

JAERI-M

5 0 5 3

無機融体の物性値および状態図

1.B.1a アルカリ硼フッ化物

1972年11月

大野英雄・古川和男

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

無機融体の物性値および状態図：

1.B.1a アルカリ硼フッ化物 $RB F_4$ ($R=Li, Na, K, Rb, Cs$)

日本原子力研究所東海研究所 燃料工学部

大野英雄, 古川和男

(1972年11月7日受理)

この報告書はアルカリ硼フッ化物, $RB F_4$ ($R=Li, Na, K, Rb, Cs$) および $RB F_4-RF$ 系の物性値および状態図をまとめたものである。含まれる内容の主たるものは, 状態図, 結晶構造, 密度, BF_3 解離圧, モル体積, 粘性係数, 比熱, エンタルピー, 電気伝導度, ラマンスベクトル, および溶解度である。

Phase Diagrams and the Data for Liquid Metals and Inorganic Molten Salts:

1.B.1a Alkalifluoroborates RBF_4 (R=Li,Na,K,Rb,Cs)

Hideo OHNO and Kazuo FURUKAWA

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI
(Received November 7, 1972)

Phase diagrams and the following data are given for alkalifluoroborates ($LiBF_4$, $NaBF_4$, KBF_4 , $RbBF_4$ and $CsBF_4$) and alkalifluoroborate-alkalifluoride mixtures ($NaBF_4$ -NaF, KBF_4 -KF, etc.), with reference to Nuclear Science Abstracts up to Vol.25(1971): crystal structure, density, dissociation pressure of BF_3 gas, molar volume, viscosity, specific heat, enthalpy, electrical conductivity, Raman and infrared spectra and solubility.

目 次

1. 序	1
2. 主要略号一覧表	1
3. 状態図	2
3.1 NaBF_4	2
3.2 $\text{NaBF}_4 - \text{LiF}$	4
3.3 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$	4
3.4 $\text{NaBF}_4 - \text{KBF}_4$	5
3.5 $\text{NaBF}_4 - \text{KBF}_4 - \text{NaF} - \text{KF}$	5
3.6 $\text{KBF}_4 - \text{LiF}$	6
3.7 $\text{KBF}_4 - \text{KF}$	6
3.8 $\text{KBF}_4 - \text{Li}_2\text{BeF}_4$	7
3.9 $\text{RbBF}_4 - \text{RbF}$	7
4. 結晶構造	9
4.1 格子定数	9
4.2 結晶構造	9
4.3 粉末X線回折データ	13
5. 密度	18
6. モル体積, 膨脹係数	22
7. BF_3 解離圧	25
7.1 LiBF_4	25
7.2 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$	26
7.3 KBF_4	30
7.4 $\text{KBF}_4 - \text{KF}$	32
8. 粘性係数	33
9. 比熱, エンタルピー, 融解熱, 変態潜熱	35
9.1 比熱	35
9.2 エンタルピー	35
9.3 変態潜熱, 融解熱	41
9.4 1000°Cにおけるエントロピー	42
10. 熱伝導度	43
11. 電気伝導度	43
12. 光学的性質	44
121 ラマンおよび赤外線吸収スペクトル (Raman and Infrared Spectrum)	44
122 電子分極率 (Electronic Polarizability)	49
13. 溶解度	50
131 希ガス	50

132 HF	5 1
133 Na_3CrF_6	5 2
134 LiF	5 3
文 献	5 4
A. 主要文献	5 4
B. 引用文献	5 4
後 記	5 7

1. 序

Li_2BeF_4 とならんで、アルカリ硼フッ化物特に NaBF_4 あるいは $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ (92-8mole%) 共晶物は低融点化合物で熔融塩増殖炉 (MSBR) の二次冷却材として考えられている有用な物質である。このメモは Nuclear Science Abstract Vol. 25 (1971年) までに集録されている NaBF_4 ならびに $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ 共晶物のみならず、他のアルカリ硼フッ化物 (LiBF_4 , KBF_4 , CsBF_4 , RbBF_4) の物性値および状態図をまとめたものである。

2. 主要略号一覧表

記号		単位
t	温度	℃
T	絶対温度	°K
T_{tr}	結晶変態温度	℃
T_m	融点	℃
ρ	密度	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
H	エンタルピー	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔH_{tr}	転移点でのエンタルピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔH_{fus}	融点でのエンタルピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔS_{tr}	転移点でのエントロピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$
ΔS_{fus}	融点でのエントロピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$
K	電気伝導度	$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

1. 序

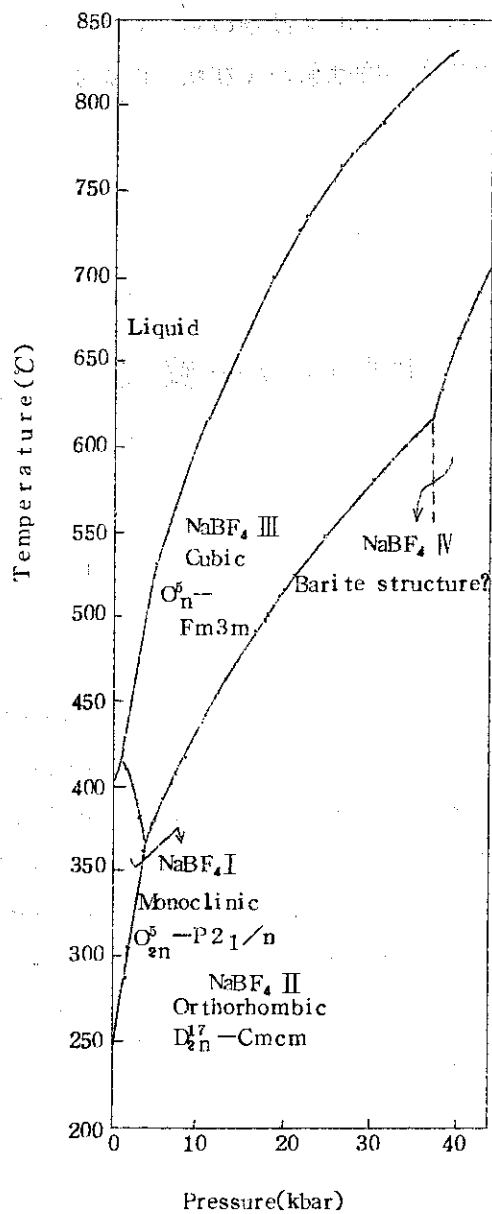
Li_2BeF_4 とならんで、アルカリ硼フッ化物特に NaBF_4 あるいは $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ (92-8mole%) 共晶物は低融点化合物で熔融塩増殖炉 (MSBR) の二次冷却材として考えられている有用な物質である。このメモは Nuclear Science Abstract Vol. 25 (1971年) までに集録されている NaBF_4 ならびに $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ 共晶物のみならず、他のアルカリ硼フッ化物 (LiBF_4 , KBF_4 , CsBF_4 , RbBF_4) の物性値および状態図をまとめたものである。

2. 主要略号一覧表

記号		単位
t	温度	℃
T	絶対温度	°K
T_{tr}	結晶変態温度	℃
T_m	融点	℃
ρ	密度	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
H	エンタルピー	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔH_{tr}	転移点でのエンタルピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔH_{fus}	融点でのエンタルピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$
ΔS_{tr}	転移点でのエントロピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$
ΔS_{fus}	融点でのエントロピー変化	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$
K	電気伝導度	$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

3. 状態図

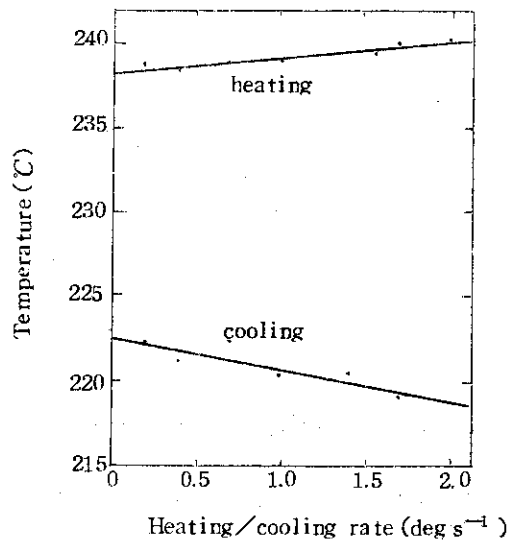
3.1 NaBF₄



第 3.1.1 図 NaBF₄ の圧力-温度状態図 (1)

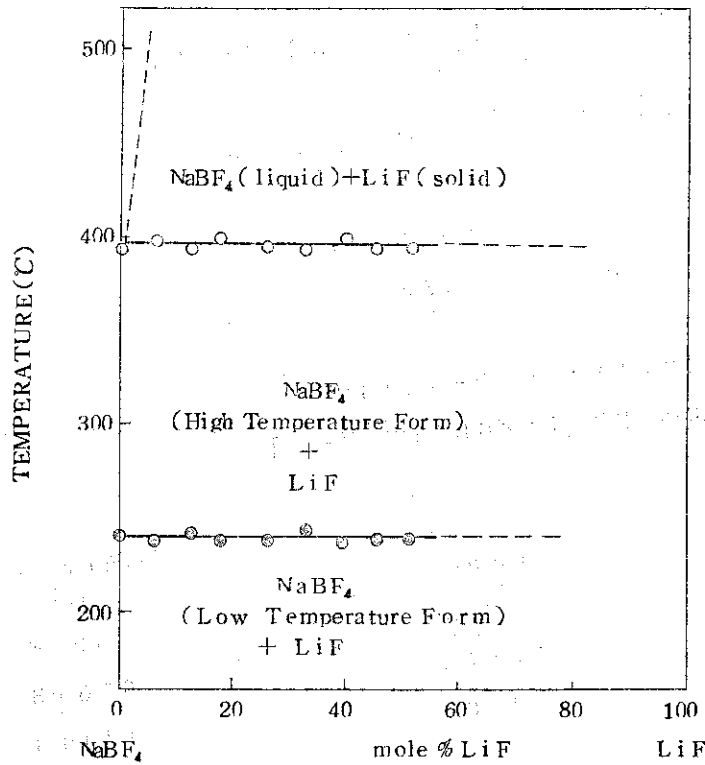
transition line	fit	Standard deviation
I/II	$t(^\circ\text{C}) = 230.3 + 35.1P$	1.4 deg
I/III	$t(^\circ\text{C}) = 414 - 7.1(P-1.3) + 5.25(P-1.3)^2 - 4.68(P-1.3)^3$	1.7 deg
II/III	$t(^\circ\text{C}) = 360 + 11.4(P-3.7) - 0.1167 \times (P-3.7)^2$	3.3 deg
IV/III	$t(^\circ\text{C}) = 616 + 14.6(P-37.5) - 0.137(P-37.5)^2$	1.5 deg
II/IV	$P \approx 37.5$	—
I/liq	$t(^\circ\text{C}) = 399 + 10.9P - 0.213P^2$	0.6 deg
III/liq	$P-1.3 = 3.29 [(T/687)^{5.328} - 1]$	3.7 deg

triple point	Pressure (Kbar)	Temperature ($^\circ\text{C}$)
I/III/II	3.7 ± 0.5	360 ± 3
III/IV/II	37.5 ± 0.7	616 ± 3
III/I/liq	1.3 ± 0.6	414 ± 3



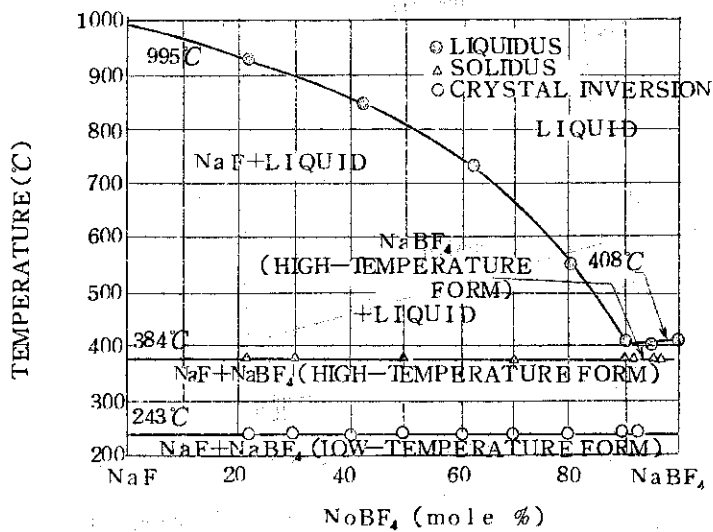
第 3.1.2 図 NaBF_4 における相転移温度 (orthorhombic - monoclinic 転移) の昇温 (降温) 速度による変化 ⁽¹⁾

3.2 NaBF₄ - LiF



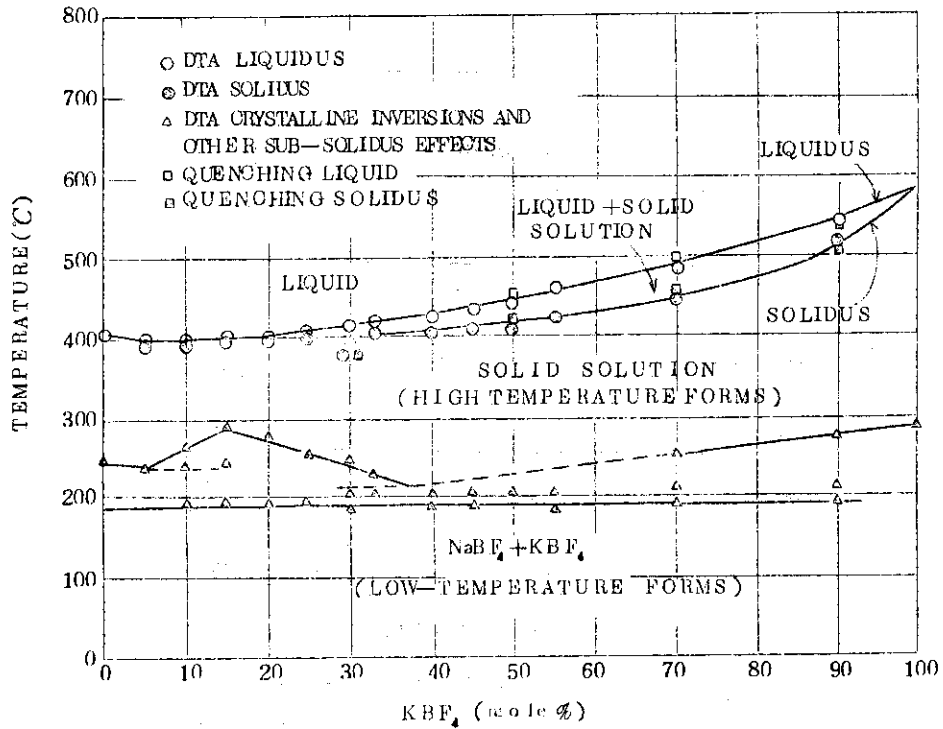
第 3.2.1 図 NaBF₄ - LiF の温度 - 組成状態図 (2)

3.3 NaBF₄ - NaF



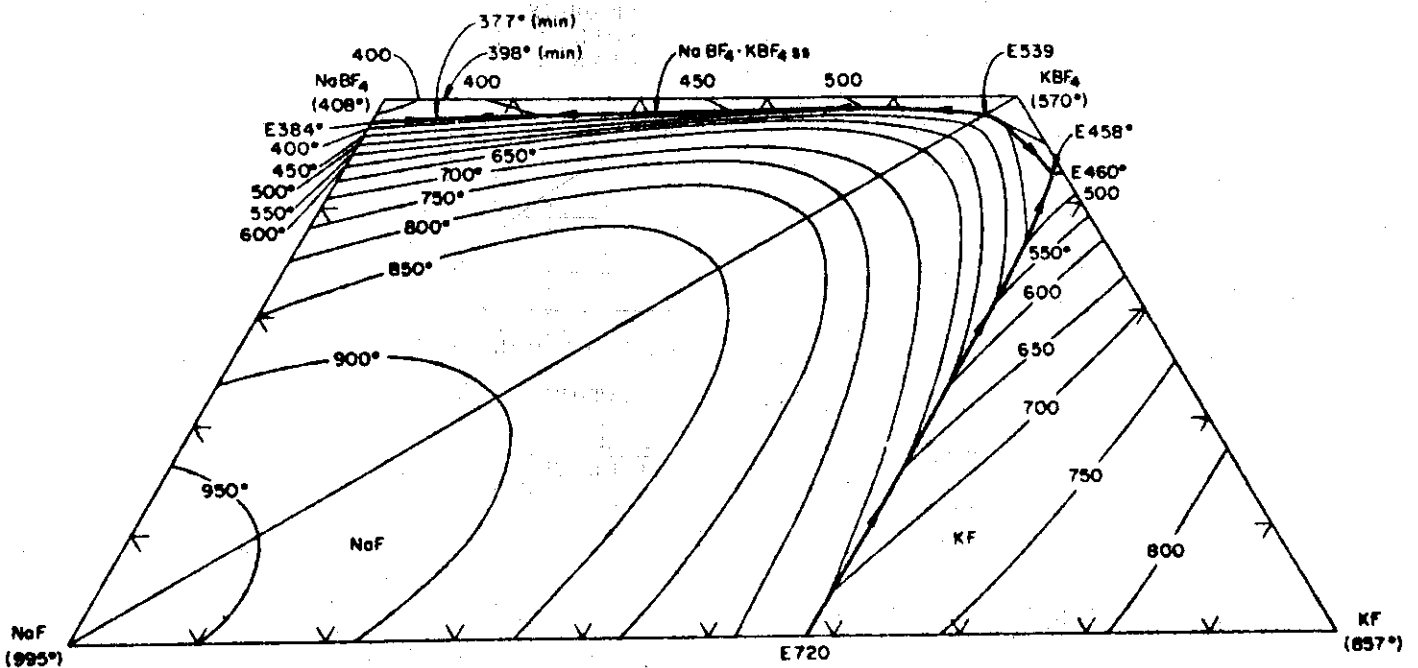
第 3.3.1 図 NaBF₄ - NaF の温度 - 組成状態図 (3)(4)
Eutectic (384°C, 92 mole % NaBF₄)
相転移温度 (243°C)

3.4 NaBF₄ - KBF₄



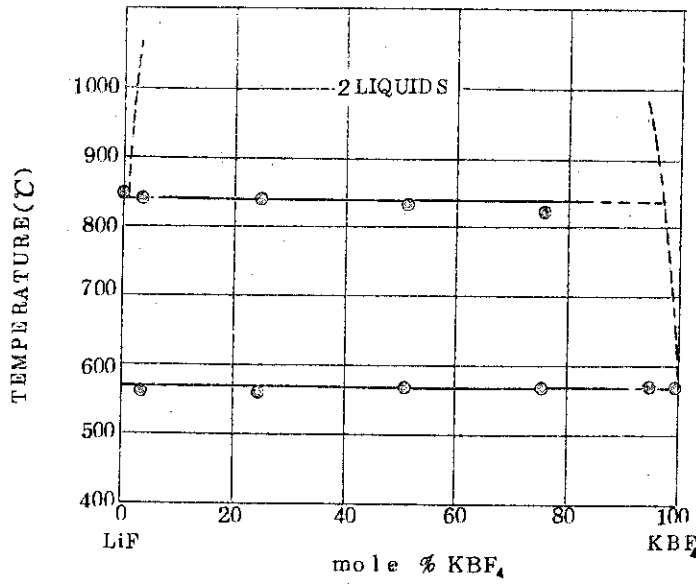
第 3.4.1 図 NaBF₄ - KBF₄ の温度 - 組成状態図 (3) (4)
 Solid Solution minimum (398°C,
 90mole % KBF₄)

3.5 NaBF₄ - KBF₄ - NaF - KF



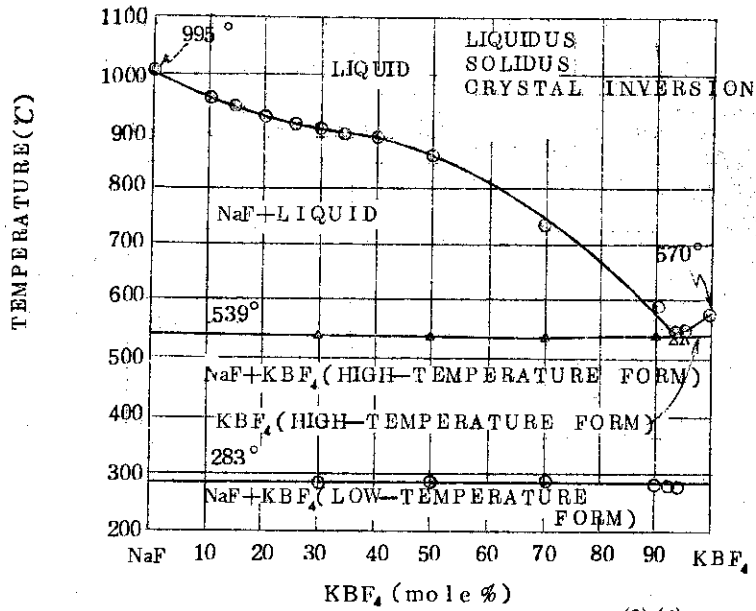
第 3.5.1 図 NaF - NaBF₄ - KBF₄ - KF の液相線 (3) (5)
 NaF - KF - KBF₄ Eutectic (458°C, 0.5mole %
 NaF - 57mole % KF - 425mole % BF₃)

3.6 $\text{KBF}_4 - \text{LiF}$



第 3.6.1 図 $\text{KBF}_4 - \text{LiF}$ の温度-組成状態図 (6)

3.7 $\text{KBF}_4 - \text{NaF}$

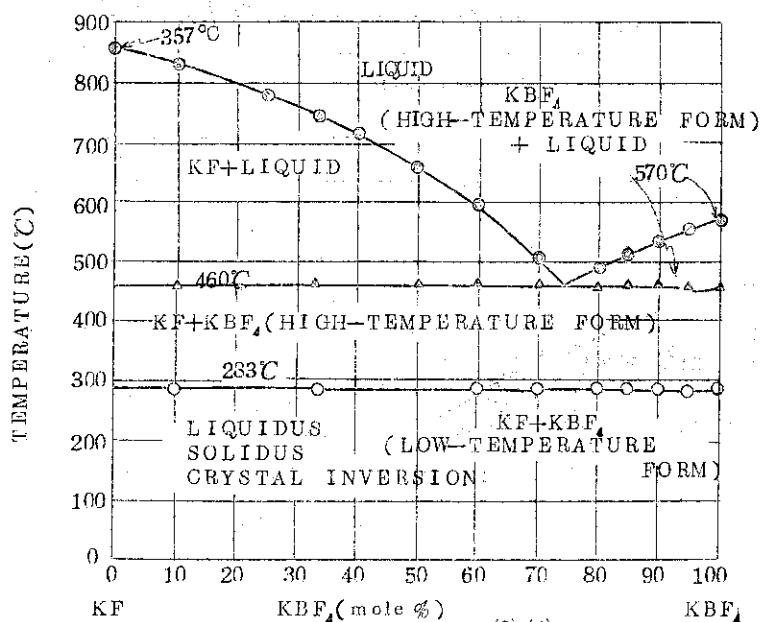


第 3.7.1 図 $\text{KBF}_4 - \text{NaF}$ の温度-組成状態図 (3) (4)

Eutectic (539°C, 94 mole % KBF_4)

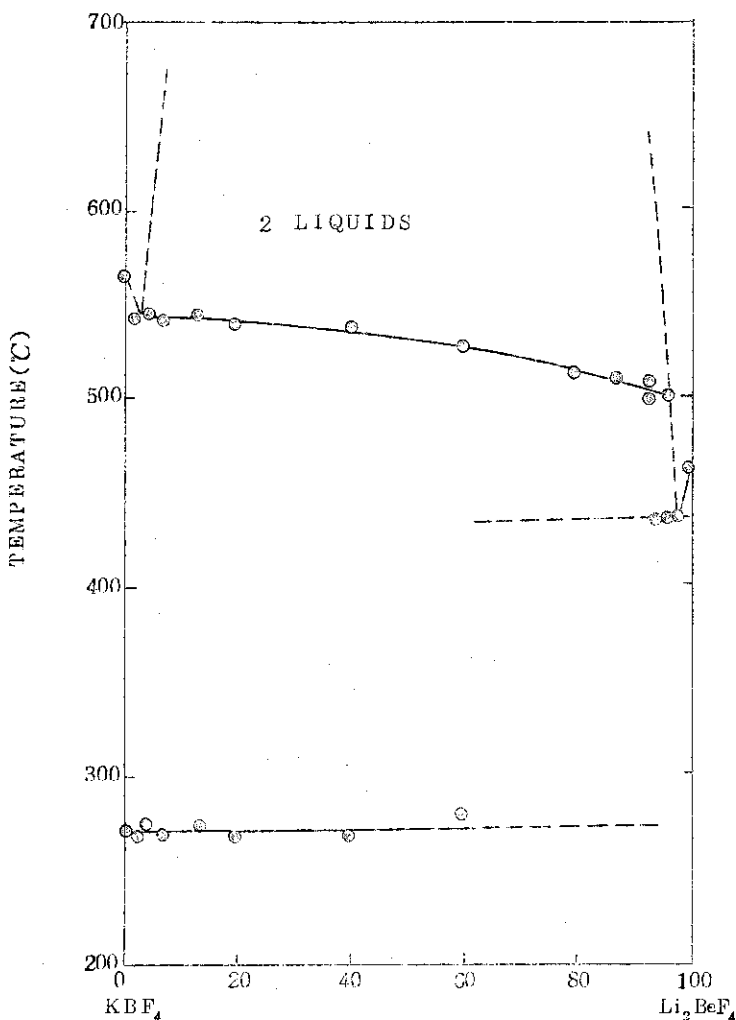
相転移温度 (283°C)

3.8 $\text{KBF}_4 - \text{KF}$



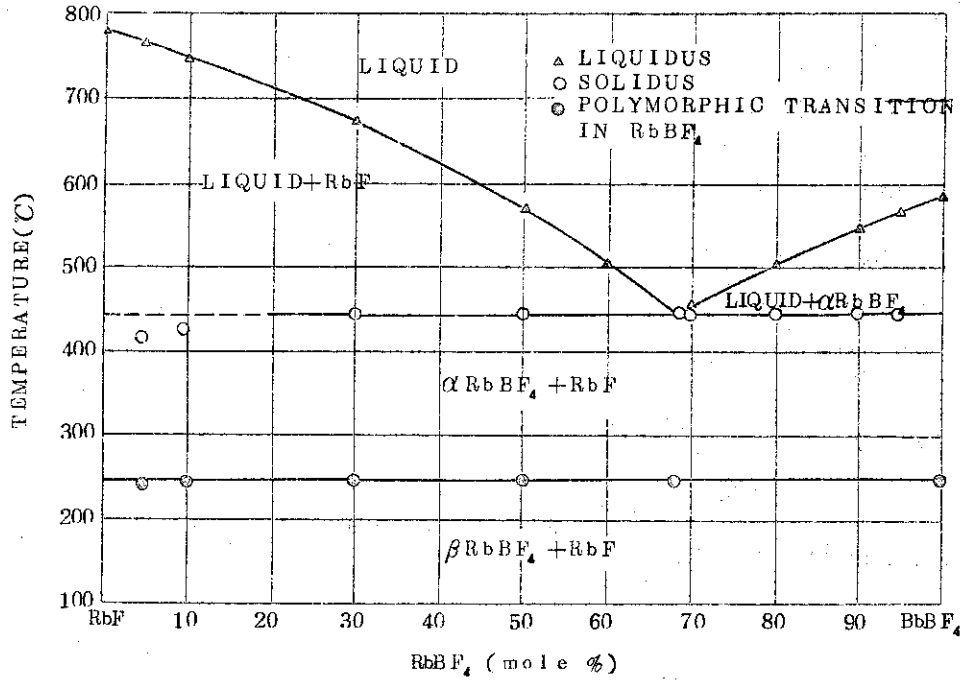
第 3.8.1 図 $\text{KBF}_4 - \text{KF}$ の温度-組成状態図 (3) (4)
 Eutectic (460°C, 74.5 mole% KBF_4) 相転移温度 (283°C)

3.9 $\text{KBF}_4 - \text{Li}_2\text{BeF}_4$



第 3.9.1 図 $\text{KBF}_4 - \text{Li}_2\text{BeF}_4$ の温度-組成状態図 (2)

3.10. $\text{RbBF}_4 - \text{RbF}$



第 310.1 図 $\text{RbBF}_4 - \text{RbF}$ の温度-組成状態図 (7) (8)

融点 (RbF , 750°C ; RbBF_4 , 582°C)

Eutectic (442°C, 68.5 mole % RbBF_4)

相転移温度 (247°C)

4. 結晶構造

4.1 格子定数

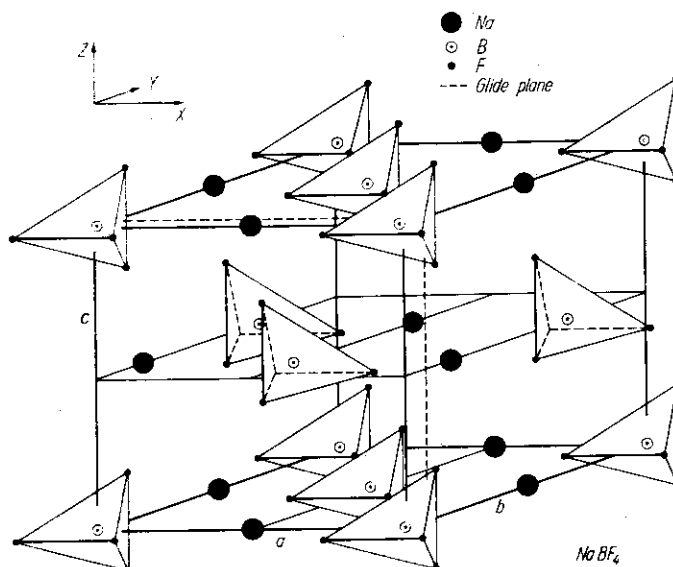
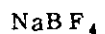
第 4.1.1 表 アルカリ硼フッ化物の結晶変態温度，融点および格子定数

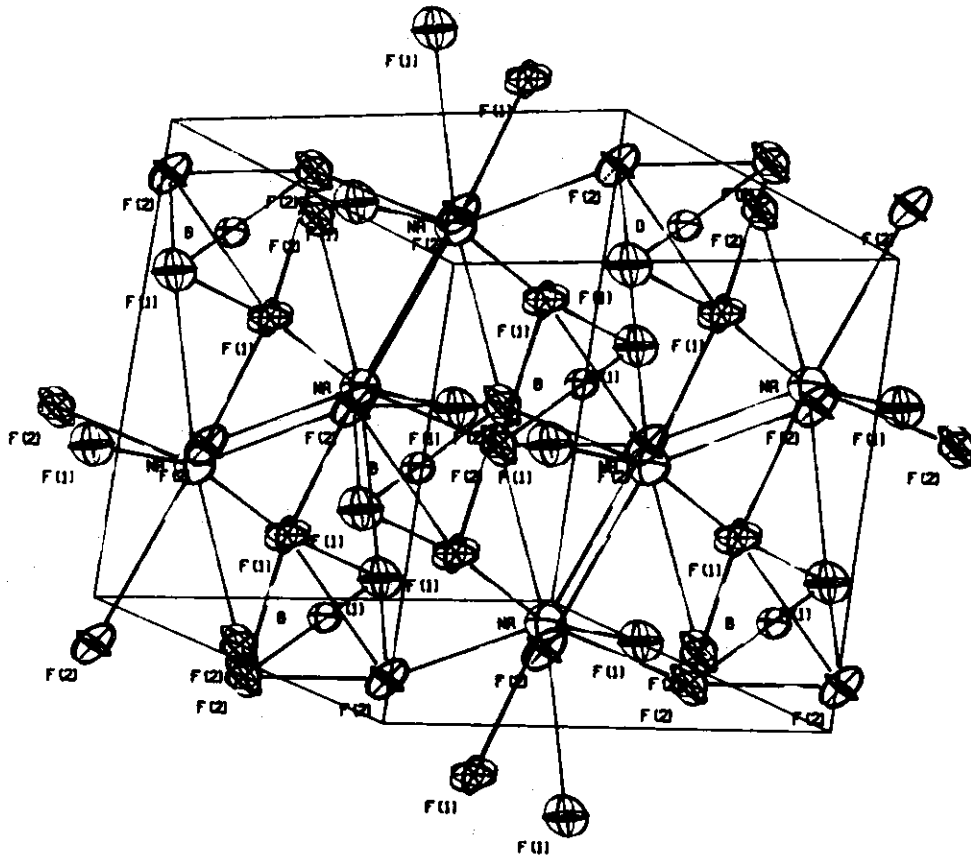
	Ttr(°) Tm(°)(ref.)		Low Temp. Form				High Temp. Form			
				a_0	b_0	c_0 (ref.)		a_0	b_0	c_0 (ref.)
LiBF ₄	—	304	orthorhombic	8.65	6.84	4.84 (12)				
NaBF ₄	243	408 (9,10)	orthorhombic	6.841	6.266	6.799 (13)	monoclinic	5.751	8.165	7.132 (1)**
				6.836 ₈	6.291 ₉	6.791 ₆ (14)	hexagonal	5.00	5.00	7.75 (22)**
KBF ₄	283	570 (9,10)	orthorhombic	7.39	7.84	5.68 (15,16)	cubic	7.26	7.26	7.26 (15,16)
				7.029 ₉	8.658 ₈	5.480 ₀ (17)				
				7.028	8.664	5.480 (18)				
				7.032	8.674	5.496 (19)				
RbBF ₄	245	582 (11)	orthorhombic	7.24	9.09	5.61 (20)				
				7.29 ₆	9.10 ₈	5.63 ₆ (19)				
				7.23	9.07	5.60 (16)				
CsBF ₄	169.5	555 (11)	orthorhombic	7.669 ₅	5.888 ₃	7.643 ₃ (17)				
				9.45	5.84	7.67 (21)				
				9.675	5.885	7.647 (19)				
				9.658	5.895	7.636 (16)				

(注) ※ 測定温度 311°C

※※ 測定温度 265°C

4.2 結晶構造





第 4.2.2 図 NaBF_4 の単位胞⁽¹⁴⁾⁽²³⁾ (X軸のまわりに -15° ,
Y軸のまわりに -30° 傾けてある。)
【第 4.2.1 表; 第 4.2.2 表参照】

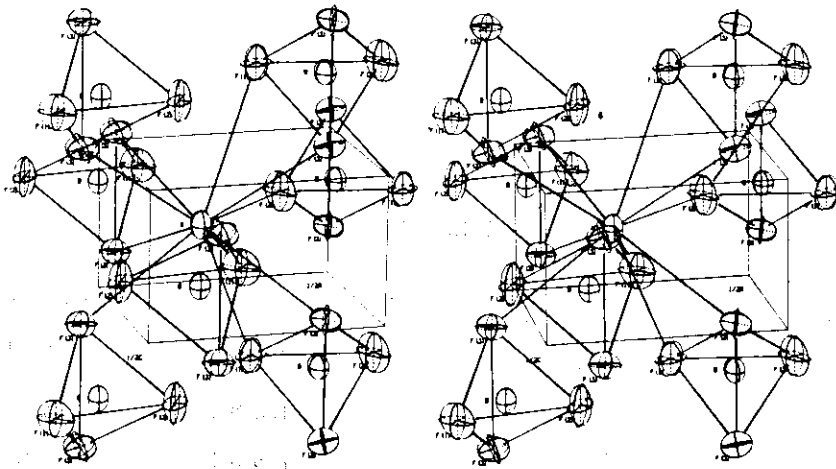
第 4.2.1 表 NaBF_4 中の原子配置⁽¹⁴⁾

atom	x	y	z
Na	0.0000	0.6552	0.2500
B	0.0000	0.1608	0.2500
F(1)	0.0000	0.2920	0.08458
F(2)	0.1644	0.0312	0.2500

第 4.2.2 表 NaBF_4 における原子間距離および
F-B-F 結合の原子間結合角度⁽¹⁴⁾

2 [Na - F (1)]	2.2963 Å°	2 [Na-F (2)]	2.609
2 [Na - F (2)]	2.4224	2 [B-F (2)]	1.386
2 [Na - F (1)]	2.537	2 [B-F (1)]	1.392
F (1) - F (1)	2.247	F (1) - F (1)	2.848
2 [F (1) - F (2)]	2.279	2 [F (1) - F (2)]	2.9619
F (2) - F (2)	2.248		
F (2) - B - F (2)	108.3°	4 [F (2) - B - F (1)]	110.21°
F (1) - B - F (1)	107.7		

KBF_4 , RbBF_4 , CsBF_4



第 4.2.3 図 KBF_4 結晶構造 (orthorhombic low temperature form)^{(17) (24)}

単位胞の 1/4 を示す。

第 4.2.3 表 KBF_4 , RbBF_4 , および CsBF_4 中の原子配置 (19)

atom	position	x	y	z
KBF_4				
K	(4c)	0.16134	0.18454	0.25000
B	(4c)	0.68722	0.06332	0.25000
F(1)	(4c)	0.60250	-0.08114	0.25000
F(2)	(4c)	0.55756	0.17860	0.25000
F(3)	(8d)	0.80416	0.07768	0.04457
RbBF_4				
Rb	(4c)	0.16209	0.18686	0.25000
B	(4c)	0.69640	0.05894	0.25000
F(1)	(4c)	0.61792	-0.08459	0.25000
F(2)	(4c)	0.56725	0.16224	0.25000
F(3)	(8d)	0.80056	0.07463	0.04863
CsBF_4				
Cs	(4c)	0.16307	0.19174	0.25000
B	(4c)	0.69140	0.05171	0.25000
F(1)	(4c)	0.62728	-0.08385	0.25000
F(2)	(4c)	0.57227	0.14666	0.25000
F(3)	(8d)	0.80104	0.07107	0.05772

第 4.2.4 表 $[\text{BF}_4]^-$ イオン中での原子間距離 (19)

Interatomic distance	KBF_4	RbBF_4	CsBF_4
B-F(1)	1.387	1.427	1.400
B-F(2)	1.353	1.332	1.294
B-F(3)	1.402	1.303	1.421
F(1)-F(2)	2.275	2.278	2.270
F(1)-F(3)	2.277	2.273	2.301
F(2)-F(3)	2.247	2.196	2.208
F(3)-F(3')	2.258	2.270	2.263

第4.2.5表 $[\text{BF}_4]^-$ イオン中での原子間結合角度 (19)

Angle			
Bonds	KBF_4	RbBF_4	CsBF_4
F(1)-B-F(2)	112.21	111.30	114.74
F(1)-B-F(3)	109.39	108.50	109.28
F(2)-B-F(3)	109.24	108.55	108.78
F(3)-B-F(3')	107.25	111.46	105.59
F(1)-F(2)-F(3)	60.46	61.03	61.82
F(1)-F(3)-F(2)	60.38	61.27	60.40
F(1)-F(3)-F(3')	60.27	60.05	60.54
F(2)-F(1)-F(3)	59.16	57.70	57.78
F(2)-F(3)-F(3')	59.83	58.88	59.17
F(3)-F(1)-F(3')	59.46	59.91	58.93
F(3)-F(2)-F(3')	60.33	62.24	61.66

4.3 粉末X線回折データ

 NaBF_4 (室温 - orthorhombic) (25)

d Å	I / I_1	h k l
3.82	20	111
3.41	85	200
3.39	100	002
3.13	2	020
2.84	25	021
2.73	8	112
2.31	40	220, 022
2.18	2	221
2.14	20	310
2.03	20	113
2.00	19	130
1.91	1	222
1.834	9	023
1.810	7	312
1.720	2	132
1.708	2	400
1.697	3	004
1.615	4	223
1.556	8	313
1.499	8	420, 331, 133
1.491	3	024

NaBF₄ (265°C) (22)

hkl	Intensity	d, obs. (Å)	d, calc. (Å)
100	vw	4.34	4.33
002		3.90	3.88
101	vs	3.77	3.78
102	m	2.89	2.89
110	w	2.50	2.50
200			2.165
112	m	2.097	2.100
202	w	1.884	1.890
104	w	1.770	1.770
203			1.659
210	w	1.645	1.637
114			1.531
212	vs	1.525	1.508
302			1.353

(注) d, calc. は最密六方結晶構造 ($a = 5.00 \pm 0.02$, $c = 7.75 \pm 0.03 \text{ \AA}$) として計算されたものである。なお、265°Cにおけるモル体積および比重の計算値は、それぞれ $50.6 \pm 0.6 \text{ cm}^3/\text{mole}$ および $2.13 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ である。

NaBF₄ (311°C) (1)

d_{obs} in Å	d_{calc} in Å	hkl	I
4.3	4.37	101	m
3.85	3.852	111	vs
3.50	3.542	021	vs
3.26	3.265	012	w
2.92	2.894	112	vs
2.79	2.785	112	w
2.53	2.542	031	w
2.36	2.349	220	vs
2.29	2.291, 2.280	202, 013	w
2.19	2.184	202	s
2.08	2.086	113	w
2.05	2.053	023	vs
1.898	1.908, 1.888	123, 231	vw
1.869	1.865, 1.872	141, 301	m
1.827	1.828, 1.827	213, 301	m
1.764	1.771, 1.753	042, 232	w
1.607	1.610	241	w
1.529	1.532, 1.530	322, 151	s
1.510	1.507	143	vw
1.487	1.490, 1.484	034, 052	vw
1.427	1.428	134	w
1.390	1.393, 1.386	224, 251	w
1.343	1.342, 1.342	421, 044	w
1.312	1.316, 1.310	342, 402	vw
1.234	1.233	244	w
1.223	1.223, 1.222	343, 135	vw
1.165	1.166	441	w
1.140	1.140	026	w
1.082	1.083, 1.081	414, 064	vw
1.0695	1.0695	216	w
1.0221	1.0220, 1.0218	264, 452	w
0.9560	0.9551, 0.9578	281, 174	w

(注) X線強度 (I) での vs, s, m, w, vw の記号はそれぞれ、非常に強い、強い、中ぐらい、弱い、非常に弱い強度を表わす。

KBF₄ (orthorhombic) (26)

d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
5.45	8	101	2.097	20	122
3.87	12	111	2.091	35	113
3.69	4	201	2.068	55	401, 312
3.51	45	002	2.013	20	410
3.41	100	210	1.932	2	222, 312
3.26	80	102	1.819	10	303
3.06	75	211	1.767	4	031
2.801	40	112	1.756	4	004
2.745	16	020	1.593	6	132
2.737	10	202	1.590	6	403
2.667	4	301	1.553	2	502
2.449	8	121	1.515	8	323
2.442	16	212	1.500	2	304
2.403	6	311	1.495	4	512
2.319	16	220	1.479	2	024
2.262	18	103	1.458	6	124
2.230	25	302	1.433	2	521
2.198	25	221	1.421	2	133
2.164	12	400	1.413	2	601, 332
2.157	12	013			

KBF₄ (300°C, cubic) (27)

d Å	I/I ₁	hkl
4.20	20	111
3.64	100	200
2.57	80	220
2.19	90	311
2.10	20	222
1.67	30	331
1.63	30	420
1.49	30	422
1.40	30	511, 333

CsBF₄ (25°C, orthorhombic) (28)

d A	I/I ₁	hkl	d A	I/I ₁	hkl
4.83	25	200	2.101	11	222
4.66	40	011	2.091	13	321
4.20	45	111	1.996	13	303
4.08	20	201	1.928	5	412
3.816	35	002	1.908	11	004
3.734	60	210	1.903	13	031
3.550	55	102	1.890	9	313
3.353	85	211	1.873	9	501, 104
3.041	25	112	1.815	9	421
2.962	20	301	1.785	7	511, 114
2.947	35	020	1.775	5	204
2.670	9	212	1.770	7	231
2.648	7	311	1.751	3	403
2.515	25	220	1.720	9	132
2.461	25	302, 103	1.700	5	214
2.390	20	221	1.654	20	512
2.302	25	401	1.642	9	304
2.268	100	122	1.637	5	331
2.234	25	410	1.6025	5	024
2.145	3	411	1.5813	13	314

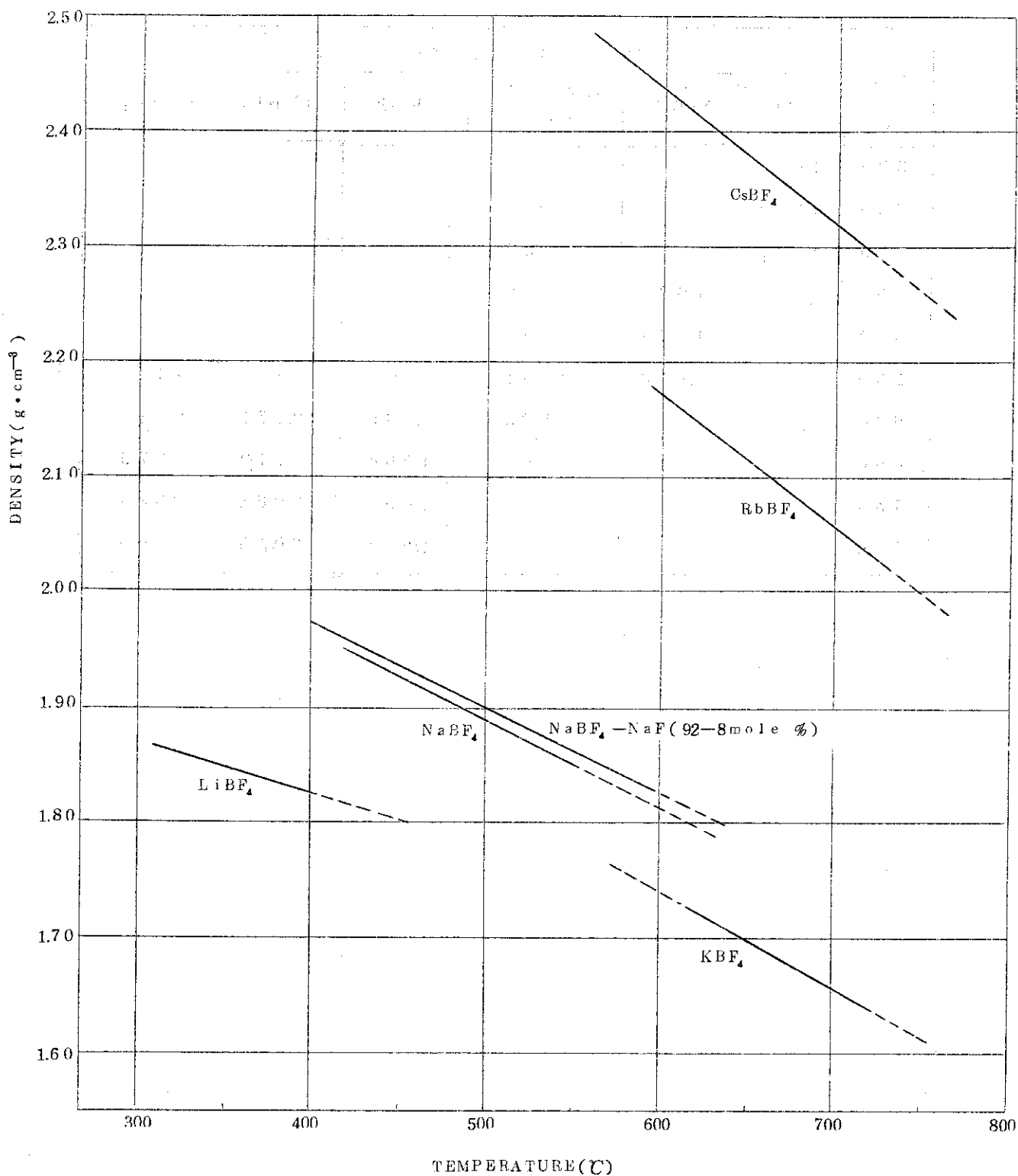
RbBF₄ (orthorhombic) (29)

d A	I/I ₁	h k l
4.48	50	011
4.02	60	111
3.87	10	201
3.68	30	002
3.55	80	210
3.39	60	102
3.20	80	211
2.90	60	112
2.81	50	020, 301
2.53	30	212
2.40	50	220
2.34	50	103, 302
2.28	60	221
2.17	100	113, 312
2.11	60	410
2.01	10	222
1.99	10	321
1.90	50	303
1.82	30	031
1.80	10	004

5. 密 度

第 5.1 表 熔融アルカリ硼フッ化物の密度の温度依存性
(第 5.1 図参照) (30)(31)(32)

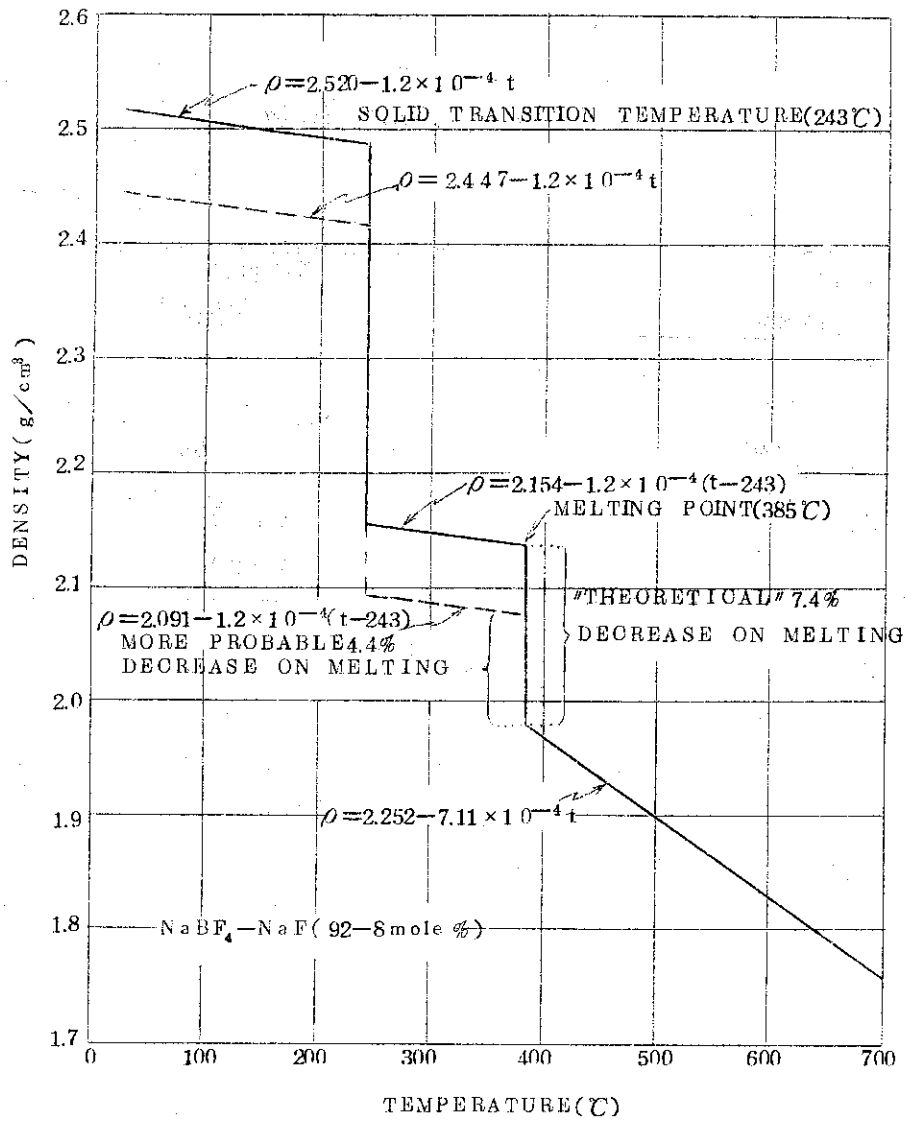
	測定温度範囲	測定点 の数	密度 ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	標準偏差 (ρ)
	($^{\circ}\text{C}$)		t ($^{\circ}\text{C}$)	
LiBF_4	309.8-402.7	13	$\rho = 2008 - 458 \times 10^{-4} t$	2.3×10^{-3}
NaBF_4	415.3-554.1	12	$\rho = 2263 - 751 \times 10^{-4} t$	8.1×10^{-4}
KBF_4	615.1-719.5	9	$\rho = 2228 - 815 \times 10^{-4} t$	5.8×10^{-4}
RbBF_4	590.5-724.8	16	$\rho = 2795 - 104 \times 10^{-4} t$	5.7×10^{-4}
CsBF_4	590.5-724.8	18	$\rho = 3152 - 119 \times 10^{-4} t$	6.1×10^{-4}
$\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ (92-8mole%)	399.5-590.8		$\rho = 2252 - 711 \times 10^{-4} t$	



第 5.1 図 アルカリ硼フッ化物の溶融状態における密度の温度変化

第 5.2 表 熔融アルカリ硼フッ化物の密度
(第 5.1 図参照)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	密 度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)					
	LiBF_4	NaBF_4	$\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ (92-8モル%)	KBF_4	RbBF_4	CsBF_4
300	1.871					
350	1.848		—			
400	1.825	—	1.968			
450	—	1.925	1.932			
500		1.888	1.897			—
550		1.850	1.861	—	—	2.498
600		—	1.825	1.739	2.171	2.438
650			—	1.698	2.119	2.379
700				1.658	2.067	2.319
750				1.617	2.015	2.260



第 5.2 図 NaBF₄-NaF (92-8mole %) の密度の温度依存性 (33)

(注) 第 5.2 図における実線は液体状態での測定値と固体状態での X 線測定から求めた密度の温度変化を示したものであるが、25°C における比重測定法で求めた密度 (2.435, g/cm³) は X 線測定から求めた値 (2.507, g/cm³) より約 3% 小さい事を考えると、点線で示す密度の温度変化が現実に起っているであろうと考えられる。なお、結晶変態温度 (243°C) での密度変化は NaBF₄ で 1.7%, NaBF₄-NaF (92-8mole %) で 15.6% とし、固体の膨脹係数は $5 \times 10^{-5}/\text{°C}$ と仮定してある。

6. モル体積，膨脹係数

第 6.1 表 固体におけるアルカリ硼フッ化物のモル体積 ⁽³⁰⁾⁽³²⁾

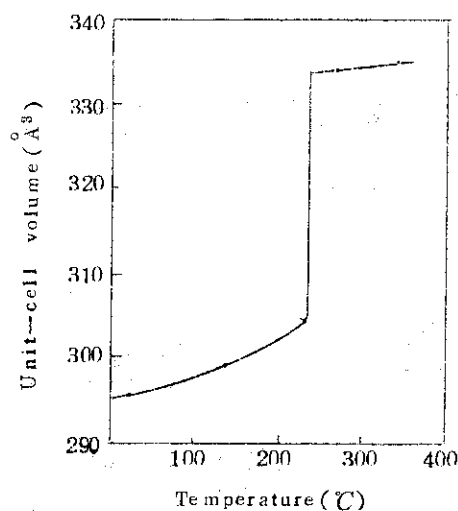
	室温でのモル 体積 (X線測定)	結晶変態温度 (°C)	高温相のモル体積 (結晶変態温度直上)
LiBF ₄	47.1 cm ³ ⁽¹⁴⁾	none observed	---
NaBF ₄	43.9 ⁽³⁴⁾	243	50.6 ^(注1) (51.8) ^(注2)
KBF ₄	50.23 ⁽¹⁶⁾	283	57.7 ⁽¹⁶⁾
RbBF ₄	55.3 ⁽¹⁶⁾	245	(61.4) ^(注2)
CsBF ₄	65.46 ⁽¹⁶⁾	169.5	(72.0) ^(注2)

(注1) 265°CにおけるX線測定から求めた値。⁽²²⁾

(注2) KBF₄と isomorphous な KClO₄ は同様な結晶変態を起し，室温の体積に比べ転移点での体積は15%増加する。NaBF₄，RbBF₄，CsBF₄でも，NaClO₄，RbClO₄，CsClO₄と同様な結晶変態および体積増加が起ると仮定して求めた値である。たとえばNaBF₄の高温相でのモル体積は次式を用い求めたものである。
 高温相のモル体積 = (室温のモル体積) × (NaClO₄の室温および高温相での単位胞体積の比)

第 6.2 表 NaBF₄の熱膨脹 (X線測定) ⁽¹⁾

温度 (°C)	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	β
26	6.864	6.328	6.808	—
141	6.899	6.363	6.814	—
235	6.928	6.434	6.846	—
270	~5.8	~8.1	~7.1	~92.8°
311	5.751	8.165	7.132	92.8°

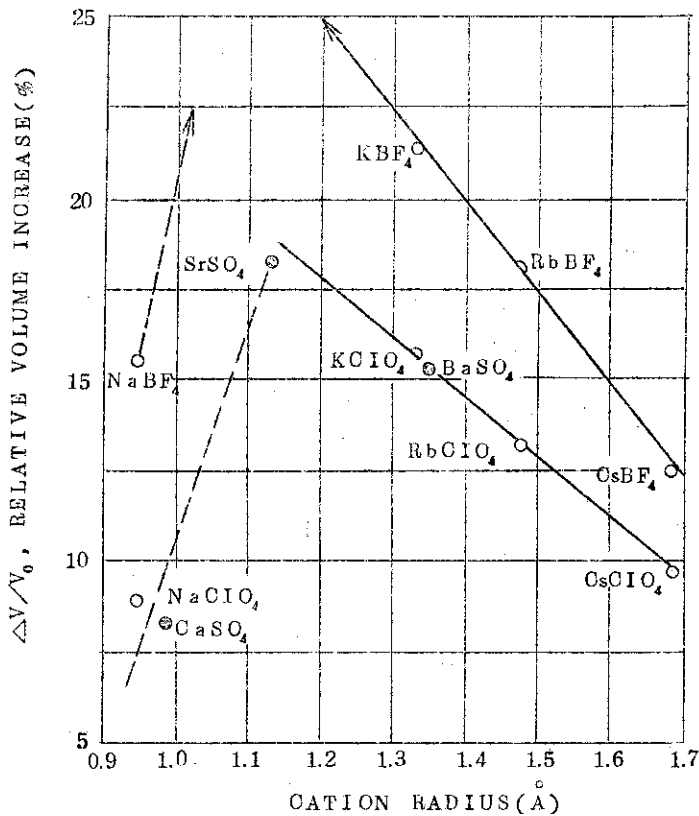


第 6.1 図 NaBF_4 の単位胞体積 ($Z = 4$) の温度変化⁽¹⁾

第 6.3 表 アルカリ硼フッ化物のモル体積および膨脹係数：アルカリヨウ化物との比較⁽³⁰⁾⁽³²⁾

	$\theta = T/T_m = 1.0$		$\theta = 1.2$	
	体積	膨脹係数	体積	膨脹係数
LiBF_4	50.2 cm^3	$2.45 \times 10^{-4} / ^\circ\text{K}$	51.6 cm^3	$2.52 \times 10^{-4} / ^\circ\text{K}$
LiI	42.8	2.93	44.69	3.06
NaBF_4	56.09	3.84	59.18	4.05
NaI	54.72	3.46	58.51	3.70
KBF_4	71.40	4.62	77.42	5.01
KI	67.93	3.91	73.44	4.23
RbBF_4	78.67	4.75	85.63	5.17
RbI	73.09	3.94	78.75	4.24
CsBF_4	88.19	4.78	95.75	5.19
CsI	81.63	3.72	87.44	3.98

(注) モル体積は硼フッ化物の方がヨウ化物よりわずかに大きいにすぎないが (LiBF_4 を除いて 10% 以下である)、膨脹係数は LiBF_4 を除きかなり硼フッ化物の方が大きい。例えば、 CsBF_4 の膨脹係数は CsI のそれより約 30% 大きい。この差異は、 $(\text{BF}_4)^-$ イオンの内部振動 (internal vibration) によるものと考えられる。



第 6.2 図 室温および転移温度直上での体積の増加割合。⁽²²⁾ ΔV は結晶変態温度直上での体積と室温の体積 (V_0) の差を表わす。

(注) アルカリ硼フッ化物に対する $\Delta V/V_0$ のは、過塩素酸アルカリ (alkali perchlorate) あるいはアルカリ土類硫酸塩 (alkaline earth sulfates) の値に比べかなり大きい ($\sim 30\%$)。NaBF₄ および NaClO₄ の $\Delta V/V_0$ の値は他の塩の傾向から著るしく離れているが、転移点でのエントロピー変化 (ΔS_{tr})、転移温度の圧力依存性 (dT_r/dP)^{(1) (35)} から Clausius - Clapeyron の関係式を用い転移点での等温体積変化 ΔV_{th} を計算すると、NaBF₄ に対する $\Delta V_{tr}/V$ の値は KBF₄、RbBF₄ の値と全く同じ値 (10%) である。この原因は低温相 (orthorhombic) での熱膨脹係数が、KBF₄、RbBF₄ のそれらにくらべ非常に小さい事によるものと思われる。 ΔS_{tr} 、 dT_r/dP および ΔV_{th} の値は下記に示す通りである。

$$\Delta S_{tr} = 5.5 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ (at } 238.2^\circ\text{C })$$

$$dT_r/dP = 35.1 \text{ deg} \cdot \text{Kbar}^{-1} \text{ (1)}$$

$$\Delta V_{th} = 3.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \text{ (1)}$$

7. BF₃ 解 離 圧

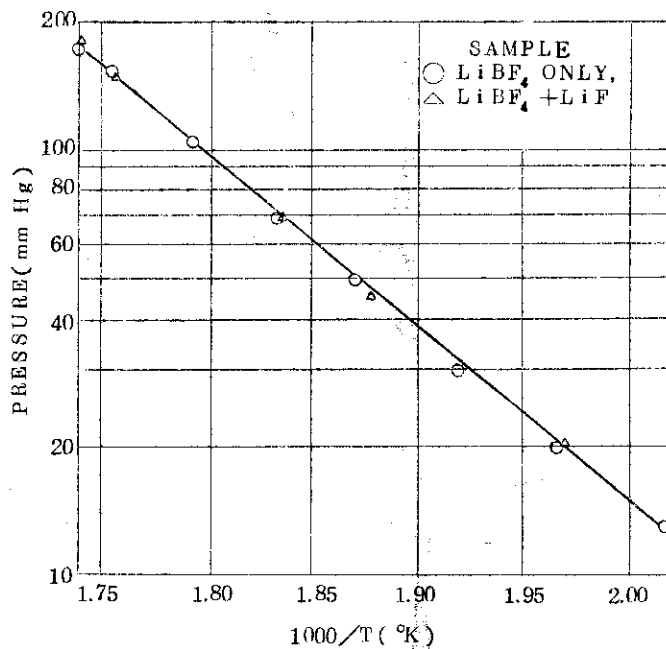
7.1 LiBF₄

第 7.1.1 表 LiBF₄ (s) ⇌ LiF (s) + BF₃ (g) の反応による
BF₃ 解離圧の温度依存性⁽³⁰⁾ (第 6.1.1 図参照)

温度 (°C)	解離圧 (mmHg)
223.3	13.0
235.5	20.2
235.9	19.9
248.1	30.3
259.5	45.2
261.7	49.6
271.6	69.3
272.3	70.9
284.2	105.2
295.8	153.0
296.3	155.4
301.1	182.4
301.6	176.9

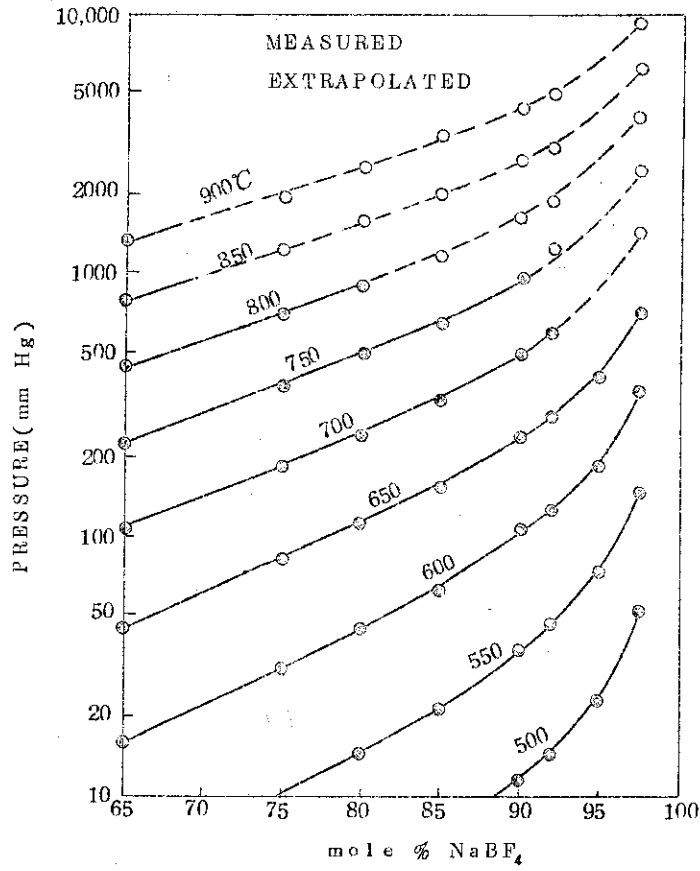
最少自乗法で求めた BF₃ 解離圧

$$R \ln P(\text{atm}) = 19,340/T(^{\circ}\text{K}) - 30.77$$

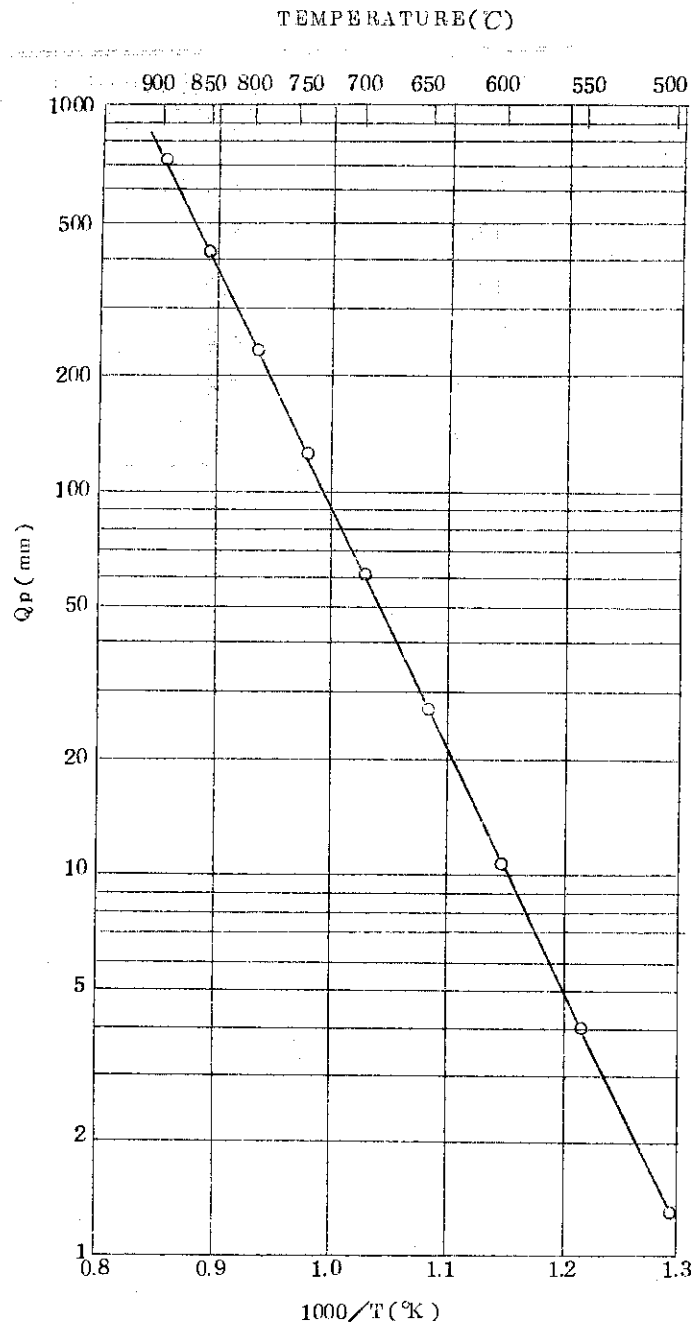


第 7.1.1 図 LiBF₄ (s) ⇌ LiF (s) + BF₃ (g) の反応で生ずる BF₃ 解離圧の温度変化⁽³⁰⁾

7.2 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$



第 7.2.1 図 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ 系における BF_3 解離圧の温度依存性



第 7. 2. 2 図 $\text{NaBF}_4\text{-NaF}$ 系における Q_p の温度依存性⁽³⁸⁾

ここで Q_p は

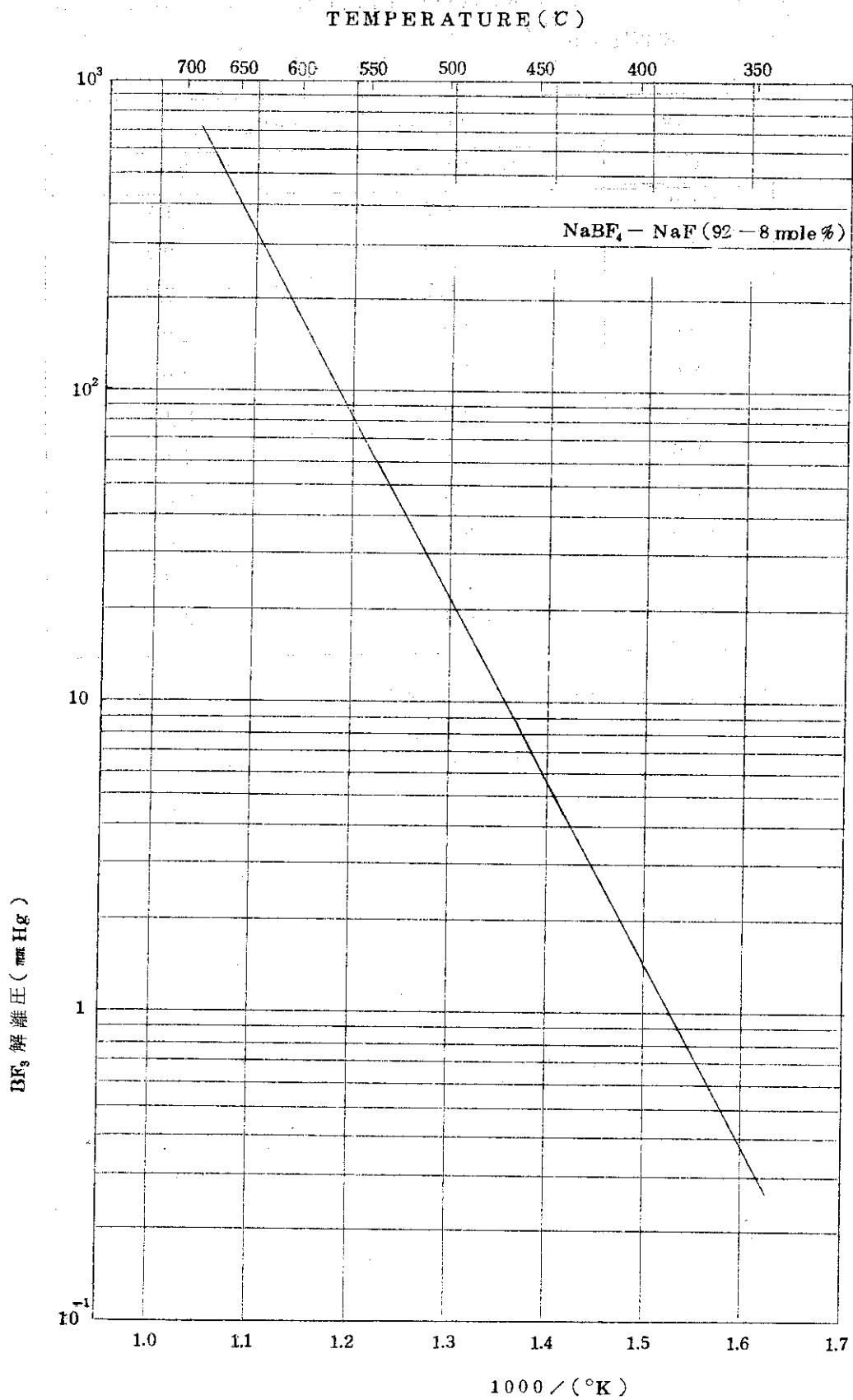
$$Q_p = (\text{Pressure of } \text{BF}_3) \times \left(\frac{\text{mole fraction of NaF}}{\text{mole fraction of NaBF}_4} \right)$$

を表わす。

第7.2.1表 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ (92-8mole%)における
 BF_3 解離圧

温度 (°C)	BF_3 解離圧 (mmHg)
300	4.3×10^{-2}
350	3.3×10^{-1}
400	1.7
450	6.9
500	23.2
550	67.8
600	174

$$\log P (\text{mmHg}) = 9.024 - 5920/T (^\circ\text{K})$$



第 7. 2. 3 図 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF} (92-8 \text{ mole } \%)$ における BF_3 解離圧の温度依存性

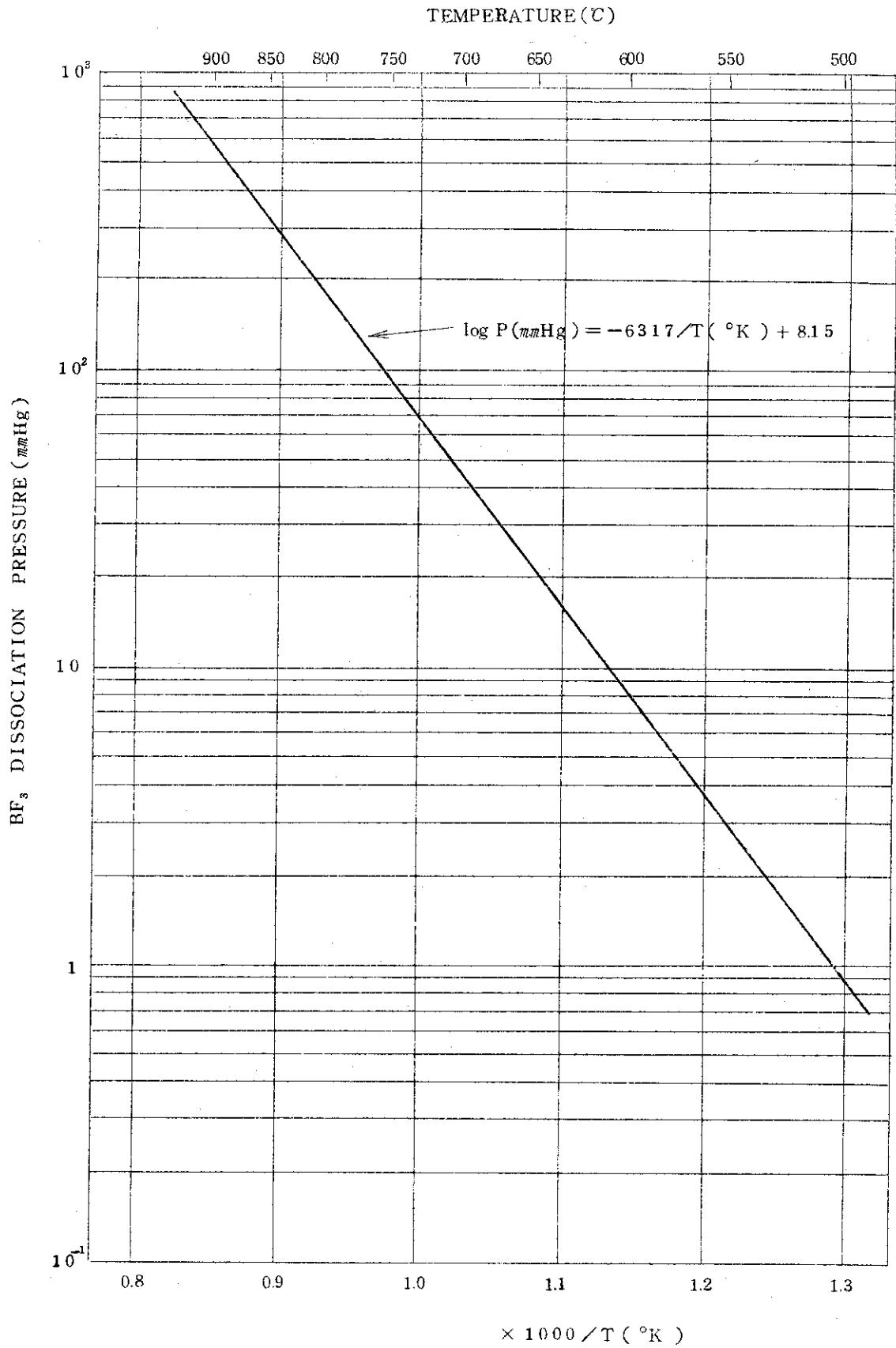
7.3 KBF_4

第7.3.1表 $\text{KBF}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{KF}(\text{s}) + \text{BF}_3(\text{g})$ 反応における BF_3 解離圧
 の温度変化⁽¹⁵⁾

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	BF_3 解離圧 (mmHg)	
	測 定 値	計 算 値
510	1.2	1.2
545	2.0	2.7
595	5.7	7.4
650	20	20
690	36	39
740	68	81
780	131	141
830	256	263
850	320	335
880	510	468
930	760	794

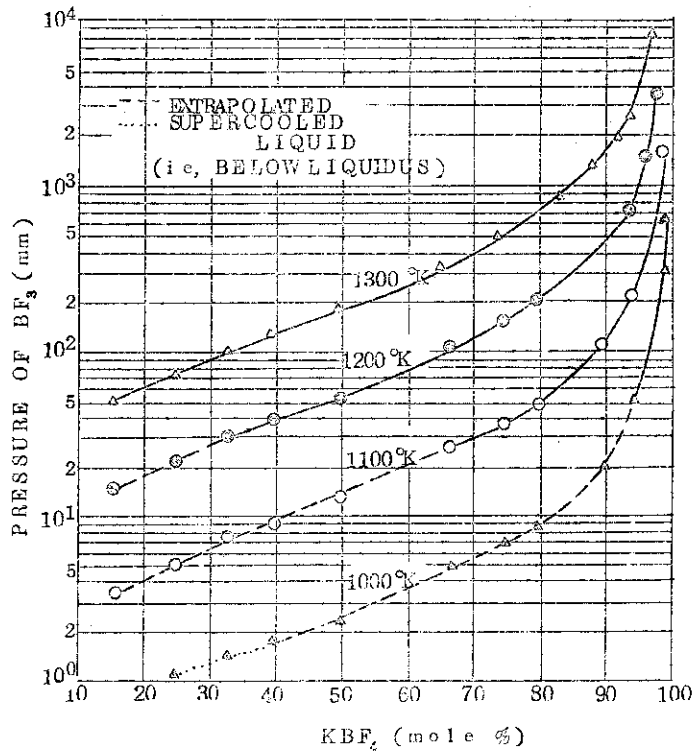
$$\log_{10} P (\text{mmHg}) = -6317/T (^{\circ}\text{K}) + 8.15$$

(最少自乗法)



第 7.3.1 図 KBF₄ における BF₃ 解離圧の温度依存性

7.4 $\text{KBF}_4 - \text{KF}$



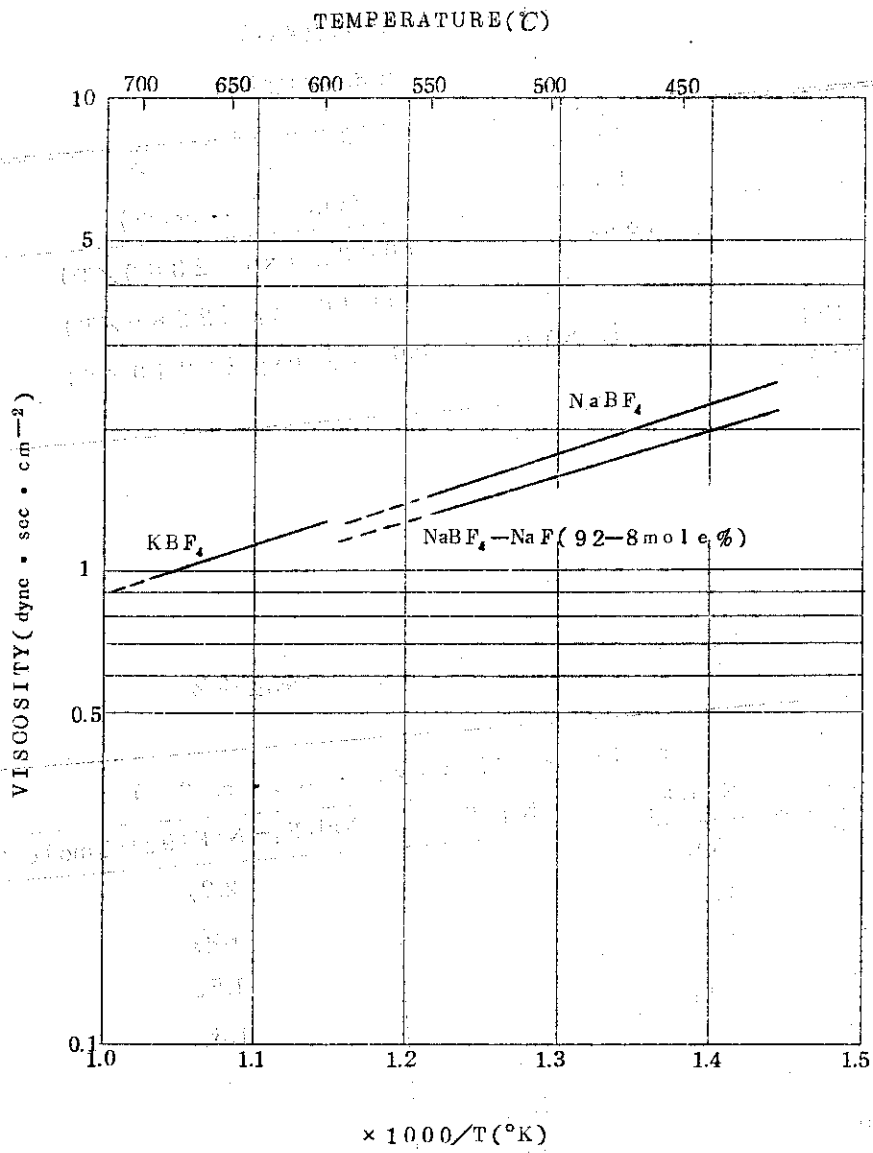
第 7.4.1 図 $\text{KBF}_4 - \text{KF}$ 系における BF_3 解離圧の
温度依存性 (40)

8. 粘性係数⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾第8.1表 アルカリ硼フッ化物の粘性係数
(第8.2表および第8.1図参照)

	測定温度範囲 T (°K)	粘性係数 (dyne·sec·cm ⁻²)
NaBF ₄	692~786	0.0832 exp (2360/T)
KBF ₄	857~954	0.0946 exp (2280/T)
NaBF ₄ -NaF (92-8mole%)	681~810	0.0877 exp (2240/T)

第8.2表 アルカリ硼フッ化物の粘性係数

温度 (°C)	粘性係数 (dyne·sec·cm ⁻²)		
	NaBF ₄	KBF ₄	NaBF ₄ -NaF(92-8mole%)
420	2.5 ₀		2.2 ₃
450	2.1 ₇		1.9 ₅
500	1.7 ₆		1.5 ₉
550	1.4 ₆	—	1.3 ₃
600	—	1.2 ₀	—
650		1.1 ₂	
700		0.9 ₆	



第 8.1 図 アルカリ硼フッ化物の粘性係数

9. 比熱, エンタルピー, 融解熱, 変態潜熱

9.1 比熱

第9.1.1表 アルカリ硼フッ化物の熔融状態での比熱 (41)(43)

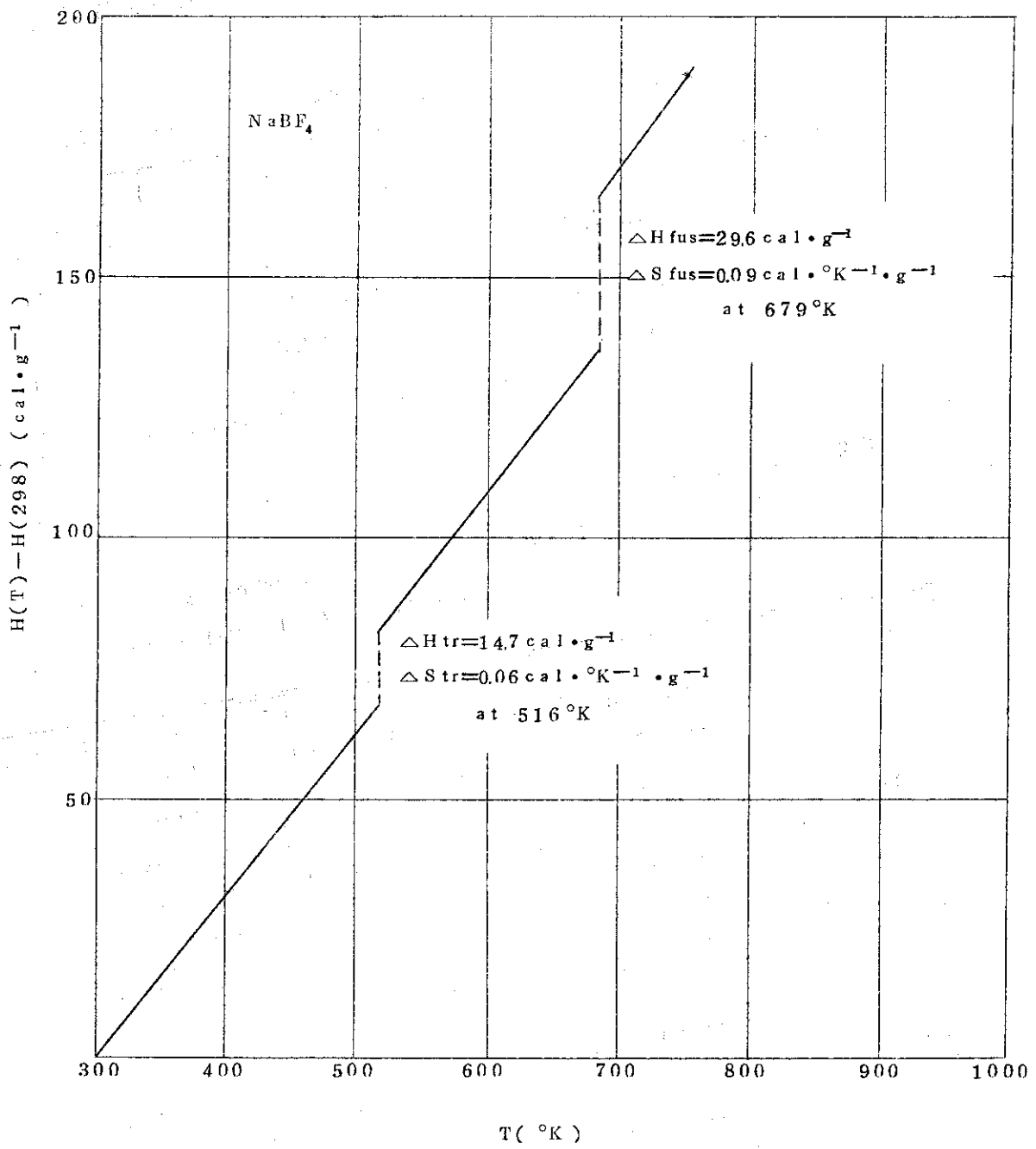
	比熱 (cal · °C ⁻¹ g ⁻¹)	文献
NaBF ₄	0.36	41
NaBF ₄ -NaF (92-8 mole %)	0.36	43
KBF ₄	0.32	41
RbBF ₄	0.23	41
CsBF ₄	0.18	41

9.2 エンタルピー

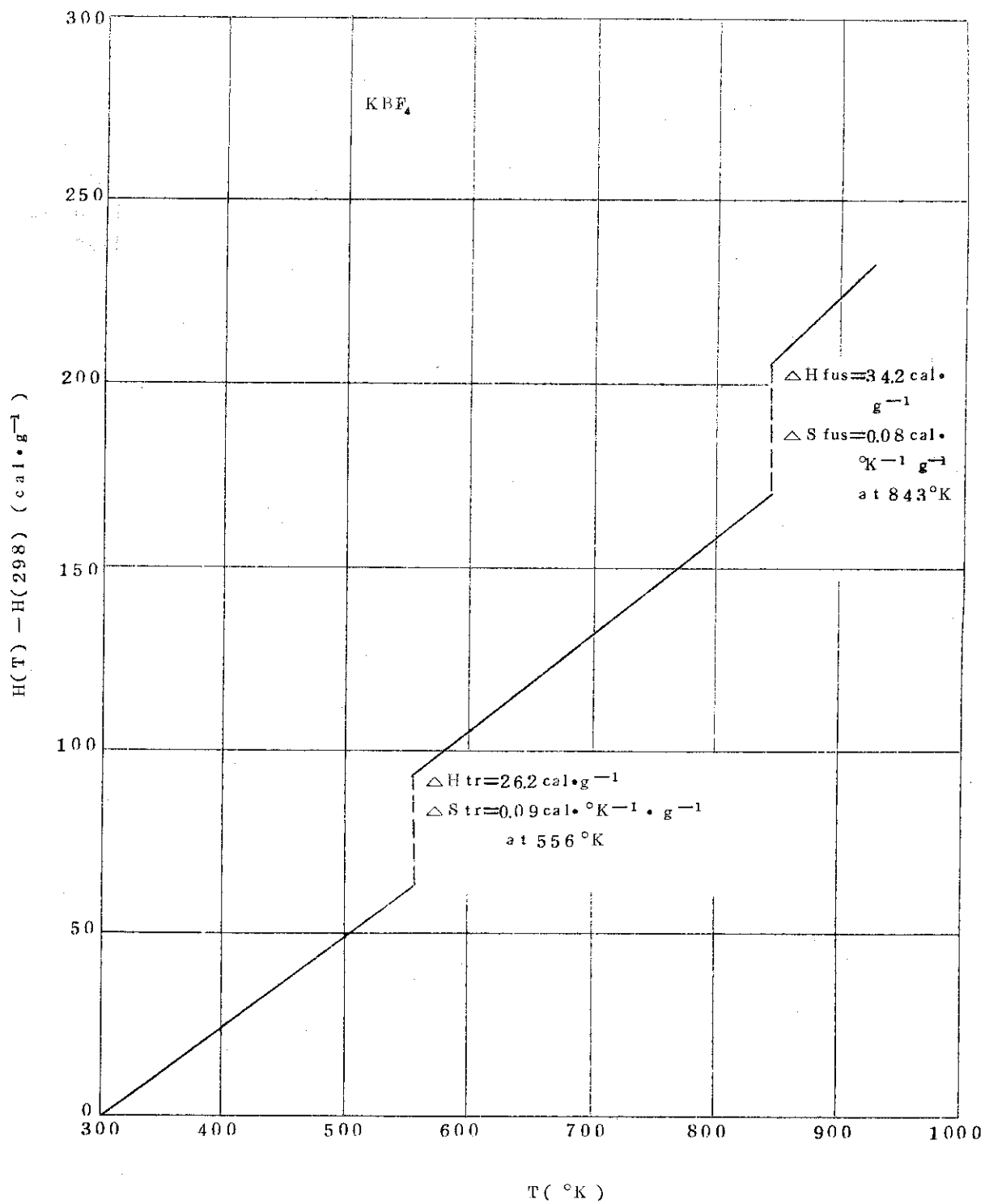
第9.2.1表 アルカリ硼フッ化物のエンタルピー

$$H(T) - H(298) \text{ (cal} \cdot \text{g}^{-1}) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-1}$$

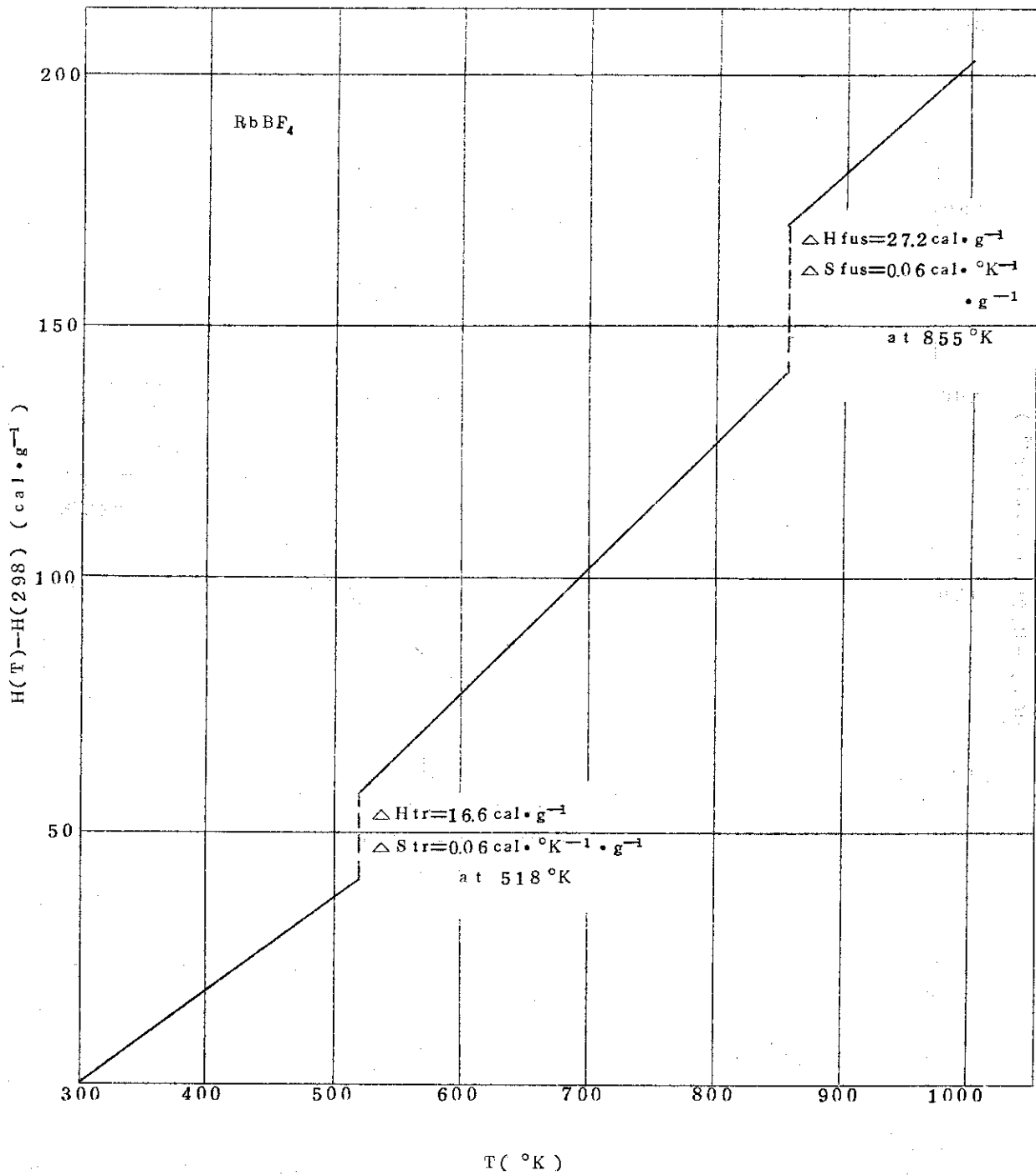
	a	b × 10	c × 10 ⁴	d × 10 ⁻²	温度範囲 (°K) 文献
NaBF ₄	-34.78	0.29	3.37	-11.1	298~516 41,4,3,4,4
	-89.11	3.32			516~679
	-78.36	3.60			679~750
KBF ₄	-50.23	1.24	1.54	-1.37	298~556 41,4,3,4,4
	-61.94	2.78			556~843
	-61.23	3.17			843~900
RbBF ₄	-43.12	1.08	0.98	5.62	298~518 41
	-45.83	1.99			518~855
	-28.93	2.32			855~1000
CsBF ₄	-34.65	0.80	0.91	7.74	298~443 41
	-39.47	1.55			443~828
	-38.18	1.79			828~1000
NaBF ₄ - NaF (92-8 mole %)	-5.90	2.30	2.90		298~516 43
	0.39	3.37			516~654
	22.1	3.60			654~873



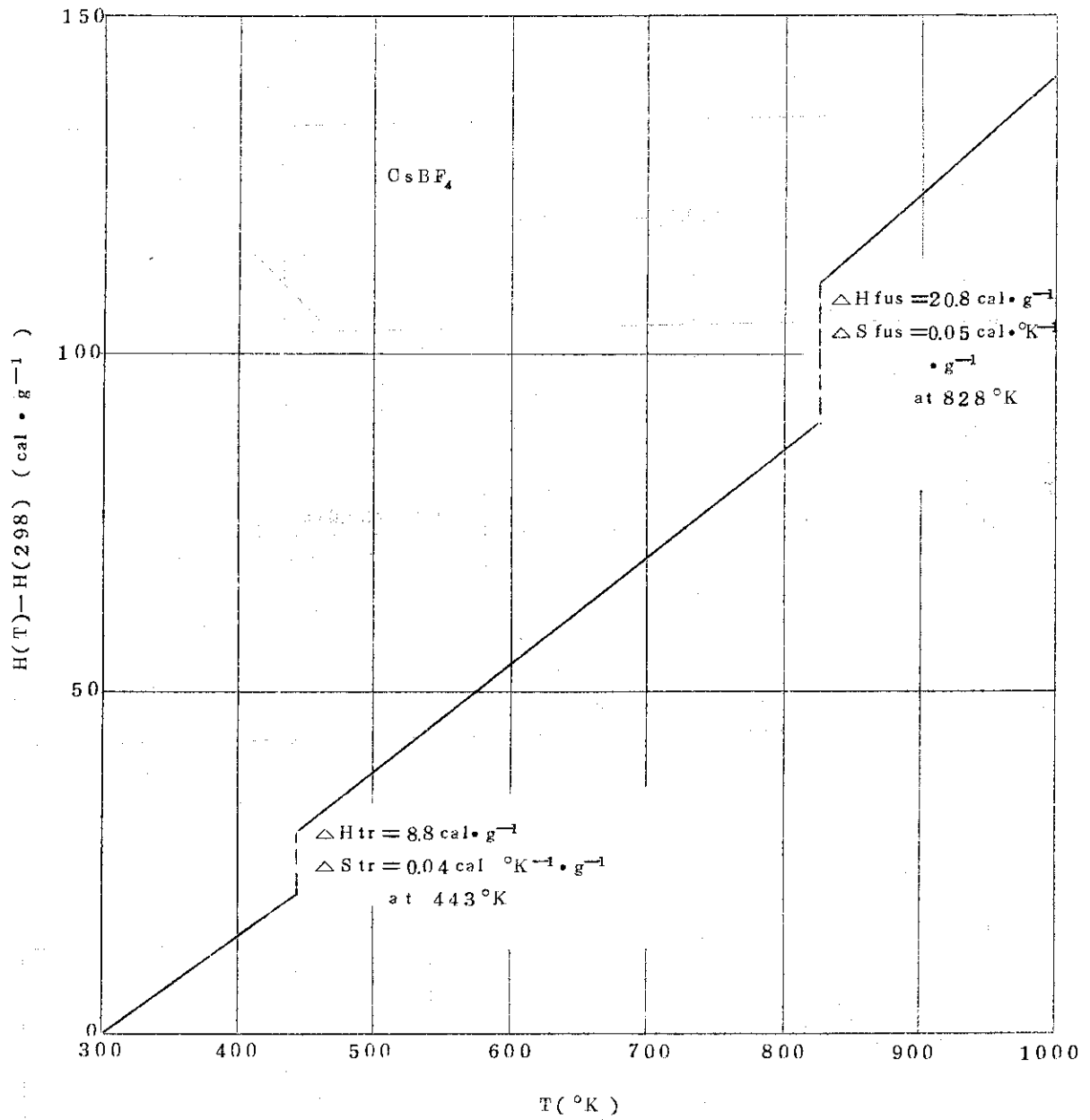
第9.2.1図 エンタルピーの温度変化 — NaBF₄



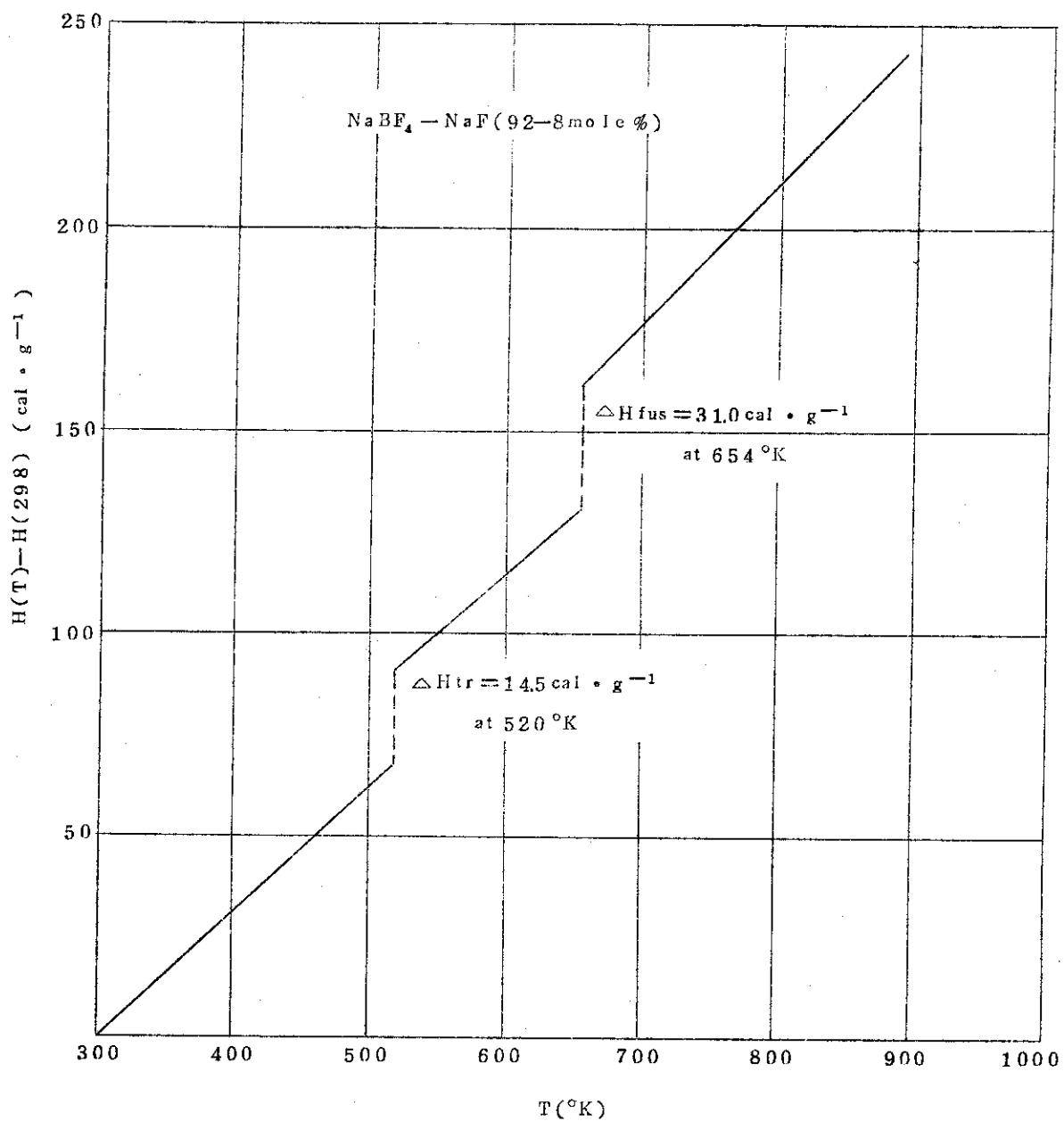
第 9.2.2 図 エンタルピーの温度変化 - KBF_4



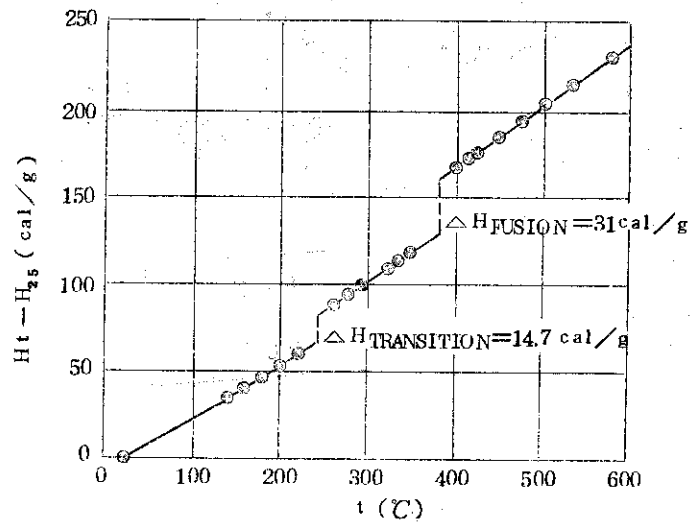
第 9.2.3 図 エンタルピーの温度変化 - RbBF_4



第 9. 2. 4 図 エンタルピーの温度変化 - CsBF_4



第 9.2.5 図 エンタルピーの温度変化 — $\text{NaBF}_4 - \text{NaF} (92-8 \text{ mole } \%)$



第 9.2.6 図 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ (92.5-7.5 mole %) のエンタルピー変化⁽⁴⁵⁾

9.3 変態潜熱，融解熱

第 9.3.1 表 結晶変態点および融点におけるエントロピーおよびエンタルピー変化

	T_m (°K)	ΔH_{fus} (cal·g ⁻¹)	ΔS_{fus} (cal·deg ⁻¹ ·g ⁻¹)	T_{tr} (°K)	ΔH_{tr} (cal·g ⁻¹)	ΔS_{tr} (cal·deg ⁻¹ ·g ⁻¹)	文献
NaBF_4	679	296	0.09	516	147	0.06	4 1,4 3,4 4
$\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ (92-8 mole %)	654	310	—	516	145	—	4 1,4 3
KBF_4	843	342	0.08	556	26.2	0.09	4 1,4 3,4 4
RbBF_4	855	272	0.06	518	16.6	0.06	4 1
CsBF_4	828	208	0.05	443	88	0.04	4 1

9.4 1000°Cにおけるエントロピー

第9.4.1表 1000°Cにおけるエントロピー S (cal·mole⁻¹ °K⁻¹) の計算値と測定値の比較⁽⁴⁶⁾

	測定値	計算値
NaBF ₄	90	89.1
KBF ₄	91	90.7

(注) 計算値の求め方

$$S_{1000}(l) = 0.62 + 5R \ln M - 2R \ln \rho$$

$$+ S_{\text{afr}} + S_{\text{aiv}}$$

$$S_{\text{afr}} = R \ln(IT/\sigma) + 177.667 \text{ (linear anion)}$$

$$S_{\text{afr}} = \frac{R}{2} \ln I_x I_y I_z + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln \sigma + 267.64 \text{ (non linear anion)}$$

$$S_{\text{aiv}} = R \sum_{i=1}^{3m-5} \left[(1.4387 \omega_i/T) \times (e^{1.4387 \omega_i/T} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-1.4387 \omega_i/T}) \right]$$

R : 1.98716 cal·mole⁻¹·°K⁻¹

M : gram formula weight

ρ : density (g·cm⁻³)

I : moment of inertia (g·cm²)

σ : symmetry number

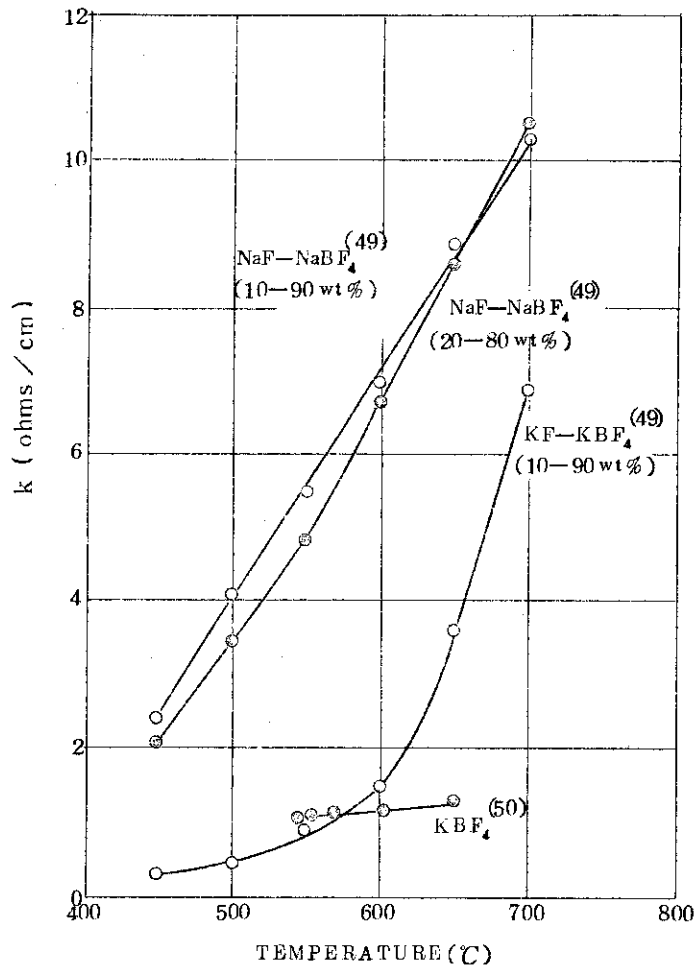
m : number of atoms in the anion

ω_i : vibrational frequency (cm⁻¹)

10. 熱伝導率⁽⁴⁷⁾

NaBF_4 0.005₁ watt/(cm·°C)
 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ 0.005₂
 (92-8mole%)

11. 電気伝導度

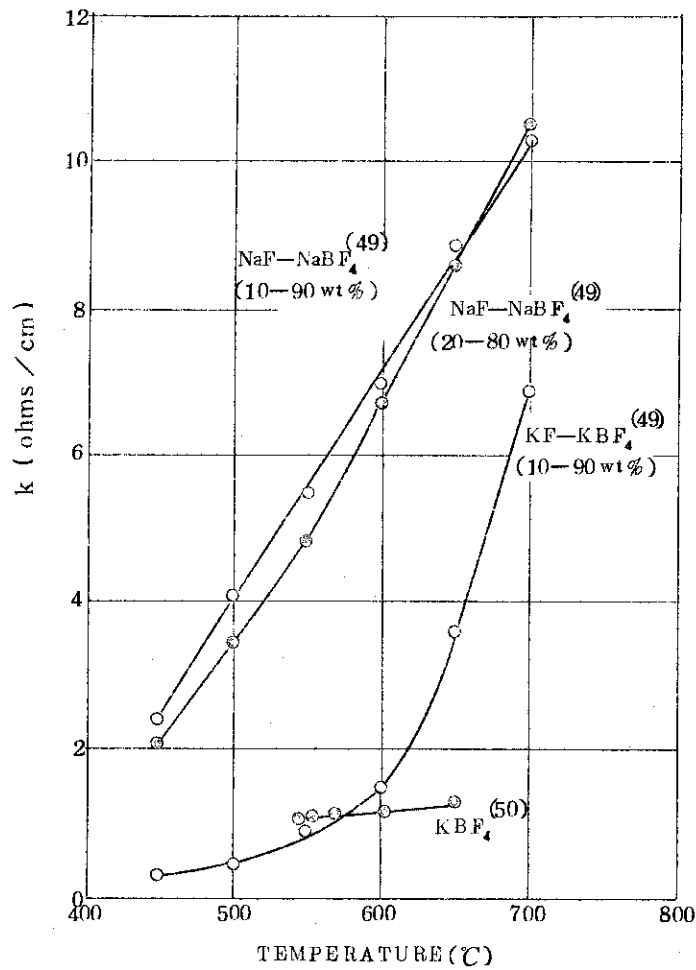


第1.1.1図 $\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$ 系および $\text{KBF}_4 - \text{KF}$ 系の液体状態における電気伝導度⁽⁴⁸⁾

10. 熱伝導率⁽⁴⁷⁾

NaBF₄ 0.005₁ watt/(cm·°C)
 NaBF₄-NaF 0.005₂
 (92-8mole%)

11. 電気伝導度

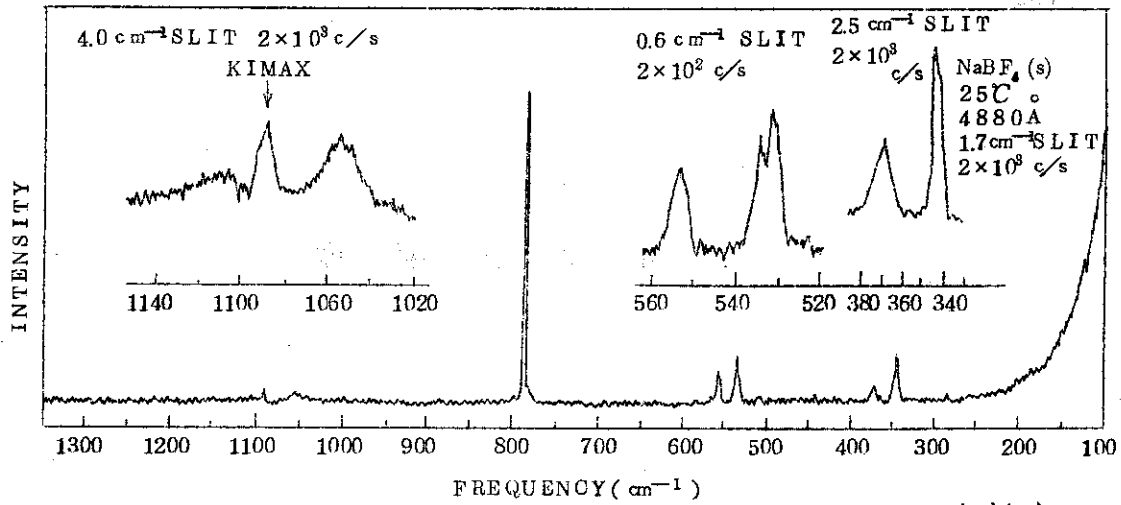


第11.1図 NaF₄-NaF系およびKBF₄-KF系の液体状態における電気伝導度⁽⁴⁸⁾

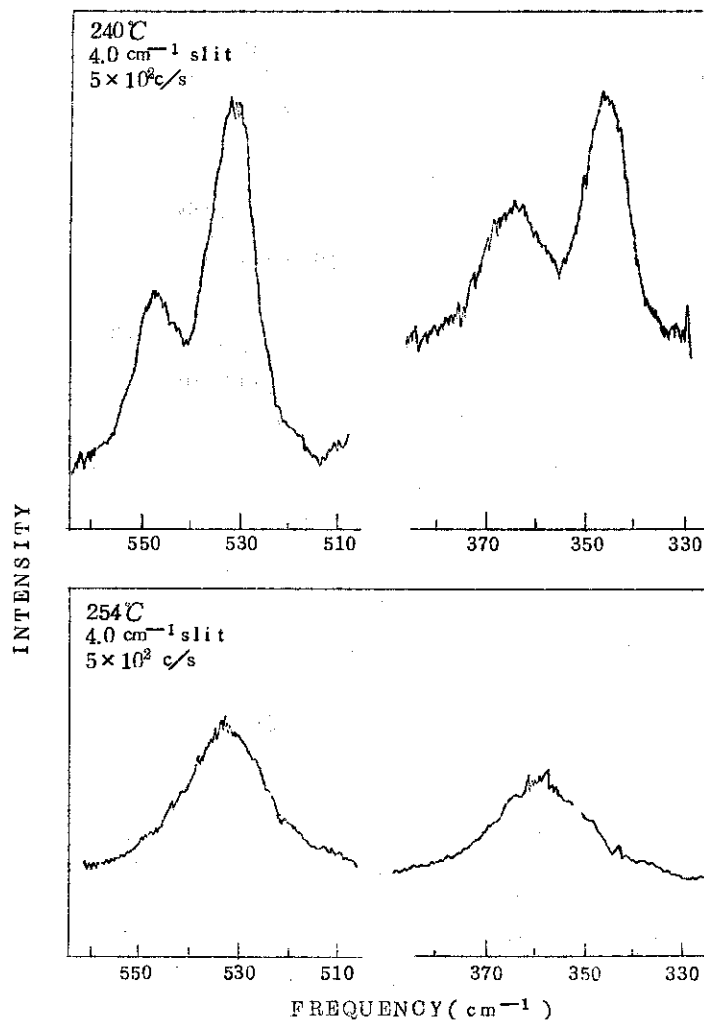
12. 光学的性質

12.1 ラマンおよび赤外線吸収スペクトル

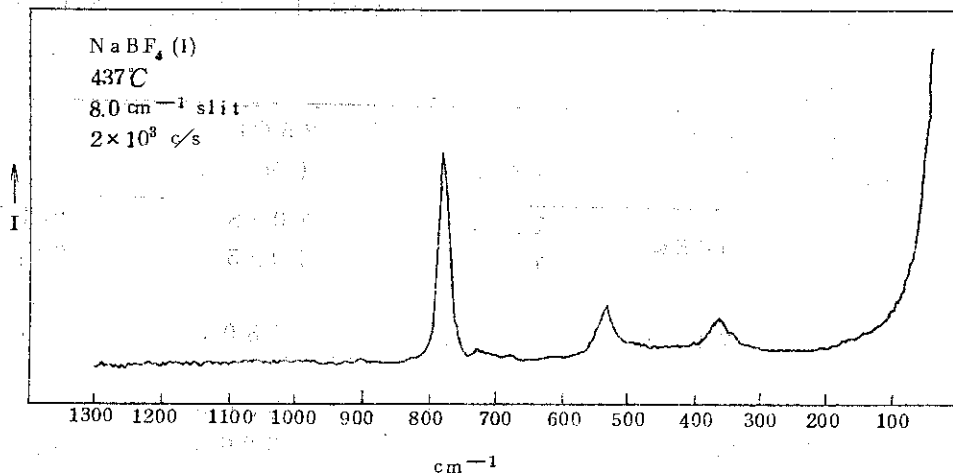
多結晶 NaBF_4 - ラマン吸収スペクトル



第12.1.1図 多結晶 NaBF_4 の 25°C におけるラマン吸収スペクトル (51) (52)

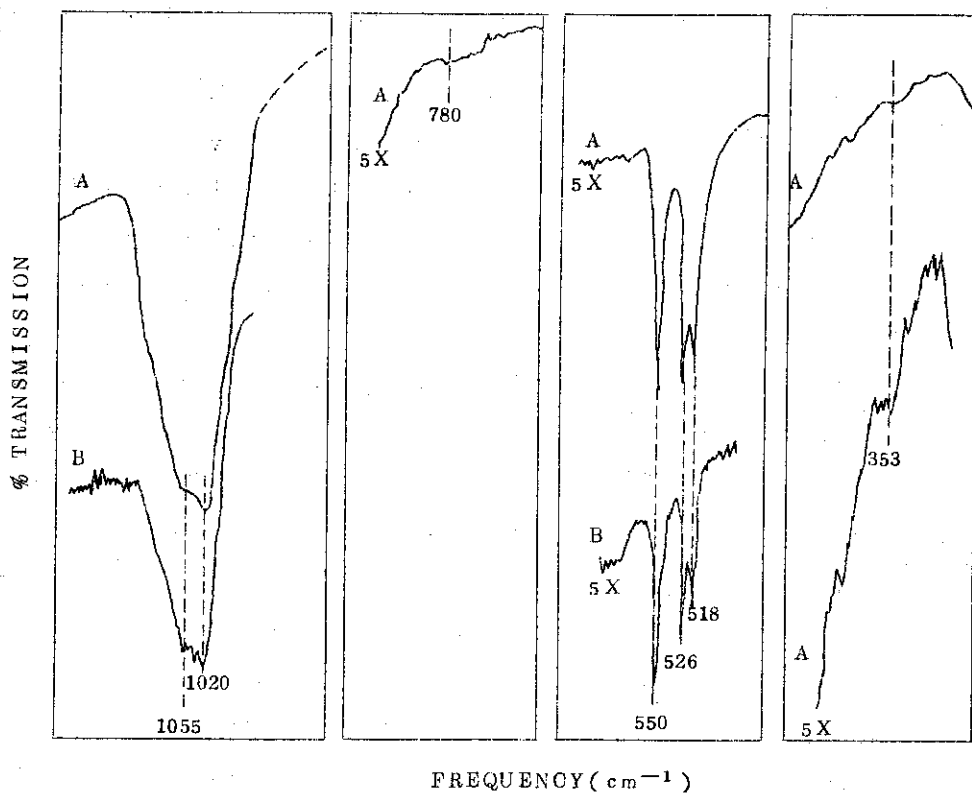


第12.1.2図 240°C および 254°C における多結晶 NaBF_4 の ν_2, ν_4 領域でのラマンスペクトル (53)



第 12.1.3 図 437°Cにおける液体 NaBF₄ のラマン吸収スペクトル (51)

多結晶 NaBF₄ - 赤外線吸収スペクトル



第 12.1.4 図 25°C 附近 (internal mode region) での多結晶 NaBF₄ の赤外線吸収スペクトル (52) 。 A, B は

A : transmission spectra

B : MIR spectra

を表わす。

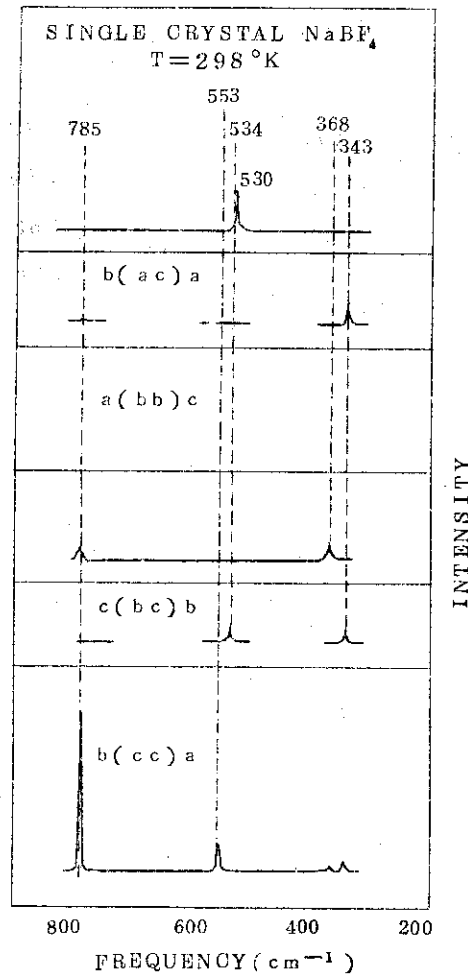
第12.1.1表 多結晶 NaBF_4 (25°C), 液体 NaBF_4 (437°C) および水溶液 (3M NaBF_4) のラマン吸収あるいは赤外線吸収スペクトルで観測された $(\text{BF}_4)^-$ イオンの振動数 (51)(52)

水溶液 (3M) (ラマン)	液体 (437°C) (ラマン)	多結晶 (25°C) (ラマン)	多結晶 (25°C) (赤外)	振動モード
1080w	1065w	1115w 1055w	1058s 1025s	$\nu_3(f_2)$ and $2\nu_4$
773s, p	774s, p	785s	780w	$\nu_1(a_1)$
528m	530m	554m 534m 532m	550m 526m 518m	$\nu_4(f_2)$
357m	358m	369m 344m	353(±5)vw	$\nu_2(e)$

s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; p, polarized.

(注) orthorhombic 構造 NaBF_4 中の BF_4^- イオンの振動モードとして, primitive unit cell 中の2つの BF_4^- イオンの対称性が C_{2v} であるため, ラマン吸収スペクトルで $\nu_2(e)$ (2重縮退), $\nu_3(f_2)$ および $\nu_4(f_2)$ (3重縮退) が観測される。高温相 (high temperature form) では, BF_4^- イオンの配置の対称性 (site symmetry) が増加するため分離 (splitting) がこわれ, 各々の振動モードに一つの振動数が観測される。高温相でのラマン吸収スペクトルは, $\nu_1(a_1)$, $\nu_2(e)$ および $\nu_4(f_2)$ 振動モードについてのみくわしく調べられている ($\nu_3(f_2)$ モードは強度が非常に弱いため)。 ν_2 および ν_4 バンドについて, 240°C (orthorhombic) と 254°C (high temperature form) での測定結果が第12.1.2図に示されている。なお結晶変態温度は 243°C である。この結果は, 高温での BF_4^- イオンの配置は tetrahedral (または higher) symmetry で, 近接している BF_4^- イオンとの間に観測されうるほど強い dynamic coupling はない事を示している。この事は F の位置を完全に不規則であると仮定して求めた X線結果 (hexagonal structure) と矛盾しない。すなわち完全に不規則であるために, BF_4^- イオンに働く有効電場が高い対称性をもちラマン吸収スペクトルで ν_2 および ν_4 バンドの分離はおこらなくなる。

単結晶 NaBF₄ - 偏光ラマンスペクトル



第 1 2.1.5 図 298°K における単結晶 NaBF₄ の偏光ラマンスペクトル (54)

第 1 2.1.2 表 NaBF₄ の偏光ラマンスペクトルで観測された振動数および相対強度 (54)

Frequency (cm ⁻¹)	Relative intensity ^a						Assignment ^b (D _{2h})
	c(aa)b	c(ab)a	b(ac)a	a(bb)c	c(bc)b	b(cc)a	
1111				wb	m		ν ₃ (Ag)
1061				vw			ν ₃ (B _{2g}), and
1049		m		vw			2ν ₄
785	100	4	3	100	0	100	ν ₁ (Ag)
553	13	0	0	0	0	17	ν ₄ (Ag)
534	0	0	0	4	14	0	ν ₄ (B _{2g})
530	8	25	0	0	0	0	ν ₄ (B _{3g})
368	3	0	0	10	0	3	ν ₂ (Ag)
343	3	0	33	0	10	3	ν ₂ (B _{1g})
110				m	s		ν ₁ (B _{2g})
85				s	w		ν ₁ (Ag)

(a) ピーク値から求めた相対的強度 ν₁(Ag) バンドの強度を 100 とする。

(b) s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak

第 12.1.3 表 分子状態 (T_d), 配置状態 (C_{2v}) および結晶状態 (D_{2h})
での BF_4^- イオンの ν_1, ν_2, ν_4 モードの振動数⁽⁵⁴⁾

Molecular States ^(a)		Site States ^(b)		Crystal States		Tetragonal		
Mode	Freq. Sym. (T_d)	Freq. Sym. (C_{2v})	Freq. Sym. (D_{2h})	Freq. Sym. (D_{2h})	Freq. Sym. (D_{2h})	Structure (D_{4h})		
ν_1	773	A_1	(782)	A_1	785	A_g		
					779	B_{1u}		
ν_2	357	E	(369)	A_1	368	A_g		
					370	B_{1u}		
					343	A_2	343	B_{1g}
							inactive	A_u
					ν_4	528	F_2	(551)
550	B_{1u}							
534	B_1	534	B_{2g}					
		516	B_{3u}					
530	B_2	530	B_{3g}					
		526	B_{2u}					

(a) 水溶液中の $NaBF_4$ ラマン吸収スペクトルから求めた, "free ion" tetrahedral モードの振動数。

(b) correlation field component 平均値から推定した配置の対称性。

1 2.2 電子分極率 (Electronic polarizability)

第 1 2.2.1 表 アルカリ硼フッ化物の分子, カチオンおよび BF_4^- イオンの電子分極率 (32)

	平均屈折率 N_{av}	分子容 $V_m (\text{Å}^3)$	電 気 分 極 率		
			分子 $\alpha_m (\text{Å}^3)$	カチオン ^a $\alpha_+ (\text{Å}^3)$	BF_4^- $\alpha_- (\text{Å}^3)$
LiBF_4	1.333	71.6	3.5 ₂	0.029	3.4 ₉
NaBF_4	1.303	72.8 ₅ ⁽¹⁴⁾	3.282	0.408	2.874
KBF_4	1.325	83.3 ₉ ⁽²⁴⁾	4.005	1.334	2.671
RbBF_4	1.333	91.8 ⁽¹⁶⁾	4.50 ₈	1.979	2.52 ₉
CsBF_4	1.353	108.7 ⁽¹⁶⁾	5.627	3.335	2.292

(a) J. R. Tessman et al., Phys. Rev. 92 (1953) 891.

(注) 測定した屈折率 (N) および分子容 (V_m) と Lorenz の関係式を用い電子分極率 (α_m) は次式で求められる。

$$\alpha_m = (3/4\pi) V_m [(N^2 - 1) / (N^2 + 2)]$$

第 1 2.2.2 表 アルカリ硼フッ化物の屈折率 (32)

Salt	N at $\lambda = 5893 \text{Å}$	N at $\lambda = \infty$ (注)
LiBF_4	$N_\alpha = 1.334 \pm 0.001$ $N_T = 1.332 \pm 0.001$	1.328 ± 0.002
NaBF_4	1.304 ± 0.001 1.302 ± 0.001	1.299 ± 0.002
KBF_4	1.325 ± 0.001 1.325 ± 0.001 ^b	1.320 ± 0.002
RbBF_4	1.334 ± 0.001 1.333 ± 0.001	1.323 ± 0.002
CsBF_4	1.354 ± 0.001 1.352 ± 0.001	1.348 ± 0.002

(注) 3つの測定値 ($\lambda = 4500, 5893, 6500 \text{Å}$) を用い, Cauchy の関係式

$$N = A + B / \lambda^2$$

から $\lambda = \infty$ での屈折率を求める事ができる。

13. 溶 解 度

13.1 希 ガ ス

第13.1表 NaBF₄ および NaBF₄-8mole% NaF 中への He, Kr および Xe 溶解度の推定値⁽⁵⁵⁾

ヘンリーの法則の定数 ($\times 10^{-8}$ mole/cc melt \cdot atm)				
	温度 (°C)	He	Kr	Xe
NaBF ₄ -NaF (92-8mole%)	500	44	20	12
	600	52	40	28
	700	60	69	54
	800	66	100	91
NaBF ₄	500	52	32	21
	600	61	61	46
	700	69	100	84
	800	75	148	136

(注) ヘンリーの法則 K_p (mole/cc \cdot melt \cdot atm) は, 溶解している気体原子の原子半径 r (Å), Polarization Correction および液体の表面張力 γ (dyne \cdot cm⁻¹) を用い,

$$K_p = \frac{1}{RT} (\text{Polarization Correction}) \exp\left(\frac{-18.08 r^2 \gamma}{RT}\right)$$

で表わされる。ここで R はガス定数で, $82.056 / \text{cc} \cdot \text{atm} \cdot ^\circ\text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ で与えられる。

計算に使用された r , 分極補正項および γ は下記に示す通りである。

	He	Kr	Xe
r	1.22	2.0	2.18
Polarization Corr.	0.14	1.0	1.34

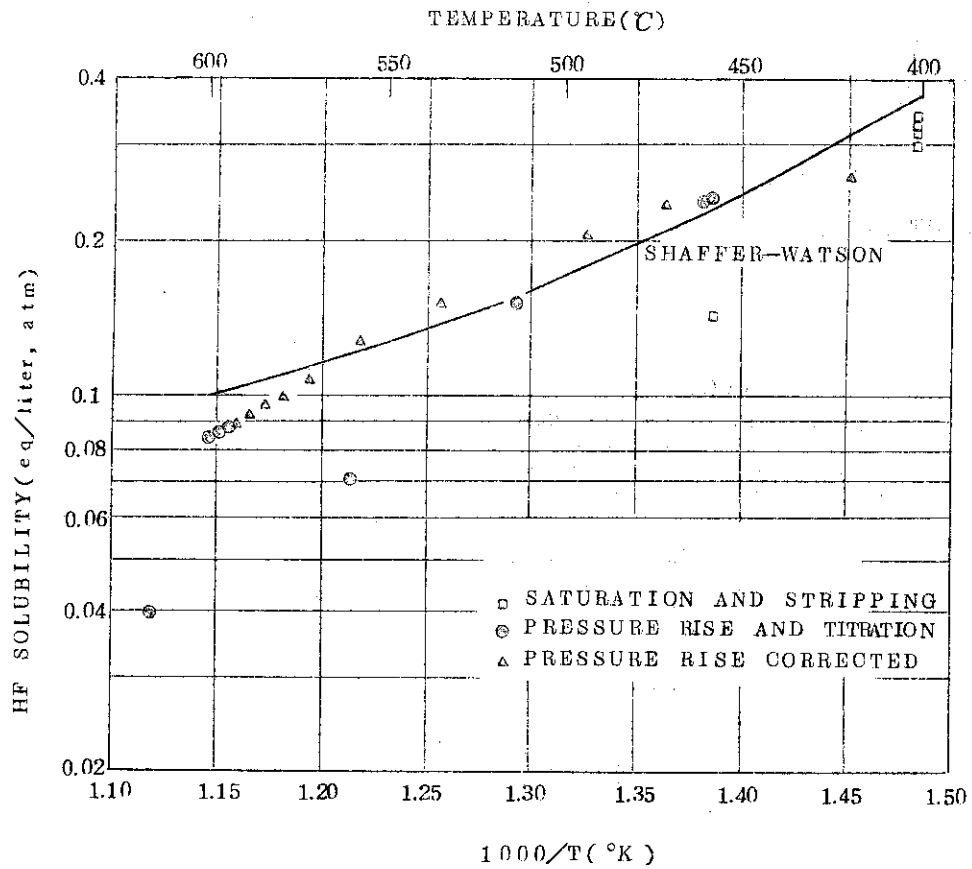
表面張力 (γ)⁽⁵⁶⁾

$$\text{NaBF}_4 \quad \gamma = 120 - 0.075 t$$

$$\text{NaBF}_4\text{-NaF} \quad \gamma = 130 - 0.075 t$$

(92-8mole%)

1 3.2 HF



第 13.2.1 図 NaBF₄ - 9 mole % NaF 中への HF 溶解度 (ヘンリーの法則の定数) (57)

(注) (a) 400°CでのHF溶解度の測定方法

HFガスをAr, BF₃, H₂およびHFからなる混合ガスとして供給し、飽和させた後に追い出し、溶解度を決定する。HF量は、アルカリ滴定法により測定。

(b) 400°Cでのヘンリーの法則の定数

$$0.33 \pm 0.03 \text{ equiv} \cdot \text{liter}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

(c) 400°C以上での溶解度の測定方法

① 飽和後追い出して測定 (図中 □ で表わす)

② 400°Cで飽和させた後温度を上げカバーガス中のHF量を滴定 (図中 ⊙ で表わす)

③ 400°Cで飽和させた後温度を上げ、圧力上昇を測定し、カバーガスの熱膨脹を補正し溶解度を測定 (図中 △ で表わす)

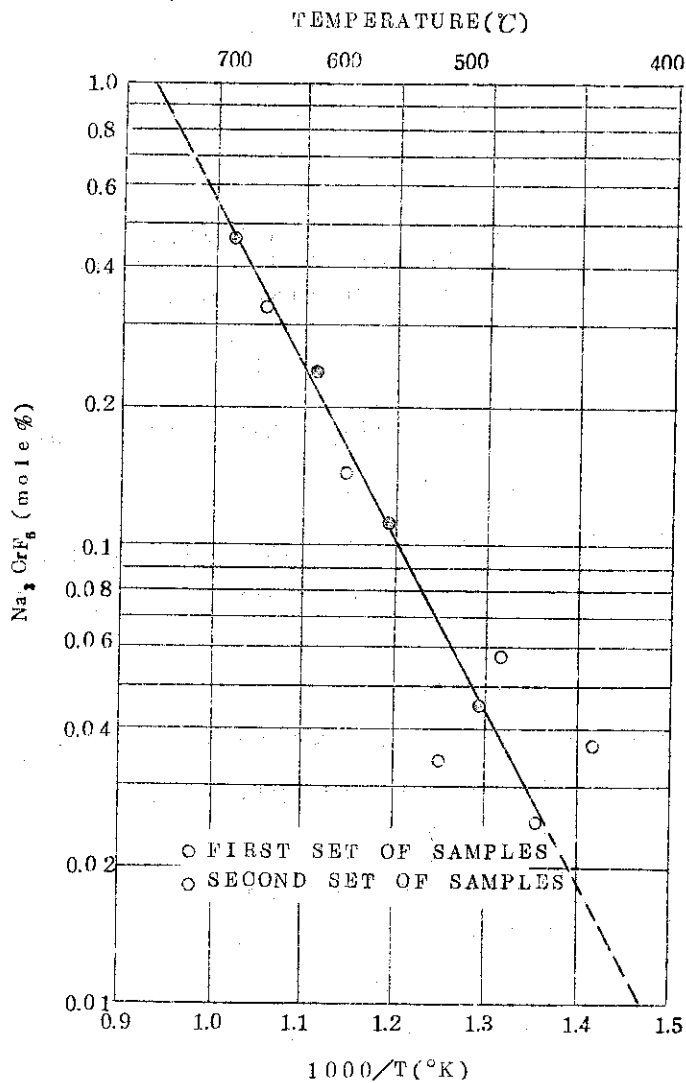
なお図中の実線は Shaffer - Watson の関係式を表わし、次式で与えられる。

$$K = \exp \left(\frac{A + B \cdot R \cdot C}{RT} - \frac{D + E \cdot R \cdot C}{R} \right)$$

ここで

- A, B, D, E : 実験定数
- C : 溶液中の free fluoride の割合
- R : ガス定数
- T : 絶対温度
- K : ヘンリーの法則の定数

1.3.3 Na_3CrF_6



第 13.3.1 図 NaBF_4 -5mole% NaF 中への Na_3CrF_6 溶解度 (58)
 (700°C, 0.46mole%; 500°C, 0.046mole%)

(注) 溶解度測定方法 (58)

多量の NaBF_4 -8mole% NaF に 10mole% の Na_3CrF_6 を混合する。この場合 CrF_3 よりむしろ Na_3CrF_6 が加えられたが、これはもし CrF_3 溶解度が非常に大きいならば、 CrF_3 と溶媒中の NaF が結合し溶媒の組成比を大きく変化させるおそれがあるためである。

ろ過した試料は湿式化学分析法で分析。

Na_2CrF_6 溶解熱の計算値： $\sim 17.0 \text{ Kcal/mole}$

1.3.4 LiF (2)

NaBF_4 中への LiF 溶解度

410℃ 0.3 mole %

490℃ 0.8 mole %

(注) 測定方法

多量の LiF を含む (約 10 mole % 程度) NaBF_4 溶液 (パイレックス容器) を一定温度で 24 時間保持した後急冷し, 上側部分の試料の一部を水に溶かし, 炎光分析法を用い, Li の定量を行なった。

文 献

A. 主要文献

Molten Salt Reactor Program, semiannual progress report

- (a) ORNL-4191 period ending Aug. 31, 1967
- (b) ORNL-4254 period ending Feb. 29, 1968
- (c) ORNL-4344 period ending Aug. 31, 1968
- (d) ORNL-4396 period ending Feb. 28, 1969
- (e) ORNL-4449 period ending Aug. 31, 1969
- (f) ORNL-4548 period ending Feb. 28, 1970
- (g) ORNL-4622 period ending Aug. 31, 1970
- (h) ORNL-4676 period ending Feb. 28, 1971

Reactor Chemistry Division, annual progress report

- (i) ORNL-4229 period ending Dec. 31, 1967
- (j) ORNL-4586 period ending May. 31, 1970

Chemistry Division, annual progress report

- (k) ORNL-4306 period ending May. 20, 1968
- (l) ORNL-4437 period ending May. 20, 1969
- (m) ORNL-4581 period ending May. 20, 1970

その他

- (n) ORNL-TM-2316

B. 引用文献

- (1) C. W. F. T. Pistorious, J. C. A. Boeyenes and J. B. Clark : High Temperature - High Pressure 1 (1969) 41-52.
- (2) H. Ohno, T. Ohmichi and K. Furukawa : to be published. [参考 原子力学会 昭和47年年会予稿集]
- (3) C. J. Barton : J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 337-343.
- (4) C. J. Barton : J. A. Bornmann, L. O. Gilpatrick, H. Insley, T. N. Mcvay and H. H. Stone : 文献(a), P 158.
- (5) C. J. Barton, H. Insley, L. O. Gilpatrick and T. M. Mcvay : 文献(b), P 166.
- (6) A. S. Dworkin and M. A. Bredig : 文献(l), P 98.
- (7) L. O. Gilpatrick and C. J. Barton : 文献(f), P 132 ; 文献(h), P 100.
- (8) L. O. Gilpatrick and C. J. Barton : 文献(j), P 26.
- (9) C. J. Barton : 文献(a), P 18.
- (10) C. J. Barton : 文献(b), P 166.
- (11) J. H. Deboer : Rec. Trav. Chim. 46 (1927) 124.

- (12) G. D. Brunton and S. Cantor : 文献(e), P 1 2 7 .
- (13) A. Weiss and K. Zohner : Phys. Status Solidi 21 (1967) 257.
- (14) G. Brunton : Acta Cryst. B24 (1968) 1703-1704.
- (15) E. J. Barber : K-1548 (Oct., 1962).
- (16) R. W. G. Wyckoff : Crystal Structure , 2 nd. ed. Vol. 3, PP47, 50, 56.
- (17) G. D. Brunton : 文献(d), P 1 7 3 . 文献(j), P 2 2 .
- (18) ASTM card 16-378.
- (19) M. J. R. Clark and H. Lynton : Canadian J. Chem. 47 (1969) 2579-2586.
- (20) J. L. Hoard and V. Blain : J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1985.
- (21) L. J. Kinkenber g : Rec. Trav. Chim. 56 (1937) 36.
- (22) M. A. Bredig : 文献(h), P 1 0 1 .
- (23) C. J. Barton , L. O. Gilpatrick and H. Insley : 文献(c), P 1 5 5 .
- (24) G. Brunton : Acta Cryst. B25 (1969) 2161.
- (25) ASTM card 11-671.
- (26) ASTM card 16-378.
- (27) ASTM card 3-333.
- (28) ASTM card 3-394.
- (29) ASTM card 18-1131.
- (30) S. Cantor : 文献(e), P 1 2 2 .
- (31) S. Cantor : 文献(d), P 1 7 4 .
- (32) S. Cantor , D. P. Mc Dermott and L. O. Gilpatrick : J. Chem. Phys. 52 (1970) 4600.
- (33) S. Cantor : 文献(e), P 1 4 7 .
- (34) G. D. Brunton : Acta Cryst. B25 (1969) 2161.
- (35) C. W. F. T. Pistorius : J. Phys. Chem. Solids. 31 (1970) 385-89.
- (36) O. Hassel and J. Hvedig : Arch. Math. Naturvidenskab. 45 (1941) 33.
- (37) S. Cantor : 文献(b), P 1 6 9 .
- (38) S. Cantor : 文献(a), P 1 6 0 .
- (39) S. Cantor , C. E. Roberts and H. F. McDuffie : 文献(i), P 5 6 .
- (40) S. Cantor. and J. A. Bornmann : 文献(c), P 1 5 9 .
- (41) A. S. Dworkin and M. A. Bredig : 文献(f), P 1 3 8 . 文献 (m) , P 1 1 6 .
- (42) S. Cantor : 文献(e), P 1 4 4 .
- (43) A. S. Dworkin and M. A. Bredig : 文献(k), P 1 2 4 .
- (44) A. S. Dworkin : 文献(c), P 1 5 7 .
- (45) A. S. Dworkin : 文献(b), P 1 6 8 .
- (46) S. Cantor : 文献(g), P 9 5 .
- (47) J. W. Cooke : 文献(n), P 1 1 .

- (48) G. D. Robbins : 文献(b), P 141.
- (49) H. Winterhager and L. Werner : Forschungsber Wirtsch.
Verkehrministeriums Nordrhein-Westfalen No. 438 (1957).
- (50) V. G. Selivanov and V. V. Stender : Russ. J. Inorg. Chem. 4 (1959) 934.
- (51) A. S. Quist, J. B. Bates and G. E. Boyd : 文献(m), P 168.
文献(g), P 82.
- (52) J. B. Bates, A. S. Quist, and G. E. Boyd : J. Chem. Phys.
54 (1971) 124.
- (53) A. S. Quist, J. B. Bates and G. E. Boyd : 文献(h), P 96.
- (54) J. B. Bates : J. Chem Phys. 55 (1971) 489-494.
- (55) G. M. Watson : 文献(n), P 38.
- (56) J. W. Cooke and S. Cantor : 文献(n), P 36.
- (57) H. W. Kohn : 文献(h), P 90.
- (58) C. J. Barton : 文献(j), P 28, 文献(f), P 134.

後 記

アルカリ硼フッ化物，特に NaBF_4 - NaF 系は低融点物質で利用価値の高い冷却材として，最近数年来ORNLで検討研究されてきた物質である。したがってこの報告書に含まれる大部分のデータは，ORNLの熔融塩炉および化学部門関係の semiannual-および annual-report から集録したものである。 NaBF_4 - NaF 系は今まで主として熔融塩増殖炉(MSBR)計画の二次系冷却材として考えられているが，これらの硼フッ化物系熔融塩は，もっと一般的冷却材としての用途のほか，核融合炉における Tritium 増殖用の Li_2BeF_4 とならんで，冷却および遮蔽用に興味ある物質系であると考えて，我々も実験を進めている物質系である。関心の高まることを期待して調査結果を報告するものである。