

# 創立20周年記念大会

(第20回大会)

期 日 昭和28年4月25日(土)  
26日(日)  
27日(月)

会 場 東京工業大学

学術講演要旨

## 昭和28年度通常総会開催通知

来月4月26日(日)午後1時より東京都目黒区大岡山東京工業大学に於て通常総会を開催し下記議案につき承認を願いたく存じます。何卒御繰合の上御出席を願います。本総会は定款第28条により会員総数の1/3以上出席を必要としますので御出席なき節は別紙委任状(印紙及び切手の貼付は不要)に御託を御印の上承認を願います。

1. 会長挨拶
2. 議案
  - 1) 昭和27年度会務事業報告承認の件
  - 2) 昭和27年度会計決算報告承認の件
  - 3) 昭和28年度改選役員報告
3. 電気化学協会種論文賞贈呈
4. 新会長挨拶 井上春成氏

昭和28年3月25日

社団法人電気化学協会  
会長 石川 等

## 創立20周年記念大会次第

(第20回大会)

期日 昭和28年4月25日(土)、26日(日)、27日(月)の3日間

会場 東京工業大学(東京都目黒区大岡山)

4月25日(土)	学術講演	9.00~12.00, 13.00~17.00
4月26日(日)	1. 学術講演	9.00~12.00
	2. 通常総会	13.00~14.00
	3. 協会賞受賞者記念講演	14.10~15.00
	4. 創立20周年記念講演	15.10~17.00

(1) 日本のチタン工業

中野友礼

(2) 電気化学協会の遠大なる使命

加藤与五郎

5. 懇親会 17.30~19.00

会場 東京工業大学職員食堂

会費 300円

4月27日(月) 見学会(定員 各班共50名)

第1班 日本水素工業株式会社小名浜工場 14.00~15.30

日本専売公社小名浜製塩工場 15.40~17.10

上野発 8.10 又は 9.35 (急行、日立にて乗換)にて泉着 13.11 臨港線により小名浜着 13.35

帰路は小名浜発 17.30 (我孫子乗換), 上野着 23.09

尚当日湯本温泉宿泊希望の方には旅館を御紹介致します

第2班 株式会社横河電機製作所 10.00~12.00

電気通信研究所 13.00~15.00

中央線三鷹駅下車, 徒歩による。横河電機見学後, 同所にて中食の後通研まで往復共バスによる

### 懇親会, 見学会参加申込について

懇親会, 見学会に参加の方は懇親会費 300円(10円切手)を同封し(見学会のみは往復はがき 送料 着払い)住所, 見学希望班を記入し期日4月20日(厳守)までに本協会に御申込み下さい。

第 1 日 第 1 会場

- (1) Ti の水素過電圧について 横濱国大 友成忠雄・高橋正雄 (15分)  
(2) 水素過電圧の低い特殊ニッケル鍍金面の性質について 東大 岡 俊平・向坊 隆・和田昭夫 (20分)  
(3) 光沢ニッケル鍍金の力学的性質に関する研究 浪速大 °田中雅美・石田武男・上池 修 (20分)  
(4) スルファメート浴による銀の電着及び精製 都立大 °田島 栄・平塚 豊・森健実, 造幣局 石井与一 (20分)  
(5) 電解マンガンの製造法に関する研究 (第 3 報) 金沢大 千 葉 喜美 (12分)  
(6) 三価の硫酸塩によるクロム電着の研究 (第 20 報) 早大 °吉田 忠・原熊三郎・新井照男 (10分)  
(7) 三価の硫酸塩によるクロム電着の研究 (第 21~22 報) 早大 吉 田 忠 (25分)  
(8) 電解酸洗について 大阪工業奨励館 °川崎元雄・植村徳二 (15分)  
(9) 錫ニッケル合金鍍金について 大阪工業奨励館 °安盛昭善・川崎元雄 (15分)

自 9.00

— 中 食・休 憩 —

- (10) 亜鉛鍍金面のクロム酸処理について (第 2 報) 名大 佐々木態三・小沢昭彌, 大垣工大 °相崎耕一 (15分)  
(11) イオン交換膜の電気化学的研究 (第 4 報) 都立大 田島 栄・小坂勇次郎・佐藤 章 (15分)  
(12) 陽イオン交換樹脂の膜電位及び膜の電導度 九大 坂井 渡・清山哲郎・永松政俊 (20分)  
(13) 活性炭の吸着機構に関する電気化学的研究 (第 4 報) 横濱国大 山 田 大 十 (12分)  
(14) 硫酸及び硫酸亜鉛混合溶液の電気伝導度について 東北大 森岡 進・崎山和孝・都筑幸太郎 (20分)  
(15) 電極界面現象に関する研究 (第 5 報) 東工大 水野 滋・外島 忍・市川博信 (20分)  
(16) 電極現象に関する理論的研究 (第 11~2 報) 東工大 白 鳥 一 (30分)  
(17) 水電解における酸素過電圧について (第 2 報) 九大 坂井 渡・三根剛四郎 (15分)  
(18) イオンの泳動を考慮した場合の分極の一考察 京大 °日根文男・吉沢四郎・岡田辰三 (15分)  
(19) 含水素ペラジウム膜による pH の測定 (第 2 報) 東工大 水野 滋・白鳥 一・安永宗一郎 (20分)  
(20) 電極界面現象に関する研究 (第 6 報) 東工大 水野 滋・外島 忍・米山高範 (15分)

自 13.00

第 2 会場

- (21) 海草の電気化学的処理法について (第 6 報) 日本電化工研 °鈴木信一・阿久津兼二・深谷義郎・池田卓也 (15分)  
(22) 定電位電解によるテオフィリンの製造について 熊本大 °占部則明・安河内一夫 (15分)  
(23) 8-Cl-Theophyllin の poralogram について 熊本大 占部則明・安河内一夫 (15分)  
(24) ニトロベンゾール並びにその誘導体の電解還元法の工業化試験 (第 1 報) 和歌山工試 °青木信一郎・阪上俊夫・前田昭二 (15分)  
(25) シリカーアルミナゲルによる鐵酸の接触分解について 九大 °坂井 渡・清山哲郎・古賀啓一郎 (20分)  
(26)  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  系について (第 2 報) 京大 岡田辰三・桑島謙臣・鬼沢浩之助 (15分)  
(27)  $CoO-SrO$  系半導体の酸素に対する挙動 東芝 K.K. 吉 田 重 蔵 (20分)  
(28) 電解による高活性、強磁性酸化物の製造に関する研究 (第 2 報) 科研 武井 武・杉本光男 (10分)  
(29) 板状純過酸化鉛電極製造法の改良 日本カーバイド工業 K.K., 三和純薬 K.K. 大 須 賀 喬 (20分)  
(30) 亜鉛電解採取における鉛陽極に関する研究 (第 3 報) 東北大 森岡 進・今井雄一 (10分)  
(31) ニッケル陽極の X 線廻折による研究 九大 °清山哲郎・阿保雅宏・坂井渡 (20分)

自 9.00

— 中 食・休 憩 —

- (32) 二酸化マンガンの加熱変化について (第 2 報) 名大 佐々木態三・小沢昭彌 (15分)  
(33) 新しいアルミナの変態について (その 2) 東工大 舟木好右衛門・清水義勝 (10分)  
(34) 四塩化チタンの加水分解によつて生成する各種の二酸化チタンの性状について 東工大 舟木好右衛門・佐伯勇造 (10分)  
(35) 鉛蓄電池ペーストに関する研究 (第 5~6 報) 日本電池 K.K. 高 垣 徳 二 郎 (35分)  
(36) アルカリ蓄電池陽極に及ぼすマグネシウムの影響 (第 1~2 報) 京大 細野富造・渡辺桂一郎・保原照雄 (30分)  
(37) アルカリ土類金属カーバイドの水蒸気による分解について 東大 °向坊隆・黒津恭二, 国策パルプ・山中義雄 (20分)  
(38) カルシウム・カーバイドに関する研究 (第 4 報) 国策パルプ工業 K.K. °山中義雄, 東大 向坊隆 (15分)  
(39) 工業カーバイドの電気抵抗について 日本軽金属 K.K. °池田謙吾・上野良一 (15分)  
(40) 温度輻射計用円錐形鏡面について 東芝 K.K. 吉 田 重 蔵 (15分)

自 13.00

第 2 日

- (41) 電解研磨液による槽極板等の腐蝕について 新三菱重工 K.K. °三好 泉・鱈 元一 (20分)  
(42) 腐蝕現象に関する電気化学的研究 (第 5 報) 北大 岡本 剛・久保田 宏・永山政一 (15分)  
(43) 腐蝕現象に関する電気化学的研究 (第 6 報) 北大 岡本 剛・永山政一 (15分)  
(44) 腐蝕現象に関する電気化学的研究 (第 7 報) 北大 岡本 剛・諸住 高・三谷幸雄 (15分)  
(45) 陰極防蝕法に関する研究 (第 1 報) 東工試 °重野隼太・小林豊治・吉野久雄・太田元久 (20分)  
(46) 陰極防蝕法に関する研究 (第 2 報) 東工試 重野隼太・小林豊治 (20分)  
(47) 陽極現象の研究 (第 13~14 報) 電気試 石 山 豊 次 (20分)

自 9.00

# 創立20周年記念大会

(第20回大会)

期 日 昭和28年4月25日(土)、26日(日)、27日(月)の3日間

会 場 東京工業大学(東京都目黒区大岡山)

4月25日(土) 学術講演 9.00~12.00 13.00~17.00

4月26日(日) 1. 学術講演 9.00~12.00

2. 通常総会 13.00~14.00

1. 会長挨拶

2. 議案 (1) 昭和27年度会務年報報告承認の件

(2) 昭和27年度会計決算報告承認の件

(3) 昭和28年度改選役員報告

3. 電気化学協会棚橋論文賞贈呈

4. 新会長挨拶 井上春成

3. 協会賞受賞者記念講演 14.10~15.00

4. 創立20周年記念講演 15.10~17.00

(1) 日本のチタン工業

中野友礼

(2) 電気化学協会の盛んなる使命

加藤与五郎

5. 懇親会

17.30~19.00

4月27日(月) 見学会

## 学術講演要旨

(○田講演者)

オ1日 (オ1会場)

自9.00

(1)  $T_i$  の水素過電圧について

(15分)

横浜国立大学、工学部、電気化学、友成雄雄、○高橋正雄

$T_i$  の水素過電圧は測定されていないので各種溶液中で低C.D.から高C.D.まで測定して見  
E. 低C.D.では Dissolution type の Tafel line を示しこれは  $T_i$  の溶解過程と関係し  
ている。 $T_i$  の水素過電圧の特長は  $b$  が大きい事であるこれは  $T_i$  表面の組成及び構造と関連が  
ある。高C.D.の測定は先に水野、外島氏等により報告され E. Electronic Interrupter  
を試依しこれによって行った。

(2) 水素過電圧の低い特殊ニッケル鍍金面の性質について

東京大学工学部応用化学教室、岡 俊平、○向坊 隆 和田昭天

(20分)

溶液中にロタン塩、チオ硫酸塩等を共存せしめてニッケル電鍍を行くと、通常のニッケル  
電鍍面より水素過電圧の低い電極面の得られることは歌崎氏その他の研究で知られている。  
本研究は、その様な電鍍面において何故水素過電圧が低くなるかという原因を研究したも  
のである。(1) 電子廻折法により、表面に生成している物質を観察し、電鍍条件との関係を  
調べ、或電位の電鍍条件の下でニッケル硫化物の存在を確認せられた。(2) 電磁オシロ  
グラフ、表面電位の測定により表面の状態及び水素発生状況が、単なるニッケル面の場合と  
如何に異なるかを調べた。(3) 硫化物のみでなく、セレンアイド、テルライドについても検討し

E.

(3) 光沢ニッケル鍍金の力学的性質に関する研究

浪速大学工学部 田中雅美、石田武男、上池 修 (20分)

ニッケル鍍金の力学的性質に及ぼす光沢剤の影響及びその機構を考察するために、銅線上に光沢ニッケル鍍金を行った各種試料についての歪カーブ-歪関係曲線を測定してその解析を行った。使用光沢剤はベンゼン及びナフタリン各スルホン酸ナトリウム系化合物であり、これらの電鍍液中への添加量は $0 \sim 0.03 \text{ mol/l}$ の範囲である。その結果同一光沢剤では添加量が増すに従い、又添加  $\text{mol}$  濃度同一の場合には光沢剤分子の大きさが増加するにつれて硬度、脆弱度共に大となっている。これら数値の量的関係について述べこれを齋藤等の行ったミクロ・ヒッカース硬度計及び熱り試験機による測定結果と比較した。更にこれら光沢ニッケル鍍金の力学的性質を金属の転位理論に基づいて考察した。

(4) スルファメート浴による銀の電着及び精製

東京都立大学工学部工業化学教室 田島栄、平塚豊、森健実、  
造幣局東京支局 石井與一 (20分)

銀の電解精製は従来硝酸銀浴によって行われているが、スルファミン酸銀の溶解度の高いことに注目して銀の電着及び精製について研究した。特にBiの分離が最近感光剤に関連して向重となっているが、これのBi塩が未だ合成されていないことから Moebius 法よりも分離良好ではないかと推定し、Bi 1%, Cu 1~2%, Sb 2%, Pb 1% を含む粗銀より 99.99% Ag,  $5 \times 10^{-6}\%$  Bi を得た。これらの実験における電解条件と電着状況について述べる。また銀塩の製造は複分解によっても出来るが、銀を陽極、陰イオン交換樹脂膜(陽性膜)を隔膜としスルファミン酸溶液を電解して陽極室に所要濃度の銀塩溶液を依り得た。

(5) 電解マンガン製造法に関する研究(第3報)

電解における電流密度-電位曲線に及ぼす攪拌の影響  
金沢大学工学部 千葉喜美 (12分)

硫酸マンガンと硫酸の配合溶液について、電解液攪拌の状態における電流密度-電位曲線の時間的変化の測定結果より、攪拌電解は静止電解より低電流密度でマンガンを選析し、硫酸マンガン及び硫酸の使用濃度範囲を広くする。この際の適当な電解液は  $0.5 \text{ m/l MnSO}_4$ 、 $1.0 \sim 1.5 \text{ m/l (NH}_4)_2 \text{SO}_4$  pH 3又は7である。

(6) 三価の硫酸塩によるクロム電着の研究(第20報)

陽極用鉛合金の探究  
早稲田大学理工学部応用化学科研究室、吉田広、原藤三郎、新井照男 (10分)

本研究の目的に好適な鉛合金陽極材質を求めて、Pb-Ag, Pb-Ag-Sb 系及び Pb-Ag-Sn 系合金について種々の実験を行った。その結果、Agの添加は、甚少量でも、鉛合金の陽極電位を著しく低下せしめて、電解時に  $\text{PbO}_2$  の生成速度を抑制する上に著しく有効

と認め、又 Pb-Ag-Sb 系及び Pb-Ag-Sn 系合金を比較する時、 $Cr^{3+}$  の陽極酸化を抑制する見地からは後者の方が有望と知った。実験範囲内では Pb70, Ag10, Sn20% なる合金は比較的良好結果を示したが、陽極的耐蝕性の点では未だ実用性に乏しい事を知った。

(7) 三価の硫酸塩によるクロム電着の研究 (第21~22報)

早稲田大学理工学部応用化学科研究室 吉田 忠 (25分)

(第21報)  $Cr^{3+}$  の陽極酸化に及ぼす C<sub>0</sub> の影響

電着浴中に微量の  $Co^{2+}$  を存在せしめる時は、電解時の  $Cr^{3+}$  の陽極酸化傾向を幾分抑制する事から、少量の C<sub>0</sub> を配合した鉛合金は本研究における陽極材質として有望と認め、C<sub>0</sub> を配合した種々の鉛合金について検討の結果、実験範囲内では C<sub>0</sub> 含量の増加と共に、合金の陽極電位は低下し、酸素発生電流効率は良好となるのを知った。Ag4%, Sn8% 前後を含有し、0.5~2.5% の C<sub>0</sub> を配合した鉛合金は種々の見地より検討して甚だ有望である事を認め、

(第22報) 好適陽極材質の決定

種々の角度から検討して、Ag4%, Sn8%, C<sub>0</sub>2.5% 残部 Pb なる平均組成を有する所の圧延容易な鉛合金は本研究の目的に大体好適と認め、この材質を陽極として種々の実験を行った結果 (a) 電解時  $Cr^{3+}$  の酸化傾向は或程度迄陽極面積に比例する。(b) 電解時に陰極を新岳と取換える時、時間的間隔の短い程、 $Cr^{3+}$  の陽極酸化の抑制上有利である。(c) 実験範囲内では鉛合金陽極の使用は金属析出電流効率に殆ど無影響である事を知った。又上記 (b) の現象はこの合金の工業的実用性の考察上重要な知見である事を述べる。

(8) 電解酸洗について

大阪府立工業奨励館 川崎元雄、植村啓二 (15分)

(i) 鍍について

渗炭焼入後のスケール除去の目的で硫酸を主体として各種の添加剤の影響をしらべ、最適条件としては硫酸 (Sp.G. 1.85) 1容、水1容、にアンヒピターロージン 1cc/l の液で電圧 6V、電流密度 DA 8~10 A/dm<sup>2</sup>、温度 30~35°C、時間 5~10 min で灰白色の一枚面が得られた。従来サンドブラスト仕上げにくらべると切削性がよい。

(ii) 板材の迅速酸洗について

焼鈍した鉄線を亜鉛鍍金する前処理として迅速に (15 Sec 以内に) スケールをとる方法を検討した。硫酸、塩酸に種々の添加剤を加えた液を検討した結果硫酸よりも塩酸の方がよく陽極処理よりも陰極処理の方が早い。実験のうち最適条件は、塩酸 (Sp.G. 1.17) 1容、水1容、DK 12~14 A/dm<sup>2</sup>、温度 10°C、時間 10~15 Sec で温度 40°C ならば DK 8 A/dm<sup>2</sup> であり、陰極には炭素を用いた。

(9) 錫-ニッケル合金鍍金について

大阪府立工業奨励館 安盛昭善、川崎元雄 (15分)

Met. Finish (1951, Aug.) によれば  $NiCl_2$  300g,  $SnCl_2$  50g,  $NaF$  28g,  $NH_4HF_2$  35g/l, 65°C で 65% Sn-35% Ni の光沢鍍金が得られ安定した操作が出来ると記されている。我々はこれを追試すると共に  $NiCl_2$  の代りに  $NiSO_4$

を用いて同様の光沢鍍金が出る条件を見つけると共にNiとSnの濃度、温度、Fの作用等について影響を調べた。即ち文献通りの条件では液の寿命が短い。NiSO<sub>4</sub>の場合の方が液の寿命は長い。NiSO<sub>4</sub>場合は1.3 A/dm<sup>2</sup>以下、65°C、NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 250g, SnCl<sub>2</sub> 50g, NaF 31g, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 35g/l位がよい条件である。NiCl<sub>2</sub>の場合SnCl<sub>2</sub>の量は文献の2/3位でもよい。NaFだけでも析定量で光沢を得るがNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>は光沢は与えない。然し光沢が曇った時にはNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>の少量添加によって再び光沢を与える。温度については55°C附近より部分的に光沢を得る5~70°Cで安定な鍍金をすることが出来る。

頁13,00

#### (10) 亜鉛鍍金面のクロム酸処理について(野2報)

名古屋大学工学部、佐々木熊三、川沢昭敬、大垣工業高等学校

○相崎耕一 (15分)

第1報においては浸漬液の濃度及び組成と光沢度、亜鉛の溶解減量及び析出クロム量について検討してCrO<sub>3</sub> 100~200 g/lにてH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10~30 g/l, HNO<sub>3</sub> 3~4%, CH<sub>3</sub>COOH 2%の液が実用に値することを認めた。今回はこの浸漬液について浸漬時間、浸漬液の温度、浸漬後の処理等について検討して次の結果を得た。

1. 或る時間以上浸漬しても光沢度及び析出クロム量には変化がない。しかし亜鉛の減量は略時間に比例して増大する。

2. 浸漬液の温度は30~40°Cが適している。

3. 浸漬、水洗後温湯及び各種濃度のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液に10 Sec浸することにより温度が高い程表面の光沢は曇すがクロムの量は20~30%減少する。

4. クロム酸処理したものと亜鉛鍍金のみのものを共に0.1N. KClに浸して極電位を測定した結果両者は大差がない事がわかった。

5. クロム酸処理により亜鉛面に生成した被膜中のクロムは0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に90 Sec浸することにより殆ど完全に失われる。しかしこの場合亜鉛面の光沢は殆ど変化しない。

#### (11) イオン交換膜の電気化学的研究(第4報)

イオン交換体とP.V.C.の混合膜の電気化学的性質とドンナン吸着(その1)

東京都立大学工学部工業化学教室 田島栄、小坂勇次郎、佐藤章 (15分)

イオン交換膜は前報に示した如く優れた選択的イオン透過性を示すが高濃度液を使用するとそのイオン透過性がやや減少し、導電度が増大する傾向を認めた。高濃度の液と平衡にあるイオン交換体内部には、交換体の固定イオンに対立するイオンの他Donnan膜平衡に基づく吸着による更に過剰のカチオン及びアニオンを含むべきであり、これが上述の原因となるべきである。強酸型カチオン交換体とP.V.C.の混合カチオン交換膜について、これらの関係を検討するため、膜中の固定イオン濃度即ち交換容量、膜中に含まれる水の量、2N迄の塩化カリ溶液と平衡させた膜の導電度の変化、0.01~2N. KCl液を用いた場合の膜の極電位(浸漬比2:1)及び0.01~2N KClと平衡させた膜内のDonnan吸着によるCl<sup>-</sup>の量を測定し、樹脂内で強電解質が完全に解離しているものと考え、導電度の濃度による変化及び膜中のイオン輸率の濃度による変化等の電気化学的性質とDonnan吸着に基づくCl<sup>-</sup>の量との関係を考察し、

膜内に吸着された  $Cl^-$  を適当な方法で分析することによつて膜の性質を判定し得ることを示した。

### (12) 陽イオン交換樹脂の膜電位及び膜の透過度

九州大学工学部応用化学教室 坂井 渡, 清山吾郎, 永松政俊 (20分)

イオン交換体の内部状態を究明する目的を以て次の膜電位及び透過度の実験を行った。陽イオン透過性を有するスルホン酸系陽イオン交換樹脂とポリスチレン樹脂とで人工膜を依り、次の如き濃差電池を形成し電位差計を用いて膜電位を測定した。

$-Hg | HgCl_2, KCl (satd) | BaCl_2 (C_1) || Ba Membrane || BaCl_2 (C_2) | KCl (satd), Hg$   
 $HgCl_2/Hg^+$  溶液は 1-1 価及び 2-1 価の中性塩、並びに塩酸溶液を用いた。又  $NaCl$  溶液に対する  $Na^+$  型ゼオライトの膜電位を測定した。その結果次のことが判った。

- (1) 人工膜の示す膜電位は、ポリスチレンは関係がなく専らイオン交換体の伝導によるもので、その膜自体は充分再現性のある安定な電位が得られた。
- (2)  $N/1000 \sim N/10$  溶液では、ネルンスト式の濃度勾配に近いが液が濃厚になると膜の厚さにより遮折作用の大小が現われて相当のズレがあった。即ち膜の厚さは膜電位に影響を及ぼす。
- (3) 液面起電力の式を適用してイオンの輸率を出し、岡俊平氏の見出された式を検討したが陰イオンの輸率の逆数と濃度の逆数との間には直線関係は認められなかった。次に膜中のイオンの透過度を測定した。即ち中性塩溶液に同一種類の膜を渡し、平衡に達した時の膜の透過度を水銀を両極として測定した。その結果膜内の透過度は外側液の濃度に比べ著しく小さく又外側液の濃度の増加に対しても僅かの増加しか認められなかった。

### (13) 活性炭の吸着機構に関する電気化学的研究 (オキ報)

(塩化亜鉛活性炭の界面動電位、続報)

横浜国立大学工学部

山田 大十

(12分)

前回の報告では種々の温度で賦活した塩化亜鉛賦活性炭について、その乾燥物の界面動電位と溶液の pH との関係述べた。今回はこれ等の活性炭の水和物についてその界面動電位と溶液の pH との関係を報告する。水和物の界面動電位は乾燥物のそれに対して概して小さく、且つ水和物、乾燥物何れに対してもその界面動電位-pH 曲線に低温賦活では極大値があるが、比較的高温賦活物では極大値なく、界面動電位は概して pH 大なるに伴い大きくなることを認めた。

### (14) 硫酸及び硫酸亜鉛混合溶液電気伝導度について。

東北大学金属工学科、森岡進, 崎山和孝, 都筑幸太郎

(20分)

硫酸量を 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 g/l 硫酸亜鉛を亜鉛量として、0, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 g/l、これ等を組合せて試験溶液を依り、18°C, 25°C, 40°C, 55°C の各温度で測定を行った。結果を簡単に述べると 18°C においては電気伝導度 ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) を縦軸、硫酸濃度を横軸とした場合上記亜鉛濃度についての曲線は硫酸 20g/l と 30g/l の間の一点にて交わることを見出した。新に硫酸量 10, 20



30g/l の一点にて明確に一致する。この事実より次の事が云える。硫酸溶液へ硫酸亜鉛を添加すると (1) 若し硫酸が 22.5g/l より小であるならば混合の伝導度は増加する (2) 若し硫酸が 22.5g/l であるならば伝導度に影響しない (3) 硫酸が 22.5g/l より大ならば伝導度を減少する。同様に 25°C, 40°C, 55°C の場合並びに各硫酸濃度に硫酸亜鉛を飽和した溶液、併せて比重の結果をも報告する。

(15) 電極界面現象に関する研究(オ5報)

過電圧測定用 Electronic Commutator の試作

東京工業大学、木野 滋、外島 冠、○市川 博信 (20分)

我々は先に過電圧測定用の新しい Electronic Interrupter を発表し、高電流密度において、しかも電解電流切断後極めて短い時間内の電位の変化を精密に測定することに成功し、一般に Electronic Interrupter 法により測定された値が過小値を示すというしりを免れることができたがなお次の問題が残っていた。(1) 電解電流を切断することにより被測定電極が常に電解電流を流している状態とは異っていないか。(2) 現象波形が歪曲であるか。(3) 補助電極として何を送るか。(4) 電流の安定度。(5) 電解電流が小さすぎるなど。そこで本研究においては以上の難点を備い、decayのみならず build up の波形の観察をも可能とし更に decay 及び build up の現象の任意の点に注目して精密測定ができるようにした。この装置を Electronic commutator と命名する。この装置によって電極界面における電位の  $10^{-6}$  Sec 程度の時間的変化を観測することができ、又特にこの装置に適する標準電極と組合せて過電圧の精密測定を行い、満足すべき結果を得た。

(16) 電極現象に関する理論的研究(オ11~12報)

(オ11報) 酸化還元電位の理論的算出、東京工業大学、白鳥 一 (30分)

酸化還元系の標準電位の表現式を量子統計論的に導いた結果について述べる。

(オ12報) 酸化還元電位の特性並にルーテルの法則について

前述せる酸化還元電位及び既に報告せる金属電極電位を示す表現式を比較した結果相関運する関係式を得た。この関係式は標準電位の既知値と全く一致する。一方数種のイオンを含む金属の陽極反応において知られているルーテルの法則も説明することができる。

(17) 水電解における酸素過電圧について(オ2報)

九州大学工学部応用化学教室、坂井 滋、○三根剛四郎 (15分)

オ1報(日化昭27年会)に続いて次の実験を行った。1N~N/50-KOH水溶液中においてニッケル線を陽極として  $DA 10^{-5} \sim 10^{-2} A/cm^2$  の範囲で電解を行い電位の変化を見た。log DA と陽極電位とを前軸として作図すると電解開始直後は何れも類似の連続した曲線を示す。電解を継続するにつれて、低濃度の電解液におけるもの程、高 DA での電位の上昇が著しく、また各濃度に共通して高 DA と低 DA との明らかに区別される2つの領域を示した。白金線上にニッケル水酸化物を覆着したものを陽極としてもニッケルの場合と殆んど同じ結果が得られた。また KOH 電解液に  $N_2(OH)_2$  を加えたもの、中で白金線を適

な DA で陽極として電解すると、表面にニッケル水酸化物が沈着し、最初の白金の電位からニッケルの電位に移る。この様な電解液中では新しいニッケル極を用いても短時間で最終的な曲線を示すようになる。従って、過電圧の機構を考察するに当って、ニッケルの *amphoteric* な性質にも留意すべきであろう。

(18) イオンの泳動を考慮した場合の分極に関する一考察

京都大学工学部工業化学教室、○日根文男、吉天四郎、岡田辰三 (15分)

Kimball は電気二重層における構造変化の過程と拡散層における拡散の過程とが互いに連帯的であるとの見地から電極反応の速度式を求めたが、この場合単純な巨視イオンの泳動を考慮していない。Nernst の拡散に関する考えを採用している。然し、既に良く知られている Eyring の考えにイオンの泳動に関する研究をこの場合に組合せれば Kimball が求めたよりも一層一般的でしかも実際的な速度式が得られる：

$$i = i_a \alpha_0 \frac{\left(1 + \frac{\sum F E}{RT} \alpha^*\right) e^{\frac{\sum F (n_0 - n)}{RT}} - 1}{\left(1 + \frac{\sum F E}{RT} \alpha^*\right) e^{\frac{\alpha \sum F (n_0 - n)}{RT}} + \frac{i_a}{\sum F} \frac{\alpha^*}{D}} \quad (1)$$

ここでまず構造変化過程が局所平衡にある場合を考えると、分母の 1 項は分母の 2 項に較べて十分無視されるものと考えられ、従って上式より分極  $\eta$  は次の如く表わされる：

$$\eta = \eta_0 - \eta = \frac{RT}{\sum F} \log \left(1 + \frac{i_a \alpha^*}{\sum F Q_0^2 D}\right) - \frac{RT}{\sum F} \log \left(1 + \frac{\sum F E \alpha^*}{RT}\right) \quad (2)$$

この式の 1 項及び 2 項をそれぞれ分極の拡散項及び泳動項と呼ぶ事にする。一般に前者は後者に較べて小さいが、とりわけ電導度の高い電解液を低電流密度で電解している場合は殆んど泳動項は尙ほならないけれども、普通使用されている電解液に於ては泳動項が決して無視出来ない様な程度になっている。従ってこの様に拡散項と泳動項が互いに同程度の大きさとなった場合にはどちらがより支配的であるかとか或はこのどちらが種々の操作条件により鋭敏であるかと言う様な事は種々の条件を変える事によって把握し得るが、我々は先ず電解液の流れの速さを変化せしめる事によって上記の目的を達せしめようとした。上式より明らかに

$$\frac{\partial \eta}{\partial u} \propto \frac{i_a}{\sum F Q_0^2 D + i_a \alpha^*} - \frac{\sum F E}{RT + \sum F E \alpha^*} \quad (3)$$

となるので、もし電流を一定に保ちながら分極と流れの速さとの関係を求めれば、拡散項が支配的な場合は曲線は下に凹となり、泳動項が支配的ならば上に凹となる。従って如何なる条件で電解操作を行えばよいかと言う事の一つの目安になる訳であるが、実験結果も極算の結果も共に流速 10 cm/sec の変化に対して電位は僅か数 mV 程度の変化となるので甚だ測定は困難である。従って今まで得られた実験の結果も満足なものとは云えないが数例についての結果を検討して見ようと思う。

(19) 含水素パラチウム膜による pH の測定 (カ2報)

東京工業大学、水野 滋、白鳥 一、○安永宗一郎 (20分)

すでに含水素パラチウム膜を用いて pH の測定の可能なること並びに量子統計論的にその電位の理論式を導いたことについて報告した。今般我々はこの方法による計器で工業用 pH 計を作る目的から電極の形状、直読式測定装置について研究したのでその結果について述べる。

ると共に特に被検溶液の種類及び毒作用について調べた結果について報告する。

(20) 電極界面現象に関する研究 (オ6報)

水銀陰極における過酸化水素の電解合成の基礎的研究

東京工業大学、水野 滋、外島 迅、○米山高範 (15分)

気体酸素を陰極に導入して陰極還元により過酸化水素を合成する研究は既に水野、Miller 等によってなされている。本研究では水銀陰極上における過酸化水素の電解合成の基礎的研究として、この電解の電流効率及び過酸化水素の生成濃度を対象としてそれに対する各種の要因、攪拌速度、温度、酸素供給量、隔膜の有無、陰極電流密度、電解時間、電解液濃度及び添加剤の影響等を調べた。それらについて詳しく報告し、これだけの要因によってほぼ完全にこの電解の効率を制御することが出来ることを知った。次に陰極に温度の異なる超音波を照射し、主として電流密度との交互作用を期待して同様な実験を行ったところの結果について述べる。

[第2会場]

自900

(21) 海藻の電気化学的処理法に就て (オ6報)

日本電化工業研究所、○鈴木信一、岡久筆兼二、栗谷義郎、池田卓也、(15分)

前報においては、マンニットの合理的抽出法について種々報告したが、本報においては、マンニットと脂肪酸の複塩或はその誘導体は極めて防水塗膜形成に有効なることを発見したのでこれを基礎とし木材処理法並びにネイリンスコンクリートに関し行った実験結果を発表する。

(22) 定電位電解によるテオフィリンの製造

熊本大学薬学部製薬学教室、○占部則明、安河内一夫 (15分)

有機化合物の“Polarographic synthesis”における電極電位を自動調整する定電位電解装置に関しては Lingane 氏を始め数氏の考察による装置があるが、我々は割合簡単な而も市販の部品を用い、実験室において充分使用可能な装置を考案した。即ち調節の要部に真空管を用い、又電解電流回路にも普通市販の真空管を用いた。電解電流は電解槽の面積の抵抗によって制約を受けるけれども  $0.4 \text{ A}$  以下は充分取れるものである。電解槽は Lingane 氏と同型のものを用いた。先ず我々は pilot technique としてホーラロスタムにより 8-クロールテオフィリンの半波電位を求めた。それによって還元電位を  $-0.3 \text{ V}$  又は  $-0.2 \text{ V}$  (vs. S. C. E.) の電解を行いテオフィリンの製造に成功した。

(23) 8-cl-Theophyllin の polarogram について

熊本大学薬学部製薬学教室、占部則明、○安河内一夫 (15分)

8-cl Theophyllin を電解脱クロールして利尿剤 Theophyllin を製造する場合、今までは 50% 硫酸溶液中で鉛極を用いて行われただけである。この方法では収量が悪くその原因が不明の為、我々は polarogram による解決と定電位電解の基礎的研究を目的とした。その為我々は被反応物を緩衝液を使用して  $\text{pH} = 1 \sim 13$  までの溶液を作成し、これらの polarogram を撮った。その結果  $\text{pH} = 1, 2, 3, 4$  は1段の還元波を、 $\text{pH} = 5, 6,$

7, 8, 9, 10 は2段の還元液を, pH=11, 12, 13, は3段の還元液を添すことを知った。この実験結果と反応機構とによつて第1液は8の位置の脱クロール, 第2, 第3液は6の位置のカルボニール基の還元液であることが推察される。

#### (24) ニトロベンゼン並びにその誘導体の電解還元法の工業化試験(第1報)

##### ニトロベンゼンの電解還元によるベンジジン製造の工業化試験

和歌山県工業試験場, 青木信一郎, 阪上俊夫, 前田昭二 (15分)

ニトロベンゼンをアルカリ性電解還元してヒドラベンゼンを得て, これを酸性転位してベンジンを製造する工程のうち, 特に電解還元を工業化する目的のもとに実験を行った。先ず陰極面積  $0.9 \text{ dm}^2$ , 次に  $4.0 \text{ dm}^2$  の電解槽を使用して基礎実験を行い, 陰極液は溶剤を使用せず, また電極として鉄を用いて工業化出来る見通しを得た。次に陰極面積  $1.0 \text{ m}^2$  を有する半工業規模の電解槽を試験して比較的長期間試験運転を行った。その結果, 理論収率約70%, 電力消費量, 約  $10 \text{ kWh/kg}$  ベンジン, の能率を以て, この工業化が可能であることを見出した。この実験に使用した電解槽の要項並びに電解条件は下記の通りである。

電解槽 : 軟鋼板製円筒型,  $1030 \text{ mm} \phi \times 880 \text{ mm}$ , 攪拌機受系受加熱管附属

隔膜 : アスベスト・モルタル製円筒型  $660 \text{ mm} \phi \times 1.000 \text{ mm}$

陰極 : 有孔軟鋼板製円筒型, 有孔度, 28%, 有効面積  $1 \text{ m}^2$

陽極 : 軟鋼板製円筒型, 有効面積  $1.2 \text{ dm}^2$

陰極液 : 原料ニトロベンゼンを濃度1~3%の苛性ソーダ溶液に溶解し, 触媒として酸化鉛(原料に対して1%重量)を添加する。原料対苛性ソーダ液の割合は1:5~8。

陽極液 : 濃度約30%の苛性ソーダ溶液

電解温度 :  $80 \sim 90^\circ \text{C}$

電流密度 :  $300 \sim 400 \text{ A/m}^2$

電圧 :  $3 \sim 5 \text{ V}$

#### (25) シリカ-アルミナゲルによる蟻酸の接触分解について

九州大学工学部, 坂井 渡, 橋山哲郎, 古賀啓一郎 (20分)

接触性能の研究の一として, 蟻酸の分解反応をシリカゲル, シリカ-アルミナゲル, 活性アルミナ等を触媒として実験した。反応は流動反応により, 蟻酸の濃度80%のものを使用し,  $200 \sim 380^\circ \text{C}$  の温度範囲, 空流速度  $0.1 \sim 1.0$  で行い, 生成ガスを分析して反応量を調べた。蟻酸の分解は  $\text{HCODH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ , (1)  $\text{HCODH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  (2) の2反応があり普通の熱分解では(1), 接触分解では(2)が起ることが知られている。前者の実験でも(2)の脱水反応が殆んど大部分であつた。これは見掛上1次反応式に従う。これによって速度定数, 活性化エネルギーを計算して活性を比較した。速度定数は活性アルミナ > シリカゲル > 無水珪酸 > シリカ-アルミナゲル > 活性アルミナの順で, シリカ-アルミナゲルは, シリカゲルと活性アルミナの単なる混合物に比べて, 明らかに活性が低下することを認められた。

(26)  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  系について (※2報)

京都大学工学部工業化学教室, 岡田辰三, 桑島謙臣, 庵次岩之助 (15分)  
※1報において  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  系のB・E・T法による表面積の測定において  $Al_2O_3$  に  $Cr_2O_3$  を添加することによって表面積の増大するのを認め、或程度迄の  $Cr_2O_3$  は  $Al_2O_3$  と固溶するであろうことが予想せられたが、R・P・Elschens等は  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  の酸化率を測定して  $Cr_2O_3$  が約6%迄  $Al_2O_3$  と固溶体を生成することを暗示している。我々は更に  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  の固溶を確かめる爲にX線廻折による実験を行った。試料は共沈法及び再結晶法によって作成した。即ち前者は種々の容液組成のアルミニウム明礬とクロム明礬の容液にアムモニアを依用させて得たものであり、後者は同上容液より再結晶させ単結晶として得たものである。これ等を900, 1000, 1100及び1200°Cにて焼成して粉末写真法によってX線廻折を行った。この結果約10%迄は  $Cr_2O_3$  の含有量と共に単位胞が直線的に膨大し、且つ又この限界迄は  $Cr_2O_3$  は寧ろ結晶化を促進し限界を越えると共に逆に結晶化を阻害することを認めた。1200°Cに焼成せる試料の色は再結晶法によるものにおいては、その容液組成に無関係にルビー赤色を呈し、共沈法によるものは  $Cr_2O_3$  が10%を越えると褐色し褐青色を呈した。

(27)  $CoO - SrO$  系半導体の酸素に対する挙動

東京芝浦電気(株) マツタ研究所

吉田重藏

(20分)

サーミスターを工業的に造るとき問題となるのは、その電気的性質のパラッキが非常に大きい事である。その原因として種々の型の *impurity* の問題がある。通常考とられている外來の *impurity* に比べてむしろ重大なものとして製造の時に必然的に含まれて来る  $O_2$  及びこれによって生ずるミクロ的な構造上の欠陥等を考えなければならぬ。この  $O_2$  の半導体内での挙動を探究し、その結果によって *impurity* を *Control* し、又使用条件を決定する等の資料にしようとした。例として  $CoO - SrO$  系の半導体を用いてこの研究を行った。先ず熱分析によりこの系では  $Co_3O_4 \rightleftharpoons CoO + O_2$  の熱分解に相当した酸素の出入があるがこの反応は  $CoO$  だけの時に較べ鋭敏ではなくカラムラした形をとるようになる事を知った。次に熱処理による電気抵抗の変化を測定した。実験時間の短縮をはかり、0.3 mmφの小さいビート型の試料を用い、極めて精密に温度調整され且小型炉により、サーミスターを種々の温度、時間、熱処理後急冷し抵抗を測った。これらの測定から上述  $Co_3O_4 \rightleftharpoons CoO + O_2$  の反応とサーミスター抵抗の変化には極めて密接な関係がある事がわかり、その反応速度と併せて考慮する時、 $CoO - SrO$  系サーミスター製品の抵抗、温度係数のパラッキを説明する事が出来た。この結果を用いればサーミスター製造に対し熱処理温度、圧力、時間及びその後の処理が如何に重大な要素になっているかを説明する事が出来る。

(28) 電解による高活性、強磁性酸化物の製造に関する研究 (※1報)

$Fe_3O_4$  及び  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  の生成機構

科学研究所

武井 武, 杉本光男

(10分)

NaCl 又は KCl を電解液、電解鉄を陽極として電解すると微細な委磁性酸化物が得られる。この酸化物の組成は  $Fe_2O_3$  に近い。この  $Fe_2O_3$  に近い強磁性酸化物が生成される機構を磁気的測定から解析した結果について述べる。この緩慢な電解酸化では  $Fe_2O_3$  は出来ない。よ  $Fe_2O_3$  を生成せしめるためには急速な酸化が必要であることを知った。

(29) 板状絶縁酸化鉛電極製造法の改良

日本カーバイト工業(株)、三和化学(株) 大須賀 喬 (20分)

鉄円筒の内面を陽極として硝酸鉛水溶液を電解して過酸化鉛を厚く電着させこれを加工して製造する板状絶縁酸化鉛の製造法において鉄円筒基体を電着槽の一部とし電着面ののみが電解液に接触する様にした電着装置を試験し基体より鉄が溶出することを防止し電着条件の改良を計った。これにより在来法に比して操作が簡易となり絶縁材料等の副資材が不要になると共に平滑な電着物を得ることが容易になった。次に従来製造した板状絶縁酸化鉛電極は片 5cm、長さ 30cm、厚さ 0.8~0.9cm であつたが加工方法を改良して長さ 45cm の電極を試験した。

(30) 亜鉛電解採取における鉛陽極に関する研究(オ3報)

東北大学工学部金属工学科、森岡 進、今井雄一 (10分)

オ1報において低酸低電流密度法の電解条件の下における塩素イオンの影響について報告した。今回は高酸高電流密度法における塩素イオンの影響について研究した。前回同様(実験I)酸素過電圧、電位一時向曲線及び析出亜鉛の粗度に反する塩素イオンの影響を数種電解条件の下において比較した結果、並びに(実験II)真空管電圧計を用いて微小電流密度による電位一時向曲線を求め、 $PbO_2$  皮膜化成の過程及び塩素イオンの影響を報告する。その結果として(実験I)においては、酸素過電圧は塩素量 0~150mg/l では明らかな差異は認められず、低酸低電流密度法の場合同様には鉛極より鉛-銀極、液温 25℃より 40℃がすぐれておりその差は低酸法の場合より明かである。又(実験II)においては塩素イオンの存在は、鉛-銀極においては、その化成時間を長くする。液温による差異はあまりみられなかつた。低酸法の場合に較べて、化成が早く、鉛極においては、特に電流を切断した後速かに還元される( $PbO_2$ の電位が殆んど現われぬ)と云うことが分つた。

(31) ニッケル陽極のX線廻折による研究

九州大学工学部、○齋山哲郎、町保雅宏、坂井 稔 (20分)

前報(昭27年電化大会)に続いて水電解におけるNi陽極の変化を調べた。電解液はKOH溶液 3~6/100N、液温 5~80°C の範囲で電解し、Ni陽極生成物をX線廻折により調べた。生成物は  $Ni_2O_3(OH)_4$ 、 $4Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni_2OOH$  及び Ni であつた。これは井上氏の得られた結果と一致する。(昭和27年電化講演)主生成物は  $Ni_2O_3(OH)_4$  で常温で安定であるが高温では不安定であり例えば 1/100 の濃度では液温 70~80°C ではもはや生成しない。電解温度を途中で高温にすると、低温で生成したこのものの Debye 環が徐々に消失し、一方副成物である  $4Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni_2OOH$  の prism 反射(110)が強く現われてくる。然しKOHの濃度が 1/10 以上になると  $4Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni_2OOH$  は生成しない。多くの場合に極表面に新たに金属Niが生成するが、これは低温且つ 1/100 の

時は全く認められなかった。この金属 Ni は高銀水酸化物の分解により生じたものである。3種の Ni 化合物即ち  $\beta$ -NiOOH の生成が KOH の高濃度の時に推定されるが未だ確認するには至っていない。尚 1% KOH の高温電解では金属 Ni の線が消失して一群の Debye 環が現われたが何であるか不明である。

自 13.00.

(32) 二酸化マンカンの加熱変化について (※2報)

名古屋大学工学部, 佐々木熊三, 〇川沢昭秋 (15分)

二酸化マンカン を 350°C 以下の温度にて加熱した場合の放出水分, 極電位及び pH 等の変化については先に報告した。今回は 350°C 以上 580°C までの加熱によって次の結果を得た。

1. 加熱による重量の急激な減少は、電解マンカンでは 450~500°C, 天然マンカンでは 500~580°C の間であり、350°C における重量減と 450°C における重量減との差は 0.5~1.3% で、その約半分が二酸化マンカンの分解による。
2. 各温度に加熱した二酸化マンカン を塩化アンモン水溶液と振盪したときの pH は 250~450°C の間では略直線的に増大する。
3. 各温度に加熱した二酸化マンカンの極電位は、250~450°C の間では直線的に低下する。
4. 350°C 以上に加熱すれば天然マンカン、電解マンカンの区別なく、pH-極電位の関係は、各加熱温度に相当したそれぞれ一つの直線上に乗る。又その直線の傾斜は、 $E = E^0 - 0.059 \text{pH}$  の理論傾斜とよく一致し、加熱温度が高くなる程  $E^0$  の値は小になることが明らかにになった。
5. 450°C に加熱したときの有効酸素はわずかに減少し、その量は二酸化マンカンの種類により異なるが 0.76~3.95% 減少する。

(33) 新しいアルミナの変態について (その2)

東京工業大学, 舟木好右衛門, 〇清水義勝 (10分)

3種の水酸化アルミニウム、*hydrargillite*, *bayerite* 及び *bohmite* を出発試料としてその加熱変化を  $\alpha$  型転移の間から新しいアルミナの変態のあることは既に発表した [工化, 56, 53 (昭28)]。然るに *Stumpf* 等 [Ind. Eng. Chem. 42, 1396 (1950)] はこれとは異つた見解を発表している。更に本研究人等も自身の実験結果に対し了解に苦しむ点もあるので、更にこの変態を明らかにするために含水塩化アルミニウム及び含水硝酸アルミニウムを出発試料として 700~1300°C の間におけるアルミナの加熱変化を X-線的に詳細に調べ低温型と高温型の間に見出し変態とは又全く異なる新しいアルミナの変態を見出した。これ等の実験結果よりアルミナの変態に対し新たな提議を提案したいと思う。

(34) 四塩化チタンの加水分解によって生成する各種二酸化チタンの性状について

東京工業大学, 舟木好右衛門, 〇佐伯雄造 (10分)

先に筆者等は液相における  $TiCl_4$  の加水分解を研究し、その生成状態によつて *Anatase* 型及び *Rutile* 型の現われることを明らかにした。この関係を定量的明かにする目的のもとに  $TiCl_4$  と  $H_2O$  との量比、加水分解温度及び時間、各種電解質 ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $KOH$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $KNO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  等) 等の影響を詳細に調べ生成する  $TiO_2$  の *Anatase* 型及び *Rutile* 型との関係を明らかにした。次に各種条件のもとに生成した *Anatase* 型及び *Rutile* 型の含水率、脱水状態及び *Anatase* 型より *Rutile* 型への転移等について調べその生成過程について考察した。なお興味あることはいずれの場合も *Brookite* 型は差見出来なかつた。

(35) 鉛蓄電池ペーストに関する研究 (カ5~6報)

日本電池株式会社

・高垣徳二郎

(35分)

(第5報)  $120^\circ C$  にて分解するペーストの結合水について、

鉛蓄電池の  $PbO-H_2SO_4$  系ペースト中には、 $120^\circ C$  にて分解する結合水が存在する事は、既に第4報にて観察し居所である。即ち、 $PbO-H_2SO_4$  ペーストの  $120^\circ C$  での分解は塩基性炭酸鉛の結合水の分解と類似している事実より、これが結合水である事を推察したのである。しかしながら、この  $120^\circ C$  での分解が結合水によるものであるか否かについては、尚多少の問題があると考へられるし、更にこれが結合水とするならば、如何なる性質のものであるかは全く未知の事柄である。本報においては、この点について種々検討した結果明らかとなつた事実を述べる。

(第6報)  $170^\circ C$  にて分解するペーストの結合水について、

前報迄においては  $PbO-H_2SO_4$  系ペーストには  $120^\circ C$  で分解する結合水のある事を明らかにした。さて、次に問題になる事はかかる  $PbO-H_2SO_4$  ペーストについて、上述の結合水のほかに結合水は含まれていないかどうかと云ふ事である。本報においてはこの点を詳細に吟味してみた。その結果、 $PbO-H_2SO_4$  ペーストには  $120^\circ C$  にて分解する結合水のほかに、 $170^\circ C$  にて分解する結合水が存在すると考えられる事実を見出した。第4報にて述べ居る如く、この分解点は塩基性炭酸鉛の分解温度  $170^\circ C$  と一致している為、判別が困難ではあるが、炭酸鉛による分解とは別にペーストの結合水によると思える分解のある事を推察し得た。



(36) アルカリ蓄電池陽極に及ぼすMgの影響 (第1~2報)

本多電機株式会社、細野富造、渡辺桂一郎、保原昭雄

(30分)

(第1報)

アルカリ蓄電池における陽極活物質としての水酸化ニッケルはその製造工程における膠状に近い物質のためには純物を吸蔵若しくはイオンとして吸着する事が多いのであるが特にMg, Alなどは水酸化ニッケルと共に固溶体水酸化物として水酸化ニッケルの格子内に純物として容易に形成され水酸化ニッケルの陽極的特性を変更せしめる純物として大きい影響を及ぼすものである。本報はMgの陽極的に与える影響を及ぼす基礎的な問題について検討した。即ち既知Mgを含む試陽極板0.5t, 0.70, 7.63% (いずれもMg/Ni(OH)<sub>2</sub>Content)により電池単極電位並びに電池容量を検討したが充電率からはMgが混在することによって早くから電位が上昇し水電解の電位を示し次第にガス発生を伴い充電率が遅く充電状態が完成され難い事を示した。放電率からはMgの量と共に電位は急速に低下し電池容量は激減する。この傾向は放電の外周温度が高くなると共に容量減少の程度が顕著に増加する。これ等の問題は内部抵抗並差度分極の増加によるものではなくて水酸化ニッケル格子内に固溶しているMgが水酸化ニッケルの酸化を妨害するものであることを知った。即ち陽極板活物質並びに酸化による高級水酸化物の活性酸素は異常に少く水酸化ニッケルの陽極的性質を変更せしめ酸化妨害を及ぼすものと考えた。

(第2報)

水酸化ニッケル、水酸化マンネシウムはその結晶構造は非常に酷似しいずれもCαI<sub>2</sub>型C6Type六方晶形に属し両者とも層格子構造を有している。そのイオン半径は0.78Åでニッケル、マンネシウムの混合懸濁液からは任意の割合のものに容易に固溶水酸化物を形成するものと想像される。実験結果ではα, C軸共に連続的に変化しいずれも少しづつ膨大することを認め其の軸率は1.482-1.52に渡って増大し固溶水酸化物を形成することを確認した。Mgの固溶程度の少く0.5~3.0% Mg/Ni(OH)<sub>2</sub>では就成放電において遂に格子が収縮することを認めた。これはMgを固溶する水酸化ニッケルの異常な現象である。岡田、白石、渡辺(工化, 57, 129(昭23))及び岡田、白石、保原(工化, 53, 5(昭25))等は生成する高級水酸化物は酸化をうける水酸化ニッケルの結晶程度によって広い範囲に酸化程度が変化することを述べているがMgを固溶する高級水酸化物においてはNi/O.35程度においても水酸化ニッケルの格子のまゝ存在している事を認めた。熱成によって水酸化ニッケルの結晶格子が発達し完成するか又はMgを固溶することによって水酸化ニッケルの層間結合が強固となって酸化によって容易に高級水酸化物の養育を取る事が難しく活性酸素を広い範囲に亘って保有し水酸化ニッケルの格子を存続し得るものと認められる。Mgの固溶は一層その性質を助長する方向に働くものと考えた。

(37) アルカリ土類金属カーバイドの水蒸気による分解について

東京大学工学部応用化学教室、○向方 隆 国策パルプ附属研究所、山中義雄

黒津恭二

(20分)

カルシウム、カーバイドの水蒸気による分解については比較的研究が少く、青野氏の400℃

以上における研究があるのみである。本研究は低温における水蒸気とカーバイドとの反応について詳細に検討したものである。カーバイドの生成量と生成温度によって、水蒸気で分解した時のカスの組成、特にアセチレンと水素との比は著しく異なる。この比などの様々な条件で影響されるかを詳細に検討した。又バリウム、カーバイド、ストロンチウム・カーバイドについても検討し、又この分解に対する不純物、特に炭素の影響について調べた結果を報告する。

### (38) カルシウム・カーバイドに関する研究 (※4報)

黒鉛化度の異なる炭素と石灰との反応性について

東京大学工学部応用化学科応用電気化学及び光化学研究室、向坊 隆

国策パルプ工業株式会社附属農林科学研究所

○山中養雄 (15分)

黒鉛化度の異なる諸種炭素と石灰と  $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{Ca} + \text{CO}$  なる反応を行わしめ、黒鉛化度の差異が上記反応の反応性に及ぼす影響を調べた。その結果、黒鉛化の進行に伴い、上記反応の活性化エネルギーは顕著に変化する事を知った。即ち、Great Lake 石炭コークスの末処理 同  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1900^\circ\text{C}$ ,  $2150^\circ\text{C}$  焼成、鱗状黒鉛、及び、アチエソン電極黒鉛、につき、それぞれ 1425, 1454, 1349, 1028, 1204, 1260  $\text{Kcal/mol}$  の値を得た。黒鉛化の進行に伴う活性化エネルギーの変化は、 $1500^\circ\text{C}$  焼成附近に、その極大点 (145  $\text{Kcal}$ )  $2500^\circ\text{C}$  附近に極小点 (70  $\text{Kcal}$ ) を持つ如く変化し、更に高温度に焼成したものは、再び、活性化エネルギーは増大する。この活性化エネルギーの変化の概略は、炭素を酸式で酸化する場合の黒鉛化度と活性化エネルギーの変化の概略と酷似しており、従って  $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{Ca} + \text{CO}$  なる炭素の酸化反応は、燃焼による酸化の機構よりもむしろ、酸式酸化の場合と類似した機構によって行われるものと考えられる。

### (39) 工業カーバイドの電気抵抗について

日本軽金属株式会社 蒲原工場、○池田謙吾, 上野良一 (15分)

工業カーバイドの常温附近の電気抵抗はその品位、結晶軸の方向等によって勿論著しく異なるが、一般には高低抗を有するものと云われている。然し乍らその抵抗は温度の上昇に伴って次第に減少し、例えば Hahnkeop (1889) によれば、カーバイド融体では概ねその比抵抗は水銀の400 ~ 600倍程度であると報ぜられている。これらに関する研究は実際のカーバイド製造炉中における電圧降下即ち電荷エネルギーの分布状態を明らかにし、最適操炉条件の決定とか、最適の電炉設計の諸元を決定する上に極めて有意義な又有用な資料を与えるものである。然し乍ら従来この方面の研究は極めて少い。しかも各研究者によって求められている電気抵抗値には大きな差が見られ、一定した値が得られていない。演者等は以上の理由から或種の品位の工業カーバイドを用いて、先ず常温から大約  $800^\circ\text{C}$  迄の温度変化に伴う抵抗値を測定し、次の如き興味ある結果を得たのでこれらについて報告する。

(1) カーバイド固体の電気抵抗の温度変化は不可逆的で P. V. Geldz 等 (1948) が指摘している様に或温度 (転移点) 以上に加熱処理したものの常温における抵抗は未処理のものより著しく低抵抗を示し、又新しくその温度以下で加熱処理したもののそれは未処理のものより高抵抗を示す事を認めた。即ち従来各研究者によって提出されているカーバイドの電

気抵抗値の不一致の一因はカーバイドの熱履歴を無視した事にある。

(2) 上記熱処理を受けたカーバイド固体の電気抵抗値は時間の経過と共に旧の安定状態の抵抗値に徐々に復する。

(40) 輻射温度計用円錐形鏡面について

東京芝浦電気株式会社 マツタ研究所、 吉田重蔵 (15分)

輻射温度計には外部の輻射を防ぐため鏡筒を用いているが、コーン型鏡面を適当に用いる時は上の作用の外、赤外線も利用出来る事を知ったのでその結果を報告する。測定は薄片型(フレーク型)サーミスターによった。これは合金箔酸化によって自依したものである。 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 5\mu$ 位の小型なもので、常温抵抗 $5\text{k}\Omega$ 位の低抵抗型のものを用いた。L3型スリットと組合せて抵抗変化を測りサーミスター抵抗の温度係数とからサーミスターの温度上昇を測るという方式である。従来の熱電対に較べ簡便な上、高温度でありこの様な輻射の測定には極めて便利である。コーンは硝子数 $\text{Al}$ 蒸着したものと $\text{Cu}$ 又は $\text{Al}$ 製で内面をよくパフで磨いたものを用いた。用いるの形のものを作り、その実測及び計算値から、被測定対照からの巨量に無関係な測定可能なもの、同じ感度でFの出来るだけ大きいもの等を求めた。 第2日

(41) 電解研磨液による槽、極板等の腐蝕について 自900

三菱重工工業株式会社、神戸造船所、○三好 泉、 鮎、 元一 (20分)

電解研磨に用いられる電解槽、陰極、陽極等の材料は電解中及び休止中に電解液によって腐蝕溶解せられる場合が多く溶出金属によって仕上面の光沢等が劣化することがある。本実験は硝酸系、過硫酸系等の各種電解液によって金属材料かどのように腐蝕せられるかについて検討したものである。同系統の主成分の電解液でも副成分や添加剤の種類、濃度によって同一金属に対する作用が大きな影響をうけるものである。

(42) 腐蝕現象に関する電気化学的研究(カ5報)中性溶液中の鉄の腐蝕速度と分極特性

北大工学部、 岡本 剛、 ○久保田 宏、 同理学部、 永山政一 (15分)

カ3報 ~ 4報において空気で飽和した酸性水溶液中の鉄の腐蝕速度と分極特性の關係について報告した。今回は中性溶液について得られた結果について述べる。

装置は前報と同様のものを使用し、 $0.2\text{mol Na}_2\text{SO}_4$  溶液中で回転下の軟鋼試料丸棒につき腐蝕速度の時間的、変化を測定した。同時に同試料の陰分極電流曲線を決めると、この曲線は一つの限界電流を示し、しかも腐蝕の進行と共にA、B、Cの順序に漸次低下する。(図参照)この限界電流が酸素の拡散抵抗によるものとし、その低下は生成酸化被膜による抵抗の増大によるものと見做して自然電極電位における限界電流値P、Q、Rを求めた。この値は実際にそれぞれの状態の下で求めた腐蝕速度の値と10%の誤差範囲内で一致した。窒素気流中で求めた陽分極曲線は近似的に局部アノード分極曲線と見做しうるが、これは生成酸化被膜により余り影響されず、しかもP、Q、R点はほぼこの曲線上にのることを知った。

腐蝕の進行に伴う生成酸化被膜内の酸素の拡散抵抗の時間的変化は腐蝕の初期において廻

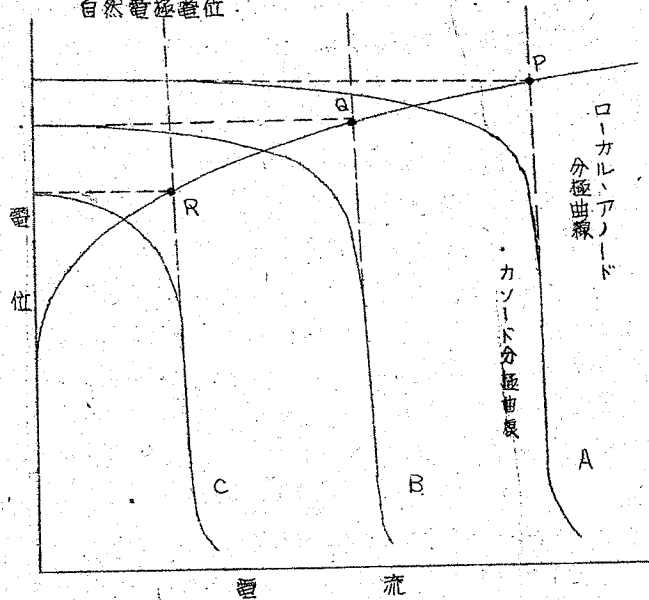
転数によって影響を受けず時間に対してほぼ直線的なる結果を得た。

(43) 腐蝕現象に関する電気化学的研究(オ6報)水素で飽和した酸性水溶液中の鉄の分極特性

北大工学部 岡本 剛  
理学部 ○永山政一(15分)

既にオ4報において空気存在の下における酸性水溶液中の鉄の分極特性につき報告したが空気を水素と置換した場合の分極特性を求めた。0.265Nの硫酸酸性水溶液中の鉄試片につき、前報と同様の方法により、電流

自然電極電位



密度 $2.0 \text{ mA/cm}^2$ までの範囲に亘って陰陽両分極曲線を求めた結果、ヒステリシス曲線が得られた。しかも測定点は安定せず、陰又は陽の方向に移動する傾向がある。この原因を究める爲にこの試片を強く陽に又は陰に分極した後、逆に陰分極又は陽分極した時の測定点の变化の方向、並びに一巨強く陽又は陰に分極面後の自然電極電位の値とどの变化の方向、それぞれ電位値に対応する腐蝕速度を実測した。以上の実験事実から次のことが推論される。

- (1) ヒステリシス現象は鉄中の吸蔵水素によって規正される表面状態の変化による。
- (2) 吸蔵水素量が多い程、鉄表面の水素発生又は鉄溶解の有効表面積は減少する。
- (3) 自然腐蝕時の腐蝕速度の値の変動は主として局部アノード分極の変化によって支配される。最後に得られた局部電池の分極特性を以上の推論に基づいて説明する。

(44) 腐蝕現象に関する電気化学的研究(オ7報)

塗装鋼片の食塩水溶液中における分極特性

北大工学部 岡本 剛、○諸住 高、三谷幸雄 (15分)

従来浸漬塗膜の電気化学的試験法として提唱されている主要なる方法は(1)金属|塗膜|腐蝕液|非分極電極なる電池の自然電極電位、短絡電流又は所謂内部抵抗に注目する方法、(2)交流抵抗、電気容量等の交流特性に注目する方法とに大別出来る。この中オ1の方法は塗膜面の陽分極状態における電流電圧曲線のある1部の形状のみを前記とすることに相当する。我々はこれを拡張して外部電流を流用して陰陽面分極状態に亘る電圧電流曲線を求めた。即ち真空電位計を用い、3%食塩水溶液にて酸化鉄、銻丹、クロム酸亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛末、アルミニウム末等をロタメントとする亜麻仁油系塗料及び人造ゴム、タール系、交換樹脂塗料等を含む若干の実用塗料の塗装鋼片の電圧電流曲線を+0.3V〜-1.5V(塩化銀電極基準)の範囲で観測した。その結果浸漬直後の試片は各塗料により特性的なヒステリシス

を持つ電流密度曲線を示した。これを長期間浸漬するか、引接或は陰陽分極して強制的に破壊する等の自然又は人為的損傷をうけると、大部は類似の  $\log i - V$  曲線に近づき、その際の曲線の平行移動の程度から損傷の進行度を零々推察することが出来る。更に塗膜の交流抵抗及び電気容量の測定結果と対照することにより本法の特異性について述べる。

#### (45) 陰極防蝕法に関する研究 (※1報)

##### 水冷却器の鉄管に対する適用

工業技術院東京工業試験所。重野幸太、小林豊治、吉野久雄、太田元久 (25分)

水中又は地中の金属体を電気化学的に防蝕する所謂陰極防蝕法が近年米國等で盛んに適用される傾向にあるが、我々は本法を水冷却器その他の装置に適用する目的で数年来、所種の実験に着手した。先ず塩水中の鉄鋼に対する陰極電流の防蝕効果を試片を用いて基礎的に実験し、塩水の濃度、温度、流速、通気等の各種条件における完全防蝕に必要な陰極電流密度を決定した。また鉄鋼表面の分極された電位が、一定値又は分極電位値が一定値に達するときにも完全防蝕が成立することを確認した。このデータに基づいて東京瓦斯鶴見工場の水冷却器を防蝕する計画を樹てた。電流源としてセレン整流器を用いて上下の各水室に設置した銻鉄又は黒鉛製の電極からこれを所定の陰極電流を管板及び管内に向けて流入させる方式によって約1年間の実地試験を行った。管板に近い管内に装着した円筒試片の重量から防蝕効果を確認した。更に飽和甘汞電極を鉄管内を移動させ管壁の電位を真空電位着針を用いて実測した結果、内径6.8mm、長さ8mの鉄管の全長に亘って防蝕上充分な電位に到達していることを明らかにした。次に昭和石油川崎製油所の海水を用いる冷却槽の鉄管外面に本法防蝕法を適用し、同様に管壁の電位を実測した。槽内各部に亘って充分な防蝕電位に達していることが確かめられた。

#### (46) 陰極防蝕法に関する研究 (※2報)

##### 冷却管内における電流分布

工業技術院東京工業試験所、重野幸太、小林豊治

(20分)

水冷却器の如き長い金属管を有する装置に対して陰極防蝕法を適用するため、管端部の水室に電極を設置し、これを外部電源の正極に接続し、又冷却管をその負極に接続して外部電源より防蝕電流を供給するとき、冷却水の抵抗に基く電位降下によって防蝕電流は陽極より遠ざかるに従って減衰するが、一方管内面には電流密度に關係する分極作用が起るためこれが電流分布を均一化するのに役立つ。そこで両者の相互作用によって形成される管内の電流分布を知るため合成海水において鉄の分極特性を求め、これを適用して管内の電流分布を知る簡単な一般式を導出すると共に前報に述べた実施例について実際の計算を行い、更に電位分布の実測結果と比較してその実用性に関して検討をなしたので、それらの結果について報告する。

#### (47) 陽極現象の研究 (※13 ~ 14報)

工業技術院 電気試験所 電力部、

石山豊次

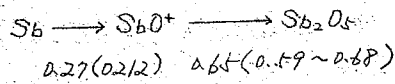
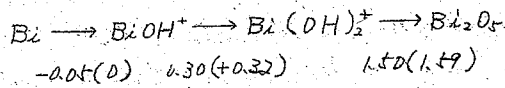
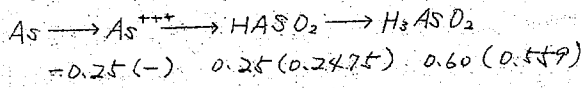
(20分)

(No. 13 報) 炭 HNO<sub>3</sub> 中の Fe 及び Cr の不働態検出の考察

独自の測定方法により、上の不働態が酸化被膜の生成によるものではなく、*adsorbed oxygen* 及 *free oxygen* に基くものであり、特に電気化学的挙動の不活性は殆んど *free oxygen* の作用であることを論証する。

(No. 14 報) As, Bi, Sb の各論

前報までの考察に引きつゞき、As, Bi, Sb の陽極現象を解析する。測定法は *Hickling* (*Build-up curve* 及 *Thyratron Potentiometer*) *Mc Donnell* (*pulse polarizer*) *Bowden* (*Decay Curve*) その他の方を最も厳密に批判し改良したものである。その結果、As, Bi, Sb 陽極の酸性、中性、アルカリ性水溶液中での挙動、真表面積と見掛けの表面積の問題、電流密度との関係、耐蝕度等が明確に判明した。一例として、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中での挙動を示せば次の如くである。(但し数字は E<sub>2</sub> の値、単位 Volt)



初めの数字は筆者、( ) の数字は *Latimer* の値