

日本學術會議會員候補者推薦

第2回日本學術會議會員選舉に當り本協會は第5部(工學)専門應用化學の候補者として次の諸氏を推薦致します。来る12月10日の選舉には會員各位の絶大な御支援を切に願います (氏名ABC順)

全 國 區	
安 藤 一 雄	工博 九州工業大學長
井 上 春 成	理博 工業技術廳長官
龜 山 直 人	工博 東京大學教授 現日本學術會議會長
正 井 省 三	日新化學工業株式會社常務取締役
永 井 彰 一 郎	工博 東京大學教授
二 階 堂 行 德	三井化學工業株式會社顧問 現日本學術會議會員
佐 藤 正 典	工博 大阪工業獎勵館館長

地 方 區	
北 海 道 大 塚 博	工博 北海道大學教授
關 東 桑 田 勉	工博 東京大學教授
近 畿 石 野 俊 夫	工博 大阪大學教授
中國・四國 藤 本 貫 一	工博 松山商科大學教授
九 州 栗 山 拾 三	工博 九州大學教授 現日本學術會議會員

電氣化學協會 關東支部 秋季學術講演會

期 日 昭和25年11月10日(金) 11日(土)

會 場 國立科學博物館講堂(臺東區上野公園)

11月10日(金) 學術講演 (1) - (19) 自 9.00

11月11日(土) 學術講演 (21) - (34) 自 9.00

特別講演 自 14.00

1. ポーラログラフイーの最近の進歩について

東京大學理工學研究所 田 中 信 行

2. 赤外スペクトルの工業分析への應用

東京大學第一工學部 武 内 次 夫

第1日 — 學術講演プログラム — 自 9.00

1. 銅合金層電解分離に關する基礎的研究(第5報) 電位に及ぼす酸化性氣體送入の影響について
東京工大資源化學研究所 伊 藤 卓 爾 (10分)
2. 銅合金層電解分離に關する基礎的研究(第4報) 陽極泥の生成について
東京工大資源化學研究所 伊 藤 卓 爾 (15分)
3. 鐵電解精鍊に關する研究(第10報) スライムについて(其の2)
東京工大應用電氣化學教室 向 正 夫・萩原 明子 (15分)
4. 水電解槽の研究(第6報) 日立製作所中央研究所 北川 公・大河内嘉子・世良澄子 (15分)
5. 水電解用電解液について 東京大學第一工學部應用化學 向坊 隆・雨宮武男 (15分)
6. 電解槽中の電流分布の研究(第4報) 東京工試 石坂 誠一・松田 博明 (20分)
7. 鉛蓄電池陰極板の水泡現象について 鐵道技研國立分室 久 野 重 夫 (20分)
8. 電着層の内部歪力に關する研究(第1報) 硫酸・性硫酸銅溶液の電解による電着銅層の内部歪力と電流密度並に温度との關係 橫濱國立大學工學部電化 柴 崎 安 一 (15分)

9. 溶解鹽における物質の溶解度 (第1報) 溶融氷晶石における金屬酸化物の溶解度
埼玉大學化學教室 °城戸 英彦・早川 保昌 (15分)

10. 鹽化セリウム鹽化バリウム・鹽化ナトリウム・系3元平衡狀態の研究
京都大學工學部 西原清廉・清水義弘・森田信昭 (20分)

— 休 憩 — 自 13.00

11. 電解蓄電器に關する研究 (第10報) アルミニウム陽極酸化皮膜の劣化現象 (1)
日本電氣三田事業部 佐 藤 一 郎 (20分)

12. 電解蓄電器の劣化の研究 (第1報) 電解蓄電器の劣化の意味 (第2報) 電解蓄電器の
漏洩電流について
電氣通信研究所 中 西 保 之 (20分)

13. 電解コンデンサー陽極箔の電解エッチについて
都立大學工學部工業化學 田 島 榮・飯田 文雄 (15分)

14. 銅の磷酸浴による電解研磨の研究
山梨大學工學部應用化學 高 橋 昇・木 尾 哲 (15分)

15. 空氣乾電池用活性炭について
古河電工理化研究所 穴澤健次・小泉 巖・金田 茂 (15分)

16. 活性炭の吸着機構に關する電氣化學的研究 (第1報)
横濱國立大學工學部電化 山 田 大 十 (10分)

17. 可變抵抗器に關する研究 (第1報) 印刷抵抗體の電氣抵抗及び負荷特性に及ぼす濕氣
の影響について
電氣通信研究所 淺石 巖・蛭田史郎・長津 寛 (20分)

18. 簡易真空管電位差計の試作とその應用 (補遺) ガラス電極指示 pH 計としての性能
と應用
横濱國立大學工學部電化 高 橋 正 雄 (10分)

19. 強電流用半導體の研究
信州大學 °小山恒夫 東京工大 西尾 出・齋藤幸男 (15分)

20. 新しい直流微小電壓增幅回路について
東京工試 馬 野 周 二 (15分)

第 2 日 自 9.00

21. 超音波出力の影響及び餘効効果 (第1報) 音場電解
東京工大應用電氣化學教室 外 島 忍 (15分)

22. 水銀アルカリ電解に於ける超音波の作用
東京工大應用電氣化學教室 °水 野 滋・外 島 忍 (15分)

23. 水素イオン置換型腐蝕中の金屬自然電極電位及び腐蝕溶解速度について
横濱國立大學工學部電化 高 橋 正 雄 (15分)

24. 電解質水溶液の比流動度と濃度との關係について (第1報)
横濱國立大學學藝學部 亙 理 達 郎 (15分)

25. 電解質溶液論に於ける 2, 3 の考察 (第3報) イオンの近距離分布 (第2近似理論)
横濱國立大學學藝學部 亙 理 達 郎 (15分)

26. 強電解質水溶液の熱力學的性質と、その溶液が飽和濃度で析出する鹽結晶の含水數と
の相關性について
横濱國立大學學藝學部 亙 理 達 郎 (10分)

27. 電解的脱硅法に關する研究
北大工學部應化 °岡本 剛・大藏 武・須藤 登 (15分)

28. 膜電極に關する研究 (第3報) α -フェノキシ醋酸樹脂の膜電位
都立大學工業化學教室 田島 榮・小坂勇次郎 (10分)

29. 陰イオン交換體によるフォルマリン中の蟻酸の除去について
都立大學工學部工業化學教室 °小坂勇次郎・佐藤 章・佐藤文藏 (10分)

30. 疲勞の電氣化學的研究 (第14報) 疲勞尿の界面動電位に及ぼす影響
滋賀縣立短期大學彦根工專 阿 知 波 繁 一 (15分)

— 休 憩 — 自 12.30

31. ヒドロキシアミンの電解製造とその陽極について
東京工大應用電氣化學教室 大戸敬二郎・關根太郎 (15分)

32. 有機化合物の放電及反應 (第5報) 放電によるシクロヘキサンの酸化
東京工大電氣科學研究所 杉野喜一郎・井上英一 (20分)

33. 電解還元による p -アミノサリシル酸の製造
東京大學第二工學部應用化學 菊地眞一・木多健一・横内 滯 (15分)

34. アセチレン中の磷化水素及び硫化水素の迅速分析法
横濱國立大學工學部 °小川 忠彦・北川 徹三 (15分)

電気化学協会 秋季学術講演会次第 関東支部

昭和25年11月10日(金), 11日(土) 国立科学博物館講堂

10日 学術講演 (1) — (21) 自9.00
11日 学術講演 (22) — (35) 自9.00
特別講演 自14.00

1. ポーラログラフィーの最近の進歩について
東京大学理工学研究所 田中 信行
2. 赤外スペクトルの工業分析への応用
東京大学第1工学部 武内 次夫

学術講演要旨 (°印講演者)

(1) 銅合金腐蝕分離に関する基礎的研究(第4報)

陽極泥について(終) 東京工業大学資源化学研究所 伊藤卓爾 (10分)

前報においては、陽極銅泥が電解液中の銅イオン濃度変化を支配する原因の一つであると考えて、先づその泥の生成並に成因について述べた。本報においては、次いで、生成泥量を異常に増加せしめる場合について述べる。即ち、陽極銅泥の生成量は電解前における陽極材料の物理的並に化学的処理の影響によって可成り変化する。これについての実験結果を報告する。

(2) 銅合金腐蝕分離に関する基礎的研究(第5報)

電位に及ぼす酸化性気体送込の影響について

東京工業大学資源化学研究所 伊藤卓爾 (15分)

前報までは、送込酸化性気体が主として銅イオン増加の手段として用いられた各種場合について述べた。本報においては送込酸化性気体の電位に及ぼす影響を述べる。即ち、送込酸化性気体の作用として酸化及び攪拌の二つが考えられる。此処では、本電解に与える影響として、特に、酸化作用か、陰陽両極の電位に及ぼす影響を調べた。それには窒素送込との比較検討に依った。

(3) 鉄電解精錬に関する研究(第10報)

スライムについて(その2) 東京工業大学応用電気化学教室 °向正夫 (15分)

茨原明子

前回は鉄電解精錬におけるスライムの生成機構に関する実験的研究の結果を中心として報告したが、今回は更に、その理論的検討を行い、又スライムの化学組成についての化学分析並に熱天秤分析を行った結果、スライム中に相当量の硫酸塩が共存している事実を認め、この結果から電解液中の配合塩の分岐系路について考察した。

(4) 水電解槽の研究(第6報) 日立製作所中央研究所

北川 公
大河内 嘉子 (15分)
世良 登子

実験の水電解槽について運転状態の通電圧、抵抗の大きさ等をしらべてみた結果、

- (1) 実電解槽の電槽電圧は測定条件によってかなり著しい変化を示すこと。

- (2) 電槽電圧の変動の一部は電槽抵抗の変化に起因するものであること。
 (3) 運転状態における実電解槽の電槽抵抗の大きさはその電槽の夾板抵抗の大きさとかなり異なること。
 (4) 同じようにして造られた電解槽でもその電槽抵抗の大きさは必ずしも同じような値を示していないこと。
 (5) 同様にして実電解槽の電槽抵抗の大きさは必ずしも電極間距離の大きさに比例して増大していないこと。
 等々を見出した。これらの詳細について報告する。

(5) 水電解用電解液について 東京大学第1工学部応用化学科 向坊隆 (15分)
 雨宮武男

水電解用電解液として通常 NaOH 溶液が用いられるが、採用中次第に Na_2CO_3 を生じて電解液の比抵抗が増加する。この Na_2CO_3 による比抵抗の増加は溶液のイオン強度から推定されるものより遙かに大きい。これについて実測並に考察した結果を報告する。

(6) 電解槽中の電流分布(第4報)電極上に過電圧を生ずる場合の理論的計算
 東京工業試験所 石坂誠一氏 松田増明氏 (20分)

電解槽に直流を流した場合と交流を流した場合と其の電解槽中の電位分布が過電圧の爲に一般には異なつて来るから電流の分布も変つて来る。この現象は既に前報において扇形柱状電解槽を使用しての実験によって明らかにした。本報では、その種の電流分布を全く任意的にラプラスの方程式に境界条件として過電圧を導入することによって解いてみた。そしてその結果と実験値を比較した。過電圧が電流密度に比較する場合実験値と計算値は非常によく一致した。又過電圧が Tafel の式に従う場合もその値が小さい場合にはよく一致した。

正確な解を簡便化した式から次の事がいえる。

- (1) 電流密度に比例する過電圧を生ずる場合は比過電圧が大なる程又或の比電導度が大なる程液上の電流分布が均一となり全電流には無関係である。
 (2) 過電圧が Tafel の式に従う場合には $\ln i$ の係数及び或の電導度が大なる程又全電流が小なる程電流の分布は均一となる。

(7) 鉛蓄電池陰極板の水泥現象について
 鉄道技術研究所国立分室 久野重夫 (20分)

鉛蓄電池陰極板の化成時及びその後生ずる水泥現象についての記述は古くから若干文献に散見しているが、その原因が多岐に亘つてゐる為現象そのものに対する本質的把握は未だ行われていない。従つて、本現象に対する解釈は人々によって種々異つてゐる。斯る状況の下においては明確な防止対策を望む事は到底不可能である。

本研究では、先づ一定の原料、一定の製法について製造条件とこの現象の成否との關係に広範な検討を加え、従来の諸見解に批判を加へつつ、生成機構への根本的考察を行い、これを基にして明確な防止対策を導いた。次に原料及び製造条件を異にした場合の状況の差異に検討を加え、最後に化成中には起る小容量電の反響中に起つて来る場合について考察を行い、更にその防止対策に論及した。

(8) 電着層の内部歪力に関する研究(第1報)硫酸又は硫酸銅溶液の電解による電着銅層の内部歪力と電流密度並びに過電圧との關係
 横浜国立大学工学部電気化学教室 柴崎安一 (15分)

一般に金属の電着中電着層内に収縮方向或は膨脹方向の内部歪力を生じ概ね球面にならうとするが、電着面を矩形にし短辺の長さを小さくすれば長辺方向の内部歪力が主として現われるようになる。着着は長さ 10mm 長辺 120mm 厚さ 0.1~0.3mm の白金平板の 1 面に各辺に平行な矩形 $5 \times 100\text{mm}$ を電解面とし他の部分に柔軟な不溶性不導体を塗布し、一端を固定し短辺を鉛直に保ち電解面に金属を電着して風乾させ自由端の移動を測定して内部歪力を知る装置(短直矩形板型歪率計(contraxpameter))を考案し測定したが、その風乾は電着物の種類、電解条件により方向及び大きさを異にし、電解中風乾方向の異なる場合もあった。

本報では単純な電位の測として銅電極計と同様な電解液による腐蝕を測定し次の結果を得た。
電解液の濃度が大なる程又温度が低い程収縮方向の内部歪力が大きく膨脹の方向の内部歪力が小さい。

(9) 溶融塩における物質の溶解度 (第1報) 溶融氷晶石における金属酸化物の溶解度

埼玉大学化学教室 坂戸 英彦、早川 保昌 (15分)

溶融氷晶石における金属酸化物の溶解度については、幾つかの測定結果が報告されている。例えば、 MgO の溶解度については Chazanov, 早川, Pamanonaski & Berent 及び伏屋の測定結果が報告されているが、測定値が $1000^{\circ}C$ において $9\sim 15\%$ で大きく異なる。しかも溶解度測定の基礎が明確な点に欠けらるるので、我々は蒸気分析を行い、初晶線より溶解度を求めた。 MgO , CaO 及び ZnO の溶解度について述べる。

(10) 塩化セリウム-塩化バリウム-塩化ナトリウム系平衡状態図の研究

京都大学工学部冶金学教室 西康 清彦、清水 義弘、森田 信昭 (20分)

NH_4Cl 脱水法によるセリウム族混合金属電解製造の際、 $NaCl$ 及び $BaCl_2$ を溶剤とする $CeCl_3$ 電解液の基礎的研究の一つとして $CeCl_3-NaCl-BaCl_2$ 系平衡状態図について研究した結果、次の事項が判明した。

$CeCl_3$ 89.0% 残りセリウム族塩化物から成っている塩化セリウム (RCl_3) の無水物の溶解温度を $788^{\circ}C$ と決定した。この RCl_3 と $NaCl$ との二元系においては、共晶点は $NaCl$ 53 mol%, 487° で RCl_3 は $NaCl$ を約 5 mol% 固溶する。又 RCl_3 と $BaCl_2$ との二元系においては、 $BaCl_2$ 35 mol%, $672^{\circ}C$ の時に共晶点が認められた。 $BaCl_2$ と $NaCl$ との二元系については既知の数値を検討した上で、 RCl_3-BaCl_2-NaCl 系三元平衡状態図を蒸気分析によって決定した。本三元系には RCl_3 36 mol%, $BaCl_2$ 22 mol%, $NaCl$ 42 mol%, $373^{\circ}C$ の時に1個の共晶点が認められた。

(11) 電解蓄電器に関する研究 (第10報) アルミニウム陽極酸化皮膜の劣化現象 (1)

日本電気株式会社 佐藤 一郎 (20分)

Al の陽極酸化皮膜の劣化現象を飽和 KCl 水溶液中における電極電位及び皮膜の電導長の時間的変化を測定する事により検討した。

- (1) 良い電解液 (電圧上昇速度大で、最小漏れ電流の小さな電解液) で陽極酸化したものは、悪い電解液の場合よりも、電位は変化に富み、皮膜の電導度は小さく、且時間と共に増加する傾向が小さい。
- (2) 予め煮沸処理を施して後、陽極酸化した場合 (普通の場合よりも電圧上昇速度大で、最小漏れ電流小) は、電位が初めの相当数の値をとり、且大きく変化し、皮膜の電導度も小であり、且その時間毎増加も小さい。
- (3) 陽極酸化したものを酸性、中性及びアルカリ性の電解液中に放置した後測定するに、酸性 (特に悪い陽極酸化皮膜の場合は中性) の場合が初めの電位の変化が最も大きく、皮膜の電導度も小さく、且増加が小さい。予め煮沸処理を施して後陽極酸化したものの場合は特に電位の変化が大きく、且長時間にわたって行われる。

以上の実験結果より劣化の少ない皮膜は活性度が大きく、普通酸性の電解液中に放置するのが一番劣化が小さい事を認めると共に皮膜の電導度の変化を測定する方法は皮膜の状態を比較検討するに有効なことを知った。

(12) 電解蓄電器の劣化の研究

(第1報) 電解蓄電器の劣化の意味 (第2報) 電解蓄電器の漏れ電流について

電気通信研究所 中西 保之 (20分)

(第1報) 電解蓄電器は小型大容量且安価であるので現在多量に使用されているが、一面不安定であるので劣化し易い。本文においては電解蓄電器の劣化過程を系統的に研究したものであり、(i) 常温荷荷状態、(ii) 常温無負荷状態での長期間 (約2年間) の劣化過程の解析、(iii) 湿度による電解質の変質による劣化、特に漏れ電流は近似的に $i = A t^{1/2}$ (t は時間) により増大することを各種試料につき示し、感応性を強調す。(iv) 高温劣化試験の意味、高温に於て化学的及電気化学的な劣化 (特に腐蝕

視)を促進せしめ寿命を短期間に短くすること及びサージングの方法等につきのべら。

(第2報) 電解着電器の特性を知る場合、容量、損失、漏れ電流で知るがその中、漏れ電流は規則性があり解析が割合容易である。本文では漏れ電流の特性及び劣化した場合の変化を示す。(i) 電圧特性は $i = A V^n + B \epsilon \exp(cV)$ 、 $n = 1 \sim 2$ 、 $C = 0.15 \sim 0.3$ 位である。 n, C は劣化が著しくない時は殆ど変化せず、又湿度にも依存しない。(ii) 充電電流の変化。正確に式次により減少する。 $i = AT^{-n}$ 劣化せぬものは長時間且高温でもこれは一定。これは酸化皮膜の劣化等により異なる。 (iii) 放電特性。 $i = T^{-K}$ 、 K は常数。之は試料により殆んど変化せず。(iv) 温度特性。近似的に指数函数に従うも電解液の抵抗により異なる。

(13) 電解コンデンサ陽極箔の電解エッチについて

東京都立大学工学部工業化学教室 田島栄、飯田文雄 (15分)

電解コンデンサ陽極箔の単位面積当りの容当容量を得るために Al 箔の電解エッチについて基礎的研究を行った。先づ箔の終処理温度を検討し、次に電解液として HCl 系、HCl-HNO₃ 系を選び、組成、温度、電解時間、電流密度を変えて電解エッチを行い、銅鍍アモニウム浴で同一条件で化成し、各箔についてコンデンサを組み立てて容量、効率等を測定し、終組成として HCl 4~6N、温度 30~60°C を基本とするものが適当であることを認め、アルイン容量 1MF に對し、化成後において倍率 3~4 の容量となるような収率を得る条件を求めた。

(14) 鋼の燐酸浴による電解研磨の研究

山梨大学工学部応用化学教室 高橋昇、本尾哲 (15分)

鋼の燐酸浴による電解研磨の研究は多く行われているが、我々は陽極の電解電位を調べるためにこの実験をした。電解研磨の際の電流電圧曲線は前記 Jaquez 曲線として知られているが、浴電圧が如何に陽極に分担されているかを調べ、腐蝕過程における電流は陰極の電位により、研磨過程における電流は陽極電位に支配されていることを知った。又定電流電解における浴電圧の時間的変化はニ宮氏の研究があるが我々は陽極及び陰極電位の時間的変化について調べた。陽極の電位は定電流電解の際に腐蝕過程からある時間の後急昇し酸素発生にいたりその中間の電位には少時間変動を繰返すことがあるが長く止まらないことを知った。尚陰極電位は浴中の鋼の溶解量により大分異なるので電流-陰極電位曲線を種々な濃度について求めた。

(15) 空気電池用活性炭について

古河電気工業株式会社 理化研究所 小糸巖、金田茂、石沢運次 (15分)

1. 岩手県産木炭を原料とし、炭酸ガスのみ又は炭酸ガスと水蒸気とを併用して、850°C で活性炭を製造し、活性炭と収率との関係を調べた。その結果は次の如く要約される。

(I) 活性炭の収率と燃焼収率との関係は、活性炭の空気吸着量、炭素吸着量及び過酸化水素溶液分解能は夫々収率 50~65、35~45 及び 35~45% で最高値を示した。

(II) 炭素吸着量と過酸化水素溶液分解能とは比例する。

2. 同じ岩手県産木炭を原料とし、850°C で炭酸ガス製造を行い、活性炭の異なる数種の活性炭を製造して、平田3号空気電池を試作し、20°C で5mA定電流放電試験を行った。その結果は次の如くである。

(I) 電圧が 0.75V に降下するまで放電した場合、持続時間 500 分、以上、容量 90Ah 以上、平均電圧 0.90V 以上を示した。

(II) 電池の用途を高電位用、低電位用に別ければ、低活性炭の活性炭も充分使用できる。

(III) 活性炭の活性炭の電池性能に及ぼす影響は、電圧が 0.90V に降下するまでの持続時間に明確に見られ、比例関係を示した。

(16) 活性炭の吸着機構に関する電気化学的研究(第1報) 過化亜鉛製活性炭の色素吸着と pH との関係について

横浜国立大学工学部電気化学科 山田大十 (10分)

活性炭の色素吸着に對して過酸の pH が著しい影響を有することはよく知られているが、従来の研究がいずれも高温度の製造物について研究されたものであり、製造法の異なる活性炭の研究は水野氏による

水和活性炭についての研究結果があるのみである。又活性炭の薬品脱色機構についても未だ明らかでない点が多い。本研究では薬品添加脱色機構の特性に寄与する目的で塩化亜鉛脱色に際して脱色温度を変えて生成した活性炭について、ナチレンアルウの吸着と溶液のPHとの関係を詳細に研究した。その結果によると、脱色温度によってPHと吸着量との曲線曲線の形状が異なる。即ち脱色温度が230°C以上においてはPH 4~5 附近にて吸着の極小点が認められ、酸性側における吸着量の増加の程度は高温側における程大となる。又湿潤物と乾燥物の吸着量は100°C 附近では一致しているが、230°C ~ 3/5°C 附近では湿潤物の吸着量は乾燥物のそれに対し著しく大であり、それ以上の脱色温度では乾燥物がほぼ大となる。これらの結果は硫酸脱色水和活性炭の研究結果とよく一致している。低温における乾燥物の吸着量の低下は主として物理的構造の変化に因係し、活性炭の活性は400°C 附近で極大となることが明らかとなった。

(17) 可変抵抗器に関する研究(第1報) 印刷抵抗体の電気抵抗及負荷特性に及ぼす湿気の影響について
電気通信研究所 浅石 巖, 野田史郎氏, 長津 寛 (20分)

可変抵抗器には、電導性物質としてグラファイト、結合剤として塗布し乾燥した抵抗素体を使用しているものが多く用いられているが、これに関する研究は極めて少い。筆者等は市販の可変抵抗器の電気抵抗、負荷電圧の有無による場合及び回転軸を多数回回転させた前後の変化量を測定した実験結果から、負荷電圧の有無による電気抵抗の変化が異常に大きく、これは抵抗体中の湿気の影響ではないかと考えたので、抵抗素体の相対湿度0~100%における電気抵抗の変化と負荷電圧の有無による特性を測定した。以上の実験結果から、抵抗素体に吸着された湿気が可変抵抗器の電気的性能を一面的に決定づけることを認めた。又これらの結果に統計的解析を加えると共に、安定性の高い可変抵抗器の製作法について述べる。
*に挿入「樹脂性物質とを混和して、薄いバーフライト積層板の上に」

(18) 工場用PH計の試作

科学研究所 武井 武, 長坂 秀雄 (15分)

直接流路中に挿入し、極めて簡単に且つ0.1 pH並正値に連続的に指示する現場用PH計を試作した。主としてこのPH計に使用したガラス電極並にカロメル電極の特性について述べる。このガラス電極は、電位安定にして59 mV/pHの理論値を有し、更に堅牢であることを特徴とする。又カロメル電極は目的に即うような特殊型を試作して用いた。

(19) 簡易真空 電位差計の試作とその応用(補遺)(ガラス電極指示PH計としての性能と応用)

横浜国立大学 工学部 電気化学科 高橋 正雄 (10分)

既に普通の受信管の中でも比較的にグリッド抵抗の大きなものを通常の動作状態で使用する電位差計の試作と性能を報告した。(電化誌, 18巻, 147, 昭25年)。前報では簡単に述べたガラス電極PH計としての性能の詳細を報告し補足する。本電位差計に使用する電極は低抵抗な程よいが、機械的な強度、実用性を考えて、Mac Iness. ガラスを用いた3~10 M μ , 厚さ、0.1 mm 以下、球の径10~15 mm 程度のものが適当である。計器回路は殆んど前報のままに指示器の1200等分目盛がpH=0~12に相当し、最小目盛がpH=0.1になる様にガラス電極のpH感度に応じて抵抗R4(前報第1図)の一部を可変にし計器感度を調整する。最小目盛取りは0.02まで可能であるが、計器の安定度に制限されて ± 0.05 以上の正確度は望めない。標準液で校正しない長時間使用する場合は、湿度の高い条件下でも ± 0.2 を誤差が越える事はない。又指示計器として計器盤用のMA計(Y.E.W. MO-3型)を用いた場合最小目盛0.2で簡便安価である。以上、この様な簡単な計器で酸化還元性溶液とか着色溶液等のガラス電極を必要とする場合に予想外に安定で精度も充分であり実用的であるので前報に重ねて報告する。

(20) 送電兼用半導体の研究

信州大学 小山 恒夫 (15分)

東京工業大学 西尾 出, 斎藤 幸男

半導体の電気回路への応用は近來著しく進歩しているが送電兼用回路への応用は未だ例が少い。この方面で使用される半導体は、その導電性のみならず、熱的性質の恰当なもので、又その構造も適切なもの

なければならぬ。筆者等は金属マンガナイトを主体とする半導体が適当な材料であることを認め、その組成、焼成、構造等を吟味し、これを強電流回路に使用せんとしている。本講演では直流電動機の自動起動に應用した例について述べる。

(21) 新しい直流微小電圧増幅回路について

東京工業試験所 馬野周二 (15分)

直流増幅回路は、多段増幅において、陽極電圧を共用できない為、安定なる作動を得ることが困難である。これをさける一つの方法として、陽極抵抗を、他の真空管の負荷抵抗として用いる Horton の回路がある。筆者はこれを採用し、且、これを左右対称に用い、入力はプッシュプルに働く様にした。更にこれに一般の電圧増幅をし、その平衡のずれを mA-メーターで読む。

電源電圧の変動に対しては、入力管に対して増幅率平衡回路を附加してある。

これらの配慮により、50 μ V の感度は安定に得られる。零点の稼動は、可成りあるが、狭い時間範囲では実用上差支えない。

(22) 超音波出力の影響及び余効効果 (第1報) 吉場電解

東京工業大学応用電気化学教室 外島忍 (15分)

超音波の気体排出作用の原因となるキャビテーションが超音波の出力に対して極大をもつことはよく知られている。そこで水銀法によるアルカリ電解に際して Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Fe⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Ni⁺⁺, SO₄⁻ 等の不純物イオンを入れて電解した場合の電流効率と超音波出力との関係を調べた。超音波出力は便宜上共振管の陽極電圧で表わし、0V から 51500V まで変化せしめた。その結果不純物イオンの種類によって異なる特性を示すことがわかった。1例として不純物が無い場合は電流効率は出力と共に上昇するが Fe⁺⁺ の入った場合は極大をもつのが見られる。又この電解に際して見られる超音波の余効効果を詳細に調べた。その結果この現象と不純物の種類によって異なるのが見られる。本報においては現在までに得られた実験事実を述べる。

(23) 水銀法アルカリ電解における超音波の作用

東京工業大学応用電気化学教室 水野滋 外島忍 (15分)

電解反応における超音波の作用に関して、従来二三の研究があるが、その対象も不適當で結論も明確でない。水銀は超音波の吸収が少なく超音波導体或は電解用電極の理論的研究のモデルとして取扱うことができる。又水銀表面における超音波による界面攪乱作用と気体排出作用とを利用すれば電解の効率を高めるものと予想される。よってまず水銀法アルカリ電解における電解条件と超音波の照射条件と電流効率との関係を調べた。その結果によれば両極が同室の場合は SO₄⁻ 以外の各種の不純物イオンの存在する場合にも明らかに電流効率が上昇する。但し極極を別室にすれば特殊イオンの場合に限り超音波照射によって電流効率は上昇する。なお余効効果が見られ且溶解速度も増加する。

(24) 水素イオン置換型腐蝕中の金属自然電極電位及び腐蝕溶解速度について

横浜国立大学 工学部 電気化学科 高橋正雄 (15分)

水素より卑な金属 (Zn, Cd 等) が水素を発生して電極に溶解する過程は水素電極反応と金属の陽極溶解反応との組合せであり、この様な金属の自然電極電位の取扱いは既に Kimball & Glassner 等により行われている。これを模倣して電極電位及び腐蝕速度を示す式を導いた。標準電極電位 E^h (E^h < 0) なる一様な金属が多量の溶液 (AH⁺) 中に浸漬されて一定の速度で溶解しつつ定常状態にあり、溶液中の金属イオンの流量は金属表面のそれに比して無視される様な場合の金属の自然電極電位 E^h 及び腐蝕速度 I (単位面積当りの電流密度) は次の如くである。

$$E^h = \left\{ \frac{Z}{Z+\alpha} E_0^h + \frac{\alpha}{Z+\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \right\} + \frac{1}{Z+\alpha} \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{f_c}{f_a} \frac{\delta}{ZD} C_1 k_1 \right\}$$

$$I = \frac{f_a Z D F r}{\delta} \cdot \exp \left(- \frac{\alpha Z}{Z+\alpha} \frac{F}{RT} E^h \right) \cdot \alpha_{H^+} \cdot P_{H_2}^{\frac{Z\alpha}{Z+\alpha}} \cdot \frac{f_c \delta}{f_a D Z} k_1^{\frac{Z}{Z+\alpha}}$$

- 上式で
- Z : 金属イオン価
 - α : 金属の水素過電圧 Tafel 係数 ($0 < \alpha < 1$)
 - P_{H_2} : 金属表面の水素ガス分圧
 - f_c, f_a : 金属単位表面内で陰極過程及び陽極過程の起る面積の分率
 - δ : 金属表面の拡散層の厚さ
 - D : 金属イオンの拡散恒数
 - C_i : 水素電極反応の恒数
 - K_1 : 水素電極反応速度恒数

以上を Zn, Cd についてニ. 三の測定を行って検討した。

(25) 電解質溶解論におけるニ. 三の考察 (第3報) イオンの近距離分布 (第2近似理論)

横浜国立大学理学部 巨理達郎 (15分)

第1報として報告した第1近似理論は半ば直感的に粒子集団を8種類に制限したため、得られた結果の近似の検討が困難であった。ここに粒子集団と電解質水溶液を最隣接粒子4箇の準結晶格子に模倣化したとき、ある粒子とそれを囲む4箇の最隣接粒子との集団を指す。第2近似理論ではイオン3個またはそれ以下を含む21種類の粒子集団を全部取扱い、粒子集団間の準化学平衡から、各粒子集団の分率をイオンの分子分率(水分子、陽イオン、陰イオンを各独立の分子種に数える)の累級数に展開し、その了束の項迄を代数的に求める方法を採用し、第1近似理論の欠点を除去する。尚本理論は、イオン雰囲気により粒子集団内のイオンと、遠距離イオンとの相互作用の遮断が充分行われるような濃度の溶液(0.1M以上)を対象として居り、またそのような溶液においてのみイオンの近距離分布が重要になることを指摘しておく。

(26) 電解質水溶液の比流動度と濃度との関係について (第1報)

横浜国立大学理学部 巨理達郎 (15分)

著者は電化: 18, 45 (昭25) に於て、田村・倉田の混合液体の粘性理論を起点として中濃度(0.1 ~ 3 mol) 電解質水溶液の流動度を求める式を提案した。これを再認すると、

$$\begin{aligned} \varphi/\varphi_0 &= (V/V_0)(f/f(SS)) \\ \bar{f} &= p(SS)f(SS) + p(SM)f(SM) + p(SX)f(SX) \\ &\quad + p(MX)f(MX) + p(MM)f(MM) + p(XX)f(XX) \end{aligned} \quad (1)$$

である。式中 φ, φ_0 はそれぞれ溶液、純水の流動度、したがって φ/φ_0 は溶液のは流動度を、 V, V_0 はそれぞれ溶液、純水の分子容を表わす。S, M, X はそれぞれK分子、陽イオン、陰イオンを示し、 $p(SS)$ 等は相隣った2つの速度を異にする等速流動分子面内の粒子対の分率を表わす。また f は粒子対の相対的転位頻度で

$$f(SS) = (kT/h) \exp(-\Delta F(SS)/kT), \text{ 等} \quad (2)$$

で与えられる。但し $\Delta F(SS)$ 等は粒子対の転位の活性化自由エネルギーである。 $p(SS)$ 等を著者のイオンの近距離分布理論によって計算し、これを(1)式に入れて $\Delta \varphi = (\varphi/\varphi_0) - 1$ を計算した結果をハロゲン化アルカリ水溶液について報告し、 $\Delta F(SM)$ 等と、イオンの近距離分布を計算するときに使用した粒子対1対当りの自由エネルギーとの相関性について考察を行う。

(27) 強電解質水溶液の熱力学的性質と、その溶液が飽和濃度で析出する塩結晶の含水数との相関性について

横浜国立大学理学部 巨理達郎 (10分)

濃厚な飽和溶液から析出する塩の結晶水の数と、その溶液の熱力学的性質対濃度曲線の理との間に相関性があることを例を挙げて説明し、これはイオン会合の存在がある場合には認めることによって合理的に解釈できることを指摘する。ただしここに云うイオン会合とは陰陽イオンの偶対の隣合(理論的並置)を含めた広義のものである。

(28) 電解的炭化法に関する研究

北海道大学工学部

岡本剛 大蔵武, 須藤登 (15分)

工業用水より硫酸を除去する爲に Al 電極を用いて電解電解を行うことが提案されているが短時間の間に表面酸化皮膜が出来る爲に実用できないと報告されている。(Splitzger: Archiv für Wärmevirtschaft und Dampfkeselwesen 19, '38, 324)

我々はその実験を行った結果 37 ppm. のシリカを 0.5 ppm. 以下に低下し得ること、効率を低下するが使用の可能性を認めた。更に直流の代りに交流を使用するときは電力の消費は倍々大となるが持続力が陰極作用があり、なお処理後の水は直流の場合より硫酸の濃縮していることを認めた。更に実用化の爲に電解後の電解の影響、pH の調整、蒸出アルミナの再使用の可能性、等の検討を行った。

(29) 膜電極に関する研究(第3報) α -フェノキシ酢酸樹脂の膜電位

東京都立大学工業化学教室 田島栄 小坂勇次郎 (10分)

種性膜の膜電位及びイオン透過性に与える親のイオン交換能の影響を検討する目的で、 α -フェノキシ酢酸-フォルムアルデヒド樹脂膜を作成し、0.1 N 及び 0.01 N KCl を使用して膜電位を測定して次の如き結論を得た。

- (1) $-COOH$ 基を含む α -フェノキシ酢酸樹脂膜は陽イオン透過性である。
- (2) 膜中のイオン透過はイオン交換反応の連続と考えることができるから長時間酸と電解液とを接触させておくとイオン交換平衡が成立し、0.1 N KCl, 0.01 N KCl を使用した場合、その pH の差は約 1 になる。
- (3) 膜電位差は膜中の $-COOH$ 基の解離度及び膜のイオン交換平衡に影響され、膜の平衡水素イオン濃度の大きい程、膜電位差は小さい。
- (4) 膜と電解液が初めからイオン交換平衡に在る様な条件下では初めから安定な電位差を得る。

(30) 陰イオン交換体によるホルマリン中の蟻酸の除去について

東京都立大学工業化学教室 小坂勇次郎, 佐藤章, 佐藤文雄 (10分)

合成樹脂製骨用原料として有害なホルマリン中の蟻酸を除去する目的で、陰イオン交換体を使用する方法については既に 2, 3 の報告があるがその基礎的な研究はない。我々等蟻酸の強塩基性及弱塩基性の 2, 3 の陰イオン交換樹脂と蟻酸のイオン交換平衡及び速度について研究し、再生用アルカリとして苛性ソーダ液及び炭酸ソーダ液を使用した場合の交換平衡及び交換速度に及ぼす影響、再生液の量並びに濃度の水沈に及ぼす影響、蟻酸含有量と流出液の pH 並びにこれらに及ぼす蟻酸濃度、再生比及び再生速度の影響、蟻酸水溶液のイオン交換とホルマリン共存におけるイオン交換の比較等につき検討し、この目的のため、強塩基性陰イオン交換樹脂が優れた性能を有することを確認した。

(31) 疲労の電気化学的研究(第14報) 疲労尿の界面動電位に及ぼす影響

滋賀県立短期大学彦根工業専門学校 阿知波繁一

実験を分けて予備実験と本実験とし、予備実験として塩化カリ、セラチン、アルブミン、カゼイン、ヘモグロビン等の電解質及膠質類につき流動電位を測りこれより界面動電位に及ぼす影響を再調査し次の傾向があった。

- (1) 流動電位は同一濃度では圧力を増す程高くない。濃度を変化させるときは、濃度が大きくなる程この電位は低く変わった。
- (2) 界面動電位は同一濃度では、圧力が大きくなる程低くなる。又各濃度を変化させるときは濃度が大きくなる程この電位は高くなった。

要するに濃度、圧力の変化と流動電位及び界面動電位間には規則正しい関係がみられた。

次に、本実験として疲労尿につき流動電位及び界面動電位を調査し次の結果を得た。

- (1) 作業前後試料とも同一濃度では圧力を増す程流動電位は上昇し、且作業後試料の方が同一圧力下においてより高い値を示した。界面動電位は圧力が増す程降り、これは作業前試料の方がより低い値を示した。
- (2) 同一圧力下では、各試料の濃度を増す程流動電位及び界面動電位は悉皆に上昇し且作業後試料の方がより値が高かった。

以上作業別試料の明瞭な影響の相違を尿膠質の界面現象より説明を試みる。

(32) ヒドロキシシアミンの電解製造とその陽極について

東京工業大学応用電気化学教室 大戸敬二郎 岡根太郎

電解還元においては種々の電解液を使用するが、これに耐える陽極の問題、並に還元に対する影響は至難し難い事項である。ここに例としたヒドロキシシアミンの製造もこの例であり、 H_2SO_4 , HCl 等を用いるが、この目的に於て陽極が問題となる。我々は石電解製造の研究と随伴して使用実用陽極として遊動鉛電極、磁性酸化鉄電極、炭素電極等を用い、これらの比較を行った。

以上の結果につき報告する。

(33) 有機化合物の放電反応(第5報)放電によるシクロヘキサンの酸化

東京工業大学 電気科学研究所 杉野喜一郎 井上英一 (20分)

我々口従来より放電による有機合成の一つとして芳香族炭化水素の放電酸化反応の研究を行って居り既に、ベンゼン、トルエンにつき、その結果を発表した。今回はヒドロ芳香族炭化水素としてシクロヘキサンを試み放電酸化に対する挙動の比較を試みた。其結果シクロヘキサンはベンゼン、トルエン等に対し極めて容易に酸化を受け、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン等を好収量にて得られる事がわかった。これにつき報告する。

(34) 電解還元による p -アミノサリチル酸の製造

東京大学第二工学部応用化学教室 菊池真一 本多健一 磯内透 (15分)

p -アミノサリチル酸(PAS)合成の各種なる条件において p -ニトロサリチル酸の電解還元を試みた。アルカリ性電解においては黒色タール状物質を得、又酸性電解においても、 Pb , Hg , Cu , 平滑 Zn , 平滑 Sn を陰極とする時はアミン化合物らしき褐色無定形物質を得る。只海綿状錫板を陰極とし試料のエタールアルコール、塩酸溶液を電解せし時は PAS-HCl 塩の白色結晶の析出を見る。温度 $35 \sim 45^\circ C$, $Dk = 3 \sim 4 A/dm^2$ (平板と見做して)、通電量は理論の 1.5 倍、電解液の反覆使用により収率 75%, $m.p. 215^\circ C$, これを酢酸ソーダ溶液に溶解し、塩酸を加えて $pH = 3.5$ にすれば PAS の針状結晶の析出を見る。 $m.p. 141 \sim 2^\circ C$, 電解液を反覆使用せざる時は、そのアルコールの減圧濃縮を要しかかる時析出 PAS-HCl 塩はやや着色す。尚海綿状錫板を用いても還元可能であるが、此の場合の後処理は比較的困難である。

(35) アセチレン中の燐化水素及び硫化水素の迅速分析法

横浜国立大学 工学部電気化学科 北川徹三 小川忠彦

微量ではあるが、カーバイドより製したアセチレンガス中には不純物として種々のものを含有する。中でも比較的多いものは燐化水素と硫化水素とである。これら不純物はアセチルアセチド、燐化ビニール等の製造に際しては主として第二水銀塩よりなる触媒を被毒せしめる。従ってアセチレンの純度及びカーバイドの不純物検査の立場から随時これらの分析が必要である。

従来はアセチレン中の燐化水素及び硫化水素の分析法は電気化学協会で Lunge 等の方法に準拠した方法を標準法として採用しているが、重量分析法によるため 1 回の分析にも 3~4 日の時間を必要としているので、実用上は甚だ不便であった。

然るにシリカゲルを担体とした適當なる検知剤を充填したガス検知器によるとこれらのガス分析は簡易且迅速に 5 分以内に両者同時に測定が可能である。

この使用法について研究したのでその結果を報告し、従来不便さを解消し得たことを紹介する。