

氏 名	KOH 高 昌 植
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭 和 37 年 3 月 23 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研 究 科 専 攻 の 名 称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻

学 位 論 文 題 目	粗鉛の乾式脱ピスマス法に関する基礎的研究
-------------	----------------------

指 導 教 官	東北大学教授	渡 辺 元 雄
論 文 審 査 委 員	東北大学教授	渡 辺 元 雄
	東北大学教授	小 野 健 二
	東北大学教授	亀 田 満 雄

論文内容要旨

I. 緒言

粗鉛がビスマスを含んでいる場合には、乾式法による精製はやゝ複雑であるから日本では普通電解精製が行なわれている。然し電解精製ではケイフツ化水素酸のような有毒な電解液を使用するなど、この方法も満足な方法とは言えない。

粗鉛から乾式法によつてビスマスを除去する方法としては、従来よく知られているカルシウムとマグネシウムを添加する Kroll-Betterton 法¹⁾の他に、マグネシウムとカリウムを添加する Jollivet 法²⁾ ナトリウムと苛性ソーダを使用する Dittmer 法³⁾⁴⁾ やその他の特許⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾ がある。これらは Kroll が提唱した原理に基づき沈殿法であり、^{10) 11)} アルカリ土金属の同時添加、或いは単独のアルカリ金属をその水酸化物と共に使用したり、更に亜鉛、アンチモンを添加している。

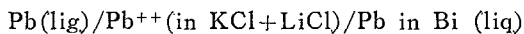
著者は、Dittmer 法⁴⁾では苛性ソーダを使用するので溶融浴の高温酸化の防止および沈殿（金属間化合物）の溶剤となる点で有利であると考え、その機構および熱力学的解析が不明であるので、この方法の基礎的知見を得る目的で Pb-Bi-Na 系について実験を行った。

実験法としては、先ず溶融 Pb-Bi、Pb-Na、Bi-Na 及び Pb-Bi-Na 系の濃淡電池の起電力を測定し、之から活量などの熱力学的諸量を決定する方法を採用したが、特に高鉛側組成について検討を加えた。次いで熱分析、溶解度測定およびナトリウムによる脱ビスマス試験を行った。

II. 起電力の測定および熱力学的諸量の決定

1. Pb-Bi 系

先ず Pb-Bi₂ 元系について研究した。使用した電池の型は、



であり第 1 図に之を图示した。

外径 40mm のテレットスガラスに 2 ケの脚を設け、おのおのの脚にタングステン線を封入して導体とし、タングステン線の他端は洋銀を用いて銅線に溶接して之を電位差計に連結させた。炉は縦型の電気炉で、炉内の温度分布は中央部の約 5cm 間にわたって $\pm 1^\circ\text{C}$ に保ち得たので、この間に電極部が位置するように調節した。

さらに図に示すように容器の反応にあずかる部分を鉄芯中の溶融鉛浴につけて温度の均一を図り、温度はアルメル、クロメル熱電対を溶融鉛浴中に挿入して測定した。また自動温度調節器によって所定の温度に保つた。起電力は感度 2×10^{-10} アンペアの反照検流計および K 型精密級直流電位差計を用い Poggendorf の補償法により測定した。2 ケの脚の一方に合金を入れて陰極とし、他方に純鉛を入れて陽極とした。両極の試料はとそれぞれ約 5g 位にし、精製したアルゴンを流しながら電気炉中で約 400°C に保ち、これに溶融電解液を迅速に添加した。電解液は塩化カリウムと塩化リチウムの共晶組成を用い、更に塩化鉛 5% および水酸化カリウム 0.6% を添加するようにした。一回の実験に電解液は 35g を使用し、容器に装入して溶融させた後、金属鉛の小片を投入して鉛よりイオン化傾向の小さい不純物を置換させる。之を一度石英ガラスウールで口過した後、約 500°C で容器を真空ポンプに連絡し、電解液を溶融状態のまま測定セルに移す。ここで再びセルの雰囲気調節を行つてから所定の温度に一夜放置した後測定を開始し、起電力が殆ど一定である事を確認して尚引続き 5~7 回 10 分おきに測定した。

アルゴンの精製は濃硫酸および五酸化燐によつて脱水し、更に石英管中のチタンチップ (800°

～900°C) に通して混在する酸素を除去した後、測定容器に導入した。

一温度における測定を終ると温度を変えてその温度で2時間以上放置し、前と同様な測定を繰返した。測定温度範囲は電解液の共晶温度とガラスの軟化温度で制限され、370°～570°C とした。Pb-Bi 系については本研究の趣旨が鉛に少量のビスマスを含んでいるような高鉛側組成にあるから、従来の報告¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾よりもビスマスの更に低い濃度範囲に重点をおき、ビスマスのモル分率0.8830～0.0066間の測定を行った。

得られた起電力は、各組成の合金とも温度に関して直線関係を保ち、その温度係数は正である。各組成の合金に対して最小2乗法によつて起電力と温度との関係を示す直線式を決定し、之から測定温度範囲内の任意温度 427°C において各組成に対する起電力とその温度係数を求めると、之等の値から次の(1)～(5)式によつて鉛成分に関する熱力学的諸量を決定できる。

$$\Delta\bar{G}_i = - (zFE)_{T,P} = RT \ln a_i \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta\bar{S}_i = zF(\partial E/\partial T)_{N,P} \dots\dots\dots (2)$$

$$\bar{L}_i = -zF [E - T(\partial E/\partial T)_{N,P}] \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i / N_i = RT \ln \gamma_i \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta\bar{S}_i = (\bar{L}_i - \Delta\bar{G}_i) / T \dots\dots\dots (5)$$

但し、 i は電位的に卑である成分、 z は i 成分イオン価数、 F は Faraday 定数、 E は電池の起電力、 a_i は成分 i の活量、 γ_i はその活量係数、 $\Delta\bar{G}_i$ 、 $\Delta\bar{S}_i$ 、 \bar{L}_i は i 成分の分子配自由エネルギー、分子配エントロピー、分子配エンタルピー、 N_i は i 成分のモル分率を示し、更に $\Delta\bar{G}_i^*$ および $\Delta\bar{S}_i^*$ の理想溶液よりも適剰な量を $\Delta\bar{G}_i^*$ および $\Delta\bar{S}_i^*$ で示している。第2成分のビスマスに関する熱力学的諸量は、C. Wagner による Gibbs-Duhem 式の部分積分式¹⁶⁾を用いて決定した。

自由エネルギー、エントロピー、エンタルピーに関する excess integral molal quantities 即ち ΔG^* 、 ΔS^* 、 ΔH^* ($=\Delta H$) は次の(6)～(8)式から求められる、

$$\Delta G^* = \sum_1^i N_i \Delta\bar{G}_i^* \dots\dots\dots (6)$$

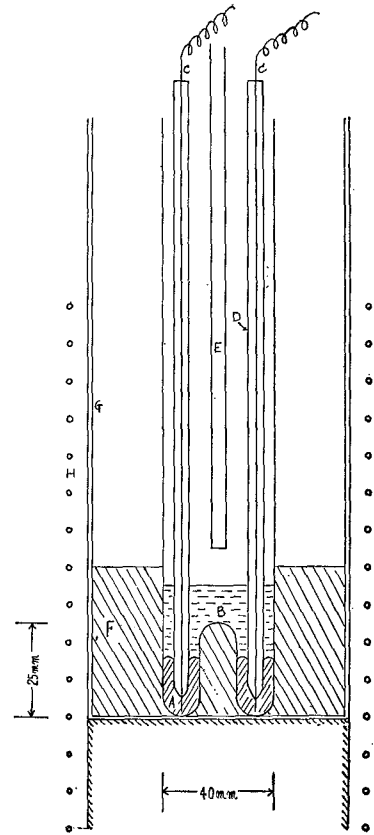
$$\Delta S^* = \sum_1^i N_i \Delta\bar{S}_i^* \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta H^* = \Delta H = \sum_1^i N_i \bar{L}_i \dots\dots\dots (8)$$

これらによる計算結果を第2図に示す。

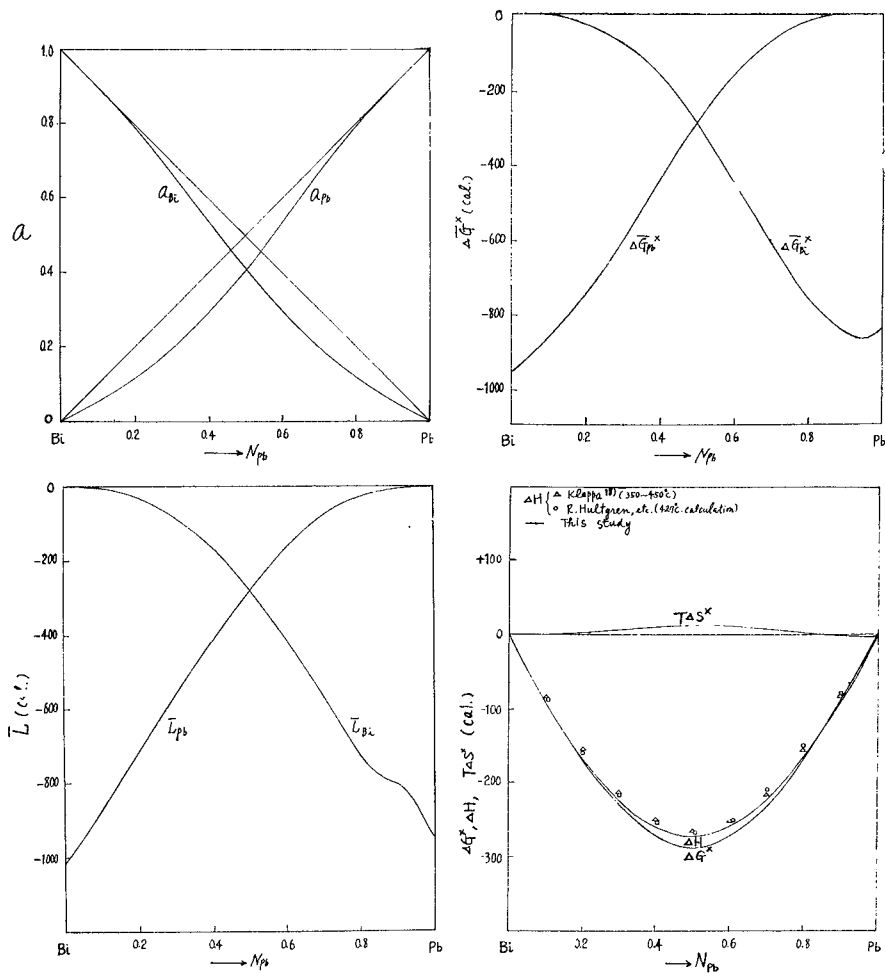
427°C における活量は全組成に亘って負に偏倚し、従来未知であった Npb0.90 以上の高鉛側組成における活量係数は殆ど一定で、その値は0.54である。この系は正則溶液とみてよい。

尚、本実験で決定した ΔH 値は全組成に亘って発熱反応であることを示し、熱量測定による



第1図 起電力測定セル

- A 電極
- B 電解液
- C タングステン線導線
- D 硬質ガラス保護管
- E ガス入口
- F 熔融鉛浴
- G 鉄芯
- H 電気炉



第2図 Pb-Bi 系合金の 427°C における熱力学的諸量と組成との関係

る Kleppa¹⁷⁾¹⁸⁾ などの結果とよく一致している。

2. Pb-Na 系, Bi-Na 系および Pb-Bi-Na 系

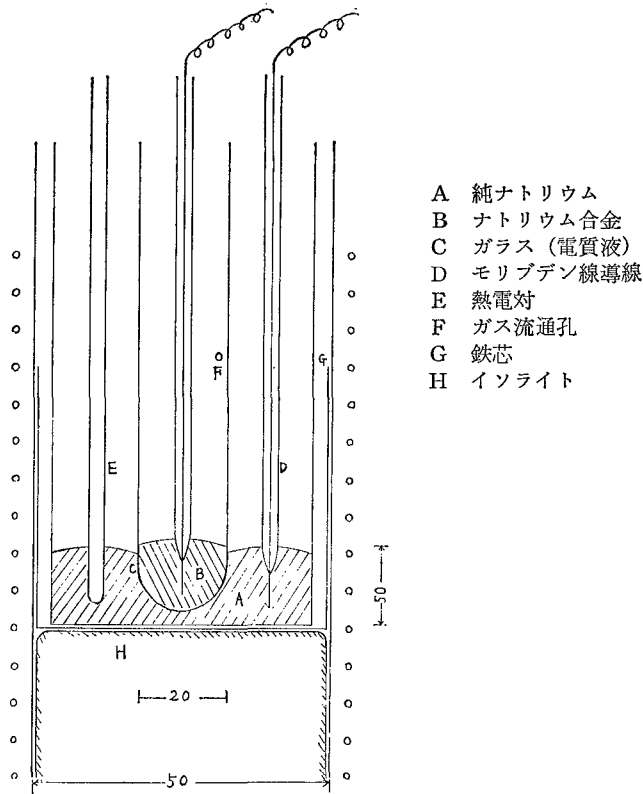
使用した電池は、

- (1) Pb-Na 系, $\text{Na}(\text{liq}) | \text{Na}^+(\text{in Glass}) | \text{Na in Pb}(\text{liq})$
- (2) Bi-Na 系, $\text{Na}(\text{liq}) | \text{Na}^+(\text{in Glass}) | \text{Na in Bi}(\text{liq})$
- (3) Pb-Bi-Na 系, $\text{Na}(\text{liq}) | \text{Na}^+(\text{in Glass}) | \text{Na in Pb-Bi}(\text{liq})$

であり、電池の主要部分を第3図に示した。導線としてモリブデン線を使用し、熱電対は石英の保護管におさめ、測定セルのナトリウム中に挿入した。ナトリウムは別に熔融してろ過精製して使用した。合金極にナトリウムを添加した後は高温でモリブデン電極によつてかきまぜ溶解を助けた。測定セルを所定の温度に放置する迄の一連の操作はすべて精製アルゴン雰囲気中で行つた。起電力測定に必要な操作と方法は、Pb-Bi 系で述べた方法に準じて行つた。

測定温度範囲は、(1) では 380°~530°C, (2) では 382°~534°C, (3) では 396°~534°C であり、(1), (3) については特に高鉛側組成の起電力をも測定した。

之等の測定結果は (1), (2), (3) 何れも得られた起電力は温度に対して直線関係にあり、その温度係数は Pb-Na 系では負で、Bi-Na 系, Pb-Bi-Na 系では一般に負であるが $N_{Na} 0.15$ 以下のナトリウム希薄組成で零或いは僅かに正となる。



- A 純ナトリウム
- B ナトリウム合金
- C ガラス (電質液)
- D モリブデン線導線
- E 熱電対
- F ガス流通孔
- G 鉄芯
- H イソライト

第3図 Pb-Na, Bi-Na, Pb-Bi-Na 系に使用した起電力測定セル

既述の (1)~(8) 式を適用して決定した Pb-Na 系および Bi-Na 系の 427°C における熱力学的諸量を第4図および第5図に示す。各成分の活量は何れも全組成に亘って大きく負に偏倚し、その活量係数は Pb-Na, Bi-Na 系の順に減少する。

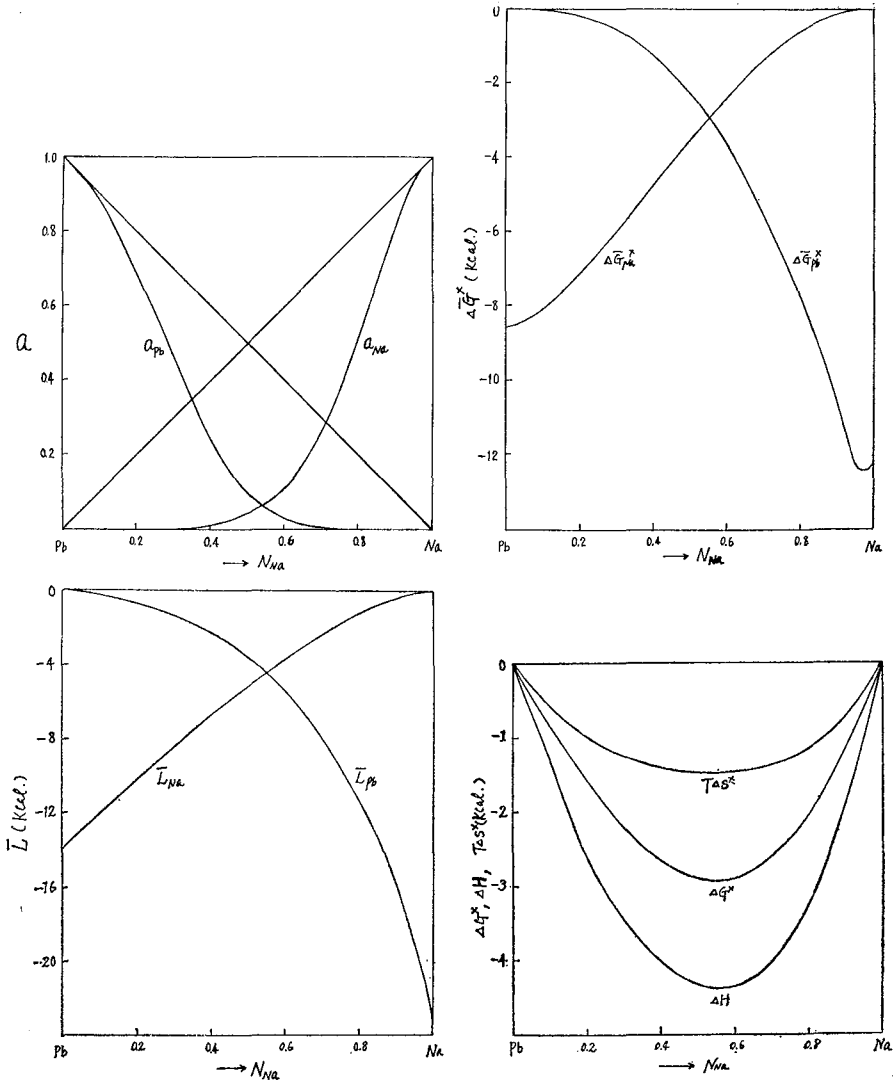
Pb-Na 系では、第4図にみられるように a , $\Delta\bar{G}^{\times}$, \bar{L} 共通の傾向として $N_{\text{Na}} 0.50\sim 0.60$, 即ち金属間化合物 NaPb 組成で各曲線の交点があり、またこの組成で ΔH , ΔG^{\times} は最高負値を示している。

Bi-Na 系では、その状態図¹⁹⁾ から分るように液相線が上昇し、実験温度範囲で陰極合金が溶融状態であるのは $N_{\text{Na}} 0.03\sim 0.47$ の範囲である。Bi-Na 系合金についての結果を示した第5図の点線は固相の析出する範囲であるが、かりに実験範囲の溶融状態における結果を外挿して得たものである。第5図にみられるように Bi-Na 系では a , $\Delta\bar{G}^{\times}$, \bar{L} 各曲線の交点で約 $N_{\text{Na}}=0.75$, 即ち金属間化合物の Na_3Bi 組成であり、 ΔH , ΔG^{\times} の最高負値も外挿値を考慮に入れるとこの組成近辺に存在するとみなせる。また、夫等の負値は Pb-Na 系に比較して更に大きくなっている。

以上の結果から Pb-Na 系および Bi-Na 系では金属間化合物 NaPb と Na_3Bi に相当する組成で ΔH , ΔG^{\times} は最高負値を示している。

一般に溶融合金の挙動が理想溶液から偏倚する因子について諸説があるが、K. Hauffe および C. Wagner²⁰⁾²¹⁾ は金属間化合物が塩類似結晶構造であるときに理想溶液から負に偏倚している。この観点から Pb-Na 系および Bi-Na 系の各金属間化合物のうち、塩類似構造の有無を調べてみる。

先ず Bi-Na 系では Na_3Bi が Zintl の法則²²⁾²³⁾²⁴⁾ に従う、即ち原子価法則に従う化合物であるから、塩類似結晶の簡単な構造をもつ事が考えられる。Pb-Na 系では、この系で生成する

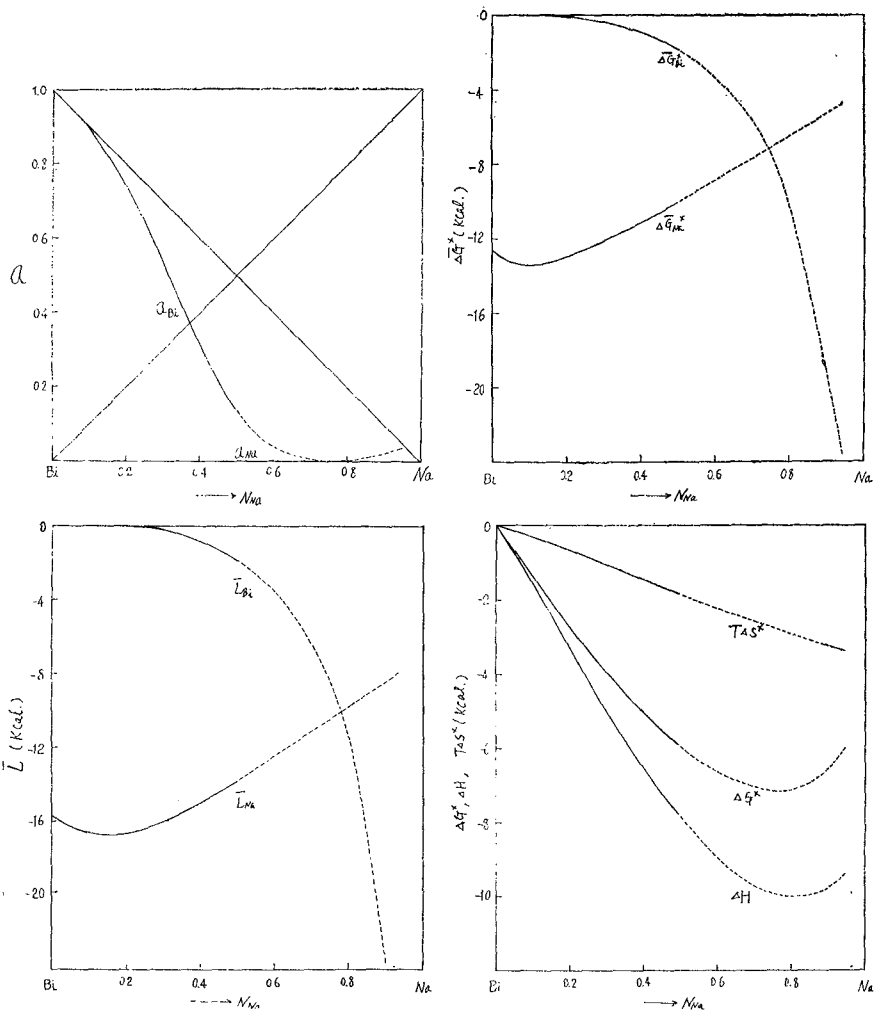


第4図 Pb-Na 系合金の 427°C における熱力学的諸量と組成との関係

$NaPb_3$, $NaPb$, Na_5Pb_2 , $Na_{15}Pb_4$ の何れも原子価法則に従わず, Zintl の法則は適用できない. 従つて Zintl 法則からは Pb-Na 系の各金属間化合物は何れも塩類似構造の可能性は少ない事になる.

しかし, Hume-Rothery 相の立場²⁵⁾ から塩類似結晶構造を扱い, Pb-Na 系の各化合物についてその価電子濃度を計算すると $NaPb$ が $5/2$ となり, 之は塩類似結晶構造をもつ NiAs 型の価電子濃度と同一である. 従つて Hume-Rothery 相の考え方によれば $NaPb$ が塩類似構造に属する可能性がある. 以上のようにして Pb-Na 系, Bi-Na 系の各金属間化合物のうち塩類似構造の可能性のあるものとして $NaPb$, Na_3Bi が考えられることから $NaPb$ と Na_3Bi に相当する組成で ΔH などの数値が最高負値を示すものと考えられる.

Pb-Bi-Na の三元系では, 陰極合金中の個々の成分 Pb, Bi の濃度比 N_{Bi}/N_{Pb} は次の 6 種類の一一定比の組成とし, 之に添加したナトリウムの濃度だけを変えた濃淡電池について起電力を測定した. 即ち, Pb-Bi-Na 系において Pb-Bi 系を基にして, N_{Bi}/N_{Pb} の比を $1/19(B)$, $1/9$



第5図 Bi-Na 系合金の 427°C における熱力学的諸量と組成との関係

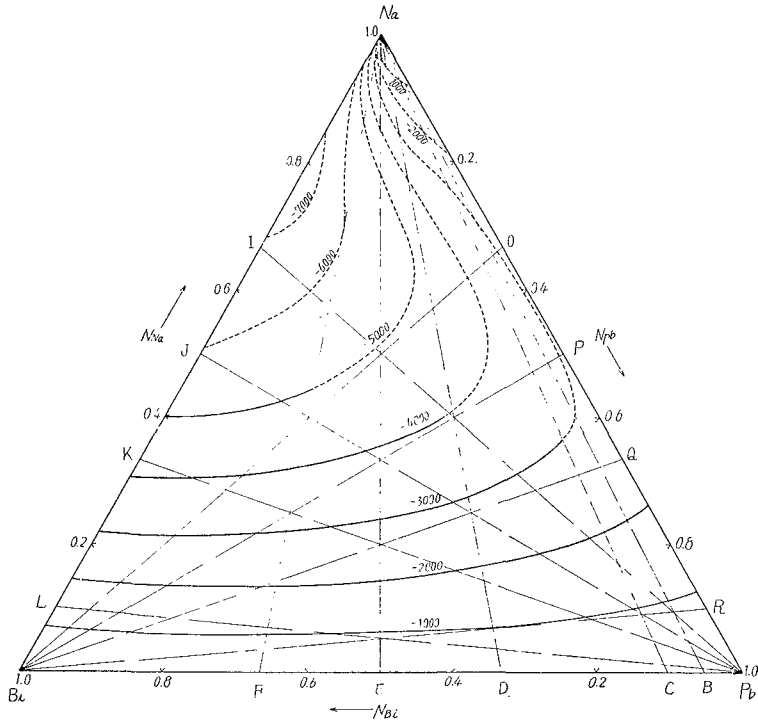
(C), 1/2(D), 1(E), 2/1(F) とし, これらの一定組成と三元素のナトリウム頂点を結ぶ直線上の諸組成の陰極合金について起電力を測定した。

ここでも得られた起電力は温度に対して何れも直線関係を示した。上記 B, C, D, E, F の各基本となる二元系からナトリウム頂点に至る擬二元系上の各組成の合金について, 既述の二元系の場合と同様にして 427°C に於ける E と $(\partial E/\partial T)_{N,P}$ を決定した。Pb-Bi-Na 系のような三元系では, L. S. Darken による次の積分式³⁰⁾ を利用する事によって他の 2 つの成分の分子配量が求められる。

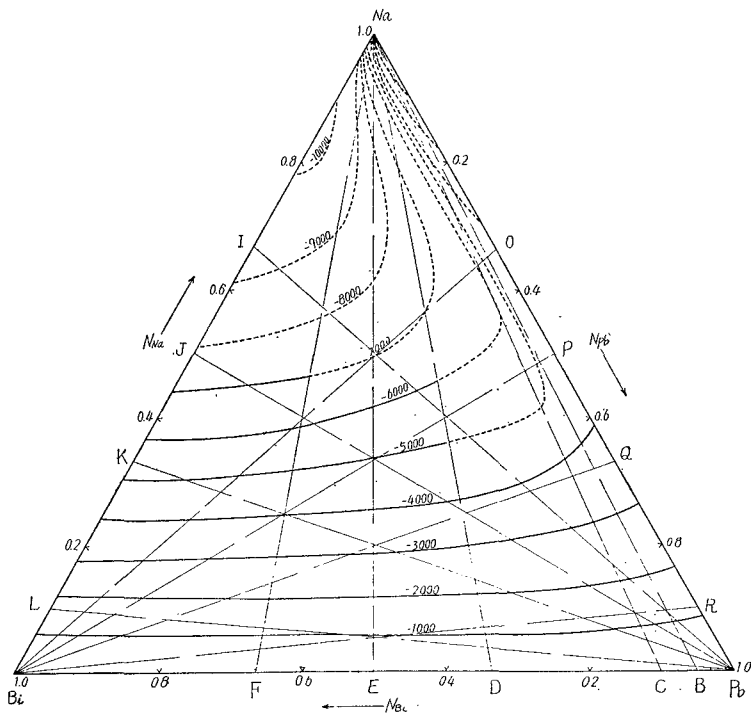
$$\Delta G^\times = (1 - N_{Na}) \left[\int_0^{N_{Na}} \frac{\Delta G^\times_{Na}}{(1 - N_{Na})^2} dN_{Na} + \Delta G^\times_{Pb-Bi} \right] \dots \dots \dots (9)$$

但し, ΔG^\times は三元系に於ける exces integral molal free energy change であり, ΔG^\times_{Pb-Bi} は既に Pb-Bi 系で決定済みの Pb-Bi 系におけるそれである。(9)式の関係は ΔH についても適用できる。第6図および第7図は(9)式を適用して求めた $\Delta G^\times, \Delta H$ に関する等値線で, 何れも Pb-Bi 系側で最小負値となり, Bi-Na 系の Na_3Bi 組成の処で最大負値で Pb-Na 系の $NaPb_3$ 化合物組成に向って傾斜している。

図の点線(以後同じ)は固相の析出範囲を含み, 熔融状態における実験結果を外挿したもので



第6図 427°CにおけるPb-Bi-Na系の等 ΔG° 線



第7図 427°CにおけるPb-Bi-Na系の等 ΔH 線

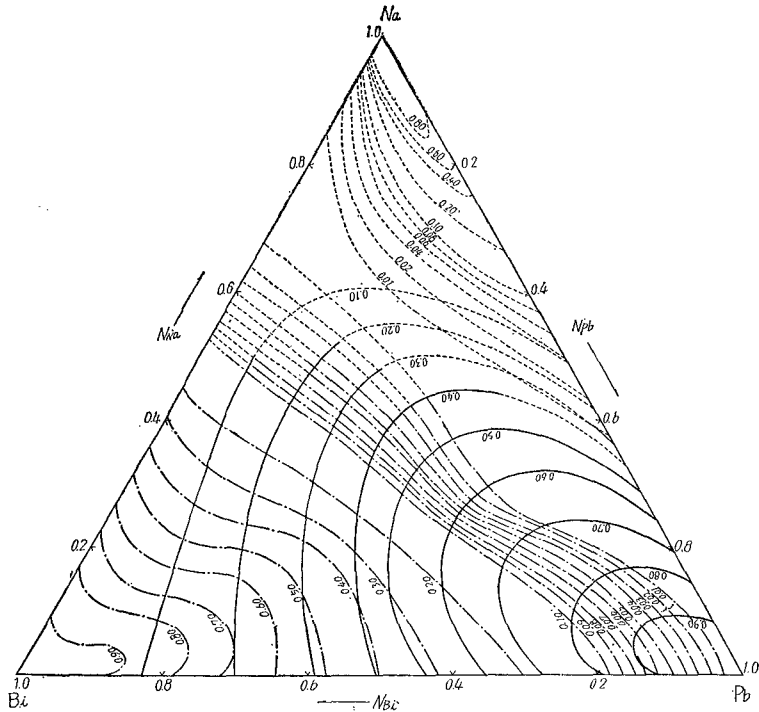
ある。

(9)式によって三元系の ΔG^* を決定した後は integral molal free energy と分子配自由エネルギーの関係を表わす式として知られている次の(10)式によって ΔG^* から $\Delta \bar{G}_i^*$ を求める事ができる。

$$\Delta \bar{G}_i^* = \Delta G^* + (1 - N_{Na}) \left[\frac{\partial \Delta G^*}{\partial N_i} \right] N_{Bi} / N_{Pb} \dots\dots\dots (10)$$

(10)式の計算は slope-intercept method によった。尚 (10) 式の関係は ΔH と \bar{L} との関係についても適用できる。

第6図および第7図の等 ΔG^* 線, 等 ΔH 線から(10)式に従って三元系における各成分の $\Delta \bar{G}_i^*$ \bar{L}_i が求められる。この $\Delta \bar{G}_i^*$ と組成の関係から決定した等活量線を第8図に示す。第8図では



第8図 427°C に於ける Pb-Bi-Na 系の等活量線
 活量線: ——— 鉛; - - - - - ビスマス; ナトリウム

高鉛側のビスマス活量について特に $a_{Bi} = 0.10 \sim 0.01$ の等活量線を示した。

Pb-Bi-Na 系の各成分の挙動は等活量線からその傾向を知る事ができる。即ち、鉛の活量は全組成に亘ってほぼ Raoult の法則を示す線上にあるか、或いは僅かに正に偏倚するが、ナトリウムおよびビスマスの活量は共に三元系の広範囲に亘って大きく負に偏倚し、ここで金属間化合物生成による原子間の結合力と活量の正負偏倚の関係からビスマス、ナトリウム間における金属間化合物生成の強い傾向が考えられる。

III 溶融鉛に対するナトリウムおよびビスマスの溶解度

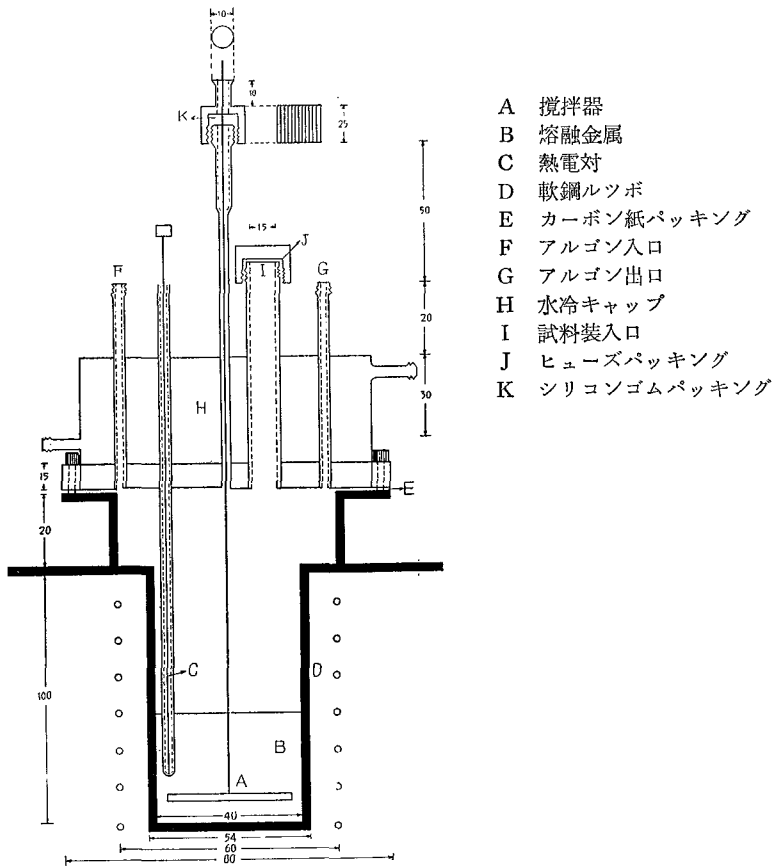
金属の溶融金属中への溶解度については従来多くの測定例があるが本研究の Pb-Bi-Na 系については未だ研究されていない。

溶解度の測定には金属の高温における酸化を避けるため不活性雰囲気望ましく溶解装置中の

雰囲気調節には工夫を要する。実験は第9図の装置を考案して使用した。

外径 54mm の軟鋼ルツボに鋼製キャップを取付ける。攪拌棒を通したパイプの上部は耐熱性のシリコンゴムによって封じた。

キャップにはこの他図にみられるように、アルメル・クロメル熱電対入れの C₁ アルゴンガスの出入口となる F, G, および試料装入、覗き窓ならびに試料採取兼用の I がある。F, G はそれぞれ真空ゴム管を径てコックに連結し、アルゴン流通と真空処理を兼用した。



第9図 実験装置

パッキング E はカーボン紙を用い、J はヒューズを使用した。加熱は縦型電気炉によって最高約 600°C 迄熱したが、キャップに附随している真空ゴム管とパッキング材の耐熱性を考えてキャップを水冷した。

一回の実験に鉛とビスマスの合計約 200g を装入し、装置内を一旦真空にしてから、既述の起電力測定の場合と同様製精アルゴンを導入した。所定の温度に加熱して鉛、ビスマスを溶解させる。溶解後、アルゴン出口の G に連結したガラスコックを閉め、同時に E, J のパッキングを確かめてから K のシリコンゴパッキングだけを僅かにゆるめる。装置内のアルゴンは加圧状態にあるので、アルゴン出口は G の代りにこの K になる。アルゴンを流通させたまま、400 r. p. m. の速度で約30分攪拌して Pb-Bi 溶融合金を均一にしてから、攪拌を止めて K を再びしめる。続いて I を開けてアルゴン流通状態のまま予め精製した金属ナトリウムを投入し I を再度しめてから直ちに装置を一旦真空にし、再びアルゴンガス置換を行う。この間の操作を迅速に行い、アルゴン充満後は再び K を僅かにゆるめて 400 r. p. m. で約2時間以上攪拌を

行って均一な Pb-Bi-Na 溶融金属にする。温度調節は起電力測定の場合と同様に行い、一定温度が保持されていることを確かめて後、I から硬質ガラス管を挿入し、注射器で吸出す事によって試料を採取する。之を直ちに石油中に投入し、分析試料はそのほぼ中央部から約 3~5g を採取した。一回の実験が終わった後は再び雰囲気調節し、攪拌しながら温度を変えて実験を続けた。熱分析は通常の冷却曲線法を採用し、アルメル・クロメル熱電対を用いて冷却曲線を求めた。ビスマス約 0.5%、ナトリウム 5.77%迄の高鉛側組成の合金試料について 420°C 以上の均一溶体で試料採取後、冷却速度約 1°C/分で冷却曲線を求めた結果、溶体から液相面、更に冷却が進んで二元共晶線に至る迄の諸温度では熱分析曲線上に折点が確認された。即ち Na0.71~3.21%、Bi0.11~0.16%間の組成では 285°~298°C の範囲に一つの折点があるが、Na4.05~5.77%、Bi0.11~0.52% 間の組成では第 1 折点および第 2 折点が認められた。先に決定した Pb-Bi-Na 系の起電力の測定結果および Pb-Bi-Na 系に関する各二元系状態図を考慮に入れると、この第 1 折点~第 2 折点間が Na₃Bi 初晶の温度範囲である事が考えられる。

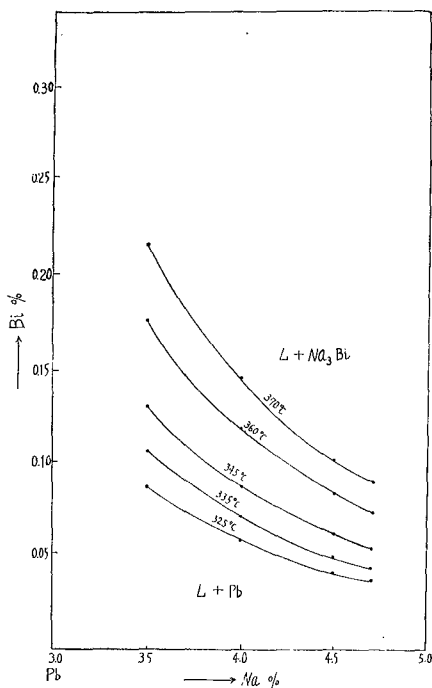
鉛中のナトリウムおよびビスマスの溶解度の測定では所定温度まで徐冷し、所定の温度に 1~2 時間放置してから試料を採取した。Na₃Bi が晶出する各温度に於て log(%Na)³(%Bi) 値を求め、これを Na₃Bi 初晶折出開始温度および第 2 折点間の温度に亘つて温度に対してプロットした場合、その平均値を示す線が Na₃Bi 初晶面を与えるもので、本実験では Na3.40~4.51%、Bi0.10~0.44% 間で次のような実験式を得た。

$$\log(\%Na)^3(\%Bi) = -2.3272 + 0.008897t \dots\dots\dots (11)$$

但し、t は温度を示す。(11)式に示した実験式から Dittmer 法の基礎となる高鉛側 Pb-Bi-Na 系状態図の一部となる等温線が作成できる。即ち、370°~325°C に至る種々の温度に於ける (%Na)³(%Bi) を求め、これらの温度におけるビスマスとナトリウムとの濃度の関係を示すと第10図のようである。

ナトリウムによるビスマスの除去は第10図の (L+Na₃Bi) 域で行われ、到達し得る最小Bi% は 325°C、Na 4.51% で Bi0.04% である。

第10図からナトリウムによって鉛中のビスマスを除去する場合の Na₃Bi 沈殿範囲と得られる最小ビスマス含有率を知ったが、実操業は図の 325°C よりも約 10°C 上の 335°~340°C において行う事が望ましい。そこで著者は 345°C で所定の時間においてナトリウムを添加して行き、その場合の液体中のビスマスの減小率とナトリウムの含有率を測定し、さきに溶解度測定で決定した 345°C における等温線と比較した。その結果、0.48% ビスマスのような比較的ビスマス濃度の高い鉛から 345°C で金属ナトリウムによって脱ビスマスする場合は、ビスマス除去率をあげる為にはナトリウムによる脱ビスマス操作を繰り返すことが必要である事が判明した。



第10図 高鉛側 Pb-Bi-Na における温度と溶解度との関係

IV. 結 言

粗鉛の乾式脱ビスマス法に関する基礎的研究の一端として、Dittmer 法の基礎となる Pb-Bi-Na 系について実験を行った。

先ず (1) 溶融 Pb-Bi 系, (2) Pb-Na 系, (3) Bi-Na 系および (4) Pb-Bi-Na 系の濃淡電池を作成し, (1) は $370^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$, (2), (3), (4) はそれぞれ $380^{\circ}\sim 530^{\circ}\text{C}$, $382^{\circ}\sim 534^{\circ}\text{C}$, $396^{\circ}\sim 534^{\circ}\text{C}$ の温度範囲について起電力を測定した。その結果, 何れも得られた起電力は温度に対して直線関係にあった。

各二元系の 427°C における熱力学的諸量は次のような傾向を示す。各成分の活量は何れも全組成に亘って負に偏倚し, その活量係数は (1), (2), (3) の順に減少する。

Pb-Bi 系は正則溶液であり, 鉛のモル分率 0.90 以上の高鉛側組成に於けるビスマスの活量係数は殆ど一定値, 0.54 である。

Pb-Na, Bi-Na 系はともにそれらの金属間化合物 NaPb および Na_3Bi に相当する組成で ΔH , ΔG^{\times} の最高負値を示す傾向がみられるが, 之は NaPb, Na_3Bi が塩類似結晶構造をもつためと思われる。

Pb-Bi-Na 系では 427°C における等 ΔG^{\times} 線, 等 ΔH 線が殆ど同類型であり, Pb-Bi 系側で最小値, Bi-Na 系の Na_3Bi 化合物に相当する組成で最高負値を示し, Pb-Na 系の NaPb_3 組成に向って傾斜している。また 427°C における等活量線を決定した結果, 鉛の活量は全組成に亘って Raoult の法則に従うか, 或いは僅かに正に偏倚するのに反し, Na, Bi の活量は共に三元系の広範囲に亘って大きく負に偏倚し, ここで Na, Bi 間における Na_3Bi 生成の強い傾向が考えられる。

本研究では更に Dittmer 法の基礎系である高鉛側組成について Bi, Na の溶解度を測定し, Na 3.40~4.51%, Bi 0.10~0.44% 間で脱ビスマスに関与する最低温度が 325°C である事を知り, 第10図の $L+\text{Na}_3\text{Bi}$ 域における温度と溶解度に関する(11)式に示したような実験式を得た。

また比較的ビスマス含有率の高い鉛から 345°C で金属ナトリウムの添加によってビスマスの除去率をあげるためには, ナトリウムによる脱ビスマス操作を繰り返すことが必要となる事を知った。

終りに当り, 本研究に対し, 終始懇篤なる御指導を頂きました東北大学教授渡辺元雄先生に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. O. Betterton and Y. Lebedeff: *Tans. AIME*, 121 (1936), 205
- 2) L. Jollivet: *Comptes Rendus*, 228 (1949), 1495
- 3) National Lead Co.: U. S. Patent No. 2, 365, 177 (1944)
- 4) 同 上 2, 402, 316 (1946)
- 5) Penarroya Co.: U. S. Patent No. 2, 133, 327 (1938)
- 6) E. I. Du Pont de Nemours Co. Inc.: U. S. Patent No. 2, 194, 441 (1940)
- 7) ASARCO: U. S. Patent No. 2, 204, 651 (1940)
- 8) 同 上 2, 300, 939 (1942)
- 9) National Lead Co.: U. S. Patent No. 2, 507, 096 (1950)
- 10) W. J. Kroll: *Metall und Erz*, 19 (1922), 317
- 11) 同 上 35 (1938), 282
- 12) C. Wagner and G. Engelhardt: *Z. Phys. Chem. (A)*, 159 (1932), 241
- 13) H. S. Strickland and Seltz: *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936), 2084
- 14) J. F. Elliot and J. Chipman: *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951), 2683.
- 15) U. Gonser: *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 1 (1954), 1

- 16) C. Wagner: "Thermodynamics of alloys,, 1952, p. 13.
- 17) M. Kawakami: Z. Anorg. Allgem. Cham., 167 (1927-1928), 345
- 18) O.J. Kleppa: J. phys. Chem., 59 (1955), 354
- 19) P.M. Hansen: "Constitthion of Binary alloys,, 2nd., McGrawhill Book Co., 1958
- 20) K. Hauffe und C. Wagner: Z. Elektrochem., 46 (1940), 160
- 21) C. Wagner: "Thermodynamics of alloys,, 1952, p. 45
- 22) E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopt: Z. Physik. Chem., A 154 (1931), 1
- 23) E. Zintl und H. Kaiser: Z. anorg. Chem., 211 (1933), 113
- 24) E. Zintl und B. Brauer: Z. Physik. Chem., B 20 (1933), 245
- 25) W. Hume-Rothery.: J. Inst. Metals, 35 (1926), 295
- 26) L. S. Darken: J. Am. Chem. Soc.. 72 (1950), 2909

審査結果要旨

粗鉛中のビスマスを乾式法によって除去精製する方法としては、アルカリ金属・アルカリ土金属または両者を添加して、ビスマスとの金属間化合物を形成せしめて除去することが行なわれている。このうちナトリウムを添加する方法については、ほとんど研究が行なわれていない。本論文は、ナトリウムを使用して粗鉛中のビスマスを除去する方法について基礎的研究を行ない、その結果を7章にまとめて詳述したものである。

第1章は緒言で研究の目的と範囲とを述べている。

第2・第3・第4章では、本法の基本である鉛・ビスマス・ナトリウム系の各二元系溶融合金について、濃淡電池の起電力を測定し、熱力学的数値（合金成生の自由エネルギー変化・混合熱・成分の活動度など）を計算して、その系の性質を明らかにしている。このうちビスマス・ナトリウム系溶融合金についてのこのような研究は、著者によって初めて行なわれたものである。

第5章では鉛・ビスマス・ナトリウム三元系溶融合金について、濃淡電池の起電力を測定し、熱力学的数値を計算して、この三元系合金においてはナトリウムの添加によって鉛中のビスマスの活動度は著しく低下することなどの性質を明らかにしている。この三元系合金についてこのような研究も著者によって初めて行なわれたものである。第2ないし第5章の研究結果から、鉛中のビスマスはナトリウムによって Na_3Bi を形成して除去されることを明らかにしている。

第6章の前半では、溶融鉛中へのビスマスとナトリウムとの溶解度を、0.10%~0.49% Bi, 3.40~5.78% Na の範囲で測定し、溶解度積と温度との関係を次式で示している。

$$\log(\% \text{Na})^3 (\% \text{Bi}) = -2.3272 + 0.008897t$$

t は温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。これから精製最終温度を 325°C とすると、鉛中のビスマスは0.035% となり4.71%のナトリウムを含む。これも新しい知見であり、これらは高く評価されるものである。第6章の後半では、上記の基礎的研究に基づいて、実際に脱ビスマス実験を行なった結果について述べている。

第7章は結論である。

以上要するに、本論文は鉛の乾式精製工程中のビスマス除去について、まず本問題の基本である鉛・ビスマス・ナトリウム系合金について、物理化学的に研究してこの合金の性質を明らかにし次いでこれを基として、鉛からのビスマスの除去について研究し、幾多の重要な指針を与えたものであって、工学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。