アルミニウムとアルミニウムフッ化物の反応について*

小野 健二** 松島 知夫*** 伊藤 茂****

Study on Reaction between aluminium and aluminium trifluoride

(UDC 669.71:669.054)

ONO Kenji** MATSUSHIMA Tomoo*** ITO Tsutomu****

The disproportionation reaction of aluminium and its halides is studied by means of a differential thermal analysis at reduced pressure, and the temperature ranging from 1,250°K to 1,330°K. The reaction proceed through the formation of aluminium monofluoride by the direct liquid aluminium and solid aluminium trifluoride reaction.

The aluminium monofluoride pressure versurs temperature are determined by the following equation:

$$2\text{Al}(l) + \text{AlF}_3(s) = 3\text{AlF}(g)$$

$$\log p(\text{mmHg}) = \frac{-11,270}{T} + 10.267.$$

Thermodynamic consideration is also attempted with respect to the above reaction.

(Received July 23, 1964)

1. 緒 言

Hall と Heroult らは氷晶石を主成分とする電解浴にアルミナを溶解しこれを電解することによってアルミニウムを製造する方法を発明した。その後この方法には多くの改良が加えられてアルミニウム電解製錬の基礎は今日工業的にもよく確立されるようになった。

このように一次金属アルミニウムの製造は現在では電解製錬によつて行なわれているが、他方乾式製錬によつてアルミニウムを製造する試みについても過去に多くの研究があり、最近になって再び乾式製錬によるアルミニウムの製造に関心が払われるようになってきた。製錬法の研究を大別して考えると炭素熱還元法 (Carbothermic Process) とハライド法 (Halide Process) の開発に要約されよう。

炭素熱還元法には古くから多くの研究^{1)~10)}が見出され最近 Pidgeon と Cox⁶⁾ らは Al-C-O 系の基礎的研究を行ないこの系に存在する諸反応を明らかにし各成分や相の相互の関係について熱力学的考察を加えている。

またハライド法^{11)~17)}についても、とくにアルミニウムと三塩化アルミニウムの反応について多くの研究が行なわれている。この反応の平衡論的基礎研究については

いまだ検討すべき問題もあるが、現在 Alcan 社によつてアルミニウム産額 7,000 t/year の規模で工業化試験が実施されている。

さて基礎的研究の立場から炭素熱還元法やハライド法のいずれの製錬法においても製錬の過程でアルミニウムが低原子価の化合物を生成し不均衡化反応 (Disproportionation Reaction) を伴うがこのような反応を明らかにすることは非常に重要である。とくに著者らはアルミニウムとアルミニウムハライドの反応について注目し、従来ほとんど基礎的研究が見出されていないアルミニウムと三フッ化アルミニウムの反応を明らかにすることを試みた。従来の研究は古くは Wilmore¹⁹⁾ によつて行なわれ、その後 Klemm²⁰⁾ によつてこの反応は次のように進むことが確められている。

また最近この反応を利用して超高純度のアルミニウムの製造^{21)~22)}も試みられている。

さてこの反応の化学平衡論的研究については著者らの知りえた範囲では反応生成物の AlF(g) の平衡圧の測定については一、二の報告²³⁾²⁴⁾²⁷⁾²⁸⁾が見出されるにすぎず、わずかに熱力学的諸数値から高温における反応²⁵⁾を

* 本報告は軽金属研究会第26回講演会において講演、研究所報告第422号

** 東北大学 選鉱製錬研究所 教授 工博

Professor, Research Institute of mineral Dressing and metallurgy, Tohoku University, Dr. Eng..

*** 東北大学 同所 助教授 工博 Assistant Professor, Tohoku University, Dr. Eng..

**** 東北大学 同所 助手 Research assistant.

Fig. 1 Assembly of the apparatus.

Fig. 2 Apparatus for a D.T.A. analysis.

推察する程度である。

従来このようなハライドの反応に関する実験ではしばしば高温でハライドが反応性に富むため適当な材質の反応容器がえられず満足すべき結果のえられぬ場合が多かった。著者らは高温、減圧下で $\text{Al}(l)$ と $\text{AlF}_3(s)$ との反応を明らかにするため後述のような諸点に留意して示差熱分析法を採用し実験を行なった。

本報告ではこの反応によって生成する $\text{AlF}(g)$ の圧力と温度との関係を明らかにし熱力学的考察からもほぼ満足すべき結果がえられたのでその概要をのべる。

2. 実験方法および実験結果

本実験では示差熱分析法を利用してアルミニウムと三フッ化アルミニウムとの反応を明らかにした。

実験の範囲では次の反応が起る。

この反応は相律から自由度が1の系であるから温度あるいは圧力のいずれかを一定すれば反応系の平衡が成立つ。このような理由から恒圧下で温度を上げてゆくと示

差熱曲線の上で反応温度が検出できる。目的とする反応については熱力学的計算²⁵⁾から反応熱は約 50Kcal の吸熱をしめす。この値はアルミニウムの融熱 2.5Kcal/mole Al に比べると著しく大きな値で示差熱分析によって容易に吸熱反応が検出できるものと予測された。しかし示差熱分析によって検出される反応温度が後述のように動的方法によって行なわれる平衡論的結果を示すものであるか、あるいは反応の律速段階を示す速度論的結果を意味するものであるかは十分留意する必要がある。

2.1 実験装置

実験装置の略図を Fig. 1 にしめす。反応炉は全長 750 mm で高温で均一の温度分布がえられるよう設計されており、18本のシリコニット発熱体を反応管に沿って炉の上下面に使用した。炉体中央附近で 800°C では $\pm 3^\circ\text{C}$ 、1,000°C では $\pm 1^\circ\text{C}$ の温度範囲で約 100mm の均熱部がえられた。

反応管内の圧力は反応管の出口近くに取りつけた水銀圧力計で測定した。管内の雰囲気は精製アルゴンにより、その圧力の調節にはマノスタットを使用した。

Fig. 3 Effect of the rate of heating in determining the reaction temperature.

試料温度、示差熱温度の測定には起電力の高いアロメル・クロメル熱電対を校正した後使用した。温度は精密級ポテンシオメータによつて $\pm 0.002\text{mV}$ の読取り精度で測定した。

示差熱分析装置の詳細をFig. 2 にしめす。図にしめす形状の試料容器、基準物質を黒鉛で製作した。基準物質は試料と同程度の熱伝導度を示す物質を用いることが示差熱曲線をえる点から好ましいが、本実験のように多量の試料を用いる場合には粉体の基準物質を用いることは各回の測定でかなりの不便を感じたので、実験の温度にしたがつてその形状と試料容器との相対的な位置を設定し良好な示差熱曲線をえた。

試料容器は小管によつて銅あみを容れた $\text{AlF}(\text{g})$ の吸収管に繋がる。

黒鉛は $\text{AlF}(\text{g})$ と反応しアルミニウムの炭化物を生成するので試料容器、吸収管の内側は高純度の溶融アルミナ管で保護した。また Gross²⁴⁾ らが提案する炭化アルミニウムによる被覆も試みたが真性炭化物 (True Carbide) であるので大気中の湿分との反応を防ぐためその取扱いは細心の注意を必要とした。

吸収管に収めた銅は容易に $\text{AlF}(\text{g})$ と反応して Cu-Al 合金をつくるので $\text{AlF}(\text{g})$ が反応の系外に出ることを防ぐことができた。この処置によつてインコネル反応管の乾蝕を防ぐことができた。

熱電対の保護管には外径 4 mm の高純度溶融アルミナ管を使用した。その先端は試料の中央に位置している。

2.2 試料の調製

実験に使用したアルミニウム粉末は中性雰囲気中アトマイジングの操作でえた。200mesh の篩を100%通過する。表面酸化率は化学分析の精度の範囲内では求められぬ程度であつた。無水三フッ化アルミニウムは 110°C で2昼夜乾燥したのちに 450°C で真空中2hr処理した。

試料はまず粉末アルミニウムと三フッ化アルミニウムを化学反応式にしめす割合いで均一に混合したのちブリケットとする。 $175\sim 200\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧で見掛比重 $1.52\text{ gm}/\text{cm}^3$ 前後のブリケットがえられた。これを米粒状に破碎し、 $-6\text{mesh} + 20\text{mesh}$ の粒度のブリケットとし、

Fig. 4 Differential temperature vs. temperature.

一回の実験に25mgを使用した。

2.3 実験結果

示差熱分析は平衡論的研究や速度論的研究に広く利用されている。したがつて示差熱分析でえられた結果の解析には実験上の種々の要因を検討する必要がある。

たとえば本実験のようにガスを生成するような反応系では少量の試料を開放容器を用いて実験を行なうと昇温にしたがい生成したガスの拡散に伴なつて反応温度を低く評価したり、反応温度の検出が不確かとなるような結果がえられる。

また反応が律速的に起るような場合には速度論的な考察が必要となつてくる。

本実験ではこのような理由から生成するガスの飽和するような条件で多量の試料と図に示したような反応容器を用い、ガスの拡散の影響を防ぎ、反応温度の検出を容易ならしめた。またこのような操作でえられた反応温度が一定であるかどうかを加熱速度を変化して確めた。その一例として反応温度の検出におよぼす加熱速度の影響をFig. 3 にしめす。図からわかるように本実験結果からは昇温速度の種々の条件で $\pm 2^\circ\text{C}$ の許容誤差で反応温度は一定と見なすことができる。

反応温度は次のようにして決定した。

Fig. 4 は示差熱曲線上ガスの拡散による吸熱反応の結果比較的ゆるやかに曲線が変化する ($x_1 \rightarrow y_2$) 例であるがさらに温度が上り反応の進行にともなつて生成ガスの圧力が反応管内の圧よりわずかに高くなると急激に吸熱

Fig. 5 Pressure vs. temperature for the reaction measured.

Fig. 7 Rate of the completeness of the reaction vs. temperature and P/a .

反応が起る ($y_2 \rightarrow$)。したがって反応温度はこの2つの変化曲線の過程に存在すると考える。この場合反応温度の決定法には正常な示差熱曲線の延長と急激な吸熱反応をしめす曲線の延長との交点 (y_1) を求める方法と、Kubaschewski²⁶⁾ が述べているようにスプリングバランス法で行なっているようなガスの拡散領域における曲線の接線 ($x_1 \rightarrow x_2$) と $y_2 y_1$ の交点 (T_R) をとる方法が考えられる。

本実験では反応が著しくおこる点 y_2 では $1,008^\circ$, y_1 では $1,006^\circ$, T_R では $1,007^\circ$ でありいずれをとるにしても大きな差はない。後者の方法にしたがって決定した反応温度を採用すると $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度であるという表現が許

Fig. 6 ΔG vs. temperature for the reaction.

されよう。全実験を通じて、このようにして求めた反応温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ をこえることはなかった。

反応温度と圧力との関係を Fig. 5 にしめす。以上の実験結果から圧力の対数と絶対温度の逆数との間には相関分析法によって整理した結果 1% の危険率で次の式がえられた。

$$\log P_{\text{AlF}} (\text{mmHg}) = \frac{-11,270}{T} + 10.267$$

3. 考 察

従来アルミニウムと三フッ化アルミニウムの反応から生成する一フッ化アルミニウムの圧の測定について著者らの知りえた範囲では Semenkovich²⁷⁾ および Witt と Barrow²⁸⁾ の報告が認められた。

Semenkovich の実験の詳細は明らかでないが $820^\circ \sim 1,200^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定を行ない Fig. 5 ② にしめす結果をえている。また Witt と Barrow はアルミニウムの融点より低い $550^\circ \sim 650^\circ\text{C}$ で実験を行なっているのでこの結果からアルミニウムの融点より高い温度における反応として再計算すると Fig. 5 ③ にしめす結果がえられる。これらの結果を比較すると同一温度での一フッ化アルミニウムの圧は Witt と Barrow の値がもつとも高く、ついで Semenkovich、著者らの実験結果の順となつている。

これらの結果を比較検討する基準として次のような熱

Table 1 Thermodynamic data

Enthalpy		
Material	$-\Delta H_{298^\circ\text{K}}$ (kcal/mole)	Reference
AlF ₃ (s)	355.8	(26)
	356.1	(29)
	357.0	(30)
	356.3	
AlF(g)	59.2	(26)
	61.0	(26)
	60.97	(27), (31)
	61.4	(29)
	61.0	
Specific Heat		
	$C_p =$ (cal/mole)	
Al(s)	$4.94 + 2.96 \cdot 10^{-3}T$	
Al(l)	7.00	(32)
AlF ₃ (s) α	$17.27 + 10.96 \cdot 10^{-3}T - 2.30 \cdot 10^5 T^{-2}$	(32)
AlF ₃ (s) β	$20.93 + 3.00 \cdot 10^{-3}T$	(32)
AlF(g)	$8.53 + 0.24 \cdot 10^{-3}T - 0.88 \cdot 10^5 T^{-2}$	(32)
Entropy		
	$S_{298^\circ\text{K}}$ (e.u.)	
Al(s)	6.77	(26)
AlF ₃ (s)	15.9	(26)
AlF(g)	51.7	(26)
Heat of Fusion and Transformation (kcal/mole)		
Al(s) $\rightarrow$ (l)	2.5 at 932°K	(26)
AlF ₃ (s) $\alpha \rightarrow \beta$	0.15 at 727°K	(32)

Table 2 Thermodynamic calculation

Reaction I :	$2 \text{ Al(s)} + \text{AlF}_3(\text{s}) \alpha = 3 \text{ AlF(g)}$	298°-727°K
	$\Delta H_T = 174,370 - 1.56T - 8.08 \cdot 10^{-3}T^2 + 0.34 \cdot 10^5 T^{-1}$	
	$\Delta G_T = 174,370 + 3.59T \log T + 8.08 \cdot 10^{-3}T^2 + 0.17 \cdot 10^5 T^{-1} - 139.87T$	
Reaction II:	$2 \text{ Al(s)} + \text{AlF}_3(\text{s}) \beta = 3 \text{ AlF(g)}$	727°-932°K
	$\Delta H_T = 174,460 - 5.22T - 4.10 \cdot 10^{-3}T^2 + 2.64 \cdot 10^5 T^{-1}$	
	$\Delta G_T = 174,460 + 12.02T \log T + 4.10 \cdot 10^{-3}T^2 + 1.32 \cdot 10^5 T^{-1} - 161.45T$	
Reaction III:	$2 \text{ Al(l)} + \text{AlF}_3(\text{s}) \beta = 3 \text{ AlF(g)}$	>932°K
	$\Delta H_T = 170,720 - 9.34T + 1.14 \cdot 10^{-3}T^2 + 2.64 \cdot 10^5 T^{-1}$	
	$\Delta G_T = 170,720 + 21.50T \log T + 1.14 \cdot 10^{-3}T^2 + 1.32 \cdot 10^5 T^{-1} - 182.83T$	

Table 3 Thermodynamic function, ΔG vs. T for $2\text{Al}(l) + \text{AlF}_3(s) = 3\text{AlF}(g)$

Equation, $\Delta G_T = (\text{cal}) \Delta G_{1,200^\circ\text{K}}$	$\Delta G_{1,200^\circ\text{K}}$ (kcal)	Reference
154,680–101.37T	33.0	22.9
170,720+21.50T log T + 1.14·10 ⁻³ T ²		Thermodynamic
+1.32·10 ⁵ T ⁻¹ –182.83T	32.5	22.1
154,170–102.46T	30.2	20.0
171,150–118.66T	28.8	16.9
19,350–12.9T	3.9	2.6
		Glassner

力学的計算を行なった。

Table 1 にしめすような従来の諸数値によつて計算した結果を **Table 2** にしめす。**Table 2** にしめすⅢの反応が実験の温度範囲での反応のエントルピーと自由エネルギー変化をしめす。

実験結果および従来の報告の結果を比較すると **Table 3** のような反応の自由エネルギー変化の温度函数式がえられ **Fig. 6** に示すような傾向が求められる。この結果から熱力学的計算結果が著者らの実験結果にきわめて近い値をしめしている。

また **Table 3** の Glassner の集録した数値からの計算結果はまったく考慮する必要がない。

反応熱はいずれも吸熱で実験結果は $950^\circ\sim 1,050^\circ\text{C}$ で平均 51.6 Kcal, Semenkovich は $800^\circ\sim 1,200^\circ\text{C}$ で平均 51.1 Kcal, 熱力学的計算からは $1,250^\circ\text{K}$ で 52.5 Kcal となる。

以上のように実験結果や熱力学的考察から $\text{Al}(l)$ と $\text{AlF}_3(s)$ との反応が明らかになつたが、さらに $\text{Al}(l)$ と $\text{AlF}_3(g)$ との反応について考えてみよう。三フッ化アルミニウムは三塩化アルミニウムに比べ加水分解が起らず安定な化合物であるがその蒸気圧がきわめて低いので真空冶金の利用を考えて検討しよう。

実験結果と Witt と Barrow の求めた三フッ化アルミニウムの蒸気圧をしめす次のような値がえられる。

$$\Delta G_T = 154,680 - 101.37T$$

$$\Delta G_T = 69,180 - 44.99T$$

したがつて

$$\Delta G_T = 85,500 - 56.38T$$

$$\log K_p = \frac{-18,688}{T} + 12.32$$

この反応の平衡恒数はつぎのようにしめされる。

$$K_p = \frac{p_{\text{AlF}}^3}{a_{\text{Al}}^2 \cdot p_{\text{AlF}_3}} = \frac{n_{\text{AlF}}^3}{a_{\text{Al}}^2 \cdot n_{\text{AlF}_3}} \left(\frac{P}{n_{\text{AlF}_3} + n_{\text{AlF}}} \right)^2$$

ここで a_{Al} はアルミニウムの活量, p は各成分の分圧, n は各成分のモル分率, P は全圧をしめす。

まず最初に 1 mole の $\text{AlF}_3(g)$ が α mole だけ $\text{Al}(l)$ と

の反応により 3α mole の $\text{AlF}(g)$ を生成し平衡に達したとす。

したがつて上式はつぎのようにしめすことができる。

$$K_p = \left(\frac{p}{a} \right)^2 \frac{27\alpha^3}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}$$

ある反応温度における K_p 値と p/a_{Al} に一定値を与えると α をもとめることができる。いま α を百分率でしめしこれを $\text{AlF}_3(g)$ の転化率とよぶ。

$p/a = 1, 0.1, 0.01$ の場合の転化率は反応温度にしたがつて **Fig. 7** のように変化する。 $p/a_{\text{Al}} = 1$ は $a_{\text{Al}} = 1$ とすれば $p = 1 \text{ atm}$, $a_{\text{Al}} = 0.1$ とすれば $P = 0.1 \text{ atm}$ の場合の転化率となる。同様に $p/a = 0.1$ では $a_{\text{Al}} = 1$ で $P = 0.1 \text{ atm}$, $a_{\text{Al}} = 0.1$ では $P = 0.01 \text{ atm}$, 以下同じような考えで、ある温度におけるアルミニウムの活量と全圧とが転化率におよぼす影響を知ることができる。

つぎに転化率から気相の平衡ガス組成および成分ガスの分圧をもとめると **Figs. 8, 9** の結果がえられる。

Figs. 8-a, -b, -c はそれぞれ $a_{\text{Al}} = 1$ とアルミニウムの活量が一定の場合 $P = 1, 0.1, 0.01 \text{ atm}$ の場合の n_{AlF_3} , n_{AlF} および p_{AlF_3} , p_{AlF} の温度による変化をしめす。ここで三フッ化アルミニウムの蒸気圧をこれらの図に重ねると、この蒸気圧曲線にしめされる三フッ化アルミニウムの圧と反応の三フッ化アルミニウムの分圧の等しい温度が上の反応の起る最小の条件となる。

全圧 $P = 1, 0.1, 0.01 \text{ atm}$ でこれらの温度を図上からもとめると $1,200^\circ, 1,070^\circ, 920^\circ\text{C}$ とおおよその値がえられ気相での一フッ化アルミニウムのモル分率は約 48, 74, 87 mole% となる。

以上の結果から減圧下では低い反応温度でも一フッ化アルミニウムの生成が著しく進むことが分る。

つぎに真空冶金でごく条件の緩かな 1 mmHg 程度の圧でアルミニウム合金を処理したと考えて次のような例をしめす。

Fig. 9 に $P = 10^{-3} \text{ atm}$, $a_{\text{Al}} = 1, 0.1, 0.001$ の例をしめす。この図からアルミニウム合金を液体の状態と考えているが反応温度がこれら合金の液相線を横ぎる場合にはその点におけるアルミニウムの活量を考えればよい。図から一定の n_{AlF} を保つような条件で反応を行なわせ

$P = 1 \text{ atm}$

Fig. 8-a. Gas phase equilibria, $P = 1 \text{ atm}$, $a = 1$ vs. temperature.

$P = 0.1 \text{ atm}$

Fig. 8-b. Gas phase equilibria, $P = 0.1 \text{ atm}$, $a = 1$ vs. temperature.

$P = 0.01 \text{ atm}$

Fig. 8-c. Gas phase equilibria, $P = 0.01 \text{ atm}$, $a = 1$ vs. temperature.

$P = 0.001 \text{ atm}$

- ① $A_{\text{Al}} = 1$
- ② $A_{\text{Al}} = 0.1$
- ③ $A_{\text{Al}} = 0.001$

Fig. 9 Gas phase equilibria, $P = 0.001 \text{ atm}$, $a = 1$, 0.1 , and 0.001 vs. temperature.

るにはアルミニウムの活量が減少するにしたがつて反応温度を高める必要があることが分る。またおおよそ乾式製錬でえられるアルミニウム合金の活量を 0.5 程度に考えると反応温度は $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ atm}$ で $1,050^\circ \sim 1,150^\circ \text{C}$ 程度で十分と考えられるが高温では装置の材質が問題となつてこよう。

また $\text{AlF}(\text{g})$ から $\text{Al}(\text{l})$ と $\text{AlF}_3(\text{g})$ への転化の反応は上述の反応が逆方向へ進むことをしめしているので改めて

説明を要しないが、上の結果から分るように三フッ化アルミニウムの蒸気圧がきわめて低いため $\text{AlF}_3(\text{S})$ が生成するのをできるだけ限り最小に留めるにはかなり厳しい条件が図上からえられるのでこの点を注意すべきであろう。

また以上の結果から上の反応を利用して一次金属アルミニウムの精製はつねに $a_{\text{Al}} = 1$ と見なせるような条件が充されているから $\text{AlF}(\text{g})$ の転化の効率が若干低くて

も適当な材質の反応装置がえられるならば三層電解などに比較して製錬法も単純なものとなろう。

最近 Belyaev はアルミニウムと三フツ化アルミニウムの反応からかなりの規模で超高純度のアルミニウムの製造に成功している。なおアルミニウム中の不純物の挙動などについては不明の点も多いので今後の研究に俟つことが多い。

4. 結 語

著者らはアルミニウムと三フツ化アルミニウムの反応について基礎的研究を行ない次のような結果をえた。

$$\log P_{\text{AlF}}(\text{mmHg}) = -\frac{11,270}{T} + 10.267$$

また併せて熱力学的検討を行ない、さらにアルミニウムと三フツ化アルミニウムガスとの反応について真空冶金による方法を適用した場合アルミニウムの活量、気相成分、反応温度の相互の関係について基礎的考察を加えた。

参 考 文 献

- 1) E. Baur : Z. Elektrochem., 38 (1932), 55
- 2) E. J. Kohlmeier and S. Lundquist : Z. anorg. chem., 260 (1949), 209
- 3) L. M. Foster, G. Long, and M. S. Hunter : J. Am. Ceramic Soc., 39 (1956), 1
- 4) H. Schunk : Z. Elektrochem., 56 (1951), 695
- 5) A. Schneider and O. Hi lmer : Metall., 14 (1960), 186
- 6) J. Cox and L. M. Pidgeon : Can. J. Chem., 41 (1963), 671
- 7) U.S.P. 675, 190 (1889)
- 8) F.P. 1, 046, 537 (1951)
- 9) D.B.P. 950, 815 (1951)
- 10) J.P. 31-2, 453 (1956)
- 11) P. Gross, C.S. Campbell, J.P.C. Kent, and D. L. Levi : Trans. Faraday Soc., 4 (1948), 206
- 12) L.M. Foster, A.S. Russell and C.N. Cockran : J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), 2580
- 13) P. Weiss : Erzmetall., 3 (1950), 241
- 14) M. Heise and K. Wieland : Helv. Chim. Acta., 34 (1951), 2182
- 15) A.S. Russell, K. E. Martin, and C.N. Cockran : J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), 1446
- 16) R. Heimgartner : Schweiz. Arch., 18 (1952), 241
- 17) W. Hirshwald and U.O. Knacke : Erzmetall., 11 (1958)
- 18) Swiss P. 255, 758 (1944), U.S.P. 2, 470, 305 (1949), U.S.P. 2, 470, 306 (1949), E.P. 642, 240 (1948), E.P. 995, 082 (1948), E.P. 642, 499 (1948) E.P. 642, 500 (1948), D.P.A.V. 2, 008 VIa/40a, Swiss P. 289, 435 (1948), D.B. P., 843, 598 (1948), F.P. 1, 012, 368 (1949), D.B.P. 882, 145 (1950), F.P. 1, 034, 301 (1951), U.S.P. 2, 762, 702 (1953), U.S.P. 2, 625, 472 (1952), U.S.P. 2, 832, 668 (1954), U.S.P. 2, 883, 162 (1955), U.S.P. 2, 723, 911 (1953), U.S.P. 2, 914, 398 (1960), U.S.P. 2, 937, 082 (1960), and Chem. Eng., 17 (1960), 90
- 19) C.B. Wilmore : U.S.P. 2, 184, 705 (1939)
- 20) W. Klemm and E. Voss : Z. anorg. Chem., 251 (1943), 233
- 21) A.I. Belyaev and L.A. Firsanova : C.A. 53 (1959), 7895e, Izvest. Vvsshikh. Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met., 1 (1958), 116
- 22) A.I. Belyaev and L.A. Firsanova : C.A. 55 (1961), 4300e, Chistye Metal, i, Poluprovoden., Trudy 1-oi (Pervoi) Mezhdvuz. Konf., Moscow (1957), 260 (pub. 1959)
- 23) P. Gross, C. Haymann, and D.L. Levi : Trans. Faraday Soc., 50 (1954), 477
- 24) P. Gross, D.L. Levi, E.W. Dewing, G.L. Wilson, and C.S. Campbell : Phy. Chem. Process Metallurgy, Part I (1961), 403 (Interscience Publisher)
- 25) See Table 2 and Table 3
- 26) O. Kubaschewski and E.L. Evans : Metallurgical Thermochemistry (1956), and (1958)
- 27) W.P. Witt and R.F. Barrow : Trans. Faraday Soc., 55 (1959), 730, C.A. 54 (1960), 5233a
- 28) S.A. Semenov : C.A. 55 (1961), 17326h, Trudy Vsesoyuz. Alum. Magnievyi. Inst. No. 44 (1960), 113
- 29) P. Gross, C. Hayman, and D.L. Levi : C.A. 56 (1962), 8419h, Met. Soc. Conf., 8 (1961), 903
- 30) V.P. Kolesov, A.M. Martynov, and S.M. Skuratov : C.A. 56 (1962), 15, 002h, Zh. Neorgan. Khim. 6 (1961), 2623
- 31) R.F. Barrow : Trans. Faraday Soc., 56 (1960), 952, C.A. 54 (1960), 23, 703 f
- 32) K.K. Kelley : Bur. Mines Bull. 584 (1960)
- 33) A. Glassner : U.S.A. Atomic Energy Comm. A.N. L. 5197 (1953)
- 34) Present work
- 35) See Table 2