

鐵と金屬

第30年 第7號 昭和19年7月

論 説

砂鐵よりフェロワナデウム製鍊に關する研究概要	上野建二郎	182	
無ニツケル非磁性鑄鐵の研究	谷村 澤	186	
鋼の階段燒入に關する研究第2報その1	管野 猛	190	
鋼の階段燒入に關する研究第2報その2	管野 猛	194	
二三の代用鋼の等温變態に就て	門川 動・塚本成之	198	
鐵鋼分析法に關する二三の研究	越谷 純・藏・吉川正三郎	202	
雜 錄	206	協會記事	189

砂鐵よりフェロワナデウム製鍊に關する研究概要

上野建二郎*

I 緒 言

砂鐵中には Fe, Ti の外に有用元素 V を少量ながら含有している。依てこの V を抽出しフェロワナデウムを製鍊し得るならば好都合である。著者は國立大阪工業試験所に於て齋藤大吉博士御指導の下に本研究を行ひ、更に日本砂鐵高砂工場に於て多年その研究の完成に苦心した。幸ひ多數先後輩の絶大なる御援助により、遂にこれに成功し、青森縣○○市に一大工場の出現を見るに至つたのである。本論はこの製鍊法の基礎的並に工業的研究の概要を簡単に記述したものである。

II 従來の研究とフェロワナデウムの新製鍊法

(1) ワナデウム製鍊に關する從來の研究 W. E. Stokes¹⁾ 氏は Roscoelite を重碳酸曹達、智利硝石及び食鹽にて焙燒を行つた。又硫酸曹達及び酸性硫酸曹達をも使用し V を溶解させ、次にこの液を酸化して後煮沸し硫酸-V を沈殿させた。B. D. Saklatvala²⁾ 氏は焙燒せる Roscoelite を曹達及び黃鐵礦と共に加熱し、溫湯を以て抽出した後硫酸鐵を投じ V-酸鐵として V を沈殿させた。B. P. F. Kjellberg³⁾ 氏はチタン鐵礦たる Kramsta 鐵石を螢石と混じ焙燒後 SO₂ 溶液にて抽出し、後 CaO を加へ V を沈殿させた。但し P は V と共に沈殿し來つた由である。D. W. Berlin⁴⁾ 氏は螢石を熔融して V を鐵中に含有させ、次にこれに酸化物を加へて酸化し V に富む鐵礦を造り、之を用ひて V を還元して Fe-V を造つた。

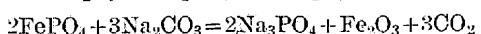
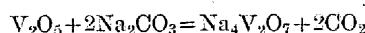
H. Moissan⁵⁾ 氏は電氣爐を用ひ炭素還元により Fe-V 及び Ca-V を造つた。又電氣爐中に螢石を熔解し、次に Al を加へ、最後に V₂O₅ と Al を加へ Al-V を製造した。F. R. Carpenter⁶⁾ 氏は MgO 爐床の電氣爐に旋盤屑を熔解し V₂O₅ を添加し、次に Si 及

び Fe-Si と石灰との混合物を添加し還元し Fe-V を造つた。R. Vogel, G. Tammann⁷⁾ 兩氏は Fe₂O₃ と V₂O₅ の混合物より Al を用ひテルミット法により Fe-V を造つた。

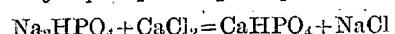
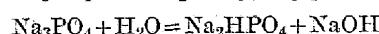
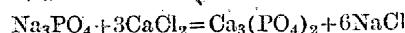
(2) フェロワナデウムの新製鍊法 著者は之等從來の研究文獻を参考として各種の實驗的研究を行つた結果、一つの V 製鍊法を考案した(特許第 97838 號及び第 116071 號)。

先づ砂鐵を磁選し、これを粉碎し更に磁選し、成可く不純物の少い砂鐵精礦を得る。

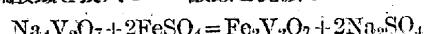
次にこれに食鹽、曹達灰等を加へ焙燒し V が V-酸曹達、P を磷酸曹達に變へる。



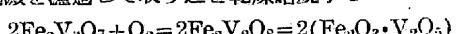
次にこれを水にて抽出し V 及び P を溶出し、抽出液に鹽化石灰を添加して P を磷酸石灰として沈殿させ、これを濾過し除去する。



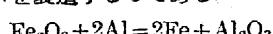
次に濾液に硫酸鐵を投入し V-酸鐵を沈殿させる。



次にこの沈殿を濾過して取り之を乾燥焙燒する。



この酸化物を Al 粉末を用ひテルミット法にて鐵及び V を還元してフェロワナデウムを製造するのである。



III 砂鐵の豫備的處理に關する研究

(1) 基礎實驗(デービス磁選機による磁選試験) 著者は種子島並に百石砂鐵の粗礦をタイラー標準篩を以て篩分し、各篩分礦をテ

第1表 百石砂鐵の節分磁選精鑄並にその粉碎再磁選精鑄分析表

No.	メッシュ	節分 %	精鑄量 %	精鑄(S)又は 粉碎鑄(F)	Fe	TiO ₂	V	P	S	SiO ₂	CaO
1	>60	3.98	73.44	S F	51.68 55.15	15.79 16.49	0.19 0.19	0.301 0.115	0.092 —	4.58 2.54	1.38 0.81
2	60～80	4.08	82.11	S F	53.59 56.37	15.41 15.80	0.20 0.22	0.371 0.170	0.089 —	3.48 1.74	1.36 —
3	80～100	8.84	86.80	S F	55.28 58.14	13.49 13.49	0.23 0.21	0.274 0.126	0.085 —	2.54 1.70	1.30 0.61
4	100～150	80.66	88.37	S F	57.44 58.88	13.05 13.20	0.25 0.28	0.143 0.041	0.076 —	1.88 1.18	0.84 0.43
5	150～200	0.41	84.08	S F	59.72 59.99	12.48 11.89	0.32 0.31	0.086 0.062	0.077 —	1.06 1.12	0.52 —
6	<200	1.87	77.97	S F	60.34 61.13	11.85 11.52	0.37 0.31	0.067 0.037	0.065 —	1.02 0.72	0.39 0.32

一ビス磁選機にかけて磁選を行ひ精鑄を採取し、その全分析を行つた。次にこの精鑄を夫々別々に250メッシュ以下に粉碎して再びこの磁選機にかけて得た粉碎精鑄の全分析を行つた。今百石砂鐵の結果を表示すれば第1表の如くである。第1表に於てFe, Vの含有量は粒子小なる物が多い。又 TiO₂, P, S, SiO₂, CaO等の含有量は粒子大なる物の方が多い。粉碎磁選の結果は不純分の除法が相當に行はれ得ることを示してゐる。

種子島砂鐵に於ても粒子小なる方不純物が少いが、百石砂鐵の様に顯著ではない。

(2) 砂鐵の豫備的處理に関する工業試験 本研究に於ては最初種子島砂鐵を使用したが爲に、砂鐵の豫備的處理に就て餘り考慮を拂はず、僅に乾式磁力選鑄機(振動板式及び迴轉圓筒式)を用ひただけであつたが、その後百石砂鐵を使用するに至つて、前記の如く不純分が多い砂鐵なる故豫備的處理に重要な考慮を拂ふ必要を生じ、これが徹底を期する爲濕式磁力選鑄機を用ひ且粉碎後再び水磁選を行ふ様に變更するに至つた。即ち砂鐵の粗鑄をグレンダール濕式磁選機にかけ、これをチューブミルに送り粉碎し、次にこれを磁力脱水槽に送り此處にて砂鐵を洗滌濃縮し更にグレンダール濕式磁選機にかけて完全に磁選を行ふのである。

今磁選成績の一例を示せば第2表の如くである。即ち大體に於て SiO₂ 其他の不純物が減少する事を示してゐる。

第2表 水磁選による砂鐵成分の變化

No.	T.Fe	SiO ₂	TiO ₂	CaO	P	S	V
	%	%	%	%	%	%	%
D ₁ (第1グレンダール精鑄)	56.40	2.12	12.71	0.95	0.168	0.153	0.24
D ₂ (磁力脱水槽精鑄)	58.25	1.36	13.03	0.65	0.070	0.153	0.25
D ₃ (第2グレンダール精鑄)	58.20	0.82	13.19	0.73	0.058	0.129	0.27
F ₁ (第1グレンダール精鑄)	—	2.68	—	—	0.137	0.143	0.26
F ₂ (磁力脱水槽精鑄)	—	1.94	—	—	0.088	0.104	0.26
F ₃ (第2グレンダール精鑄)	—	1.24	—	—	0.084	0.076	0.27

IV 砂鐵の焙燒抽出に関する研究

(1) 焙燒抽出に関する基礎的研究 砂鐵を白金坩堝に入れこれに食鹽、曹達灰等の粉末を加へ十分攪拌し、マツフル電氣爐に入れて加熱し一定温度にて一定時間を経て後爐から取り出し、200ccのビーカー中に白金坩堝ごと入れて水を加へ坩堝を除去した後抽出液を濾過し、液中のV及びPを定量し抽出量を求め抽出率を計算した。

次に又焙燒砂鐵の一定量を取り、これをビーカー中に入れこれに

水を加へて抽出を行ひ、抽出液量と抽出率、抽出液温と抽出率との関係を求めた。下記にその實驗結果の概要を記す。

(イ)配合剤の添加量と抽出率との関係 添加曹達鹽即ち食鹽又は曹達灰の量を變化し、他の條件を一定にして焙燒後抽出を行ひ抽出率との関係を求めた所曹達灰添加の時は焙燒率良好で、4% 添加にて十分でありそれ以上は餘り效果は顯著でない。V抽出率80%以上を得る事は困難でない。一例を示すと砂鐵4gにNa₂CO₃ 6%を混じ1200°Cに1h加熱せる場合にはV抽出率100%, P抽出率92%を得てゐる。

(ロ)焙燒溫度と抽出率との関係 焙燒溫度1000°C以上になると焙燒状況良好となり、1100°Cにて最良となり、1200°Cにては餘り變化無く却つて不良となる場合もある。これは焙燒物が非常に固くなり却つて抽出が困難となるのである。故に焙燒溫度は1050～1150°C位が適當である。

(ハ)焙燒時間と抽出率との関係 焙燒時間30minにては抽出率は不良であるが1hにて大體最大値に達し、それ以上は變化が無い。故に適當な焙燒時間は1～2hと云ふ所であらう。

(ニ)食鹽と曹達灰の混合量と抽出率との関係 NaClとNa₂CO₃とはNaCl 38%, Na₂CO₃ 62%の所に於て共晶點を有してゐる。從て食鹽と曹達灰との混合物は夫々單味のものを使用した時よりも熔融點低き關係上、焙燒反應が低温にて起り焙燒結果が良好となるのではないかと想像し實驗を行つた。併し混合の結果は極端に良好な結果を示さないが、1100°C焙燒の時Na₂CO₃:NaCl=8:2のものが最良(V抽出率78%, P抽出率87%)なる結果を示してゐる。又 Na₂CO₃の量多き部分の配合にては良結果を示してゐる。故にNaClを相當混用しても猶焙燒を行ひ得る事が分る。

(ホ)抽出液量と抽出率との関係 砂鐵と等重量の水量ならば抽出出来る、それ以上は餘り變化が無い。

(ヘ)抽出液温と抽出率との関係 又焙燒砂鐵の抽出の場合、液温のみを變化して液温と抽出率との関係を求めた所60°C位にて殆ど良好となり80°Cにて最良値に達し、それ以上餘り變化が無い。80°C以上が大體安全であることが分る。

(2) 焙燒並に抽出に関する工業試験 (イ)反射爐による焙燒成績 本研究で最初に使用した反射爐は爐床6.9m×1.48mのもので1日に4～5tの焙燒を行つた。爐の扉を開放して裝入物の攪拌を行はねばならなかつた爲溫度が下り焙燒率は40～50%で概ね不良であつた。

(ロ)ロータリーキルンによる焙燒成績 反射爐の成績は不良であった故加藤榮顧問の提唱によりロータリーキルンに變更すべく、先づ秩父セメントの小型試験キルンを用ひ試験を行つた所甚だ良好な結果を示した爲、直ちに外徑1.25m、長さ17.6mのロータリーキ

ルンを設置し焙燒を行ふ事にした。

その結果焙燒状況は頗る良好となつた。今焙燒試験成績の一例を摘錄すれば第3表に示す如くである。これは種子島砂鐵の例であるから焙燒率は良好であるが、百石砂鐵は多少焼き難く、焙燒率90%になる事は餘りなく80%前後が多い。

併し百石砂鐵に20%の種子島砂鐵を混合すると焙燒率は良好となる。

第3表 種子島砂鐵焙燒試験、 Na_2CO_3 のみにて焙燒

昭和1年1月1日

時間	砂鐵 装入量 (kg)	Na_2CO_3 水分 (%)	焙燒 温度 (%)	烟道 温度 (°C)	出鐵 量 (kg)	焙燒 率 (%)
A.M.	7.00	1000	5	8-10	—	400
	8.00	1000	4	8-10	1100	450
	9.00	1000	4	8-10	1130	450
	10.00	1000	4	8-10	1130	460
	11.00	1000	4	8-10	1160	460
	12.00	1000	4	8-10	1110	450
P.M.	1.00	1000	4	8-10	1110	470
	2.00	1000	4	8-10	1140	470
	3.00	1000	4	8-10	1150	460
	4.00	1000	4	8-10	1130	450
	5.00	1000	4	8-10	1140	440
	6.00	1000	4	8-10	1140	450
						平均 91.9

(ハ)抽出装置及びその成績 最初は焙燒物を粉碎せず其儘抽出する方式をとり、下部より液の流出する様にしたコンクリート槽を用ひて抽出を行つた。この方法は試しに簡単ではあるが、焙燒砂鐵中の固結したもの、抽出を完全に行ふ事が出来ない。ロータリーキルン設置に伴ひこれを廢止し次の如くした。即ち焙燒砂鐵をボールミル及び分級機にて粉碎分級し攪拌槽に送り、此處にて蒸氣を吹き入れ溫度を上げVを抽出し、四段洗滌式濃縮槽にて抽出液と砂鐵とを分離し、砂鐵は水分をきり、抽出液はVの沈澱用に使ふのである。この装置に於て四段洗滌式濃縮槽が故障が多く最初の内は甚だ困難であった。併し日が経つにつれ比較的順調に行く様になつた。

(二)抽出砂鐵の特性 Vを抽出した砂鐵は同時にPも除去出来るのみならず硫黃をも或る程度除去し得られる。次の第4表はVを抽出せる砂鐵と焙燒前の第3磁選鑑の成分を對比したものである。焙燒成績が十分でない爲 P, V, S の除去は未だ十分でないが兎も角も相當除去されてゐる事が分る。

V 除磷並にV沈澱生成に関する研究

(1) 除磷並にV沈澱生成の實驗 Vの抽出液に鹽化石灰を添加すると磷酸石灰が出来液中より磷が除去出来る。又除磷液に硫酸鐵を加ふればすぐ $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}$ の沈澱が出来る。抽出液並に除磷液の一定量をビーカーに取り、これに種々の状況下に鹽化石灰、硫酸鐵を夫々加へ磷酸石灰、V-酸鐵を夫々沈澱せしめ、これを濾過し濾液

中のP, V等を分析しその最良條件を求めた。

次にその實驗結果を示す。

(イ)鹽化石灰添加量とPの除去率並にV損失率との關係 抽出液量100cc中 P=0.0102g, V=0.0965gの時 10%の CaCl_2 0.5ccの時は、磷の除去率46%であるが、1ccの時は除去率100%に達しそれ以上加へるとVの損失率が増して来る。 CaCl_2 の理論當量の約2倍を要する計算となるのである。磷の除去率100%の時 Vの損失率は最小5%位である。

(ロ)抽出液の加熱溫度とPの除去率並にV損失率との關係 抽出液の加熱溫度に對し磷の除去率は無關係で100%を示すが、Vの損失率は溫度の高い時の方が少く、良好の溫度は80°C附近である。

(ハ)抽出液の濃度とPの除去率並にV損失率との關係 抽出溶液を濃縮或は稀釋してその場合のPの除去率を見たが皆100%を示した。併しV損失率は液が濃い時は大で薄い方が良い結果を示してゐる。

(ニ)抽出液のP.H.とPの除去率並にV損失率との關係 Pの除去率もV損失率もP.H.が低くなると相共に低下する。P.H.は少くとも>10.5でないといけない。故にVの損失は或る程度止むを得ない。

(ホ)硫酸鐵の添加量とV沈澱率との關係 除磷液を100cc取り液中のV 0.0525gを沈澱さす爲に硫酸鐵液(1cc=0.04062g)を加へた。1.5ccにてVの沈澱率77%, 1.8ccにて殆ど98%に達し、2ccにて100%になり、それ以上加へても皆100%である。即ち計算によれば液中のVに對し1.5倍のFeにて十分である。

(ヘ)溶液の溫度とV沈澱率との關係 液温が餘り高いとVの損失率が多くなり沈澱率が減少する。即ち一例を示すと60°Cに於て約3.5%, 80°Cに於て約5%, 100°Cに於て7%の損失率がある。40°C以下ならば損失率は無い。

(ト)溶液の濃度とV沈澱率との關係 Vの沈澱率は溶液の濃度には無關係で殆ど如何なる状況に於ても100%沈澱する。

(チ)溶液のP.H.とV沈澱率並に沈澱中のFe及びV量との關係 P.H.を種々變化してV沈澱率との關係を求めた所 P.H. 8.0以下の場合は沈澱率悪くP.H. 7.0, 7.5の時沈澱率は70%にしか達しない。P.H. 10以上にては沈澱率は100%であるが沈澱中のFe/Vの値が漸次大となる。依て適當なるP.H.の値は8.5~9.5の範囲である。

(2) 除磷並にV沈澱生成の工業試験 高砂工場の最初の試験設備に於ては溶液を10石入の木槽に入れ、こゝに鹽化石灰を投入して沈澱を作り、次にこれをフィルタープレスにて濾過し磷酸石灰と液とを分離し、次に濾液に同じく硫酸鐵を投入して攪拌を行ひV-酸鐵の沈澱を作り、これを同じくフィルタープレスにて濾過してV-酸鐵の沈澱を得る方法を行つた。

この方法は仕事が不連續的で大量生産に適しないから後改良して流れ作業の方式をとつたのである。即ち攪拌槽を通る間に鹽化石灰の溶液を一定量づゝ添加する。するとこれを流出する間に、磷酸石灰

第4表 第3磁選鑑と抽出砂鐵成分對照表

No.	年月日	種別	T.Fe (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	P (%)	S (%)	V (%)
I ₃	15-10-16	第3磁選	58.96	0.66	13.05	3.43	0.49	2.39	0.58	0.094	0.220	0.30
I ₄	"	抽出砂鐵	55.70	0.86	11.90	2.94	0.48	2.31	0.54	0.029	0.172	0.07
II ₃	13-10-19	第3磁選	58.20	0.82	13.19	3.89	0.73	2.85	0.58	0.058	0.129	0.26
II ₄	"	抽出砂鐵	55.73	0.80	11.90	3.43	0.70	2.37	0.54	0.020	0.104	0.06

の沈殿を完全に生成するから、これを濃液槽に送り濃縮し、上澄液は次に送り、沈殿は温過して液を次に送る。除磷液は又次の攪拌槽を通る間に硫酸鐵を添加してV-酸鐵の沈殿を作り、次の濃縮槽に送る。この濃縮沈殿物は又次の濃縮槽にて洗滌した後、デスクフィルターにて温過し採取するのである。この作業は極順調に行く。磷酸石沈殿生成の際のVの損失は基礎實験と同一で、V-酸鐵沈殿生成の際の損失は皆無で基礎實験と一致する。

VI V 沈殿の焙燒並にフェロワナヂウム 製鍊に関する研究

(1) V 沈殿の焙燒並にFe-V 製鍊の實驗 V-酸鐵の沈殿は $Fe_2V_2O_7$ の形にて沈殿するから、これを乾燥する時は $Fe_2V_2O_7 + O = Fe_2V_2O_3$ の様に酸化され綠色沈殿は黃色沈殿となる。著者は焙燒温度を種々變化し、焙燒温度と重量、色調並に成分の變化を求めた所重量は漸減し 600°C にて一定となり色調は黃綠色より漸次黃褐色を経て赤褐色となる。又焙燒温度の上昇と共にV及び鐵分も増加し 600°C が最良の値を示した。700°C にては沈殿が熔着し始め、不純物を坩堝の壁より吸收し V は若干低位を示した。

次に焙燒温度の相違したV-酸鐵沈殿を用ひてテルミット反応を行はしめた所、400°C 以下の焙燒にては反応悪く、500°C のもの初めて反應良好となり、700°C のもの反應最良であつた。即ち焙燒温度は 600°C 以上を適當とする事が分る。實際 600°C 以上に焙燒しテルミット反応を行へば簡単に約 40% の Fe-V を得るのである。

(2) V 沈殿の焙燒並にFe-V 製鍊の工業試験 V 沈殿の焙燒は通常の反射爐にて行つた。爐床の大きさは 2.7 m × 1.0 m で、燃料は粉炭を使用した。Fe-V 製鍊用坩堝としては、鐵板製坩堝にシヤモット煉瓦を内張りし更にその内面にマグネシアを塗装した。内壁は約 500 mm 内側の高さは 600 mm である。

1 回の裝入は約 150~200 kg で一度に 75~100 kg の Fe-V が得られる。今その作業例を示すと次の第5表の如くである。

第5表 テルミット作業表

No.	酸化物 (kg)	アル (kg)	V (kg)	收率 (%)	成 品 分 析 (%)				
					V	C	Si	Al	P
7	150	67.4	97.1	96.3	41.3	0.62	3.02	4.22	0.110
14	150	65.8	97.01	101.6	39.4	0.54	2.54	3.24	0.066
15	150	66.0	94.0	97.3	39.1	0.64	2.94	3.65	0.127
									0.056
									53.49
									53.21

VII 研究成果の實際的應用

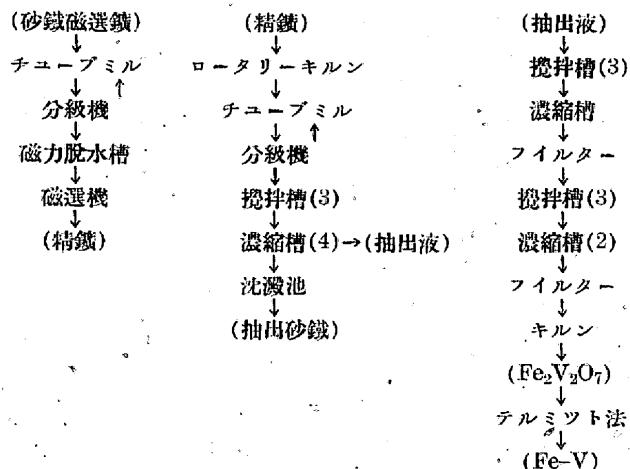
日本砂鐵鋼業株式會社は高砂工場の工業試験の結果を基として砂鐵原產地附近の○○市に一大製鍊工場を設置した。今その概要を記せば次の如くである。探掘範囲は八戸市より北方下北半島の東海岸で○○工場は馬淵川を隔てゝこの範囲と隣接する。工場の北方 3 km の北沿海岸附近にて機械的探掘並に選鐵を行ひ得たる精鐵を、索道にて○○工場に運搬してゐる。又百石町、三澤村等の海岸にて手掘探掘水洗をなし、東北本線下田、古間木兩驛より鐵道にて工場に運搬してゐる。○○工場の設備は大體高砂工場の規模を大にしたものでその作業系統圖は第6表の如くである。

○○工場にて生産しつゝあるフェロワナヂウム成分の一例を示せば第7表の如くである。

VIII 総括

(1) デーピス磁選機を用ひ磁選を行ひその結果砂鐵は粒子の小さいもの程不純物含有量少く、鐵分 V 分の含有量大なる事、並に砂

第6表 ○○工場作業系統表



第7表 ○○工場フェロワナヂウム分析一例

No.	V	Fe	C	Si	P	S	Al	Cu	Mn
1	44.69	49.50	0.22	2.85	0.080	0.025	1.30	0.39	0.10
2	44.48	49.05	0.07	2.65	0.078	0.055	1.53	0.26	0.10

鐵を粉碎磁選すれば不純物は相當程度除去されその品位を向上し得られる事を明かにした。

(2) グレンダール磁選機を主とする工業試験設備に於て同様の事實を立證し、百石砂鐵の様な不純物の多い砂鐵の品位をも向上し得た。

(3) 粉碎磁選砂鐵に曹達灰 4~6% を加へ 1150°C 以下にて 1 h 焙燒を行ひ、砂鐵の 1~2 倍の溫湯を以て抽出すれば砂鐵中の V 及び P を抽出し得る事を小實驗により明かにした。

(4) 以上の結果をロータリーキルン及び四段式濃縮槽を主とする焙燒抽出試験設備にて實施し、その可能なる事を明かにした。

(5) V を抽出せる液に鹽化石灰を適當量加へて加熱し、生成した磷酸石灰を除去した後液温を下げ硫酸鐵を加ふれば V-酸鐵の沈殿が生成出来る事を明かにした。

(6) 攪拌槽濃縮槽を主とした工業試験設備を用ひ、抽出液の處理を行ひ V-酸鐵の沈殿を作り得る事を明かにした。

(7) V-酸鐵を 600°C 以上に焙燒した後 Al 粉を加へテルミット法を行へば、約 40% のフェロワナヂウムを造り得る事を實驗室並に工業試験に於て明かにした。

(8) 次に本研究の結果が日本砂鐵○○工場に於て大工業として成功してゐる事を述べた。

[附記] 本研究の完成に就て齋藤大吉博士、石崎社長、菊池男爵、加藤眞間の御恩義に深甚の謝意を表する。猶又國立大阪工業試験所舊第5部員並に日本砂鐵砂鐵處理關係全員の御協力を深謝する。

文獻

- W. E. Stokes: U. S. Pat. No. 1482276, 1924
- B. D. Saklatvala: Trans. Am. Electrochem. Soc. 36341, 1920; German Pat. D. R. P. 270346
- B. P. F. Kjellberg: Fredch Pat. No. 598315, 1925; Brit. Pat. No. 260661, 1925; U. S. Pat. No. 1583053, 1926; Eng. Mining Jour. 121, 521, 1927
- D. W. Berlin: Swed. Pat. No. 58887, 1925
- H. Moissan: Compt. Rend. 122, 1927, 1896
- F. R. Carpenter: U. S. Pat. No. 781808, 1905
- R. Vogel & G. Tammann: Zeit. anorg. Chem. 58, 73, 908; 64, 225, 1909