

チタン塩を含む融解塩状態図

On the Phase Diagrams of Fused Salts with Titanium Salt

青 谷 薫*
Kaoru Aotani

内 容 梗 概

チタン融解塩電解の基礎として、チタン塩を含む各種二元または三元融解塩状態図を求めた。本系状態図についてはほとんど知られていなかったが、実験結果 K_2TiF_6 に $NaCl$ または KCl を添加したもの、あるいは Na_2TiF_6 に $NaCl$ または KCl を添加した混合塩が融解塩電解浴として良好と認められた。

1. 緒 言

チタン融解塩電解浴として提案されているものは⁽¹⁾、フッ化物複塩浴、塩化物とフッ化物複塩の混合浴、三塩化物浴の三種に分けることができる。後者の塩化物は価格の点で難点があるが、フッ化物は容易に精製できる。ただ、普通使用されているフルオロチタンカリウムは安定な化合物でなく、電解中アルカリフッ化物や揮発性の四フッ化チタンを高温において分解するので、一般にアルカリ塩化物を添加し融点をさげて使用する。融解塩めっきについてもすでにフルオロチタンカリウムと食塩あるいはフルオロチタンカリウムを食塩と塩化カリウム混合浴に溶解した浴、三塩化チタンを同じ混合浴に溶解した浴などによって密着したチタン皮膜を得ている。これらの浴では電解電流が大きく、ごく少量のチタンですみ比較的短い時間でめっきできる。しかもめっき層は完全な皮膜となり、密着性も大きいとされている。

融解塩浴を使用する場合、浴の選択は浴成分と浴組成とによってきまる。浴成分のうち、チタン塩は主成分であるが、これは安定な塩であること、ハロゲンを含む塩でしかも酸素などを含まないこと、製造容易なものであることなどを必要条件とするので、その意味で著者はまずフルオロチタン塩を選んだ。次にこれを使用する場合、浴の安定を保つためにアルカリまたはアルカリ土類塩化物を混融して浴の融点をさげて用いることとした。しかし、これら混合融解塩の状態の研究にはほとんどみるべきものがないため、浴状態より浴組成を選択する基準は全く与えられていない。そこで著者は融解塩使用にさきだて、まず融解塩状態図を求め、浴の状態を考察するとともに浴組成選択の基準を求めた。

2. 実 験 結 果

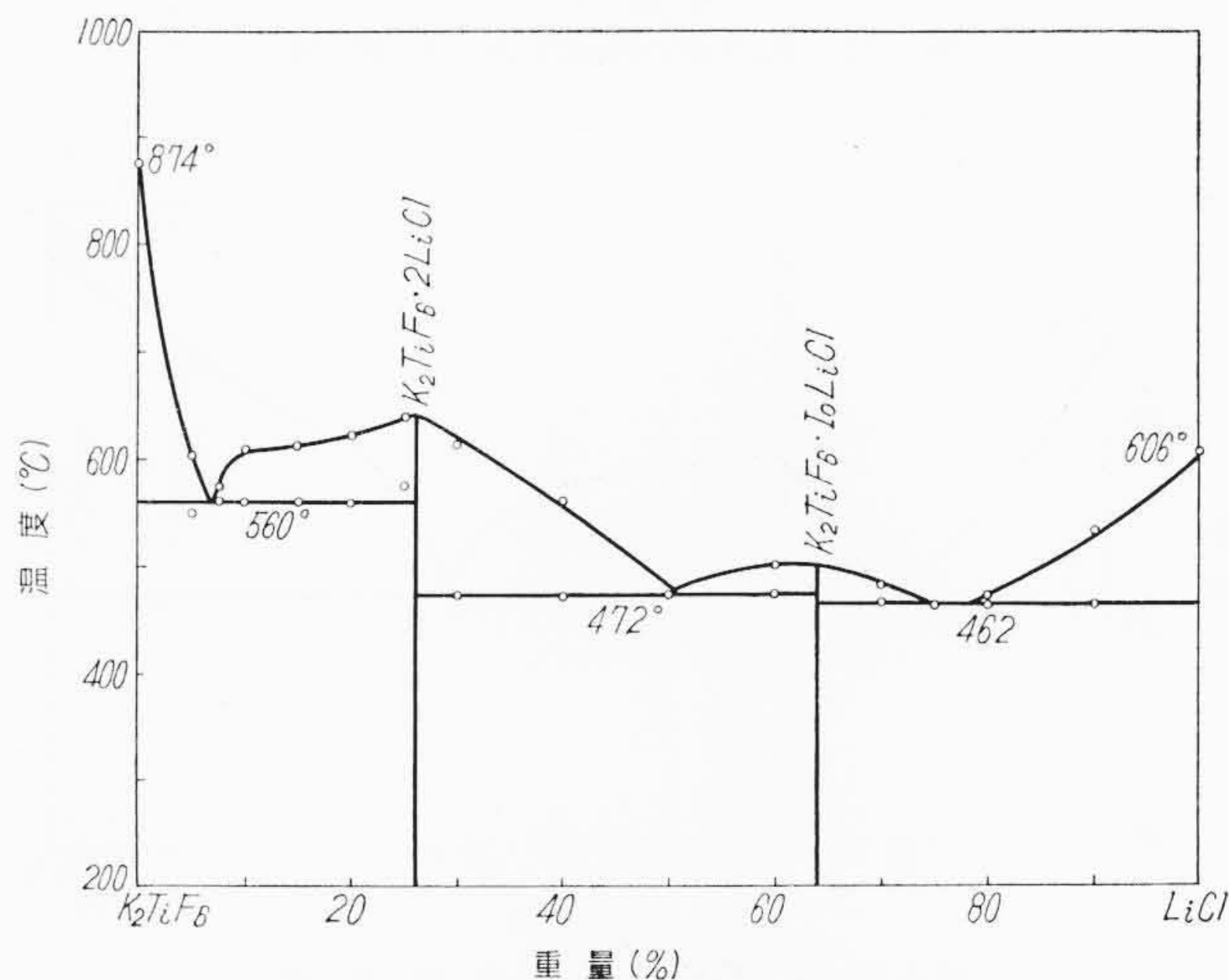
2.1 実 験 方 法

本研究に使用した試薬は市販のもので、 K_2TiF_6 、 Na_2TiF_6 は森田化学製品、そのほかはそれぞれ一級試薬を用いた。試料は20 g ずつの混合物とし、これを黒鉛のつぼに入れて電気炉で融解し、白金-白金ロジウム熱電対の先端を直接融解塩中にそう入してその冷却曲線を求めた。測定にさいしてはつぼの外側にほかの熱電対を一本そう入して冷却曲線を求め、これによって炉の冷却速度が均等に行われるように考慮し、大体4~7°C/min程度の冷却速度で行った。炉内は空气中に開放して測定を行ったが、加熱冷却ともできるだけ手早く行って周囲の条件による影響を極力防いだ。また測定点は数回の繰返しによってほとんど変化なかった。こうして得られた冷却曲線にはかなり明らかな屈曲点が求められた。ただ共晶点から非常に離れた組成の試料などの温度はかなり見出しがたかったので、数回の追試によってできるだけ注意して求めた。

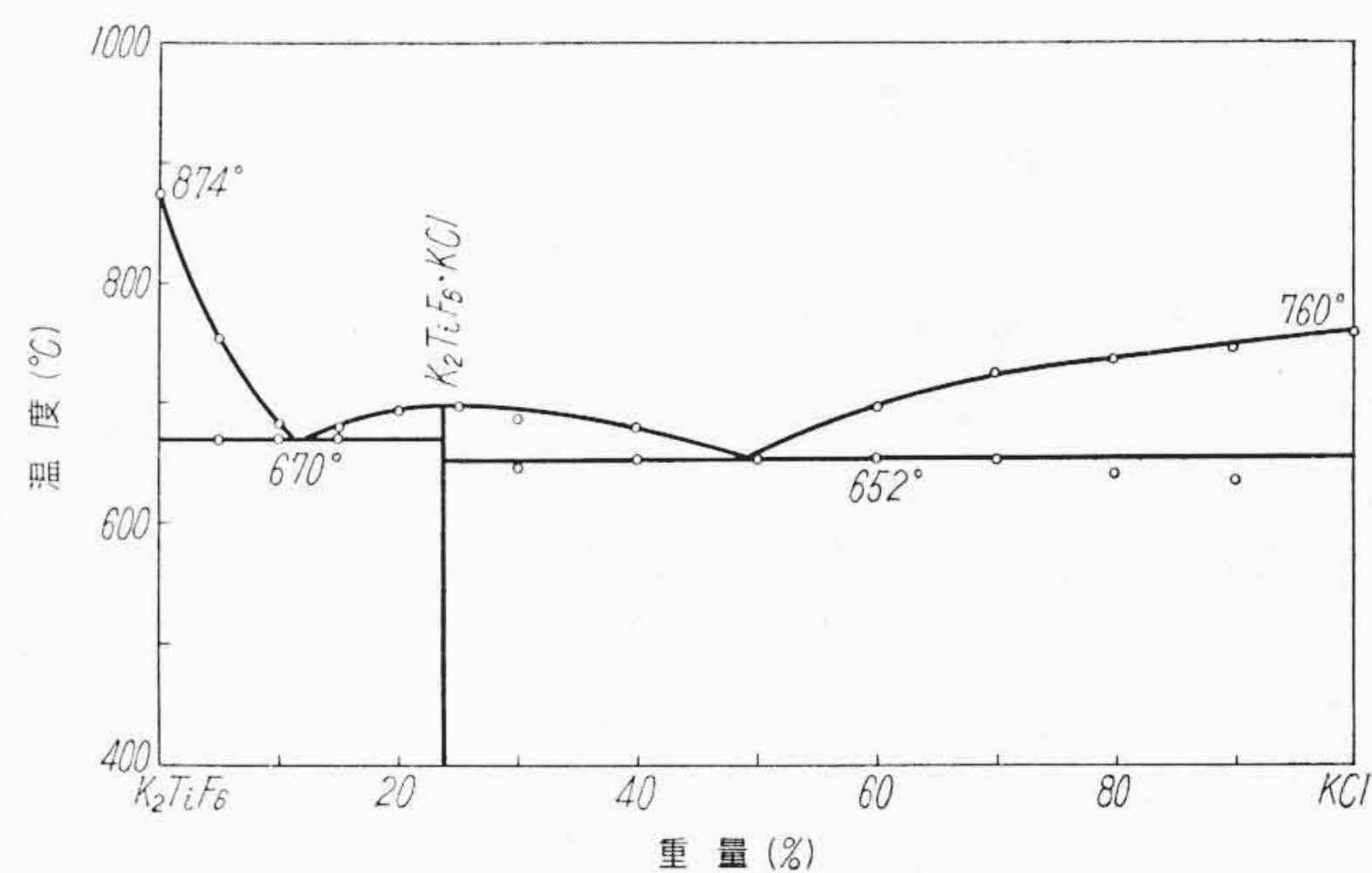
2.2 K_2TiF_6 -LiCl 系状態図

測定結果を第1図に示す。この状態図によれば、図のように26%

* 日立製作所武蔵工場



第1図 K_2TiF_6 -LiCl 系状態図

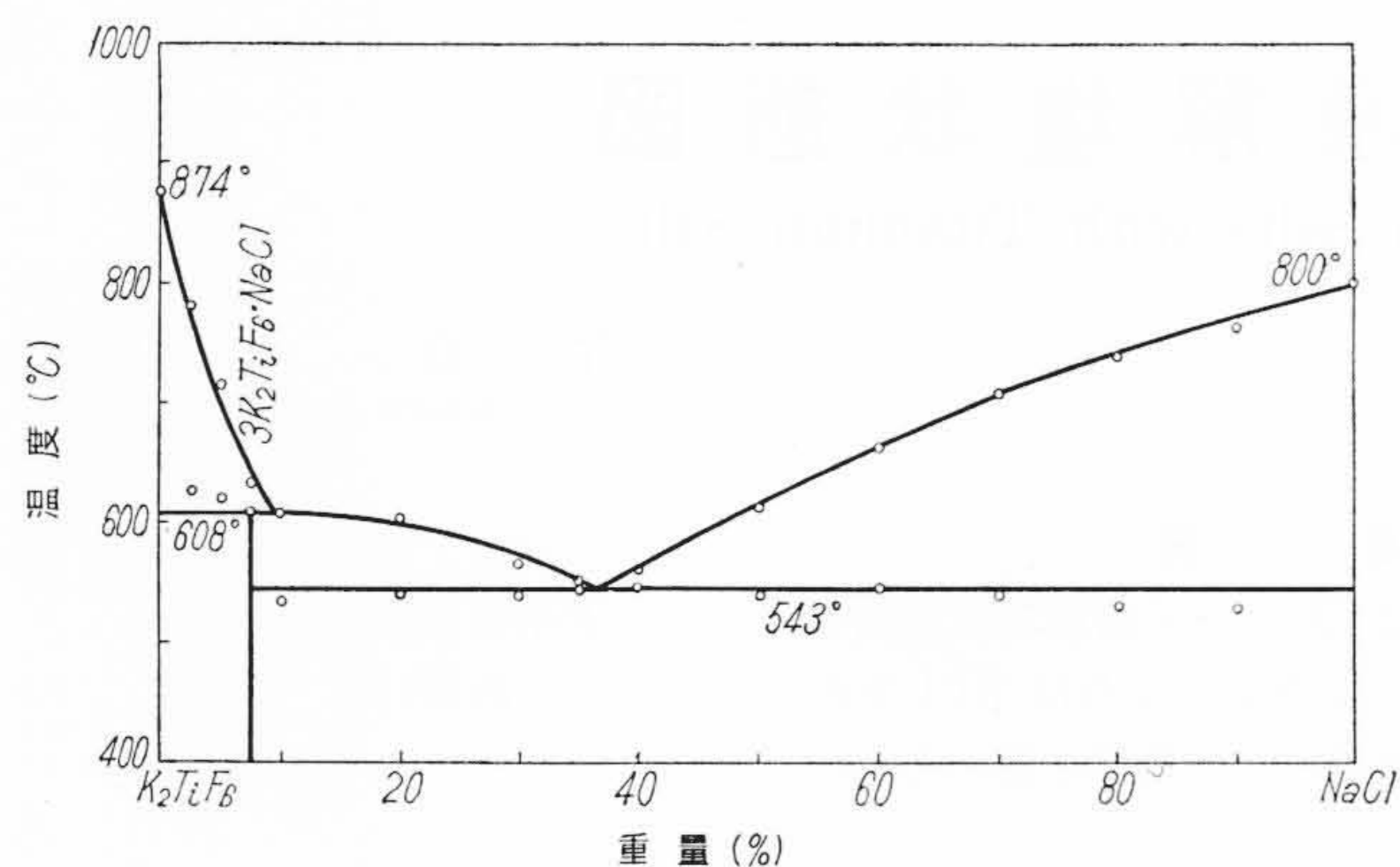
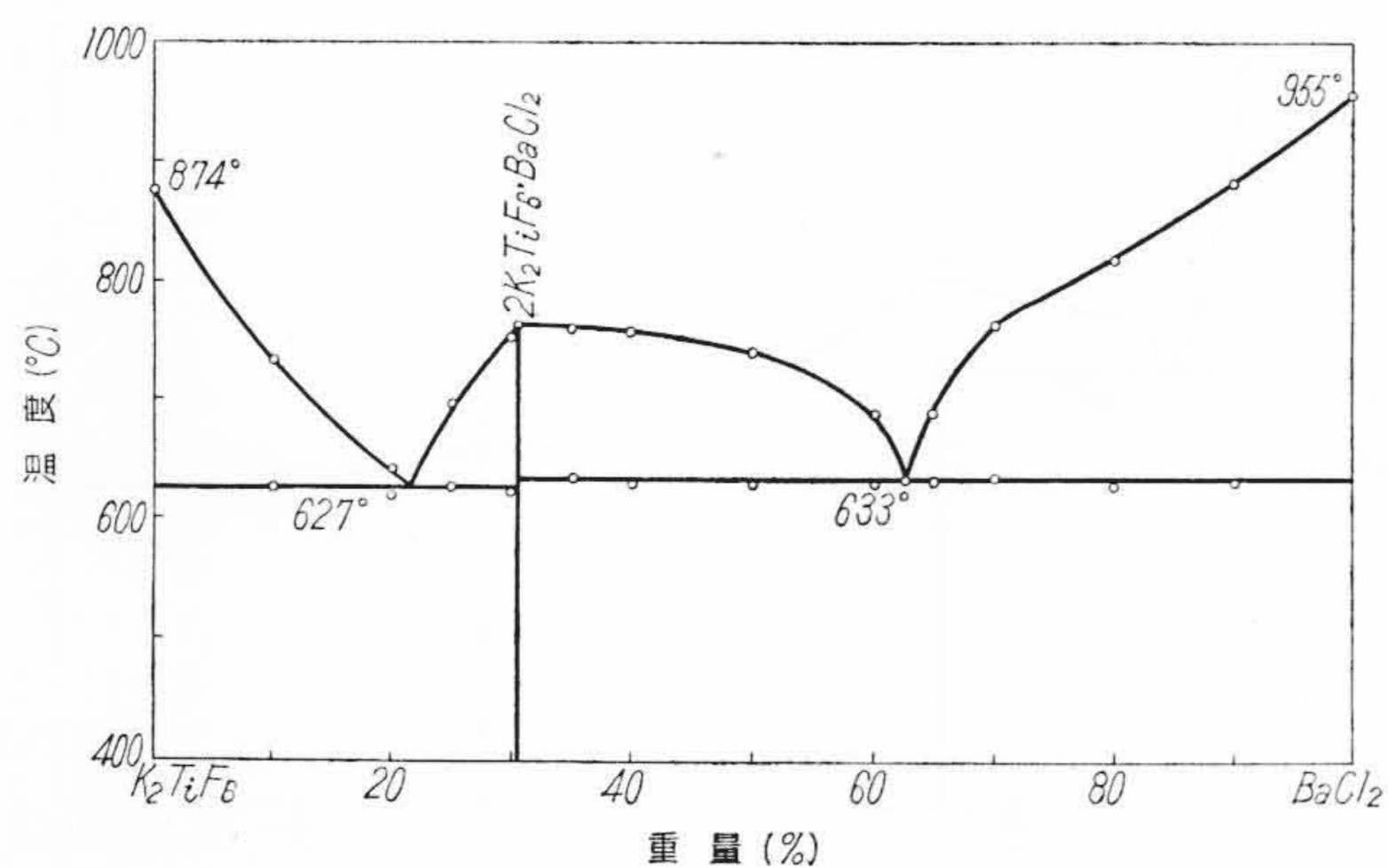


第2図 K_2TiF_6 -KCl 系状態図

LiCl の点で複塩 $K_2TiF_6 \cdot 2LiCl$ を生成する。この複塩の融点は640°Cであった。また、64% LiCl の点で複塩 $K_2TiF_6 \cdot 10LiCl$ を生成し、その融点は500°Cであった。したがって本系はこの二つの複塩の存在によって三つの部分に分けられ、それぞれの領域は単純共晶型であることを示した。その共晶点は、 K_2TiF_6 - $K_2TiF_6 \cdot 2LiCl$ 系では7% LiCl, 560°Cの点、 $K_2TiF_6 \cdot 2LiCl$ - $K_2TiF_6 \cdot 10LiCl$ 系では50% LiCl, 472°Cの点、 $K_2TiF_6 \cdot 10LiCl$ -LiCl 系では75% LiCl, 462°Cの点であった。ここで用いた K_2TiF_6 の融点は874°C, LiClは606°Cであった。

2.3 K_2TiF_6 -KCl 系状態図

測定結果を第2図に示す。本系では図のように24% KCl の点に $K_2TiF_6 \cdot KCl$ なる組成の複塩が生成するものと認められた。その融点は696°Cであった。したがって本系はこの複塩を境として K_2TiF_6 - $K_2TiF_6 \cdot KCl$ 系と KCl - $K_2TiF_6 \cdot KCl$ 系との二つの二元素に分けられるが、測定結果は両者とも共晶型であった。前者は12% KCl, 670°Cの点、後者では49% KCl, 652°Cの点にその共晶点が認められた。

第 3 図 K_2TiF_6 - $NaCl$ 系 状 態 図第 4 図 K_2TiF_6 - $BaCl_2$ 系 状 態 図

KCl の融点は 760°C であって文献の値と一致した。

2.4 K_2TiF_6 - $NaCl$ 系状態図

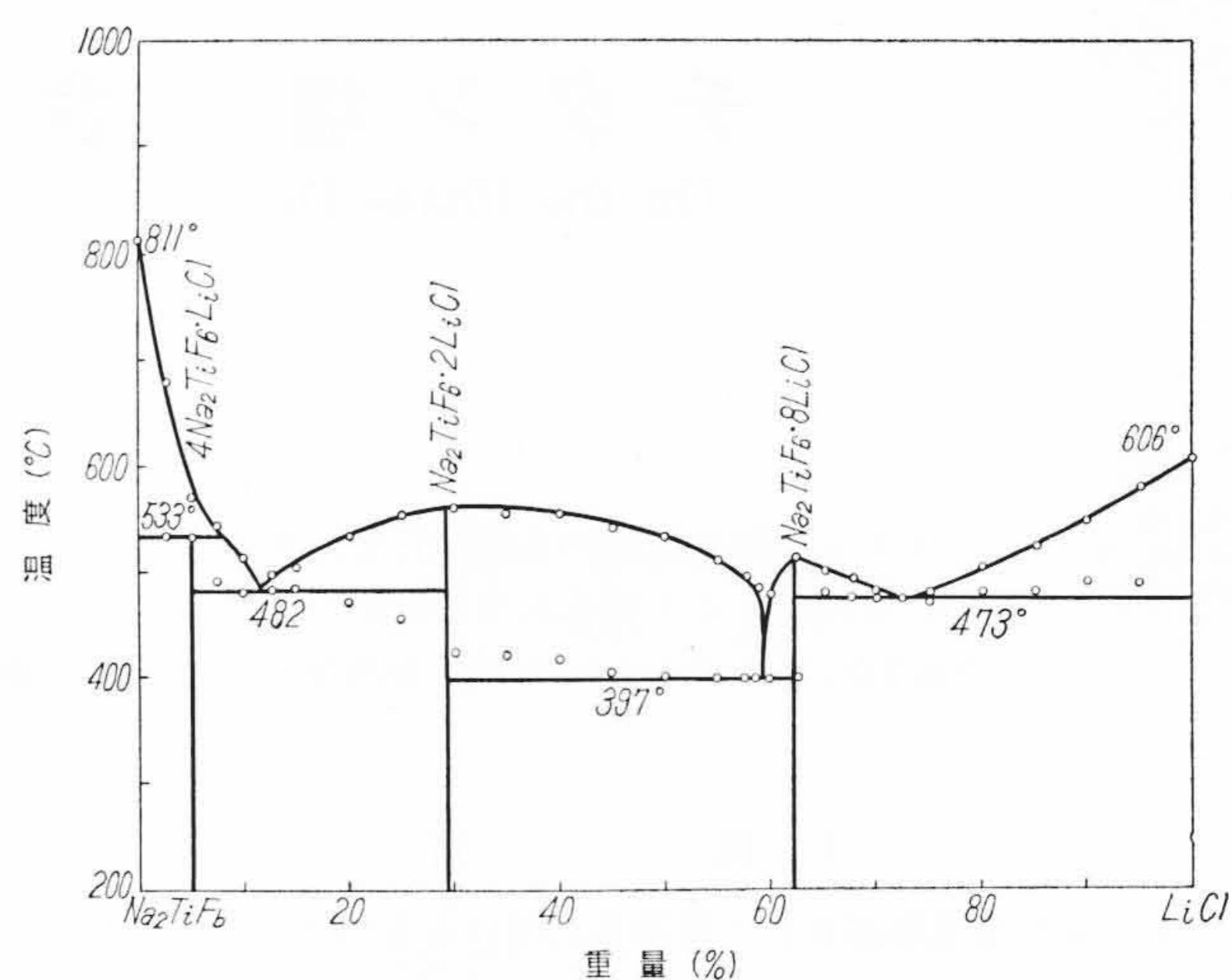
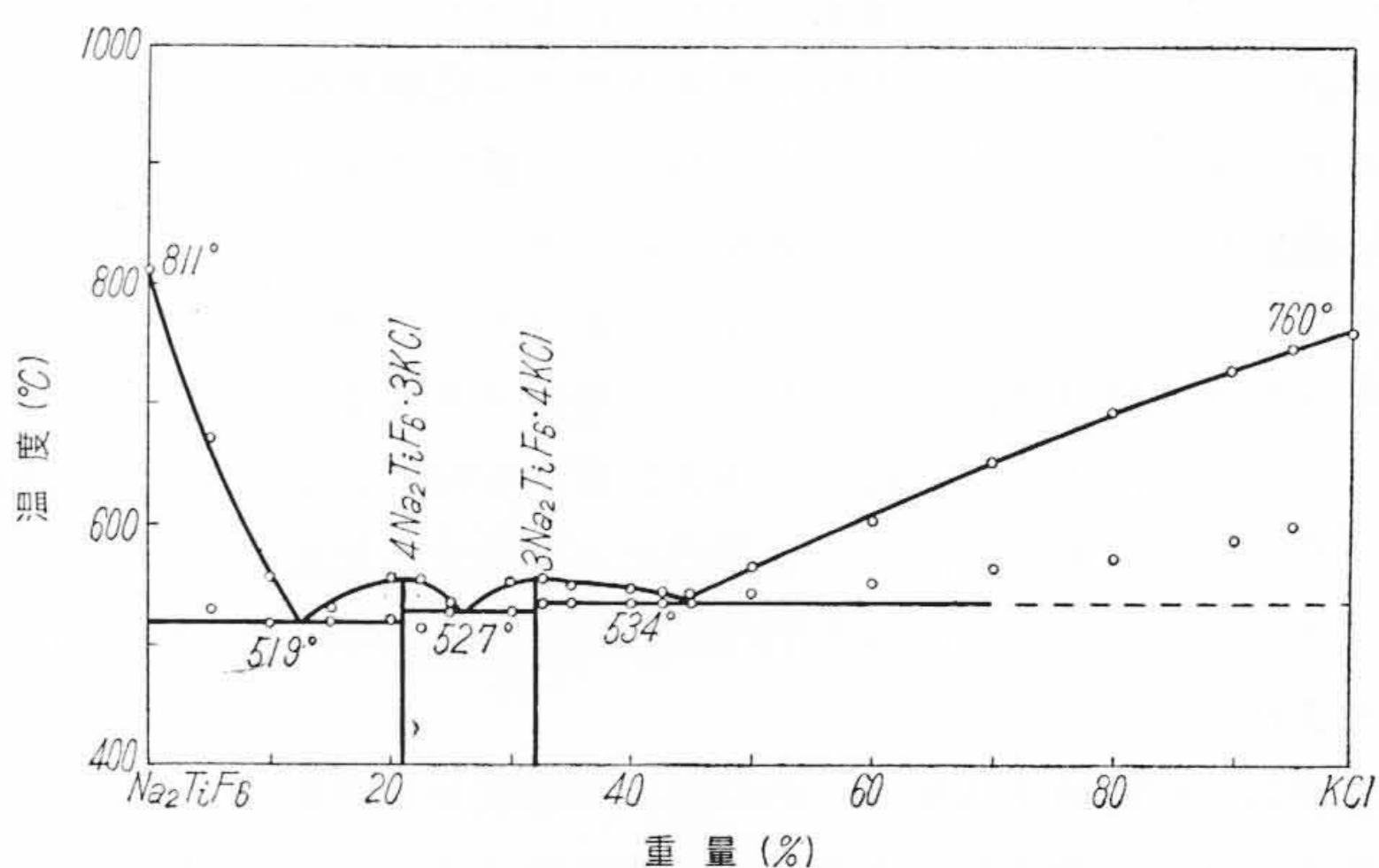
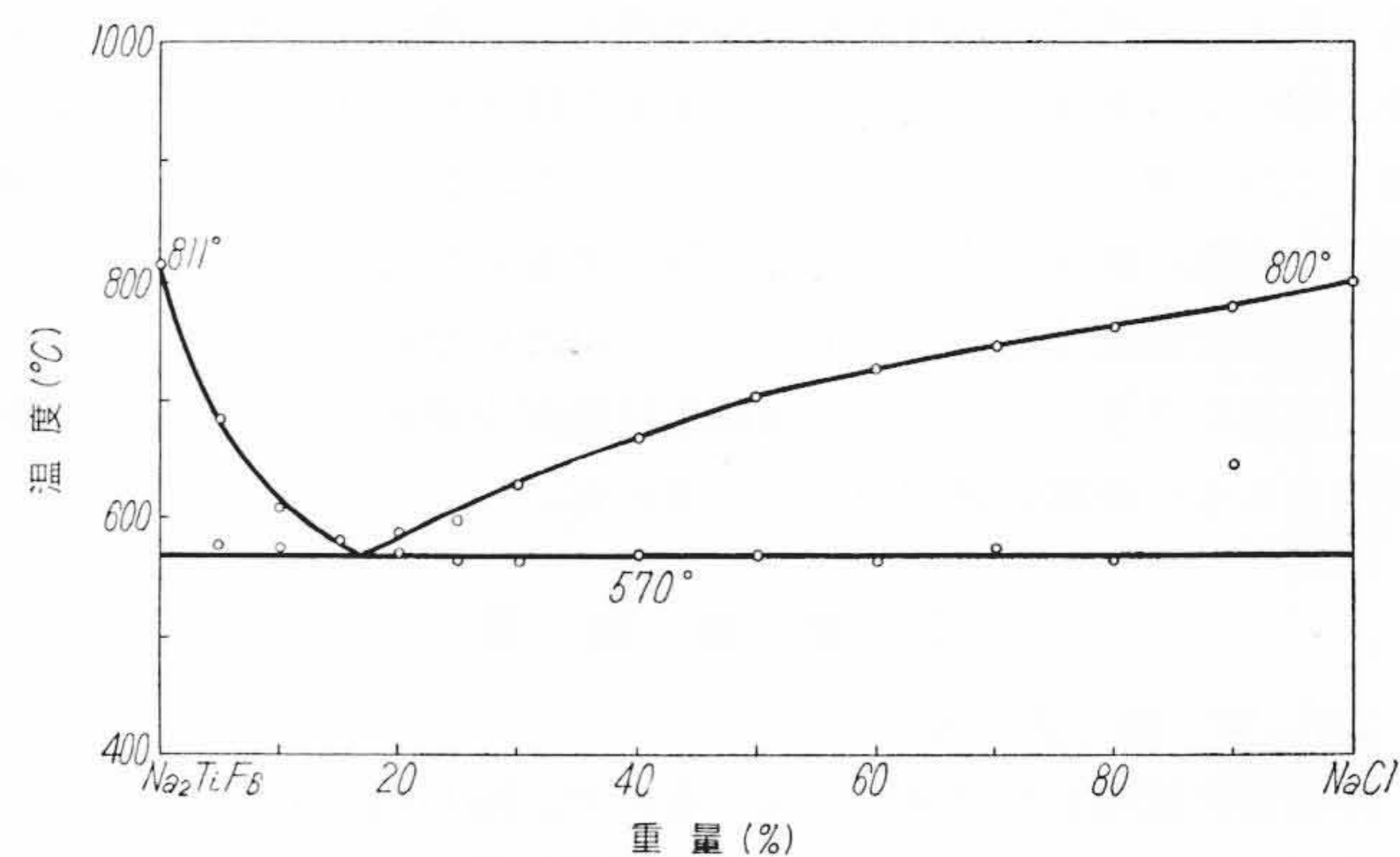
測定結果を第 3 図に示す。本系状態図の主体は共晶型で 37% $NaCl$, 543°C の点に共晶点があった。次に K_2TiF_6 の多い部分では液相線が急傾斜し 608°C 近くの点で凝固点を認めた。この点はこれより高い温度でも現われたが、これを同一反応とみなし、包晶反応と判断した。そして包晶組成は冷却曲線の停止時間そのほかより 7.5% $NaCl$ の組成に $3K_2TiF_6 \cdot NaCl$ なる組成の複塩が存在するものと認められた。 $NaCl$ の融点は 800°C と求められ、この結果も文献の値と一致した。

2.5 K_2TiF_6 - $BaCl_2$ 系状態図

測定結果を第 4 図に示す。この状態図では図のとおり 30% $BaCl_2$ の点で複塩 $2K_2TiF_6 \cdot BaCl_2$ を生成する。この複塩の融点は 763°C であった。熱分析の結果、 K_2TiF_6 - $BaCl_2$ 系はこの複塩によって K_2TiF_6 - $2K_2TiF_6 \cdot BaCl_2$ と $2K_2TiF_6 \cdot BaCl_2$ - $BaCl_2$ 系の二つの系に分けられ、前者では 23% $BaCl_2$, 627°C の点に共晶点を有し、また後者では 63% $BaCl_2$, 633°C の点に共晶点を有する単純共晶型となった。また $BaCl_2$ の融点も 955°C と求められ、文献の値と一致した。

2.6 Na_2TiF_6 - $LiCl$ 系状態図

測定結果を第 5 図に示す。まず Na_2TiF_6 側では 533°C に包晶反応が存在し、その結果、複塩 $4Na_2TiF_6 \cdot LiCl$ (5% $LiCl$) が生成する。また 29% $LiCl$ の点で複塩 $Na_2TiF_6 \cdot 2LiCl$ を生成し、その融点は 557°C , また 62% $LiCl$ の点で複塩 $Na_2TiF_6 \cdot 8LiCl$ を生成し、その融点は 512°C であった。熱分析の結果によると Na_2TiF_6 - $LiCl$ 系はこれらの複塩の存在によって四つの部分に分けられ、 $4Na_2TiF_6 \cdot LiCl$ - $Na_2TiF_6 \cdot 2LiCl$ 系では 11% $LiCl$, 482°C に包共晶点を有し、 $Na_2TiF_6 \cdot 2LiCl$ - $Na_2TiF_6 \cdot 8LiCl$ 系では 59% $LiCl$, 397°C の点、 $Na_2TiF_6 \cdot 8LiCl$ - $LiCl$ 系では 72% $LiCl$, 473°C の点にそれぞれ共晶点を有する単純共晶型であった。

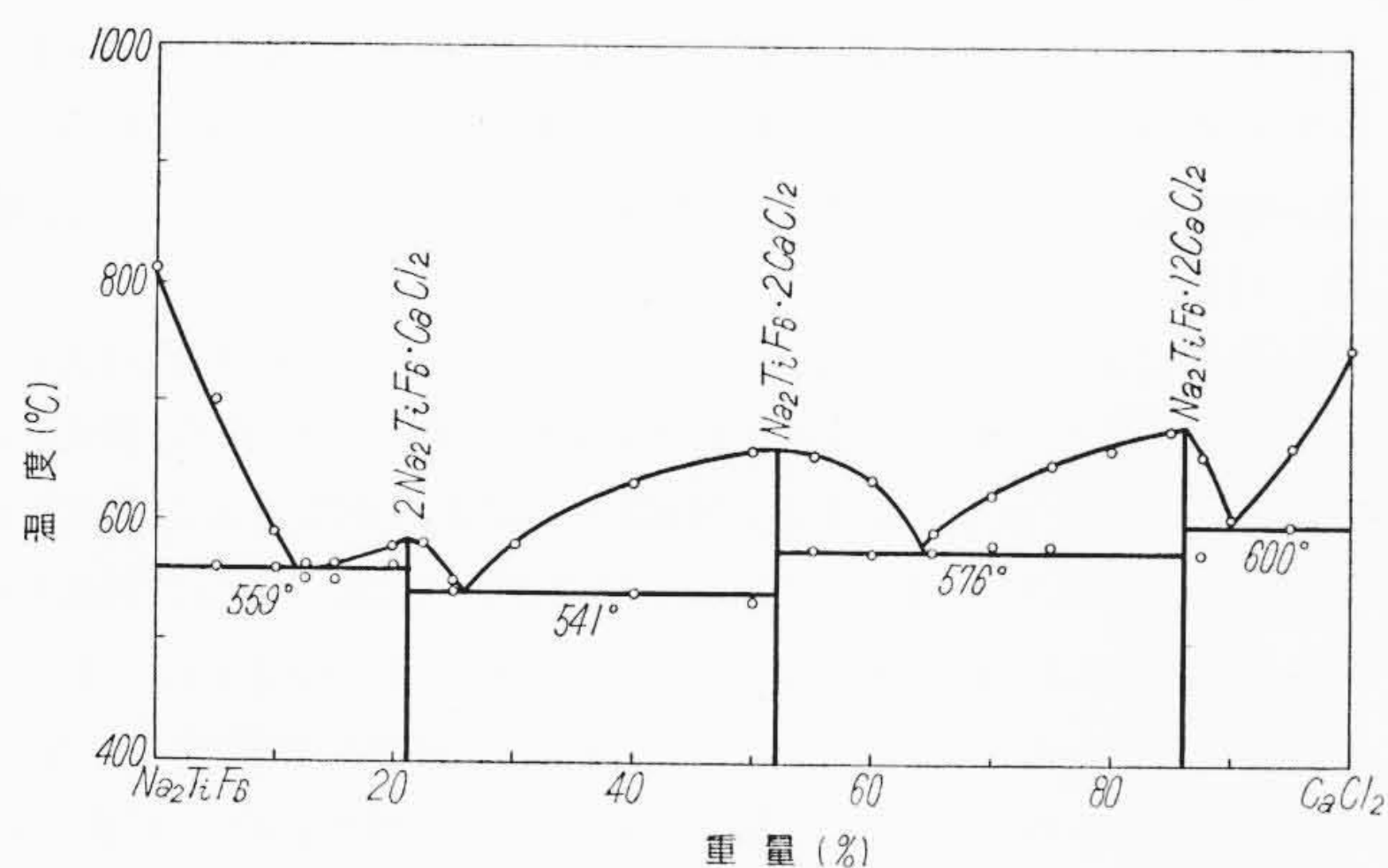
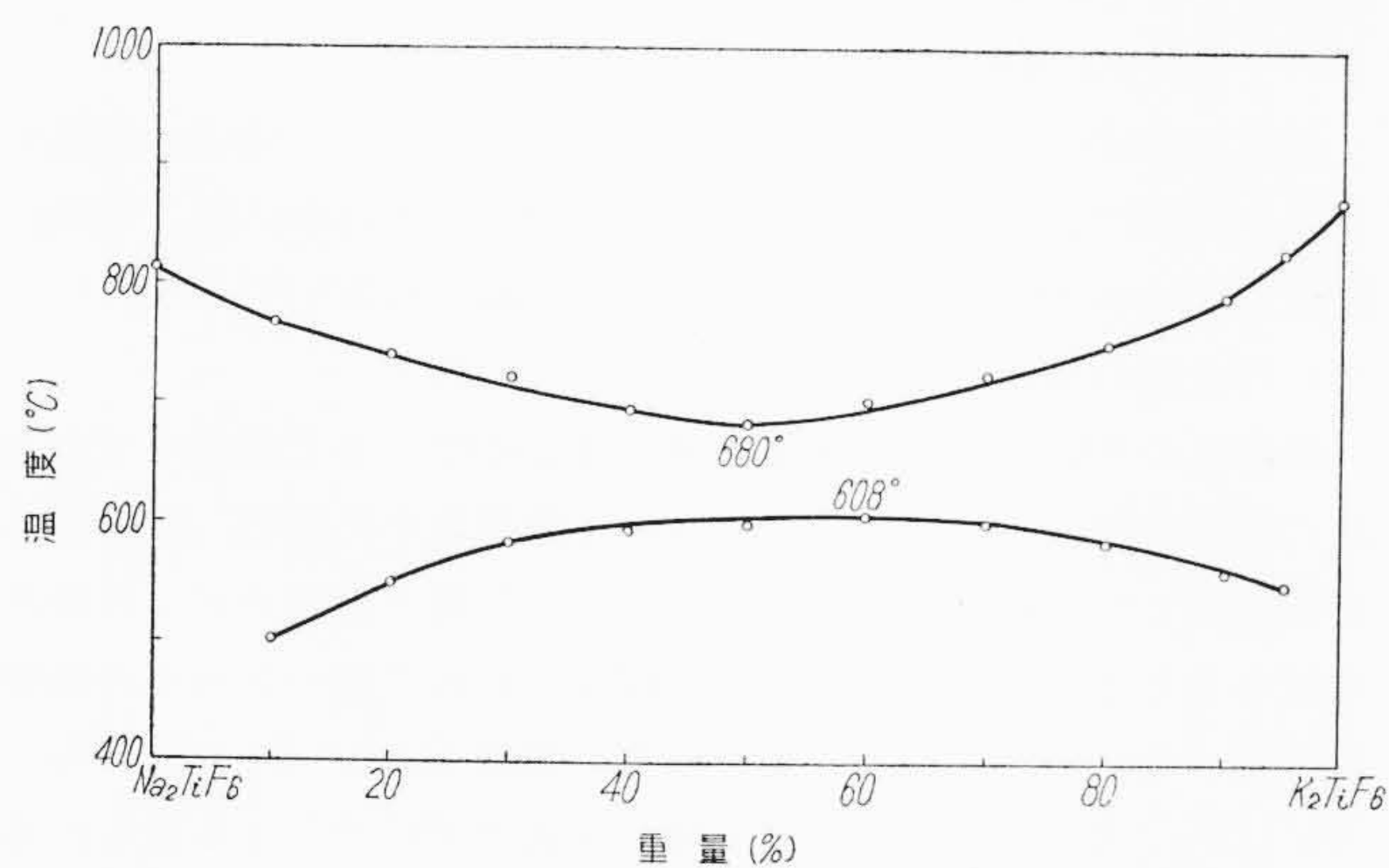
第 5 図 Na_2TiF_6 - $LiCl$ 系 状 態 図第 6 図 Na_2TiF_6 - KCl 系 状 態 図第 7 図 Na_2TiF_6 - $NaCl$ 系 状 態 図

2.7 Na_2TiF_6 - KCl 系状態図

測定結果を第 6 図に示す。この状態図によればこの系は 21% KCl の点に複塩 $4Na_2TiF_6 \cdot 3KCl$ を生成し、その融点は 555°C , また 32% KCl の点に複塩 $3Na_2TiF_6 \cdot 4KCl$ を生成しその融点は 553°C であった。この二つの複塩によって本系は 3 分され、それぞれ単純共晶型を示し、 Na_2TiF_6 - $4Na_2TiF_6 \cdot 3KCl$ 系では 13% KCl , 519°C の点、 $4Na_2TiF_6 \cdot 3KCl$ - $Na_2TiF_6 \cdot 4KCl$ 系では 26% KCl , 527°C の点、 $3Na_2TiF_6 \cdot 4KCl$ - KCl 系では 44% KCl , 534°C の点に共晶点があった。

2.8 Na_2TiF_6 - $NaCl$ 系状態図

測定結果を第 7 図に示す。この状態図によればこの系は単純共晶型を示し、17% $NaCl$, 570°C の点に共晶点があった。

第8図 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\text{-CaCl}_2$ 系状態図第9図 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\text{-K}_2\text{TiF}_6$ 2.9 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\text{-CaCl}_2$ 系状態図

測定結果を第8図に示す。この状態図によれば21% CaCl_2 の点に複塩 $2\text{Na}_2\text{TiF}_6\cdot\text{CaCl}_2$ を生成し、その融点は585°C、また52% CaCl_2 の点に複塩 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\cdot2\text{CaCl}_2$ を生成しその融点は660°C、86% CaCl_2 の点に複塩 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\cdot12\text{CaCl}_2$ を生成しその融点は680°Cであった。この三つの複塩によって状態図は四分され、それぞれ単純共晶を示し $\text{Na}_2\text{TiF}_6\text{-}2\text{Na}_2\text{TiF}_6\cdot\text{CaCl}_2$ 系では12% CaCl_2 、559°Cの点、 $2\text{Na}_2\text{TiF}_6\cdot\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{TiF}_6\cdot2\text{CaCl}_2$ 系では26% CaCl_2 、541°Cの点、 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\cdot2\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{TiF}_6\cdot12\text{CaCl}_2$ 系では64% CaCl_2 、576°Cの点、 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\cdot12\text{CaCl}_2\text{-CaCl}_2$ 系では90% CaCl_2 、600°Cの点にそれぞれ共晶点があった。

2.10 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\text{-K}_2\text{TiF}_6$ 系状態図

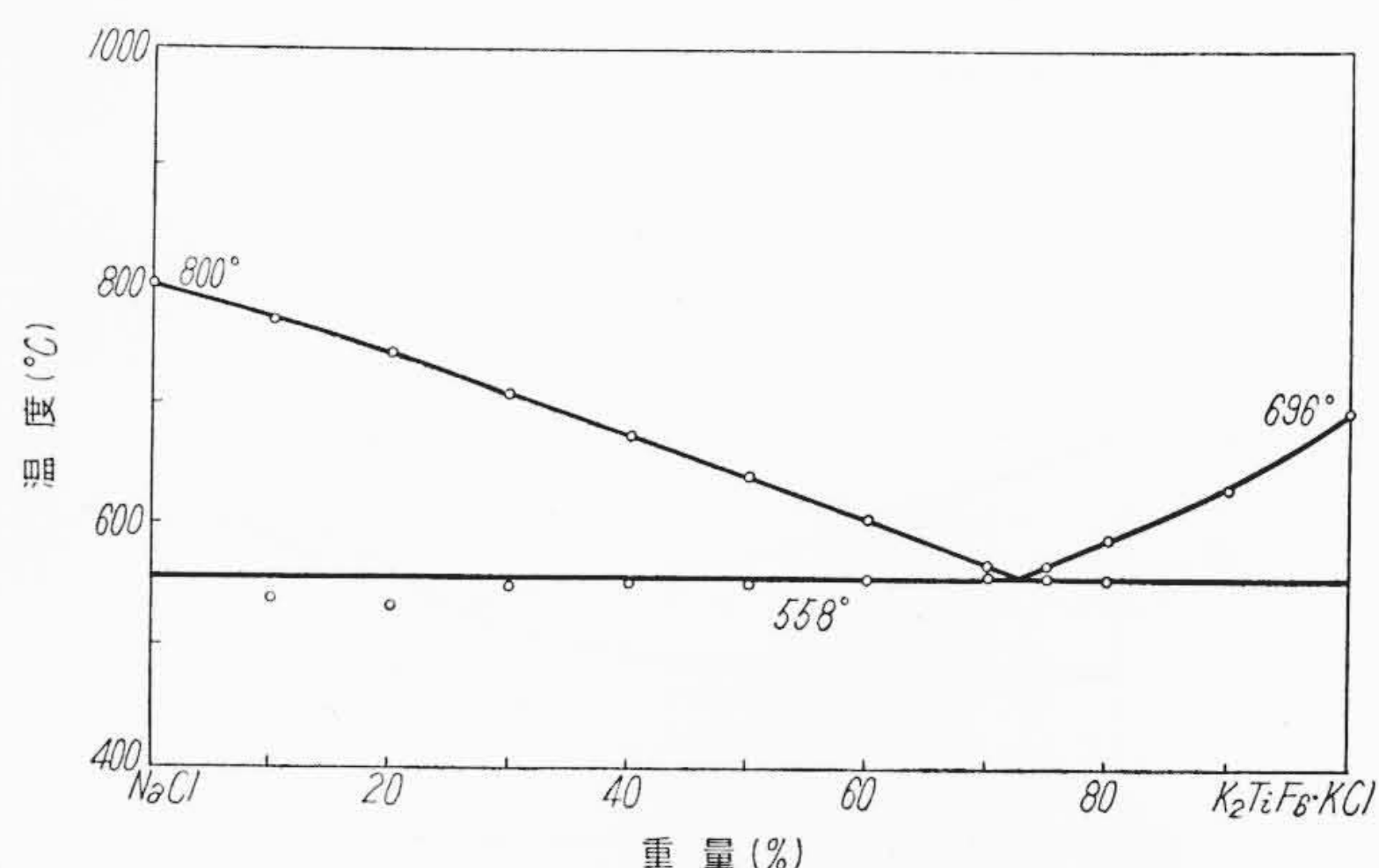
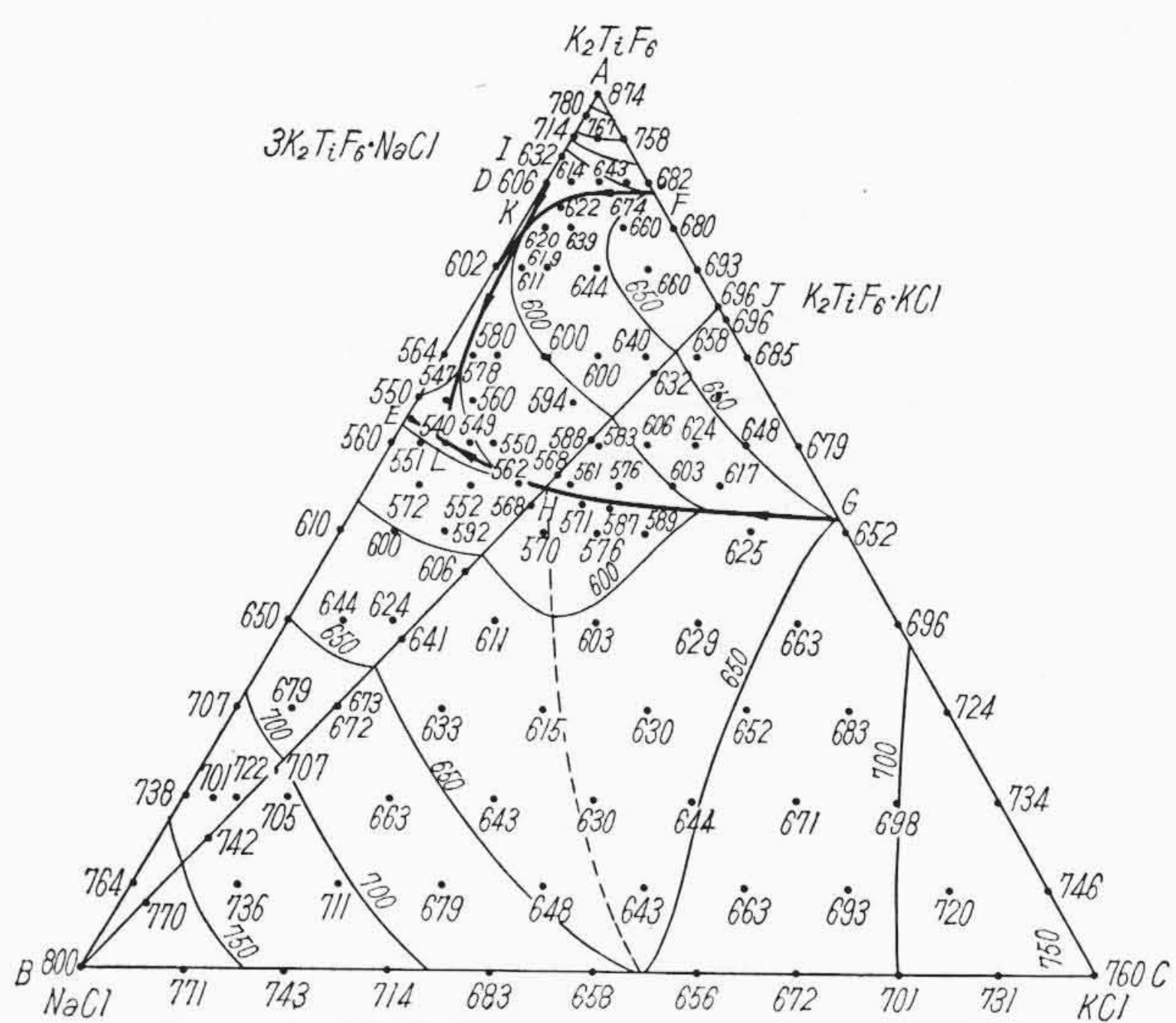
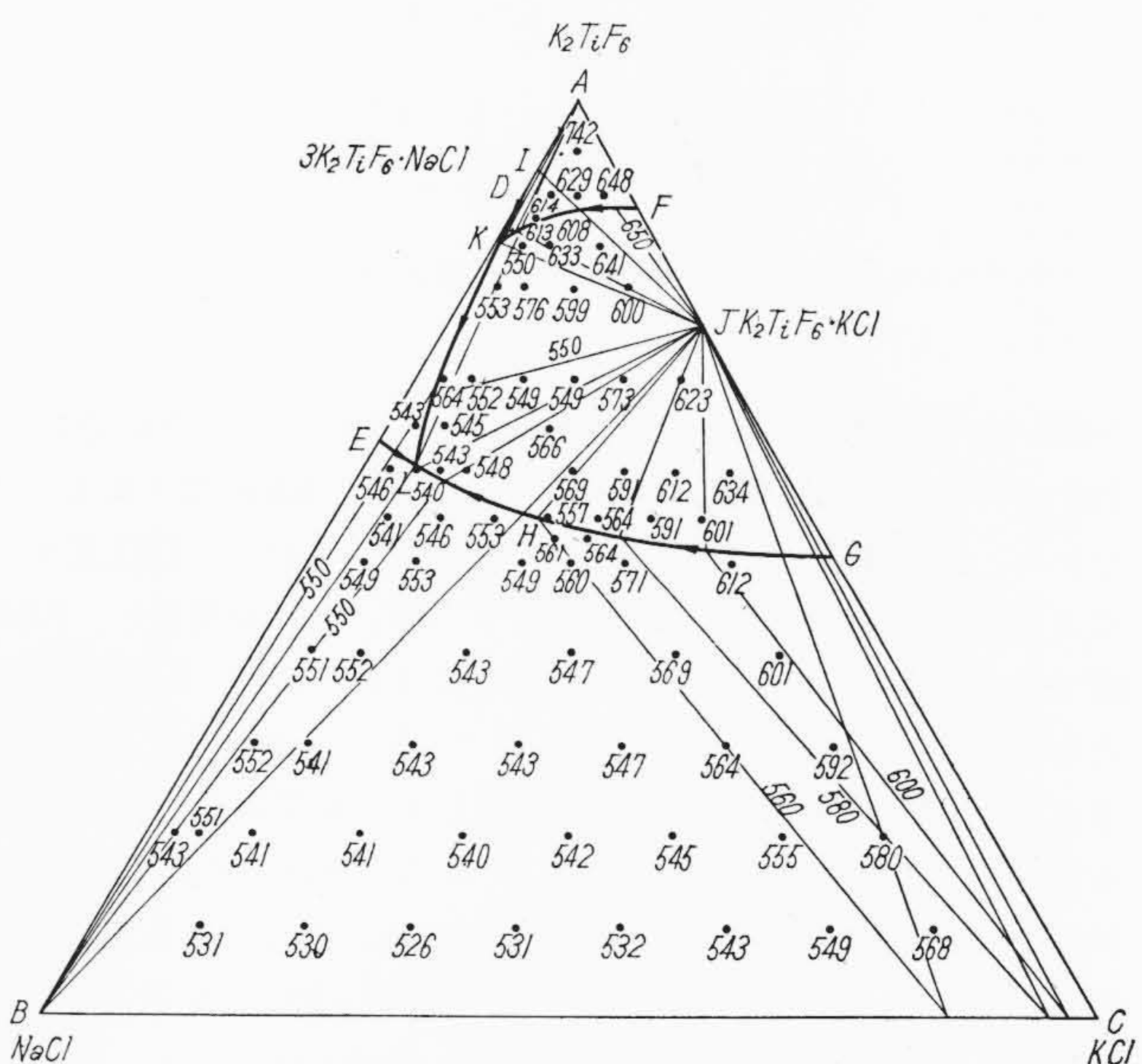
測定結果を第9図に示す。この状態図によればこの系は完全固溶体を示し、凝固点曲線の下方に固相の溶解度曲線が表われ凝固後この範囲の温度で二相が分離することが認められた。凝固点の最低点は48% K_2TiF_6 、680°C、溶解度曲線の最高点は60% K_2TiF_6 、608°Cの点であった。

2.11 $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl-KCl}$ 系状態図⁽²⁾(a) NaCl-KCl 系

本系状態図に関しては古くから多くの報告があるが、著者はこれを追試してほぼ一致した結果を得た。なお著者の目的は液相反応のみを対象としたものであって、固相反応はここでは取扱わなかったため、以後の実験もすべて固相で生ずる反応はいっさい省略した。

(b) $\text{NaCl-K}_2\text{TiF}_6\cdot\text{KCl}$ 準二元系

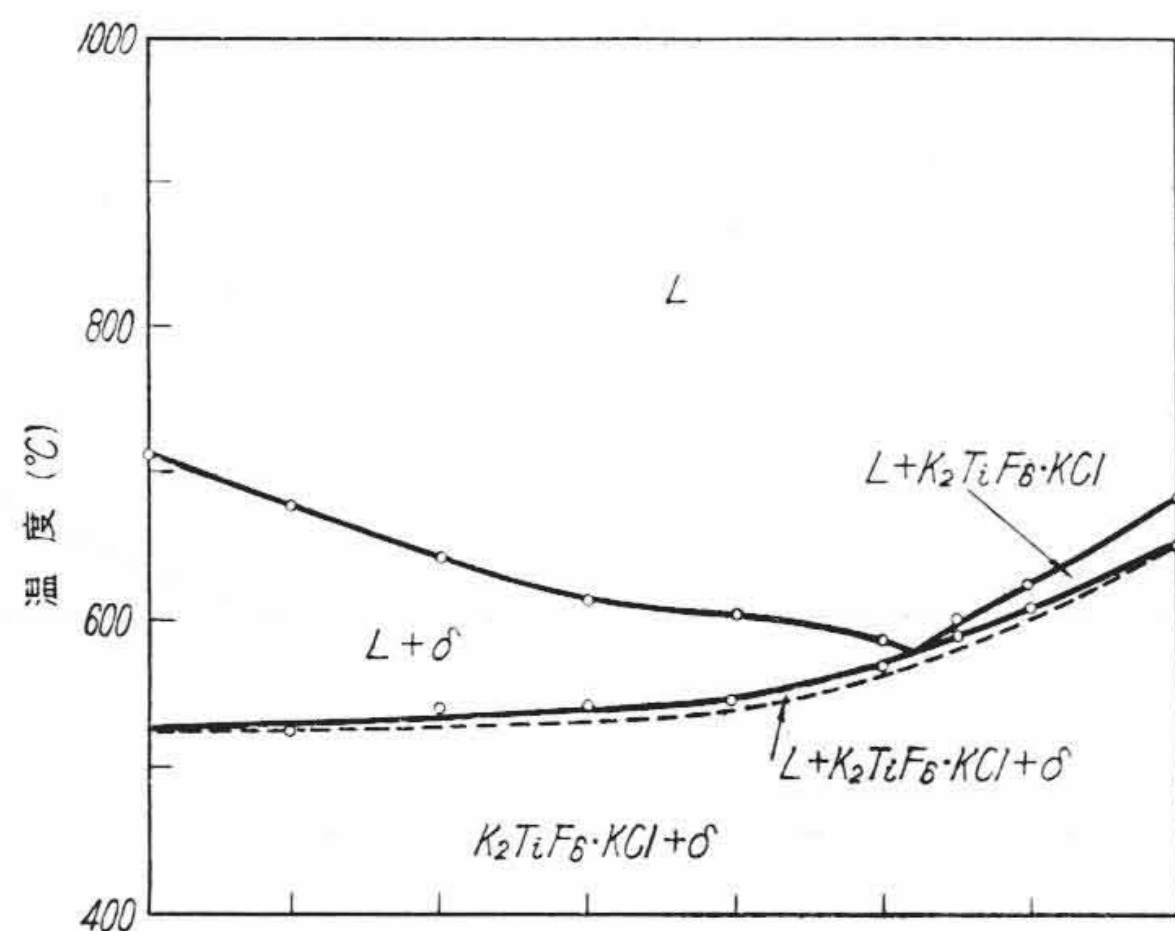
さきに $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-KCl}$ 系に $\text{K}_2\text{TiF}_6\cdot\text{KCl}$ なる複塩の存在が認められたので、 $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl-KCl}$ 三元系において $\text{K}_2\text{TiF}_6\cdot\text{KCl}$ と NaCl とを結ぶ $\text{K}_2\text{TiF}_6\cdot\text{KCl-NaCl}$ 系についてこの融解塩の熱分析曲線を求めた。この結果を第10図に示す。これより本系は共晶型の準二元系を形成するものと認められた。この準二元系は

第10図 $\text{NaCl-K}_2\text{TiF}_6\text{-KCl}$ 準二元系状態図第11図 $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl-KCl}$ 系状態図 (液相面)第12図 $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl-KCl}$ 系状態図 (一変系反応開始面)

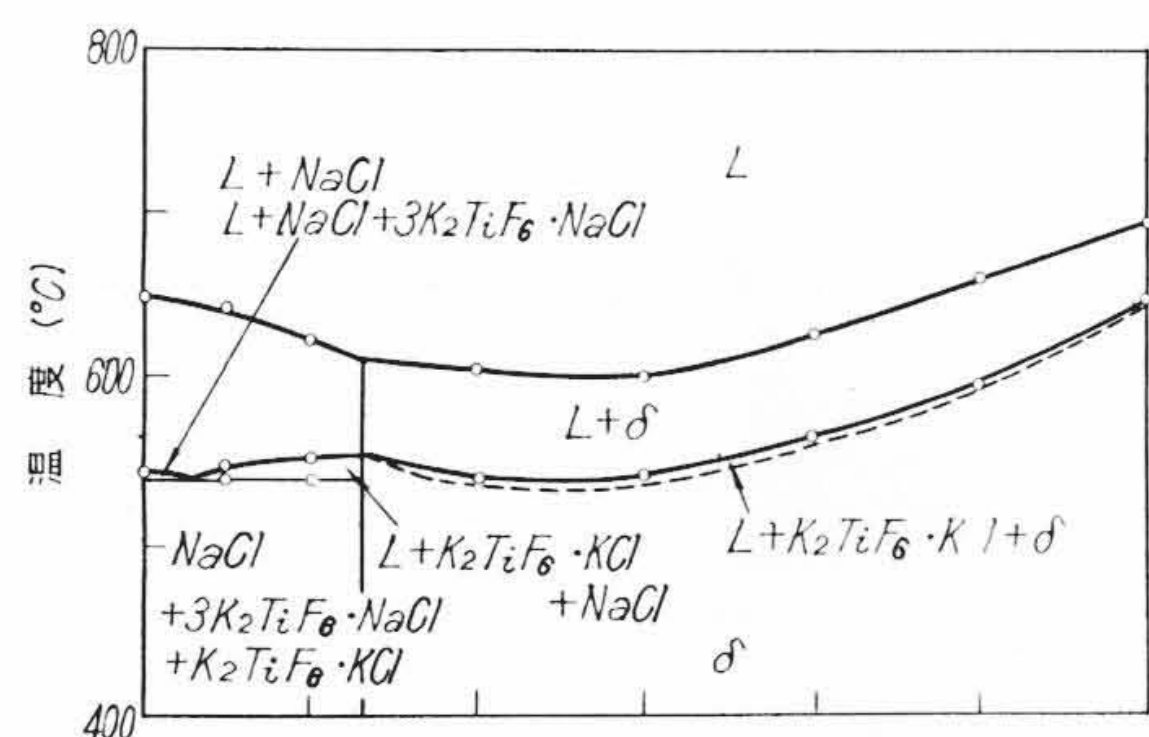
NaCl 28%, $\text{K}_2\text{TiF}_6\cdot\text{KCl}$ 72%, 558°C の点に共晶点を有する。したがってこの準二元系によってこの三元系状態図は $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl-K}_2\text{TiF}_6\cdot\text{KCl}$ 系と $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6\cdot\text{KCl}$ 系との二つの系に分けられる。

(c) $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl-KCl}$ 系

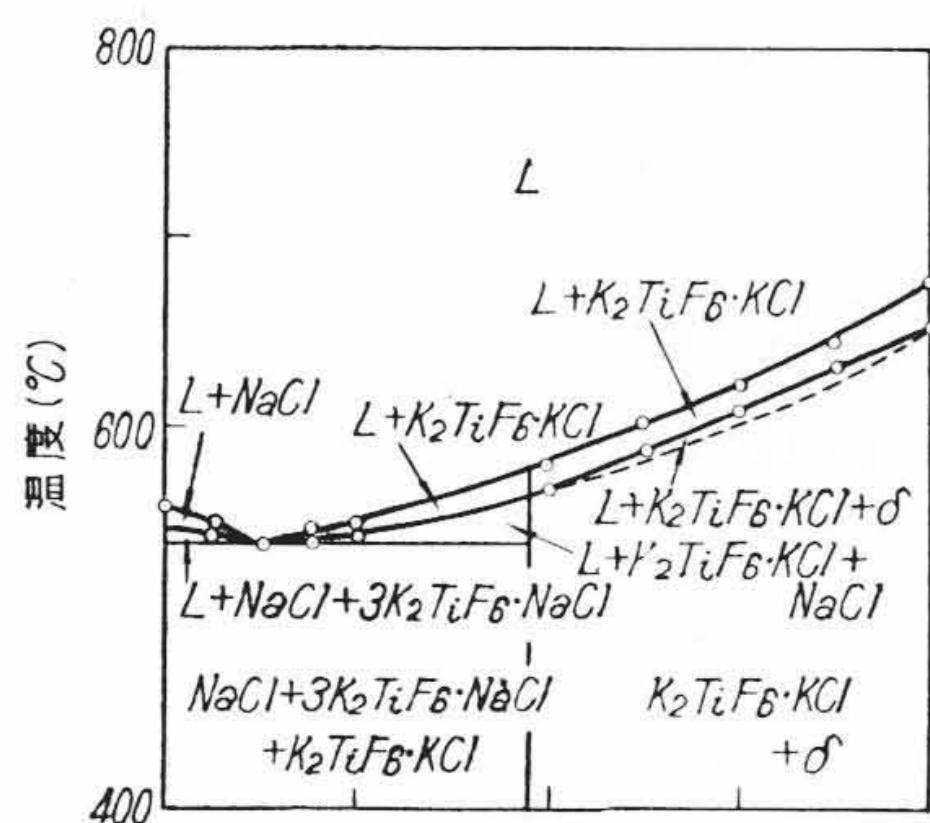
本三元系について得た熱分析結果、その液相面、一変系反応開始面をそれぞれ第11図および第12図に示す。このうち $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-}$



第 13 図 30% KCl 断面状態図



第 14 図 40% K₂TiF₆ 断面状態図



第 15 図 60% K₂TiF₆ 断面状態図

NaCl-K₂TiF₆·KCl 系では液相面は次の四つの部分に分けられ、その領域は ADKF, DELK, FKLHJ, EBH 面である。すなわち、ADKF 面では初晶として K₂TiF₆ を晶出し、DELK 面では 3K₂TiF₆·NaCl, FKLHJ 面では K₂TiF₆·KCl を晶出し、EBH 面では NaCl を晶出する。この交線 FK は K₂TiF₆ と K₂TiF₆·KCl とを共晶として晶出する二元共晶線で、F 点より K 点に達する。また、DK 線は融体と K₂TiF₆ と反応して 3K₂TiF₆·NaCl を生ずる包晶線で D 点より K 点に至る。K 点は 85% K₂TiF₆, 14% NaCl, 1% KCl, 600°C の包晶点である。融体はさらに二元共晶線 KL に沿って 3K₂TiF₆·NaCl と K₂TiF₆·KCl とを共晶として晶出し L 点に達する。また、EL 線は二元共晶反応によって NaCl と 3K₂TiF₆·NaCl とを晶出して L 点に達する。L 点は 60% K₂TiF₆, 35% NaCl, 5% KCl, 540°C の三元共晶点で NaCl, 3K₂TiF₆·NaCl, K₂TiF₆·KCl 晶を晶出し、NaCl+3K₂TiF₆·NaCl+K₂TiF₆·KCl が平衡する。

次に K₂TiF₆·KCl-NaCl-KCl 系では液相面は二つの部分に分けられ、その領域は JHG, HBCG 面である。このうち JHG 面では初晶 K₂TiF₆·KCl を晶出し、HBCG 面では NaCl と KCl との固溶体 δ を晶出する。そして交線 GH は K₂TiF₆·KCl と δ との二元共晶線であって、K₂TiF₆·KCl と δ を晶出しながら H 点に達す

る。したがって、この系の共晶点は H 点に相当し K₂TiF₆·KCl+δ 相が平衡する。また 30% KCl, 40% K₂TiF₆ および 60% K₂TiF₆ 混合塩組成について断面状態図を決定した。これをそれぞれ第 13~15 図に示す。

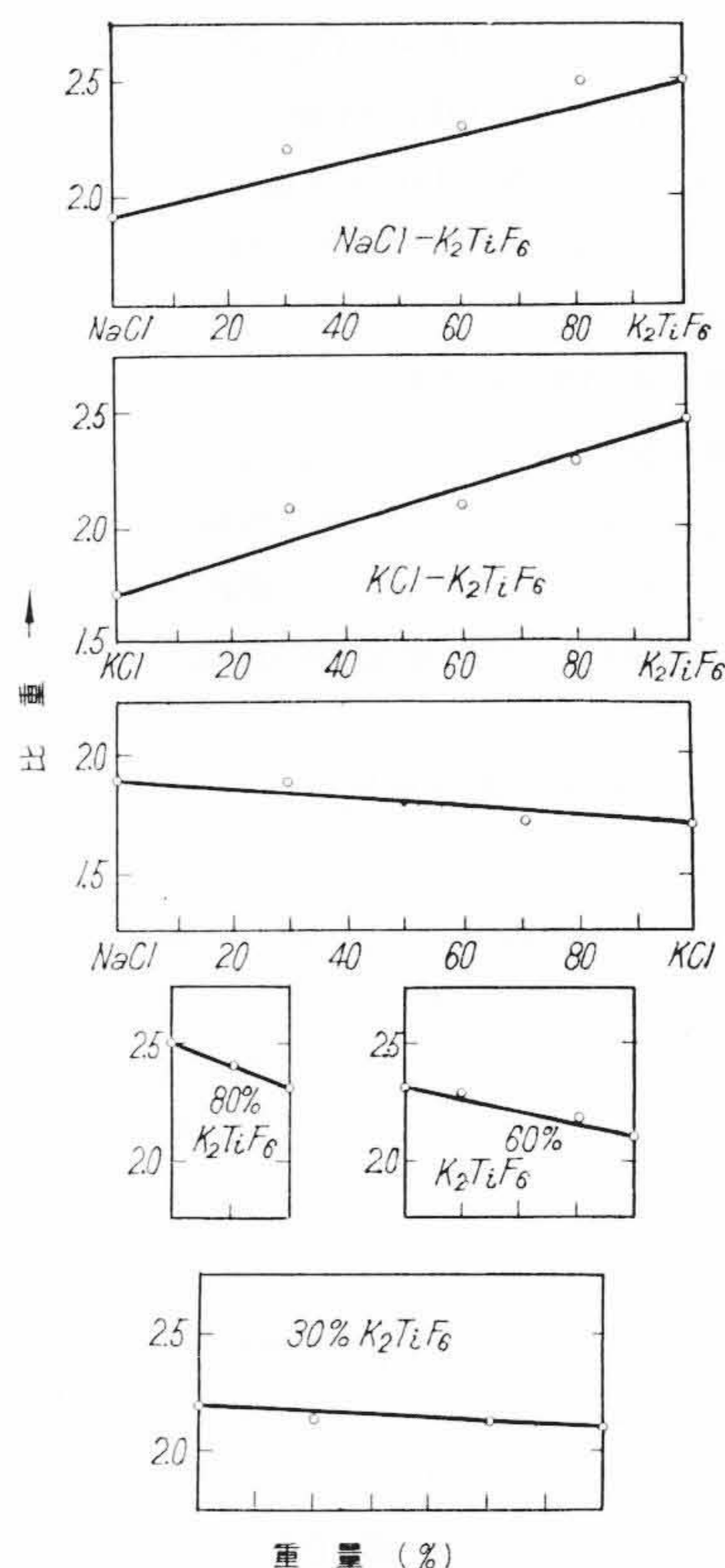
以上の反応を一括して書くと、 $L_{FK} \rightleftharpoons K_2TiF_6 + K_2TiF_6 \cdot KCl$, $L_{DK} + K_2TiF_6 \rightleftharpoons 3K_2TiF_6 \cdot NaCl$, $L_K + K_2TiF_6 \rightleftharpoons 3K_2TiF_6 \cdot NaCl + K_2TiF_6 \cdot KCl$, $L_{KL} \rightleftharpoons 3K_2TiF_6 \cdot NaCl + K_2TiF_6 \cdot KCl$, $L_{EL} \rightleftharpoons NaCl + 3K_2TiF_6 \cdot NaCl$, $L_{HL} \rightleftharpoons NaCl + K_2TiF_6 \cdot KCl$, $L_L \rightleftharpoons NaCl + 3K_2TiF_6 \cdot NaCl + K_2TiF_6 \cdot KCl$, $L_{GH} \rightleftharpoons K_2TiF_6 \cdot KCl + \delta$, $L_H \rightleftharpoons K_2TiF_6 \cdot KCl + \delta$ の反応によってそれぞれ固相を晶出する。なお K₂TiF₆·KCl-NaCl-KCl 系では凝固後全領域にわたって δ から NaCl と KCl とを分離する固相反応を伴うが、ここではこれには触れないことにする。

(d) K₂TiF₆-NaCl-KCl 系融解塩の密度

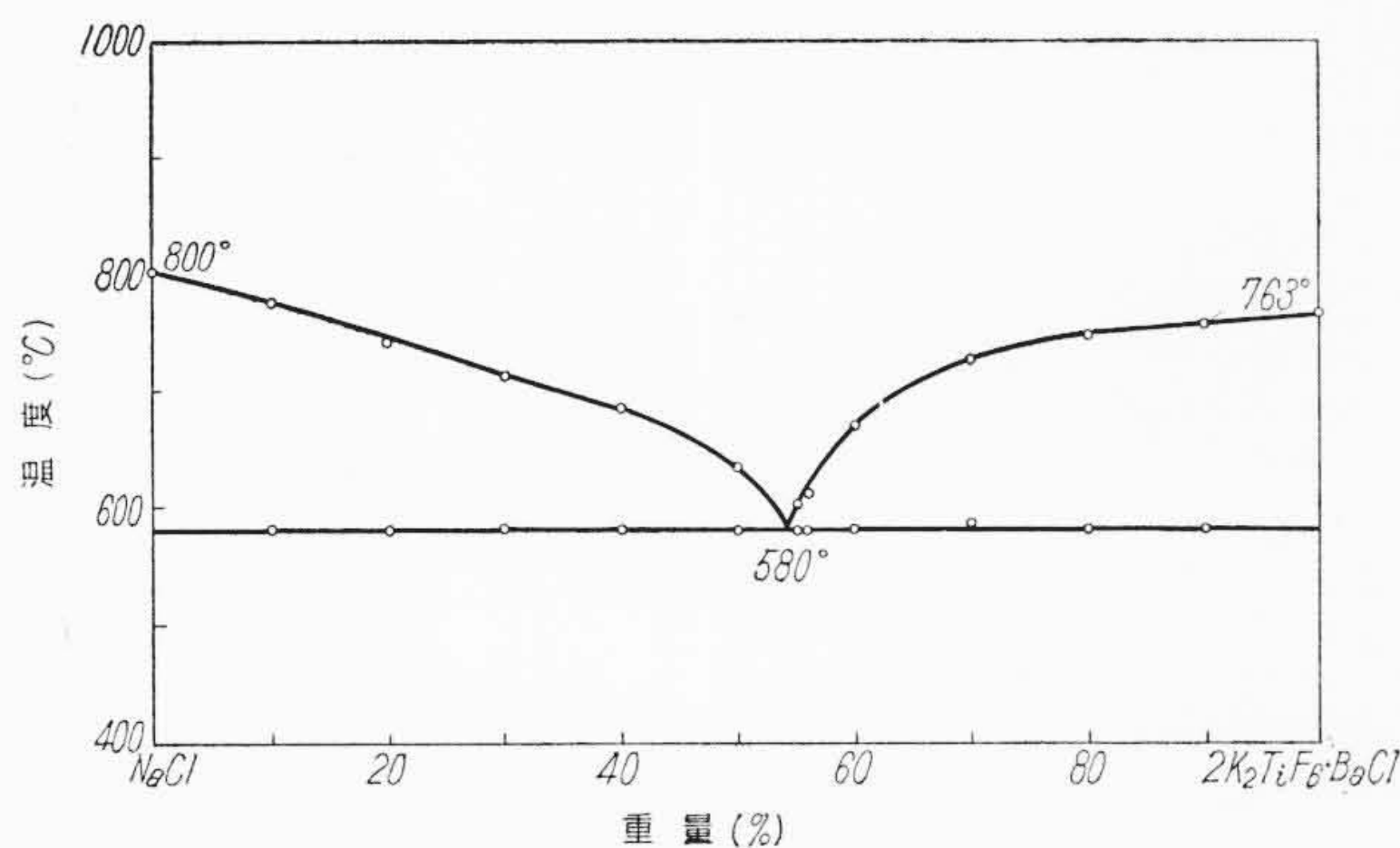
前述の組成の混合塩について密度測定を行った。測定には熱テンピンを使用し、試料を黒鉛ルツボに融解し、その中に重さ 4.06g, 直径 7 mm φ の白金球を 0.1 mm の白金線につるしてそうし、その白金球の重量減少から密度測定を行った。

融解塩の θ°C における密度を測定するには、まず空気中で白金球の重量を計り、つぎにこの白金球を融解塩中に沈め、試料全体が白金球と同一温度になったとき、その温度と熱テンピンの振れの読みをとる。球につるした白金線はきわめて細いからその影響を無視すると、θ°C における融解塩の密度 D_θ は、 $D_\theta = S_\theta (W_\theta - W_{\theta'}) / W_{\theta'}$ ただし、W_θ = 白金球を空气中 θ°C でしょう量した重さ、W_{θ'} = これを融解塩中でしょう量した重さ、S_θ = 白金の θ°C における密度。ところで S_θ の値は白金の常温の密度の値と白金の線膨脹係数とから求めたが、θ = 800°C では S_θ = 21.4 となった。

次に実験に先だて熱テンピンの感度曲線を求め、この曲線によって、以後反射目盛からただちに重量減少量を求めた。測定中電気炉の温度上昇による空気の流れなどによって反射目盛の読み若干の変動が起ったり、また、目盛の読みがかなり振れて静止



第 16 図 K₂TiF₆-NaCl-KCl 浴の密度 (800°C)

第 17 図 NaCl-2K₂TiF₆-BaCl₂ 準二元系状態図

しない場合があったが、この場合は同一温度で目盛を観測して、その平均値をとり、これを数回繰返して各読みの平均をとった。

測定試料は K₂TiF₆, NaCl, KCl の各二元系混合塩および三元系の 30, 60, 80% K₂TiF₆ 断面試料の密度を求めた。測定温度は 800°C のみとした。なお、NaCl 単体の場合は融点直上の温度で融体を保持するようにしておいて測定した。また、K₂TiF₆ の場合は 800°C の半融体であった。試料は黒鉛ルツボに入れて融解し、800°C に保持し、温度一定となつてから白金球を試料中に入れる前と、入れたのちの目盛を読みとり、その目盛の差を求め、上記の感度曲線から重量変化 ΔW を求め、これを次式に入れて 800°C の密度を求めた。 $D_0 = 21.4(W_0 - W_0') / 4.06 = 5.3 \Delta W$ 第 16 図に密度の測定値を示す。

熱テンビンによる密度測定値はその実験操作上かなりの誤差が含まれるものと考えられるが、大体においてその混合塩組成に応じて直線的に変化するものと認められた。したがってまた、これらの混合塩では融解状態において特別の組織変化はないものと認められた。

2. 12 K₂TiF₆-NaCl-BaCl₂ 系状態図

(a) NaCl-BaCl₂ 系

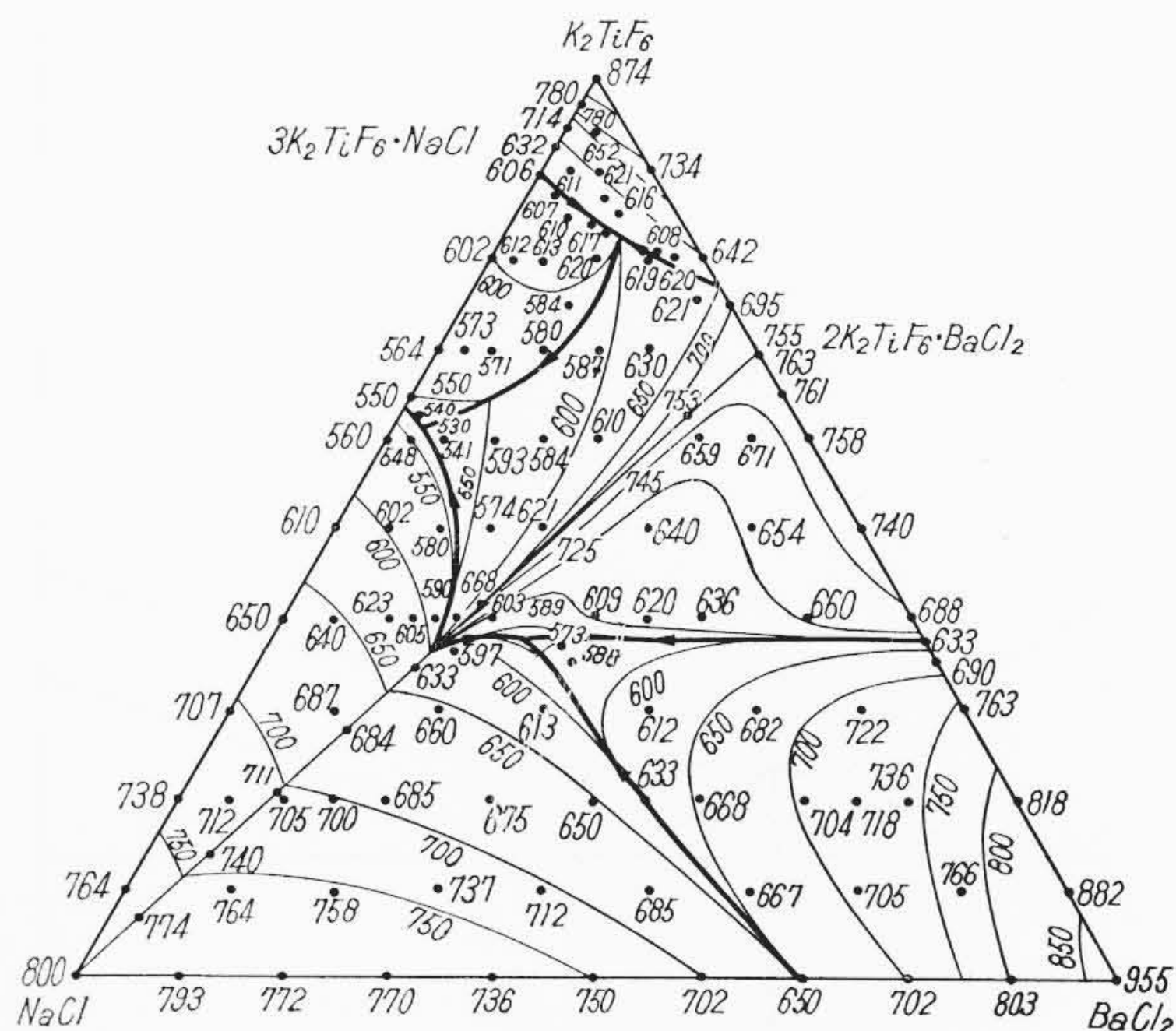
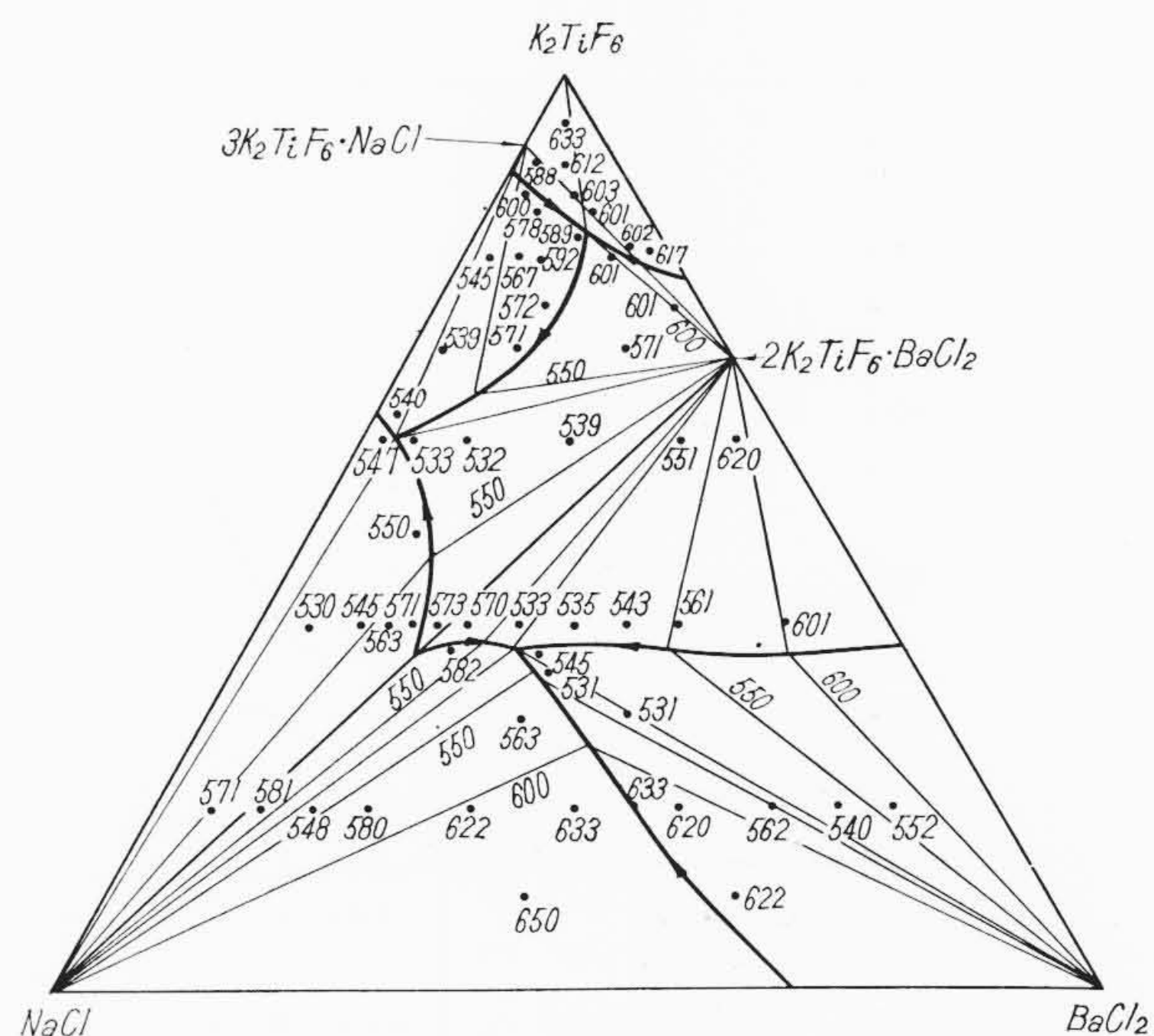
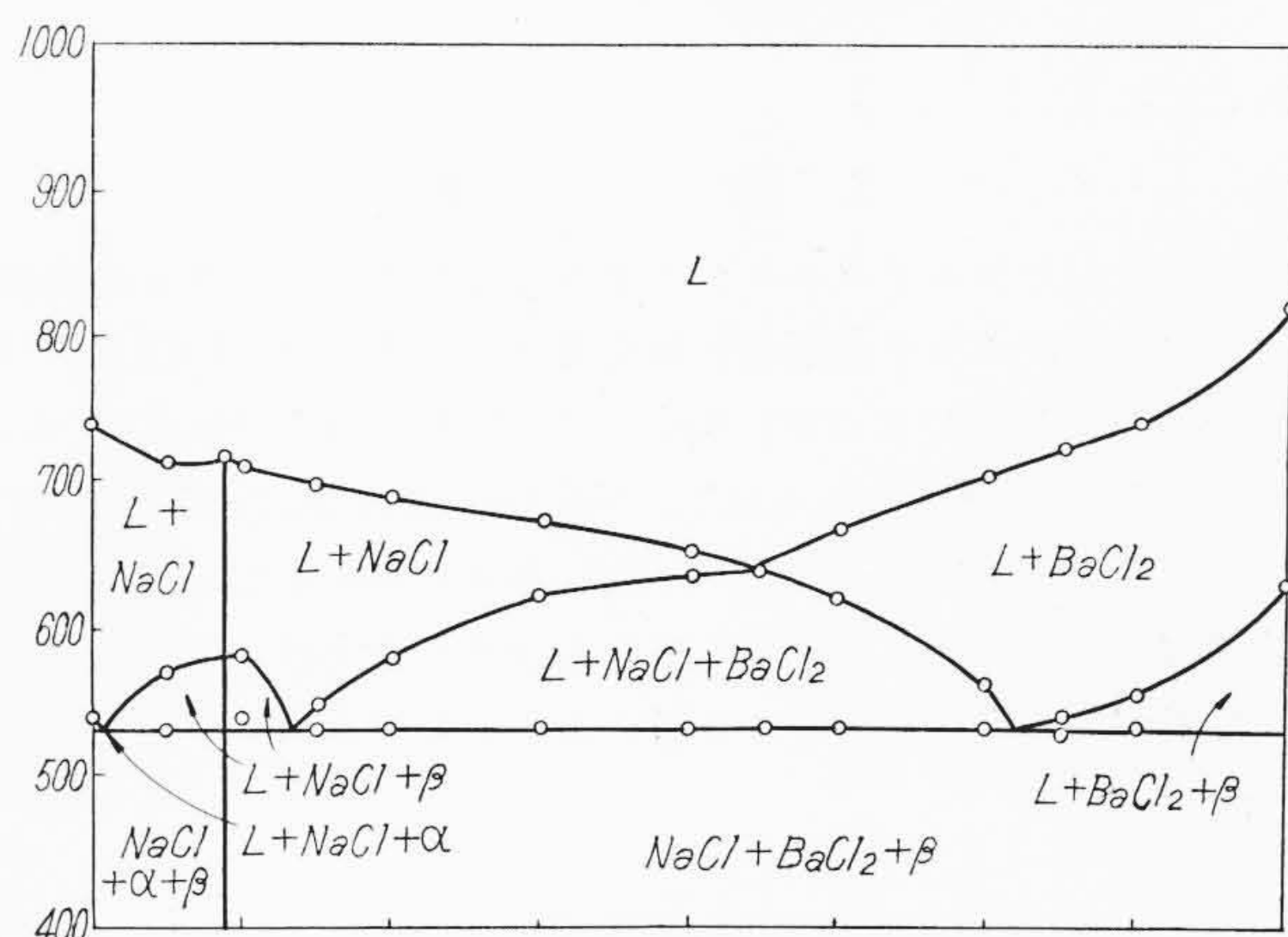
本系状態図については Gernsky⁽³⁾の研究があり、これによると 39 mol% BaCl₂, 654°C に共晶点を有する単純共晶形であった。著者もこれを追試して、NaCl 30 重量%, 650°C の点に共晶点が求められた。以後これによって本三元系状態図を求めた。なお著者による NaCl の融点は 800°C, BaCl₂ は 955°C であった。

(b) NaCl-2K₂TiF₆-BaCl₂ 準二元系

さきに K₂TiF₆-BaCl₂ 系において複塩 2K₂TiF₆·BaCl₂ の存在が認められたので、K₂TiF₆-NaCl-BaCl₂ 三元系において NaCl と 2K₂TiF₆·BaCl₂ とを結ぶ NaCl-2K₂TiF₆·BaCl₂ 系についてこの融解塩の熱分析曲線を求めた。この結果を第 17 図に示す。この結果この系は図のとおり共晶形となり、準二元系が成立する。その共晶点は 46% NaCl, 54% 2K₂TiF₆·BaCl₂, 580°C であった。したがってこの準二元系によってこの三元系状態図は K₂TiF₆-NaCl-2K₂TiF₆·BaCl₂ 系と NaCl-2K₂TiF₆·BaCl₂-BaCl₂ 系との二つの系に分けられる。

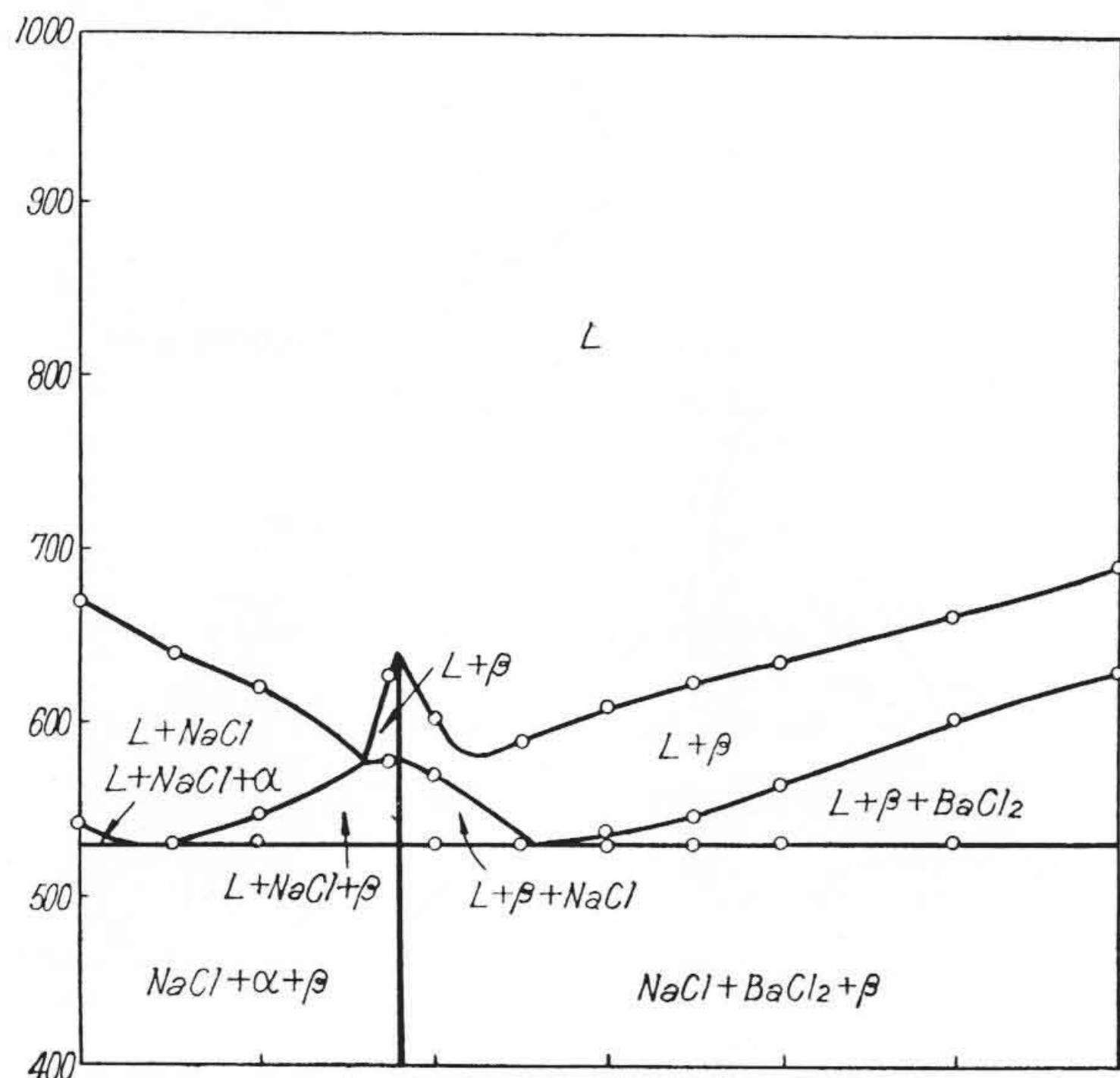
(c) K₂TiF₆-NaCl-BaCl₂ 系

熱分析測定結果、その液相面、一変系共晶開始面の測定結果をそれぞれ第 18 図および第 19 図に示す。K₂TiF₆-NaCl-2K₂TiF₆·BaCl₂ 系では、K₂TiF₆-NaCl 系の包晶点から出た二元包晶線と、K₂TiF₆-2K₂TiF₆·BaCl₂ 系から出た二元共晶線とが、82% K₂TiF₆, 7% NaCl, 11% BaCl₂, 601°C の点で合して三元包晶点となり、さらにこの点からの二元共晶線と 3K₂TiF₆·NaCl-NaCl 系および NaCl-2K₂TiF₆·BaCl₂ 系から出た各二元共晶線とが 61% K₂TiF₆, 36% NaCl, 3% BaCl₂, 530°C の点で三元共晶点となって凝固す

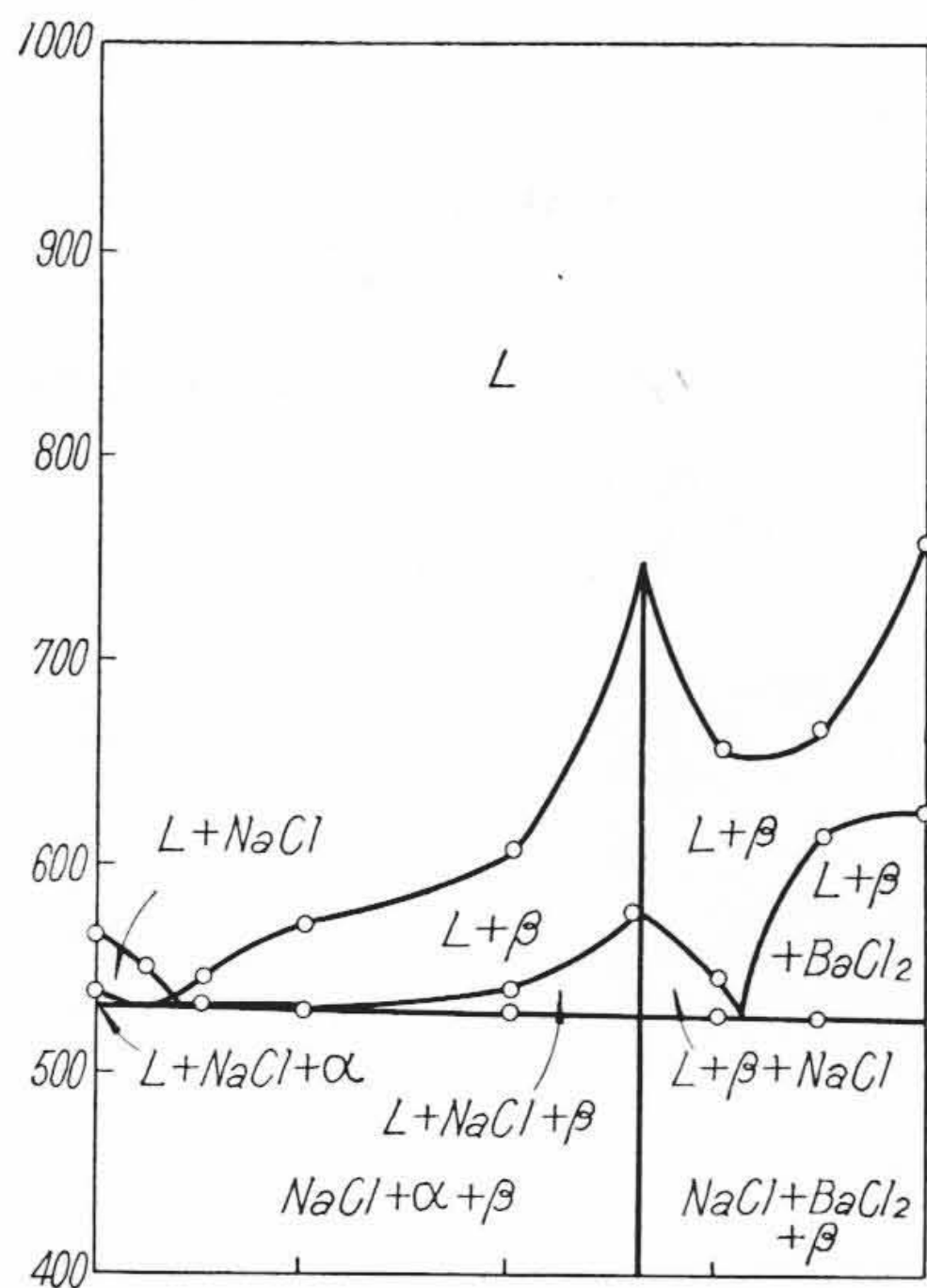
第 18 図 K₂TiF₆-NaCl-BaCl₂ 系平衡状態図 (液相面)第 19 図 K₂TiF₆-NaCl-BaCl₂ 系平衡状態図 (一変系反応開始面)第 20 図 20% K₂TiF₆ 断面状態図

る。また NaCl-2K₂TiF₆·BaCl₂-BaCl₂ 系では、各二元系は共晶形でそれから出た各二元共晶線は 39% K₂TiF₆, 32% NaCl, 29% BaCl₂, 531°C の点で三元共晶点となる。

次に前記二元系状態図と三元系状態図とを基として、本系の混合組成を K₂TiF₆ の各 20, 40, 60, 80% について断面状態図を決定した。それをそれぞれ第 20~23 図に示す。



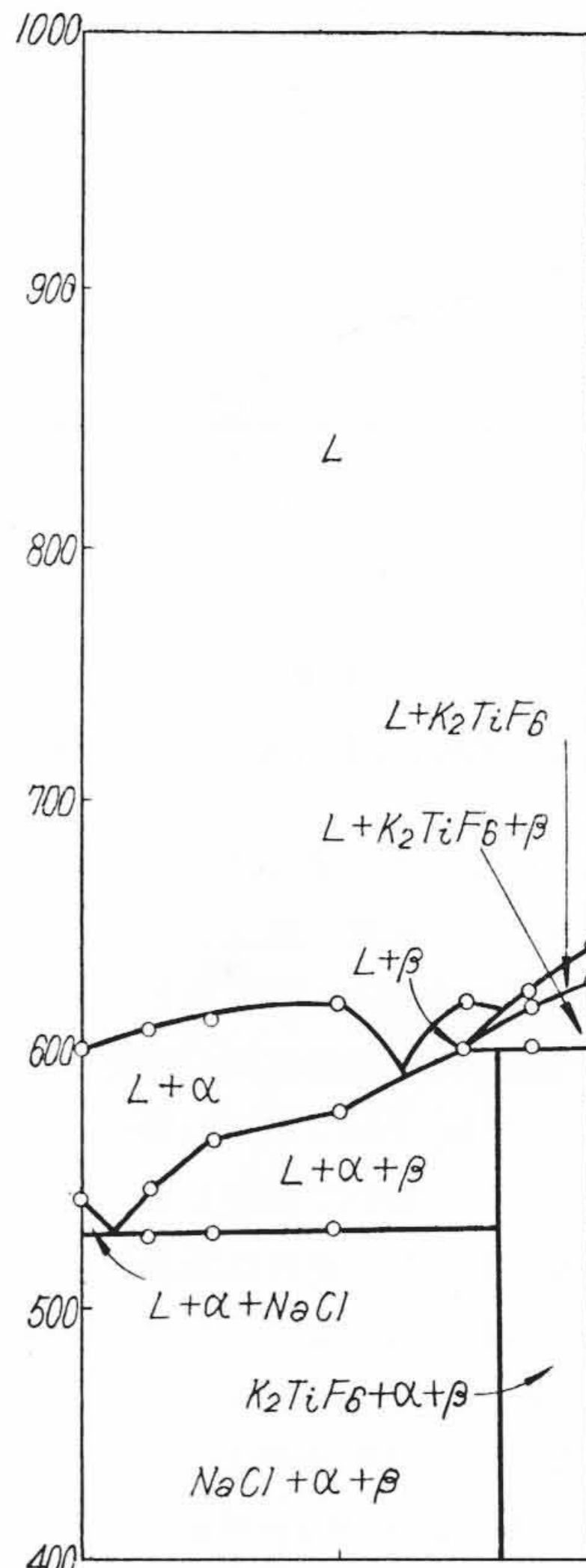
第 21 図 40% K_2TiF_6 断面状態図



第 22 図 60% K_2TiF_6 断面状態図

3. 結 言

上記のとおりフルオロチタンカリウムまたはナトリウムに各種アルカリまたはアルカリ土類塩化物を混合して、 K_2TiF_6 -LiCl, K_2TiF_6 -KCl, K_2TiF_6 -NaCl, K_2TiF_6 -BaCl₂, Na_2TiF_6 -LiCl, Na_2TiF_6 -KCl, Na_2TiF_6 -NaCl, Na_2TiF_6 -CaCl₂, Na_2TiF_6 -K₂TiF₆ など 9 種の 2 元系および K_2TiF_6 -NaCl-KCl, K_2TiF_6 -NaCl-BaCl₂ など 2 種の 3 元系状態図を求めた。これら塩化物を添加する理由は、緒言に述べたように融解塩の融点を下げて高温において生ずるフルオロチタンカ



第 23 図 80% K_2TiF_6 断面状態図

リウムあるいはナトリウムの分解を阻止するためであるが、各混合融解塩の融点降下の影響は添加塩の種類によって異なる。一般に塩化リチウムが最も効果的であり、塩化カリウムあるいはナトリウムがこれに次ぎ、アルカリ土類塩化物はあまり効果的でない。しかし塩化リチウムは価格の面で難点があるから、結局 K_2TiF_6 に NaCl あるいは KCl を添加したもの、または Na_2TiF_6 に NaCl あるいは KCl を添加した混合塩が融解塩浴として良好と考えられ、またこれらはそれぞれほぼ同一の融点範囲を有することが認められた。

終りにご指導を賜った東京工業大学小島武教授に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) Brenner, Senderoff: J. Electrochem. Soc., **99**, 223C (1952), Drossbach: Z. Elektrochem., **57**, No. 7, 548 (1953), Steinberg, Carlton, Wainer: J. Electrochem. Soc., **102**, 332 (1955), Sibert, Steinberg: ibid., **102**, 641 (1955), 小川, 久松, 河村: 日金 **21**, 599 (1957), Sibert, Steinberg: J. Metals, **9**, 1162 (1956), Wurm, Gravel, Potvin: J. Electrochem. Soc., **104**, 301 (1957)
- (2) 瑞野, 河野, 岡田: 電気化学 **25**, 66 (1957)
- (3) Gemsky: Neu. Jahrb. Min. Beil., **36**, 513 (1913), International Critical Table IV, 65