて近く、実際には混成電位が得られたものと考えられる。<sup>9)</sup> 液体アンモニアの基礎的な研究からNH<sub>3</sub>の安定な領域はおそらく-1.00V ~ +1.35V (Pb/PbCl<sub>2</sub>照合) であろうといわれている。更にくわしい液体アンモニアの性質については他にゆずる。<sup>10) 11) 12)</sup>

### 1.2. 負極材

液体アンモニアは水にくらべて解離定数が小さいので、活性な金属による還元をうけにくい。従ってマグネシウムのような金属も、少なくとも中性または塩基性の電解質中ではあまり腐食をうけないで負極に用いることができる。リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムのような更に卑な金属は、かなり液体アンモニアにとけこむ。<sup>2) 13) 14) 15) 16)</sup> 約-40℃以下では、アルカリ金属-液体アンモニアの溶液は2層にわかれる。<sup>13) 17)</sup>

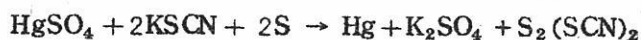
金属の希薄な液層は青色をしており、その分光スペクトルは加えた金属の種類によらない。この溶液は金属イオンと溶媒和電子からなりきわめて強い還元剤である。金属を濃厚に含む液層は、かっ色か黄銅色をしており金属光沢を有する。電気伝導度は金属と同程度の大きい値を有する。リチウムを負極に用いた電池が試作された。<sup>18)</sup> 比較試験の結果、リチウムを用いた電池は100mA/cm<sup>2</sup>の電流密度でマグネシウムを用いた電池よりも0.4V高い電圧が得られた。更にマグネシウム電池では5分間の減衰が72%であったが、リチウム電池では35%であった。また条件が同じならば、リチウム電池はマグネシウム電池にくらべて作動しはじめるまでの時間が半分ですむことがわかった。

### 1.3. 正極材

液体アンモニア溶液を用いた一次電池のカソード材料は水溶液の場合と同じように硫酸水銀や塩化銀などが用いられる。<sup>19)</sup> しかし、このような物質からは高いエネルギーは得られない。硫酸水銀はアンモニアの附加物を作るので、電解液を加えたとき反応熱を出し、



電池の動作は複雑になる。<sup>20)</sup> 寿命試験中に消費された電解質と発生した気体を化学分析したところ、硫酸水銀は電解質を分解し窒素を発生することが明らかにされた。<sup>21)</sup> 硫黄は酸化剤としての能力が大きく、液体アンモニアによくとける。硫黄は硫化アンモニウムその他に  $S_2N_2$ 、 $S_4N_4$  のような化合物を作っている。硫黄が液にとけるために、硫黄をベースにしたカソードを用いた時に問題がおこることもある。例えばアノードにマグネシウムを用いた場合、溶解した硫黄がアノードへと移動してゆきマグネシウムを直接酸化して  $MgS$  を生成してしまう。<sup>4)</sup> 硫黄を  $HgSO_4$  のカソードに添加すると極の挙動が著しく改善されることが見い出され、<sup>22)</sup>  $S/HgSO_4$  の比は2が最適であるとされている。この効果のはっきりした原因は不明であるが、次の機構が提案されている。



ここで、 $S_2(SCN)_2$  が電極活物質となる。

メタジニトロベンゼン (m-DNB) についてはよく研究されている。この化合物は8電子反応で、水溶液中でと同じように、メタ-ビス-ヒドロキシルアミノベンゼンに還元される。ortho-DNBおよびp-DNBは12電子反応でジアミノベンゼンへ還元されるから更に高いエネルギー密度が得られる。<sup>5)</sup> 以上の還元反応は、水溶液中と同じくプロトンが消費されるので酸性の電解質中で効果的におこる。これらの消極剤は電気良導体ではないので、炭素のような電導性の物質を陰極混合物に加える必要がある。混合比は電池の動作状態、電池内の温度および圧力に大きな影響を与える。<sup>23)</sup> 炭素を多く含む混合物の方が高電圧、低内部圧力、低内部温度で放電する。

## 2. 液体二酸化イオウ

液体二酸化イオウは無機非プロトン溶媒でアルカリ金属に対しても比較的安定である。当然、溶質を加えると電気伝導性のよい電解質になる。例えばKIの濃厚溶液は0°Cで、 $8.95 \times 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  の電気伝導度を有する。液体アンモニアの場合とちがい溶質を加えても  $SO_2$  の蒸気圧を大巾には下げられない。従って、加圧するか、溶液の沸点 (約0~10°C) 以下で動かせる必要がある。

$Na/IBr_3$  の組合せの電池では開放電圧3.0~3.5Vが得られた。<sup>24)</sup> また高い電流密度も得られた。<sup>25)</sup>  $K/KCl \cdot SbCl_5 (0.25M)$ 、 $SO_2/IBr_3 + 炭素$  という組合せの、うす型構造の電池が試作され、開放電位は3.70V以上、 $20 mA/cm^2$  の電流密度の放電

で、初期電圧3.15V、10分後の値は2.40Vであった。活性化分極・濃度分極、電解質中のオーム降下は大きな問題ではなく、正、負極の表面皮膜が分極の主因をなすことが明らかにされた。<sup>27)</sup>

### 3. 無水フッ化水素

フッ化水素は $-83.1^{\circ}\text{C}$ ～ $19.54^{\circ}\text{C}$ の範囲で液体である。 $0^{\circ}\text{C}$ における比電導度は $1.6 \times 10^{-6} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ といわれている<sup>28)</sup>が、正確には水の含量に大きく依存する。NaF、KF、 $\text{NH}_4\text{F}$ などの溶液は大きい電気伝導度を有する。水素の発生がおこるのでアノードにアルカリ金属を用いることはできない。またTiのような金属も腐食をうけるので、濃いHF溶液と共存させることはできない。

フッ素電極は不可逆であること<sup>29)</sup>が報告されている。両極に白金メッキ白金電極を用いた $\text{H}_2/\text{HF}$ 、 $\text{KF}/\text{F}_2$ の電池が組立られ、起電力は $0^{\circ}\text{C}$ で2.768Vであった。KF-HFの熔融物の電解でフッ素を製造する際にもフッ素電極は不可逆で大きな過電圧が生ずる。<sup>30)</sup>

Ni-NiF<sub>2</sub>の組合せも不可逆である。<sup>31)</sup>

Cu、 $\text{CuF}_2/\text{TlF}$ 、 $\text{HF}/\text{TlF}_3(\text{S})$  Ptの電池は $0^{\circ}\text{C}$ で0.9282Vの起電力をもち、可逆性・再現性ともによいといわれる。<sup>29)</sup>見かけの上では、 $\text{AgF}(\text{S})/\text{Pt}$ の電極も可逆であるという。<sup>29)</sup>

### 4. 熔融塩電解質

熔融塩が用いられる温度範囲を他の溶媒と比較して図3に示した。<sup>32)</sup> 熔融塩を電解質とした電池は熱を加えることによって活動しはじめるので、加熱型電池 (thermal battery)\* である。この電池は電解質を常温では固体として、保存できるので、自己放電を少なくし、長く保存することができる。一方ひとたび塩が融解すると短時間大電流の放電が可能である。大電流放電 ( $\geq 1 \text{ A/in}^2$ ) が要求される領域では加熱型電池は非常に多く利用されている。図4にいろいろな電池の放電電流を示した。<sup>32)</sup>

#### 4.1. 電解質の性質

\* 訳註：熱電池という言葉は温度差による起電力を有する電池 (thermo cell) のことを一般的にはさす。従ってここでは混乱のないように加熱型電池と訳した。

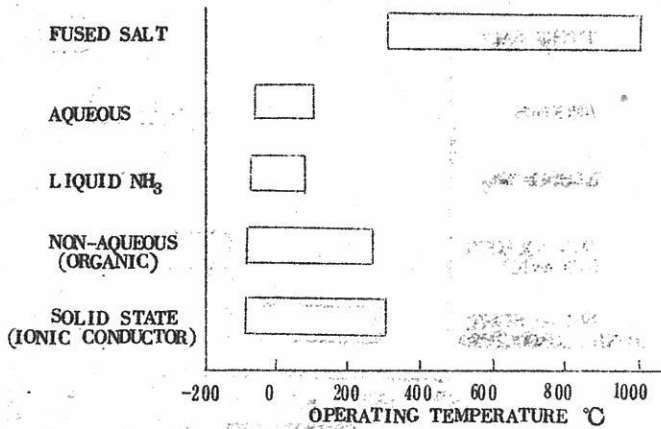


図3. 各種の電解質の使用温度 <sup>32)</sup>

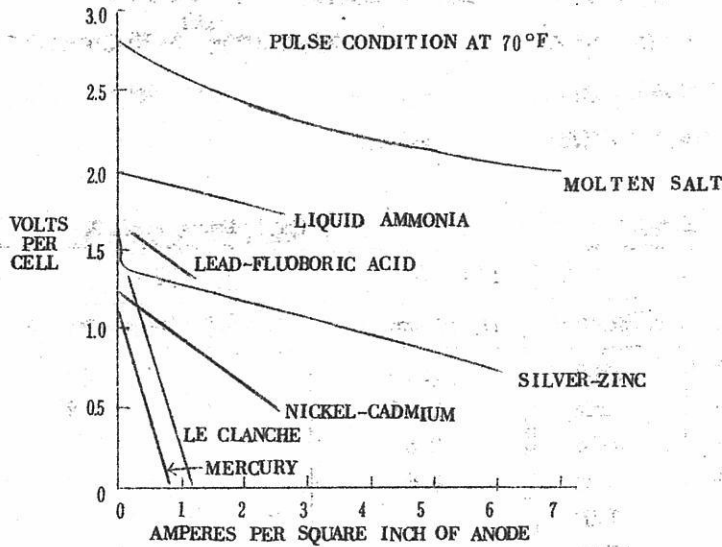


図4. 各種電池の高電流密度での電圧電流の関係 <sup>32)</sup>

溶融塩中のイオンは水和に相当する現象がないので熱力学的にも安定で、溶融和が反応速度に影響を与えることは本質的にない。<sup>33)</sup> 溶融塩の電気伝導度水液系の10倍ないし100倍なので溶融塩電池ではIR降下による損失は小さい。いかえれば、IR降下が水溶液系に匹敵するようになるまでには大電流を流すことができる。大電流放電の場合には電池の他の部分の抵抗、例えばリードの引出し口の接触抵抗などをなくす注意が必要で

ある。  
 図5に熔融塩系と他の電解質の電気伝導度を比較して示す。<sup>32)</sup>  
 表3にはLiCl-KClの共融系中の450℃における拡散定数を水溶液中での値と共に示した。両者の間には2~3倍のちがいしかない

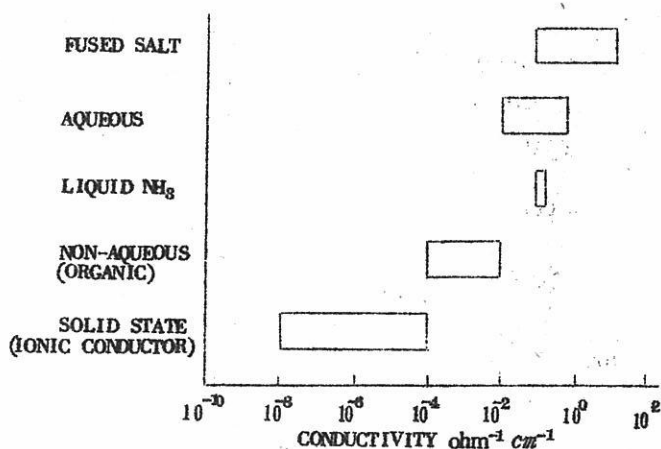


図5. 各種の電解質の電気伝導度

ことが注目される。即ち拡散速度は熔融塩中でも水溶液中でも大差はない。  
 表3には同時に450℃におけるLiCl-KCl系の交換電流密度<sup>33)</sup>と25℃における水溶液中での値があげてある。水溶液系にくらべて電極反応速度は著しく大きく、拡散定数に大差がないという事実は、電極反応は物質移動の過程によって律せられることを示してい

表3. 熔融塩中と水溶液中におけるイオンの電気化学的性質の比較

Couple	KCl-LiCl(450℃)		H <sub>2</sub> O(25℃)	
	$i_0^*$ (A/cm <sup>2</sup> )	$D(\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec})$	$i_0^{**}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$D(\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec})$
Cd/Cd <sup>+2</sup>	210	2.08		0.72
Pb/Pb <sup>+2</sup>	30	2.18		0.98
Ag/Ag <sup>+</sup>	190	2.6		
Bi/Bi <sup>+2</sup>	8	0.6		
Zn/Zn <sup>+2</sup>	150		$2 \times 10^{-5}$	
Ni/Ni <sup>+2</sup>	110		$2 \times 10^{-9}$	
Cu/Cu <sup>+2</sup>		3.5	$2 \times 10^{-5}$	0.72
Tl/Tl <sup>+</sup>		3.88		2.0

\* For 1 M solution.

\*\* For 1 M solution of the sulfate.

る。融点に対する相対温度( $\theta$ )が同じであれば、単純なイオン性の熔融塩と他の液体の物理的性質の間には大きなちがいはない。 $\theta = T/T_{m.p.} = 1.06$ における水と塩化ナト

表4.  $\theta=1.06$ における水と熔融塩の性質の比較<sup>49)</sup>

Substance	NaCl (850°C)	H <sub>2</sub> O (16°C)
Surface tension (dynes/cm)	110.8	73.3
Viscosity (cP)	1.20	1.11
Density (g/cc)	1.5295	0.9989
Vapor pressure (mm Hg)	0.89	13.63

リウム (m. p. 801°C) の性質を表4にあげた。熔融塩化ナトリウムの密度と表面張力は水の約1.5倍であるが、粘度はほぼ等しい。熔融塩化ナトリウムは蒸気圧が低く表面張力が大きい。これは液体中の凝集力が強いことを物語っている。表5にはよく用いられる混合塩の組成と融点を示した。アルカリ金属の塩化物の混合融体は、電池の電解質によ

表5. 混合熔融塩の組成と融点

Type of Melt (A-B-C)	Mol. % A	Mol. % B	Melting point (°C)
LiCl-KCl	59	41	352
NaCl-KCl	50.1	49.9	658
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eutectic	78	8.5	512
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eutectic	80	20	535
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> eutectic	43.5	25.0	397
Equimolar KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub>	50	50	220
LiNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> eutectic	30	17	120
LiNO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl melt	25.76	66.65	86.2
KCl-AlCl <sub>3</sub> eutectic	33	67	128

(成分Cは全量からA, B, 成分を差引いて求めよ)

く用いられる。塩素イオンとアルカリ金属イオンは、各々容易に酸化あるいは還元をうけないから、分解電圧は3.6Vにも達する。塩化リチウムを含む系以外は、アルカリ金属塩化物の混合塩の融点はかなり高い。しかし塩化リチウムを含む融体は完全な脱水が困難である。熔融塩中では水は塩素イオンと反応しHClとOH<sup>-</sup>となるので水分子としては存在していない。

硫酸塩の熔融塩は従来比較的に見すごされていた。Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の共融系は、600°C

で、+0.76V (vs. Ag-Ag (I)) で酸化され、酸素と無水硫酸を生ずる。硫酸塩は-1.6 Vで還元を受け、亜硫酸塩、硫化物、硫黄を生ずる。この熔融塩中で発生させ得る電圧は2.3V以内ということになる。熔融炭酸塩は主に高温燃料電池の電解質として重要であるが、非常に腐食性が強く実験がむずかしい。

硝酸塩の系は融点が低くとりあつかいやすいのでよく用いられる。硝酸イオンを完全に酸化し、アルカリ金属イオンを還元するとした場合、硝酸カリウムの分解電圧はほぼ5 Vにもなるはずである。しかし硝酸イオンが約-1.5V (v.s. Ag-Ag (I)) で還元を受ける。<sup>35) 36)</sup> 250°Cで行なわれたNaNO<sub>3</sub> についての実験で次のことが明らかにされた。いろいろな固体微小電極と水銀滴下電極を用いて還元曲線をとったところ-1.65Vの近くで電流にピークが現われた。この現象はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>への不可逆的な還元がはじまる電位に相当している。この反応は電極面へのNa<sub>2</sub>Oの沈殿による皮膜の生成によって阻止される。ピーク電流に続いて現われる定常電流はNa<sub>2</sub>O皮膜の溶出によっていると考えられる。陽極電位の限界はNO<sub>2</sub> ガスの発生 (-1.2V) および陰極電位の限界はアルカリ金属の析出 (-2.8 V) で定まる。析出したアルカリ金属はNO<sub>3</sub><sup>-</sup> と反応して、窒素と考えられる無色無臭のガスと酸素イオンになる。<sup>35) 37)</sup>

アルカリハライドとアルミニウムハライドの共融物も融点が低いのでよくとりあげられる。この共融物は、AlX<sub>4</sub>M<sup>+</sup>、AlX<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>X<sub>6</sub>の種から成っている。アルミニウムハライドは水と反応しやすく純度の高い融体を作ることはむずかしい。

互にまざり合わない熔融塩もかなりあり、1960年までに144のとけ合わない2元系の混合物が知れた。<sup>49)</sup> 大半がアルカリ金属の硝酸塩と、ハロゲン化銀の組合せである。熔融塩電池の主な問題点は動作時の温度を高く保たねばならないということである。他の条件が同じならば保存されている環境の温度と動作温度の差が小さい方が寿命が長くなる。また温度差が小さくなれば熱移動の効率も下る。そこでイオン伝導性がよく、熱安定性の高い、低融点の電解質の開発が行なわれた。<sup>38) 39) 40)</sup> フッ化物、フッ化リン酸塩、フッ化ホウ素酸塩およびアセトアミドがとりあげられたが、アセトアミド以外は上の目的にそわなかった。熔融したアセトアミドはマグネシウムと反応し水素を発生するので、これよりも卑な金属は電極に使えない。アセトアミドは80°Cで融解し、222°Cで沸騰し、粘度は105°Cで1.32 cP、120°Cで1.06 cP、比電導度は94°Cで約4×10<sup>-6</sup> (Ω-cm)<sup>-1</sup>、誘電率は94°Cで60.6である。<sup>41)</sup> 無機化合物の溶解度は水の場合とよく似ている。KClO<sub>4</sub>と水銀のハロゲン化合物は水よりもアセトアミドに溶解しやすい。<sup>42)</sup> 亜鉛、スズ、鉛、コ



バルトを電析させることはできるが、マグネシウム、アルミニウムのような更に反応性に富む金属の電析は成功しなかった。<sup>43)</sup> マグネシウムの負極からは水素の発生が見られるが、水の場合と同じように負の差効果 (negative difference effect) が観察された。同様な結果は  $\text{Al}/\text{AlCl}_3$  アセトアミドの系についても得られた。  $\text{Mg}/\text{アセトアミド}$ 、21%  $\text{LiCl}/\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 、Ni の電池は  $250^\circ\text{C}$  で開放電圧が 2.81V、80 mA/cm<sup>2</sup> における放電中 1.32V を保った。<sup>44)</sup> 次のような構造の電池は安定に働いた。<sup>45)</sup>

$\text{Zn}/\text{KCl}$ 、アセトアミド/ $\text{AgCl}$ 、Ag

$$E = 1.1 \text{ V}$$

この電池は充放電について何ら特異な現象は見られなかった。

アセトアミドを溶媒とした電解質は実質的に水溶液によく似ていて、高温で使える水溶液ともいえる性質を有するが、反応速度が大きい時に難点がある。交換電流が測定されていないので電池の設計法を検討することはできない。

さて低温溶融塩のいま一つの群には、有機物の塩がある。スルファメート、ギ酸塩、酢酸塩、置換基をもったピリジニウム塩などがその例である。<sup>45)</sup> 臭化ピリジニウムは  $170^\circ\text{C}$  で  $7 \times 10^2 (\Omega\text{-cm})^{-1}$  の電気伝導度をする。銀のハロゲン化物は可溶であるが、クロム酸塩はこの溶媒を分解する。また  $\text{PbO}_2$  はほとんどとけないが、 $200^\circ\text{C}$  で1時間放電しても溶媒との反応はおこらなかった。臭化メチルピリジニウムを用いて次のような電池が組立られ  $200^\circ\text{C}$  で作動させられた。

$\text{Mg}/\text{臭化メチルピリジニウム}/\text{CaCrO}_4$ 、Ni

負極に不溶性の皮膜ができるので殆んど負荷はかけられなかった。

## 4.2. 電極電位

よく知られているように多くの電極反応は溶融塩中では可逆である。従って一般には過電圧と電流の関係は直線的である。

### 4.2.1. 照合電極

溶融塩中での照合電極についてはすでに詳細に議論されている。<sup>46)</sup>

銀-銀イオンの組合せが広く用いられている。銀線を溶媒中の既知の濃度の銀イオンと接触させイオンが通過できる壁でしきった型の照合電極が一般的で便利である。  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  のように銀線を純粋な銀塩にひたした照合電極が使われることがあるが、この場合には溶液



間の液間起電力が大きい。<sup>46)</sup>

白金と塩化白金の組合せも塩化物熔融塩中ではよく用いられる。高温ではPtCl<sub>2</sub>は分解するので使用できない。ナトリウムとスズの合金またはナトリウムアマルガムをナトリウムイオンを含む電導性ガラスに入れた照合電極はソ連の研究者によってよく用いられている。

#### 4.2.2. 標準電極電位

表6にはLiCl-KCl共融体中での450℃の半電池の電位をPt-Pt(II)を基準として示してある。<sup>47)</sup>ここにあげた系、特に酸化物を含む系の可逆性は保証されていない。電池

表6. 450℃におけるLiCl-KCl共融系に対する標準電極電位\*

Electrode system	Half-cell potentials $E^{\circ}$ (V)		
	Molarity	Molarity	Mole fraction
Ca(II)-Ca(0)	-3.17		
Li(I)-Li(0)	-3.304	-3.320	-3.410
Mg(II)-Mg(0)	-3.580	-2.580	-2.580
Mn(II)-Mn(0)	-1.849	-1.849	-1.849
Al(III)-Al(0)	-1.762	-1.767	-1.797
Zn(II)-Zn(0)	-1.566	-1.566	-1.566
V(III)-V(0)	-1.533	-1.533	-1.533
Ti(II)-Ti(0)	-1.476	-1.460	-1.370
Cr(II)-Cr(0)	-1.425	-1.425	-1.425
Cd(II)-Cd(0)	-1.316	-1.316	-1.316
NiO-Ni	-1.23 <sup>‡</sup>		
Cu <sub>2</sub> O-Cu	-1.207 <sup>‡</sup>		
Fe(II)-Fe(0)	-1.171	-1.171	-1.171
Pb(II)-Pb(0)	-1.101	-1.101	-1.107
Sn(II)-Sn(0)	-1.082	-1.082	-1.082
Co(II)-Co(0)	-0.991	-0.991	-0.991
Cu(I)-Cu(0)	-0.957	-0.941	-0.851
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.88		
Ga(III)-Ga(0)	-0.84	-0.84	-0.88
In(III)-In(0)	-0.800	-0.805	-0.835
Ni(II)-Ni(0)	-0.795	-0.795	-0.795
V(III)-V(II)	-0.748 <sup>**</sup>	-0.764	-0.854
Ag(I)-Ag(0)	-0.743	-0.727	-0.637
Sb(III)-Sb(0)	-0.635	-0.640	-0.670

Bi(III)-Bi(0)	-0.553	-0.558	-0.588
Cr(III)-Cr(II)	-0.525	-0.541	-0.631
Hg(II)-Hg(0)	-0.5	-0.5	-0.5
PdO-Pd	-0.514		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.4		
PtO-Pt	-0.338		
Pd(II)-Pd(0)	-0.214	-0.214	-0.214
I <sub>2</sub> -I <sup>-</sup>	-0.207	-0.254	-0.524
Pt(II)-Pt(0)	0.000	0.000	0.000
Cu(II)-Cu(I)	+0.061	+0.045	+0.045
Br <sub>2</sub> -Br <sup>-</sup>	+0.177	+0.130	+0.140
Au(I)-Au(0)	+0.205	+0.221	+0.311
Cl <sub>2</sub> -Cl <sup>-</sup>	+0.322	+0.306	+0.216

\* 特記する以外はすべて文献47より集録

† 50) ‡ 51) 52) \*\* 53)

表7. 1:1 NaCl-KCl 熔融塩の高温における電極電位<sup>54)</sup>

$$E^{\circ}(M/M^{+n}) - E^{\circ}(Ag/Ag^{+})$$

Electrode	Half-cell potentials (V)		
	700 °C	800 °C	900 °C
Mn/MnCl <sub>2</sub>	-1.206	-1.190	-1.172
Zn/ZnCl <sub>2</sub>	-0.860	-0.835	-0.810
Cr/CrCl <sub>2</sub>	-0.758	-0.740	-0.728
Ti/TiCl	-0.665	—	—
Cd/CdCl <sub>2</sub>	-0.620	-0.580	—
Fe/FeCl <sub>2</sub>	-0.520	-0.510	-0.498
Cr/CrCl <sub>3</sub>	-0.425	-0.385	-0.345
Pb/PbCl <sub>2</sub>	-0.390	-0.376	-0.355
Sn/SnCl <sub>2</sub>	-0.370	-0.354	-0.340
Co/CoCl <sub>2</sub>	-0.324	-0.300	-0.275
Cu/CuCl	-0.260	-0.256	-0.260
Ni/NiCl <sub>2</sub>	-0.140	—	—
Ag/AgCl	0.0	0.0	0.0
Cu/CuCl <sub>2</sub>	+0.170	+0.180	+0.192
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	+0.845	+0.820	+0.795

として用いる時のより重要な系については後述する。KCl-NaCl系での半電池の色々な温度での電位を表7に示す。他の熔融塩系での標準電極位についてはあまりよく知られていないが、2, 3の例を表8, 表9に示す。

表8. 47.5°CにおけるMgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl系の標準電極電位<sup>55)</sup>

Electrode system	Standard electrode potentials (V)	
	Molality	Mole fraction
Cr(II)/Cr(0)	-1.396	-1.396
Fe(II)/Fe(0)	-1.183	-1.183
Cr(III)/Cr(0)	-1.131	-1.159
Cu(I)/Cu(0)	-0.947	-0.863
Fe(III)/Fe(0)	-0.852	-0.880
Cr(III)/Cr(II)	-0.602	-0.685
Cu(II)/Cu(0)	-0.519	-0.519
Fe(III)/Fe(II)	-0.190	-0.274
Cu(II)/Cu(I)	-0.091	-0.175
Pt(II)/Pt(0)	0.000	0.000

濃度を表現するには、モル濃度 (molarity)、重量モル濃度 (molality) およびモル分率 (mole fraction) の三つの尺度が便利なのでよく用いられる。溶質の量が溶媒の量にくらべて無視でき、溶液の密度が溶媒の密度と同じとみなせる場合には次の関係が得られる。

$$M = W_s \cdot d \cdot 10^3 / M_s \cdot N \cdot M_0$$

$$m = W_s \cdot 10^3 / M_s \cdot N \cdot M_0$$

$$X = W_s / M_s \cdot N$$

ここにMはモル濃度、mは重量モル濃度、Xはモル分率、W<sub>s</sub>は溶質の重さ(g)、M<sub>s</sub>は溶質の化学式量、M<sub>0</sub>は溶媒の平均分子量、Nは溶液中の塩素イオンのモル数、dは溶質

表9. NaF-KF中の850°Cにおける標準電極電位<sup>26)</sup>

Couple	Potential(V)
Al(III)/Al	-1.5
Mn(II)/Mn	-1.04
Cr(III)/Cr	-0.70
Fe(III)/Fe	-0.12
Co(II)/Co	-0.07
Ni(II)/Ni	0.00 (standard)
Cu(I)/Cu	+0.48
Ag(I)/Ag	+0.64

の密度 ( $g/ml$ ) である。<sup>48)</sup> 相互の変換は,

$$X = 0.0337 M$$

および  $m = 0.607 M$

で与えられる。

重量モル濃度とモル分率は融体の密度によらず, 従って温度も無関係なので, モル濃度よりもすぐれた表示法といえる。

金属イオンの標準状態は,  $Li^+$  の場合をのぞき, 単位濃度をとる。 $Li^+$  の場合には, 与えられた共融混合物中の  $Li^+$  の活量を標準状態にとる。純金属については  $450^\circ C$  1気圧の状態を標準状態と定め, 活量 1 とする。電極系の標準電位は酸化型物質と還元型物質の活量の比が 1 の時の電位をとる。3種類の濃度のとり方があるから, 一つの電極系に対して3種類の標準電極位が定まる。これらを, モル濃度, 重量モル濃度, モル分率に対して各々  $E_M^0$ ,  $E_m^0$ ,  $E_X^0$  と書く。<sup>47)</sup>

#### 4.3. 電池材料総論

大まかにいって, すべての物質はある程度溶融塩にとける。金属の溶融塩中への溶解度の代表的な例を表 10<sup>56)</sup> にあげる。アルカリ金属は融解したその金属ハロゲン化物にある程度とけるが, リチウムはその溶解度が最も小さい。リチウムの  $640^\circ C$  における  $LiCl$  への溶解度は  $0.5 \sim 0.2 mol\%$  で,  $550^\circ C$  において,  $LiI$  には  $1.2 mol\%$  とける。Contract Nord 18240 および Contract AF 33 (616)-7505 のもとに, 電極板材料についての多くの調査研究が行なわれた。ここでは, 提案された系の理論的なふるまいを列挙することは有意義ではないと思われるので, 一般的な原理と, かなりの成功をおさめた系についてのべよう。最もよく用いられた電解質は,  $LiCl-KCl$  の共融塩で, 使用温度は  $450^\circ C \sim 500^\circ C$  であった。 $K_2SO_4-Li_2SO_4$  の共融塩および  $CuPO_3-LiPO_3$  系 ( $600^\circ C \sim 900^\circ C$ ) も注目された。これらの電解質は  $SO_4^{2-}$  および  $PO_3^-$  を消極剤として用いることを意図したものであった。カルシウムやマグネシウムのようなアノードとしてすぐれた物質を用いて加熱型電池が組立られた。多くの電池の系について, 主要な問題点は, 正極物質の安定性と活性能に問題があった。大抵の塩や酸化物は溶融塩にかなりよくとけるので, 複雑な問題がおこる。即ち正極活物質が電解質中へ溶出し, 負極板上に電析するのである。もし電析した金属が不溶性であれば, 負極は不活性な物質でおおわれたことになる。これは, 活物質が  $CrO_4^{2-}$  のような酸化物アニオンの時

表 10. 熔融塩中への金属の溶解度<sup>56)</sup>

Metal	Salt	Temperature (°C)	Solubility of the metal (mol. %)	Metal	Salt	Temperature (°C)	Solubility of the metal (mol. %)
Na	NaF	1000	7.6	Ba	BaCl <sub>2</sub>	1050	30.60
Na	NaCl	811	2.8	Ba	BaBr <sub>2</sub>	1050	36.70
Na	NaCl	1000	33.0	Ba	BaI <sub>2</sub>	1050	39.40
Na	NaBr	720	0.15	Zn	ZnCl <sub>2</sub>	500	8.9×10 <sup>-6</sup>
Na	NaBr	943	14.7	Cd	CdCl <sub>2</sub>	600	15.20
Na	NaI	722	4.1	Cd	CdCl <sub>2</sub>	690	16.40
Na	NaI	954	20.8	Cd	CdBr <sub>2</sub>	600	13.90
K	KF	948	23.3	Cd	CdI <sub>2</sub>	600	6.07
K	KCl	800	7.6	Hg	HgCl <sub>2</sub>	350	50.0
Cs	CsF	692	6.0	Hg	HgI <sub>2</sub>	350	33.6
Cs	CsCl <sub>2</sub>	626	9.0	Ag	AgCl	700	0.0600
Cs	CsI	597	28.0	Al	AlI <sub>3</sub>	423	0.3000
Mg	MgCl <sub>2</sub>	800	1.08	Ga	GaCl <sub>2</sub>	180	1.9200
Mg	MgCl <sub>2</sub>	1050	1.57	Tl	TlCl	550	0.0090
Ca	CaCl <sub>2</sub>	1000	5.40	Sn	SnCl <sub>2</sub>	500	0.0032
Ca	CaI <sub>2</sub>	1000	9.66	Sn	SnBr <sub>2</sub>	500	0.0680
Sr	SrF <sub>2</sub>	1000	19.90	Pb	PbCl <sub>2</sub>	600	0.0200
Sr	SrCl <sub>2</sub>	1000	24.60	Pb	PbCl <sub>2</sub>	800	0.1230
Sr	SrBr <sub>2</sub>	1000	36.10	Pb	PbCl <sub>2</sub>	700	0.0550
Sr	SrI <sub>2</sub>	1000	39.30	Bi	BiCl <sub>3</sub>	450	47.50
Ba	BaF <sub>2</sub>	1050	21.90	Ce	CeCl <sub>3</sub>	850	33.00

によくおこり、不溶性の混合酸化物 (mixed oxide) を作り負極を不活性化する。しかし、電池の動作時間が5~15分という短時間の時には、上記の作用は小さいと考慮して無視されることが多い。正極剤の溶解度を表11にあげる。

水溶液系の場合のように、膜を用いてこのような化学短絡 (chemical short-circuiting) からののがれようとする提案がなされている。一つの試みはナトリウムイオンだけを透過するセラミックスを利用したものである。しかし十分な透過性を有し、高電

表 11. 陰極物質の塩化物浴および硫酸塩浴への溶解度 <sup>47) 80)</sup>

Cathodic material	Solubility (%)	
	KCl-LiCl at 600°C	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at 800°C
Cr F <sub>3</sub>	1.96	0.21
CoF <sub>3</sub>	Reacts	4.33
CuCl <sub>2</sub>	11.4	2.1
CuO	0.36	0.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.06
K <sub>3</sub> FeF <sub>6</sub>	15.0	4.89
Mn F <sub>3</sub>	4.32 With reaction	3.57
MoS <sub>2</sub>	0.42	5.78
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	13.5	6.3
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	0.10
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	2.58
WO <sub>3</sub>	3.24	9.05
	KCl-LiCl at 450°C	
Cu <sub>2</sub> O	0.42	
PtO	0.09	
PdO	0.11	
NiO	~0.002	

流密度にたえられ、かつ低抵抗の膜は得られなかった。

第2の試みは、うすい合成ゼオライトの膜を用いたものであった。<sup>58)</sup> 純度が高いNa X型のゼオライトは、ホットプレスされ、700°Cで熱処理された。この膜は510°Cで $2 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ の電気伝導度を有する。高電流密度で用いる場合には更に改良が必要である。例えば、このような電解質のオーム損は100 mA/cm<sup>2</sup>において、厚さ1 mmにつき0.5 V程度でなくてはならない。(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.85</sub>(CaO)<sub>0.15</sub>のような格子欠陥のある酸化物は高温燃料電池の固体電解質に用いられている。<sup>58)</sup> ZrO<sub>2</sub>\*はホタル石型の立方結晶を作り、カチオンの位置は全部うめられているが、CaOが含まれると、CaO1分子について、一つのアニオンの位置が空になる。酸素イオンはアニオンの空孔から空孔へ移動し、そのために高い電気伝導度を得られる。しかし、かなりの高温(約600°C)にならないと、実用に

\* 注：原著はCaOとなっているが、ZrO<sub>2</sub>のまちがいと考えられる。



たえる電気伝導度には達しない。加熱型電池は高電流密度の放電を目的としているから、電気化学的な半電池反応の生成物が可溶であることが望ましい。カルシウムやマグネシウムの塩化物はLiCl-KCl共融物によくとけるので、負極材について問題はおこらない。しかし反応が速い時はCaCl<sub>2</sub>が電極面に沈殿し、通電路をふさぎオーム降下を増すこともある。<sup>45)</sup>

正極がCu<sub>2</sub>Oのような単純な酸化物の場合にも問題はおこらない。即ち放電によりO<sup>-</sup>は、電解質へとけ出し金属は電極へ析出する。析出した金属は、はじめの酸化物よりも密度が高いから、多孔性極の構造は保存される。しかも析出した金属は電極の電導度を向上させる。更に具合のよいことは、マグネシウムやカルシウムの酸化物はかなりよく電解質にとけるので、ほとんど沈殿はおこらない。各種の酸化物アニオンが用いられるときに問題は複雑になる。反応生成物は低級の酸化物であることが多く、電極をおおって不活性化させてしまうことがある。理論的には、LiClを電解質とした最適の電池の組合せはLi/Cl<sub>2</sub>である。(KClはとけたリチウムの溶解度を増加させるので加えられないことが多い) 原理的にはこの系は2次電池にも適しており、しかも充電時の濃度分極も無視できる。しかしこの電池の開発途上には、むずかしい技術上の問題が横たわっている。それは、リチウムが作動時に液体であるということ、およびLiClが強い腐食性をもっているということによっている。

さて次に加熱型電池を作る時の一般的な問題点を列挙してみよう。

- 1) 電池内にたまっていた残余気体は膨張して物質のはく離をおこす原因となる。
- 2) 材料に含まれている水分は水蒸気になり、膨張した空気と同じ作用をし、しかも電池を使用する前に陽極を酸化してしまう。
- 3) 陽極、陰極の液相が、電解質を通し移動し、内部短絡をおこす。
- 4) 陰極の炭素結着剤は、液状の塩や金属の共融物と同じように移動し、別の短絡原因となる。

次の構造の電池は、上にのべた問題がのぞかれた理想的なもので、800~1000°Fで数日間の寿命を有する。<sup>59)</sup>



ファラデー効率は73~93%で、エネルギー密度は容器重量をのぞいて28 W-hr/lbであった。



#### 4.4. 負極材料

##### 4.4.1. カルシウム

この材料はいくつかの加熱型電池の負極に用いられている。<sup>60) 61)</sup> カルシウムの KCl-AgCl ガラス照合電極に対する電位は  $-3.0V$ <sup>60)</sup> で、化学当量は 20 である。500°C において BaCl<sub>2</sub>-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 電解質中でカルシウム電極を用いたところ電極が活性化するのに時間がかかることが観察された。このおくれは、カルシウム酸化物または窒化物が電池の組立中に表面に生成し、カルシウム地金が電解質と平衡するのに時間がかかるためにおこるためと考えられる。この組成の溶融塩には CaO の溶出はおそい。これとよく似た LiCl-KCl 共融塩に対しては、CaO はよくとけ、実際に酸素イオンの供与剤として用いられる。<sup>51)</sup> それに加えて、リチウムを含む電解質中では次の反応がおこるので更に都合がよい。

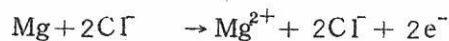


すなわち、カルシウム電極上に生成したリチウムが 231°C 以上ではカルシウムと液状の合金を作り、そのために電極面が対流によって常に更生されるので、電極が固体であるときに生ずる著しい分極からのがれることができる。事実 Li<sup>+</sup> を含んだ電解質中では活性化時間は短かく、高電流密度でも分極は小さい。<sup>60)</sup> しかし別の問題として電池を構成する上の安定性の問題が起ってくる。液状の負極材が電解質をよぎって正極板上で放電し、その反応は当然高温の方が著しい。合金生成反応とこの自己放電反応は共に発熱反応であるから熱的な暴走がおこる可能性がある。従って電池の寿命は 5~10 分以内に限定されてしまう。酸化剤であると同時に酸素イオンを供与する物質を電解質に加えると、ある程度の安定が得られる。例えば、過マンガン酸イオン、メタバナジン酸イオン、硝酸イオン、クロム酸イオンなどがその例で、特にクロム酸イオン (6.65 mol%) がすぐれており、陽極電位の安定性および寿命の点から最も満足のゆく結果が得られた。カルシウムと Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなっている、かなり不溶性の保護皮膜が電極面をおおうためと考えられる。当然この皮膜はリチウムとの合金反応を十分に抑制するが、完全にさまたげるものであってはならない。上述の系からなる電池では、11 分間 1.50 A/cm<sup>2</sup> において、陽極電位  $-2.59V$  (Ag/AgCl 照合) で放電した。しかし合金の生成を適当におさえ、かつ電気化学的な放電は阻止しないというつりあいを保つようにクロム酸イオンを調整することがむずかしいと思われる。

##### 4.4.2. マグネシウム

マグネシウムはカルシウムと同様広く加熱型電池の負極に用いられている。<sup>50) 62)</sup> マグネシウムの当量重量は12で、LiCl-KCl浴中で用いた場合、電極電位は約0.3Vカルシウムよりも貴である。前述したカルシウム電極とちがい、リチウムイオンを含む電解質を用いなくともよい放電特性が得られる。マグネシウムは開路状態で、露出面積1cm<sup>2</sup>、1分間につき、500°CのLiCl-KCl共融塩に1.0±0.2×10<sup>-8</sup>g (8×10<sup>-8</sup>当量)とけることが知られている。普通の放電速度ではこの副反応は問題にならず、電極効率 (electrode efficiency) は多くの場合91%をこえる。<sup>50)</sup> 事実、酸化をうけたマグネシウムはすべて電解質にとけており、水溶性の塩となっている。

多分半電池反応は次のようなものである。



もし電解質中に、不純物からあるいは反応生成物から、酸素イオンか水酸化イオンが導入されると、かなりの量のMgOの生成がおることがある。これは精製されていないLiClやKClを使った時に観察された。塩の中に存在する水が不溶性のMgOを生成するための酸素を与えるのである。<sup>64)</sup>

#### 4.4.3. アルミニウム

当量重量は9である。アルミニウムを負極とし、O<sub>2</sub>/Cuを正極とした高温電池が発表された。<sup>65)</sup> 電解質はAlF<sub>3</sub> 40.5%, NaF 57.85%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.65%である。

#### 4.4.4. リチウム

LiCl-KCl共融塩中のLi(l)-Li(0)系の平衡電位は表6にあげてある。溶融したリチウムは塩化物融体の存在下できわめて反応性に富み、ガラスを急速におかす。リチウムは、卑な電位を有し、当量重量も小さい(175CA-hr/lb)ので、加熱型の電池に適した性質を持っている。リチウムを負極にした実験用の電池が組立られ、充放電がくりかえされた。<sup>66)</sup> Li/AgClの組合せを用いた時の挙動を図6に示す。リチウム電極の構造は図7のようなものであった。

リチウムはまたLi/LiH/H<sub>2</sub>という組合せで、熱再生型燃料電池 (thermally regenerative fuel cell) にも用いられる。<sup>67)</sup> 電池反応は、リチウムと水素からLiHが生成する反応である。電解質にはLiCl-LiFの共融塩 (m.p. 932°F) が用いられた。反応生成物LiHは、この塩によくとける。LiHを含んだ電解液は電池からくみ上げられ、1650°Fの再生器へはこぼれる。この温度では、LiHはリチウムと水素に

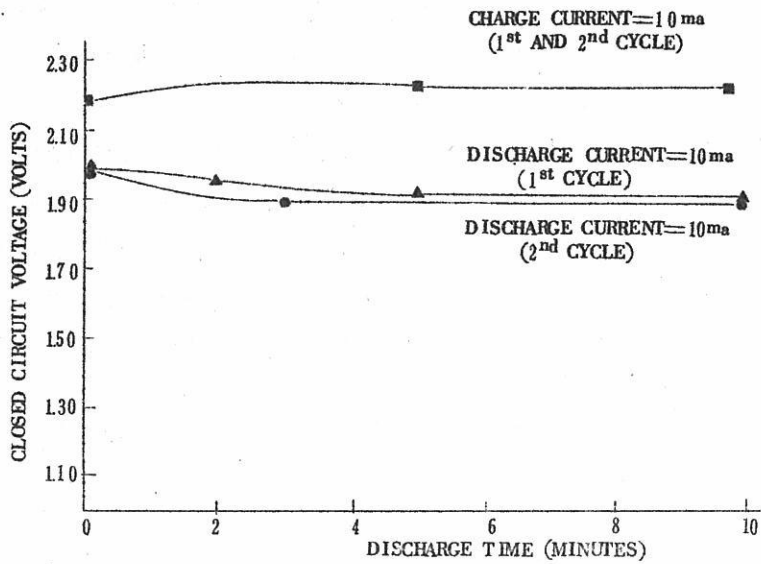


図6. Li-AgCl/Ag電池の充放電特性

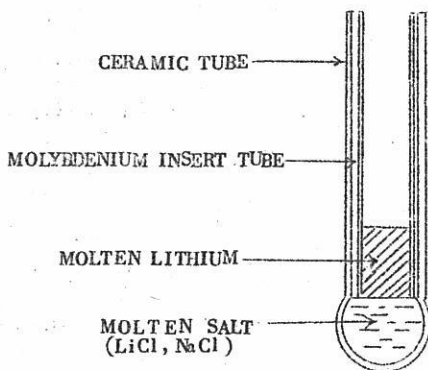


図7. Li-AgCl/Ag電池のモリブデン製のリチウム挿入電極

分解する。蒸留分離後、水素は陰極室へ、電解液とリチウムは陽極へ返され再循環させる。負極剤の正極での直接の化学反応をなるべくおさえるために、隔膜を用いることが望ましい。0.5 KWのパイロットモデルでは、重量が127 lbで体積は0.688 ft<sup>3</sup>であった。一つの電池の出力は200 A/ft<sup>2</sup>において、0.45 Vであり、装置全体の出力は5.40 KW/ft<sup>3</sup>になるはずである。

最近、Li/Cl<sub>2</sub>の組合せの電池が発表された。熱力学的エネルギー効率 $Q_0$ は1050 whr/lbである。<sup>68)</sup> LiもCl<sub>2</sub>もパワーモジュールの外にたくわえられ、装置は燃料電池のように働く。電池一つ当りの出力は、電解質にLiClを用いた場合300A、1.6Vであった。最大の出力密度は6000 W/ft<sup>2</sup>であった。<sup>69)</sup> 報告によると、電池は負荷がかかっている状態では加熱を必要とせず、自己

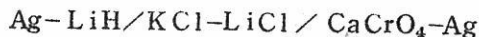
保持的 (self-sustaining) に働き、最大出力 (50% 効率) で用いる時には冷却が必要である。加熱装置の重量を含まないエネルギー密度は 350 w hr/lb であった。すでに述べたように、Li の LiCl への溶解度は比較的小さいが、ある程度の化学短絡は起こり、電流効率は 80% であった。陰極は  $80\text{cm}^2$  の多孔性グラファイトの円板で、グラファイトの室にうめこまれている。グラファイトは、LiCl にはぬれにくいので、電極のぬれは問題にならなかった。リチウム陽極は、ステンレスファイバーの金属円板を鉄の箱にうめこんだものでできており、酸化ベリリウムのリングが電気絶縁体となっている。反応物質は電池の両側から供給され、積層型の電池が作れるように設計されている。この電池が成功したのは、きびしい材料の問題を克服したことにあるといえる。電極構造および隔膜を軽く作ることも必要とされている。同様な材料の問題が、Li/H<sub>2</sub> 電池の発展を阻止している。

#### 4.4.5. リチウム合金

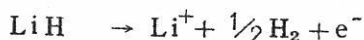
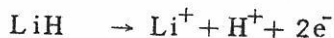
経済的に有利な、リチウム-アルミニウム-マグネシウム合金 (Li 13~15%, Al 1.0~1.5%)<sup>70)</sup> が加熱型電池に用いられた。報告によれば、この合金は開路時にも放電時にも純マグネシウムよりも 0.55V 高い電圧が得られた。(Voc = -3.10V vs. Pt/Pt(III)) この合金が特にすぐれているとされている点は、電極が液状でなく、しかも電気化学的に高い活性度をもつということ、および 210°C においてすら水と反応せず同時に LiCl-KCl 共融塩と触れても何ら変化をおこさないということの 2 点である。

#### 4.4.6. 水素化リチウム

水素化リチウムは溶融塩に可溶で、高エネルギー-低重量の電極材料となる可能性がある。LiCl-KCl 共融塩中で陽極放電機構が研究された。<sup>71)</sup> ペレット型の次のような電池は開放電圧が 2.15V であった。



瞬間電流として  $20\text{A/in}^2$  が得られ、 $2\sim 5\text{A/in}^2$  に 4 分間保つと終点電圧は 1V になった。2 電子移行の酸化反応と考えるとクーロン効率は 35~60% になる。クーロン効率が大幅に変るといふことおよび放電中に多量の水素ガスが発生することから次の競走反応が起っていると考えられる。



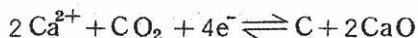
#### 4.5. 正極材料

##### 4.5.1. 塩素

450°CにおけるLiCl-KCl共融塩中での塩素電極は明かに可逆である。実際黒鉛上のCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>系は照合電極として使われている。<sup>52)</sup> 塩素電極を用いて電池を作る時におこる問題は、水溶液系のガス電極の場合と多くの点で同じである。LiClは電極をぬらさない<sup>68)</sup>ので、この電解質中で、ぬれの問題はおこらない。安定でコンパクトな電極構造や、ガスの供給装置を発展させるには高温型燃料電池工学の知識を借用できるであろう。塩素電極は、H<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>型の燃料電池の一部に使われている。最近、電解質にNaCl(42mol%)<sup>72)</sup>-LiClの組合せを使い450~600°Cで作動させた結果が発表された。電極は触媒を附加していない多孔性炭素で、60μの孔径をもつものの方が40μのものよりもすぐれていた。活性化過電圧は600°C、3A/dm<sup>2</sup>(1.94A/in<sup>2</sup>)において、65mVであった。電極は100時間以内の使用に対しては劣化しないという。電極間隔が、10mmであること以外、詳しい構造については不明である。

##### 4.5.2. 酸素

以下のべる、LiCl-KCl共融塩中での酸素電極および銅、白金、パラジウム、ニッケル、バナジンの酸化物電極に関する実験データは主にLaitinenの仕事<sup>51)53)</sup>から引用したものである。この一連の研究は、酸化物と平衡している電極の可逆性を測定したものである。酸素イオンの濃度は、リチウムかカルシウムの酸化物を加えて変えた。400°C~500°CにおけるKCl-LiCl浴中でのO<sub>2</sub>/O<sup>-</sup>系の測定には、電極にグラファイトが用いられた。0.09M~0.21Mの酸化リチウムを含む溶液中の酸素電極は400~500°Cにおいて平衡に達するのがおそかった。6~7時間後、電位は大体一定値に達し、450°Cにおける最終値は、0.094, 0.167, 0.21Mの酸素イオン濃度に対し、1MPt(III)極に照合して、各々-0.212, -0.328, -0.407Vであった。濃度に対する電位変化の割合はNernstの式から予想される値よりもずっと大きかった。400°Cおよび500°Cにおいても同様な挙動がみられた。従ってこのような条件下では、酸素電極は可逆でないことが結論できる。CaOで飽和したKCl-NaCl中で、800°Cにおける炭素電極については、電位規定反応は次のように示される。



従って上記のLiCl-KCl浴中の電位規定反応にも炭素が関与していると考えられる。

よってこの実験における電位のドリフトや、非平衡的な性質は、測定される電位が混成電位であることに起因していると思われる。

#### 4.5.3. 酸化ニッケル

Ni-NiOの系も研究されている。

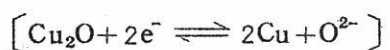


ニッケルは安定な酸化物としてNiOを作り、オキソクロライドは作らないことが知られている。電位測定から求められた酸化ニッケルの溶解度は $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であった。 $\log[\text{O}^{2-}]$ 対 $E$ のプロットは理論的な勾配から大きくはずれ、電極反応は不可逆であることを示している。 $E_{\text{oxide}}^0$ は約 $-1.23\text{V}^*$ で、この値に理論勾配をあてはめて計算すると溶解度は $10^{-3} \text{ mol/l}$ となる。実験値の点はバラツキ、 $E_{\text{oxide}}^0$ の値の値はあまりない。 $-1.23\text{V}$ という値は、 $E_{\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}}^0$ とポーログラフィックに求められたNiOの溶解度から求められたNiOの溶解度から予想される値 $-1.297\text{V}$ よりもわずかに貴である。理論と実験の食い違いには次の二つの理由が考えられる。一つはNi(III)-Niの系が多量の酸素イオンの存在下では不可逆にはたらくということである。この説明は、Ni(III)-Ni電極の交換電流が大きく、NiOはLiCl-KCl共融塩にあまりとけないことから妥当ではない。第2は、例えばNi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような高級酸化物が生成しているかも知れないということである。この場合には測定される電位はNiOとNi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混成電位になる。この説明はNi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が、酸化リチウムの存在によって促進されることと考え合せると、より妥当である。660°Cまたはそれ以上の温度で、硫酸リチウム-硫酸カリウム共融塩中でもNi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在することが証明されている。

#### 4.5.4. 酸化第1銅

電位測定および電流電圧曲線から求められたCu<sub>2</sub>Oの溶解度は各々 $3.8 \times 10^{-2}$  および $5.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であった。 $\log[\text{O}^{2-}]$ 対 $E$ のプロットは66.2 mVの勾配をもち、 $E_{\text{oxide}}^0$ の値は、 $-1.207\text{V}$ であった。Cu/Cu<sub>2</sub>O, O<sup>2-</sup>の系は次の反応がおこると考えられ、第2種の電極としてはたらく。

\* 注) ニッケル、銅、白金、パラジウム、バナジムの酸化物電極の電位は、Laitinen 仕事からの引用なので、LiCl-KCl共融塩中の1MPt(III)/Pt極に照合して考えると考えられる。



#### 4.5.5. 2価の白金酸化物

固体のPtOが共存している飽和溶液中の白金箔の電位は、 $3.28 \text{ M} \times 10^2 \text{ MPt (II) / Pt}$ の照合電極に対して $-0.0346 \text{ V}$ で、この値は4~5時間にわたって一定であるといわれる。この電位からPtOの溶解度を求めると、 $3.32 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ になる。

#### 4.5.6. パラジウム2価の酸化物

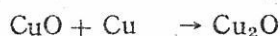
PdOの溶解度は電位測定から $9.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と算定されている。 $\log [\text{O}^{2-}]$  対  $E$ のプロットは $74.2 \text{ mV}$ の勾配をもち $E_{\text{oxide}}^0$ の値は $-0.514 \text{ V}$ であった。 $E_{\text{oxide}}^0$ から求められた溶解度は $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ であった。この系も平衡に達するのは極端におそかった。しかし実験によれば、この系は可逆な第2種電極として働く。

#### 4.5.7. 酸化第2銅

この酸化物単身かまたは $\text{Cu}_2\text{O}$ と共に加熱型電池の陰極に用いられる。理想的な $\text{CuO}$ の放電機構は次のようである。



しかし、安定な中間体が存在するので反応は次のように進んでいると予想される。



$\text{CuO} + \text{Cu}$ の反応は水溶液中でも見られる。

すでにのべたように $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ の系は $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 塩中で $\text{O}^{2-}$ に対して可逆である。 $\text{CuO}$ の $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融塩への溶解度は $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ で、かなり高くそのために化学短絡 (chemical short circuiting) をおこしやすく、電池の働きを複雑にする。

次のような電池が $600^\circ\text{C}$ で試験された。<sup>73)</sup>



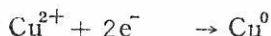
開放電位は大体 $2.3 \sim 2.4 \text{ V}$ で、加負荷時のピーク電圧は $1.45 \text{ V}$ 、ピーク電流は $188 \text{ mA/cm}^2$ であった。エネルギー密度は、電極、格子、電解質、セパレーターを含めて、 $177 \text{ W hr/lb}$ であった。



#### 4.5.8. Cu(II) - Cu(0)

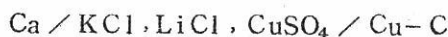
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  の系は可逆で、高い交換電流密度を有する。従って可溶性銅塩を含む正極に対しては大電流放電が期待できる。この系の一つに  $\text{CuCl}_2$  がある。 $\text{CuCl}_2$  は非常に酸化性が強いので、正極剤として用いるにはやっかいな問題が生ずる。<sup>58)</sup> 例えば金の基体 (substrate) は、 $\text{CuCl}_2 + \text{LiCl} + \text{KCl}$  の浴にひたすと10分程で溶解してしまう。50 mil  $\phi$  のタンタル線は、525°Cで15時間でこの浴にとけてしまった。25 mil  $\phi$  のタングステン線も部分的に溶出していた。しかし pyrolytic graphite, glossy carbon, および炭化ホウ素は安定であった。150 mA/cm<sup>2</sup> における分極は 0.03V にすぎなかった。

$\text{Cu}_2\text{SO}_4$  も正極剤に用いられる。<sup>73)</sup> 600°C程度では硫酸イオンは消極剤としては働かず、電池反応は次のようになる。



この正極剤は、 $\text{SO}_4^{2-}$  が負極へ拡散してゆき、硫化物を作るので問題がある。

次の構造の電池は、活物質にだけ注目すると 300w-hr/lb の出力をもち、電極、格子、電解質、スペーサーを含めると 140w-hr/lb になることが発表された。



同様な構造で、消極剤に  $\text{CuPO}_3 - \text{LiPO}_3$  を用いた電池は、活物質についてだけ見れば 293w-hr/lb、電池全体を考えれば 222w-hr/lb になることが報告された。<sup>73)</sup> 数マイクロ秒の電位崩壊を観察できる速いインタラプタを用いて、分極の研究を行なったところ、活性化過電圧はごく小さくオーム降下は 100 mA/cm<sup>2</sup> において 200~300mV にしかならないことが明らかにされた。ゆっくりした電位の崩壊から濃度分極をしらべても 50~100 mV にしかならない。それにもかかわらず実際に観察される分極は約 1V にも達する。また数分間作動させたのちの電池の開放電位は、はじめの開放電位よりも数 100 mV 低い。以上のことから内部短絡によって多量のエネルギーが失われていることが示唆された。

#### 4.5.9. 鉄の酸化物

鉄の酸化物も加熱型電池の正極剤に使われている。放電の挙動は使われた酸化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  の性質によって変わる。放電の挙動の差異は、大まかにいって次の二つの点から、議論できる。一つは、還元反応に関与する鉄の量についてである。Fe(III) を 3.4 mg イオン含むマグネタイトを用いた電池は、4.96 mg イオン含む  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用い

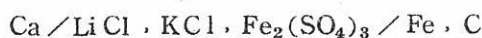
た電池より分極がおこりやすい。電導性の炭素を加えると、初期の挙動は改善されるが、電圧降下は速い。おそらく鉄の酸化物の還元がガルバニックでないためと考えられる。

今一つは、酸化物の比抵抗についてである。一般に消極剤の電導度が大きくなると端子電圧も増加する。酸化物の比抵抗が大きいときは、放電電流が減少するので、平坦な放電曲線が得られる。酸化物の比抵抗という点から、マグネタイトおよび $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スピネルの挙動と、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  およびそれを熱処理して作られたものの挙動が比較できる。

少量のシリカを含む試料は純酸化物よりも抵抗が大きく、チタンイオンを含む試料は抵抗が小さい。この相異は電池の動作にも反映する。比抵抗はパラメータとして基本的に重要ではあるが直接に測ることはむずかしい。比抵抗は、加圧整形時の圧力、粒子径、多孔度によって大きな影響をうける。このように複雑な性質を逆に用いれば、要求される任意の電気的性質をもつ陰極を選択的に作り出すこともできるであろう。例えば短時間、大電力、高電圧が必要なならば、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  かマグネタイトを用いればよい。逆に端子電圧が大きいことよりも平坦な放電曲線が必要な時には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用いればよい。また端子電圧は $\text{TiO}_2$  か $\text{SiO}_2$  を加えることによりある程度ずらすことができる。短時間、大きいピーク電圧が必要なならば、鉄の酸化物に炭素粉をまぜ合せればよい。二つの異なる試料の中間的な挙動が要求される時は、両方の試料を適当にまぜ合せればよい。

#### 4.5.10. Fe(III), Fe(0)

可溶性の鉄イオンを用いた陰極も可逆で大きい交換電流密度を有する。次の形の電池が $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  を用いて作られた。<sup>73)</sup>



$\text{FeCl}_3$  も正極剤として使われる。<sup>58)</sup>  $\text{FeCl}_3$  には、金のsubstrateを用いても見かけ上問題はおこらなかった。 $\text{FeCl}_3(1\text{mol})\text{-LiCl}\cdot\text{KCl}(4.5\text{mol})$  の浴は $450^\circ\text{C}$ 、 $150\text{mA}/\text{cm}^2$  において $0.1\text{V}$  の分極を示した。

#### 4.5.11. $\text{Sb}_2\text{O}_3$

この化合物も、正極板上で放電する。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の $\text{LiCl}\text{-KCl}$  共融塩への溶解度は $600^\circ\text{C}$  で $0.5\%$  である。半電池反応は、直接金属が生成する反応であることは明らかである。<sup>73)</sup> 即ち、放電中の融体を分析したところ、アンチモンと未放電の $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が見い出された。



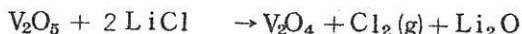
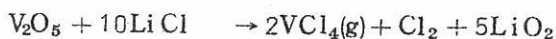
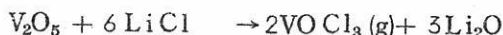
上の電池は開放電圧が $2.2\sim 2.4\text{V}$  で、電極、格子、セパレーターを活物質に含めて、エ

エネルギー密度は110~120 w-hr/lbであった。

陰極材料の組成をかなり変えても電池の動作は大して変わらないが、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の含量が、カソードケーキの45%を下回ると出力が大巾に低下する。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の少ないケーキにはグラファイトを加える必要がある。消極剤の粒子間を生成したアンチモンが橋かけをしてくれることを期待することはできない。

#### 4.5.12. $\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{V}_2\text{O}_5$  のLiCl-KCl共融塩への溶解度はきわめて大きい。濃度が大きい時は、 $\text{V}_2\text{O}_5$  は融体と反応して、塩素と不溶性のバナジウム化合物になる。350℃~500℃において、5~30mol%の $\text{V}_2\text{O}_5$  とLiCl-KCl共融塩との反応生成物が化学分析され、次のような分解反応機構が提出された。



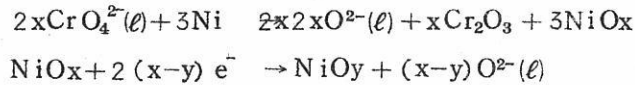
バナジウムのオキシクロライド ( $\text{VOCl}_3$ ) は、真空下で揮発性である。10%以下のバナジウムの塩は自己放電によってV(v)からV(IV)へ還元されてしまう。550℃において融体から青い結晶が析離し分析すると  $x=7$ ,  $y=3$ ,  $z=23$  が得られた。その粉末のX線の回折像はバナジウムブロンズ (vanadium bronze) に近いものであった。450℃、LiCl-KCl共融塩中で、 $\text{V}_2\text{O}_5$  は電気化学的還元を受け、リチウムとバナジウムの不溶性混合酸化物を作る。このような反応がおこる電位は $\text{V}_2\text{O}_5$ の濃度にも依存する。バナジウム酸リチウムブロンズ (lithium vanadate bronze) はPt(II)-1M/Ptに対して0.00~0.20Vで生成し、その組成は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$ である。反応がおこっている状態で、1分子の $\text{V}_2\text{O}_5$ を還元するのに必要な電子数(n)を求めると0.5~0.7になるが、平衡状態の測定からは0.85~0.8<sup>53)</sup>が得られる。固体の $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$ からみちびかれるネルンストの式について、 $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{O}^{2-}$ の間の考えられうる各々の平衡に無関係に、nは0.67をこえないはずである。

この反応進行状態下のnと平衡にある時のnがことなる原因の一つは $\text{V}_2\text{O}_5$ またはバナジウム酸イオンがバナジウム酸リチウム結晶の表面へ吸着され表面の組成を変えているところにあると思われる。これらの結晶は金属の混合酸化物であり、酸性またはアルカリ性の種

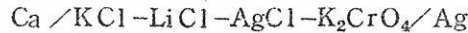
に対して活性なサイトが存在するのである。

#### 4.5.13. クロム酸塩

$K_2CrO_4$  のようなクロム酸塩は、加熱型電池に可溶性の消極剤として用いられる。<sup>60) 62) 63) 65)</sup>  
 $K_2CrO_4$  は  $LiCl-KCl$  共融塩中、白金電塩上で電気化学的に還元を受け、リチウムイオンや融体を含んだ不溶性のクロムの低級酸化物になることが示された。<sup>76)</sup> この反応は、従来次の反応であるといわれていたが、実際は更に複雑で多くの反応を含むであろう。



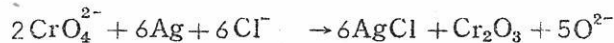
ここで  $\ell$  は電解質中にとけている物質を表わす。最近次の電池が発表された。



消極剤として  $AgCl$ 、 $K_2CrO_4$  単身あるいは両方を用いた時の電池の作動から考えて陰極放電反応に対し次の機構が提出された。まず塩化銀が次のように放電する。



そして次の反応が後続し、ガルバニックに消費された銀イオンが復帰する。



クロム酸カルシウム、塩基性クロム酸ナトリウム-亜鉛 (basic sodium zinc chromate),<sup>75)</sup> 重クロム酸カリウムなども消極剤として使われる。クロム酸塩を用いた電池は多くの場合電圧が時間と共に変化し安定な平衡電位は測定できなかった。これらの消極剤を用いて組立てた電池が、消極剤面積あたりの電流密度が  $110 \text{ mA/in}^2$  の時に発生するピーク電圧を表 12 に示す。陽極の分極に影響を与える消極剤もある。例えば  $CaCrO_4$  を用いるとマ

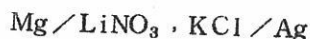
グネシウムの陽極は  $Fe_2O_3$  を用いた時よりも分極しやすくなる。これは  $CaCrO_4$  が  $LiCl-KCl$  共融塩中で  $400^\circ\text{C}$  で 7 wt %,  $600^\circ\text{C}$  で 19 wt % の溶解度をもつためと考えられる。<sup>45)</sup>

表 12.  $110 \text{ mA/in}^2$  におけるピーク電圧<sup>75)</sup>

Couple	Peak voltage
$Ca / ZnCrO_4$	3.28
$Ca / CaCrO_4$	2.88
$Mg / CrO_4$	1.96
$Ca / SrCrO_4$	2.62
$Mg / SrCrO_4$	1.84

#### 4.5.14. 硝酸塩

硝酸イオンも加熱型電池の消極剤として次のような電池に使われている。<sup>77)</sup>

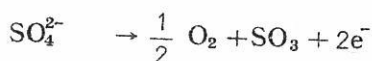


KCl が50%の時に最良の結果が得られ、開放電圧は1.5Vで、銀よりも白金の方が正極としてすぐれていた。従来は、銀がLiNO<sub>3</sub>によって酸化され、AgCl、Li<sub>2</sub>Oおよび窒素の酸化物が生成し、このAgClが電気化学的な放電に関与すると考えられていた。しかし、熔融硝酸塩は銀や白金とは反応せず、直接に放電して酸化物イオンと窒素の酸化物になることが明らかにされた。<sup>36)</sup>

#### 4.5.15. 硫酸塩

硫酸リチウムと硫酸カリウム(80mol%)は共融塩を作り、535°Cで融解する。この共融塩を625°Cで両極に白金を使って電気分解すると次の結果が得られる。<sup>78)</sup>

陽極では次の反応がおこっていると考えられる。



約10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度では固体の析出は見られず、連続的にはげしく気体が発生する。電解初期の陽極電位はIRの補正をすると、Ag(I)(1m)-Ag(0)照合電極に対して0.7Vで、15分後に0.9Vの定常値におちつく。化学分析によると、陰極室には95%の電流効率で亜硫酸塩と硫化物が生成している。陰極反応は複雑であるが、おそらく次の反応が組合されたものであろう。



硫黄はもし存在するとしてもごく微量である。電解開始時の陰極電位はIRの補正をするとAg(I)(1mol)/Ag(0)に対して-1.6Vであったが、徐々に変化し35分後に-2.0Vの定常値におちつく。表13にはAg(I)(1m)/Ag(0)を基準にして求められた起電力例を示す。アルカリ塩化物にくらべて使用できる電圧範囲が小さいことが問題である。活性な金属電極は硫酸塩を選元するので簡単には使えない。例えばニッケルは融体と反応してニッケルの硫化物を作る。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含む融体中の実験では、Mg, Fe, Cd, Zn, Tl, Pbも硫酸塩を分解して硫化物を作る。<sup>79)</sup> マグネシウムとの反応は他の金属にくらべて特に

表 13.  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  共融塩中の起電力列

Electrode	Standard potential
$(\text{SO}_4^{2-}, \text{O}_2)$	+ 0.7
$\text{Pd(II)} - \text{Pd(0)}$	+ 0.541
$\text{Rh(III)} - \text{Rh(0)}$	+ 0.387
$\text{Cu(III)} - \text{Cu(I)}$	+ 0.051
$\text{Cu(I)} - \text{Cu(0)}$	- 0.201
$(\text{SO}_4^{2-}, \text{S}^{2-})$	- 1.6

速いようである。この腐食反応は活性な負極材の使用をさまたげるものではないが、電池の寿命を短くし、負極の効率が下ることは考慮しておかなければならない。腐食反応を見こんで活性な負極を用いた場合には、更に生成した硫化物が不動態化をおこさない程度に可溶でなくてはならない。この問

題は水溶液電池にマグネシウム極を用いる時と似ている。

高温度 (800°C以上) では、硫酸イオンやリン酸イオンのようなアニオンは事実上消極剤として働くことが知られている。<sup>73)</sup> 複雑な放電機構が提案されており  $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  のような中間生成物が関与していると考えられている。ホウ酸塩、ケイ酸塩、硫酸塩を含んだ試作電池について簡単に触れよう。加熱型電池のセパレーターによく使われている粘土がこれらの塩を用いた電池にも使われた。しかし粘土はアルミノシリケートなので酸素を含んだアニオンが消極剤としても働く。MgO のセパレーターについてはこの問題はおこらない。

$\text{Ca/K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$  の電池が試作され、塩は電解質であると同時に消極剤として働き、活物質を基準にして 127 w-hr/lb の出力が得られることが発表されている。同じ基準のとり方で、 $\text{Ca/KPO}_3\text{-LiPO}_3$  の電池は、220 w-hr/lb の出力が得られた。

#### 4.6. 2次電池の可能性

溶融塩を電解質とした2次電池の可逆性が考えられている。<sup>57)</sup> すでに示したように、多くの組合せは、非常に可逆性がよく、しかも溶融塩電解においてもファラデーの法則も厳密に成立つ。更に電解質は高い電導度を有し高電流密度での充放電の時のIR損失を小さくできる。溶融塩を用いた2次電池を開発する時の主な問題点は陽極と陰極の分離の問題である。なぜなら可逆性のよい物質の多くは溶融塩にかなりの溶解度を持つからである。

文 献

1. R. Meredith, paper presented at Fourth Symposium on Ammonia Batteries (1962)(AD 272289).
2. J. M. Freund and R. W. Graham, "Basic Research for Ammonia Vapor Activated Batteries," Report No.1, Contract DA 36-039-sc-72306 (July 1956)(AD 119827).
3. G.F. Sieglinger, Proc. Ann. Power Sources Conf. 15: 93-95 (1961).
4. L. J. Minnick, Proc. Ann. Power Sources Conf. 14: 114-116 (1960).
5. W. S. Harris and G. B. Matson, "The Electroreduction of Aromatic Nitro Compounds in Nonaqueous Solutions; Part I. The Reduction of Nitrobenzenes in Acid-Liquid Ammonia Solutions," Report No. NAVWEPS 7241 (December 1962)(AD 293446).
6. L. Minnick et al. US 2,937,219 May 1960
7. D. Doan and L. Wood, Report No.15(March 1964)(AD 447190).
8. R. Panzer, "Chemoelectric Energy Conversion," NAVWEPS Report 8210 (September 1964)(AD 451296).
9. R. Panzer, Paper No. 164, Electrochem. Soc. Meeting (San Francisco)(May 1965).
10. H. H. Sisler, Chemistry in Non-Aqueous Solvents, Reinhold (New York), 1961.
11. L. F. Audreth and J. Kleinberg, Non-Aqueous Solvents, second edition, John Wiley & Sons (New York), 1965.
12. G. Jander, "Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln," Chapter 3, in: Chemistry in Non-Aqueous Solvents, H. H. Sisler (ed.), Reinhold (New York), 1961.
13. W. S. Wong, "Sixth Symposium on Ammonia Batteries," Report No. NOLC597 (January 1964)(AD 433 973).



14. F. E. Rosztoczy, "Fourth Symposium on Ammonia Batteries," Report No. NOLC559 (January 1962)(AD 272289).
15. J. West et al. US2,723,301, November 1955.
16. L. Minnick et al. US 2,863,933, December 1958.
17. W. L. Jolly, "Metal-Ammonia Solutions," in: Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 1, A. Cotton (ed.), Interscience (New York), 1959, pp. 235-282.
18. J. Daley, G. McWilliams, and W. Spindler, Navweeps Report 8813, NOL, Corona, California (April 1965).
19. L. R. Wood and D. J. Doan, Proc. Ann. Power Sources Conf. 17: 132-134 (1963).
20. D. Doan, "Research on Ammonia Battery Systems," Report No. 6, Contract No. DA-36-039-sc-85396(January 1962) (AD 274381).
21. W. Meyers, Report No.3, Contract NAS 3-6009 (March 1965).
22. W. Meyers and G. Armstrong, Final Report NASA CR 54733 (June 1965).
23. R. Foley, "High Rate Experimental Ammonia Battery," Contract No. NOW 64-0568-d (September 1964).
24. E. Schaschl, J. Electrochem. Soc. 94: 299 (1948).
25. M. Schaer and R. Meredith, Sixth Symposium on Ammonia Batteries (January 1964)(AD 433973), p.24.
26. K. Grjotheim, Z. physik. Chem. (Frankfurt)11, 150(1957).
27. M. Schaer and R. Meredith, J. Electrochem. Soc. 112: 1746(1965).
28. M. Wadley, "The HF Solvent System" Thesis No. 64-5772 (1963).
29. A. Clifford and E. Zamora, Trans. Faraday Soc. 57: 1963 (1961).

30. J. Simons and H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 46: 2223 (1924).
31. S. Kongpricha, M. Sc. Thesis, Purdue University (1956).
32. A. Hellfritsch, paper presented at SAE Meeting (New York)(September 1964).
33. H. Laitinen and H. Gaur, Anal. Chim. Acta 18: 1(1958).
34. R. Parsons, Handbook of Electrochemical Constants, Butterworths Scientific Publ. (London), 1959, p.79.
35. H. Swofford and H. Laitinen, J. Electrochem. Soc. 110: 814 (1963).
36. H. Swofford and H. Laitinen, J. Electrochem. Soc. 110: 814 (1963).
37. R. Robinson and R. Stokes, Electrolytic Solutions, Butterworths Scientific Publ. (London), 1959, p.10.
38. D. Doan, Proc. Ann. Power Sources Conf. 11: 64(May 1957).
39. E. McKee and J. Smith, Final Report, Contract DA-36-039-SC-42602 (1955); Contract DA 36-039-SC-64617(1958).
40. R. Panzer, Tech. Memo 44-7 USNOL, Corona, California (1960).
41. G. Jander and G. Winkler, J. Inorg. Nucl. Chem. 9:24 (1959).
42. O. Stafford, J. Am. Chem. Soc. 55: 3987 (1933).
43. L. Yntema and L. Audrieth, J. Am. Chem. Soc. 52:2693 (1930).
44. R. Panzer, US 3,117,032, January 1964.
45. R. Wallace, Thesis No. 64-330(1963).
46. D. Ives and G. Janz, Reference Electrodes, Academic Press (New York), 1961.

47. H. Laitinen and C. Liu, J. Am. Chem. Soc. 80: 1015 (1958).
48. E. Van Artsdalen and I. Yaffe, J. Phys. Chem. 59: 118 (1955).
49. T. Reddy, Electrochem. Tech. 1: 325(1963).
50. S. Selis, L. McGinnis, E. McKee, and J. Smith, J. Electrochem. Soc. 110: 470(1963).
51. H. Laitinen and B. Bhatia, J. Electrochem. Soc. 107: 705 (1960).
52. H. Laitinen and J. Pankey, J. Am. Chem. Soc. 81: 1053(1959).
53. H. Laitinen and D. Rhodes, J. Electrochem. Soc. 109:413 (1962).
54. S. Flengas and T. Ingraham, J. Electrochem. Soc. 106: 714 (1959).
55. H. Gaur and W. Bahl, Electrochim. Acta 8:107) (1963).
56. I. Delimarskii and B. Markov, Electrochemistry of Fused Salts, Sigma Press Publ. (Washington, D.C.), 1961.
57. E. Uhler, J. Eigen, and G. Lozier, Contract AF 33(616) 7505 (AD 268267)(1961); (AD 275524)(1962); (AD 284061) (1962).
58. W. Subkasky et al., Second Quart. Report NASA CR 54289 (March 1965)(N65-15882).
59. G. Thaller, NASA TND 2915 (July 1965).
60. S. Selis, J. Wondawski, and R. Justus, J. Electrochem. Soc. 111: 6(1964).
61. R. Goodrich and R. Evans, J. Electrochem. Soc. 99:207C (1952).
62. S. Selis and L. McGinnis, J. Electrochem. Soc. 106:900 (1959).

63. S. Selis and L. McGinnis, J. Electrochem. Soc. 108: 191 (1961).
64. S. Selis, G. Elliott, and L. McGinnis, J. Electrochem. Soc. 106: 134 (1959).
65. L. Antipin, Zh. Fiz. Khim 30, 1425 (1965). C.A. 51 6394i.
66. E. Uhler, D. Fields, and G. Lozier, Second Report AF 33(657)7758(April 1962)(AD 275524).
67. J. Fuscue, S. Carlton, and D. Levertz, WADD Report 60-442(1961).
68. R. Weaver, Proc. Ann. Power Sources Conf. 19: 113(May 1965).
69. J. Kennedy, R. Eliason, and J. Adams, 149th ACS Meeting (Detroit, Michigan)(April 1965).
70. G. Zellhoefer, U.S. 3,110,632 (November 1963).
71. M. Indig and R. Snyder, J. Electrochem. Soc. 109: 757 (1962).
72. S. Yoshizawa, Z. Takehara, and H. Katsuya, Denki Kagaku 32: 519 (1964). C.A. 62: 10062 h(1965) .
73. S. Senderoff, E. Klopp, and M. Kronenberg, Final Report NOrd 18240 (June 1962)(AD 277433).
74. B. Larrick, U.S.N.O.L., PIC 796(April 1964).
75. E. McKee; Proc. Ann. Power Sources Conf. 10:26 (May 1956).
76. W. Ferguson, Thesis, University of Illinois, Urbana(1956).
77. C. Jennings, J. Electrochem. Soc. 103: 531 (1956).
78. C. Liu, J. Phys. Chem. 66: 164(1962).
79. K. Johnson and H. Laitinen, J. Electrochem. Soc. 110: 314 (1963).
80. E. Klopp and S. Senderoff, Second Report Nord 19240(Dec. 1958).

溶 融 塩 委 員 会 記

# 高純度酸化マグネシウム

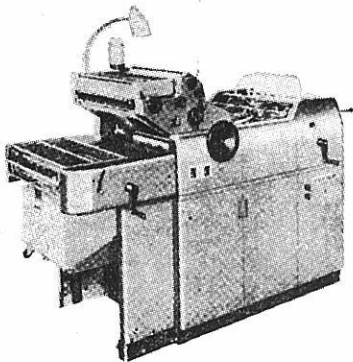
1. 医 薬 用
2. 工 業 用

ゴム用  
窯業用  
絶縁用  
その他



協和化学工業株式会社

本 社 東京都中央区日本橋兜町2丁目55 電話 (667)8037代  
大阪営業所 大阪市北区樋ノ上町3 8 藤ビル 電話 (363)4187代  
工 場 高 松 屋 島 坂 出



印刷

■タイプ ■オフセット ■電子写真



有限 北斗プリント社  
会社

京都市左京区百万辺電停上ル西入 電話(075)-788909791426

## 第39回 溶融塩委員会記

第39回溶融塩委員会 昭和42年8月30日(金),大阪にて開催された。その詳細はつきのごとくである。

8月30日(金)

於 松下電器千里丘保健センター

開会の辞 (10:30)

研究発表討論会 (10:35~12:00)

カロリメトリーによる融体の熱力学

(京大工) 森山徐一郎, 幸塚善作, 大石敏雄, ° 佐藤矩正

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

昼食 (12:00~14:00)

この時間を利用し, 実行委員会を開催, 出席者全員参加の下に別項のごとき案件につき協議した。

講義 (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 (15:00~17:30)

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

(東工大) 教授 向 正夫

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

今回の委員会は松下電器産業㈱のご好意により同社の千里丘保健センターを会場として開



催した。落ち着いた雰囲気の中で熱心な討論が行なわれ、また、有益な講義、特別講演を拝聴し、有意義な委員会を終了した。

終りに、本委員会開催に当り、種々ご高配を賜った松下電産㈱中研 福田雅太郎氏に深謝致します。

### 第39回溶融塩委員会出席者

学 界	所 属	業 界	所 属
吉 沢 四 郎	京 大 工	野 竹 毅	日 本 カ ー ボ ン
森 山 徐 一 郎	"	市 川 敏 郎	森 田 化 学
幸 塚 善 作	"	宇 梶 六 夫	ダ イ キ ン 工 業
杉 野 喜 一 郎	東 工 大	緒 方 豊 昌	大 阪 ソ ー ダ
佐 伯	"	金 谷 泰 宏	"
高 橋 正 雄	横 国 大 工	中 沢 元 一	住 友 鋳 ・ 中 研
岡 田 雅 年	金 材 研	吉 田 才 治 郎	住 金 溶 接 棒
沖 猛 雄	名 大 工	大 村 圭 吾	住 友 化 学 ・ 名 古 屋
田 村 英 雄	阪 大 工	加 藤 文 和	" ・ 本 社
亀 頭 直 樹	"		
松 本 昭	"		
林 忠 夫	阪 府 大 工		
門 側 幸 弘	関 大 工		
大 石 敏 雄	京 大 工	招 待 者	
佐 藤 矩 正	"	向 正 夫	東 工 大
杉 本 栄 佑	"	福 田 雅 太 郎	松 下 電 産 ・ 中 研
塩 川 二 朗	阪 大 工		

## 実行・抄録合同委員会

昭. 42. 8. 30; 12:00~13:00

於 松下保健センター

昭和42年8月30日, 昼食の時間を利用し実行・抄録合同委員会を開催した。尙本会は, 委員会に出席の全員が参加して頂き, 次の事項につき報告, 協議した。

### 1) 第1回溶融塩化学討論会

42. 11. 17~18 於 横国大工

学術講演 23件 25分/件 (講演15分, 討論10分)

特別講演 3件 50分/件

informal meeting, 懇親会

次回開催予定について協議し, 毎年定期的に行なった方がよいとの決論に達し, 次回開催の日時, 場所, 責任者などについては討論会当日に決定することとなった。

### 2) 溶融塩特集号 (昭和43年2月号電化誌 予定)

巻頭言, 総説(4), 展望(1), 資料(1)

報文 23件

報文が多数集り, 経済的に苦しい立場となったので, 製品紹介, 広告などを集める必要があり, その節には委員各位のご協力をお願いしたい。また, 経済的負担を軽減するため, 2ヶ月に分冊(例えば4月号を5月号に)する案なども出ているが, 今後の編集委員会, 理事会で決定される。決定のあり次第, 事務局から各委員に連絡する。

### 3) 新入会員

業界 旭硝子<sup>(株)</sup>研究所

大阪チタニウム製造<sup>(株)</sup>

学界 一瀬光之尉 (京大工)

松本 修 (青山学院, 理工)

鈴木 正 (金材研)

4) 電気化学セミナー

昭和42年5月16日, 17日に開催された電気化学セミナーについて事務局より  
詳細報告があった。

5) 抄録について

Chem. Abstr. の項目分けが新しくなったので, 選択項目もそれに応じて更新  
した。抄録その他につきご意見などあれば事務局までお申越下さい。

6) 事務局交替の件

京大工 渡辺信淳 昭33. 2~昭36. 8

阪大工 塩川二郎 昭36.11~

事務局が阪大工に移ってから随分長期間になるので, 事務局交替について提案あり,  
協議の結果来年度から京大工, 森山研究室に移すことになった。

## 事務局 ニ ュ ー ス

昭和42年 8月30日 第39回溶融塩委員会開催(於 大阪)  
9月26日 電気化学協会編集委員会  
10月11日 } 化学関係学協会秋季連合大会・日本化学会中国四国  
14日 } 大会開催(於 岡山)  
10月27日 電気化学協会編集理事会

---

### 第 1 0 卷 溶 融 塩 第 4 号

昭和42年11月10日 印刷

昭和42年11月15日 発行

編集兼  
発行者

大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内  
電気化学協会 溶融塩委員会  
塩 川 二 郎  
京都市左京区百万遍電停上ル

印刷所

北 斗 プ リ ン ト 社  
京都(79)1426・(78)8909

発行所

大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内  
電気化学協会 溶融塩委員会  
大阪(35)6351~7

世界の最高水準 1600°C

## 特許 シリコニット 発熱体

柄附形 (JIS 1種), 棒形 (JIS 2種), 螺旋形  
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 チョウ 長計量器製作所

京都市南区久世築山町376の2 TEL (075)(92)6381～4

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