

社團 電氣化學協會第18回大會次第

期 日 昭和26年4月26日(木)27日(金)28日(土)
会 場 國立科學博物館講堂(東京都台東區上野公園)

4月26日(木)

1. 學術講演	9.00—12.00
2. 通常總會	13.00—13.30
(1) 會長挨拶	(2) 議事
3. 學術講演	13.30—16.00
4. 特別講演	16.10—17.00

英國の現状とその指導者達

日本労働組合總同盟總主事 高野実

4月27日(金)

1. 學術講演	9.00—12.00	13.00—16.00
2. 特別講演	16.10—17.00	

世界大學會議を中心としてフランス最近の事情

東京都立大學々長 柴田雄次

4月28日(土)

見 學

- 日本コロンビア株式會社 [電蓄、ラジオ、レコード、テレビジョン]
京浜川崎駅(国電川崎駅前)より大師線に乘換へ港町(コロンビア前)下車
- 日本冶金工業株式會社川崎製造所[不銹鋼、一般特殊鋼、軽金属鑄物、板棒、鍛造品]
京浜川崎駅より大師線に乘換え小島新田下車

第1班 (50名) 京浜川崎発 9.45→港町着 9.50 コロンビア集合 10.00

コロンビア見学 10.10—12.00 (同所にて中食)

港町発 13.05—小島新田 13.15 日本冶金まで徒歩 10 分

日本冶金見学 13.30—15.30 (解散)

第2班 (50名) 京浜川崎発 9.30→小島新田着 9.45 日本冶金集合 10.00

日本冶金見学 10.10—12.00 (同所にて中食)

小島新田発 13.15—港町着 13.25

コロンビア見学 13.30—15.30 (解散)

學術講演要旨

第1日(4月26日)

自 9,00

1. 界面電氣の研究(第10報) Impedance matching method による水銀—電解質

溶液界面の電氣容量測定Ⅱ(第11報) U効果における機械—電氣勢力變換能率に關する研究

京大化學研究所 上田靜男・渡辺昌・辻福壽(25分)

(第10報) Impedance matching method による界面電氣容量測定法について前報に於てその原理と2,3の結果を述べたが、今回はこの回路を改良して分極電圧を加えられる様にし、又溶液の内抵抗を計算する方法をも導入した。更に電力の計算には電流、電圧を測定するのをやめ(電圧)²/(抵抗)により計算する事によつて誤差の入るのを防いだ。かゝる回路を用いて各種の塩類溶液の各分極状態における容量を測定してその曲線の型を調査した。

(第11報) U—効果を実際に Pick-up, microphone, 魚群探知に応用する際重要な恒数として攪乱子の内部 Impedance 及び感度がある。前者に関しては第9,10報に述べた Impedance matching 法による測定を適用し、後者については特に振巾測定装置(周波数変調によるもの)を製作してこれにより出力と機械的振巾との比を求めた。

2. 極面電位分布の近似計算法

横濱國立大學 亘理 達郎 (10分)

極面の表面電位分布の Poisson の式 $\Delta\psi(z) = -(4\pi/D)\rho(z)$ の近似解として

$$\psi(z) = Ae^{-\lambda(z-Z^i)} + Be^{-k(z-Z^i)}$$

を採用する。但し Z^i は Inner Helmholtz Layer の位置で, $\lambda > k$ で第1項は極面に近い部分の電位分布を, 第2項は Gouy の近似解で遠方の電位分布を与える。未定係数 A, B, λ は境界条件と, 最小2乗法の精神で次の積分 I を最小ならしめる条件 $I/d\lambda = 0$ より決定する。

$$I = \int_{Z^i}^{\infty} [\Delta\psi'(z) + (4\pi/D)\rho'(z)]^2 dz$$

但し $\rho'(z)$ は Boltzmann 分布によつて

$$\rho'(z) = \sum_j n_j(\infty) z_j e^{-\exp\left\{-\frac{Z_j \epsilon \psi(z)}{kT}\right\}} \exp\left\{-\frac{\phi_j(z)}{k_1}\right\}$$

の如く与えられるものとする $\phi_j(z)$ は j 種イオンの非クーロンポテンシャル, その他の記号はいずれも慣例のものである。1-1 型電解質 1 種類を含む場合について ϕ_+ に階段型, ϕ_- に凸型ポテンシャルを与えたときの解法を報告する。

3. 界面攪乱による電気脱水法

科学研究所 武井 武 (10分)

交流電気を通じて界面攪乱を起し, これによつて脱水を行う方法は既によく知られている。演者は表面活性剤の電気脱水に有効な役割をなすことを認めたので, これについて予報的に実験結果を発表する。表面活性剤の種類によつても, 通電の方法如何によつても, 溫度によつても, 圧力如何によつても電気脱水の模様は異なる。

4. 音場电解 (第2報) 超音波照射方向の影響について

東工大應用電氣化學 外島 忍 (20分)

(第3報) ナトリウムアマルガムの解氷の熱解析と超音波の余效々果

外島忍・水野滋

(第2報) 陽極に白金を用いた水銀法によるアルカリ电解に於て 50 乃至 75W の音響出力を有する超音波を水銀陰極の下面に照射した場合とについて電流効率を決定する実験を行つた。その結果水銀陰極の下面に照射した場合には後者の場合に比し電圧効率は僅かに低いが電流効率は或る種の不純物イオンの介在する場合を除き非常に優つていることが認められた。次に水銀陰極の下面に凡そ 75W の超音波を照射する時としない時電流効率に及ぼす電流密度の影響を調べた。その結果電流密度よりも高電流密度の場合の方が超音波の効果が大きいことを認めた。

(第3報) 水銀性アルカリ电解に於て生成したナトリウムアマルガムを当量の稀硫酸の溶液中に於て解氷させる場合の反応熱とを熱解析法により求めた。解氷の因子としては色々考えられるがここでは影響因子としてアマルガムの濃度反応温度及び电解する時に照射する超音波の影響も大きくはないが見られる。又稀硫酸中に於ける解氷曲線は解氷終期に於ても何れも急激に上昇するという特異な現象を呈するのが見られた。

5. 電極現象に關する理論的研究 (第1報) 金属電極内構造について (第2報) 過電圧理論 (第3報)

Tafel 實驗式の常数 b と電極エネルギー帶構造との關係について 東工大應用電氣化學 白鳥 一 (25分)

(第1報) 金属を陰極又は陽極として分極した場合に, 水素が吸収されるか又は酸化される結果, 水素又は酸素の濃度勾配に従つて電極内に水素化物, 或は酸化物の組成分布が形成される。そしてこれらの現象は溶液の pH 並び分極後の時間により影響を受けるが特に電流密度により著しく支配される。かかる電極の表面生成物は導電性より見れば多くの場合半導体である。従つて電極のエネルギー帶構造は電極内の水素又は酸素の濃度勾配に対する組成分布に応じた階段型 (step-wise) 構造を示す。各種金属を陰極又は陽極として分極した場合に形成される階段型帶構造に就て考察し, 併せて過電圧の時間的変化との関係を述べる。

(第2報) 第1報に於て報告した階段型帶構造の階段 [1] から次の階段 [2] へ向つて電子 (又は正の孔) を移動させるには [1] から [2] へ向つての位置エネルギーの降下を要する。従つて相当大きい電流を通す為には溶液中のイオンの放電に過電圧を要するの外, 電極内にそれに加算的な過電圧を必要とする。換言すれば過電圧の原因はイオジの放電の困難にあるのみならず, その主な原因是電極の内部から電解浴へ電流を通じ難いことにある。以上述べた機構から過電圧を表わす理論式を導いた。

(第3報) 第2報に報告した過電圧の理論式は

$$\log i = a + bv$$

$$b = \frac{1}{n+1} \cdot \frac{F}{RT}$$

で与えられる。但し n : 電極に形成される階段型帶構造の階段数 Tafel の実験式

$$\log i = a + \frac{\alpha F}{RT} V$$

中の α は従来 $0 < \alpha < 1$ で与えられていたがそうではなくてはつきりした一定値を取ることが理論からわかり実験事実によつても裏付けられる。

6. 電解質溶液の電解時における電位について (第3報補遺) 擃散層内における電場に對する訂正

(第4報) 活性化過電圧 影響 (第5報) 電極近傍におけるイオンの擃散と電流分布

京大工學部工業化學 岡田辰三・吉沢四郎・日根文男 (25分)

(第3報補遺) 無関係 ion が多量に存在する場合に於ては、電極表面に於ける電気二重層の部分以外は、総て同一の環境にあり而して等しい電気伝導度を有する事になるが故に電場の状態は極めて正確に電磁気学的に説明される事を示した。かくして濃度分極乃至電極電位に関する従来の説に抵触する様な仮定は何等必要がなくなつた。

(第4報) 活性化過電圧の影響

濃度分極が電解時に於ける電位分布に如何なる影響を及ぼすかと云ふ問題に就いて、我々は第3報に於て検討した結果

濃度分極に依る影響は唯電極電位のみがその絶対値が小さくなる様な向きに変化するものがあつて拃散層に依る幾何学的形狀の変化は無視し得るものである、との結論を得た。

此の事は電位分布の数学的考察に大いに便宜を與えるものであるが、今我々は之と全く同様な事が分極のもう一つの形態である活性化過電圧に就いても云い得る事を説明しようと思う、先ず活性化過電圧の理論との見掛上の矛盾を解決し電解時に於ける電解槽内の電位分布に及ぼす影響は唯單に電位の変化に關係するのみであることが結論される。

(第5報) 電極尖端部に於ける ion の析離又は其逆反応は他の部分よりも随分大きい。此の事実は電極表面に於ける電場の強さによつて説明される。又従来甚だ曖昧であつた濃度分極の大きさや電極表面に於ける注目 ion の濃度を注目素子個有の物質量で表現し更に拃散層は流体力学的境界層であると仮定じて其の厚さを求め、これ等諸量より電極表面に於ける均一電着性を論じた。

7. 電解槽中の電流分布に関する研究 (第5報) 電流分布に及ぼす電解槽の大きさの影響について

東京工業試験所 松田博明・石坂誠一 (15分)

(第5報) 電位論を用いて、電解槽の拡大或は縮少に関する問題を解析的に取扱つた結果を報告する。即ち

(1) 幾何学的に相似で大きさの異なる2つの電解槽内に於て、両者の極板上の電流分布が互に相似になる為には両者の電解液の性質の間に如何なる関係がなければならないかを決定した。

(2) 電流分布を規定する電解液の特性は平均電流密度一定の場合には $\kappa\pi^{-i}$ 曲線であることを見出した。但し κ は液の比電導度、 π 、 i は夫々過電圧及び電流密度である。

(3) 電解液を同じにして電解槽の大きさのみ変えた場合「電流分布が如何に變るか」を決定した。

8. 銅合金電解分離に関する基礎的研究 (第6報) 電解浴中に生成する所謂錫酸について

東工大資源化學研究所 伊藤卓爾・星野芳夫 (10分)

(第6報) 既に第2報に於て、青銅の電解分離に當つては、その或分たる銅、錫の溶解時価数を知ることの必要を指摘し、これに関する研究結果を報告した。

而してその内の錫イオンは、その後、電解浴中に於て変化し、主として所謂錫酸として存在するが本報に於てはこの錫酸の種々の濃度の硫酸亜鉛溶液中に於ける生成について調べた。その結果によればこの錫酸の生成速度は電解浴中の硫酸根濃度によつて支配され両者の間には一定の関係のある事を知つた。

9. 鉄電解精錬に関する研究 第8-12報) 電解浴添加剤として界面活性剤の應用

東工大應用電氣化學 向 正夫・臼井宗郎 (15分)

(第8-12報) 硫酸第一鉄を主剤とし硫酸アンモニウム又は塩化アンモニウムを配合塩とする鉄電解浴に対して界面活性剤を附加すると非常に良好な電着が得られた。この原因並に機構を明らかにする為に、界面活性剤添加による電解液の物理化学的諸性質に及ぼす効果、並に鉄の電解析出に際する電極面の挙動を検討した。

10. 電解的捕集分離法による微量鐵の定量 (第1報) 炭酸アルカリ及びソーダ灰中の鐵の定量

静岡大學工業化學 鈴木幸雄 (10分)

(第1報) 炭酸アルカリ及びソーダ灰中に不純物として含有される微量の鐵はその定量が容易でない。特に定量すべき Medium に微量鐵を導き定量を妨害する様な他の共存する不純物を分離又は無影響とする事が問題である。

著者は試料を pH=11~13 なる如く採取溶解し、此の水溶液中に含有鐵量の既知なるタンゲステン酸の少量を

溶解し、更に硫酸銅溶液の少量を添加して電解溶液を作つた。これを $10\sim12 \text{ A/dm}^2$, $5\sim8 \text{ V}$, $90\sim98^\circ\text{C}$ にて白金電極を用いて電解し、途中電解進行すると共に外部より銅イオンを適量補給しつゝ、微量鉄を陰極上に銅-タンゲステン鉄合金として捕集した。これより鉄を水酸化第二鉄として分離した後酸性溶液中に導き、再検討した沃素適定法により迅速且良結果をもつて定量し得た。なお、この電解的捕集の際、少量の葡萄糖の添加は良い効果があつた。

11. 金属の電解研磨法

豊田理化研究所 古川利夫 (15分)

酒石酸塩(直流)による Zn, Cd, Sb, ロダン塩(直流)による Cu, 真鍮, Bi, Mo, 醋酸アンモニ(直流)による Cu, 真鍮, Pb, Cr; 修酸アンモニ(直流)による Sb; 修酸アンモニ(交流)による Cu; 硼酸アンモニ(交流)による Ag; 苛性ソーダ、硫化ソーダ混合液(交流)による炭素鋼, Cu, Cd; 硫化ソーダ、多硫化ソーダ、亜硝酸ソーダ混合液(交流)による Sn 以上の電解研磨法に就いて電流-電圧曲線、電極の侵食量を調べた実験結果を述べ、電解研磨法に就いて電流-電圧曲線、電極の侵食量等を調べた実験結果を述べ、電解研磨法の種々の形式に就て論ずる。

12. 電解研磨における添加剤の研究(第6報) 電解液老化の研究(其の1)

中日本重工業神戸造船所 三好 泉・北野 勇 (10分)

(第6報) 銅及び銅合金を磷酸系電解液によつて電解研磨する時の老化現象について実験した。

- (1) 老化の原因の中で最も大きなものは酸濃度の低下である。
- (2) 銅に於ては磷酸銅の溶解度が小で溶出した銅の大部分は陰極に析出して老化はなかなか起らない。
- (3) 真鍮では亜鉛の溶出により酸濃度の低下が行われるので銅の場合より老化が早い。
- (4) 電解液の老化が進むにつれて電圧電流曲線、粘度、電導度が変化し又仕上面は新液よりも或程度使用したとき最良となり以後再び低下する。
- (5) 添加剤は老化を促進するものと抑制するものとがある。

13. 磷酸クロム酸系電解研磨液の老化とその対策

大阪府立工業奨励館 川崎元雄・樋口哲雄・植村悌二・大形昌平 (20分)

磷酸-クロム酸系電解液を使用して鉄鋼を電解研磨する方法は既に東大五弓氏により発表せられているが我々はこの液について更に検討をすすめた。高炭素鋼については CrO_3 が 50g/l 以上 H_3PO_4 に入ると光沢を発することを認めたが電解中陰極で Cr^{+6} が Cr^{+3} に還元せられて液の老化が早い、この老化の現象をミシン針を試料として我々の考案したマグネット式自働電解研磨装置を使用して研究した液の分析値、比重、粘度等の測定値について述べる。老化対策として陰極部を素焼の隔膜で隔離すると著しく液の壽命が延びることに認めた。

14. 化学研磨の機構に対する一考察

大阪アルミニウム製作所 池田栄三・西邑 弘 (20分)

化学研磨の発達に伴いその機構についても種々の推論がなされている、我々はアルミニウムの化学研磨について研磨液を構成する各成分が単独及び混合の状態に於てアルミニウムと如何なる反応を行うかを温度を変数としてその電圧及び溶出イオン量の変化を電気化学的に測定して検討した。その結果研磨が行われる条件に於ては常に電圧電流曲線に一定の変化が現われる事を確認した。之等の曲線より研磨液の各成分が果す役割を推定し、化学研磨の機構に対する一考察を行うと共に実用的にはこの曲線上より最も経済的な研磨液の組成並に研磨条件を速に決定することが出来従来のトライアルな方法の不便を大いに改良し得ることが出来た。

15. 高酸性亜鉛鍍金の特性とその應用

九州工大 相良 学 (20分)

近來光沢亜鉛鍍金の発達が漸く認められた矢先我国に於てはニッケル不足の深刻化と共に亜鉛メッキの活用は再び其の重要性を増して來た。予て筆者はティントン法に似た高酸性迅速亜鉛鍍金の研究を進めて居るが、添加剤として β -ナフトール 0.5 , $\text{CrO}_3 0.1 \text{ g/l}$ を用うる $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.30$ の硫酸亜鉛浴で $\text{Dk} \approx 50 \text{ A/dm}^2$ の電着は頗る平滑緻密であり且耐蝕性に富むことから、之を鉄鋼素地の下着鍍金に利用すべく、普通の (Fe)-Cu-Ni 及びニッケル省略の (Fe)-Cu-Cr に於ける (Fe)-Cu 間に夫々亜鉛を $4\sim5$ ミクロン程度薄鍍金してその効果を調査した。即ち本実験では斯様に亜鉛鍍金を下着した場合とならざる場合とに対する外観、密着性、有孔度、耐蝕性等の性能試験から各々を比較検討した結果、亜鉛着のものは意外にも自錆“ふくれ”等の欠陥を現わすことなく亜鉛固有の防錆能を發揮して良好な成績を示し得たので茲に其大要を報告しよう。

16. 電着層の内部應力に関する研究(第2報) 短直矩形板型屈撓計の屈撓板電解面の電着層が薄い時の屈

撓測定値より剛體平面に電着した層の内部應力その他の計算(第3報) 電着歪エネルギー、電着歪過

電圧の計算並に硫酸銅溶液による電着銅層の計算例 横濱國立大學電氣化學 柴崎安一 (20分)

(第3報) 電着層に歪がある為に保有されるエネルギーを電着歪エネルギーと、その分として適剰に要する電着電圧を電着歪過電圧と定義すれば電着層単位体積の歪エネルギー F_d 及び歪過電圧 π_{ds} は次式で与えられる

$$F_d = E_d \cdot e_{dr}^2 / (1 - \mu_d) = \sigma_{dr}^2 (1 - \mu_d) / E_d$$

$$\pi_{ds} = F_d q / d_d$$

但し

E_d , μ_d : 夫々電着層のヤング率, ポアソンの比

σ_{dr} : 剛体平面に電着した層の応力

e_{dr} : 剛体平面に電着した層の(応力)=0の状態の単位長の変化

q : 電着物の電気化学当量

d_d : 電着層の密度

第1報の測定結果より硫酸硫酸銅溶液による電着銅層につき計算し次の如くであった。

$$\sigma_{dr} = -10^3 \sim 10^3 \text{ g-wt cm}^{-2}$$

$$e_{dr} = -10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$$

$$F_d = 0 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ whr} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\pi_{ds} = 0 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ V}$$

17. アルマイド着色に用いるお茶の有效色素について

大阪府立工業奨励館 川崎元雄 (15分)
京都薬科大學 木本正七郎・本庄繁男

アルマイド処理をした製品に黄金色に着色する為に業界では広く茶染が行われているが、この着色に有効な成分を定める為に茶葉の浸出液を分離した結果ケンフェロール及ケルセチンの2色素を得た。これらの色素は融点高く水に対する溶解度が極めて小さい従つて茶染が割合安定に作業されるのはこれらの色素の飽和の濃度のところを使用するがためである。

この2つの色素を夫々単独で使用した場合の各種の試験を行つた結果は茶染の場合と大差なく色調は鮮やかである。化学構造より考えてこれと類似なミリセチンも同様の色調をもち使用可能でこのものは山もゝの樹皮から抽出されて安価に入手出来ると考えられる。

18. 金鍍金ガラス電極について

横濱醫大生化學 天田祐治 (10分)

金属鍍金硝子電極は実用PH測定用電極として種々の優れた点を有しているが、従来行われて居るものは主として銀鏡反応による銀鍍金電極に限られて居る。銀鏡反応による鍍金では使用金属に制限があるので本研究は『スペクターリング』法により容易にしかも自由に色々の金属(例へばAg, Cu, Ni, Zn, Al, Mg等)を硝子上に鍍金、硝子電極としての性能を検討する事が出来た。その結果実用上優秀な安定性、再現性、可逆性を有するものが見られた。金属/硝子界面の電位差も金属の種類により合理的な序列を示している。これに関して得た二、三の知見を併せて報告する。

19. pHの測定法に関する研究(第1報) 交流電源を用いるガラス電極pH測定装置について

(第2報) 振動容量法によるガラス電極pH測定装置について 東工大應用電氣化學 山賀礼一 (15分)

(第1報) 微少電流測定用真空管(UX-54)と硝子電極とを用いてpHを測定する場合電源としては従来蓄電池に限られており取扱が極めて不便である、よつて交流電源を磁気飽和変圧器と安定抵抗管とを用いて自動的に一定電圧とし、整流して測定装置の電源とした。その結果電源電圧の数ボルトの変動に対しては全く安定で、これ以上の変動がある場合には抵抗器を調節することによりほど実用に適することを確めた。

(第2報) 硝子電極を用いてpHを測定する方法としては主として直流増巾法が用いられて来たが、この増巾法は交流増巾法とは異なり増巾率を大きくする事が極めて困難であると共に特種な定電圧装置を必要とする不便がある。よつて交流増巾法を用いる衝撃式増巾器と振動容量式増巾器とを組立て比較した結果後者は硝子電極の内部に電流が流れる事なく且つ増巾波形は正弦波である為に強力な増巾が可能で、前者に比して優れている事を確めた。この振動容器式増巾器を用いてpHを補償法及び直讀法によつて求める方式と自動的に記録する方法についてその概要を報告する。

20. 工場用pH直讀装置の試作について

日本化成工業 岸本長彦 京大工學研 西朋太 (10分)

工場用pHメーターとして商用交流電源を使用し操作の簡単なpH直讀方式の装置を試作した。工場用としては電源電圧の変動の影響を防止すると共に重要な事は長期間連続使用する為に装置の安定性と機械的強度の大きいこと

とである。電極として種々の金属電極の組合せ、又は硝子電極を比較検討した。起電力を増加する真空管回路によれば、電源要定回路を併用してブリッジ型、直列平衡型等を比較検討したが、これらの場合に上記条件を考慮に入れて使用真空管等の材料の選定等に就いて工場の使用した結果より報告する。

21. ガラス電極用ガラスについて

京大工學研究所 岡田辰三・西 朋太・川崎昭三 (10分)

硝子電極用硝子は従来 Mae Innes 硝子又は Hughes 硝子が用いられてゐた。何れもソーダを多量に含むソーダ硝子である。この硝子は抵抗が小で、アルカリ誤差も比較的小さいが、尙 pH 10 以上では相当大きくなる。我々はソーダの代りにリチウムを含む硝子10種を試作しその膨脹係数、電位差-pH 直流の傾斜、及びアルカリ誤差は pH 12 近く非常に小さいことを認めた。リチウム硝子の膨脹係数はソーダ硝子比し相当大きい。

— 特 別 講 演 —

自 16.00

自 9.00

第2日 (4月27日)

22. 電解蓄電器に関する研究 (第12報) 熱処理のアルミニウム表面に與える影響 (I)

日本電氣 佐藤一郎 (15分)

(第12報) 飽和 KCl 水溶液中で電極電位を測定する事により熱処理による Al 表面状態の変化を検討せんとした。Al 箔を空気中で熱処理した場合について熱処理の温度、時間、処理後の放置の影響及び表面液化皮膜を溶解除去した場合を検討し更に表面に種々の状態の皮膜のある場合及び真空中での熱処理について実験した。而してその結果熱処理により Al 表面上に存在する皮膜が熱の為脱水亜鉛等の変質を受け、電極電位は著しく卑に変化しその変化の度合は大体温度及び処理時間に比例する事を知つた。

23. Al-Ag₂S 固體電解電極反応について

日本電氣 加野洋吉・蜷川茂雄・浜田利夫 (15分)

* 空気中にて酸化焼純せるもの、化学的処理をせるもの、電解質溶液中にて化成せる Al 電極の電解質溶液中に於て示す高耐圧性、整流性、漏洩電流の温度特性、化学処理の効果等について、それと全く類似の反応を固体電解質との電極反応に依つて得た。

24. 乾電池用二酸化マンガンに関する研究 (第2報) 電解二酸化マンガン中の鉛含有過程と電解條件について

名古屋大工學部 佐々木熊三・千野光貞 (10分)

乾電池用減極剤としての二酸化マンガンは天然産品が産出量並に品位低下の為電解による生成二酸化マンガンが次第に用いられつつある。電解二酸化マンガンは多くの場合陽極に鉛又は鉛合金を使用する関係上生成する二酸化マンガン中に鉛化合物が含有されるが、之は乾電池の自己放電に影響を及ぼすから鉛含有量の成るべく少ない電解二酸化マンガンを作る必要がある。本研究はその基礎として電解生成の過程に於ける鉛含有量を測定し電解条件との関係を研究した結果を述べる。

25. 電池用黒鉛粉末に関する研究 (第4報) 各種ピッチコーカスの黒鉛化について (第5報) 各種ピッチ

コーカスの熱処理温度とその粉末の充填性 大阪工業試験所 三宅義造・芦村進一 (20分)

(第4報) 石油系1種及び石炭系2種計3種のピッチコーカスについて、1400~2400°C で熱処理を行い、真比重を測定し原料による黒鉛化の難易及び温度による黒鉛化の進行状態を検討した。その結果石油系コーカスが最も黒鉛化が容易であり、遊離炭素の多い石炭系コーカスが最も黒鉛化し難かつた。又原料により異なるが黒鉛化の進行は1600~1800°C 間で一応停止し、それ以上の温度で急に黒鉛化の進む時期がある。専熱処理温度に応ずる灰分含有量の変化を定量し、灰分の多い詰粉を使用した場合には、温度によつて詰粉の灰分が試料に移行する事がある。

(第5報) 前記処理をした各種コーカス粉末を 10~120 kg/cm² の各圧力で圧縮した場合の有孔度を測定し、原料により異なるが 1400~1600°C 間に有孔度の極小点がある。又圧力に応ずる有孔度の減少率は処理温度の高い程大きい。

26. 内部電解分析法の應用に関する研究 (第3報) 電解二酸化マンガン中鉛の定量

東京電氣化學工業 村木一郎 (15分)

乾電池用電解二酸化マンガン中の Pb 定量に就いては従来より PbSO₄ としての重量法或は PbCrO₄ よりの容量法が常用されているが操作の繁雑性所要時間の長きこと且つ後者にありては結果の再現性に乏しい等の欠点を有する。演者は此の目的の為に内部電解法を取り入れ、Pb 単独よりの定量的電着の困難性に鑑み此處に Pb, Sn 同時に、演者は此の目的の為に内部電解法を取り入れ、Pb 単独よりの定量的電着の困難性に鑑み此處に Pb, Sn 同時に、電着の機構の採掘に及んで短時間に且つ正確にその定量目的を達し得た。而して電解二酸化マンガン中 Pb の定量に関する本法の応用は極めて満点なる結果を与えた乾電池素材類分析法研究の一つとして新分野を開拓した。本報告においてはその定量条件と応用分析の結果を報告する。

27. 空気電池に関する研究（第2報）陽極電位に対するpHの影響

東京工大應用電氣化學 水野滋・山賀礼一・小松千萬夫（10分）

（第2報）空気電池の陽極電位の溶液のpHによる変化は酸素電極とする時の理論傾斜と一致しないことが報告されているが、その理由は明らかにされていない。第1報に於て空気電池の起電反応は陽極に於ては過酸化水素の生成である事を実験的にも証明した。更に活性炭の電極電位を決定する因子を明らかにする目的で種々の処理を施した活性炭の電極電位の測定を行い溶液のpHの影響を調べた。又活性炭による過酸化水素の接触分解の反応速度を熱解析法により測定した。その結果溶液のpHによつて活性炭表面に於ける物理吸着酸素或は化学吸着酸素のいずれかが電位を決定すること、溶液のpHによつて過酸化水素、接触分解の反応速度次数の異なることが上の不一致の理由として挙げられることを見出した。

28. 空気湿電池の温度特性について（第1報）

古河電池 井本商三・細田健治（10分）

従来苛性ソーダ空気湿電池は電解液の氷結点が低く定温特性が優れてゐるので寒冷地に於ては特に獎用されてきたが、その詳細な報告は少ないので先ず各種の条件下に於ける温度特性を述べる。次に電流電圧特性に関する Weisz, Taffe, [Trans. Am. Electrochem. Soc., 93 (1948), 128] の式に就いて酸素の供給速度に関する因子の妥当性を確かめた後に電流電圧温度特性の実測値及び上式の理論値に就いての考察を行う。

29. 空気湿電池の特性に関する二三の實驗

日本電池 牧野三郎・加藤修（15分）

（1）亜鉛陰極中の不純物鉄が特性に及ぼす影響

空気湿電池の電気的特性は殆ど陽極の活性度に依つて支配されてゐるが陰極及び電解液の影響も勿論考慮に入れなければならない。殊に陰極に於ける不純物中鉄は電解液に苛性ソーダを使用しているが特性を低下することが考えられる。之等に就いて報告する。

（2）60型苛性ソーダ空気湿電池の特性

近くJISに80型苛性ソーダ空気湿電池として制定されるもので、各種放電特性を報告する。

30. 鉛負極の放電容量式 $I^n \times t = K$ について

早大理工學部應用化學 富井六造（10分）

注意して研磨せる鉛板を稀硫酸に浸し過酸化鉛板と組合せて外抵抗の加減により定電流にて放電する際にその電流と連続時間との間に於ける関係式 $I^n \times t = K$ に於て K の意義を探究するに各時間に対応する放電容量値より容量と作用面積との関係を考察し進んで K は単位放電時間に對応する鉛の面積と一定関係にある事、更に精确に云えば鉛の真の初面積はこの単位時間の放電容量に對応する面積に外ならざる事を説明し從つて $K = [(\frac{n-1}{n}) \times F_o \times R]^n$ なる関係の成立する事を述べんとする。但し F_o は鉛の眞の初面積又 R は單原子単位鉛面上より放出し得べき電気量を示し n は恒数にして 1.50 ± 0.02 なり。

31. 壓光放電によるアンモニアの化學作用（第6報）アンモニアの分解速度

東化大非水溶液化研 阿部末吉・大内謙一・小野寺勤

（第7報）イオン發生速度、イオン化能率並びにイオン再結合反応について

（20分）

同 大内謙一・高松敏文・渡井三夫

（第6報）圧力 6mm Hg 及び電流 5~10mA の条件の壊光放電の負性壊光及び陽光性に於けるアンモニアの分解速度を測定した結果を述べる。

（第7報）Langmuir のプラズマの理論により探査法を用いて、陽光極に於けるイオン生成速度を測定した。この結果と前報の結果と併せ用いてイオン反応について論議する。

32. 有機化合物の放電反応（第6報）放電によるエノールの合成（その3）中規模試験結果について

東工大電氣科研究所 日本カーバイト工業 井上英一・山田一（10分）

（第6報）第2, 3報に報告した基礎結果に基づき之を工業的に行う場合の資料を得る目的で実験室的より稍大きな程度の簡単な試験装置を設計し、その一部を組立てて行つた結果に就き報告する。

33. 有機電解反応の研究（第1報）ラクトースの電解酸化

東大工學部應用化學 亀山直人・向坊蔭・及川充（10分）

（第1報）ラクトースを電解酸化してラクトビオン酸をつくる反応について研究した。電極材質、電流密度、温度、添加剤、などの電流効率に対する影響を調べた。添加剤としては臭化カリが最も有効で之は一種の均一系媒として働く、臭化カリ溶液から臭素を生成せしめるに適した条件がラクトースの酸化に対しても有利な条件であることが分つた。

34. 活性ニッケル電極に関する研究(第1報) 活性ニッケル電極の構想及び製法(第2報) 2-メチル

4-アミノ-5-シアノピリミジンの電解還元

*鶴野義製薬研究所 平山久雄・内本 勤 (15分)

(第1報) 接触的有機電解還元用電極としては従来主として Pt 黒或は Pb 黒極等が用いられたがこれらはいずれも高価である。然るに Ni 触媒としても優秀であり接触的能力ある Ni 電極を作り得る事は工業的に甚だ有意義と考える。報告はこれについて研究しラネーニッケルの着想を利用して電極に Ni の合金鍍金を行い後アルカリ処理して活性ある Ni 黒を電極に生成せしめる事に成功した、この電極の製法につき報告する。

(第2報) 第1報の如き活性 Ni 電極を用い 2-メチル, 4-アミノ, 5-アミノピリミジンの電解還元を行い 2-メチル, 5-メチルアミノピリミジンを相当の成績で得る事が出来たのでその結果につき報告する。

(晝 食 休憩)

自 13:00

35. 磁気録音テープに関する研究(第1報) 録音用強磁性酸化鉄の合成について(幻燈使用)

東工大電気化學研究室 星野 憲・佐藤 実 (15分)

(第1報) 磁気録音テープ材料はいろいろ異なる方法で合成することが出来るが一つの方法として硫酸第一鉄にアルカリを加えて沈殿を作り濾過して水素気流中で低温で乾燥しついで少量の空気を送り、400°C 附近の適当な温度で酸化を行うと、極めて微細な強磁性酸化鉄がえられる。これを硝酸纖維素塗料中に分散しテープに塗布して録音テープを製造した。なおアメリカ製の録音テープ材料につき調査せる結果も述べる。

36. 磁気録音テープに関する研究(第2報) 録音テープの特性について(幻燈使用)

同 上 星野 憲・並河 守・富永 滉 (15分)

(第2報) 試作せる録音テープについて周波数特性、直線性、高周波バイアス電圧対出力特性その他について測定せる結果を報告する。

37. イオン交換体の緩衝剤としての應用について

東京都立大工業化學 小坂勇次郎・田島 栄 (10分)

イオン交換体の適定の結果からその緩衝値を計算し中性附近の緩衝作用は弱酸性カチオン交換体及び弱塩基性アミオン交換体が優れていることを示し pH 管理の重要なものの一例として Ni 鍍金浴について應用を試み良好な結果を得た。この結果から従来緩衝剤として使用された硼酸に代り固体の交換体を緩衝剤とする電着浴作成の可能性を示した。

38. イオン交換体の膨潤性とイオンの性質の相關性(1)

同上 小坂勇次郎・佐藤 章・佐藤文蔵 (10分)

膨潤性の大なるポリスチロールスルファン酸系カチオン交換体を作成し、数種のアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンを交換吸着せしめ同一条件で R-H 型に対する膨潤容積比を求めこれを相対的膨潤度としこれが



でありアルカリ金属イオンでは相対的膨潤度が比較的近い値を示すがアルカリ土類ではその差が大きい。又膨潤性に対するアニオンの影響、濃度の影響を推察しその結果について考察を行つた。

39. 塩化マグネシウムの電解について

東大生産技術研究所 江上一郎・田村啓治・細田 正 (15分)

無水塩化マグネシウムの電解による Mg 製錠について基礎的研究を行つた。U 字管による電解で浴組成、電解度、MgO の存在等の電流能率に及ぼす影響について調べた、更に $MgCl_2-NaCl-CaCl_2$ 三元混合塩の初晶点を測定したのでそれなどについて報告する。

40. マグネシウム電解浴の電導度特に $MgCl_2-CaCl_2-NaCl$ 系

同上 江上一郎・細田正・田村啓治 (15分)

マグネシウム電解浴についてその電解浴の性質を知る事は重要な事である。我々は特に $MgCl_2$ を主体とした $CaCl_2-NaCl$ を加えた混合浴についてその電導度を測定した。測定はホイートストン橋にて容器は透明石英製を用い、塩素ガス雰囲気中にて測定した。そして各組成について約 900°C からその融点までの電導度を測定した。

(1) $MgCl_2-NaCl$ に $CaCl_2$ を加えた場合 40% までは可成電導度の変化は大きいがそれ以上加えた場合は余り変化はない。

(2) $CaCl_2-NaCl$ 混合浴に $MgCl_2$ を加えると電導度は漸次低下して行くが $NaCl$ が多くなつた浴では $MgCl_2$ を加えた場合は上昇する。

(3) 混合に依り電導度の温度係数は漸次変化して行く。

(4) 各組成について電導度は融点より上の温度にて急激な変化を示す。従つて電導度に依る液相面の決定は熱分析のそれより高い温度に出る。

41. 溶融塩における物質の溶解度(第2報) 溶融氷晶石における金属酸化物の溶解度

埼玉大化學教室 城戸英彦・早川保昌 (10分)

(第2報) 熔融塩における溶解度は平衡状態図を作製してこれから求むべき事を示し第1報において水晶石におけるCaO及びMgOの溶解度の測定値を発表した。本報においては比較的溶解度の小なるZnO及びCdO等について発表する。

42. アルミニウム電解に関する研究(主としてカソードカーボンの耐久性について)

日本輕金屬蒲原工場 白比野勝治(10分)

アルミニウム電解に於て陰極にソーダが析出してこのソーダが陰極カーボンと反応して炭化ソーダを生成し、これが崩壊の原因となり爐の壽命を著しく短縮せしめ且析出されるAl地金にも極めて悪影響を及ぼす様である。

本実験に於ては材質の異つた成型電極と金属ソーダとを820°C及び1,020°Cの温度で反応せしめ之等反応カーボン中のNa₂C₂並びに遊離ソーダを定量し材質及び物理的性質に対する影響を調べた。

43. アルミニウム地金中の塩酸不溶性残渣について 日本輕金屬蒲原工場 本居毅(10分)

アルミニウム地金を塩酸に溶解した場合生ずる残渣について種々検討し其の本質的な究明、混入経路測定条件について述べる。

44. CeCl₃-KCl-NaCl三元熔融塩状態図に関する研究 東工大資源化學研究所 小島武・菊池克己(10分)

先に本講演会で発表した上記状態図に関し、若干の訂正と補足を行つたのでこゝに再び発表する。用いた塩化セリウムの純度は97.5%のものである。NaCl-CeCl₃系は簡単な共晶型、共晶温度505°C、共晶点はCeCl₃71%の處KCl-CeCl₃二元系には2KCl:CeCl₃なる化合物が存在しKCl-2KCl-CeCl₃系とCeCl₃-2KCl-CeCl₃系との2つの共晶型に別れる、前者の共晶温度608°C、共晶点はCeCl₃45%、後者の共晶温度は540°C、共晶点はCeCl₃80%である。更にCeCl₃-KCl-NaCl三元系はCeCl₃-2KCl-CeCl₃-NaCl系と2KCl-CeCl₃-KCl-NaCl系との2つの三元系に別れ、前者の三元共晶温度470°C後者のそれは530°Cである。

45. 固溶体合金の耐酸限に関する研究(第1報) 固溶体合金のエントロピーについて

北大工學部冶金 和田良澄・長崎隆吉(15分)

固溶体合金に往々現われる耐酸限と云う現象を統計力学的に取扱う為に先ず第1報に於てそのエントロピーの変化を取扱つた。固溶体合金に於て近頃多くの規則格子が見出されているがこれは相当規則正しく成分原子が格子点に配列している状態であると考えられ、この様な“intermediären Phasen”的現れる場合に合金のエントロピーの変化即ち

金属A/Aイオンを有する電解質/合金

(但し合金はA,B、二元系、AはBより卑)

なる可逆電池の起電力の温度係数がどの様な形となるかを求めた。そして更にその結果を現在迄得られている実験値と比較した。

46. 可変抵抗器に関する研究(第2報) 印刷抵抗体の電気抵抗に及ぼす湿氣の影響について

電気通信研究所 深谷巖・長津寛(10分)

演者等は第1報として可変抵抗器を構成する印刷抵抗体の電気抵抗及び負荷特性が著しく湿気に左右されることを報告した、其の後市販の可変抵抗器について実験を進めているうち、湿気に電気抵抗の左右された少いものを見出したのでこれら印刷抵抗体の電気抵抗と湿氣の関係を実験した結果を報告した。

47. 炭素皮膜固定抵抗器について(第3報) 雑音の劣化の推計学的考察

電気通信研究所 浅石巖・蛭田史郎(10分)

(第3報) 炭素皮膜固定抵抗器に電流を通じた時発生する雑音が抵抗器を無負荷で放置した場合に比し電圧を印加した場合時間3400時間経過した後如何に変化するかを実験した。用いた抵抗器はALV-10kΩで製造会社は7社のもの各20個を使用した。この実験結果に要因分析法を応用して雑音の劣化について推計学的考察を認めた。

48. 水素イオン置換型腐蝕過程に関する研究(第2報) 横濱國立大學電氣化學 高橋正雄(10分)

前報すでに溶解過程にある金属の自然電極電位及び溶解速度を示す式を導いた。これは水素電極反応が理想的な場合として導いたものであるから、溶液中には水素が飽和し酸素等の存在なき場合にのみよく適合するものである。本報は実際的の腐蝕過程に近い酸素を溶存する溶液中の自然電極電位の測定を行い、その過程を解析した。更に自然電極電位の測定から溶存酸素量を知る方法の可能性を検討した結果を報告する。

49. 異種金属接部における腐蝕の研究 中日本重工業神戸造船所 三好泉・栄幸雄(10分)

鑄鉄鑄鋼の製品の補修に於て鑄掛(イカケ)を行う場合ニッケル又はモネルメタル熔接棒により低温溶接(Eutectic Welding)を行うことが多い此の場合鑄鉄がニッケル熔着部の為に陽極的に腐蝕を促進されるか否か

を測定した。

- (1) 淡水、海水、高濃度鹹水に於ては腐蝕促進の程度が少ない
- (2) pH4 程度の酸性水ではかなり促進せられる。
- (3) ニッケル熔着部が溶鉄材との間に示す起電力は液の種類により異なり 100~400mv である。腐蝕促進には両者の面積比は大きな影響をもつてゐる。

50. 二酸化チタン單結晶の製造及び利用に関する研究（第1報）

東工大 舟木好右衛門・佐伯雄造（10分）

二酸化チタン単結晶製造の基礎的研究の1部として炭素質物の存在における夫々 Rutile, Anatase 及び Ilmenite と塩素との反応を研究し $TiCl_4$ 製造の最適条件を見出すと共にそれ等の実験結果に対して熱力学的考察を加えた。