

昭和31年4月28日, 29日 於横浜国立大学工学部

電気化学協会 第23回大会

学術講演要旨

社団法人 電気化学協会

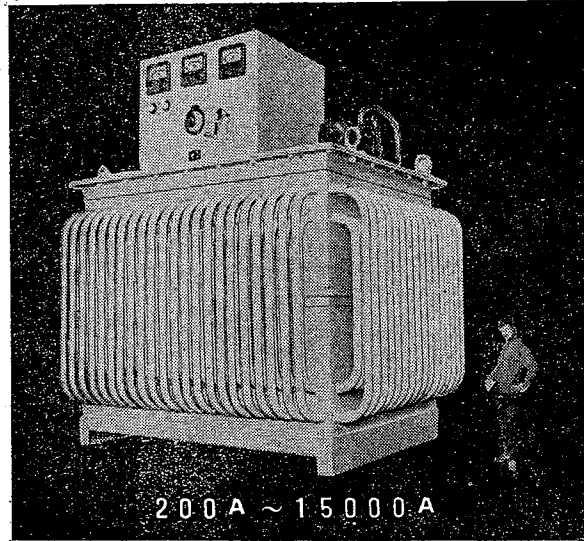
東京都千代田区有楽町1の3

TEL (20) 0897

油冷型 セレン整流器

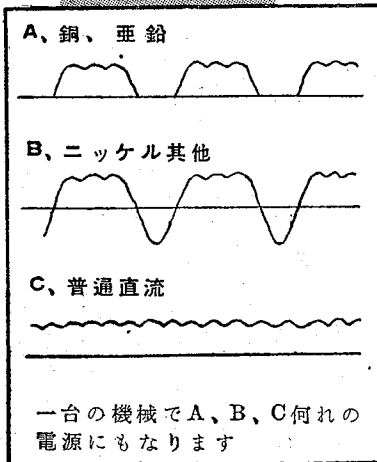


不完全整流光沢メッキ法!!



200A ~ 15000A

不完全整流法に関しては田島博士
編著表面処理ハンドブック
(産業図書株式会社)基本技術
編第1.13節参照



株式会社 千代田

本社営業所 東京都千代田区神田鍛冶町2の10
電話 神田(25)5724・9037 夜間(33)2798

名古屋営業所 名古屋市千種区山門町2の62
電話 千種(73) 2 0-3 8

第
7
8
9.
10.
11.
12.
13.

第23回大会プログラム

期 日 昭和 31 年 4 月 28 日 (土), 29 日 (日), 30 日 (月) の 3 日間

会 場 横 浜 国 立 大 学 工 学 部 横 浜 市 南 区 大 岡 町

28 日 (土)	I 学 術 講 演	9.30~12.30
	II 通 常 総 会	13.00~14.00
	III 協 会 賞 受 賞 者 記 念 講 演	14.15~15.30
	IV 特 別 講 演	15.45~16.45
	原子力の動き	前東大教授 嵯峨根遼吉氏
	V 懇 親 会	(会費 700円)
	迎 賓 館	18.00

(懇親会出席希望の方は4月21日(土)迄に添付の振替用紙で会費700円を添えて御申込下さい。)

横浜市西区老松町 市長公舎前(市電野毛坂下車徒歩5分
市電榎木町下車徒歩10分)

29 日 (日) 学 術 講 演 9.30~12.30, 13.00~16.30

30 日 (月) 見 学 会 [定員各班共 30 名] 10.00~15.00

- 第 1 班 昭和電工横浜工場——日本ビクター——大日本製糖横浜工場
集 合——10.00 昭和電工 (国電新子安下車東口徒歩 10 分)
- 第 2 班 明治製菓川崎工場——東京芝浦電気堀川工場
集 合——10.00 明治製菓 (国電川崎駅西口徒歩 5 分)
- 第 3 班 神奈川県工業試験所 (バス) ——横浜港湾視察 (横浜港大榎橋よりランチによる)
集 合——10.00 工業試験所 (市電又は六ツ浦, 堀ノ内ゆきバスにて杉田下車)

第 23 回大会 学術講演プログラム (○印は講演者)

4 月 28 日 (土)

第 1 会場 (9.30~12.30)

1. 脱水燐酸による銅の化学研磨について
(第 7 報) 脱水燐酸中における鉄の溶解 (その 2) 東工大 佐 治 孝 (15分)
2. アマルガメーテッド・アルミニウムの Galvanic Anode 特性
(第 2 報) Boosting Anode としての挙動 東大生研 久 松 敬 弘 (15分)
3. 電解法による黄銅の脱亜鉛機構の研究 (第 1 報)
新三菱重工 (株) 神戸造船所 柴幸雄・○大沢安隆・鱸 元一 (15分)
4. 鉄における抵抗分極の測定 日立中研 ○榎窪一郎・北川 公 (15分)
5. 水素過電圧と金属の物性 東大工 及 川 充 (25分)
6. 電池および外部電源作用における陽極と陰極とのエネルギー量変化 日大工, 医 山 本 洋 一 (20分)

第 2 会場 (9.30~12.30)

7. 電流滴定法による微量アルカロイドの定量 (第 15 報)
塩酸酸性溶液中における微量カフェインのケイタングステン酸による電流滴定法
横浜国大工 小 川 忠 彦 (15分)
8. 電流滴定法による微量アルカロイドの定量 (第 16~17 報)
塩酸酸性溶液中における微量塩酸コカイン及びパバヴェリンのケイタングステン酸
による電流滴定法
横浜国大工 小 川 忠 彦 (20分)
9. マンガン (III) を用いるクーロン滴定 横浜国大工 河村文一・○鈴木繁喬 (20分)
10. ニトロベンゼンスルホクロリド定電位還元 熊本大薬 ○占部則明・安河内一夫 (12分)
11. 回転金属極による電位測定 東大生研 ○菊池真一・吉田弘美 (15分)
12. 交流ブリッジ・ポーラログラフ法の研究 東大生研 仁 木 栄 次 (20分)
13. ケトンの存在における亜硝酸ソーダの電解 (オキシムの電解的製法) 大阪府大工 林 忠 夫 (15分)

14. アンスラキノン電解製造法の研究
不純アンスラセンの Ce^{+4} 及び V^{+5} による電解酸化 東工大。白井孝三・杉野喜一郎 (15分)
4月29日(日)

第1会場 (9.30~16.30)

15. 硫化亜鉛に対するピロリン酸ソーダの吸着と界面動電位について 横浜国大工。塩谷繁雄・天野開一 (15分)
16. イオン交換膜の電気化学的研究 (第10報)
モザイク型イオン交換膜による食塩溶液の電解濃縮 都立大工 田島栄・小坂勇次郎・添田全一 (20分)
17. イオン交換膜の電気化学的研究 (第11報)
食塩溶液の電解濃縮における K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} 等の影響 都立大工 小坂勇次郎 (15分)
18. イオン交換体の電気化学的研究 (第26報)
イオン交換膜による食塩水の電解濃縮(その3) 九大生産科研。清山哲郎・九大工 石橋信彦・坂井渡 (15分)
19. イオン交換体の電気化学的研究 (第27報)
イオン交換膜による食塩水の電解濃縮(その2) 九大工。石橋信彦・九大生産科研 清山哲郎・九大工 坂井渡 (15分)
20. イオン交換体の電気化学的研究 (第28報) 海水電解による曹達の製造
東洋曹達工業(株)。木佐木 尚・九大生産科研 清山哲郎・九大工 坂井渡 (15分)
21. 解汞に関する研究 京大工。日根文男・岡田辰三 (15分)

— 昼食・休憩 —

22. 希薄塩素ガスからの塩素の回収(第2報) 圧縮冷却法と塩素ガス濃度の関係 東大工 向坊 隆・中島一郎 (20分)
23. 塩素酸塩電解製造におけるクロム電鍍陰極の還元抑制機構について 慶大工 立野皓庸・永井 隆・武井 武 (15分)
24. 板状過酸化鉛電極による臭素酸加里の工業的製造について
(過酸化鉛電極の製造並びに応用に関する研究第23報) 三和純薬(株) 大須賀 喬 (15分)
25. 電解マンガンの製造法に関する研究(第5報)
陰極電流効率に及ぼす電解液の温度、攪拌並びに不純物の影響 金沢大工 千葉 喜美 (12分)
26. スルファミン酸塩によるクロム電着の研究(第2報)
浴組成並びに電解条件の検討(その2) 静岡大工。石黒孝義・竹内郁夫 (15分)
27. ケイフツ化ソーダを添加したクロム鍍金浴(第3報) 作業条件 名工技試。林 禎一・三輪 滋・高木終司 (20分)
28. 黒色クロム鍍金の分極現象について 大阪府大工。岡田秀弥・石田武男 (15分)

第2会場 (9.30~16.30)

29. 焼結式アルカリ蓄電池陽極板(続報) 還元ニッケル粉を基板原料とする場合 鉄道技研国立分所 杉 田 誠 信 (12分)
30. 空気湿電池用炭素陽極の寿命について(第1報)
放置及び放電による炭素陽極に対する電解液の滲透 日本電池(株)。牧野三郎・加藤 修 (20分)
31. 空気湿電池用炭素陽極の活性度について
(第3報) 焼成雰囲気の影響 大阪府大工 上池 修・成子栄三・大野健一・館野博明 (20分)
32. 有機化合物の2成分系の透電的研究(その3) 金沢大理 外村徳三・丸芳十郎・三宅三朗 (15分)
33. 冶金に用いる恒温熱量計の考案 埼玉大文理 早川 保 昌 (15分)
34. 高温恒温装置の試作 横浜国大カーバイド化研 友成忠雄・高橋正雄・十川統一・荒川秀雄 (15分)
35. カーボランダム炉内 α 結晶体における変態分布 横浜国大。十川統一・友成忠雄 (15分)
36. α カーボランダム生成に対する考察 横浜国大 友成忠雄・十川統一 (15分)

— 昼食・休憩 —

37. 炭化石灰生成反応速度に及ぼす添加剤の影響 横浜国大カーバイド研 友成忠雄・田中秀雄 (15分)
38. 石灰窒素中の炭素に関する研究 東工大。井上寿雄・清水光明・杉野喜一郎 (25分)
39. 高チタン滓の研究(第3報) 慶大工。吉田哲郎・武井 武 (15分)
40. 三塩化チタニウム複塩の製造について 京大工研 岡田辰三・河根 誠・端野朝康 (15分)
41. チタンコーティングの研究(第1報)
 $TiO_2-NaF-3NaF \cdot AlF_3$ 3元系について 慶大工 武井 武・山口 喬 (10分)
42. $AgCl-KCl, LiCl$ (共晶) 混合熔融塩の熱力学的性質 横浜国大工 高橋 正 雄 (20分)
43. $NaCl-KCl-LiCl$ 3元系相平衡状態図について 慶大工 武井 武・松村東市 (10分)
44. 熔融酸素酸塩中の酸素イオン濃度について 九大工。三根剛四郎・清山哲郎・坂井 渡 (15分)

電気化学協会 第 23 回大会

学術講演要旨

(1) 脱水磷酸による鋼の化学研磨について (第7報)

脱水磷酸中における鉄の溶解 (その2)

東京工業大学 佐治 寿 (15分)

さきに、脱水磷酸 (比重 1.99) 中の鉄の溶解機構を解明する目的で、本液中に浸漬した鉄を陽及び陰に分極せしめた場合の電流密度-電位曲線を、 90°C 、 150°C 、 190°C の3つの異なる温度において測定し、その結果に対して電気化学的腐蝕理論に基づく解釈の可能性を試みた。その結果、定性的にはよく説明し得ることが分ったが、 150°C 以上の場合では定量的な一致を得られない。

この点をさらに検討するため、腐蝕速度の温度変化曲線を実測し、これから鉄溶解に要する活性化エネルギーを計算してみた。これによれば、 100°C 以下ではほとんど活性化のエネルギーを必要としないのに反して、 100°C 以上では 10 Kcal 以上を必要とする。又、この腐蝕速度の律速過程が反応速度自体にあるか、或は反応速度自体にあるか、或は反応物質乃至生成物質の拡散速度に存在するかについて実験的に吟味した。これらの結果と、さきに報告した脱水磷酸の液体構造の温度推移に関する考察とを併せ勘察すると、 100°C 以下では電気化学的腐蝕機構が主体であるが、同時に 150°C 以上では分子反応機構を含む考察もなされた。

(2) アマルガメーテッド・アルミニウムの Galvanic Anode 特性 (第2報) Boosting Anode としての挙動

東京大学生産技術研究所 久松 敬 弘 (15分)

(2)

純アルミニウムの表面をアマルガム化することによって、アルミニウム本来の *less noble* な性質を現出させることができる。前報でのべたように、このものは種々の欠点をもつけれども、たえず海水中にある場合にはマグネシウム合金アノードと競争し得る特性を示す。海水中の精造物に対する食極防蝕において、初期に大電流を流してカソード表面に石灰食被覆を短時間で形成させ、これによってその後の防蝕電流の節約をはかることができる。この *Electro-coating* を行うために使用する *Galvanic Anode — Boosting Anode* としては純 Mg の *Galvo-line* が現在用いられている。アマルガメーテッド・アルミニウムはその特性からこの用途に適している。このような場合の挙動を実験室的規模でしらべた。純度、铸造・加工・焼鈍材の別などで特性が異ってくる。実験室規模では目立たない、水銀の粒界侵蝕による割れが、加工した細い棒材を用いた中間規模実験では起った腐蝕がある。できる *coating* については従来の報告のものに劣らない。なお、このアノードは電気化学的性質のみからは、Mg の 1 Ah/g に対し最極 2 Ah/g の有効発生電気量をもつ利点があるが、現状では種々の不安もともなうものである。

(3) 電解法による黄銅の脱亜鉛残構の研究 (第1報)

新三菱重工(株) 神戸造船所材料研究課

米 幸雄、○大澤安隆、 龜 元一 (15分)

脱亜鉛は黄銅系合金の1腐蝕型として種々見られる現象であるが、推進器翼、ポンプインペラー、復水器管、製塩装置等における腐蝕或いは掘付工事や稼動中において直交電流の漏洩により黄銅系合金材料は脱亜鉛を促進される可能性があり且つ又、かかる通電条件下での実験は、脱亜鉛残構の本質とも関連が深いので各種組成の黄銅系合金について直流、交流電解における脱亜鉛現象の變態、発生残構等を検討した。

(1) 海水中における直流電解では、所謂アルミニウム黄銅系合金では脱亜鉛

(3)

を起さないが、他の脱亜鉛を起す黄銅合金においては先ず海水に接する表面の β 相が冒され、電圧の上昇と共に脱亜鉛は内部の β 相や結晶粒界におよび、遂には表面の α 相も冒され、表面には銅の電着層が現われる。

(2) 同上海水中における交流電解では分解電圧以下においては必ずしも殆んど脱亜鉛を起さないが分解電圧以上ではアルミニウム黄銅合金も脱亜鉛を起す。

(3) 両電解における試料の重量損失は直流電解の方が遙かに大で、脱亜鉛生起の如何に拘わらず各試料の減量はほぼ同一であった。

更に溶液中の銅、亜鉛等の定量結果により興味ある事実を得た。

脱亜鉛の機構としては黄銅固溶体として溶液中に溶解した後、銅イオンのみが合金表面に析出し銅の電着層を形成するものと考える。

(4) 鉄における抵抗分極の測定

日立中研 ° 狩窪一郎、北川 公 (15分)

分極の測定法には種々の方法が行われているが、抵抗分極の完全な測定法は未だ確立されていない。濱君等はインタラプターを使用して、 iR -drop の測定を行い、それによって抵抗分極を算出した。即ち電極からの距離と iR -drop の関係を求め、次にこの関係から距離零における iR -drop を外挿法によって求めればよい。この測定法では電解槽の形状、電極の配置、Luggin capillary の太さ等が測定結果に非常に影響を及ぼすことがわかった。この方法によって食塩水中で軟鋼に出来るアノード皮膜の抵抗を求めた。又このときの液抵抗についてみると、電極付近で抵抗に不連続な部分があり、これはイオン濃度の差によるものではないことを明らかにした。

(5) 水素過電圧と金属の物性

東京大学工学部 反川 充 (25分)

(4)

演者はさきに Cu, Ni の各種成分合金を用い、その d -電子孔数の変化と水素過電圧の変化とがよく対応することから金属の電子構造が水素過電圧に深い関係を有することを実証した。(Bull. Chem. Soc. Japan 28 626 (1955))。したがって今回は更に金属の材質により過電圧に大小の存在する理由を金属の物性に関連して検討した。従来酸性水溶液においての水素電極反応の機構は主に水素側に着目し接触機構電気化学機構により反応速度論的に扱われて来た。しかし水素電極反応が金属を媒体として起り、且つその反応速度が金属の種類により大いに異なる以上、水素電極反応を金属の側より検討し、その物性との間に存する関連性について考察することは極めて重要な問題である。演者は $Hg, Pb, Zn, Sn, Ag, Al, Fe, Cu, Ni, Pt, W$ 等について水素過電圧を測定し、これを金属の物性量 ν/α (ν : 金属の蒸発熱, α : 分子容) で解析することにより、物性と過電圧の間に極めて深い関連性が存することを見出し、且つこれを物性論の立場から解釈し、以上の全金属範囲に於て過電圧の大きさがよく ν/α で説明出来る理由を導き、物性論的立場から水素電極反応を検討することの重要性について考察した。

(6) 電池および外部電源作用における陽極と陰極とのエネルギー量変化

日本大学工学部及歯学部 山本洋一 (20分)

宇宙にみなぎり存在するエネルギーの粒子は固定されて物質をつくり、物質はぐるりの固定されないエネルギーを含み、その含むエネルギー量の変化から現象をあらわすのである。電池および外部電源作用によって電流を止むる場合の陽極と陰極との含むエネルギー量の変化はつきのごとくである。

電池の場合

陽極の含むエネルギー量	E_a	
陰極の含むエネルギー量	E_b	$E_a > E_b$
電解質水溶液の含むエネルギー量	E_e	$E_a - E_e > E_b - E_e$

(5)

陽極より陰極へと導線により流動するエネルギー量を E_c とする。導線にエネルギー量が残らないとすれば、この流動による陽極と陰極との含むエネルギー量の変化は、それぞれ $E_a - E_c$ 、 $E_b + E_c$ である。回路における陰極より液中に入るエネルギー量を E_f 、液中より陽極に入るエネルギー量を E_g とすれば、このための陽極と陰極との実際のエネルギー量変化は、それぞれ $E_a - E_c + E_g$ 、 $E_b + E_c - E_f$ である。 $E_f - E_g$ が液中に残るエネルギー量で、熱として放出する。電池において電流を生じている場合の陽極と陰極とのエネルギー量の差は、 $E_a - E_b - 2E_c + E_g + E_f$ である。

外部電源を用いる場合

陽極と陰極と同じ金属体（その含むエネルギー量 E_a ）を用い、外部電源により回路にエネルギー量 E_d を加える場合の陽極と陰極とのエネルギー量変化は $E_a - E_c + E_g$ 、 $E_a + E_c + E_d - E_f$ である。外部電源を用いるにおいて電圧を加えたときの陰極と陽極とのエネルギー量の差は

$2E_c + E_d - (E_g + E_f)$ である。

以上のごとく、エネルギー量の変化を考え、その現在における実験観測の結果にたいする意味についてのべる。

(7) 電流滴定法による微量アルカロイドの定量 (第15報)

塩酸酸性溶液中における微量カフェインのケイタングステン酸による電流滴定法

横浜国立大学工学部電気化学科 小川 忠彦 (15分)

微量のアルカロイドを迅速に定量するに当っては、従来行われて来たケイタングステン酸を用いた重量法は適当な方法とは思われなかった。

こゝに著者はこの欠点を補うべく水銀滴下電極電流滴定法を応用し、種々の微量のアルカロイドを迅速且つ簡易に定量することについて研究を重ねて

(6)

また。

特にガラスフィルターを利用した簡易な滴定槽を、特殊な形状のカロメル電極中に履すのみで電気的接続の十分可能であるものを考察し、従来の塩橋式の繁雑さを除き、至って簡易に操作しうる装置とした。(日化 26, 739 (1955))

この装置による電流滴定法で、数 mg 程度のアルカロイドの定量が容易に行われるようになり、尚重量法に比して所要時間は約 $1/5$ 以下に短縮することが出来た。

本報においてはこの装置を用い常温で塩酸々性溶液中の微量のカフェインを、試薬としてケイタングステン酸溶液を用い定量を行う場合のいろいろの条件について研究し、ついで実際に定量を行った。加電する E.C. は塩酸溶液中の試薬およびカフェイン双方のポーラログラムから -0.70V が適当であることを知った。尚全容、塩酸濃度等検討し定量に最適な条件——全容 5.0 ~ 10.0 ml, 塩酸初濃度 2.0 ~ 2.4 N —— を決定した。この条件の下では塩酸々性溶液中のカフェインはケイタングステン酸とモル比で 3:1 の結合比をもって反応し水に難溶な沈澱を生成した。この関係を知って 33.00 ~ 5.00 mg のカフェインを平均 $\pm 1.20\%$ の誤差で 40 ~ 50 分以内に定量することが出来た。

(8) 電流滴定法による微量アルカロイドの定量 (第 16 報)

塩酸々性溶液中における微量塩酸コカインのケイタングステン酸による電流滴定法

横浜国立大学工学部電気化学科 小川 忠彦 (20分)

さきに述べた装置を用いて尚種々の微量のアルカロイドを迅速に定量しようとしているが、本報では常温における塩酸々性溶液中の微量の塩酸コカインを、ケイタングステン酸試薬を用いて定量を行う場合のいろいろの条件に

ついて研究し、つづいて実際に定量を行ったことについて述べる。

適当な加電 E_c は、試薬並びにコカインのポーラログラムから $-0.75V$ が求められた。尚全容、塩酸初濃度はそれぞれ $5.0 \sim 10.0 ml$ 、 $2.0N$ が滴定には好条件であった。

この条件の下では、塩酸コカインとケイタングステン酸とはモル比が $4:1$ の結合比をもつて反応した。この関係を知って $42.00 \sim 1.50 mg$ の塩酸コカインを平均 $\pm 1.5\%$ の誤差で $40 \sim 50$ 分以内に定量することが出来た。

電流滴定法による微量アルカロイドの定量 (第17報)

塩酸々性溶液中における微量塩酸パバヴェリンのケイタングステン酸による電流滴定法

水溶液中の微量の塩酸パバヴェリンを、硝酸カリウムを支持塩として添加した上でケイタングステン酸水溶液で滴定し定量することについては既に発表した。

本報においては、さきの装置により常温における塩酸々性溶液中の微量の塩酸パバヴェリンを、ケイタングステン酸溶液を試薬として用い定量を行う場合の基礎研究を行い、つづいて実際にその定量を行ったことについて述べる。

定量に当って加電する E_c は、塩酸々性溶液中の試薬およびパバヴェリン双方のポーラログラムから $-0.80V$ が適当であることを知った。尚全容、酸濃度の検討により、全容は $10.0 ml$ が、塩酸初濃度は $2.4N$ が条件に適するものであった。

これらの条件に従い、塩酸溶液中の塩酸パバヴェリン $40.00 \sim 4.00 mg$ を、ケイタングステン酸溶液により $40 \sim 50$ 分以内に平均 $\pm 1.3\%$ の誤差で定量することが出来た。

(8)

(9) マンガン(III)を用いるクーロン滴定

横浜国立大学工学部分析化学教室

河村文一、○鈴木繁喬 (20分)

従来クーロン滴定法に用いられた酸化剤としては、ハロゲン(弗素を除く)セリウム(IV)が報告されている。セリウム(IV)は強力な酸化剤であるが、その種類が高価であるのが実用上の難点である。マンガン(III)はセリウム(IV)に匹敵する程の強力な酸化剤であつて、硫酸酸性溶液中でマンガン(II)の電解酸化によって生成されるから、クーロン滴定法に適した酸化剤と考えられるので、マンガン(III)による鉄(II)のクーロン滴定を試みた。

強い硫酸酸性又は磷酸を含んだ硫酸酸性の硫酸マンガン(II)の溶液を滴定液として、マンガン(II)を定電流で電解酸化してマンガン(III)を生成させて、滴定液中に共存させた鉄(II)を直ちに酸化させて、過剰のマンガン(III)の生成が認められた点を終点として、終点迄に要した時間を測定した。滴定液の組成及び終点の決定法に検討を加えた結果、滴定時間及び定電流値から微量の鉄(II)を迅速に定量出来たので報告する。

尚、電解によって生成した高酸化状態のマンガンは、その溶液の吸収スペクトル等からマンガン(III)であることが認められた。

(10) ニトロベンゼンスルホクロリド定電位還元

熊本大学薬学部 ○占部則明、安河内一夫 (12分)

先に筆者等はベンゼンスルホクロリドの NO_2 、 Cl 、 CH_3 、 COOH 、 CH_3CONH 、 SO_2NH_2 基置換体の還元機構についてポーログラフ的研究について報告を行つて来た。 $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ の場合 NO_2 の還元が大きく SO_2Cl の脱 Cl により SO_2H 、 $-\text{SO}_2-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ への還元が現われなかったが、定電位電解により、これ等への還元生成物が得られた。還元条件を適当に選ぶ事により NO_2 還元生成物及 SO_2Cl の還元生成物の数種を得る事が出来た。電解条件、電解液組成、添加物の影響について説明し、

この反応機構について考察を行う。

(1) 回転金属極による電位測定

東京大学生産技術研究所 ○菊池真一、吉田弘美 (15分)

回転金、銀、白金極を使用してハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホン酸ナトリウム、ハイドロキノンチチスルホン酸ナトリウムの酸化還元電位を測定した。

着者の一人はさきに現像液の酸化還元電位を測定したが、こういう有機化合物の電位測定は表面の状態によって一定電位を与えにくく、測定時間の経過と共に電位は昇りになってゆくものである。回転電極は回転して上へ廻った電極を刷子にて拭き、接点より電位を取出す方式を用いた。このような方法にて余程安定な電位を示した。なお電位は真空管電位差計にて測定した。

通常のハイドロキノン現像液には亜硫酸ナトリウムが酸化防止剤として含まれているが、フィルムの現像が少し進んだ所で現像速度が大きくなるように見えるのはハイドロキノンモノスルホン酸ナトリウムが生成することによるものと思われる。着者はモノスルホン酸ナトリウムの酸化還元電位がハイドロキノンのそれと比べて卑なのではないかと考えたが、実際の結果ハイドロキノンの電位より貴なることが判ったので、他の説明をなさねばならぬことになった。

(2) 交流ブリッジ・ポーラログラフ法の研究

東京大学生産技術研究所 仁木栄次 (20分)

交流ブリッジ・ポーラログラフの装置は先にポーラログラフの研発
マーク(ノタム)に発表したものである。電子管式自動平衡記録式の交流ブリッジの一端にポーラログラフセルが入って、その直流加電圧におけるセルの電導度が記録されて微分型のポーラログラムが得られるものである。

(10)

この工業分析への応用の基礎として等価回路的概念を用いて電気二重層容量、溶液抵抗の影響を論じて来た。今回は更に同じ滴下極を用い毎日の変動をどの程度に押えられるかを求め、また交流ポーラログラムの温度係数を求めた。日を変えて求めた変動は現在の所直流ポーラログラムよりやや大きい。水銀柱の高さの影響は殆んどない事、酸素を析出する必要のない事を実験からも確かめた。温度係数は直流ポーラログラムと同程度の $0.5 \sim 2\% / ^\circ\text{C}$ である。工業分析への利用としては普通のポーラログラフより便利な点が多い事を明らかにした。

(13) ケトンの存在における亜硝酸ソーダの電解 (オキシムの電解的製法)

大阪府立大学工学部応用化学教室 林 志夫 (15分)

Ketoxime の電解的製法 ----- 特に Cyclohexanone oxime の製法 ----- について、その生成条件を検討する目的で本研究を行った。

Ketones (Acetone, Methyl ethyl ketone, Cyclopentanone, Cyclohexanone 及び Acetophenone) の存在の下で、 NaNO_2 の中性溶液に、 CO_2 を通じながら、陰極還元を行い、その生成物を分離、定量した。

Ketoxime の生成条件について検討した結果、次の如き結論を得た。

- i) Cathode metal としては、 Zn が最適、次いで Pb 、 Mg 、 Cu 、 Ni 、 Pt (Smooth) の如く Ketoxime の収量は減少した。
- ii) Oxime 生成に対する NaNO_2 の最適濃度は約 10% 溶液がよく、しかも Ketone : NaNO_2 のモル比は約 2 : 1 のとき最もよい結果が得られた。
- iii) Acetophenone の場合には、 Zn Cathode を用いても、Oxime の生成は殆んど認められず、生成物は主として、 α -Methylphenyl carbinol 及び Pinacol であった。
- iv) Zn-rotating cathode を用いることによって、良好な結果を

得ることが出来た。即ち：

	Current Efficiency of Oxime Formation (%)	
	Stationary Zn Cathode	Rotating Zn Cathode
Cyclohexanone	46	52
Cyclopentanone	54	62
Acetone	40	57
Methylethyl ketone	40	55

(4) アンスラキノン電解製造法の研究

不純アンスラセンの Ce^{+4} 及び V^{+5} による電解酸化

東京工大工業電気化学教室 ○白井寿三、杉野喜一郎 (15分)

我々は先にアンスラセンの多原子価金属による間接電解酸化を試み、多原子価金属としては通常の化学法で使用する Cr^{+6} は不可で Ce^{+4} 、 V^{+5} 等が好適であることを認め、これは全く後者によるアンスラセンの酸化速度が早く電解速度と釣り合う為であることを明らかにした。そして高濃度硫酸の使用により未反応アンスラセンを零とらし得るため生成アンスラキノンの精製が極めて容易となり90%近くの収率で純アンスラキノンが得られる事を報告した。(昭和29年10月電気化学協会大会で講演) 今回はこの方法を工業化するため特に工業品である不純アンスラセン(アンスラセン分として99%)を原料として同一実験を行い含有不純物(フェナントレン、カーバゾール)の存在が純品の場合と如何なる差異を生ずるかを検討した。その結果は電流量を純品の場合の約2.5~3倍使用すれば、これ亦容易に純アンスラキノンを90%以上の収率で収得出来る事が分った。此際副生物は大部分電解液中に溶解して残留するのでアンスラキノン結晶と容易に分離し得、1部結晶に随伴す

(12)

るものも精製容易である。従ってこの方法は現在の空気酸化法に対抗して優位に立つ様思われるので目下大規模試験を計画中である。

(15) 硫化亜鉛に対するピロリン酸ソーダの吸着と界面動電位について

横浜国立大学工学部電気化学科 ○塩谷繁雄、天野開一 (15分)

着着らは以前より硫化亜鉛その他の無機強光体粉末を溶液中に投じた場合の分散の問題について研究して来た。前報(工化、58、900(1955))において、硫化亜鉛粒子のピロリン酸ソーダ水溶液中における分散の度合と界面動電位との関連について研究し、粒子は $10^5 \sim 10^{-4} M/l$ 以上の濃度でよく分散し、また動電位は常に負でこの濃度で極大($-32.5 mV$)を示すことを見出した。今回は同じ試料を用い、ピロリン酸ソーダの吸着を測定した。

硫化亜鉛試料は $1100^\circ C$ で焼成したもので、顕微鏡法による重量平均直径は 2.7μ である。吸着の測定は $25^\circ C$ で行い、4分後の未吸着のピロリン酸ソーダの量をモリブデン青の光電比色法により求め、吸着量を決定した。吸着量は $10^{-7} \sim 10^{-2} M/l$ の濃度範囲でほぼ直線的に増大する。 $10^{-4} M/l$ における吸着量は約 $10^{-3} g Na_4 P_2 O_7 / g ZnS$ で、ピロリン酸イオン1個の吸着断面積を $20 A^2$ と仮定すると、この吸着量は丁度単分子飽和吸着量に相当する。以上より単分子飽和吸着がほぼ完成される濃度で界面動電位は極大となり、かつ液中における分散が現われ始めることが確認された。

(16) イオン交換膜の電気化学的研究(第10報)

モザイク型イオン交換膜による食塩溶液の電解濃縮

都立大学工学部工業化学教室

田島 栄、○小坂勇次郎、添田全一 (20分)

P.V.C.とイオン交換樹脂粉との混合膜及び Amberplex を用い、5室型電解槽によって食塩溶液の濃縮についての研究を行った。0.5Nの食塩溶液を2N程度迄濃縮する場合の電流効率は大體60~90%で非常に優れている。又、膜を通りての溶媒の水の移動量はイオン1当量当り大體7 mol程度で電解条件によって大きな影響は受けない。これらの膜による食塩溶液の濃縮時の濃度変化と通電量について考察し、更に濃縮の限界が3N程度であることを知った。この膜による海水の濃縮の際に要するエネルギーは蒸発によるものの約1/4程度であることを知った。

(17) イオン交換膜の電気化学的研究 (第11報)

食塩溶液の電解濃縮における K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} 等のイオンの影響

都立大学工学部工業化学教室

小坂勇次郎 (15分)

イオン交換膜を用いて海水の電解濃縮を行う場合の Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} 及び K^+ イオンの影響を検討するため、5室型電解槽によって、これらのイオンと Na^+ 又は Cl^- イオンの移動量比をしらべた。その結果 Ca^{++} 及び Mg^{++} イオンの膜中の移動量は Na^+ イオンのそれと大體同程度であり、 K^+ イオンは Na^+ イオンに比し1.5倍程度大きく、 SO_4^{--} イオンは Cl^- イオンに比し非常に小さいことが分った。更にこれらのイオンの膜中の電解的移動に伴う水の移動量をしらべ、 Na^+ 及び Cl^- イオンの場合と比較検討した。これらの結果にもとづいて5室型電解槽によって、上記イオンを食塩溶液に添加し、電解濃縮を行った結果、食塩の2N程度迄の濃縮では悪影響を及ぼさないことをたしかめた。

(14)

(18) イオン交換体の電気化学的研究 (第26報)

イオン交換膜による食塩水の電解濃縮 (その3)

九州大学生産科学研究所

○清山哲郎

九州大学工学部応用化学教室

石橋信彦、坂井 渡 (15分)

食塩水の電解濃縮に於て、任意の操業条件に対して、エネルギー効率(η)を予測し得る chart があれば甚だ便利である。この見地からオノノ報の結果を用いて、所要電圧と η との関係を表わす chart を作成した。陰陽両イオン交換膜及び濃縮液室、稀釈液室を交互においた *Multimembrane system* 濃縮で 1 unit の η は結局次式で表わされる。

$$\eta = -\Delta G / I \Delta \varphi = -\sum M_i \Delta \mu_{pi} / I \Delta \varphi = 1/x + D/x(x-1) \quad (A)$$

($-\Delta G$: 濃縮に伴う遊離エネルギー変化, I : 電流密度, $\Delta \varphi$: 1 unit に加える電圧, M_i : i 成分の移動量 (mol./sec.), $\Delta \mu_{pi}$: 濃縮室と稀釈室における i 成分の *Chemical potential* 差, $x = \Delta \varphi / E_D$, E_D : 1 unit の膜電位の和). η は、膜電位、膜中拡散係数、輸率等の膜定数や、外液濃度等の液条件に支配されるが、(A) ではこれ等は一括して D に含まれる。更に濃縮液室にそれと等濃度の液が移行する定常濃縮の η_s , x_s ($= \eta_s, x_s$) 間には

$$\eta_s = (K-1)/Kx_s, \quad x_s = 1 - D'K \quad (B) \text{ の関係がある。}$$

(K : 膜定数及び外液条件に依存する定数) (A), (B) 両式から η を縦軸, x を横軸とし、 D, K をパラメーターとして描いた曲線群が求める chart である。この chart に依つて、膜の性能の判定、任意の x に対する η の予測、更に D や x の変化による η の最大値、定常濃縮に於ける η の推定等濃縮に関する指針が得られる。

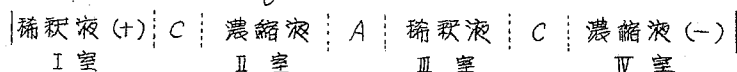
(19) イオン交換体の電気化学的研究 (第27報)

イオン交換膜による食塩水の電解濃縮 (その2)

九州大学工学部応用化学教室 ○石橋信彦, 坂井 渡

九州大学生産科学研究所 清山哲郎

オノ3報同様、次の cell により食塩水の電解濃縮 (正しくは電気泳動濃縮) を実験し、前報の γ - α chart の検討を行った。



C, A は夫々カチオン及びアニオン交換膜を示し、陰陽両極には塩化銀板を用いた。希釈液は循環せしめて液の移動による濃度変化を無視出来る様にし、II室を濃縮の1 unit として取扱った。先ずI~III室間の膜電位 E_D を測定し、次に電流を通じて濃縮を行い、その間適宜 unit II における電位差 $\Delta\phi$ を測定した。通電後II室液の濃度並に容積変化を測定して、濃縮に伴う遊離エネルギー変化、更にエネルギー効率 γ を算出した。この γ と $\alpha = \Delta\phi / E_D$ を用いて、前報 (A) により D を求め γ - α 理論曲線を描いた。次に電流密度を種々変えて濃縮を行い、 γ , α を算出すると、これ等は理論曲線に殆ど一致した。溶液濃度を変えると D も変わるが、この場合も実測の (γ , α) 群はこの D に対応する理論線とよく一致する事を確めた。尚、chart 作製の理論を用いて、測定値から計算した膜定数は零々妥当な値を示した。以上はこの chart が信頼し得るもので十分使用出来る事を示している。

(20) イオン交換体の電気化学的研究 (第28報)

海水電解に依る曹産の製造

東洋曹産工業株式会社

○木佐木 尚

九州大学生産科学研究所

清山哲郎

九州大学工学部応用化学教室

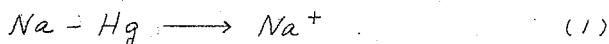
坂井 渡 (15分)

イオン交換樹脂膜のイオン選択性を応用して海水を直接電解し曹達を製造する。この際海水中の NaCl 以外の Mg 塩、 Ca 塩等の成分の存在並びにイオン交換膜の耐久性等を考慮して電解槽は次の構造をとった。即ち整型隔膜式電解槽を三室に分ち、陽極室には海水を直接循環する。これとフェニールスルホン酸系の陽イオン交換膜にて境された中央室には飽和重曹液を置き、常に 1 atm. の炭酸ガスを通じて平衡を保つ。中央室と陰極室とはビニール隔膜で境して、そこに苛性曹達を製造し、中央室からは重曹を得る。かかる装置で極板には白金を用い、膜面に対する電流密度 $0.5 \text{ A/dm}^2 \sim 2.6 \text{ A/dm}^2$ で電解して、陽イオンの濃縮に対する電流効率 90% 以上、苛性曹達と重曹との収得量の比が約 $2:1$ なることを知った。その他移動物質の量比と膜の性質、海水の濃縮度と移動溶液量の関係等について二三の結果を得たので、目的に応じた電解条件の考察と合せて報告する。

(2) 解汞に関する研究

京都大学工学部工業化学教室 ○日根文男・岡田辰三 (15分)

水銀法食塩電解における解汞に関する基礎資料を得る為に、汞表面及び解汞材表面での



なる陽、陰両極反応の分極電位を測定した。

この際の実験条件としては

電解液 $20 \sim 80\% \text{ NaOH}$

液温 $40 \sim 80^\circ\text{C}$

汞濃度 $0.1 \sim 0.3\% \text{ Na}$

電流密度 $0.2 \sim 20 \text{ Amp/dm}^2$

その結果、(1)なる陽極反応の陽分極は殆んど濃度分極が主で、且つ極めて小さく、又(2)なる陰極反応の陰分極がこの解汞反応の律速段階であることが解った。併しながら、 $10 A/dm^2$ 程度の高電流密度になれば、赤側の分極も可成り大きくなって来て、所謂“Mixed Control”の型を探る。

(22) 稀薄塩素ガスからの塩素の回収 (第2報)

圧縮冷却法と塩素ガス濃度の関係

東京大学工学部応用化学科 向坊 隆, ○中島一郎 (20分)

5%程度の稀薄塩素ガスから純塩素を回収する各種の方法を比較検討する目的で、圧縮冷却法の一方式について凍着が定量的に検討した結果を報告する。この方式は機械的方式で、圧縮ガスを膨張タービン中で断熱膨張させて得られる温度低下を冷却源とする。

この方式が成立つか否かは次の2層の大小による。①は流入ガスを常温から冷却温度 T_c まで冷却し塩素の $\gamma\%$ を液化するに要する冷却熱量であり、器壁からの侵入熱量をも適当に推定して加えておく。②は、液化塩素を分離した後の残ガスを断熱膨張させて冷却し、次いで常温近くにもどすまでに回収可能な冷却熱量である。

計算は混合ガスを理想気体として扱った。その結果、50%以上程度の液化率を得ようとする、塩素濃度30%のガスでは、圧力をいかにかけても前者が後者より大で、この方法は成立たない。5%ガスでは実現可能な限界圧力以上に圧縮すれば、後者が前者より大になり、この方式は実現可能になる。この際の所要動力を計算した。

処理流量が増せば、器壁を通ずる侵入熱量が相対的に減るので、限界圧力は低下し、所要動力の節減に寄与する効率が大きい。

(18)

(23) 塩素酸塩電解製造におけるクロム電鍍陰極の還元抑制機構について

慶応義塾大学工学部応用化学科

立野祐康、○永井 隆、 武井 武 (15分)

塩素酸ソーダ電解製造の際クロム電鍍陰極を用いれば、還元防止剤を添加しなくても、陰極還元反応をほとんど完全に防止し得ることを前報で報告した。そこでこのクロム電鍍陰極の還元抑制作用の機構を明かにする目的で本研究を行った。まずクロム電鍍陰極並に金属クロム陰極の表面状態と、これらの陰極で食塩水溶液を電解した時の還元率との関係調べた。電鍍陰極の場合はピンホールその他の影響のため電鍍表面状態と還元率との間に相関性は認められないが、金属クロム陰極の場合には粗面の方が光沢面より還元抑制力が強いことが判った。次に銅板とクロム電鍍板並に白金板と金属クロム板をそれぞれ組合せたものを陰極として、還元反応が抑制される食塩水溶液を電解した後、その銅板並びに白金板上に形成されたと考えられる還元抑制皮膜を調べた。分光分析の結果、銅板並びに白金板面にクロムが存在することを確認した。なお電解液中にもクロムが溶解していることも判った。以上の実験結果並びにクロム電鍍陰極が還元抑制作用を示す迄に或程度の電解を要するという実験事実から、その還元抑制機構は、まず陰極のクロムが電解液中に溶解し、それがクロム化合物の皮膜を陰極面上に形成し、この皮膜が還元反応を抑制するものと推論される。

(24) 板状過酸化鉛電極による臭素酸加里の工業的製造について

(過酸化鉛電極の製造並びに応用に関する研究第23報)

三和純薬株式会社 大須 賢 喬 (15分)

従来ハロゲン酸塩の内電解によって工業的に製造されているのは塩素化合物のみであったが、近年臭素酸塩の需要が増加し、臭素と苛性アルカリとの反応による臭化物製造の際の副生臭素酸塩だけでは不十分となったので、電解法が実施されるに至った。

この場合の実用電極としては炭素電極、鋳造酸化鉄電極等が考えられるが炭素電極は電解消耗が著しく僅かに数ヶ月の寿命といわれており、従って多量の電解泥を生じ操作上不利であり、その上電極材料に基因すると思われる黄色物質が生成し、これが非常に分離し難く製品を着色する欠点がある。又鋳造酸化鉄電極も同様に陽極泥を多量に生じ製品採取の上に困難がある様に見える。

我々は板状過酸化鉛電極を用いてこの電解を試みた所、この目的には極めて好適であることを認めたので実用電解条件を定めると共に陽極消耗を測定した。その結果的々ヶ月の連続試験にて $1000 \text{ A} \cdot \text{h}$ 当り 10 mg の値を得た。これは過酸化鉛の寿命が 10 年以上に及ぶことを意味する。

次に過酸化鉛電極を用いる 500 A 電解槽 12 基を用い、連続泥液法による製造試験を実施し、 $C.D.A = 20 \text{ A/dm}^2$ 浴電圧 3.6 V 、温度 70°C にて弱アルカリ性臭素加里溶液を電解して電流効率 91% 電力消費量 $3.2 \text{ kWh (D.C.) / kg KBrO}_3$ にて臭素酸加里を得た。この場合に陽極泥は前述の如く非常に少ないので、何等の精製工程を必要とせず、商品として適当な純度を極めて容易に得ることが出来た。

(25) 電解マンガンの製造法に関する研究 (第5報)

陰極電流効率に及ぼす電解液の温度、攪拌並びに不純物の影響

金沢大学工学部 千葉喜美 (12分)

前報で示した陰極電流等効率線分布図について電流効率 $65 \sim 70\%$ の得られる液組成範囲より 0.5 mol/l MnSO_4 , $0.62 \text{ mol/l (NH}_4)_2\text{SO}_4$,

(20)

pH 3 の電解液を規定し、これが pH 7 より数 A/dm^2 高い電流密度の使用できることを確かめたので、これについて電解液の温度、攪拌速度並びに不純物の影響を電流密度と電流効率の関係において検討した。

その結果は、温度及び攪拌速度が高上すれば、より高い電流密度を使用できるが、温度 $25^{\circ} \sim 35^{\circ}C$ で、 $10 A/dm^2$ 附近が、また攪拌速度 $500 \sim 700 r.p.m.$ の相当角しい攪拌状態で、 $12 A/dm^2$ 附近が適当である。

更に不純物許含有量は、 $10, 12$ 及び、 $15 A/dm^2$ では

$Pb^{++} 30mg/l, Fe^{++} 15mg/l, Fe^{3+} 20mg/l, Cu^{++} 10mg/l,$
 $Zn^{++} 10 \sim 30mg/l, Ni^{++} 0.5mg/l, Co^{++} 0.5mg/l, As^{3+} 0.2mg/l$
である。

また添加剤としての SO_2 は $0.025 \sim 0.05 g/l$ が有効である。

(26) スルファミン酸塩によるクロム電着の研究 (第2報)

浴組成並びに電解条件の検討 (その2)

静岡大学工学部工業化学教室 ○石黒寿義・竹内郁夫 (15分)

電解に際し、比較的極濃度の浴を用いた場合については電気化学誌上(電化、23, 215~219 昭30)にのべた通りである。その後の実験の結果濃厚な溶液の方が良好な電着面が得られ易い事が分かったので、スルファミン酸クロムの濃度 $1 \sim 1.5 Mol/l$ の浴について検討した。然しスルファミン酸クロムの濃度 $1.5 Mol/l$ の所では、電着面は良好であるが液が粘稠となり、すくい出し等による液の損失も大きいから $1 Mol/l$ 前後が実用的と考えられるので、本研究においては主にスルファミン酸クロムは $1 Mol/l$ の浴を用いた。次に実験結果について述べると。

(1) クロム源としては、紫色クロム-カリ明礬を用いて製造した。

(2) 浴の調製直後、溶液内の錯塩状態が平衡に達するのを考慮して、浴の電導度を測定し、一方全時にその浴を用いて電着を行い電着面の再現性

(21)

が得られるまでの電導度と時間と関係を追求し、約5時間後に再現性ある電着面が得られることを認めた。その場合電流効率もほぼ一定となる。

(3) 浴組成としては $\text{Cr}(\text{SO}_3\text{H})_3 : \text{NH}_4\text{SO}_3\text{H} = 1 : 5$, $\text{Cr}(\text{SO}_3\text{H})_3 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 4 \sim 5$ が最もよく、尚本電着浴を用いて再現性ある良好電着面をうるためには $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ の添加がもつとも必要で、特に $0.05 \sim 0.20 \text{ Mol/l}$ の範囲がよく、浴の pH は相当低い所が良好で $1.0 \sim 1.8$ 附近である。

(4) 比較的濃い溶液を用いて電着を行った際には H_3BO_3 の添加が有望であると述べたが、本実験に際しては何等期待出来なかつた。

(5) 電解条件としては、浴温度 40°C 、電流密度 $10 \sim 14 \text{ A/dm}^2$ が適当で、この場合の浴電圧は $5.2 \sim 8.4 \text{ V}$ 、電流効率は $12 \sim 16\%$ である。

尚、本電着浴は将来、 Cr-Ni 及び Cr-Ni-Fe 合金電着の基礎浴として有望であると考えられ、又 $\text{Cr}(\text{SO}_3\text{H})_3$ 1 Mol/l 以下の場合において再現性ある良好電着面をうるための浴組成並びに電解条件については目下再検討中である。

(27) ケイフッ化ソーダを添加したクロム鍍金浴

(第3報) 作業条件

工業技術院名古屋工業技術試験所

○ 林 碩一 ・ 三輪 滋 ・ 高木終司 (20分)

CrO_3 250 g/l , Na_2SiF_6 5 g/l , H_2SO_4 1.5 g/l の標準浴について光沢範囲、電流効率、析出および濃縮の影響、銅、亜鉛および鉄などの不純物の許容限度について報告する。

1) 光沢範囲 高温高電流密度部分で光沢域が広い。 50°C 以下では

(22)

Sargent浴と類似している。黒味がかかった色調をしている。

温度(°C) 40 50 60

電流密度(A/dm²) 15~25 20~45 40~100以上

2) 電流能率 $30 A/dm^2$ 以上の電流密度では温度による電流能率の差が
少ない。45~65°Cの浴温では50~70 A/dm²で25±1%の電流
能率を示す。

3) 希釈および濃縮の影響 標準浴の成分の比率は一定にしてCrO₃ 100
g/lから400 g/lの範囲で濃度を変化させたが、電流能率は250 g/l
の外で最高となるがその変化は僅少である。老沢鞣回は濃度の増加とど
もに高温高電流密度部分が狭くなる。

4) 不純物の許容限度 ハルセル試験によれば浴温55°CではCu, Zn,
Feともに被覆力にはほとんど影響を認めない。電流能率は下記の許容
量以上では低下が急となる。

許容量	Cu	-----	20 g/l
	Zn	-----	25 g/l
	Fe	-----	17 g/l

(28) 黒色クロム鍍金の分極現象について

大阪府立大学工学部 ○岡田秀弥・石田武男(15分)

前面に報じた如く黒色クロム鍍金はCrO₃ 300 g/l浴に醋酸又は尿素を
添加し、高電流密度(50 A/dm²以上)低温度(25°C以下)において得ら
れるが、又無添加の浴においても同様の黒色クロム鍍金を得る事が出来るの
で、分極現象については主に無添加のクロム酸浴において検討を加えた。

クロム鍍金の分極現象は再現性の乏しい事は知られているが、素地として
白金、銅、鉄を使用し比較的再現性のある結果を得た。浴組成は上述の無添
加のクロム酸浴並びに添加剤を加えたものであるが、極電流密度において生
成される陰極皮膜について検討する為に電流密度は $1.42 \times 10^{-4} A/dm^2$

～ $1.42 A/dm^2$ の範囲を使用し、陰極電位—電流密度曲線又皮膜生成の電流密度における電位—時間曲線について検討を行った。その結果によると無添加の場合陰極電位 $+0.4V$ (飽和甘汞電極に対して)前後において徐々に皮膜が生成され、 $-0.4V$ 附近迄電位が変動するが、更に $-0.7V$ ～ $-0.9V$ において完全に皮膜が生成されるものと考えられる。添加浴についても同様皮膜生成状態について検討を加えた。

(29) 焼結式アルカリ蓄電池陽極板

(続報) 還元ニッケル粉を基板原料とする場合

鉄道技術研究所 国立分所 杉田 藏 信 (12分)

焼結式アルカリ蓄電池陽極板用のニッケル粉は、見掛密度が $1.7/cc$ 程度以下であることが必要である。還元によって製造する場合には、比較的低温で還元しなければならぬ。

ニッケル塩水溶液にアルカリを使用せしめて得た水酸化ニッケルは不純物が吸着しており、これを完全に除去して純粹な水酸化ニッケルを得ることは困難である。アルカリとして苛性ソーダを用いた場合、沈殿生成物を一旦加熱乾燥し、あるいは加熱を $400^{\circ}C$ で焙焼して、これを $200\sim 300^{\circ}C$ で $3\sim 10\%$ 水素で還元し、ニッケル粉末は、還元後室温まで冷却するのに水素気流中で行つても、窒素気流中で行つても、冷却した粉末を空気中に取り出すと直ちに発火する。還元を CO によつて行つても結果は同様であった。低温で還元したニッケル粉末は微細であつて、少量残留しているアルカリ金属イオンがこのニッケルを高めるために不安定であることが考えられる。

ニッケル塩水溶液に $3\sim 5\%$ 水を加えて得た水酸化ニッケルを $300\sim 500^{\circ}C$ で水素還元し、見掛密度が低く、空気中で安定なニッケル粉となる。この原料を更に基板から製造したニッケル陽極板の性能は、かなり良好で 1000 — 1500 の充放電を行つても「ふくれ」や「軟化」は

(24)

認められない。なお耐久力試験においては L_{10} の影響をも併せて検討したので、その概要を報告する。

(30) 空気湿電池用炭素陽極の寿命について(第1報)

放置及び放電による炭素陽極に対する電解液の滲透

日本電池株式会社 ○牧野三郎・加藤 修 (20分)

空気湿電池の特長は色々あるが、自己放電が少く陽極の寿命が長い事も特色の一つになっている。従って磁石式電話機の室内用電源の様に軽負荷で長期間に渉って使用する場合は元より無線ロボット雨量計の様に2000ml程度の山上に使用される場合、又近く南極でノ年間無人観測用電源として使用する様な場合には最も適する電源である。交流を整流して使用する用途は着しく多いが、現在我国の状態では予備用として蓄電池を併置するのが通常である。最近小容量の場合においては空気湿電池を使用する傾向があり、従って自己放電が最も重要な要件となっている。

本研究は自己放電の原因を確め、この用途に適するものを生産するを目的としているが、本報は炭素陽極の寿命について、AWS-500形電池を試料として放置及び放電による炭素陽極に対する電解液の滲透及び60形電池を用いて電解液の種類による滲透について実験した結果、放置中における炭素陽極に対する電解液の滲透量は放置日数に比例して直線的に添加する。従って数ヶ月の放置試験によりノ年後の滲透量を概算出来る。

放電により炭素陽極に対する電解液の滲透量は放電率によつて相異なるが、陽極の製作条件の相異に拘らず略々同量である。電解液に塩化アンモニウムを使用した方が苛性ソーダより滲透量が少い。

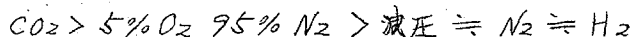
(3) 空気湿電池用炭素陽極の活性度について

(第3報) 焼成雰囲気の影響

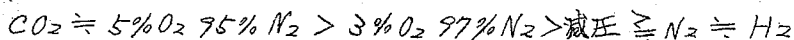
大阪府立大学工学部 上池 修・○成子栄三・大野健一
 館野博明 (20分)

1~5 mm. Hg の減圧及び N_2 , H_2 , 3% O_2 97% N_2 , 5% O_2 95% N_2 , CO_2 の各1気圧気流中で、字紙を炭化と同時に耐活焼成した。耐活剤としては NH_4Cl 溶液 (1, 3, 5% 溶液) を用いた。ガスの流速は減圧の場合を除き 0.1 l/min. である。即ち字紙を耐活剤に浸漬し、又は浸漬せずに、1枚ずつ円柱状に成型し、之を石英管中で加熱し、300°C で炭化后 900°C で焼成した。此様にして得た炭素を用いて H_2O_2 を分解せしめ、その分解速度を測定した。その結果次の結論を得た。

1) 耐活剤 NH_4Cl を用いない場合でも僅かながら活性度を有し、焼成雰囲気は次の順序に有効となる。



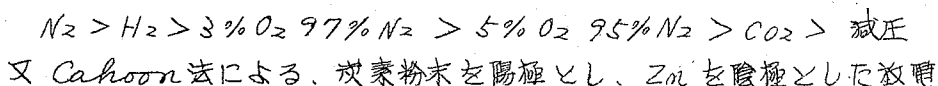
2) NH_4Cl 溶液に浸漬した場合、同一濃度では焼成雰囲気は次の順序に有効となる。



3) 焼成雰囲気が H_2 , N_2 の場合、 NH_4Cl 溶液の濃度が大きくなる程、炭素の活性度が大きくなる。焼成雰囲気が CO_2 及び O_2 を含む場合 NH_4Cl 溶液の濃度が 3%, 5% 共に活性度に大差がない。

4) 焼成雰囲気が同一の場合、 NH_4Cl の濃度が大きくなる程、炭化収率も大きくなる。

5) NH_4Cl 溶液の濃度が同一の場合、炭化収率は次の焼成雰囲気の順となる。



(26)

試験の結果、附活性炭素が未附活性炭素よりも著しく放電容量が大になっている事を確かめた。

(32) 有機化合物の2成分系の透電的研究(その3)

金沢大学理学部 外村徳三、丸芳十郎、三宅三朗 (15分)

アセトン-エタノールの混合溶液について組成に対する透電率を測定した際に2:1のモル比の点に極小のある曲線が得られ、この結果については前回に報告したが、この様な混合液については諸種の効果が重り合つて起る為、相互作用と透電率の関係を明りようにし得ないうらみがある為、今回はこの系(1)及び比較の爲にアセトフェノン-エタノール系(2)のベンゼン希薄溶液(全モル数0.2モル%以下)について組成と透電率の関係を $10 \sim 45^{\circ}\text{C}$ の温度(T)の範囲で測定した結果を報告する。

系(1)については混合溶液の場合に反しアセトン1:エタノール2のモル比の点にピークを持つ曲線が得られた。このピークは極温度着しく $>5^{\circ}\text{C}$ 程度では殆んど消滅する。ピークの高さの対数と $1/T$ の關係は直線的であり、これよりこの活性化エネルギーに相当する値を求めると約5 kcal/molとなる。このピークに相当する部分は多分両者の水素結合による相互作用であろうと推論した。系(2)についてはかかる現象は認められず、各温度につき透電率は組成に対し直線的に変化する。之はアセトフェノンの分子内水素結合によりエタノールと相互作用をなし得ない事によるものと推論した。

(33) 冶金に用いる恒温熱量計の考察

埼玉大学文理学部化学教室 早川保昌 (15分)

W. Aelsen 等は多量の金属試料を用いて金属及び合金の熱含量を容易にかつ熱力学的に精確に測定し得られることを示し、Aelsen-Shaler 熱量計として使用されるに至った (Arch. Eisenhüttenwes., 33,

(27)

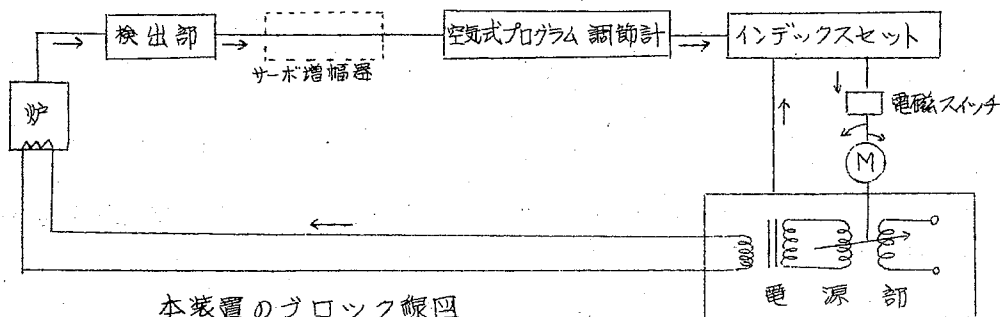
19 & 253 (1955)。この熱量計の原理を用いて新しい恒温熱量計を試作した。その主要部分は高さ18 cm, 直径12 cmの円筒形の銅箱でこれに気密に蓋が取付けられており、この蓋に径5 cm, 長さ16 cmの銅製のサヤが取付けてあつて、この中に径3 cm, 長さ5 cmの金属試料を挿入する。主要部の内部には一部固化したH₂O又はCCl₄を入れており、取得した熱によって0°C又は-23°Cで溶解する時の容積変化を気体ビュレットで測定して熱含量を求めた、二三の例を示す。

(34) 高温・恒温装置の試作

横浜国大カーバイド化学研究所電気化学教室

友成忠雄、高橋正雄、十川統一、荒川秀雄 (15分)

最近高温における物性の研究が、広く行われるようになり、有用な測定値を与えているが、熔融塩やスラグの電気化学的性質、状態図、比熱・熱電導率、電気抵抗などについて、高温の測定を行う場合には、恒温装置及び正確な温度測定が、その精度を決定する。著者等は今回自動制御装置を応用して、2500°Cまでの恒温及びプログラム調節装置を試作し、これにより上記諸測定を行いつつあるので、測定結果の発表に先立ち、本装置の概要を紹介し、諸賢の御参考に供する。



(28)

(35) カーボランダム炉内 α 結晶帯における変態分布

横浜国大工・電化 ○十川 梵一、友成忠雄 (15分)

カーボランダムの炉内における生成の有様をその結晶構造の面から見ると、外側の比較的低温の部分に β 結晶が、又内部の比較的高温の部分に α 結晶が生成する事が知られている。この α 結晶帯において、多数存在するSiCの変態が如何ように分析生成するかを調べた。更に α 結晶形既知のSiCを炉の各部に配置し、炉の稼働を行う事により起こる結晶形の変化の有無を確かめた。各種変態存在の割合はSiC試料の粉末X線写真の廻折線濃度より算出したが、結果として、炉心に近い高温部においては α III 4H(22)SiCが多く存在し、外側のより低温と考えられる部分には α II 6H(33)が多い。又、その中間部に α I 15R(32)の存在が認められた。

(36) α カーボランダム生成に対する一考察

横浜国大 電化教室 友成忠雄 ○十川 梵一 (15分)

実用カーボランダム炉用において先ず β カーボランダムができ、ついでこれが α カーボランダムに変態する過程について、若干の実験事実にもとづき検討した結果を報告する。

(37) 炭化石灰生成反応速度に及ぼす添加剤の影響

横浜国大カーバイド化学研究所 友成忠雄 ○田中秀雄 (15分)

1700~1900°Cの温度範囲に於て、純原料に種々の割合に種々の添加剤を加え、ダブリットをつくり、これをタンマン炉内にて一定時間反応させ、生成したカーバイド量を C_2H_2 発生量にて測り、生成反応速度に及ぼす添加剤の影響をしらべた結果を報告する。

(38) 石灰窒素中の炭素に関する研究

東京工業大学工業電気化学教室

○井上寿雄・清水光明・杉野喜一郎 (25分)

石灰窒素誘導体工業の進展に伴い窒素分浸出残渣の利用は1つの重要な工業的課題となった。そこで我々は先ず石灰窒素中の遊離炭素の性状を明らかにしてその有効適切な利用を計ろうとしてこの研究を行った。龜山博士は既に大正ノ〇年この炭素についての研究を行いそのBrodie反応、濃硫酸、電気抵抗及びX線回折等よりこの炭素が黒鉛質(所謂 β -黒鉛)であることを明らかにした。その後これについての研究は余り見当たらない様であり、一方近年黒鉛性状の研究の進展、測定法の進歩等が著しいので我々は再び此問題を取上げ再検討を行ったのである。試料としてはジシアンジアミド製造残渣中の炭素を常法に従って精製したものを用いこれを次に示す様な種々の炭素材と比較検討した。実験としては分光分析、電子顕微鏡観察、自記式X線スペクトル計による測定、ホイートストン・ブリッジによる抵抗測定等を行った。対比試料は鱗状、土状天然黒鉛(セーロン、マダガスカル、メキシコ、朝鮮、飛騨)、人造黒鉛(電解板、電気炉用電極、刷子)、炭素々材(石油コークス、コークス、マンゲイ材)、黒晶形炭素(気相分解炭素、活性炭、炭)である。実験結果を要約すれば次の様である。1. 不純物としては主にSiCが残り、Bも含む。2. 結晶構造は大部分六方晶系で三方晶系は殆んどない。格子定数は $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.73 \text{ \AA}$ である。黒鉛化度はgraphitic炭素である。3. 常温の比抵抗は $7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ (圧力 1300 Kg/cm^2)である。4. 定方位配列効果は土状黒鉛に劣る。

(39) 高子タン洋の性質(第3報)

慶応義塾大学工学部応用化学科 ○吉田哲郎、武井 武 (15分)

(30)

前報において $MgO-TiO_2-Ti_2O_3$ 系の比較的還元が進んでいない領域の組織図を造ることにより、酸化チタン分 70~80% の高チタン率に見られる主要な結晶相は $MgO \cdot 2TiO_2$ を主体とする固溶体であり、これは $MgO \cdot 2TiO_2$ に酸素原子価の酸化チタン及び高温では更に TiO_2 固溶体 (TiO_2 と酸素原子価酸化チタンの固溶体) が固溶した固溶体であることを確めた。

本報では更に還元が進んだ領域について実験を行った結果を報告する。その結果によると $MgO \cdot 2TiO_2$ 固溶体は更に還元を受けると、暗青色の別な相と共存するようになる。この相は還元し過ぎた高チタン率に屡々見られるもので、従来 $MgTi_3O_8$ 或いは $MgTi_2O_4$ と考えられていた。講演者等は、 $MgO \cdot 2TiO_2$ の組成の混合物を還元熔融することにより、この暗青色の相の単相に近い相を得、その組成は $Mg_2Ti_4O_9$ に近いものであることを知り、そのX線写真から、これが $MgO \cdot 2TiO_2$ とは異った結晶格子を有することを認めた。またこの系では MgO を数%含む領域に低融域があり、また Ti_3O_5 の組成点の近くでは大部分黄金色の別な相から成ることが見出された。これ等の相はいずれも酸化チタン分 70% 近くの高チタン率に見られるものである。そこでこれ等の相の共存関係をこの系の組織図にとり纏めて検討する。

(40) 三塩化チタニウム複塩の製造について

京大工研 岡田辰三、河根 誠、[○]端野朝康 (15分)

金属チタニウムの熔融塩電解による製造は既に多くの研究が発表せられ、高融度のものが得られている。その一方法として酸素原子価チタニウム塩化物の電解があるが、この化合物は常温においてすら極めて不安定な化合物であり、その高温における挙動は既に発表した如く充分なる注意にもかかわらず酸化の機会多く、電極金属劣化の原因となる。

我々はこの様に不安定な取扱困難な酸素原子価チタニウム塩化物を複塩の形にして安定化せしめんとした。その製造法として有機溶媒中で加熱時金属チ

(31)

トリウム又はアルカリ金属アマルガムで四塩化チタニウムを還元しなから複
合せしめて緑色の化合物を得、分析の結果 $MTiCl_4$ と M_2TiCl_4 の混合物
らしい事を知った。又X線解析により $TiCl_3$, $TiCl_2$ と MCl との混合物
でない事を知った。その製造方法、性質などについての詳細を報告する。

この化合物は単塩化物よりも安定で取扱が容易であり、これを電解して
98%オーダーの金属チタニウムを得た。

(41) チタン・コーティングの研究 (第1報)

$TiO_2-NaF-3NaF \cdot ACF_3$ 三元系について

慶応義塾大学工学部応用化学科 ○山口 喬・武井 武 (10分)

金属チタンはすぐれぬ耐蝕性、耐蝕性を有する。これを他の金属或いは合金
に被覆することにより、要する耐蝕性材料を得ることが出来る。

演者等は熔融塩による蒸着法の基礎研究として、 $TiO_2-NaF-3NaF \cdot ACF_3$
三元系の TiO_2 20wt. % 程度の状態図を、熱分析及び組織から研究し
た。本系は $NaF-3NaF \cdot ACF_3$ 二元共晶系の附近に単純三元共晶点を有
することが判った。

(42) $AgCl-KCl, LiCl$ (共晶) 混合熔融塩の熱力学的性質

横浜国立大学 工学部 電化 高橋 正雄 (20分)

$AgCl-(KCl-LiCl (x \text{ mol. \%}))$ 混合熔融塩と $Ag(s)$ で構成した電
極は熔融塩蒸気化学測定用基準電極として $350^\circ \sim 700^\circ C$ に亘り再現
性、可逆性よく使用できる事を既に検討したが本報はその熱力学的性質を詳
細に測定しその結果を報告する。 $Ag(s) | AgCl | (Ni)$, $KCl-LiCl (N_2)$, Cl_2/C
なる電池を $Ni = 1.0 \sim 1.5$ に変化させて構成し、その各の起電力を
 $t = 400 \sim 600^\circ C$ に亘って測定した。 E 及び dE/dT から各混合塩中の

(32)

$AgCl$ の平均活量及び活量係数 a_{AgCl} , γ_{AgCl} , 生成及び希釈の遊離エネルギー ΔF , \bar{F} , 生成及び混合のエントロピー変化 ΔS , \bar{S} , 等の数値を明らかにし、 $KCl-LiCl$ (共) 純粋熔融塩中の Cl_2 電極電位を基準にとった場合の $Ag/AgCl(Ni) / KCl-LiCl$ (共) 電極電位を明らかにした。

(43) $NaCl-KCl-LiCl$ 三元系相平衡状態図について

慶応義塾大学工学部応用化学科 ○松村東市、武井 武 (10分)

熔融塩電解浴の基体として一般にアルカリ金属ハロゲン化物の混合塩が使用される。本研究は低融点電解浴としてアルカリ金属塩化物の三元系を調べ、その相平衡状態を熱分析の結果から検討した。

二元系 $NaCl-KCl$, $NaCl-LiCl$ 及び $KCl-LiCl$ と三元系 $NaCl-KCl-LiCl$ についての化学分析と熱分析の結果から、本三元系の可能な相平衡状態図を考察し、5つの型を挙げて論じた。更にその中、最も可能な2つの型につき検討して、本三元系は広範域に亘って共晶界域を有することを知った。

(44) 熔融酸素酸塩中の酸素イオン濃度について

九州大学工学部応用化学教室 ○三根剛四郎 九州大学生産

科学研究所 清山哲郎 九州大学工学部応用化学教室 坂井

渡 (15分)

熔融塩中での各種酸素酸基の酸としての強さ、即ち酸素イオン濃度の測定をインターラプター法で行って見た。950°Cでインターラプターで電解を断続しつゝ分極電位を測定したが、陰陽両極(白金)のほかに対照極として白金線に酸素を吹き込んだものを用い、両極の電位を各極に測定した。

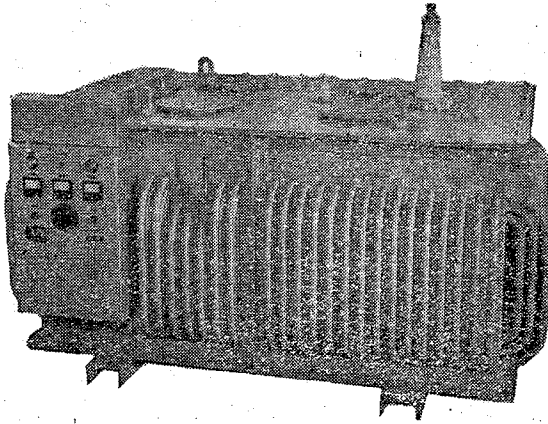
まず、無水芒硝のみの電解では、分極電流-電位曲線に陽極で一枚、陰

極で λ 紋の屈曲点が見ゆれ、この際陽極に SO_2 の発生、陰極部には冷却後 Na_2S の生成が見られた。次に、炭酸ソーダを芒硝に加えた混合熔融塩中での酸素イオン濃度は炭酸ソーダの濃度按比例して変化するという渡辺電池の測定による報告があるが、この測定方法によっても陰極-対照極の電位差が酸素イオン濃度に対応して変化することを確認した。芒硝に各種の珪酸ソーダを加えた場合には、陰極は芒硝のみの電解と殆んど同型の分極曲線を示し、一方陽極は夫々の珪酸イオンに固有の分極電位を示した。

以上の結果からそれぞれの場合について電解機構を推定し、この測定方法における陰極が Na 極として標準電極の紋目を読み得る可能性のあることを知った。

斬新な技術、豊富な経験、高度の保安性

京三セレン整流器

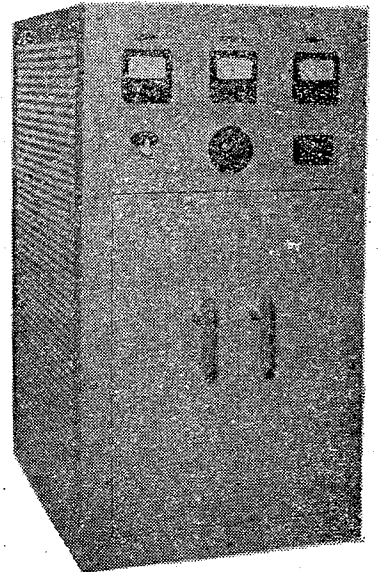


コットレル集塵装置用セレン整流器
66KV 0.2A

大電流用
電解用 電鍍用
高電圧用
コットレル集塵装置用
(連続制御及電弧自動吹消方式)
充電用
自動定電圧浮動充電用
急速充電用・一般用
電力用

京三自動定電圧調整器

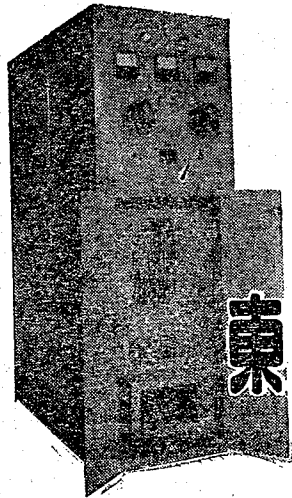
交流用
単相 (0.1 - 20KVA)
三相 (1 - 50KVA)
直流用
数百KW迄



自動定電圧調整器
20KVA

株式会社京三製作所

営業所 東京都中央区銀座西一の一 電話 (56) 8361
工場 横浜市鶴見区平安町二の一三 電話 (5) 6591



電解・電気鍍金用!!

高 能 率 ・ 経 済 的 な !!

◎営業品目◎

セレン整流器
自動電圧調整器
Sic パリスター
亜酸化銅変調器
各種直流電源装置
直流電弧熔接機

東邦セレン整流器

電解用 12V 2500A

東邦産研電気株式会社

本社 埼玉県新座町大字北野133電大和田31~32
東京営業所 豊島区雑司ヶ谷町7-970電(97)1959・8992

Toho

ウリサワの ポンプコンプレッサー

~~~~~主要製品~~~~~

渦巻タービンポンプ  
真空ガス圧縮機  
真空暖房ポンプ  
コンデンションポンプ  
クランク動各種ポンプ  
空気力輸送機  
汽動ポンプ  
真空ポンプ  
ルギャーポンプ

## 株式会社 宇野澤組鉄工所

本社及 東京都渋谷区山下町62  
波谷工場 電話三田(45)2910~2・2044  
玉川工場 東京都大田区矢口町945  
電話 蒲田(73) 2406

