

電気化学協会秋季大講演会

学術講演要旨

期 日 昭和32年11月28日(木)29日(金)

会 場 東京工業大学・第一会議室

社団法人 電気化学協会

東京都千代田区有楽町1丁目3番地
電話和田倉(20)0897 振替口座東京55579番

Toho

◎營業品目◎

セレン整流器
自動電圧調整器
Sic バリスタ一器
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
ゲルマニウム整流器

東邦産研電気株式会社

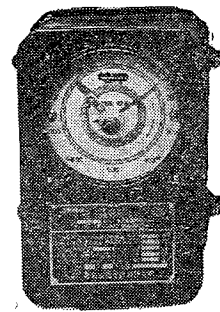
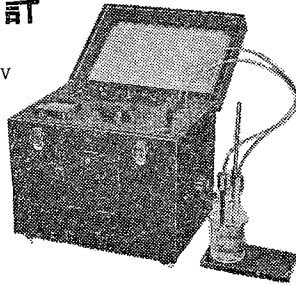
本社 埼玉県新座町大字北野133電大和田31~32
東京営業所 豊島区雑司ヶ谷町7-970電(97)1959-8992

電気式化学の計測器 ——— DKK

DG-3型

精密級 pH 計

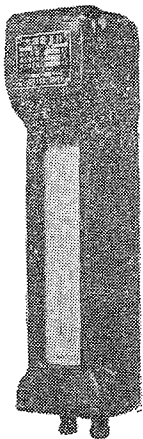
測定範囲 0~14pH
0~±1400mV
測定精度 ±0.3pH
±3mV



EM型

水銀電量計

三大特長 測定範囲
簡易 0~50A
正確 最大目盛
低廉 1AHより各種製作



YM型
直流積算電流計

10Aより数万A迄
水銀電動機型
蓄電池・電解・鍍金工
業用自動制御装置付



株式 産研電気式化学計器研究所

東京都武蔵野市吉祥寺 1578 電話武蔵野 (022) 2126・3569・4933

秋季大講演会プログラム

期日 昭和32年11月28日(木), 29日(金), 30日(土)の3日間

会場 東京工業大学(東京都目黒区大岡山(電(78) 0141, 6061))

11月28日(木) 学術講演……………(9.30~15.20)
特別講演……………(15.30~16.30)

金属不動態に関する国際会議に出席して 北海道大学工学部 岡本 剛氏

11月29日(金) 学術講演……………(9.30~17.00)

11月30日(土) 見学会……………(関東支部主催)

第1班 (定員50名)

1. 日本鋼管株式会社鶴見製鉄所 (13.10~15.00) 2. 日本鋼管株式会社鶴見造船所 (15.10~16.30)

集合 鶴見製鉄所前 (13.00) 鶴見線弁天橋下車, 駅前(東京駅より約50分)

第2班 (定員50名)

1. 電気通信研究所……………(10.30~12.00) 2. 横河電機製作所……………(13.00~15.00)

集合 電気通信研究所 (10.20) 三鷹駅より電通研バス (9.30, 10.00発), 又は関東バス(内廻り)にてグランド前下車

第3班 (定員50名)

1. 専売公社製塩試験場……………(10.40~12.00) 2. 印刷局小田原工場……………(13.00~15.00)

集合 小田原製塩試験場 (10.30) 東京発 8.42 熱海行→国府津 10.12 着 同駅前より小田原方面ゆきバスにて専売公社前下車

学術講演プログラム (○印講演者, () 内数字は時間)

第1日 (11月28日)

午前の部 (9.00~12.00)

座長 久松 敬弘

1. 脱水磷酸の分解電圧について(その2)
脱水磷酸による鋼の化学研磨(第8報)
東工大 佐治 孝 (15)
2. 所謂結晶化過電圧について
東工大 水野 滋, ○春山志郎 (15)
3. 電極反応速度の測定に関する一考察
東工大 水野 滋, ○市川惇信 (20)
4. 膜-溶液系におけるいわゆる“一時的行き過ぎ効果”について
九大・工○石橋信彦 九大・生研 清山哲郎
九大・工 坂井 渡 (15)

座長 森岡 進

5. 自然対流のある矩形電解槽の電流分布
京大・工 岡田辰三, 吉沢四郎, 日根文男
○麻田亀雄 (20)
6. アマルガメーテッド・アルミニウムのGalvanic Anode 特性(第4報) 溶解機構について
東大・工 久松 敬弘 (20)
7. 水銀ジェット陰極を用いる電解の機構(その1)
東工大 外島 忍 (15)

座長 坂井 渡

8. 金属クロムの電解採取に関する研究(第2報) 溶液構造と電着との関係

東北大・工 ○森岡 進, 山岡英樹 (20)

9. ニッケル陽極の表面状態について(第1報) 水酸化ニッケルゲル並びに水酸化・酸化ニッケルの結晶構造について
東工大 井上 寿雄 (17)
10. ニッケル陽極の表面状態について(第2報) アルカリ性溶液中の陽分極表面の蓄積物に対する同定
東工大 井上 寿雄 (12)
11. 磁性酸化鉄電極の改良研究
慶大・工○永井 隆, 武井 武 (25)

午後の部 (13.00~15.20)

座長 水野 滋

12. 金属体の不動態と受動態との差異に関する電気化学的実証
日大・工 山本洋一 (20)
13. 硫酸ソーダ溶液中の鉛の陽極現象(第4報) 鉛の陽極不動態に及ぼす温度の影響
電通研 前田 正雄 (20)
14. 粘塑性物質による金属の腐蝕に関する研究(第1報) 炭酸カルシウムを主成分とする粘塑性物質によるアルミニウムの腐蝕(第2報) 腐蝕抑制剤の効果と分極特性について
埼玉大 早川保昌○伊豆山 実 (20)

座長 吉沢 四郎

15. 1,2-ジヒドロオキシアントラキノン(の金属キレート化合物のポーラログラフイー)について

熊本大・薬学○安河内一夫, 占部則明 (15)

16. シアナミドの電解還元 (第3報) シアナミド及び中間体ホルムアミジンの還元特性と全還元機構について
東工大 ○大戸敬二郎, 市川英一, 杉野喜一郎 (25)

17. 微生物代謝産物の電気化学的性質 (第3報) 酸素極大波抑制制度と TBP 呈色度について
東工大資源化研 水口 純, ○鈴木周一, 松本昌次 (15)
司会 杉野喜一郎

特別講演 (15.30)

金属不動態に関する国際会議に出席して
北大・工 岡本 剛

第2日 (11月29日)

午前部 (9.00~12.00)

座長 星野 愷

18. 乾電池用二酸化マンガンの評価 (II) BET 法による表面積について
松下電器(株)中研 ○福田雅太郎, 平井竹次, 真鍋晴雄 (10)
19. 乾電池電解液の化学的変化および放電特性との相関性
松下電器(株)中研 ○福田雅太郎, 平井竹次 (10)
20. 電位分布より見たる乾電池の電気化学的挙動
松下電器(株)中研 ○福田雅太郎, 平井竹次 (20)
21. 乾電池の内部抵抗について
松下電器(株)中研 ○福田雅太郎, 平井竹次 (15)

座長 小島 武

22. 鉛蓄電池活物質に関する研究 (第1報) 化成条件と陽極活物質について
神戸電機(株) ○碓 真一, 橋本 勲 (20)
23. 酸化ニッケル陽極の放電末期における電位について
本多電機(株)細野富造, 川村景亮, ○藤井重信 (20)
24. 磁気録音読書機用録音シートの磁性材料と印刷特性 (第2報)
東工大 星野 愷, ○佐藤 実, 今岡保郎 (15)

座長 友成 忠雄

25. UCl_4 電解の溶融塩
電試 黒田 正, ○鈴木 正 (15)
26. $TiCl_4$ の酸素分解に関する研究
東工大資源化研 ○佐伯雄造, 舟木好右衛門 (15)
27. 新しいアルミナの水和物について
東工大資源化研 舟木好右衛門, ○清水義勝, 宮重 敏 (15)

午後部 (13.00~17.00)

座長 武井 武

28. 高温度測定用タングステン-タングステン・モリブデン合金熱電対について (高温化学の基礎的研究(第2報))
横浜国大・工及びカーバイド化研 友成忠雄, ○高橋正雄, 十川 晃一, 荒川秀雄 (15)
29. 自動記録式高温度熱天秤の試作について (高温化学の基礎的研究第3報)
横浜国大・工及びカーバイド化研 友成忠雄, 高橋正雄, ○荒川秀雄, 十川 晃一 (15)
30. $ZnCl_2(l)$ - $[LiCl, KCl]$ (共晶) (I) 系溶融塩の熱力学的性質と $Zn(l)/ZnCl_2(l)$ の単極電位について (その1 400°~600°C) 溶融塩電気化学の研究(第3報)
横浜国大・工及びカーバイド化研 高橋正雄 (15)
- 座長 舟木 好右衛門
31. 高チタン滓の研究 (第5報) $MgO-TiO_2-Ti_2O_3$ 系の状態図 (II)
慶大・工 ○吉田吾郎, 武井 武 (25)
32. 炭酸カルシウムとアンモニアとによるカルシウムシアナミドの合成 (第4報)
横浜国大・工 永井彰一郎, ○藤谷淳一, 徳竹久治 (20)
33. アルカリ澱粉による鹹水沈澱の沈降促進について(第3報)電流効率に及ぼす影響
味の素(株) ○杉野利之, 福田圭佑 (15)
- 座長 岡 俊平
34. 水銀及びナトリウムアマルガムの界面化学的性質について
味の素(株) 杉野利之, ○福田圭佑 (15)
35. 水銀落下膜式電解槽について
日本軽金属 ○渡辺 享, 杉山 忠 (20)
36. 水銀ジェット陰極を用いる濃縮海水の直接電解
東工大 ○水野 滋, 外島 忍, 稲垣吉穂 (25)
- 座長 杉野 喜一郎
37. 水銀法の食塩電解の熱収支について (第1報) 電解槽の熱収支 (第2報) 解汞塔の熱収支
味の素(株) 杉野利之, ○青木 斌 (30)
38. アマルガムより金属ナトリウムの製造 500 アンペア陽極廻転式電解槽による製造実験 京大・工 岡田辰三, 吉沢四郎 ○渡辺信淳, 白神 修, 徳田晋吾, 小野武藏, 表 雄一 (30)

電気化学協会 秋季大講演会

学術講演要旨

11月28日 (9.00~12.00) 午前の部

1. 脱水燐酸の分解電圧について

(その2) 脱水燐酸による鋼の化学研磨
(第8報)

東京工業大学 佐治 孝 (15分)

筆者らの提案する鉄鋼の化学研磨法において基本液として用いる脱水燐酸は、正燐酸を加熱脱水して得られる比重 1.88 の液体であるが、本液体の分解電圧及び電気伝導度の測定結果から、これが電気化学的に活性であることについては前報に報告した。この分解電圧測定にさいしては、白金極を両極とし補助極法により両極の電位値の和から求めたが、このさい、陰極電位—電流出線上に2段の折点が存在することが注目された。

本報ではこの点をさらに探索する目的をもって、本液体の分解電圧を前回よりさらに高い電圧側に亘って、室温から 200°C 付近の測定温度で精査した。測定は直接法によった。本法では前回行った補助極法に比較すると液電位差の因子が加わるが、低電圧領域における両者の方法による測定結果を比較してみると全く一致したので、今回はこの方法によって観察した、その結果、前回は明瞭に区別し得なかった3つの折点が、それぞれ 1.7 V, 2.2V, 3.0V の附近に存在することが認められた。この3折点のうち 1.7V 附近に現れる第1折点は、文献にみられる燐酸水溶液 (0.33M/l) の場合における分解電圧値と全く一致し、これは一般酸性水溶液の水電解における値とも等しい。しかるに第2、第3の折点は本脱水燐酸のような濃厚燐酸特有の分解電圧値であることが推察される。

筆者らが今まで行った実験結果からすると、本脱水燐酸の主な化学組成は正燐酸、ピロ燐酸の混合液体で、その組成比はモル比で約 2 : 1 と推定されている。そこで上述の2折点はそれぞれ正燐酸、ピロ燐酸が電解によって脱水分解を起すさいのそれらの分解電圧と一応考えられるが、この両燐酸の外に本脱水燐酸中には重合燐酸が存在する可能性が大きいので、このものゝ挙動も併せて思慮する必要が認められた。なお、以上の考察と関連して未脱水燐酸についても、同様な電圧—曲線の観察がなされた。

2. 所謂結晶化過電圧について

東京工業大学 水野 滋, 春山志郎 (15)

金属イオンの放電・析出の機構については、昔から数多くの研究があるが、その詳細については、まだほとんど知られていない。金属イオンの放電速度は非常に大きいので濃度分極が大きく利いてくる為、そして金属析出により表面積が変化する為、過電圧、交換電流密度の測定は最近になって幾つかの金属につき行われたに過ぎない。それ故に金属析出の過電圧について定量的に説明し得る機構は、まだ見出されていないが、可能性のある機構として次の2つが考えられてきた。(a) 金属イオンの放電が律速段階で、放電後の金属原子の格子配列は速かである。(b) 金属原子が結晶格子中に排列する、云い換えれば結晶の生長が律速段階で、イオンの放電は速かに行われる。しかし一般に金属(固体)電極の場合は流動性電極(水銀、アマルガム)の場合よりも交換電流密度が小さいことから、この差異を結晶成長と結びつけて考えられている。最近 Lorenz は、この結晶化過程が律速であるような電極の過電圧の説明として、電解結晶化機構を更に吸着原子の表面拡散及び結晶格子内配列の2素反応に分け、特に表面拡散と放電を同時に考えた時の定常電流—電位曲線及び A. C. 法における分極インピーダンスを各素反応の速度定数の函数として表わしている。しかし Lorenz の現象論的方法では、結晶成長点の数、各素反応の速度定数のような測定しにくい量を含むので、彼の提出した式が正しいことを仮定しない限り、彼の仮定した機構が正しいかどうか証明出来ない。我々は上の素反応の中で、どれが律速になり得るかを調べる為金属原子の表面拡散速度(主としてその活性化エネルギー)を推算し、Cu 等の比較の実験値のそろっている金属につき、どのような条件でどの素反応が律速になるかを推定した。そしてその結果に基づき Lorenz の式を批判し、且つこの素反応の分離の可能性について考察した。

3. 電極反応速度の測定に関する一考察

東京工業大学 水野 滋, 市川惇信 (20分)

電極反応速度定数の測定法として、1) Current step

三. potential static 法, 3) 交流法の三つが従来発表されてきた。1), 2) は電流又は電圧の階段函数を工えて、電圧又は電流の出力を観測するもので、3) は正弦波として正弦波をとり出力の特性を調べるものである。

今、電極反応の入力と出力のラプラス変換の比(伝達函数)を考えれば、1), 2) はインディシャルレスポンスを測定していることであり、3) は周波数応答の測定に対応している。故に電極反応の伝達函数を算出すれば、この三つの方法はその中に含まれることになる。そこで演者は電極反応の伝達函数を求め、従来の方法との関連を明らかにし、更に進んだ測定の可能性を示した。

電極反応の基礎式を

$$i_c = i_0 \left\{ \left(\frac{C_o}{C_o^0} \right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left(\frac{C_R}{C_R^0} \right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right) \right\} \dots (1)$$

但し $i_0 = n F k_s C_o^{0.1-2} C_R^{0.2}$, k_s , α ; 電極反応のパラメータとし、 $\Psi_o = \frac{C_o - C_o^0}{C_o^0}$, $\Psi_R = \frac{C_R - C_R^0}{C_R^0}$ とおいて、 $\eta \leq 5mV$ として(4)を展開すれば

$$i_c = i_0 \left\{ (\psi_o)_{x=0} - (\psi_R)_{x=0} - \frac{nF}{RT} \eta \right\} \dots (2)$$

これをラプラス変換して

$$I(s) = i_0 \left\{ \Psi_o(s) - \Psi_R(s) - \frac{nF}{RT} H(s) \right\} \dots (3)$$

この右辺の第一項、第二項は、われわれが考慮する境界条件により決定されるものである。

A) 拡散と放電を考慮した場合 $\dots \Psi_o(x, s) \Psi_R(x, s)$

$$\text{は拡散方程式より } \Psi_o(x, s) = -\frac{I(s)}{\sqrt{S} \sqrt{D_o} C_o^0 n F} \times e^{-\sqrt{\frac{s}{D_o}} x}$$

$$\Psi_R(x, s) = \frac{I(s)}{\sqrt{S} \sqrt{D_R} C_R^0 n F} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} \text{ と求め}$$

られるから、伝達函数 $G(s)$ は、

$$G(s) = \frac{H(s)}{I(s)} = -\frac{RT}{i_0 n F} \left(1 + \frac{a}{\sqrt{s}} \right) \dots (4)$$

$$\text{但し, } a = \frac{i_0}{n F} \left(\frac{1}{\sqrt{D_o} C_o^0} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R^0} \right)$$

となる。(4)のインディシャル応答として、電流又は電圧の階段波形函数を入力とし、得られる函数をラプラス逆変換すればそれぞれ Delahay, Gerischer の導いた結果と一致する。(4)において $s = j\omega$ とすれば周波数伝達函数

$$G(j\omega) = -\left\{ \frac{RT}{i_0 n F} \left(1 + \frac{a}{\sqrt{2} \omega} - j \frac{a}{\sqrt{2} \omega} \right) \right\} \dots (5)$$

が得られるが、Randles, Grahaime の R_s, C_s は(5)の実数部と虚数部を求めることに相当している。 $G(j\omega)$

の位相 ϕ は $-\cot \phi = 1 + \frac{a}{\sqrt{2} \omega}$ となるから位相角の

測定より i_0 (即ち k_s) が求められる。フェロシヤンカリウムとフェリシヤンカリウムの酸化還元系に於てこのことを確認し、 $k_s = 8.6 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ を得た。

B) 拡散と放電、及びそれに続く反応、を考慮した場合には、同様にして

$$G(s) = -\frac{RT}{i_0 n F} \left\{ 1 + \frac{a}{\sqrt{s}} + \frac{c}{s+b} \right\}$$

但し $b = \frac{k}{C_I^0}$, $C = \frac{i_0}{n F C_I^0}$, k は後続反応の速度定数、 C_I^0 は放電生成物の平衡濃度。

となり、この $G(s)$ を測定することにより、放電の速度及びそれに続く反応の速度を分離して測り得ることを示した。

4. 膜-溶液系におけるいわゆる“一時的行き過ぎ”効果について

九州大学工学部応用化学教室 °石橋信彦,

同学生産技研 清山哲郎

同工学部応用化学教室 坂井 渡 (15分)

最近 Sollner 等は膜-溶液系における“一時的行き過ぎ効果”について報告している⁽¹⁾。これは次のような現象である。濃度及び組成の異なる二種の混合イオン溶液 (I) 及び (II) を選択透過性の高い膜で隔てると、両液中のイオンは時間の経過と共に膜を通過して交換し、系は自然にギブス-ドナン膜平衡に向って進行する。この過程で溶液 (I) 中に共存する各種イオンの透過速度(交換速度)が非常に異なれば、先ず部分的な膜平衡がおり、それが次に真の膜平衡へ移行して行く。その際非常に早く透過するイオンは、溶液 (II) 中で、最後の平衡濃度よりも、一時的にはるかに高い濃度に達する。これが“一時的行き過ぎ効果”である。この現象を Sollner 等は数種の系について実験して確めている。この現象は、濃度勾配に逆行する拡散過程であり、生物学的にも意義がある興味深い現象である。我々はこれについて簡単な考察を試み Sollner 等の実験結果を半定量的に説明することが出来た。これについて報告する。

先ずイオン移動の式として一般式 $\dot{M}_i = n_i U_{Ri} \Delta \phi + \sum n_k D_{ik} \Delta \mu_k$ ⁽²⁾ の近似をとる。即ち溶液の成分イオン i について簡単に $\dot{M}_i = n_i D_i (A Z_i + \Delta \mu_i) \dots (1)$ で表わす。 ($A = \sum_i n_i D_i \Delta \mu_i / \sum_i n_i D_i Z_i$)。この式は溶

液中のイオンの挙動をほぼ正確に記述するもので、溶液中のイオン濃度がどのような時間的変化を示すかは、各成分イオンの濃度と易動度（或いは拡散係数）の値による。この式から直ちに真のギブスードナン平衡の条件 $\Delta\mu_{p1}/Z_1 = \Delta\mu_{p2}/Z_2 = \Delta\mu_{p3}/Z_3 \dots = A$ が得られ、又部分平衡についての知見が得られる。実際にこの式を利用するには、更に近似計算を余儀なくされるが、Sollner の実験結果について検討して見た。各イオンの初期透過速度、並びに部分平衡の条件等から、各イオンの拡散係数を求め、その値を用いて（1）式に従って濃度変化を追跡すると Sollner の実験結果に極めてよく一致する満足すべき結果を得た。

記号： M_i ： i イオンの透過速度、 n_i ：濃度、 D_i ：易動度、 U_{Ei} ：電気的易動度、 $\Delta\psi$ ：電位差（膜電位）、 $\Delta\mu_{pi}$ 化学ポテンシャル差、 Z_i ：イオンの電荷。

文献（1）R. Neihof and K. Sollner：J. phys. Chem., **61**, 159 (1957). （2）坂井渡，清山哲郎：電化，**24**, 274 (1956)。

5. 自然対流のある矩形電解槽の電流分布

京都大学工学部工業化学教室

岡田辰三，吉沢四郎，日根文男，麻田亀雄(20分)

矩形電解槽の電流分布は、両極の分極が活性化支配であれば均一であるが、拡散支配の場合はそうとは限らない。例えば、電解精錬槽のように、両極が鉛直に対置されて矩形の一对の対辺を形作る場合には、電極近傍と電解液本体との間の密度差の為に自然対流を生じる。その結果上流（陰極では下端，陽極では上端）程，拡散層厚さが薄くなり，電流が通り易いので，電流分布の不均一を招くおそれがある。最近 C. Wagner (J. Electrochem. Soc., **104**, (1957)) が，この問題を論じて，工業的な操業条件下では，それ程心配するに及ばないことを示したが，演者等はより本質的な取扱いが可能であることを述べた。

即ち，例えば，陰極面 ($y=0$) では，

$$\begin{aligned} i &= \kappa (\partial V / \partial y)_{y=0} = nFD (\partial c / \partial y)_{y=0} \\ &= ie \{ (C^*/C) \exp(-\alpha nF\phi / RT) \\ &\quad - \exp(1-d) nF\phi / RT \} \dots \dots \dots (A) \end{aligned}$$

という関係が成立する。ここに，

i ；電流密度， ie ；交換電流密度， κ ；比電導度， V ；電位， y ；陰極面からの法線距離， D ；拡散係数， C ；濃度， C^* ；電極面濃度， C^* ；電解液本体の濃度， α ；transfer coefficient， ϕ ；陰極の分極がってし， V を定める Laplace 方程式と， C を定め

る物質移動の微分方程式を連立し，（A）式を共通の境界条件として解けばよい。演者らは，逐次近似法を用いることにし，先ず， i を仮定し（A）前半より，前者の式を解いて ϕ を求め，次にこの ϕ と（A）後半を満足するところの後者の式の解を得て i を求め，これを繰返した。

その結果，低電流密度では，電解液の抵抗や活性化過程が支配的で電流分布は比較的均一であるが，高電流密度になると，拡散過程が支配的となって，電流分布は陰極下端からの距離の $-1/4$ 乗に比例するという。自然対流の場合の特徴的な型に近づくことを示すことが出来た。

6. アマルガメーテッド・アルミニウムの Galvanic Anode 特性（第4報）溶解機構について

東京大学工学部冶金学教室 久松敬弘(20分)

純アルミニウムの表面をアマルガメートしたものは，カソード防蝕用ガルバニック・アノードとして，起電力の点ではマグネシウムと競争できるが，大きなアノード電流密度で働かせないとアルミニウムの3価としての特長が充分に発揮できない。すなわちこのアノードは他のマグネシウム合金・亜鉛などのそれとちがつて，アノード電流密度が小さいと AlIII としての発生電流効率が異常に低い。このことのためにこのアノードは電導度の大きい海水中でのみ使え，その主用途は大電流を（短期間に）とる Boosting anode ということになる。

この問題の解明のために今回は 99.996% Al 焼鈍板を用いて，人工海水（25°C）中における短時間のアノード挙動をしらべた。このアノードの陽分極曲線には電流密度 0.15 ms/cm² の辺りで折点を生ずるが，これより小さな電流密度範囲では非常に効率が低い。これはアノード電位でいうとほぼ $-1.58V$ (S.C.E.) より less noble の範囲となり，発生電流効率とアノード電位の関係でみると，効率はこの値を境にして more noble の範囲では，AlIII として 70% 以上になる。アマルガメーテッド・アルミニウムは海水中に浸漬しただけで水素を発生しながら溶解し，このような自然腐蝕速度はかなり大きい。アルミニウムの溶解速度とアノード電流密度との関係を見ると，上述の関係のため，この曲線に極小点が現れる。すなわち，ある程度のアノード電流を流した方が，自然に電流を流さずにおくよりアルミニウムの溶解速度が小さくなるという現象がおこる。また自然腐蝕時および低効率範囲における溶解生成物には黒色粉が含まれるが，このものは還元性をもつものであ

る。

近年各種金属のアノード溶解について低原子価溶解がいろいろと報告されており、ふつうの状態のアルミニウムについてもアノード溶解時に低原子価溶解があるとするものもある。このような場合見掛けのイオン価数だけでは必ずしもこのことの証拠とならない（すなわち、Difference-effect が負であることもあり得るから）。それでこの場合の溶解生成物の性質が決め手となる。

アマルガメーテッド・アルミニウムのの前述のような諸特性から、これの自然電極電位 (-1.7V) 近傍のless noble な電位範囲では、少なくとも低原子価溶解がその溶解機構の内の一部を占めているとしてよいように思う。

7. 水銀ジェット陰極を用いる電解の機構 (その1)

東京工業大学 外島 忍 (15分)

水銀ジェット陰極を用いることによって濃縮海水をそのまま高い電流効率で電解することができる。特に液をやや酸性として水銀の流速に比例した電流を通せば長時間連続の海水直接電解が可能である。これは従来の平面水銀陰極によっては不可能なことである。本報はこの電解機構を解明するのを目的とした。

直径 0.158mm のガラスノズルより 1.7~4.3 m/sec の速度で射出される水銀ジェットを 5mm の長さで切断した陰極と、表面積 3.0 cm² の平面水銀陰極を用意し、陽極を白金として Mg²⁺ を混入した食塩水を電解した場合の陰極電位を飽和甘汞電極に照合して、真空管電位差計を用いる直接法によって測定した。測定した電流密度範囲は 0.001~10 A/cm² であり、電位差計は 6SN7 を使用して 0.00~5.00V の測定範囲を有する。

各種電解液を両法によって測定した結果を示せば次の通りである。

(1) ジェット陰極では 0.01~0.05 A/cm² の電流密度まで H₂O₂ の生成電位が伸びるのに対して平面陰極では 0.001 A/cm² の電流密度以下でカチオンの析出が始まる。これが両法の著しく相違する点である。

(2) ジェット陰極で水銀の流出速度を上げることによって H₂O₂ の生成電位は電流密度の大きい方に伸びる。

(3) Mg²⁺ の溶液の電解電位は Na⁺ の溶液の電解電位よりも卑であり、Tafel の傾斜も急である。

(4) ジェット陰極で Mg²⁺ の溶液の電解の場合、Na⁺ の溶液の時よりも小さい電流密度で濃度分極が顕

著に現われ、2 A/cm² 以上になると Mg²⁺ の場合はノズルが閉塞される。

(5) 更に Na⁺, Mg²⁺ の濃度を変えた場合、両者を混合した場合、溶液の pH を変えた場合等について Tafel 線を実測し、定電位電解を行って生成物を定量して数多い知見を得た。

以上の結果を総合して前回までに報告した不純碱水電解の実験事実を説明することができた。

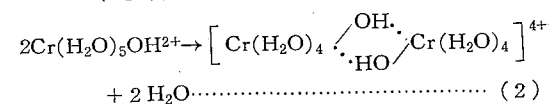
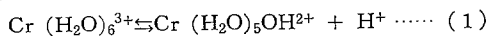
8. 金属クロムの電解採取に関する研究 (第2報) 溶液構造と電着との関係

東北大学工学部金属工学科 森岡進, 山岡英樹 (20分)

周知の如く 3 価のクロム塩の水溶液中には紫色イオン Cr (H₂O)₆³⁺ と緑色イオン (硫酸塩では Cr (H₂O)₅SO₄⁺ 等) の存在することが知られている。ここではこのイオン形の相違が実際の電着にどう影響を及ぼすかについて研究した。

先ず中性の硫酸塩、硝酸塩、塩化物の溶液を支持電解液としこれにクロム塩の加水分解を防止し同時に液に緩衝性を与えるため少量の遊離酸を加えポーログラムを観察した。緑色試料溶液としては紫色試料溶液を 60°C に一昼夜以上保持したものを常温まで急冷して直ちに使用した。Cr³⁺→Cr²⁺ の還元半波電位は硫酸塩において最も卑 (紫色-0.89V, 緑色-1.05V v.s. SCE) であり紫色イオンはほぼ可逆的還元を受けるに反し緑色イオンの還元は非常に不可逆で且つ波高も約 2/3 に減少する。硝酸塩、塩化物の場合は紫色、緑色に拘らず還元半波電位は凡べて -0.82V で且つ可逆的還元を受ける。

次いで 3 価のクロム塩溶液をパラモリブデン酸アンモニウム溶液で pH 滴定することにより olation の程度を研究した。即ち次の平衡が成立していると考えられている。



緑色硫酸塩溶液では反応 (1) は右側にかたよっており殆ど全部のイオンが olation 構造となっているのに反し、硝酸塩及び塩化物溶液では如何に加熱を続けるも olation は完全には進行せず液中に Cr (H₂O)₆³⁺ の尚存することが確かめられた。よって緑色硫酸塩溶液中の Cr³⁺→Cr²⁺ の還元がより卑電位で起り且つ不可逆なのは olation のためと推察される。又 Chrétien 等(1948)

はクロム明バン溶液中にやはり明バン組成に相当する錯化物 $[M^{2+}_III(SO_4)_4(H_2O)_4]M^{1+}_I$ の存在することを述べているので或はこの影響もあろうと考えられる。しかし分光分析の結果では硫酸クロム溶液に硫酸を添加しても吸収曲線に変化が見られなかった。また Wade 及び Yntema (1938) は硫酸クロムに硫酸及び少量のクエン酸を添加した溶液中のクロムイオンの活量が極端に低いことを報告しているが彼等の測定は甚だ信頼性に乏しい。

実際に電着試験を行うと硝酸塩及び塩化物溶液からは満足すべき結果は得られなかった。Traube 等 (1916) は鉛陰極を使用して硫酸クロム溶液を電解し紫色イオンは緑色イオンより非常に容易に2価の状態に還元されることを見出しているが、これはポーラログラフ的還元の結果と全く一致している。ここでクロム電解液中の2価クロムイオン濃度と金属析出の電流効率とが平行する事実が従来確かめられているので、 $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ の電流効率良好なるものが全体としての $Cr^{3+} \rightarrow Cr$ の電流効率をも又良好ならしめるであろうことを期待させるのであるが、硫酸塩溶液の電着試験の結果では紫色イオンと緑色イオンの間に著しい差異はないようであった。

9. ニッケル陽極の表面状態について (第1報) 水酸化ニッケルゲル並びに水酸化・酸化ニッケルの結晶構造について

東京工業大学 井上寿雄 (17分)

ニッケル電極をアルカリ溶液中で陽分極し、電解液外に取出す際に、表面蓄積物の一つとして水酸化第一ニッケルの大方格子が確かめられた⁽¹⁾⁽²⁾。またニッケルの陽極の現象ではしばしば3価以上の高原子価ニッケルの水酸化物若しくは酸化物が現われるように言われている。ニッケルの陽極過程を解析する上にこれら化合物の物性並びに存在を確認することは肝要と思われる。すなわち高原子価ニッケル水酸化物および酸化物の結晶構造は古くから論議され、研究結果は十分確定的でない。また水酸化第一ニッケルゲルの高次結晶構造は熟成など処理条件で著しく異なる。本報告はニッケル陽極表面で、蓄積層の老化や温度上昇に基づく状態変化を検討するに資する目的で行った。

実験 水酸化第一ニッケルゲルの試料はつぎの諸条件で得られた。ゲルの乾燥温度を変ずる、ゲルの製造法(始源ニッケル塩、添加アルカリなど)を変ずる、ゲルの熟成温度並びに時間を変ずる、などである。また水酸化・酸化物は Glemser の報告に準拠して製造した。こ

れは高原子価ニッケル水酸化物とみられるものである。さらに別に酸化物は各種ニッケル塩を加熱分解で作られる際にいわゆる不活性酸化ニッケルと活性酸化ニッケルとを対比し、高原子価ニッケル酸化物を検討した。X線回折は写真法並びにG-M計数法による。電子顕微鏡観察は多くHU-4型鏡体によった。

実験結果 a 水酸化第一ニッケルゲルについて 六方層格子でニッケル原子面(ab面)は乾燥、熟成などによる変化は少いようである。試料中には電子線回折(透過法)で satellite (衛星スポット)を認め、2回、回転軸の対称要素をみとめる。c軸方向の積み重ね不規則性は試料製法で種々異なる。この実験結果に対して従来考えられたゲルにおける結晶構造の内部歪に対し、むしろ turbostratic 構造を提案したい。 **b** 水酸化・酸化ニッケルについて Glemser らの報告の追試ができた。

c 酸化ニッケルについて、活性酸化ニッケルの回折環は拡散し、菱面体格子の分離は困難である。水酸化ニッケルの加熱分解では相転移温度(約250°C)以下でも NiO 型結晶構造も認め混合相を示す。

文献 (1) 坂井, 清山, 三根ら; 工化, **55**, 426 (1952), **57**, 257, 343 (1954), **58**, 725 (1955)

(2) 井上; 電化討論会要旨集(於名古屋), 1952; 次報参照

10. ニッケル陽極の表面状態について (第2報) アルカリ性溶液中の陽分極表面の蓄積物に対する同定

東京工業大学 井上寿雄 (12分)

周知のように工業水電解槽の陽極はニッケル鍍金鉄電極が用いられている。この電極の表面状態は直接的又は間接的に水電解操業に関連をもつように思われる。しかしニッケル電極表面状態に関する直接的な検討、殊に陽極生成物の直接的同定の例⁽¹⁾は少いようであり、さらに陽極状態で予想される高原子価ニッケル化合物(例えば3価以上の酸化物、水酸化・酸化物)に言及した研究も少いようである。これらについて前報を基礎にして検討を加えてみたい。本報告はニッケルをアルカリ性溶液中で陽分極した際の電極表面をX線回折法などを主として検討したものである。

実験 真空管スリーブ用ニッケル板を用い、実験室の規模では素焼隔膜で陰陽両極室を分け、陽極室液量を約 1 l とした。電解条件は Grube ら⁽²⁾並びに Hickling⁽³⁾

の実験と大よそ対応させた。つぎに工業水電解槽より任意試料を切出した。さらにこの電解槽でロダンアンモン添加による陰極側への影響は知られているが、さらに陽極への影響をみるために添加並びに無添加電槽の陽極を切り出した。X線回折法はこれまで報告した装置、操作方法による。電子線回折は大型並びに中型電子顕微鏡装置（日本電子光学製）の鏡体によった。

実験結果 1 表面析出物は溶液の温度、 D_A , pH などて差異を生じ、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $4\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\dots} \text{NiOOH}$ (Feitknecht の組成表示式) の複層状格子化合物などの結晶型が同定できる。 **2** NiO の回折環も認められる。 **3** 工業電解槽で槽外に取出した陽極試料は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型の回折環をみとめる。ロダンアンモンなどの添加効果と陽極表面との関連については確認できず、さらに検討を要する。

文献 (1) 前報参照 (2) Grube, Vogt ; Z. Elektrochem., 44, 353 (1938)
(3) Hickling ; Trans. Faraday Soc., 43, 762 (1947)

11. 磁性酸化鉄電極の改良研究

慶応義塾大学工業部応用化学科

・永井 隆, 武井 武 (25分)

塩素酸ソーダ電解製造等に不溶性陽極として、鑄造磁性酸化鉄電極が使用されているが、その耐蝕性、電導性及び機械的性質の点で未だ充分とは言えない。そこで高純度の酸化鉄 (Fe_2O_3) を原料として、磁性酸化鉄 (Fe_3O_4) を作り、これに各種金属酸化物を添加熔融した電極を作成し、それらの諸性質を比較検討して磁性酸化鉄の改良を計った。

純度 99.5% 以上の酸化鉄 (Fe_2O_3) を原料として磁性酸化鉄 (Fe_3O_4) クリンカーを作り、これを熔融したものに各種金属酸化鉄を添加鑄造したものを試料とした。添加した酸化物は、 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 , MgO , Cr_2O_3 , NiO , WO_3 , V_2O_5 , B_2O_3 , 及び Li_2O 等である。

これらの試料の比抵抗の測定、 NaCl 水溶液中の分極特性の測定及び試料を陽極として、 NaCl 或いは NaClO_3 水溶液を電解した時溶出する鉄量の分析等を行い、各種試料の性質を比較した。又代表的試料については、結晶組織の顕微鏡による観察及びX線分析等をも行った。

これらの実験結果の主なるものは次の通りである。

(1) 純磁性酸化鉄は電導性並びに耐蝕性において優れているが、その機械的強度が小さい。

(2) SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 の如き Fe_3O_4 と固溶域の狭い酸化物を添加したものは、純 Fe_3O_4 と同程度或いはそれ以上強い耐蝕性を示す。又その比抵抗も添加によって余り上昇しない。機械的強度も著しく増す。

(3) Al_2O_3 の如く、 Fe_3O_4 と固溶し易い酸化物を添加すると、その比抵抗を著しく増す。以上の結果を総合すると、純度の高い酸化鉄を原料として、 Fe_3O_4 に SiO_2 , TiO_2 及び ZrO_2 の如き酸化物を僅かに2相となる程度添加することによって、性能の優れた鑄造磁性酸化鉄電極を得ることが出来る。

28日午後部 (13.00~17.00)

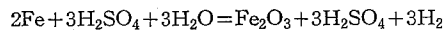
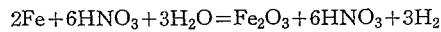
12. 金属体の不動態と受動態との差異に関する電気化学的実証

日本大学 山本 洋一 (20分)

腐食は金属体と接する環境の水溶液とのエネルギーの差による化学反応によって、その金属の可溶性塩をつくることによって進行し、緻密にして不溶性なる化合物を、環境中の物質の作用を受けて表面に生じるときは腐食の進行は中絶する。

表面が環境中の物質と反応して可溶性塩をつくって溶解していく状態を活性状態 (Active state) という。環境中の物質の作用をうけて受身の状態にて腐食をしない状態を受動態 (Passive state) といい、その環境において耐食的である。それにたいして、環境とのエネルギーの差が小さくして、相互に作用せず腐食しにくく耐食性を有する場合を不動態 (Immunity, inert あるいは inactive state) という、不動態と受動態とは本質的に区別さるべきで混同してはならない。

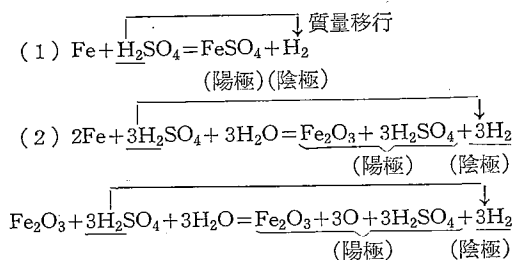
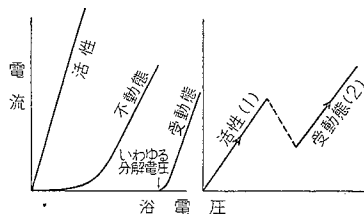
稀硝酸、稀硫酸の中にて鉄は活性状態で、 $\text{Fe} + 2\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$, $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$ なる反応で溶解するが、濃硝酸、濃硫酸中では



なる反応で受動態となって耐食をしなくなる。それにたいして銅は酸化性の稀硝酸中では、 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ なる反応で溶解するが、酸素を溶存しない稀硫酸中では不動態であつて腐蝕をしない。しかし、表面酸化があれば、 $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ なる反応で溶解する。

電解質水溶液中にて同じ金属体の2片を陽極・陰極とした場合の浴電圧—電密変化曲線により、活性状態、不動態、受動態の各々の場合の形式のちがいが、陽極とした活性状態の金属体表面に浴電圧の上昇によって電解質分

子の妨ぐ量がある限度をこえるときに受動態に変化する
場合の反応機構を明らかにし、不動態と受動態との差異
に関する電気化学的実証をする。



13. 硫酸ソーダ溶液中の鉛の陽極現象 (第4報) 鉛の陽極不動態に及ぼす温 度の影響

電気通信研究所物理研究室

前田 正雄 (20分)

1. 緒言 第2報において、硫酸ソーダ水溶液中に
おいて、定電流の条件下に電極電位の時間的変化を測
定すると、電極面が全部硫酸ソーダ被膜で覆われてか
ら、これが二酸化鉛に変化して行くまでの間に直線的の
部分が存在し、これは硫酸ソーダ被膜がイオン伝導性を
持つとして説明されることを示した。

この考の下に、その電気伝導度 σ が

$$\sigma = 2.54 \times \frac{I^2 (t_2 - t_1)}{V_2 - V_1} \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

で与えられることを示した。本実験では、 $0^\circ \sim 50^\circ \text{C}$ の
間の温度で、上述の方法に従って被膜の σ を求め、これ
によって不動態化の機構を考察する。

2. 実験方法 試料の大きさは、径 1.5 cm の丸棒の
断面をバフ研磨して、硝酸と醋酸アンモンの混合水溶液
でエッチしたものをを用いた。電極電位の測定は電位差計
を用いた。電流はこの面積で $40 \mu\text{A}$ 。液は 0.1N-
 Na_2SO_4 溶液。

3. 実験結果 温度が 35°C 程度になると、電極電位
はある点から急激に低下して、電極面に pit の生じたこ
とを示す。勿論二酸化鉛の生成は見られず不動態化はお
こらない。

電気伝導度を $1/T$ に対して plot すると、約 40°C
附近に顕著な不連続があらわれ、活性化エネルギーの著
しく異なる二部分よりなることが見出された。

これ等の実験事実より、低温領域においては、電気伝
導度が小さいので被膜厚が小さい中に二酸化鉛の生成電
位に達するが、温度が高くなると、この電位に達するま
での間にかかなりの厚さにまで生長し、misfit による内部
stress を支えることが出来なくなり、また幾分再結晶の
影響等で crack が生じて電位が急激に低下するのであ
らうと推定した。また高温部では、生じた被膜の結晶が
大きく、粒界拡散の活性化エネルギーが小さくなるもの
と結論した。

4. 結論 目下、X線解析による被膜の構造、電子
顕微鏡による表面状況の観察を行っている。上述の考え
の下に、このようないくつかの case の不動態に対する
温度効果を説明出来るものと考えられる。

14. 粘塑性物質による金属の腐蝕に関 する研究

(第1報) 炭酸カルシウムを主成分とする粘
塑性物質によるアルミニウムの腐蝕
(第2報) 腐蝕抑制剤の効果と分極特性につ
いて

埼玉大学文理学部化学教室

早川 保昌、伊豆山 実 (20分)

第1報

目的：従来水溶液中におけるアルミニウムの腐蝕につ
いて行った研究は数多く報告されて来たが、粘塑性物質
によって起るアルミニウムの腐蝕について検討をなした
報告は余りないようである。よって我々は炭酸カルシウ
ムを主成分とした粘塑性物質によってひき起されるアル
ミニウムの腐蝕並びに防蝕について基礎的研究を行っ
た。

方法：腐蝕度の測定は主として重量減法によった。即
ちアルミニウム試片を粘塑性物質中に埋設、一定時間
(20日間)、恒温 (30°C) にて保存した後の重量減少
を測定した。

結果並びに考察：(A) 粘塑性物質の組成は一定に保
ちアルミニウムの純度を種々と変化させた場合に粘塑性
物質によるアルミニウムの腐蝕が如何なる影響を受ける
か検討した。(1) アルミニウムの純度が高い程その腐
蝕度は減少する。(2) アルミニウムの純度が低くても
腐蝕抑制剤を添加することによって腐蝕を抑制すること
が出来た。(B) アルミニウムの純度は一定に保ち、粘

塑性物質の組成を種々と変化させ、その組成変化が腐蝕に及ぼす影響について検討した。1) 水分の含有量を増加させるに従って腐蝕度は増大する。2) 炭酸カルシウム含有量の増加は腐蝕度の減少の傾向をとる。3) 界面活性剤の含有量が増加すると腐蝕度は著しく増大する。4) これらの組成変化に対しても腐蝕抑制剤を添加することにより、腐蝕を抑制させることが可能である。

第2報

目的：水溶液中での金属の腐蝕現象が局部電池の構成に基く電気化学反応であることは数多くの報告があるが、粘塑性物質によって引き起される金属の腐蝕も局部電池作用による電気化学的過程によるものと考えられる。よって腐蝕金属の分極特性を検討することは有意義と考え、粘塑性物質によるアルミニウムの腐蝕に対する腐蝕抑制剤の効果とその分極特性との関係について検討を行った。

方法：粘塑性物質中の腐蝕抑制剤の添加濃度を種々と変化させ、それに対するアルミニウムの自然電極電位並びにその分極特性を測定し、その結果を重量減法、顕微鏡観察等の諸方法と比較検討した。

結果と考察：1) 分極特性から求めた腐蝕抑制剤添加濃度とその腐蝕度との関係は、重量減法並びに顕微鏡観察によって得た結果と同様の傾向を示した。2) 抑制剤濃度の増加にともないその腐蝕電流値は減少する傾向を示し、抑制領域に達するとその腐蝕電流値は著しく減少するらしい。3) 抑制剤添加量が抑制領域に達すると自然電極電位は急激に貴の方向に移行し、週期的振動を起すようになる。よって自然電極電位の週期的振動の生起をもって腐蝕抑制の完了と見做す事が出来る。4) 水を含む粘塑性物質による金属の腐蝕は水溶液の場合と同様に取扱うことが出来る。5) 本法は粘塑性物質による金属の腐蝕に対し抑制剤の効果を短時間にて推定し得るから煉歯磨、シェービングクリーム、ファウンダーション、煉白粉及び軟膏等の粘塑性の化粧品や医薬品の金属製容器の腐蝕検討にも有意義であろう。

15. 1, 2-ジヒドロオキシアントラキノンの金属キレート化合物のポーラログラフィーについて

熊本大学薬学部電気化学教室

・安河内 一夫, 占部 則明 (15分)

1, 2-ジヒドロオキシアントラキノンの滴下水銀電極による還元は、溶媒、試料濃度、pH等の溶液条件を変化して検討した結果、pHが4以下の酸性の場

合は典型的な還元波を示し、pHが4から9までは極大波又は異常波を含む2段波を生じた。そしてpHが9以上では明らかに2段に別れた波は生じないが $E - \log i / (id - i)$ の傾斜からセミキノンの生成が認められた。このキレート結合とセミキノンの関係を知る為に金属イオンを入れ、金属キレート化合物を作りこの還元波を検討した。

測定は $p/m = 34.9$, $m^{2/3} t^{-1/6} = 1.95$ の特性を持つ滴下水銀電極を用い、緩衝液は前報(日化10年会, 電化24回大会)ではB. R. の緩衝液を用いたが金属イオンとは結合して還元波を示さなくなるので, So'rensens の緩衝液を用いて pH が 9.20 から 11.36 の範囲で使用, 溶剤は CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 測定試料である金属キレート化合物は金属として銅, 亜鉛を用い, その生成濃度条件は金属イオンに対する錯形成剤の濃度を等量又は数倍程度とした。

キレート化には時間を要するから, 試料作成直後, 1, 2, 3, 4, 5日後と測定したが1日以後はその変化は認められなかった。又溶媒濃度は各々40%以下でないとな生成した錯塩が溶解し難く測定困難になる。

錯形成の Id に対する影響は銅, 亜鉛両キレート化合物共金属イオンの Id を小にし, 錯形成剤の Id を大にするが, アルカリ性が強くなるにつれてその影響は小さくなる。又 pH による Id の変化は錯形成剤単独の場合より影響が小さい。

又半波電位に対する影響は, 亜鉛とのキレート化合物の場合, 錯形成剤は陰にづれるが, 亜鉛イオンは陽にづれる。銅イオンとのキレート化合物は錯形成剤, 金属イオン共に陰にづれる。

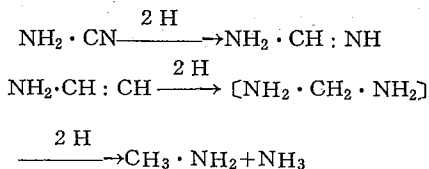
本報では溶媒, 錯形成剤濃度, pH の変化による錯塩安定度, 形成剤の構造について報告する。

16. シアナミドの電解還元 (第3報) シアナミド及び中間体ホルムアミジンの還元特性と全還元機構について

東京工業大学

・大戸敬二郎, 市川英一, 杉野喜一郎 (25分)

第1報 (K. Odo, K. Sugino: J. Electrochem. Soc., 104, 160 (1957) においては最終生成物として従来同様メチルアミン(少)とアンモニア(多)とを確認した外, 新たに中間体としてホルムアミジンの生成を見出し従来は青酸中間体説を否定し新たに次の機構を提案した。



我々は引続き本機構を確めるためホルムアミジンの電解還元を行いメチルアミン及びアンモニアの生成を確認した外、シアナミド並びにホルムアミジンの還元に対する陰極材質その他の電解条件の影響を一応明かとした。

(大戸, 市川, 下飼; 日化. 第10年会講演 4.7(1957))

その後更にこの問題につき詳細な検討を加え生成物分離方法の精密化を行うと共に他方ポーラログラフ的検討, 仮想等二中間体メチレンジアミンの合成とその還元等を行って全還元機構の解明につとめた結果一応目的を達し下記の興味ある結果を得たのでこれを報告する。

1. シアナミドの還元は pH 7 以下で円滑に進行するがホルムアミジンの還元は以下では進まないので一応 pH 2~7 で行った。その結果この還元は Pd 黒極により最も円滑に進み好収率でホルムアミジンを与える。しかし極ではこの段階以上に進行しない。(Cu 極も同様で且つ活性が低い。) Sn 極は Pd 黒極程の活性を持たぬがホルムアミジンを経てメチルアミン及びアンモニアを生成する。又 Pb, Hg 極等では還元効率が悪く生成物は前者では少量のメチルアミンとアンモニア, 後者ではアンモニアのみであった。

なおこれ等の極で上の条件では中間体ホルムアミジンは得られない。

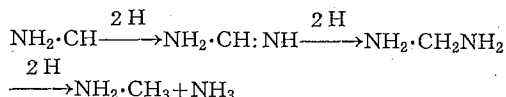
2. これに反し第2段階のホルムアミジンの還元は水素過電圧の高い極で円滑に進行する。この際 Sn 及び Pb 極ではメチルアミン及びアンモニアを生成するが Hg 極ではアンモニアが生成物で外に相当量のウロトロピンを生成する。又第1段階に有効な Pd 黒極及び Cu 極は全く無効である。又この還元は pH 2 以下では全く起らない事も確認された。シアナミド自体では斯様なこととはない。

3. ポーラログラフ測定結果はシアナミドは全濃度範囲に亘つて還元波を現わし難いのに対し, ホルムアミジンは稀薄溶液では同様還元波を与えないが 1M 濃度 pH 6.8 で, $E^{1/2} = -1.2\text{V}$ (vs. S. C. E.) の波を現わす。しかしこれは酸性側で消失する。このことはホルムアミジンの還元が pH 2 以下で起り難いことに対応しホルムアミジンが非解離型のみ還元を受けることを想像させる。

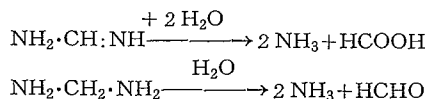
4. 以上の結果を総合するとシアナミドの相次ぐ二つの還元はかなり異つた性質を持つらしく思われる。即ち第

1段階には接触能を有する電極が好適である。これに対し第2段階は通常の電位で規定される反応らしく水素過電圧の大きな極がよいようである。かくして連続する還元反応の内一つに適する極は他の反応に適さないという興味ある結果が得られた。Sn 極は我々の用いた極の内では全反応に適する一つの極であった。

5. 次にウロトロピンの生成はメチレンジアミンの存在を予想させたのでこれを合成しその還元を行つた結果 Sn, Pb, Hg 極ではいずれもメチルアミンを与えることが分つた。これ等よりシアナミドの電解還元はほぼ次の経過を通ることが確定的となつた。



主な副反応は次のようである。



なお本還元に於て還元生成物の収率が一般に非常に低いのは中間体類の加水分解反応に起因するものである。

17. 微生物代謝産物の電気化学的性質 (第3報) 酸素極大波抑制制度と TBP 呈色度について

東京工業大学資源化学研究所

水口 純, 鈴木周一, 松本昌次 (15分)

既に著者らは微生物代謝産物の種である Pyrogen および $\text{NH}_2\text{-NH-}=\text{N-}$ のような窒素を含む多くの有機化合物はポーラログラフにおける酸素極大波抑制作用を有することを報告した⁽¹⁾。

その後各種微生物代謝産物を含めた多くの有機化合物について測定を行った結果, 一般に metabolite は抑制能が強いことが認められた。

しかしながら酸素極大波抑制能殊に含窒素有機物の抑制能比較を数的に表現することは今日迄に必ずしも明らかにされていないので, 著者らは下記の式における k (抑制係数) を求めて抑制能を比較することを試みた。

$$\log \frac{HO}{HC} = KC$$

試料としては, Vitamin B₂, B₁₂, 黄変米菌 (Penicillium islandicum) の生産する毒性ペプチド, ストレプトマイシン, ペニシリン及び既知の含窒素有機化合物を用い, 0.007% KCl 液の示す極大波高 (HO) を基準とし, その波高を 1/2 附近 ($\pm 0.5\mu\text{A}$) (HC) に抑制する

範囲内に於ては k が略一定値を示すことを確かめ、上記の各試料について抑制係数の k 比較を行った

又、TBP 反応の強いものは酸素極大波抑制能も強いということが経験的に認められそうなので、含窒素微生物代謝産物の官能或いは構造を究明する一助として極大波抑制係数と TBP 呈色度⁽²⁾との関連性を求めてみた。

即ち TBP 呈色反応が殆ど陰性に達する迄の試料の稀釈度 ($1/C_D$) を求め、一般に $k \propto 1/C_D$ の関係にあることを期待した。

その結果現在迄の所 k と C_D との間には必ずしも所期のような関連性を見出すには到っていない。尚金属への吸着度や NQ 反応性⁽³⁾と C_D , k との関連性についても併せて報告したい。

(1) 鈴木, 水口: 電化, 23, 652 (1955)

(2) 鈴木, 水口: 日化, 77, 151 (1956)

(3) 鈴木, 水口: 日化, 78, 64 (1957)

11月29日午前の部

18. 乾電池用二酸化マンガンの評価 (II) BET 法による表面積について

松下電器(株)中央研究所

福田雅太郎, °平井竹次, 真鍋晴雄 (15分)

乾電池用二酸化マンガンの活性度評価法として、苛性ソーダ・アルカリ性硫酸ヒドラジン法については既に報告した。(電化第24回大会26C15, Nat. Tech. Rep. (松下) 3, No. 1 1 (1957), 電気化学セミナー 2, 358 (1957))

本報にては、 MnO_2 の電気化学的反應活性、回復力および触媒的作用に重要な因子である表面積を、BET 法にて測定し、結晶構造、苛性ソーダ・アルカリ性硫酸ヒドラジン法による評価および MnO_2 粒度との相関性について論ずる。

表面積測定法としては、液体酸素による冷却温度において N_2 ガス吸着法を用いた。しかし MnO_2 試料の予備排気 (真空度 10^{-5} mmHg) 時の加熱温度は、 MnO_2 結晶構造によって規定されねばならない。すなわち加熱によっても高真空度を維持し、しかも X線廻折像の変化を認めない加熱温度は、電解法および化学法による MnO_2 に対して $50^\circ C$ 、安定な天然鉱石に対して $100^\circ C$ が適当であった。例えば電解 MnO_2 については、加熱温度が 21 (室温), 50 および $100^\circ C$ に対して、表面積はそれぞれ 47.0, 51.4 および $59.4 m^2/g$ であり、加熱

温度が高くなるにつれて増加する。これは結晶水の脱離によるものであろう。

代表的 MnO_2 の -150, +200 mesh 試料に対する表面積測定の一例として

試料No.	試料明細	NaOH・アルカリ性硫酸ヒドラジン法による評価(%)	表面積(m^2/g)
2	電解 MnO_2 (M社製) $\gamma + (\alpha)$	100 以上	56.4
7	外国産鉱石 $\delta + SiO_2$	68.7	31.6
10	内地産鉱石 A $\gamma: \beta = 5:5, (\alpha)$	52.0	23.8
14	" E α	36.6	15.1
19	JaVa 産鉱石 β	12.5	7.0

なる結果を得た。すなわち苛性ソーダ・アルカリ性硫酸ヒドラジン法による評価と相関性が認められ、表面積は減極能力の評価と密接な関係を有する。

一方試料の粒度を小にすれば、いずれの試料も表面積測定値が増加する。例えば電解 MnO_2 (試料 No. 2) および内地産鉱石 (試料 No. 10) の $40 \sim 1\mu$ の粒子の大きさを有する試料に対してそれぞれ 73.6 および $40.6 m^2/g$, $1 \sim 0.01\mu$ に対して両者とも $100 m^2/g$ 以上の値を得る。この結果は、粉砕時に起る反応 (例えば発熱) によるものであるか否かは不明であるが、表面積測定に対しては、試料粒度および粉砕方法を規定する必要がある。

19. 乾電池電解液の化学的変化および放電特性との相関性

松下電器(株)中央研究所

°福田雅太郎, 平井竹次 (10分)

乾電池内電解液は、一般に $NH_4Cl - ZnCl_2 - H_2O$ 系において NH_4Cl 濃度飽和と考えられる。この条件において $ZnCl_2$ 濃度 $0 \sim 40\%$ の電解液の化学的性質、特に HCl , NH_3 および $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ 添加時の pH および Zn 極電位の変化については、既に報告した。(電化第24回大会26C17) 本報では上記電解液に NH_3 を添加するときの Zn 極電位変化と析出結晶の組成および析出量について論じ、さらに放電特性との相関性について報告する。

NH_3 添加による Zn 極電位変化は、pH 緩衝曲線と対応して3段階の変化を示し、 NH_3 添加量が大になるにつれて次第に卑になる。これは溶液中の $ZnCl_2$ が $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$, $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ および $ZnCl_2 \cdot (4+n)NH_3$ ($n=1, 2$ あるいは 4) に変化するに從って、溶液中の Zn^{++} 活量は段階的に小になることを示す。

26.53% NH_3 水を添加してゆくときの溶液中に存在する析出結晶の容積は、pH緩衝曲線の第1屈折点において最大となり、その後は徐々に減少する。第2域以後において $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 結晶は認められず、 NH_4Cl 結晶が析出する。析出結晶組成はX線解析等により確認された。以上の性質は NH_3 ガスを添加するときも同様であるが、一層多量の NH_4Cl 結晶が析出し、第3域初期においてもなお相当量存在する。すなわち溶液中の ZnCl_2 が $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ あるいは $\text{ZnCl}_2 \cdot (4+n)\text{NH}_3$ に変化すれば、 NH_4Cl の溶解度が著しく減少することを示す。

一方 D 型乾電池 4 Ω 連続放電中において、陽極合剤外縁部 D 層 (厚さ 0.5mm) の pH 上昇は、内層に比して著しく遅れる。この pH 変化曲線の第2域は、放電曲線の一時的電圧前低下現象 (電化第24回大会 26 C 16 にて発表) と対応する。すなわち上記の電解液の化学的变化と合せて考察すれば、D 層の pH 変化の第2域初期において pH が急に上昇すると共に、D 層の MnO_2 、炭素粒子等の固相によって囲まれた微孔の周辺部より、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 結晶 (あるいは NH_4Cl 結晶も共に析出する) が結合力に富む形で急に析出發達する。従って D 層に結晶壁を生じ、閉路電圧の急激な低下と対応する。さらに放電が進んで pH が徐々に上昇すると共に、この結晶壁は溶解性に富む $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ に次第に変化し、第3域に入れば急に溶解が進み、さらに pH 8 近くにおいて完全に溶解するそれぞれの現象に従って、閉路電圧の変化殊に回復現象を解明しうる。

すなわち放電曲線の一時的電圧低下現象は、D層における結晶壁の一時的形成によってイオン電流に対する抵抗が一時的に増大するためである。従って物理的抵抗の一時的な増大に基因する。

20. 電位分布より見たる乾電池の電気化学的挙動

松下電器 (株) 中央研究所

°福田雅太郎, 平井竹次 (20分)

乾電池の Cell Dynamics に関しては、Cahoon, Coleman, 松野および鶴岡等の研究がある。しかし放電中に起る反応、放電特性および電池構成条件の相関性を論じた基礎的研究はなく、疑問の点が多い。本報は放電中における極電位、開路電位分布および閉路電位分布の変化を論じ、特に定抵抗負荷放電中の現象を解析し、化学的变化と総合的に考察して放電特性との相関性について報告する。

極電位および電位分布測定法は次の如くである。D型乾電池の糊層中に糊質を含むガラス細管を挿入し、飽和

カロメル標準電極に接続する。また合剤各層 (中心部より A, B, C および D の4層とす。D層は薄層) 中に炭素補助電極を挿入し、標準電極に対する炭素棒 \oplus , A , B , C , D および Zn \ominus 各極の極電位変化を測定する。

4 Ω 連続放電中の端子電圧低下の原因が主として陽極側にあることはよく知られたことである。電池 I (ZnCl_2 濃度小) については、陽極合剤内の各極電位に対応する pH の変化が合剤外縁部 D 層のみ特に低いにも拘らず、各極の開路電位の差は数 mV 以下にとどまる。この現象は、合剤を構成する固体網および電解液網の比抵抗が共に小でありしかも両者が均衡してをれば、開路電位の平衡を保ちながら放電が進むことを示す。すなわち定電流放電とは全く異なる。電池 II (ZnCl_2 濃度大) については、合剤の固体網の比抵抗がやゝ大であるため、この平衡化は遅れ、約 20mV の差を生ずる。すなわち反応分布は、陽極合剤の構成条件によって著しく異なる。

陽極合剤内 A B C 各極の開路電位分布は、 \oplus 極と同様な変化を示し、150min 以後において電位の一時的低下現象を呈する。しかし前記ガラス細管の先端が合剤内に僅かでも入ったときは、この現象が \ominus 極の開路電位曲線上に現われる。また炭素補助電極の代わりに、それぞれの飽和カロメル半電池に接続したガラス細管を挿入したとき、閉路時における標準電極に対する各飽和カロメル半電池の電位変化は、同様な現象を示す。

一方合剤に用いられる微細粒度の MnO_2 の分極は、電流密度が大になるにつれて大となり、放電が進むにつれて増加する。しかし D 型乾電池 4 Ω 連続放電における電流密度に対しては数 mV 以下であるので、閉路電位低下に対する影響は小である。従って放電曲線の一時的電圧低下現象は、合剤外縁部薄層における電解液のイオン電流に対する抵抗が一時的に増加するために起るのであって、 MnO_2 の分極によるものではない。

電池 II についても、ほぼ同様なことが言えるが、 ZnCl_2 濃度の影響が現われる。

さらに閉路電位分布の定性的および数学的解析によって、電池内の内部抵抗増加位置を判定し、また合剤の固体網および電解液網の比抵抗変化を解析することが出来る。

21. 乾電池の内部抵抗について

松下電器 (株) 中央研究所

°福田雅太郎, 平井竹次 (15分)

乾電池の内部抵抗測定法は、IR 降下法と交流補償法に大別される。しかしその測定値の意義殊に両法による値の相関性については、いまだ明らかでない。本報は両

法について若干の実験を行つた後、乾電池放電中の内部抵抗を測定し、その意義を解析すると共に、内部抵抗変化と放電特性との相関性について論ずる。

IR 降下法による値 R は、電流の大きさによって変化し、電流が大である程減少する。交流補償法による値 W は、交流周波数 f (c/s) が大になれば次第に減少し、 $f = 750$ までは急激に低下するが、その後の減少は小である。 $1/\omega C$ は f が大になるにつれて著しく減少する。また W は電池の放電電流値によってほとんど影響されない。

$ZnCl_2$ 濃度の異なる2種類のD型乾電池(電池IおよびII)の4 Ω 連続および間歇放電中の内部抵抗変化について研究した。連続放電中における W は、放電が進むにつれて増加するが、極めて徐々である。しかし R は約150 minより急に増加し、極大値に達した後再び低下する。すなわち一時的増大現象を呈する。この極大値は $ZnCl_2$ 濃度小なる電池Iの方が小であり、また極大値を示す時期も早い。4 Ω 間歇放電(1日30min1回)中における変化は、電池IとIIにては全く異なる。電池Iは R 、 W 共に初期において徐々に増加し、その後急に増加する。しかし電池IIにては W の増加は極めて小であり、 R のみが後期においてやゝ急に増加する。

以上の結果を、同時に報告する前記2報すなわち電解液の化学的変化および電位分布より見たる電気化学的挙動に関する研究結果と総合的に解析すれば、次のように要約される。 R 測定においては直流を用いるため、電池内にては陽極炭素棒を通して電子電流→イオン電流の方向に変換するのみである。従って合剤内の電流分布を考慮した上で、全電子電流が流れる陽極合剤中心部固相網、あるいは全イオン電流が流れる糊層または合剤外縁部薄層中の電解液の抵抗のいずれかが増加するときは、 R は著しく増加する。しかし W 測定においては交流を用いるため、イオンおよび電子のいずれの電流に対しても抵抗が増加しなければ、 W は著しく増加しない。

連続放電において、 R 変化が一時的増大現象を示し W 変化が極めて小であるのは、ほとんど全イオン電流が通過する合剤外縁部薄層における電解液の抵抗が一時的に増加するためである。間歇放電において、電池IとIIを比較するとき殊に W 変化が著しく異なるのは陽極合剤中心部の電子電流に対する抵抗の差によるものである。この現象は電池構成条件殊に $ZnCl_2$ 濃度と密接な関係がある。放電が進むにつれて $ZnCl_2$ 結晶析出による陽極合剤の硬化は、外層より初まり次第に内層へ進む。この硬化速度の差は、 $ZnCl_2$ 濃度および絶対量によって影響される。すなわち放電中の化学変化によって必

然的に起る2次の現象であって、電池の $ZnCl_2$ 濃度および絶対量が大きである程 W の増加は小となる。

22. 鉛蓄電池活物質に関する研究 (第1報)

化成条件と陽極活物質について

神戸電機(株) 碓真一、橋本 勲(20分)

従来ペースト式鉛蓄電池の化成による陽極板生成物質は唯 PbO_2 (tetragonal)と $PbSO_4$ のみが確認されて来た。一方Riesefeld及びSassによればbasic-sulfateの存在が主張されているが他の研究者達によってその存在は確認されていない。

筆者等はX線廻折及び過電圧の測定により鉛蓄電池陽極活物質研究の際、従来のtetragonal- PbO_2 及び $PbSO_4$ 以外にこれらのいずれにも属せず、しかもbasic sulfateのいずれにも該当しない未知物質の廻折線の存在を認めたと。この物質については当時入手したHans Bode及びErnst Vossの報文にあるrhombic- PbO_2 に一致するものであることを知った。なおP. Rüetschi及びB. D. CAHAN等の最近の報告ではPb及びPb-Sb合金の基本的陽極生成物質は新結晶構造の α - PbO_2 (rhombic)であることを述べている。

本報告では陽極板化成時の化成条件(特に化成液濃度、化成液温度)と活物質組成更にこれらの物質の充放電による性質についてX線廻折により検討した。次の実験結果について紹介する。

1. 化成液硫酸濃度を増大すれば γ - PbO_2 の生成割合は減少する。
2. 化成液温度を高くすれば γ - PbO_2 の生成割合は増加する。
3. 極板の内部程 γ - PbO_2 の生成割合は大である。
4. 生成された PbO_2 の結晶子の大きさは $PbSO_4$ の溶液度と関係がある。

23. 酸化ニッケル陽極の放電末期における電位について

本多電機(株)

細野富造、川村景亮、藤井重信(20分)

アルカリ蓄電池のポケット式酸化ニッケル陽極は放電末期に極小容量の平坦な電位が在る。この電位については充電生成高級酸化ニッケル NiO_2 の分解による副反応で生ずる低級酸化物の電位であるとする説と、伝導剤として添加された黒鉛の吸着酸素によるとする説とがある

ようであるが、いまだ充分な研究はなされていないようである。演者等はこの電位について伝導剤黒鉛の立場から次の如き実験を行い検討を試みた。即ち (1) 伝導剤にニッケル箔を用い黒鉛を含まない酸化ニッケル陽極の放電特性及び間歇放電による平衡電位の測定 (2) 50~200 メッシュの種々の粒度の黒鉛をそれぞれ伝導剤として添加した電極及び水酸化ニッケルに対して伝導剤黒鉛を種々の混合比で添加された陽極の放電特性、間歇放電による平衡電位の測定 (3) 種々の粒度の黒鉛粉末を充填した黒鉛電極の苛性カリ電解液中における吸着酸素電位の測定等、これらの実験から酸化ニッケル陽極の放電末期における小電量の平坦な電位は伝導剤黒鉛を含まない陽極には全く認められず、黒鉛を含む酸化ニッケル電極にのみ認められる電位である。更に伝導剤黒鉛の種類及びその添加量の差異によって、この電位に明確な傾向が示された。又、伝導剤黒鉛を添加された陽極においては、間歇放電による平衡電位も、この点において不連続な値を示した。又黒鉛粉末電極の苛性カリ水溶液電解による吸着酸素電位は上述の黒鉛添加陽極電位と類似の性格を示した。以上のことからポケット式酸化ニッケル陽極の放電末期 ($E_h=0.1V$ 附近) の平坦電位は NiO_2 の分解副反応生成物の Ni_3O_4 又は Ni_4O_5 のような低級酸化物によると解するより、伝導剤黒鉛に吸着された酸素によると考えられた。

24. 磁気録音読書機用シートの磁性材料と印刷特性 (第2報)

東京工業大学電気化学研究室

星野 愷, 佐藤 実, 今岡保郎 (15分)

前報では磁気印刷を行うための印刷磁界として 50c/s の交流を用いた結果について報告した。本報ではさらに高い周波数の交流磁界による印刷特性及び直流磁界による印刷特性について研究した。

またコンデンサーを充電しておき、適正なコイルを通して放電すると振動電流を生ずるが、このコイルの発生する磁界で印刷する方式を研究した。

上記の諸方法と磁性材料との関係について述べる。

25. VCl_4 電解の溶融塩

電気試験所 黒田 正, 鈴木 正 (15分)

VCl_4 電解を出来るだけ低い温度で行うためには適当な混合塩を決定し、電解の温度範囲を決めることが必要である。

VCl_4 を含む混合塩の状態はこれまでに殆ど研究されていない。たゞ VCl_4 と Na, K, Li, Ca, Ba の塩化物及び VCl_3 との2成分系については C. A. Krans の報告があるが、これも間接に共晶温度、組成及び化合物の融点を知り得たに過ぎず、詳細はわからない。我々は先ず VCl_4 と NaCl の2成分系について熱分析により状態図を決定した。実験には V_2O_5 に及び Cl_2 を作用させて製造した VCl_4 の中の比較的大きな結晶ばかりをとって使用した。この結晶の分析結果は V 62.6%, Cl 37.2% で大体 VCl_4 と考えられる。石英製の容器と磁性のつぼを主に使い、アルゴン雰囲気とし、温度測定はクロメル・アルメル熱電対によった。実験の結果等モル附近の組成に 367°C の共晶があり、 Na_2VCl_6 の化合物は 429°C で分解することがわかった。これらの値は Kraus と殆ど一致している。

電解液は電解を続けて VCl_4 が少なくなった時にも充分な流動性が必要であるが、2成分系ではこの条件が満足でない。即ち3成分以上が必要になる。そこで NaCl, KCl の他に電導度の良い LiCl を加えた4成分系をとりあげて熱分析により融点図を求めた。実験方法は2成分系と同様であるが、容器にはテックスガラス筒を使い、冷却速度を早くして実験能率をあげた。適当な組成の添加塩によって著しく融点が低くなるが、特に3成分共晶組成の添加塩によっては、 VCl_4 60 重量% 附近に 500°C 位の最大点がある以外、非常に融点が低くなる。NaCl, KCl, LiCl の添加によって VCl_4 電解は 550°C よりも低い温度で充分可能である。

26. $TiCl_4$ の酸素分解に関する研究

東京工業大学資源化学研究所

佐伯雄造, 舟木右好衛門 (15分)

米国においては $TiCl_4$ の酸素分解による TiO_2 の製造が工業的に開始されようとしており注目されている。従来、この $TiCl_4$ の酸素分解についての特許は非常に多いが、これについての研究報告は極めて少なく、不明の点が多い。演者らは化合物に関する研究の一環としてこれを取りあげた。

まず $TiCl_4$ の酸素分解がどのような反応であるかを調べるために、発条圧力計によりこの反応の圧力変化を測定し、この反応は $TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$ で表わされることをたしかめ、さらに若干の熱力学的考察を行った。

つぎに反応温度 500°C~1200°C において $TiCl_4$ の酸素分解を行い、この反応は約 700°C 以上において顕著に進行することを認めた。

さらに、自記式X線装置、電子回折、電子顕微鏡によりこの際得られた TiO_2 の性状について調べ、反応温度が 1000°C 以下の場合にはアナターゼ型 TiO_2 が得られ、 1000°C 以上の場合にはアナターゼ型 TiO_2 とルチル型 TiO_2 の混合物が得られること、およびこの際得られたアナターゼ型 TiO_2 はいずれの場合も約 1100°C においてルチル型 TiO_2 に転移することを明らかにした。またこの際得られた TiO_2 はきれいな正方形板状結晶、十字形板状結晶などを行っている。

27. 新しいアルミナの水和物について

東京工業大学資源化学研究所

舟木好右衛門、清水義勝、宮重敏 (15分)

アルミニウム塩類とアンモニアとより生成するアルミノゲルは、その老化条件により、ペーマイト、パイアライト、ヒドラルギライトなどを生成することはすでによく知られている。演者らはアルミノゲルの老化について詳しい研究を行っているが、アルミニウム塩とアンモニアとより生成するアルミナ水和物のX線回折線に前記のペーマイト、パイアライト、ヒドラルギライトのいずれにも属さないものがあることを認めたが、最近これらは新しい三水和物によるものとしている報告[Nature, 177, 713 (1956)]があるので、さらに進んで硝酸塩とアンモニアとより濃度、ゲルの沈殿時の pH、老化時の pH などを変化させて生成する水和物の結晶形を自記式X線回折装置によって調べ、このものはいずれの場合もパイアライト、ヒドラルギライト、またはこの両者を随伴して生成し単味では得られなかったが、明かに新しい含水アルミナであると考えられ、これの生成条件としてつぎの諸結果を得た。

1. アルミノゲルの生成時の pH が $7.5\sim 8.5$ の場合に生成量多く硝酸塩よりの最適条件と考えられる。
2. 生成時の pH が酸性側でも老化時の pH をアンモニアでアルカリとすれば生成する。
3. 硝酸アルミニウムの濃度は大きい程生成範囲の pH は増大し、結晶生長の速度は小さくなる。
4. 老化時のアルカリはアンモニアの場合生長速度最も大きく、炭酸ソーダの場合は pH をアンモニアと同じくしても小さく、生成が不明瞭である。
5. 生成は沈澱時よりほぼ3日で始まり、100日程度で相当量に達する。
6. 沈澱時の pH に関係なく、水で老化した場合は生成し難い。

28. 高温測定用タングステン-タングステン、モリブデン合金熱電対について (高温化学の基礎的研究第2報)

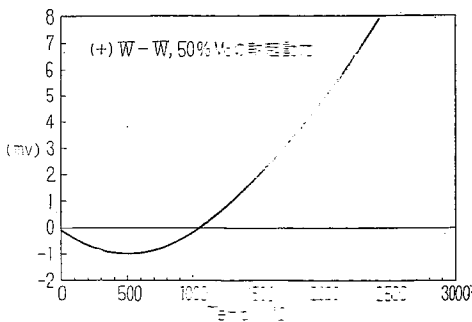
横浜国立大学工学部電気化学科及び

カーバイド化学研究所

友成忠雄、高橋正雄、十川純一、荒川秀雄(15分)

3000°C までの恒温装置として試作した真空電気炉とその温度制御装置については既に第1報(電化, 25, 475 (1956))で詳細に報告した。温度測定の検出端としては熱電対と輻射式発信器が利用できるが、試料の輻射係数が一定で既知である場合や、輻射を吸収するガスその他が殆ど存在しない場合や或いは一定量常に存在する場合で、これらの補正が正確に行える環境であれば、後者の輻射式とくに光電管式発信器はすぐれた感度と確度をもっている。これに關しては既に第1報で詳述した。しかし演者らが企図している、カーバイドの生成に関する諸測定を本恒温装置を用いて正確に温度制御された状態で行うためには光電式は不適當である。カーバイド生成反応は伝真空で行い、試料の輻射係数も反応中に変化して行くからである。このような要求から記録部や自動調節部のすぐれた性能を低下さすことの怖れない 3000°C 近くまで使用できる安定な熱電対が必要になった。白金の熱電対では Ir-Ir, 40% Rh が 2000°C 近くまで使用できて安定であるが、最長 100mm 近くのものしか得られないこと、 O_2 の存在しない雰囲気では高温で Ir が急速に損耗するつで、還元性、不活性雰囲気中や減圧下の使用には不適當である。タングステン-モリブデン熱電対は 1933 年ごろから使用され、最近でも製鋼反応やスラグの研究に利用されている。この欠点は高温で使用していると次第に起電力が小さくなって行くのと、Mo の融点 ($2625\pm 50^\circ\text{C}$) で最高使用温度が制限される。起電力の変化は W, Mo が熔接部(感温部)で互に合金をつくるためである、これらの欠点を除くために演者らは W-W, Mo 合金を熱電対として利用してみた。W, 50% Mo の融点は約 $3020^\circ\text{C}\pm 40^\circ\text{C}$ と推定されている。線径 1.0mm と 0.6mm の二種類で熱電対をつくり、真空電気炉で焼鈍して 2400°C までの温度-熱起電力特性を求めた。標準器としては 1600°C までは中央度量衡検定所の検定済み (1100°C まで) の標準白金-白金ロジウム熱電対、それ以上は同じく検定済みの標準電球 (1800°C まで $\pm 5^\circ\text{C}$) で校正した光高温計を覗き窓ガラスの吸収を補正して使用した。結果は Fig. 1 で繰返し使用しても $\pm 5^\circ\text{C}$ の再現性があり、同一ロット中の線材では $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の校正曲線が得ら

れた。絶縁管、保護管は 2550°C までであればジンターコールド、2300°C まではベリリヤが利用できるが高真空にすれば 2000°C 近くまで多少応用する。熱起電力の温度係数は白金-白金コジウム素電対の約半分、1100°C 以上から使用できるが、不活性、還元性、真空以外の酸化性雰囲気では使えない。



29. 自動記録式高温変熱天秤の試作について (高温化学の基礎的研究 第3報)

横浜国立大学工学部電気化学科及び

化学研究所

友成忠雄, 高橋正雄, 高橋正雄, 高橋正雄 (15分)

前報までで従来の装置では正確であった高温の領域で試料を自由に正確に温度調整し、測定された状態に維持することが可能になった。温度の正確に制御しているカーバイドの生成反応の測定では試料の重量変化から反応速度が測定されるので真空電気天秤に秤量装置を入れる必要がある。本装置のように容器を正確に秤量された秤量装置としては、石英やタンダステン線のスプリングを利用するものが多く、特に重要な点で、スプリングの伸びを光学的に測定したり、光電管を介したサーボ機構で電氣的に引き戻して自動記録ができる。この方式は一般に秤量が小で演者の測定は試料も多く、特に容器の重量が 20~30g にもなるので利用できない。感度を低下させずに秤量を増大するのは天秤方式を採用すればよい。本熱天秤は真空炉上部に化学天秤を設置し、これを容器中に取め、分銅はすべてリング状にし、そのダイヤル軸はウィルソンシールで外部に出して、外からの分銅の加除ができるようになっている。天秤の指針の傾きは覗き窓から見ることができ、一方の腕に変位を検出する差動トランス及び電氣的に傾きを引戻すソレノイドコイルを設け、両者をサーボ機構で結合し、常に自動平衡をとらせ、ソレノイドコイルの電流値から重量を知ることができる。分銅は 0~100mg, 100mg~1g, 1

~10g, 10~200g で電氣的には $\pm 5g$ まで引戻すことができ精度は 1mg である。Fig. 1 に示したブロック、ダイヤグラムの通りで差動トランス (D. T.) は 50 \sim , 1V が掛かり鉄心の変位に応じて 50 \sim の出力があり、

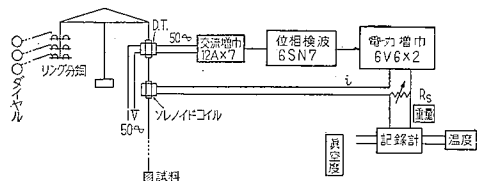


Fig. 1

これが 12AX7 の交流増中, 6SN7 の位相検波, 6V6 X2 の電力増中を経て引戻しコイルに直流 (i) を流し、自動平衡を行う。重量の記録はコイル電流 (i) と可変標準抵抗 (R_s) との電圧降下を多点直流記録電位差計で記録して行く。

この記録計は温度、重量、真空度の三要素を 7.5sec 間隔で色分け打点記録するものである。これらの詳細及び性能について報告する。

30. $ZnCl_2(l)$ -[LiCl-KCl(共晶)](l)系 熔融塩の熱力学的性質と $Zn(l)/ZnCl_2(l)$ の単極電位について (その1 400 \sim 600°C) (熔融塩電気化学の研究第3報)

横浜国立大学電気化学科 高橋正雄 (15分)

熔融塩電気化学の基礎的研究の最も重要な分野の一つである混合系の活量係数の測定と金属電極の単極電位の決定を試みて前報までに $AgCl$ -[LiCl, KCl] 系 (電化, 25, 432 (1957)) $PbCl_2$ -[LiCl, KCl] 系 (電化, 25, 481 (1957)) を測定した。これらはすべて熔融塩可逆電池の起電力測定から行うものであるから可逆電池をつくる系に限られる。本報は引続き $ZnCl_2$ -[LiCl, KCl] 系について行った結果である。 $Zn(l)/ZnCl_2(l)$ (N_1), [LiCl₂ (43.9 wt%) - KCl] (l) (N_2) 1 atm Cl_2/C なる電池の可逆性と熱力学的対応性の検討は $N_1 = 1,000$, 即ち純 $ZnCl_2(l)$ 中で構成した電池については実測値と $ZnCl_2(l)$ の生成の遊離エネルギーからの計算値とを比較し論ずることができ、 N_1 が小になって行く場合には極限として $N_1 = 0.000$ とした時、即ち純 [LiCl (43.9 wt%), KCl] (l) 中の電池の起電力から Zn 極表面上に局部電池作用で存在する $ZnCl_2$ 濃度を見積って可逆性が論ぜられる。純 $ZnCl_2(l)$ 中の起電力は熱力学的計算値より小さく、特に温度が高くなるほど隔りが大きい。これは $ZnCl_2$ の脱水不完全のための微量 H_2O の復極作用

によるものとされている。古い測定値は 600°C では T_{m} も近く、最も信頼されている Wachter Hildebrand の値でも 50mV 低い。演者は無水 ZnCl_2 を減圧脱水、乾燥 HCl ガス気流中で加熱熔融し、更に真空熔融して T_{m} 計算値に近い値を得た。次いで $N_1=1,000\sim 0.100$ に亘り起電力を測定し、 ZnCl_2 及び $[\text{LiCl}-\text{KCl}]$ の熱力学的特性値を各組成について求めた。 $\text{Zn}(l)/\text{ZnCl}_2(l)$ の単極電位も前報同様 $[\text{LiCl}(43.9\text{wt}\%), \text{KCl}](l)$ 中の 1atm 塩素電極を基準として決定した。これらの測定値について報告する。

31. 高チタン滓の研究 (第5報)

$\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{Ti}_2\text{O}_3$ 系の状態図 (II)

慶応義塾大学工学部応用化学科

°吉田 哲郎, 武井 武 (25分)

酸化チタン分 $70\sim 80\%$ の高チタン滓の大部分を占める主要な相は、 $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ を基体とする固溶体で、これに FeO , MnO , Al_2O_3 、及び低原子価の酸化チタン等を固溶したものと考えられる。前報では特に低原子価の酸化チタンに注目し、 $\text{TiO}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ 系の組織図の一部分、即ち Ti_2O_3 40% までの部分を作成した。これにより $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ は低原子価の酸化チタンを固溶することにより、 TiO_2 を固溶することが可能であることを明らかにし、またこの固溶体は除冷することにより TiO_2 を析出することを示した。

前報の方法では更に還元が進んだ試料の得ることが困難であったので、著者等は更に次の方法によって試料を造り研究を進めた。即ち酸化チタン、酸化マグネシウム及び金属チタンを適当な重量比に混合、すり潰してプレスし、 1 気圧のアルゴンガス中でタングステン極を用いてアーク熔融した。熔融した試料は水冷銅製ルツボで急冷し、又これに熱処理した。これ等の試料について顕微鏡組織の観察並びにX線分析を行った。研究結果を要約すれば次の通りである。

この系の高チタン部分に見出された相は、 $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ 固溶体 (ϵ -相)、 TiO_2 固溶体 (α -相)、 Ti_3O_5 固溶体 (β -相)、及び Ti_2O_3 固溶体 (r -相) であった。 $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ は β -相及び α -相を固溶して、広い固溶域を持つ ϵ -相を形成する。この相を偏光下で観察すると弱い二色性を示し、また弗化水素酸に最も強く侵される。X線解析によるとこの相の結晶格子は正方型であることが推定された。またこの相は α -相と広い領域で共晶する。

これまで β -相を認めない報告もあったが、著者等は次の点でこの相を確認した。この相は針状黄金色の結晶

で、青色の α -相、赤紫色の r -相と明瞭に識別され、この二相とそれぞれ共晶すると見られた。 β -相を弗化水素酸で腐触すると平行に発達した劈開面境界を示し、偏光下で ϵ -相より強い二色性を示した。 Cu 極でとったX線写真は比較的強度が弱かったが、他の相と異った結晶格子を有することが観察された。またこの相単相試料を 1cc 位の石英管に真空中で封じて、 $1300^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$ で熱処理しても変化が見られなかった。

α -相及び β -相は MgO を殆んど固溶しないが、 r -相は MgO の多い領域に広い固溶域を持ち、 ϵ -相とも広い領域で共晶することが観察された。X線解析によると r -相の結晶格子は六方型であることが推定され、固溶度の変化と共に格子常数の変化するのが観察された。

本報告では以上の観察結果より $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ 系の組織図を組立て、併せて低融域、酸溶性等の問題について検討する

32. 炭酸カルシウムとアンモニアとによるカルシウムシアナマイドの合成 (第4報)

横浜国立大学工学部

永井彰一郎, °藤谷淳一, 徳竹久治 (20分)

著者の一人永井は既に本研究の第1~3報を昭和15年に発表 (工化誌, 43, 534~538, 799~802 (1940), 同誌 44, 660~662 (1941) したがこれに引続き再びこれらの問題について他の角度から研究を行ったので報告する。前報では純粋の炭酸カルシウムを用いれば少量の炭酸ガスの併用により $96\sim 98\%$ の純度の CaCN_2 が得られること、又天然の石灰石を使用した場合にはその中に微量に含まれる鉄分によりアンモニアが接触的な分解を受け生成率が減ずることを確め、 CaCO_3 に CaS , CaSO_4 等を添加すればかなり良い生成率が得られることを報告した。

本報では鉄分を含有する天然の方解石、石灰石でも十分に反応させる事を目的とし、第一段階では Fe_2O_3 0.02% 含有の方解石を試料としアンモニアに H_2 , H_2S , SO_2 等の還元性ガスを少量混入した時の実験を行った。この結果余り良い結果は得られず混合ガス量が多くなる程生成率は減少した。これは Fe_2O_3 が還元され $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の反応が起り NH_3 の分解が却って促進される為ではないかと思われる。次に試料を入れた白金ボートにより NH_3 の分解が起る可能性の可否を確める為白金、石英、磁製の各ボートについての比較実験を行った。この結果反応性はいくらか変るが白金による NH_3 の分解は左程著しいものではないことを確め得た。

本反応は気相—固相反応であるのでその反応性を良くする為には気体(アンモニア)が固体(CaCO_3)の表面に化学吸着(Chemisorption)され固体表面の NH_3 の濃度を高めることも一つの方法である。このような触媒を見出すことは難かしい問題であるが若しも見出すことが出来れば低温にても反応が有利に進むので極めて有望である。

我々はこの目的で種々の塩類待にカリ塩を添加した時の効果を検討し KCl , K_2SO_4 , K_2CO_3 , KNO_3 等を2%添加した試料では 800°C で炭酸ガスを30%混入した場合にもかなり良く反応することを見出し、方解石単味及び2% K_2SO_4 添加物では 700°C , 650°C 低温に於て反応性に著しい差があることを認めた。

更にこの場合の熱天秤による蒸分解曲線を作成し検討した結果カリ塩を添加することにより CaCO_3 の分解温度が低下し反応性が上昇することが解った。

33. アルカリ澱粉による鹹水沈澱の沈降促進について(第3報) 電流効率に及ぼす影響

味の素(株) 杉野利之, 福田圭佑(15分)

先に演者らは第1報に於て水銀法食塩電解槽に対してアルカリ澱粉を用いた鹹水を用いる場合、アルカリ澱粉がコロイドとして作用して水素を発生する可能性が考えられたので沃度反応により澱粉を検出ししない所謂「安全限界量」を求めた。しかしその後実際に水素を発生する澱粉の限界値を求めて実験を行った所大量のアルカリ澱粉を加えることによりむしろ電流効率が若干向上し、マグネシウムによる妨害作用がある場合は明らかにこれを抑制することが認められた。即ちピーカー規模の電解槽で行った試験では次のような結果を得た。

(1) 現場鹹水 (CaO 0.034 g/l MgO 0.0057 g/l pH 5.3~5.6)

94.8%

(2) 同上にアルカリ澱粉を添加したもの
(0.675 g/l)

96.8%

(3) 現場鹹水に Mg^{2+} 0.01N を添加したもの
(Mg^{2+} 添加後2日放置, pH 5.0)

89.7%

(4) 同上にアルカリ澱粉を添加したもの
(pH 4.7)
(pH 8.7)

95.2%

95.2%

次に現場の電解槽を用いて行った結果も同様で電流効率は1%程度の上昇であったが、 pH の好転が顕著であった。試験電槽は電流10kA, $D_A=33\text{A}/\text{dm}^2$, 電槽

温度は約 60°C , 注入鹹水は上記の現場鹹水(1)である。電流効率はオーバル流量計により解汞塔より発生した水素ガスを測定して計算した。

	通常 鹹水 (MgO 0.0057g/l)	アルカリ澱粉 添加(1g/l) 鹹水
電槽ガス H_2/Cl_2 (%)	0.68	0.55
電流効率 (%)	96.2	97.4
返送液 pH	3.64	3.64
考	上記は6hの平均	澱粉注入後3.5h経過して測定開始3hの平均

Mg^{2+} の作用は京大吉沢博士が解明せられたが、アルカリ澱粉の抑制作用は Mg^{2+} の存在による水銀の渦流妨害作用がアルカリ澱粉により除去せられたものと推定せられ、このことは電気毛管曲線により説明せられる。

34. 水銀及びナトリウムアマルガムの界面化学的性質について

味の素(株) 杉野利之, 福田圭佑(15分)

本研究は水銀法食塩電解槽における水銀流の流動に関する研究の一環として行ったものである。即ち筆者は先に濡れの起らない底面を流れる水銀又はアマルガムの厚さを示す式を求めたが、近似的には $f/9K_2$ なる項を省略して静的な場合の式 $d=\sqrt{2\sigma(1-\cos\phi)/\rho g}$ で表しても差支えない、ここで σ は表面張力、 ϕ は接触角、 ρ は水銀又はアマルガムの密度である。

水銀は空気中では通常0.35cm厚さを有するが水銀法における実用濃度 Na 0.01~0.3%は0.25cm程度にはなる。又ガラス製小型電解槽中で観察すると水銀は陰極として電解を始めると同時にその面積を1.5~1.6倍に増すが、その後十数秒の間1.3倍程度に収縮しその後徐々に伸張して1.7倍に至って飽和する。しかるにアマルガムでは殆どこの現象は見られない。又1.6倍に面積を増した水銀は電流を切ったまゝ1.35~1.4倍程度に縮少するが始めの大きさにはもどらない。即ち表面に生じたアマルガムの分解と共に数十分を要して極めて徐々にもとの大きさに復するのが見られる。

かかる性質や現象を説明するため水銀及びアマルガムの界面化学的性質即ち

1. 懸滴法(Pendant drop method)による水銀及びアマルガムの表面張力
2. 同上法による純水及び食塩水中の水銀の界面張力
3. 直接法によるガラス上の接触角(空気中の水銀及びアマルガム, 塩水中の水銀)
4. 滴水水銀電極と白金の組合せによる食塩水中の電

気毛管曲線（電位をかけたときの水銀の表面張力）

等を測定した。殊に第4項の電位下の水銀の表面張力に關しては飽和甘汞電極に対して0~2.3V 即ちNaの析出電位以下迄測定を行ったのでその値等について報告したいと思う。

35. 水銀落下膜式電解槽について

日本輕金屬(株) 渡辺 享・杉山 忠(15分)

水銀落下膜式電解槽は水銀を鉄網につたわらせて垂直方向に流下させ、これを陰極とし、この陰極とその両側に配置された陽極との間で、鹹水の電解を行う型式の電解槽である。

100A 容量の実験室的規模における試験により、本電解槽の長所としては、床面積が小さいこと、鹹水中の不純物および脱落カーボンの影響を受ける割合が少いこと、所要水銀量が少いことなどがあげられた。

今回、12,000A 容量の電解槽を試作して工業化の検討を行った。操業にあたって問題となった諸点を列挙すれば、鉄網の腐食防止、鉄網の還元方法、鉄網の保持機構水銀のチャージ方法、アマルガムパターの抜取方法、アマルガムと廢鹹水の分離、廢鹹水と塩素ガスの分離、極間自動調節機構などである。

これらの諸点を順次改良して塩素ガス純度 97% 以上、陰極電流効率 92% 以上、電圧 4.6V (11,500A) の電解成績を得た。また床面積は従来の水平槽の1/2、水銀量は 25kg/kA で水銀法電解槽における最低値を示した。

さらに電解成績を向上させ操業を容易にするためには、水銀のチャージ量調節方式、マツドセパレーター、電槽内の鹹水のヘッド電槽内の鹹水分布、鹹水、塩素ガスの分離を改良する必要を認めた。

36. 水銀ジェット陰極を用いる濃縮海水の直接電解

東京工業大学

°水野 滋、外島 忍、稲垣吉穂(25分)

径 0.5mm 附近の細孔より高速で噴出せしめた水銀ジェットを陰極とする電解については、これまでに度々報告したが、前回には不純鹹水を高電流効率で電解し得ることを報告した。今回は濃縮海水を 100A の規模で電流効率約 90% で直接電解を行うことに成功したので、その詳細を報告する。

この方式の電解の工業化に当り最大の難点は水銀ジェットのノズルであるが、従来の研究において使用した径

の小なるノズルは工作が容易でなく、大電流の電解に使用するための平行均霽な水銀流を得ることは極めて困難であった。また長時間の通電によってノズルの径が大となるものと考えられるので、電解の最適条件が到達できないおそれがある。しかるにノズルの径が大となっても、1本当りの電流を増せば電流効率の低下は見られないことがわかった。ノズルの径 0.8~1.0mm とすれば、工作も容易となり、ジェットは極めて安定し陽極を接近せしめることも可能となる。また水銀ヘッドの低いところで電流効率が高いため使用水銀量は反って小となるという利点がある。反面生成アマルガム濃度は僅かに低くなるが、前回報告の通り低濃度アマルガムの解汞はジェットによる解汞で有利に行うことができる。なおノズルの具備すべき条件として次の諸点が明らかになった。

- 1) 毛管の直線部分が径の5倍以上であること。
- 2) 毛管入口の縮脈係数が1に近いこと。
- 3) ノズル箱の水銀入口は毛管の径の100倍以上離れていること。
- 4) ノズル箱内で前駆層流とすること。

以上の考慮のもとに径 0.8mm のノズル 40本の陰極を用い、電流 100A で濃縮海水の電解を行った。濃縮海水は次の組成のものである。

NaCl 171.56g/l, CaO 4.26g/l, MgO 4.40g/l
SO₃ 10.00g/l, Fe₂O₃+Al₂O₃ 0.056g/l

電解条件は次の如くである。

電解液送入速度：20cc/min, 食塩分解率：37.5%
(戻り鹹水の濃度 14°Bé), アマルガム濃度：0.009%
陰極電流密度：約 300A/dm², 陽極電流密度：12A/dm² (黒鉛, 片側),

電流効率は最高 90% で、96h の電解によりノズルには何等異常が見られなかった。

なお海水の濃縮はイオン交換樹脂膜を用いる電解濃縮を併用し、水銀流動のため電磁ポンプを設計試作した。

本研究は前回に引続き日本ソーダ工業会の援助による研究で、同会と研究場所を提供された味の素株式会社、種々便宜を与えられた日本専売公社に深謝する。

37. 水銀法食塩電解の熱収支に関して (第1報) 汞和槽の熱収支

味の素(株) °杉野利之、青木 斌(15分)

汞和槽の熱収支を検討しそのエネルギー消費の経過を明らかにすることは電解操作、電槽改良の際に極めて重要な手がかりを与える。これに關する研究は水電解槽、隔膜法食塩電解槽等については既に発表されているが水

銀法食塩電解槽では解汞槽に関する岡田・吉沢の計算(昭26縦型廻転式水銀法食塩電解の研究 第二期報告)がある外その例がないようである。演者等の工場の水銀法食塩電解槽には次の如き方法を用い熱収支の検討を行った。先ず汞和槽の入力エネルギーと出力エネルギーを次のように区分した。

入力エネルギー

1. 電気エネルギー(理論分解電圧, 塩素及びナトリウム過電圧, 食塩溶液及び導体抵抗に依る電圧降下並びに電流により求められる。)
2. 流入食塩水顕熱,
3. 流入水銀顕熱,
4. 電解反応に伴う食塩水稀釈熱,
5. 黒鉛陽極と副生酸素の反応熱,
6. 副反応生成物に基く発熱。

出力エネルギー

1. 電解反応に要するエネルギー(理論分解電圧及び電流により求められる。)
2. 流出食塩水顕熱,
3. 流出アマルガム顕熱,
4. 塩素ガスに伴う水蒸気の潜熱,
5. 塩素ガス顕熱,
6. 汞和槽表面よりの放散熱

これ等エネルギーの量は既に公表されたデータ及び実測値を適当に組合せ汞和槽温度, 室温, 流入食塩水温度流入水銀温度, 電流, 食塩分解率, アマルガム濃度及び陰極, 陽極間の距離の函数として表わし, 且つ定常状態では入力エネルギーと出力エネルギーは等しいことから平衡時の汞和槽温度をこれら諸変数に恒値を与えることにより計算出来る一般式を導いた。この式から求めた汞和槽温度は実際の値とよく一致した。又定常状態において汞和槽が受ける熱の大部分は過電圧, 塩水抵抗, 導体抵抗, 流入水銀に依り占められそれぞれは略同じ割合で分担している。一方汞和槽より送れる熱は流出塩水及び汞和槽表面よりの放散熱が大部分を占め流出塩水の分担が特に大であることを知った。

第2報解汞塔の熱収支並びに電解槽の電圧バランスへの応用(第2報)

味の素(株) 杉野利之, 青木 斌 (15分)

電解槽に引続き解汞塔の熱収支の検討を行った。入力エネルギーと出力エネルギーは次のように区分した。

入力エネルギー

1. 流入アマルガムの顕熱
2. 解汞水の顕熱
3. 解汞の反応熱

出力エネルギー

1. 流出水銀の顕熱
2. 苛性ソーダ溶液の顕熱
3. 水素ガスの顕熱
4. 水素ガス中の水蒸気の潜熱
5. 解汞塔表面からの放散熱

これらエネルギーの量を解汞塔温度, 電解槽温度, 室温, アマルガム濃度, 苛性ソーダ濃度, 電流の函数として表し, 電解槽と同様に解汞塔の平衡温度を求める一般式を導いた。この式から計算した解汞塔温度は実測値と良い一致を見た。更に水銀が解汞塔を出て電解槽に至る間の温度降下, 及び返送塩水が溶解, 再飽和, 精製及び中和の過程を経て電解槽に還流する間の温度降下を実測して求め, 温度降下を促す諸因子との間の関係式を得た。これら関係式を総合することにより演者らの工場の電解槽温度, 解汞塔温度は電流, 極間距離, 食塩分解率, アマルガム濃度, 苛性ソーダ濃度, 室温(気温)を独立変数とする函数として表わすことが出来た。これら独立変数に恒値を与えると電解槽の温度は一定となりそれと同時に電解電圧も定まるので各々の独立変数を変化させた場合の電圧の変化を検討し電解操作の指針を得た。

38. アマルガムより金属ナトリウムの製造—500 アンペア陽極廻転式電解槽による製造実験

京都大学工学部工業化学教室

岡田辰三, 吉沢四郎, 渡辺信淳, 白神 修徳, 徳田晋吾, 小野武蔵, 表 一雄 (30分)

ニッケル陽極板3枚からなる500A陽極廻転式電解槽を試作し連続実験を行った。電解槽は下部, 中部, 上部, 廻転部からなり, 廻転板のニッケルを除いてすべて軟鋼でつくった。槽内部はニッケル鍍金を施した。陰極は4個の鉄箱で, この中に加熱用ニクロム線を入れ, 電解浴が一樣な温度を保つようにした。又6本の水素導入管を上部につけ, ガス送入によりナトリウムの酸化進行を防止した。アマルガムは2個の水平式汞和槽によりつくられ, これをナトリウム槽へ導入した。汞和槽へ戻す水銀は解汞塔により殆ど完全に解汞し, 希望濃度のアマルガムが電流調節により得られるようにした。アマルガム中の水分は一定の高さのアマルガム溜から, 下部より取出すことによって殆ど取除き得た。微量の混入水分によって失うナトリウムの割合は0.1%に過ぎない。

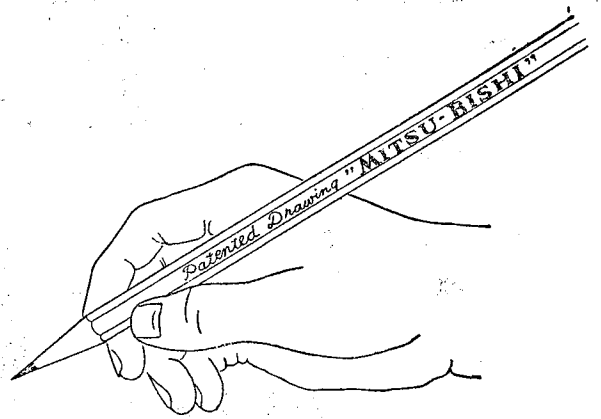
実験は一週間ずつ4回行った。この場合使用した電解浴は232°Cの融点であるが, 実際には240°C以上で行った。陽極廻転数は25 r.p.m. と34 r.p.m. に指定して行った。電流効率はいくみ出したナトリウム金属の重量により計算したが, 実際の解析にはアマルガムの濃度変化を使用した。

電解温度の低い方が電流効率も良好で, 且混入水銀も少なかった。これは金属ナトリウムが電解浴にとけるか

らで、その割合は温度の上昇と共に増加する。陽極廻転数は多い方がよかった。これはアマルガムの陽極板への附着量が関係するからである。水素送込量の少い時はナトリウムが容易に酸化し、析出量は著しく減少した。同時に混入水銀が増加した。アマルガム濃度が薄くなると、電流効率が減少すると同時に、水銀混入量も増加する。電解浴組成中 NaOH 成分の増加することは余り認められなかった。これはアマルガム中の水分が少いため

と考えられる。電解における電圧は Na_2CO_3 成分の増加によって比抵抗を増すから、徐々に高くなる。しかし電解電圧を支配するものはアマルガム濃度である。これらの結果から本アマルガム法はナトリウム中に水銀が混入する欠点を除くと、他の方法より優れていると考えられる。ナトリウム中の水銀については別の考察がなされた。

鉛筆が硬すぎるか、軟らかすぎるか
 あなたの 手が
 よく知っている



No.9800 三菱特許製図用鉛筆の精確な14の硬度の中から、その仕事に適した硬さを選んで下さい。
 No.9800 は、すべての条件を完備した製図用の鉛筆です。

6H~6B 14硬度 1本.....¥10

製図の専門家用としては、世界的水準を誇るNo.9000 三菱精密製図用鉛筆があります。

9H~6B 17硬度 1本.....¥20

三菱鉛筆

ウイザフの
ポンプ・コンプレッサー



— 営業製作品目 —

汽動各種ポンプ	真空ポンプ
渦巻タービンポンプ	ギャーポンプ
真空暖房ポンプ	ルーツブロワー
空気ガス圧縮機	空気力輸送機
コンデンセーションポンプ	

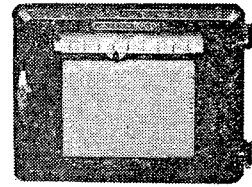
株式会社 宇野澤組鉄工所

本社及渋谷工場 東京都渋谷区山下町 62 電話白金 (44) 2211-4
 五川工場 東京都大田区矢口町 945 電話蒲田 (73) 2406

工業用温度計

測定温度範囲

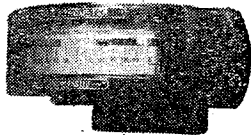
-100~+1600°C



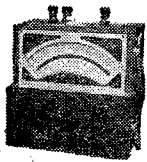
型式 E-434
E-464



型式 E-145
E-195



型式 245
345



型式 350
380



株式会社

千野製作所

東京都板橋区板橋町3~78

電話(96)5285(代)~9

小倉出張所・小倉市大阪町1~11

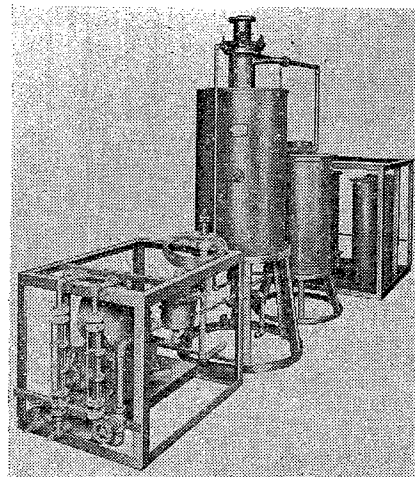
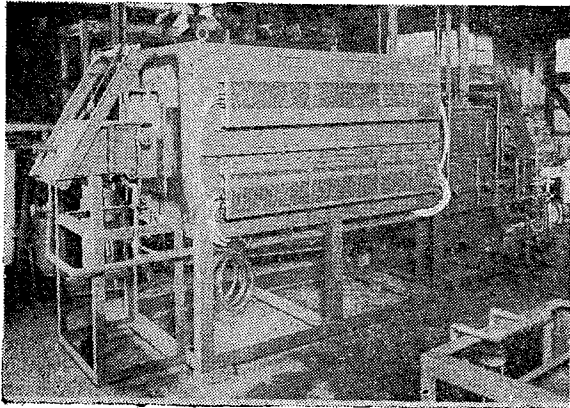
電話(5)4250

光輝熱処理用電気炉

定評あるマーク



各種ガス変成装置



山崎電機工業株式会社

東京都板橋区志村前野町 1180 TEL (96) 0521・0982