

創 立 2 5 周 年 記 念 大 会

# 学 術 講 演 要 旨

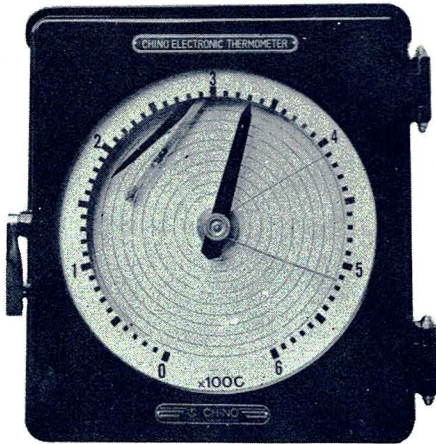
APRIL

1958

第 25 回 大 会

於 · 学 士 会 館

社 團 電 氣 化 学 協 会  
法 人



型式 E-145 E-195

## 電子管式 温度記録調節装置

- ・温度範囲  
-100~+1600° C
- ・調節方式：P動作，I動作，  
(電気式) D動作，三項動作  
が出来ます。



電動弁



操作器



株式会社  
**千野製作所**

東京都板橋区熊野町32

電話 (06) 5285・(代)~9

小倉出張所 小倉市大阪町1~11

電話 (5) 4250

	講演番号	会場	項目	座長	頁	
4月25日 午前の部	25 A 01~A 04	A	原子力	黒田正夫	1	
	25 A 05~A 07	A	"	向正夫	2	
	26 A 08~A 11	A	ポーラログラフ	占部則明	4	
	26 A 12~A 15	A	"	関根太郎	5	
4月26日 午前の部	26 B 01~B 03	B	イオン交換膜	織田健一	22	
	26 B 04~B 06	B	水溶液電解	杉野喜一郎	23	
	26 B 07~B 09	B	"	水野滋	25	
	午後の部	26 A 16~A 18	A	基礎電気化学一般	早川保昌	7
		26 A 19~A 22	A	"	亙理達郎	9
		26 A 23~A 25	A	"	外村徳三	10
	26 B 10~B 12	B	高温関係(熔融塩電熱化学等)	吉田哲郎	26	
	26 B 13~B 15	B	"	田島栄	28	
	26 B 16~B 18	B	"	友成忠雄	29	
	27 A 26~A 29	A	電鍍, 電鍍	井上寿雄	12	
27 A 30~A 34	A	一次電池	佐々木熊三	14		
4月27日 午前の部	27 B 19~B 22	B	腐蝕・防蝕	吉田忠	31	
	27 B 23~B 26	B	有機電解	大戸敬二郎	33	
	午後の部	27 A 35~A 36	A	一次電池	高橋樟彦	16
		27 A 37~A 39	A	二次電池	三宅義造	17
	27 A 40~A 42	A	"	田川博	18	
	27 A 43~A 46	A	"	杉田藏信	20	
	27 B 27~B 28	B	放電化学, 固体電子工学, その他	星野愷	35	
	27 B 29~B 32	B	"	後藤田正夫	39	

### 創立 25 周年記念大会 (第 25 回大会)

期 日 昭和 33 年 4 月 25 日 (金), 26 日 (土), 27 日 (日) および 28 日 (月) の 4 日間

場 所 学士会館本館 東京都千代田区神田錦町 3-28 (都電一ツ橋下車) 電話 (29) 6936, 9439

#### 第 1 日 4 月 25 日 (金)

1. 学術講演 (9.00 より) A 会場
2. 通常総会 (11.30 より) A 会場
3. 創立 25 周年記念式典 (13.00 より) A 会場
4. 榎橋論文賞および技術賞贈呈式 A 会場
5. 創立 25 周年記念特別講演 A 会場

原子力開発の将来について

原子力委員会委員長 正力松太郎氏

6. 創立 25 周年記念祝賀会 (18.00 より)

#### 第 2 日 4 月 26 日 (土)

1. 学術講演 (9.00 より) A, B 会場
2. 論文賞, 技術賞受賞者記念講演 (13.00 より) A 会場
3. 学術講演 (14.30 より) A, B 会場

#### 第 3 日 4 月 27 日 (日)

学術講演 (9.00 より) A, B 会場

#### 第 4 日 4 月 28 日 (月) 見学会 (関東支部)

- 第 1 班 日本原子力研究所
- 第 2 班 古河電気工業日光精銅所
- 第 3 班 東大原子核研究所, 日本セメント埼玉工場



## A 会 場

4 月 25 日 午前の部 (9.00~12.00)

[原 子 力]

座長 黒田 正

25 A 01 脱水リン酸の比重および粘度について (その  
2) 東工大 佐治 孝 (15)

25 A 02 放射能汚染をうけた不銹鋼の脱水リン酸によ  
る除染について (第 3 報)

東工大 向 正夫, 佐治 孝 (15)

25 A 03 湿式ウラン製錬法に関する研究 (第 3 報) 塩  
化ウラニル溶液の電解還元 (続)

東工大。向 正夫, 中田 昭,

原子燃料公社 瀬川 猛 (15)

25 A 04 湿式ウラン製錬法に関する研究 (第 4 報)

ウラニル溶液の水銀還元 東工大 向 正夫,

細田若枝, 原子燃料公社 瀬川 猛 (12)

座長 向 正夫

25 A 05 モナズ石の化学的処理法に関する研究

(第 12 報) 東工大 佐藤正雄, 小島 武 (15)

25 A 06 四塩化ウラン浴の熔融電解とその際における  
電流効率の損失原因について

電気試 黒田 正, 長谷川成雄 (15)

25 A 07 定電位電解法による原子炉灰成分の分離

熊大薬 占部則明, 北原一太 (15)

4 月 26 日 午前の部 (9.00~12.00)

[ポーラログラフ]

座長 占部則明

26 A 08 硝酸よりヒドロキシルアミン生成反応のポー  
ラログラフ的解析 (予報) 東工大 関根太郎 (15)

26 A 09 金属錯塩の電極反応に関するポーラログラフ  
的研究 (第 3 報) カドミウム-シアン錯塩について

東工大 綾部祐三, 松田博明 (15)

26 A 10 熔融塩における陰極限界電流密度の研究 (第  
2 報) 一振動微小白金電極を用いた溶融  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$   
浴中に溶解した  $\text{ZnCl}_2$  のポーラロ波について

埼玉大 城戸英彦, 六城雅智, 早川保昌 (15)

26 A 11 パラニトロソフェノールのポーラログラフ波  
の解析 京大・農。千田 貢, 館 勇 (15)

座長 関根太郎

26 A 12 有機水銀硫黄化合物のポーラロ波形解析

熊本大。占部則明, 安河内一夫 (15)

26 A 13 Dihydroxyanthraquinone 系のポーラログラ

フイー (第 4 報) 1.4-, 1.5-, 1.8-dihydroxyanthra-  
quinone の銅キレート化について

熊本大。安河内一夫, 占部則明 (15)

26 A 14 ポーラログラフ法による鉛地金中のビスマ  
ス, アンチモン, ヒ素の同時定量

岐阜大・工 立木正泰 (15)

26 A 15 ポーラログラフの限界電流に及ぼす泳動の影  
響

京大・工 岡田辰三, 吉沢四郎,

日根文男, 麻田亀雄 (15)

4 月 26 日 午後の部 (14.30~18.00)

[基礎電気化学一般]

座長 早川保昌

26 A 16 電子という素粒子の存在を否定する様式

日大・理工 山本洋一 (15)

26 A 17 グリシン及び塩化カリ水溶液の電気伝導度ニ  
ついて 金沢大・理 外村徳三, 岡本克親 (15)

26 A 18 陽イオン交換樹脂中のイオン易動度

鉄道技研。小瀬 豊, 草薙春之助 (15)

座長 亙理達郎

26 A 19 Covolume 効果と電解質溶液の活動度係数

電通研 森山 允 (10)

26 A 20 界面電気の研究 (第 2 報)

京大・化研。上田静男, 辻 福寿,

安田徳郎, 渡辺昌 (20)

26 A 21 有機二成分系の相互作用の透電的研究 (IV) フ  
ェノールと -CONH- 結合を有する物質の相互作用

金沢大 外村徳三, 丸芳十郎, 炭健司朗 (15)

26 A 22 ハロゲン (特に塩素) の生成電位 (第 2 報)

東工大 井上寿雄 (15)

座長 外村徳三

26 A 23 結晶化遅延電圧について

東工大。春山志郎, 市川惇信, 水野 滋 (15)

26 A 24 金属析出の電極反応速度の測定 (銅イオンの  
銅上への析出過程)

東工大。市川惇信, 春山志郎, 水野 滋 (15)

26 A 25 オッシログラフィックステップポーライザ  
ーの試作とその実験例 九大・工。三根剛四郎,

九大・生研 清山哲郎, 九大・工 坂井 渡 (15)

4 月 27 日 午前の部 (9.00~12.00)

[電 鍍, 電 鋳]

座長 井上寿雄

27 A 26 クロム鍍金の電析機構

- 大阪府大・工 岡田秀弥, 中村健二, 石田武男 (15)
- 27 A 27 厚着クロムメッキのかたさと表面の顕微鏡観察  
名工技試・林 禎一, 高木終司 (12)
- 27 A 28 光沢カドミウム鍍金(光沢生成におよぼす添加剤の影響)  
大阪府大・林 忠夫, 坂井啓治, 石田武男 (15)
- 27 A 29 硼弗化銅電鍍浴に関する研究(その2)硬質銅電鍍について  
高速電鍍・野間 博, 帝国化工 河根 誠, 京大・工 岡田辰三 (20)

〔一次電池〕

- 座長 佐々木熊三
- 27 A 30 乾電池の放電特性に対する基礎論  
松下電器・中研・福田雅太郎, 平井作次 (15)
- 27 A 31 酸化水銀乾電池の亜鉛陰極と封口板との局所反応について(酸化水銀電池に関する研究 第15報)  
大工技試・芦村進一, 三宅義造 (15)
- 27 A 32 二酸化マンガンの有効酸素素について  
大工技試・嶋木俊二, 三宅義造 (15)
- 27 A 33 乾電池用二酸化マンガンの評価(Ⅲ)主としてX線廻折結果について  
松下電器・中研・福田雅太郎, 真鍋晴雄 (15)
- 27 A 34 電解二酸化マンガン製造における陽極の研究(第2報)各種鉛二元合金陽極による電解について  
横浜国六・鶴河 武, 白木健一, 浅岡謙雄 (10)

4月27日 午後の部 (13.00~15.00)

- 座長 高橋樟彦
- 27 A 35 塩化アンモン賦活炭の焼成温度とその性質について  
名大・工 佐々木熊三, 吉橋 宏, 佐野彦磨 (15)
- 27 A 36 蓚酸による二酸化マンガン分析法の研究(1)  
名大・工 佐々木熊三, 伊藤 要 (15)

〔二次電池〕

- 座長 三宅義造
- 27 A 37 焼結式アルカリ蓄電池陽極板の耐久力  
鉄道技研 杉田蔵信 (12)
- 27 A 38 鉛蓄電池格子合金(Pb-Sb-Ag)の定電圧陽極密着  
電通研 先崎茂夫 (10)
- 27 A 39 鉛蓄電池活物質に関する研究(第1報)湯極活物質の比表面積と容量との関係  
松下電器・巽田 聡, 後藤時正, 横浜国六 中曾根一弘 (15)

- 座長 田川 博
- 27 A 40 焼結式アルカリ蓄電池の研究(第1報)多孔性基板の製造  
電通研 園 明 (10)

- 27 A 41 “(第2報)陽極板の製造  
電通研 園 明 (10)
- 27 A 42 電解腐蝕的に活物質を生成附着せしめた焼結式アルカリ蓄電池陽極板について  
電通研 森尾篤夫 (15)

- 座長 杉田蔵信
- 27 A 43 鉛蓄電池陽極活物質に関する研究(第2報)  
京大・工 岡田辰三, 吉沢四郎, 神戸電機・碓 真一 (15)
- 27 A 44 カドミウム水酸化物電極の電子顕微鏡の研究  
京大・工 岡田辰三, 吉沢四郎, 竹原善一郎, 本多電機 松井正好 (15)
- 27 A 45 アルカリ蓄電池のカドミウム陰極の放電機構について(その2)  
本多電機 細野富造, 松井正好, 鈴木賢一 (15)
- 27 A 46 アルカリ蓄電池のカドミウム陰極の充電機構について  
本多電機 細野富造, 松井正好, 鈴木賢一 (15)

B 会 場

4月26日 午前の部 (9.00~12.00)

〔イオン交換膜〕

- 座長 織田健一
- 26 B 01 イオン交換膜を利用する芒硝水溶液の電解(その2)  
佐賀大・文理・永松政俊, 九大・生研 清山哲郎, 九大・工 坂井 渡 (15)
- 26 B 02 混合溶液一カチオン交換膜系におけるイオンの移動速度について  
東洋曹達・江村徳昭, 九大・工 石橋信彦, 坂井 渡, 九大・生研 清山哲郎 (15)
- 26 B 03 両極性イオン交換膜々電位の圧力依存性について  
東洋曹達・平野一夫, 九大・工 石橋信彦, 坂井 渡, 九大・生研 清山哲郎 (15)

〔水溶液電解〕

- 座長 杉野喜一郎
- 26 B 04 解汞塔の化学工学的解析  
京大・工・日根文男, 吉沢四郎, 岡田辰三 (15)
- 26 B 05 回転円盤電極の限界電流  
京大・工 岡田辰三, 吉沢四郎, 日根文男, 麻田亀雄 (15)
- 26 B 06 クロレート槽の空気吸入について  
山口大・工 今川 博 (15)
- 座長 水野 滋
- 26 B 07 NaOH-NaBr-NaI-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系の粘度測定  
京大・工 岡田辰三, 渡辺信淳, 吉松久之 (15)

26 B 08 水銀法食塩電解における不純物の影響, 水銀陰極表面における生成物について

東大 岡 俊平, 山梨大・本尾 哲 (15)

26 B 09 珪酸を含む磁性酸化鉄電極の研究

慶大・工 永井 隆, 武井 武 (15)

4 月 26 日 午後の部

〔高温関係 (熔融塩, 電熱化学等)〕

座長 吉田哲郎

26 B 10 高温化学の基礎的研究 (第 4 報) 気圏圧力の自動記録調節装置の試作について

横浜国大・工 友成忠雄, 高橋正雄,  
十川統一, 荒川秀雄 (20)

26 B 11 比熱測定による状態図の研究

横浜国大・工 友成忠雄, 十川統一, 江本武夫 (20)

26 B 12  $TiCl_2$ -NaCl,  $TiCl_2$ -KCl 系の状態図について

横浜国大 友成忠雄, 十川統一, 成田耕三 (20)

座長 田島 栄

26 B 13 高チタン滓の研究 (第 6 報) Fe-Ti-O 系の低 Fe 領域の状態図 (I)

慶大・工 吉田哲郎, 武井 武 (15)

26 B 14 熔融塩電気化学の基礎的研究 (第 4 報)  $CdCl_2(I)$ - $[LiCl, KCl (共晶)](I)$  系の熱力学的性質と  $Cd(I)/CdCl_2(I)$  の単極電位について (その 1) ( $400^\circ \sim 600^\circ C$ )

横浜国大 高橋正雄, 山口景照 (15)

26 B 15 電着 Ti の結晶生長について

横浜国大・工 友成忠雄, 十川統一, 金子弘次 (15)

座長 友成忠雄

26 B 16 溶融浴によるアルミニウムの陽極酸化と $\alpha$ -アルミナ皮膜の生成 (溶融塩電解における陽極現象の研究, 第 1 報)

都立大・工 田島 栄,  
早田正明, 森健 実, 馬場宣良 (15)

26 B 17 塩化による金属マグネシウム中酸素の定量法

日曹・高岡 小田伸彬, 則島勝典 (15)

26 B 18 マグネシウム中の不純金属元素の定量分光分析法

日曹・高岡 小田伸彬, 井戸原満, 角尾貞之 (15)

4 月 27 日 午前の部 (9.00~12.00)

〔腐蝕・防蝕〕

座長 吉田 忠

27 B 19 電気防蝕用亜鉛新合金の特性について

三菱金属 坂野 武, 戸田一夫 (20)

27 B 20 硫酸ソーダ溶液中の鉛の陽極現象 (第 6 報)

鉛の陽極不動態に及ぼす pH の影響

通研 前田正雄 (15)

27 B 21 腐蝕研究における分極曲線測定に関する所見

北大・工 岡本 剛, 永山政一 (15)

27 B 22 Al アノードの直流及び交流分極特性と表面状態との関係

北大・工 岡本 剛, 永山政一,  
諸住 高, 荒井 深 (15)

〔有機電解〕

座長 大戸敬二郎

27 B 23 電解によるフッ素化の研究 (第 2 報) 週期的に陽, 陰極をかえてのトリフルオル酢酸の生成

名工技試 小島林成, 林 慎一, 高木終司 (15)

27 B 24 シスチンよりシステインの電解的製造 (第 1 報) 電解還元によるシステイン塩の製造

東工大・資源化研 水口 純, 鈴木 晋一,  
高橋不二雄, 河崎洋徳 (15)

27 B 25 シスチンよりシステインの電解的製造 (第 2 報) 電解脱酸による遊離システインの製造

東工大・資源化研 水口 純, 鈴木 晋一,  
高橋不二雄, 河崎洋徳 (15)

27 B 26 5 A 定電位電解装置によるニトロベンゼンよりヒドロゾベンゼン生成機構の解析

東工大 関根太郎, 関 侃, 杉野喜一郎 (15)

4 月 27 日 午後の部 (13.00~17.00)

〔放電化学・固体電子工学・その他〕

座長 星野 愷

27 B 27 アルミニウム電解蓄電器の陽極の構造と性質

電通研 檜山晋爾 (15)

27 B 28 長須鯨油の無声放電重合に関する研究

鉄道技研 後藤田正夫, 関口吉造 (15)

座長 後藤田正夫

27 B 29 塩化タンタル及び塩化ニオブの製造及びその加水分解性の研究

電気試 石山豊次, 黒田 正 (15)

27 B 30 高周波渦流を利用した非磁性金属素地上の皮膜の厚み測定法

科研 武井 武, 杉本光男, 小沢香次郎 (15)

27 B 31 磁気録音皮膜を有する感光材料の現像について

東工大 星野 愷, 佐藤 実, 今岡保郎 (15)

27 B 32 磁気録音読書機用録音シートの磁性材料と印刷特性

東工大 佐藤 実, 並河 守, 星野 愷 (15)

# 電気化学協会第25回大会 学術講演要旨

A 会 場

4月25日 午前の部 (9.00~12.00)

## 25 A 01 脱水リン酸の比重および粘度について (その2)

東京工業大学 佐治 孝 (15分)

前報では鉄鋼の化学研磨基本液である脱水リン酸の液体性質の一半を知る目的で行った比重および粘度の対濃度、対温度挙動の観察から、本無水酸が特殊な会合性の液体構造をもつことを推定し、これは水素結合にもとづく高重合体の形成に起因するものと想像した。しかしながらこの種の無水リン酸の液体構造については従来ほとんど研究が行われておらず、100%  $H_3PO_4$  中に水素結合による重合体が存在する可能性がラマンスペクトル測定による分光学的知見として提案せられている程度であって、実験的検証に乏しい憾みがある。一方本試薬と類似の無水硫酸である硫酸の液体構造については比較的多くの知見が得られており、水素結合にもとづく重合体の存在が認められている。そこでこの無水硫酸との比較対照は本脱水リン酸の液体構造への類推を可能とし、かつまた実験的傍証としても役立つものと考えられる。

そこで今回は濃厚硫酸ないし無水硫酸の比重、粘度の対濃度、対温度曲線を測定観察し、これを従来得られた脱水リン酸の場合と比較対照すると同時に、脱水リン酸—硫酸混合浴についてその混合比対比重、粘度の関係曲線を測定した。また粘度対温度曲線から  $\log \eta \sim 1/T$  ( $\eta$ : 粘度,  $T$ : 温度) 曲線を作図しその勾配の観察や、従来液体の内部構造との関連において提出されている諸種の粘度式への適用性の吟味などを行った。その結果、本脱水リン酸の液体構造としては無水酸—少くとも無水硫酸—に共通的な類似性として水素結合因子を考慮することができるように思われるが、しかし両者の液体構造に厳密な一致性は考え得ないことを知った。

## 25 A 02 放射能汚染をうけた不銹鋼の脱水リン酸による除染について (第3報)

東京工業大学 向 正夫, 佐治 孝 (15分)

本研究報告は昨年7月仙台において行われた腐蝕防蝕討論会および本年2月の原子力シンポジウムにおける講演を補足し、一応本研究の締め括りとして発表する。

最近脱水リン酸—強リン酸—の特異性が各方面から認識せられその応用分野もつきつきに展開されつつあるが、かねて筆者らが提案した本浴による鉄鋼材料の化学研磨は金属表面処理としてのみでなく、精密機械等の加工、仕上など各方面に実用化されるに至っている。また近時原子炉工学やアイソトープ利用が異常な勢で発展されようとしているが、これらの取扱いにおいて放射能除染が重要な問題となってくることは言うまでもない。この課題は金属表面技術と密接な関連をもち、この分野における防錆、酸洗、研磨などの操作は一応これを除染方法としても適用しうると思われ、従来二、三の除染法の研究もこのような観点から行われているが、未だ有効な除染方法は見出されていないようである。本研究報告はこの放射能除染の方法として上記の脱水リン酸による化学研磨法を適用する可能性を検討する目的をもって数多くの汚染、除染の実験およびそれらの機構考察を行ったのであるが、すでに発表した個々の実験結果については省略し、今回は総括的に報告し前回の報告以後の実験結果を補足して本研究成果全般の意義を考えてみる。

実験方法は汚染源として  $Sr^{90}$ ,  $Zr^{95}$  の2種類の低~中放射能強度のものを、被汚染試片としては  $2 \times 1 \times 0.1$  cm の 13% Cr 不銹鋼を用い、除染効果は除染前後における試片表面の放射能を端窓型 G.M. 計数装置を用いて測定し、その比から  $\beta$ ,  $r$  各線の特性を考慮しつつ除染係数 (D.F.) を求め、またオートラジオグラフをも観察して汚染、除染の機構を解析した。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 本除染法が従来法—主として酸洗浴浸漬法—と比較してもつ特色は、(1)極めて短時間に完全除染が期待できること、(2)特に除染困難な酸化面や条痕面など深部における汚染除去も可能であることである。

(2) このような除染作用は、(1) a) 除染面の微視的凸部を優先溶解せしめ除染困難な凹部を消失して平滑面を与える幾何学的効果、b) 溶解生成物ないし酸化皮膜など表面皮覆層を形成せず清浄な除染面を与える化学的效果、など本法の化学研磨作用において期待しうる機構と関連する除染作用の外に、(2)試片の溶解を伴わず汚染物質のみ除去する作用も認められ、これは本試薬の錯塩形成能と関連するものと見られた。

(3) 以上から本法を除染方法として適用するさい

は、汚染面の表面状態ないし汚染核種の如何、また要求される除染程度の限界など考慮して上述 (1), (2) のいずれかの除染作用を用いるのが好ましいと思われる。

### 25 A 03 湿式ウラン製錬法に関する研究 (第 3 報) 塩化ウラン溶液の電解還元 (続)

東京工業大学 向 正夫, 中田 昭  
原子燃料公社 瀬川 猛 (15分)

在来のウラン製錬法においては、鉱石浸出液は化学的沈澱分離、有機溶媒抽出またはイオン交換樹脂分離などの精製操作を経て精製ウラン塩が回収され、以後の工程すなわち 4 価ウラン塩への還元およびその弗化による四弗化ウランの製造は乾式法によって行われる。本湿式ウラン製錬法は後半の還元、弗化の工程をも湿式法によって遂行し、前半精製工程との円滑な連続、工程の短縮、さらに有害ガスを取扱う高温操作の排除を目標とするものである。このような試みはすでに Oakridge N.L. においても一連の研究が進められていると聞く<sup>(1)</sup>が、未だ詳細は発表されていない。筆者らはかねてより各種ウラン溶液の湿式による還元を研究し、その一部を発表し<sup>(2)</sup>、今年 2 月原子力シンポジウムでは今回発表する塩化ウラン溶液の電解還元に関する数多くの電解試験結果を報告した。その後本電解反慮の電解電位の測定ならびに本電解操作の工業的実施を目標とする拡大電解試験をおこなったので、これらを経めて報告する。

電解液は前回と同様イオン交換樹脂を用いる精製によって溶離されてくる塩化酸性塩化ウラン溶液を対照とし、水銀および白金を陰極として、電解液組成、濃度の変化と電流密度-陰極電位曲線との関係を吟味し、ウランイオンの還元電位、水素発生に移る限界電流密度などを観察し、すでにおこなわれた分解率、電流効率よりする最適電解条件 (電流密度 25~30 A/dm<sup>2</sup>, 温度 80~90°C) に対する基礎的知見を得ることができた。

また前記の実験結果を基礎として考案した流動水銀陰極、陽イオン交換樹脂隔膜を用いる通電容量 30A の試験電解槽を設計試作して、これにより連続電解試験をおこない約 1kg のウラン塩を電解還元した。

### 25 A 04 湿式ウラン製錬法に関する研究 (第 4 報) ウラン溶液の水銀還元

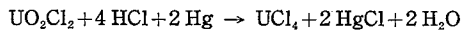
東京工業大学 向 正夫, 細田若枝  
原子燃料公社 瀬川 猛 (12分)

本研究報告第 1 および第 3 報において、鉱石浸出液を精製したウラン塩溶液を電解的に還元する方法につい

て実験結果を述べたが、本報は前記のウラン塩溶液中に水銀を微細に分散させることによって化学的に還元する方法について実験的に検討したものである。

被還元試料ウランイオンの化学的還元については、Cu, Zn, Fe などの粉末金属、またはそれらのアマルガムによる方法が知られているが<sup>(3)</sup>、これらによれば被還元溶液中に不純物を残すので、その分離が必要となる。水銀による還元は分析操作として古く報告された例<sup>(4)</sup>があるが、その報告によれば水銀所要量が莫大で工業操作には到底採用され難い。本報においてはなるべく少量の水銀を用いこれに有効な攪拌操作を適用して微細に分散させることにより前掲のウラン浸出液中のウランイオンを高効率に還元し、四価ウランイオンとする工業操作の可能性を検討し、その基礎的知見を得るよう努めた。

被還元試料ウラン塩溶液として硫酸ウランおよび塩化ウラン溶液をとり、その濃度および酸性度を変化させ、下記の式より算出される当量の水銀量よりも必要な適量を吟味しつつ、攪拌法、温度、時間などの諸因子が還元率におよぼす影響を観察した。



その結果、(1)硫酸ウラン溶液は水銀還元に適しないこと、(2)塩化ウラン溶液は濃厚溶液 (120 g/l 60 g/l) において還元率がよいこと、(3)強酸性とすることが適当であり、(4)水酸量は当量の 2~3 倍は必要と、(5)である攪拌は極力高速度回転して高効率の渦流とし、(6)温度は 50°C 附近に保つことが望ましい、(7)還元時間と還元率の関係は被還元液の温度、酸度および温度に支配されることなどの諸点が明らかとなった。

このように還元された四塩化ウラン溶液には HF を添加して  $\text{UF}_4 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$  の沈澱を得たが、これは第 2 報に報告した電解還元液より得る際と全く同様に取扱うことができることを知った。

### 25 A 05 モナズ石の化学的処理法に関する研究 (第 12 報)

東京工業大学 佐藤正雄, 小島 武 (15分)

モナズ石はトリウムの最富鉱であると同時に、 $\text{U}_3\text{O}_8$  を 0.1~0.5% 程度を含有することを常とし、原子炉燃料用鉱物として注目されているものである。

- (1) J.A. Marinsky: *Development of the Excer Process*, Part II. ORNL-1979 (1957)
- (2) 向, 斎藤, 小野, 細田: ウラン溶液よりウラン酸化物の電解析離, 工化, **62**, No.2, 164 (1958)
- (3) 武野良二: 日化, **55**, 196 (1934)
- (4) E.R. Calray, L.B. Logers: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2202 (1946)



筆者の一人は既に第1報<sup>(1)</sup>において、モナズ石の硫酸処理法に関する研究を報告したが、この方法では原鉱より由来する磷酸根がそのまま抽水液中に混入し来り、ウラン、トリウム等と稀土類元素との分別分離に不便を感ずる欠点がある。

米国の Battle Memorial Institute においては 1954 年、モナズ石のアルカリ処理法に関する詳細なる研究報告<sup>(2)</sup>を出しているが、これは大気圧下において処理を行うものである。

筆者等は今回、モナズ石のアルカリ・オートクレーブ処理に関する研究を報告する。本処理方法はボーキサイトよりアルミナを抽出するバイヤー法に極めて類似するものである。

処理法の最適条件は原鉱粉末度 300 メッシュ、攪拌、NaOH 35~40%、160~180°C 程度であって、オートクレーブには普通鋼製のもので充分である。

得たるモナズ赤泥（この間にウラン、トリウム、稀土類元素が入って来る）を第3磷酸ソーダ含有のアルカリ溶液と熱間濾過により分離し、良く水洗後、鉍酸に溶解し、pH 4~6 の pH コントロール<sup>(2),(3)</sup>を行い、ウラン、トリウム分を分別沈澱により稀土類元素と分離し、ウラン、トリウムの濃縮物は再び鉍酸に溶解して Solvent extraction に移して精製を行い、稀土類塩溶液はこれに弗酸を加えて  $RF_3$  を蒸製し、あるいはまた塩化物溶液とすれば、これに KCl の如き適当な添加塩を加えて蒸発乾燥し、ミッシュ・メタル製錬用の出発原料を調製<sup>(4)</sup>するなど、適宜に利用する。

母液の方は冷室して  $Na_2PO_4$  の結晶々出せしめて分離し、過剰の NaOH 液は濃縮して有効に回収利用する。

#### 26 A 06 四塩化ウラン浴の定電位電解とその際における電流効率の損失原因について

電気試験所 黒田 正、長谷川成雄 (15分)

$UCl_4$  と  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  との混合浴の定電位電解において  $3 UCl_4(\text{融体}) + U(\text{固体}) \rightleftharpoons 4 UCl_3(\text{融体})$  なる平衡を見出し、この平衡恒数を求めた。次にこの平衡を考慮して行った  $UCl_4$  浴の電解実験結果を報告する。

原料には無水の  $UCl_4$ 、附加塩には  $CaCl_2$  と  $NaCl$  との共晶組成のものを使用した。容器にはテレックスガラス製の円筒を用い、その中に上記試料と金属ウランの細

片又は結晶粒を入れて、アルゴン気中で溶解した。攪拌を行って平衡させ一定時間後に取り出して急冷する。アセトンによる抽出方法を採用して分析を行った。即ち  $UCl_3$  はアセトンに抽出されず、 $UCl_4$  は抽出されるのでこれを利用して両者を分離、抽出した後重量法によって各々を定量した。平衡に達する時間は 550°C の場合は 24 h 以上であり、650°C 以上の時は 10 h 以内であった。浴中の  $UCl_4$  の濃度を 10~70 重量%、温度を 550~800°C に変えてもこの範囲では  $UCl_3$  の生成量には殆ど変化は見出せなかった。実測の結果、平衡恒数は 2.4、 $UCl_3$  の生成量は 34 重量%となった。

次に  $UCl_4$  浴の電解では容器にテレックスガラス円筒を、陰極にはモリブデン線を、陽極には黒鉛棒を使用した。試料の溶解及び電解浴上の気圏は常にアルゴンガスを満たした。電解浴温度 550°C、 $UCl_4$  の濃度 50 重量%の時、電流密度を 0.5~0.6 A/cm<sup>2</sup> から 1.0 A/cm<sup>2</sup> に上昇しても陰極電流効率には殆ど変化はなく 58~64%であった。濃度が 20 重量%の時電流効率は 84% に上昇した。又 10 重量%の時電流密度が 0.8 A/cm<sup>2</sup> の時電流効率 71~78% となった。温度 600°C では濃度 20 重量%、電流密度 0.55 A/cm<sup>2</sup> の時、電流効率は 46% 以下だった。

更に陽極電流効率を測定するため、テレックス製の U 字型の電解槽を用いた。 $UCl_4$  の濃度 30 重量%、電流密度 0.33 A/cm<sup>2</sup>、浴温度 550°C の時陽極電流効率は 86%、陰極電流効率は 64% であり、生成した  $UCl_3$  の量は 25 重量%であった。浴温度 600°C では陽極電流効率 64%、陰極電流効率 42%であった。

この結果より次の様なことが推測された。陰極に析出した金属ウランは直ちに  $UCl_4$  と反応して  $UCl_3$  を生成し、これが陽極にて生じた塩素ガスと反応して再び  $UCl_4$  に戻ることを繰り返し、電流効率の損失を生ずる。又温度の上昇によってこの反応は速かとなり電流効率の損失は増加する。

#### 25 A 07 定電位電解法による原子炉灰成分の分離

熊本大学薬学部 占部則明、北原一太 (15分)

核分裂生成物の中には非常に多くの放射性同位元素が含まれているので、これより純粋な R.I. を分離する事は、非常に困難で且つ費用がかかる。従って出来るだけ分属しておかなければならないが、これには今迄イオン交換樹脂等を用いる方法が行われている。

本研究では、定電位電解法を用いて分属する事を試みた。これには F.P.<sup>(6)</sup> を  $HNO_3$  で適当に希釈した弱酸性溶液を銅板を陰極、陽極に白金板を用いて、液を攪拌

(1) 小島：電化，18，320 (1950)

(2) A.E. Bearse et al.: Chem. Eng. Progress, 235 (1954)

(3) 小島，佐藤：日特 183，547，東工大 (1950)；出願 (1947)

(4) 小島，佐藤：電化，22，303 (1950)

(5) 小島，佐藤：電化，22，451 (1950)

(6) F.P.: 7.8 m.c./ml (Fission Product)

しながら、0.2 V の間隔で定電位電解し、水洗乾燥し、各電圧で銅極に電着した R.I. について放射能を測定した所、0~-0.2 V, -0.8~-1.0 V, -1.0~-1.2 V の陰極電位に於てかなりの Count 数増加が認められた。又電解液に  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  の少量を加えて陰極を水銀めっきして電解した所、-1.8~-2.0 V, -2.0~-2.2 V に Count 数増加が認められた。これ等の銅板について  $\beta$  線の飛程を Al 箔による吸収曲線の鉛直漸近線として求め Glendenin 等の式より  $\beta$  線の最大エネルギーを求めた。また、各々の電位で析出する金属は大体定まっているので、これ等から  $\text{Sb}^{125}$ ,  $\text{Zr}^{95}$ ,  $\text{Nb}^{95}$ ,  $\text{Ba}^{140}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Sr}^{90}$  等が析出されたものと考察した。

4 月 26 日午後の部 (9.00~12.00)

### 26 A 08 硝酸よりヒドロキシルアミン生成反応のポーラログラフ的解析 (予報)

東京工業大学 関根 太郎 (15分)

筆者は先に塩酸或いは硫酸中での硝酸の電解還元によるヒドロキシルアミンの電解製造の実験を行ったが、本報ではこの還元の機構を明らかにする目的でポーラログラフを用いて硝酸の還元についての検討を加えた。実験を行なうに当たって上記電解還元反応が、35% HCl 或いは 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中で水銀を陰極として用いた場合に最も電流効率がよいことが知られているので、水銀滴下陰極を用い特に濃厚な塩酸或いは硫酸中での硝酸の還元注目して検討を加えた。その結果は例えば濃塩酸中に少量の硝酸を添加しそのポーラログラフをとると、濃塩酸だけの場合と異なり、極めて陽の電位に顕著な極大をもった波が表われる。この波の高さは時間の経過と共に増大して行く、又水素ガスの通気により一部消滅し、これは時間の経過と共に再現する。又同硝酸濃度でも塩酸の濃度が低下するとその増大速度は急激に低下する。これは又、硫酸中でも全く同様に表われる。以上の実験の結果から、濃厚塩酸、或いは硫酸中で硝酸がヒドロキシルアミンに還元される場合には、電解液中で硝酸が極めて還元を受けやすい中間生成物を作り、これが還元をうけてヒドロキシルアミンが生成するのではないかと考えられる。

### 26 A 09 金属錯塩の電極反応に関するポーラログラフ的研究 (第 3 報) カドミウム-シアン錯塩について

東京工業試験所 綾部祐三, 松田博明 (15分)

本報告の目的は第 1 報の理論に基づき、ポーラログラフ波の解板より Cd-CN 錯塩の解離定数 ( $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ ), 移動係数 ( $\alpha$ ), 平衡電位における電極反応速度定数 ( $k_G$ ) 等を求めるにある。第 1 報によれば、限界電流に kinetic current を含まない場合の電流-電圧曲線の一般式は次の通りである。

$$-\log \frac{i}{i_d - i} = \log \left[ 1.13 \lambda^{-1} \exp \frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{1/2}^r) + \exp \frac{n F}{RT} (E - E_{1/2}^r) \right] \quad (1)$$

上式より充分陰なる電位範囲における log-plot の傾斜 ( $59/\alpha n$ ) mV より  $\alpha$  が求められる。更に (1) 式に於て  $\log i/(i_d - i) = 0$  における電位を  $E_{1/2}^r$ ,  $\log i/(i_d - i) = -1$  における電位を  $E_{1/11}$  とすれば、可逆の半波電位  $E_{1/2}^r$  と、電極反応速度に比例するパラメーター  $\lambda$  は次の如く得られる。

$$E_{1/2}^r = E_{1/11} - \frac{59}{2} \log \left[ 10 - 10^{\frac{\alpha n}{59} (E_{1/11} - E_{1/2}^r)} \right] \quad (2)$$

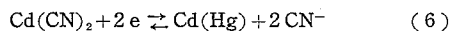
$$\log \lambda = \frac{\alpha n}{59} (E_{1/2}^r - E_{1/2}^r) + 0.053 \quad (3)$$

(2) と (3) 式に  $E_{1/11}$  と  $E_{1/2}^r$  の実験値を入れると、シアン濃度  $C_{\text{CN}^-} = 0.04 \text{ M}$  に於ては  $E_{1/2}^r = -0.955 \text{ V}$  v.s. S.C.E.,  $\alpha = 0.21$ ,  $\log \lambda = +0.053$ , 又  $C_{\text{CN}^-} = 1.08 \text{ M}$  にては,  $E_{1/2}^r = -1.119 \text{ V}$ ,  $\alpha = 0.41$ ,  $\log \lambda = -0.27$  となる。

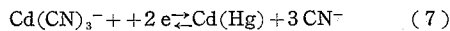
溶液中の  $\text{Cd}^{2+}$  に対する  $\text{CN}^-$  の配位数  $N$ , 及び放電する時の配位数  $P$  は次式により得られる。

$$N = \frac{2}{59} \frac{d(-E_{1/2}^r)}{d \log C_{\text{CN}^-}}, \quad P = N(1 - \alpha) + \frac{d \log \lambda}{d \log C_{\text{CN}^-}} \quad (5)$$

(5) 式に於て,  $\log C_{\text{CN}^-}$  に対する  $-E_{1/2}^r$ ,  $\log \lambda$  のグラフの傾斜より  $C_{\text{CN}^-} = 0.04 \text{ M}$  附近にては  $N = 3.7$ ,  $P = 1.9$ ,  $C_{\text{CN}^-} = 1 \text{ M}$  附近にては  $N = 4.2$ ,  $P = 2.7$  とする。即ち  $C_{\text{CN}^-} = 0.04 \sim 1 \text{ M}$  (支持塩は  $3 \sim 2 \text{ M}$ ) の溶液中にては  $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$  の形で存在し、放電反応は  $C_{\text{CN}^-}$  が  $0.03 \sim 0.06 \text{ M}$  の範囲では



又  $C_{\text{CN}^-}$  が  $0.2 \sim 1 \text{ M}$  にては



の式によって表わされる。

更に  $\log [K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4] = \frac{2}{59} \left[ (E_{1/2}^r)_C - (E_{1/2}^r)_S \right] + N \log C_{\text{CN}^-}$  の式より,  $\text{Cd}^{2+}$  の半波電位  $(E_{1/2}^r)_S = -0.570 \text{ V}$  (Kolthoff, Lingane: *Polarog.* p. 198) を用いると, 解離定数  $[K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4]$  は  $4.8 \times 10^{-19}$  を得る。又  $\lambda$  の定義より電極反応速度定数は次式によって求めら

れる。

$$k_G \left( \frac{N}{H} K_{\mu} \right)^{1-\alpha} = \lambda \cdot \tau^{-1/2} \cdot (C_{CN^-})^{N(1-\alpha)-2} D^{1/2} \quad (8)$$

即ち  $Cd(CN)_4 \rightleftharpoons Cd(Hg) + 4 CN^-$  の反応の平衡電位における電極反応速度定数は (6) 式の場合には

$$k_G (K_3 \cdot K_4)^{0.78} = 5.5 \times 10^{-5}$$

(7) 式の場合には

$$k_G K_4^{0.59} = 6.5 \times 10^{-4}$$

が得られる。

## 26 A 10 溶融塩における陰極限界電流密度の研究 (第2報) 振動微小白金電極を用いて溶融 $Na_3AlF_6$ - $CaF_2$ 浴中に溶解した $ZnCl_2$ のポーラログラフについて

埼玉大学文理学部

城戸英彦, 六城雅智, 早川保昌 (15分)

微小白金電極を用いるポーラログラフ研究は比較的低温の溶融塩浴において既に報告されている。即ち  $KNO_3$  浴中で  $Ag^+$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Pb^{++}$  の波が,  $KNO_3$ - $NaNO_3$  浴中で  $Ag^+$  の波が, 又  $KCl$ + $NaCl$  浴中で  $Ni^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$  等の波が得られている。

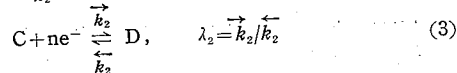
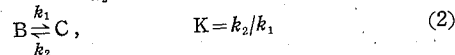
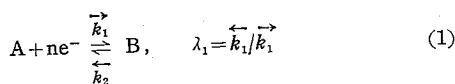
われわれは第1報にもっと高温の(約  $1,000^\circ C$ )  $Na_3AlF_6$ - $CaF_2$  系の溶融浴で  $Zn^{++}$  の波を得てこれについて報告した。

今度の研究は上下に振動する微小白金電極を用いた  $Na_3AlF_6$ - $CaF_2$  系浴で  $Zn^{++}$  の波について行ったものである。電解浴中の  $Zn^{++}$  の濃度, 電解浴の温度, 微小白金電極の振動数と振幅等と拡散電流との関係を求めた。この実験結果及びこれから得られる  $Zn^{++}$  の拡散定数について報告を行う。

## 26 A 11 パラニトロソフェノールのポーラログラフ波の解析

京大農化 千田 貢, 館 勇 (15分)

パラニトロソ・フェノールのポーラログラフは鈴木, Holleck 等によって研究された。鈴木によると<sup>(1)</sup>,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot NO$  は可逆二重子還元をうけて  $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  になり, このものは一部脱水反応をうけて  $O : C_6H_4 : NH$  に変化し, 更に可逆的に  $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  にまで還元される。脱水反応は溶液の pH によって影響され, pH と共に大きくなる。この機構は一般的に書いて



示される。この様な機構についてポーラログラフ波の電流電圧曲線を導き,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot NO$  の還元波を解析した。(1) を可逆反応とおき,  $lt = (k_1 + k_2)t \gg 1$  の場合の電流電圧 ( $i \sim E$ ) 曲線は,  $\lambda_2 \rightarrow \infty$  の場合 ( $K \gg 1$ )

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(1+a') + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_e - i}{i}$$

$$i_e = i_{\alpha A} + \frac{a'}{1+a'} i_{\alpha A} \quad (4)$$

$$a' = \frac{1}{1.12} \cdot \frac{\sqrt{e}}{K} \sqrt{\tau}$$

であたえられる。 $E_0$  は (1) の平衡電位,  $i_{\alpha A}$  は (1) の限界拡散電流,  $\tau$  は滴下時間である。 $HO \cdot C_6H_4 \cdot NO$  の限界電流の実測値に上式をあてはめると脱水反応の速度定数として

$$\sqrt{e}/K = (95 + 0.01 \cdot 10 \text{ pH}) \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1/2} \quad (5)$$

を得る。中, 酸性側の波形解析の結果は (4) 式とよく一致するが, アルカリ性側では一致しない。これはアルカリ側では脱水反応が介在することによると説明されている<sup>(1)</sup>。実際 (1) 式の速度定数を考慮に入れると  $\lambda_k = (k_1 + k_2) \sqrt{\tau} / \sqrt{D}$  の外に  $\lambda_k' = K \lambda_k / \sqrt{e \tau}$  が充分大きい場合のみ (1) 式を可逆とおくことが出来ることが示される。半波電位は (2) の反応を考慮に入れない場合に比し (5) 式の値を用いると強アルカリ側で 80 mV 正側にずれることになる。

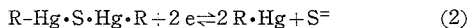
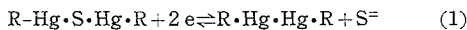
この結論は実験値の傾向とよく対応するが, 両者の実験結果はアルカリ性でかなり相異し, (1), (2) 反応についての更に詳細な機構を明らかにする必要がある。酸性側では (4) 式は  $pH \sim E^{1/2}$  曲線の実験結果をよく説明する。

## 26 A 12 有機水銀硫黄化合物のポーラログラフ波の解析

熊本大学薬学部電気化学教室

占部則明, 安河内一夫 (15分)

$R-Hg \cdot S \cdot Hg \cdot R$  化合物の  $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, iso-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, C_6H_5 \cdot CH_2$  基によりポーラログラフ波の変化を生じた。水銀滴下極下での電極反応の機構を次の二型式とし, 電極電位に及ぼす影響を試料濃度, pH, 可逆度について理論式を求め, 実験的証明を行った。



即ち  $CH_3$  化合物は (1) 式,  $n-C_3H_7$ ,  $n-C_5H_{11}$ ,  $n-C_6H_{13}$  化合物は (2) 式,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $iso-C_3H_7$ ,  $C_6H_5$ ・ $CH_2$  化合物は (1), (2) 式の還元形式を取る事を結論した。又この一連の化合物の標準生成遊離エネルギーの値も求め  $R\cdot Hg\cdot Hg\cdot R$  及び  $R\cdot Hg$  の存在を比較検討した。電極電位の電圧分配を

$$E = E_0 + E_{K_1K_2} + \frac{E_k}{\gamma} + \frac{E_{(K_1K_2)CH^+}}{\gamma}$$

(標準)  $H_2S$  の 拡散電流  $H_2S$  及  $H^+$  の  
解離定数 係数因子 因子による電位  
を含む電 位 による電位

$$+ \frac{E_i}{\gamma} + \frac{E_r}{\gamma} + \frac{E_B}{\gamma}$$

$i_d$  及  $i$  電極反応物質の分 電子授受抵  
を含む因 解速度恒数因子に 抗 (物理的  
子による による電位 (化学的 可逆度) に  
電位 可逆度) による電位

(1) 式の還元形式に対し電極電位

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F\gamma} \ln \frac{(K_1K_2)^2}{\{K_1K_2 + K_1C_{H^+} + (C_{H^+})^2\}^2} \cdot \frac{\gamma^2 \cdot (k_{RHg\cdot S\cdot Hg\cdot R}) \cdot i^2}{(k_S^=)^2} \cdot \frac{i^2}{i_d - \gamma i}$$

(2) 式に対しては

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F\gamma} \ln \frac{(K_1K_2)^3}{\{K_1K_2 + K_1C_{H^+} + (C_{H^+})^2\}^3} \cdot \frac{\gamma^3 \cdot (k_{R\cdot Hg\cdot S\cdot Hg\cdot R}) \cdot i^3}{(k_S^=)^3} \cdot \frac{i^3}{i_d - \gamma i}$$

とした。

### 26 A 13 Dihydroxyanthraquinone 系のポーラログラフィー (第4報) 1.4-, 1.5-, 1.8-dihydroxyanthraquinone の銅キレート化について

熊本大学薬学部

・安河内一夫, 占部則明 (15分)

前報では 1.2-dihydroxyanthraquinone (Alizarin) の銅及び亜鉛のキレート化合物についての結果を報告したが、銅以外の金属に対しては生成条件が金属イオンに対する錯形成剤の濃度が 1/2~4 倍程度で行う本実験の場合、キレート化が非常に困難なので、本報では銅のキレートについてのみ検討した。又溶媒の種類、濃度、緩衝液、pH、滴下水銀電極特性、復極剤濃度、試料作成後から測定時までの時間等の実験条件は前報と全く同一である。

1.4-dihydroxyanthraquinone (Quinizarin) の銅キレート化は pH が大になるに従って容易になる。pH=9.20 では殆どキレート化しないが、pH=10.30, pH=11.36 では錯形成剤の濃度が銅イオンの濃度の 2 倍まで

は急勾配な直線の比例を、2 倍から 3 倍までは緩い曲線を描きキレート化合物は増加するが、3 倍以上になると殆ど増加しない。又 Quinizarin は金属キレート化合物を作る場合、1 と 9, 4 と 10 の位置の 2 つに同時に銅が入る様に考えられるが、銅イオンと錯形成剤の比は Alizarin の場合と同様に 1:2 となる。

1.8-dihydroxyanthraquinone (Chrysazin) の場合は本実験の条件では錯形成剤の濃度が 2~4 倍で僅かにキレート化合物を作る程度で、他の条件の場合は殆ど作らず、錯形成剤の濃度変化、pH の影響は示さない。

1.5-dihydroxyanthraquinone (Anthrarufin) は pH=9.20, pH=10.30 の場合はキレート化合物を生成せず、pH=11.36 で錯形成剤の濃度が 2 倍以上になってはじめてキレート化合物を生成する。

還元電位は Alizarin と Chrysazin は共に 10 の位置に他の OH 基の影響を受けない酸素を持っている為 Quinizarin, Anthrarufin の様に 9, 10 の両位置共に OH 基の影響を受けキレート化を生じ易い位置の酸素の還元より明らかに遅くであり還元され易いことを示している。又 Quinizarin, Chrysazin, Anthrarufin の場合は Alizarin の様にセミキノ波や異常波等の特殊な現象である波形の変化は現れなかったが、この事は還元電位にも現れている様に 9, 10 の位置の酸素の自由度に影響しているものと思われる。

以上の結果から、これ等の錯形成剤に対する銅キレート化は Alizarin が一番容易で、次に Quinizarin であるが、Anthrarufin になると Quinizarin と同じ様にキレートを作り易い位置に 2 個の OH 基を持つにも拘らずずっと生成困難であり、Chrysazin になると僅かに生成する程度である。

### 26 A 14 ポーラログラフ法による鉛地金中のビスマス・アンチモン・ヒ素の同時定量

岐阜大学工学部工業化学科 立木 正泰 (15分)

ポーラログラフ法による鉛地金中のビスマス・アンチモン・ヒ素の定量に関しては既に可成り多くの研究がなされているが、三者を同一支持塩より同時に定量する方法については未だ報告されていない様である。著者は横須賀により JIS 案として提出されたビスマス・アンチモン定量法及び後藤 (金属誌, 18, 434, 1954) の硫酸マンガンを支持塩によるヒ素定量法を組合せ、且再検討して、三者を同時定量する方法について種々研究した結果、次の如き方法により一応安定したポーラログラムを得たのでそれ等について報告する。

分析方法——試料 20 g (純度により 10~50 g) を

500 ml ビーカーにはかりとり、硝酸 (1+4) 100 ml を加えて加熱溶解後水にて約 250 ml にする。これをアンモニア (1N) にて pH 1~3 迄中和し、硝酸マンガン溶液 (10%) 10 ml を加え、加熱後更に過マンガン酸カリウム溶液 (2%) 10 ml を加えて攪拌し乍ら 5 min 加熱、ビスマス・アンチモン・ヒ素を二酸化マンガンと共に沈させ濾別する。沈澱は温湯を用いてもとのビーカーに洗い落とし、過酸化水素水 (30%) の 3% を含有する濃硝酸にて濾紙についた沈澱及びビーカー中の沈澱を洗浄溶解する。この溶液を十分に加熱し、過酸化水素を追い出した後、約 250 ml に希釈し、前と同様アンモニアで中和後過マンガン酸カリウム溶液 (2%) にて再沈澱し、過酸化水素含有濃硝酸にてこれを溶解する。この液に硫酸 (1+1) 10 ml を加え (要すれば硫酸鉛を濾別し) 加熱し硫酸白煙にて硝酸を追い出す。放冷後硫酸ヒドラゼン 0.3 g を加えて加熱しアンチモン・ヒ素を十分に還元し、後湿潤迄蒸発、放冷後塩酸 (1N) 5 ml にて溶解し、更に硫酸ヒドラゼン 0.2 g を加え、ゆるく加熱し溶解還元する。これに硫酸 (2N)、硫酸マンガン (2N) 液 25 ml を加え加温、冷却後 50 ml のメスフラスコに入れ、ゼラチン溶液 (0.2%) 2.5 ml 及び水を加えて 50 ml とする。一部をとって 0~1.2 V の間のポーラログラムをとる。

## 26 A 15 ポーラログラフの限界電流に及ぼす泳動の影響

京都大学工学部工業化学教室

三三三三、宮沢三郎、  
三三三三、三三三三 (15分)

限界電流の値が無関係塩の量が増るにつれて高くなる事実に対しては、古来多くの理論が提出されている。中でも、館、千田の報告<sup>(1)</sup>は、泳動の対果が濃度分布を通じて現れるものである事を明確にした点で、最も本質的な取扱いと思われるが、無関係塩が少くなるにつれて実験結果から離れ、無関係塩皆無の場合の理論式<sup>(2)</sup>に接続しないという難点がある。演者等は、以下に述べる様な方針によって、無関係塩量を問わずに成立する理論式を求め、実験事実をよりよく説明する結果を得たので報告する。

即ち、水銀滴の曲率を無視すれば、基礎式は、

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial}{\partial x} \left( z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

となる<sup>(1)</sup>。ここに

$$\frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \left[ \frac{i}{F} - \frac{\sum_{i=1}^n D_i z_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)}{\sum_{i=1}^n z_i^2 D_i C_i} \right] \quad (2)$$

である。又、電極反応に与えるイオン種に対しては、

$$j_i = -\frac{i}{nF} \quad (3)$$

無関係イオンに対しては、

$$j_i = 0 \quad (4)$$

が成立する。ここに

$$j_i = -D_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} - z_i D_i C_i \frac{F}{RT} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5)$$

(3) 及び  $x=0$  でたてた (2) から  $(\partial \varphi / \partial x)_{x=0}$  を消去して  $i$  を求め、(2) に代入して  $(\partial \varphi / \partial x)$  を  $C_i$  の函数で表し、(1) に代入する。電気的中性条件

$$\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0 \quad (6)$$

を考慮して、 $(n-1)$  元連立微分方程式にする。その電極面における境界条件は (3)、(4)、(6) から定まる。

例えば 3 元系でイオン種 1 が反応イオン、イオン種 2, 3 が無関係イオンとすれば、

$$\left. \begin{aligned} & {}^0 C_1 = 0 \\ & z_1 z_2 C_2 \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = \{ z_2 (z_2 - z_3) {}^0 C_2 + z_1 z_3 {}^0 C_3 \} \\ & \quad \times \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=0} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

となる。次に、常法に従い、

$$\eta = x / 2\sqrt{3 D_1 t / \Gamma} \quad (8)$$

と変換すれば、境界条件を含めて独立変数は  $\eta$  のみとなるので、結局問題は連立常微分方程式となり、数値解法によってその解を必ず得る事が出来る。

$C$ : 濃度	${}^0 C$ : 電極面濃度
$t$ : 時間	$x$ : 電極面からの法線距離
$D$ : 拡散係数	$R$ : 気体常数
$F$ : Faraday 常数	$i$ : 電流密度
$T$ : 絶対温度	$j$ : 電極単位面積, 単位時
$z$ : イオンの電荷数	間あたりの物質移動量
$\varphi$ : 電位	

4 月 26 日 午後の部 (14.30~18.00)

## 26 A 16 電子という素粒子の存在を否定する根拠

日本大学理工学部 山本 洋一 (20分)

1891年にストーニーがファラディ法則から、電気の不連続な単位があるとして、電子の存在を考え、それが 1897年に J.J. タムソンによって実証されたということから、現代科学は電子を実在として取扱っている。しか

(1) 館、千田: 電化, 21, 573 (1953)



し、電気を仮定して  $1F$  を1化学当量の原子数で割って求める電子の電気量も、実は1Aの電流をファラデーの法則できめ、1秒間に1Aの電流が通じれば、 $6.33 \times 10^{18}$  個の電子があるというわけで、電子の実体をつかんでいるのではない。

万物万象の根源をエネルギーの極微の粒子であるというハイゼンベルグの見解にもとづき、系の回路に蓄積せるエネルギーの量が電圧、回路の金属体におけるエネルギーの流動の量が電流として測定されるとして、電解質分子の分解によって電流が生じるものとみとめれば、電子なるものは、エネルギーの流動のとびとびの状態となつて、その波動性も当然になる。

電子なるものは、電解質の分解のときに、金属原子を陽極より陰極へと回路の金属体を通じて質量移行させるために附加して流動するエネルギーの一定量であつて、原子を構成する素粒子というべきものではない。

今日の原子物理学にて、原子は陽子・中性子・原子よりなり、原子の質量  $M$  は

$$M = \underbrace{Z(M_p - m)}_{\text{陽子}} + \underbrace{(A-Z)M_n}_{\text{中性子}} + \underbrace{Zm}_{\text{電子}}$$

ここに  $A$ : 質量数,  $Z$ : 原子番号

$M_p$ : 水素原子の質量 1.00813

$M_n$ : 中性子の質量 1.00895

$m$ : 電子の質量

より求められるという。ところで、この式をまとめると。

$$M = AM_p + 0.00082(A-Z)$$

$$\text{但し } M_n - M_p = 0.00082$$

となり、元素の原子は水素原子を単位とし、その質量数に相当する数のものが、 $0.00082(A-Z)$  なる質量に固定されたエネルギーで融合し、このとき  $M$  として計算される質量の一部を流動するエネルギーとして解放しているものとみられる。

電気分解の正しい解釈とともに、今日の原子物理学における原子量の計算式そのものが、電子はもちろん陽子という素粒子の存在を否定している。

## 26 A 17 グリシン及塩化カリ水溶液の電気伝導度について

金沢大学理学部 外村徳三, °岡本克稔 (15分)

グリシンについては、0.05~0.25 M, 塩化カリについては、0.01~0.25 M までの混合水溶液の電気伝導度を25°Cで測定した。その結果混合水溶液の比伝導度  $\kappa$  は次式であらわされる。

$$\kappa = \kappa_0(1 + \beta C) \quad \kappa_0: \text{純塩化カリ水溶液の比伝導度}$$

$C$ : グリシンの濃度

Jones 及 Dole の電解質水溶液の粘度について

$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{C} + BC)$  なる関係式を得ている。

強電解質の理論より

$$A = 51.2 \cdot 10^{-2} Z^2 / l \eta_0 (D_0 T)^{1/2}$$

なる値が与えられているが、著者等はグリシン-塩化カリ混合水溶液について  $A = A'(1 + 1.2C)$  なる関係式を得た。又  $\eta = \eta_0(1 + \alpha C)$  なる関係式を得ているから、

$l = l_0(1 + \beta C)$  なる関係が予想せられたが(中部支部北陸大会に報告)この関係が本測定によって確められた。

## 26 A 18 陽イオン交換樹脂中のイオン易動度

鉄道技術研究所

°小瀬 豊, 草薨春之助 (15分)

水溶液におけるイオン交換体の電導度の測定は、主としてイオン交換膜にかぎられ、交換樹脂での測定は少く確からしい値もあまりない。著者らは等電導点(iso-conductance point)より、溶液と平衡にある樹脂粒の比電導度を求め、これよりイオン易動度を算出した。

用いた試料は市販のポリスチレンスルホン酸樹脂 Amberlite IR-120 で、あらかじめ 0.84~0.59 mm の球形のものにそろえた。溶液の種類は HCl, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> 等で、これらの 1% 0.1, 0.01, 0.001 N の各溶液の比電導度  $K_s$  および各濃度の溶液と平衡の状態にある樹脂粒を充填した場合の比電導度  $K$  を測定し、図上で  $K_s = K$  の点(等電導点)を求めた。電導度の測定は交流ブリッジで行い、周波数は 1000 c/s である。

等電導点における比電導度は、界面その他で異常な電導がなければ、樹脂粒自体の比電導度と考えられる。また比電導度よりイオン易動度を算出するに当り、等電導点におけるドンナン平衡による樹脂内のイオン量が比較的少ければ、交換容量から樹脂中のイオン濃度を求めることができる。樹脂中のドンナン平衡によるイオン量を正確に測定することは困難であるが、CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> の 1N 溶液の場合、無視しても大きな誤差にならない程度であった。

結局、樹脂中のイオン易動度  $l$  は次式より算出した。

$$l = \frac{K \times 1000}{E \times \frac{100}{100 - \beta}} \cdot \text{v} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

ここで  $K$ : 等電導点における比電導度  $\text{v} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$ ,  
 $E$ : 単位容積に充填された樹脂の交換当量  $\text{meq} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,

$P$ : 樹脂を充填した場合の空隙率% である. 求められた  $l(25^\circ\text{C})$  は  $\text{H}^+$  83,  $\text{Na}^+$  12,  $\text{K}^+$  18,  $\text{NH}_4^+$  24,  $1/2 \text{Mg}^{2+}$  2.9,  $1/2 \text{Ca}^{2+}$  3.3,  $1/2 \text{Ba}^{2+}$  1.3 であった.

## 26 A 19 covolume 効果と電解質溶液の活動度係数

電々公社電気通信研究所 森山 允 (10分)

強電解質溶液の活動度係数を無限稀度から高濃度に亘って記述する濃度依存性が今迄に色々提出された. その結果高濃度ではイオンの水和, 従って水和イオンの covolume 効果等を考慮する必要性が明かになった. 本講演では水和イオン球の振舞いとこの covolume 効果を調べる事によって, 従来発表された諸理論間の関係を明らかにする.

## 26 A 20 界面電気の研究 (第 22 報)

京都大学化学研究所

°上田静男, 辻 福寿,  
安三徳郎, 渡辺 昌 (20分)

ギブスの熱力学的式

$$d\tau = -\sum \Gamma_i d\mu_i - \sigma d\epsilon$$

によって界面張力  $\tau$  に関係づけられている有機物の界面張力  $\Gamma_i$  が  $E$  の値をとるとき, 界面張力は, 式から明かなように, この有機物をふくまない溶液 (Primitive solution) の界面張力より低い値をとる. かかる物質を界面活性な物質とよぶが, 特にこの溶液と接する相として水銀の様な不活性な金属を選ぶなら, その分極電圧  $\epsilon$  を調節して水銀面の電荷密度  $q$  を変化 (正より負に) させることにより界面電気二重層内の電場をある範囲内で種々に変化させることができる. 従ってこの系では例えば 空気/溶液 界面などの場合よりも変数を 1 つ増したこととなり, 界面活性物質の吸着機構を論じることが出来る.

水銀/溶液 界面に分極電圧を加えていわゆる電気毛管極大に達すると  $q=0$  となり, この付近では界面二重層内の静電場は 0 に近い. 従って有機物分子はそれに特有な化学力によって相境界面に蓄積する. この吸着層は或る範囲内では溶液中での有機物濃度に無関係にいわゆる単分子層の厚さであると考えられる. 分極電圧を増すか減らすかすると  $q$  は負又は正になって静電場が大きくなり, これは分子に対して永久又は誘起双極子力を及ぼす. この力は上にのべた化学力とは逆の作用をするから吸着は低下する.  $\epsilon$  が正又は負の大きい値になると吸着

は全たなくなり, primitive soln. 中のイオンによって形成されたイオン電気二重層のみになる.

この現象は  $\tau-\epsilon$  曲線 (電気毛管曲線) の測定によっても調べることができるが, 界面張力測定には多くの実験的困難があるので普通は界面の微分電気容量  $C$  を測定し,  $C-\epsilon$  曲線の形から解析する方が精密であるとされている.

微分電気容量の測定に於ては電極の電荷を外部から加えた微少な交流によって周期的に変化させるが, この電荷は二重層のイオンの外に我々の場合には界面活性物質の界面濃度  $\Gamma$  にも依存するから, 測定された容量値にはイオン二重層容量の外に  $d\Gamma/dt$  にもとづく附加項がふくまれている. 若干の高級アルコールにおける実験結果によると  $C-\epsilon$  曲線には常に 2 つのピークが見られる. これは次のように説明される. 両ピーク間の領域では  $\Gamma \approx \Gamma_m$  (飽和単分子層) であり, 両ピークの外側では  $\Gamma \approx 0$  (分子吸着層なし) であるから, 何れの領域でも  $d\Gamma/dt \rightarrow 0$  である. ただ  $\Gamma \approx 0$  と  $\Gamma \approx \Gamma_m$  とのうつり変りに当る分極電圧の付近では  $d\Gamma/dt$  は非常に大きい値をとるから, ここでピークが見られる. 従ってこれらを desorption peaks と呼んでおこう.

我々はラウリールアルコール, エチレンオキサイド Lauryl alcohol  $\cdot x\text{EtO}$  共重合物の界面活性を  $C-\epsilon$  曲線の測定により考察するに当り上のピークとは別に,  $\Gamma \approx \Gamma_m$  の領域で上より更に濃度の低い不飽和単分子層  $\Gamma < \Gamma_m$  が出来ていると考える実験条件も含めることにより種々の測定を行い特に次の様な点について実験をすすめた.

1.  $(x \cdot \text{EtO})$  の  $x=8, 15, 25, 30$  の共重合物に於て, これ等の各種濃度の  $C-\epsilon$  曲線を作り不飽和並びに飽和単分子層の濃度範囲を決定する.
2. 上の資料に於て不飽和並びに飽和単分子層の安定状態になる迄の時間.
3. 水銀粒子各種階程における単分子層形成様式. 以上詳細に報告する.

## 26 A 21 有機二成分系の相互作用の透電的研究 (IV)

フェノールと  $-\text{CONH}-$  結合を有する物質の相互作用

金沢大学理学部

外村徳三, °丸芳十郎, 炭 健司朗 (15分)

従来ポリペプチド鎖中の  $-\text{CO}-\text{NH}-$  結合と他の有機化合物との間の水素結合については, 蛋白質の性質に関連して各種の方法で研究されて来ているが, 基礎的な物質

についてはむしろ不十分の様に思われる。そこで -CO-NH- 結合をもつ比較的簡単な物質 (I) Acetamide,

(II) Acetanilide, (III) Benzamide 等についてフェノールとの相互作用をデオキサソ溶液中で透電率測定により追求した。若しこれ等の物質の間に水素結合による弱い分子間化合物が形成せられるならば組成対透電率曲線は或組成の所に交点を有する二直線で表わされる筈である。上記二成分系の測定では試料対フェノールの比が

(I) 1:1, (II) 1:2, (III) 1:1 の所に交点が得られ、この組成比による分子間化合物の生成を知った。この結果はこれまで行われた同様な方法、又は屈折率測定の方法による結果とも概ね一致する。上記組成比の中 (II) のみが他と異なる点については窒素原子に結合するフェニル基の立体的な影響、及び共鳴構造上の差異によるものと推論した。尙この結果を更に検討する目的で Benzamide, *N*-Methylacetamide についても同様な方法で研究中である。

## 26 A 22 ハロゲン (特に塩素) の生成電位 (第2報)

東工大 井上寿雄 (15分)

工業電解反応の中、非金属を対象とする場合に最も普通に遭遇する電極反応は陰極における水素の発生、陽極における酸素の発生及び同じく陽極におけるハロゲン殊に塩素の発生である。この中、前二者は従来幾多の研究対象となり、純理論的な電極反応研究においても常にその対象となったことは周知である。これに対し最後のものは、食塩電解反応が最大の工業電解反応であるため、工業的に或いは最重要であるにも拘らず、これに関する研究の報告は少い。その発生電位すら精確に測定されたものは近來殆ど見当たらないようである。この点にかんがみ本研究は前報に引続き、種々の電極類の履歴並びに状態を特に吟味し、その各々の面上におけるハロゲン生成電位とこれに影響を与える諸因子とをより正確に把握し、電力原単位などの資料をうるに寄与する目的で行った。電極は、黒鉛状態の一典型として、セイロン産塊状天然黒鉛より劈開面 (0001面) に平行 (II) 並びに直角 (I) 方向に切出したもの、工業用過酸化鉛電極並びにマグネタイト電極及び常温で 90% 以上の加工度の圧延加工を受けた平滑白金で、圧延面 (110 面) を電極面とする、などである。電極仕上げ法、電解槽、電解液 (静止並びに流出) などは前報に準じた。電位測定は直接法により補償法、二段増巾式高入力抵抗真空管電圧計による外に新たにチョッパー使用の自記録式電子管式自動平衡電位差計で連続記録を求めた。また測定法は多くの場合、

温度  $T$  における作動電極電位を或る任意の温度  $T_0$  (例えば常温) に保った照合電池に対して求めた。対象電極反応は塩素及び臭素生成電位並びにこれらの二次反応 (例えば  $\text{ClO}$  及び  $\text{ClO}_2$  の生成) を伴う際の同一測定である。以上について得られた結果を報告する。

## 26 A 23 結晶化過電圧について

東京工業大学

春山志郎, 市川惇信, 水野 滋 (15分)

金属イオンの放電・析出反応については昔から数多くの研究があるが実験が難かしいので、理論的に扱えるデータは少ない。それ故に金属の放電・析出の機構について定量的に説明し得る理論はない。しかし近時、Stranski 等により発表せられた結晶生長の理論を取入れ、放電して出来た金属原子の表面移動、結晶配列などの過程を素反応に絡込み、定性的にはある程度現象を説明できるようになった。我々は前報において Fe, Tl, Ag, Pb 等の体心立方及び面心立方結晶の (100) (011) (111) の各結晶面上の原子の吸着熱および表面移動の活性化エネルギーを経験的方法により計算し Fischer により疑問視されていた常温における吸着原子の表面移動が可能であることを示した。そしてさらに Cu の電着反応の活性化エネルギーの実験値が (111) 面上の表面移動の活性化エネルギーの計算値と同程度であることを示した。本報においては、さらに六方最密充填型の金属 (Zn, Cd, Co 等) の平衡面 ((0001) (10 $\bar{1}$ 0) 等) 上における吸着熱および表面移動の活性化エネルギーの計算結果を加え、金属電着に関するいくつかの事実を説明する。計算は Kossel, Stranski の理論に基づいておこなった。すなわち 2 個の原子の引力は  $d^{-6}$  則に従うと仮定し結果面と吸着原子の相対結合エネルギー  $Q_{ad}$  を次の如く書く。  $Q_{ad} = -C \left( \sum_k \frac{1}{d_k^6} + \pi N/3 d_g^3 \right)$  (ただし、 $d_k$ :  $k$  番目の隣接原子と吸着原子の距離、 $N$ : (格子原子数)/ $\text{cm}^2$ ,  $C$ : 常数) この定数  $C$  は次の Volmer 式を用いて決定する。

$$N \varphi_c = A_T + \frac{1}{2} RT$$

(ただし、 $A_T$ : 蒸発熱、 $\varphi_c$ : 結晶生長点における結合エネルギー) 上の両式を用いて表面エネルギーの山と谷の両点における吸着エネルギーを計算し、その差より表面移動の活性化エネルギーを計算した。その結果得られた 10 種類の金属のデータにもとづき、従来の理論を批判し、過去の実験事実を定性的に説明するとともに電着反応機構を定量的に扱うことの可能性について述べる。

## 26 A 24 金属析出の電極反応速度の測定 (銅イオンの銅上への析出過程)

東京工業大学

市川 淳信, 春山 志郎, 水野 滋 (20分)

金属析出の電極反応速度に関しては、従来アマルガム上への放電速度について Randles らの広範な研究があるが固体電極上への析出過程の反応速度の測定は余り多くはない。この理由として Bockris は、放電速度が非常に大きいため濃度過電圧、抵抗過電圧が避けられず、電極面上の有効面積の決定ができないため定常的な電位～電流関係の解析ができないことを挙げている。我々は電極反応の非定常応答を測定することにより、拡散過程、放電過程、及び電極面上での化学反応過程のそれぞれの速度定数を分離して測定し得ることを示したが、これを銅イオンの銅上への析出過程に適用し解析した。

$0.75 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$   $\text{CuSO}_4$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N 溶液中で  $15^\circ \sim 46^\circ\text{C}$  の範囲に亘って電着銅面上での銅析出過程に周波数応答法を適用した。放電反応の交換電流は  $1.0 \times 10^{-3} \sim 9.9 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $\alpha = 0.12$ , 活性化エネルギーは 6 kcal と求められ、アマルガム上への放電速度にはほぼ等しい。しかし同じ条件で定電流ボルタメトリより得られる放電速度は  $4.7 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  の交換電流を示し、上記の値に比し著しく小さい。Strickland ら (*J. Electrochemical Soc.*, **104**, 568 (1957)) はこの理由を電極面上の Reactivity factor に押し付け Hilson (*Trans. Faraday Soc.*, **50**, 385 (1954)) も同様の考えを提出しているが、我々の実験結果はこれだけでは説明できない。そこで固体電極側での放電生成銅原子の拡散現象 (結晶化の一過程) を考慮に入れ、拡散恒数及びその活性化エネルギーを求め 20 kcal を得た。これらの結果より考察して銅析出電極反応を矛盾なく説明することができた。

さらに銅単結晶面上での銅析出過程についても同様の解析を行い前報 (昭32秋季電化講演会) における計算結果との対応を求めている。

## 26 A 25 オッシログラフィック ステップ ボーライザーの試作とその実験例

九大・工応用化学教室 三根剛四郎;

九大生産研 清山 哲郎,

九大・工応用化学教室 坂井 渡 (15分)

電極電位の測定に当って、平衡電位、自然電位等の静電的な電位以外の、分解電圧、過電圧などで動的な電極電位 (分極電位) の測定で、分極電流と電極電位との関係

を検討する場合、分極電流によって極および電解浴における条件が時間と共に変化するが、多くの場合、この変化をなるべく少なく押える事が望まれる。そのため、短時間内に分極電流を変化し、それに対応する電位を測定する方法が、腐蝕の方面で分極特性の迅速測定法として試みられているが、こゝでは分解電圧の測定を主な目標として、従来の作図による電流-電位曲線を直接オッシログラフに画かせる装置を試作した。

これは  $1/20 \text{ sec}$  の分極と  $1/20 \text{ sec}$  の消極とを交互に繰返し、1回の分極時間内に分極電流を階段状に変化させるもので、仮に oscillographic step polarizer と呼ぶことにする。分極電流はほぼ等間隔な階段状に増加または減少させ、1周期中に30段 (1段:  $1/600 \text{ sec}$ ) とした。そして1段毎に分極時間の約  $1/5$  の時間だけ電流を遮断する。分極電流は  $0 \sim 260 \text{ mA}$  の間で任意の範囲を変化できる。電極電位はポテンシオメーターを通してオッシログラフの直流増巾器に入れる。両極の表面積の比を大きく取り、補助電極を用いれば単極電位を測定できる。一方の軸に上記の分極周期に同期させた  $10 \text{ c/s}$  の鋸歯状電圧を加えると、螢光面上に分極曲線が画かれる。

この装置の特質は次の諸点である。

- (1) 電流規定である。
- (2) 極めて短時間内に分極特性の全貌を観察できる。
- (3) 電流遮断直後の電位を測定するため、分極回路内の抵抗による誤差を除き得る。
- (4) 1周期毎に消極するから、分極による極および浴の変化を僅少に止め得る。
- (5) 消極の際の電位差を任意に加減でき、また消極回路を断つ事もできるから、種々の条件下の電極の挙動を見得る。
- (6) 1周期に30回の断続を繰返すから、過渡現象もある程度観察できる。
- (7) 各ステップが短時間のため、定常的な電位と異なる場合がある。

水溶液では  $1 \text{ N CdSO}_4$  その他で実験した結果、通常の作図法と同様な分極曲線が得られ、明瞭な分解電圧が認められた。

熔融塩では無水芒硝について行なったが、陽極に特異な形の分極曲線が見られ、電位に明らかな定常値を示すが、その値は測定条件によって異なり、その意味はまだ不明である。

この装置によって得られる分極曲線の解析および分極に対する上記のような時間配分が適当か否かについて検討中である。

(スライド使用)

4月27日午前の部

## 27 A 26 クロム鍍金の電析機構

大阪府立大学工学部

岡田秀弥, 中村健二, 石田武男 (20分)

周知の如くクロム鍍金浴 (例  $\text{CrO}_3: 300 \text{ g/l}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}: 3 \text{ g/l}$ ) の分極曲線は不連続な4つの枝に分れているが、電位の貴なる方より第 I, II, III, IV 枝と名付けられている。第 I, II 枝においては、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ , 第III枝においては、 $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$  第IV枝においては  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^0$  或いは  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$  の反応が生じる。

第 I, II 枝は使用する陰極金属の種類によりその電位範囲は異り、第III枝は陰極金属の水素過電圧の低い時のみ存在する。

第 I 枝の存在については、認めていない人もあるが、1954年 D. Reinkowski 等は、電位-時間曲線の詳細な研究を行い、これを認めている。又第II枝の電位範囲が使用する陰極金属の種類によって異なる理由は種々論議があり、E. Müller は  $\text{SO}_4^{2-}$  が“Einbezug”されて始めて Chromium Chromate の皮膜が溶解する為に、金属の種類によって異ると唱え、D. Reinkowski 等は金属の表面状態の差異によるものと主張している。

我々は、種々のクロム酸浴において、種々の電流密度 (大略:  $0.5, 5, 20 \text{ A/dm}^2$ ) の Changing Curve をオシログラフ上に画かせ、如何なる状態を通過して、電位が第III枝、又は第IV枝に飛躍するかを検討した。電極としては、Pt, Au を使用した。

その結果によると、陰極に生成される Chromium Chromate の皮膜は、金属表面上の酸化皮膜が還元されて以後に生じ、第 I 枝の電位範囲が陰極金属の種類によって異なるのは、酸化皮膜の還元電位が異なる為に推測される。第 I 枝の終りに於いて、Chromium Chromate の皮膜が生成され始め、それは電極上に単分子層皮膜として形成される。この生成に要する電気量は、金、白金の場合、略同じ order の電気量を要し、第 II 枝は殆ど陰極表面全面に渡って Chromium Chromate の皮膜が生成されて以後に生じる。故に第 II 枝の電位範囲の差異も、第 I 枝の差異より由来するもので、第 I 枝と同様、使用する陰極金属の酸化皮膜の還元電位の差異に帰する事が出来る。

## 27 A 27 厚着クロムメッキのかたさと表面の顕微鏡観察

工業技術院名古屋工業技術試験所

林 禎一, 高木終司 (12分)

銅素地試験片を用い、試験片上の電流密度分布が均一になるように考案した電解槽によって 70 ミクロン以上のクロムメッキを行い、かたさの測定と表面状態の顕微鏡写真 (130 倍または 400 倍) の撮影を行った。

クロムメッキ浴としては次の3種類を用いた。

	No.1	No.2	No.3
$\text{CrO}_3$	250 g/l	250 g/l	250 g/l
$\text{H}_2\text{SO}_4$	2.5 "	1.5 "	0.5 "
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	—	5 "	10 "

メッキ条件のうち浴温は No.1 浴では  $40^\circ\text{C}$  より  $70^\circ\text{C}$  まで、No.2 浴は  $45^\circ\text{C}$  より  $70^\circ\text{C}$  まで、No.3 浴は  $35^\circ\text{C}$  より  $65^\circ\text{C}$  までそれぞれ  $5^\circ\text{C}$  ずつ変化させた。また電流密度は各浴とも  $16 \text{ A/dm}^2$  より  $128 \text{ A/dm}^2$  まで  $16 \text{ A/dm}^2$  ずつ変化させた。

顕微鏡写真によると No.1 浴では平滑な面がほとんどなく粒状析出物のない場合でも表面に小さな凹凸が多い。クラックの生成は浴温  $50^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ , 電流密度  $32 \text{ A/dm}^2$  以上で発達した大きなものが得られる。  $16 \text{ A/dm}^2$  以下では  $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  の間で微細なクラック多数を認めた。  $70^\circ\text{C}$  では電流密度に無関係にほとんどクラックを認めなかった。一般に同一浴温では電流密度の増加とともにクラックは深く大きくなる。

No.2 および No.3 浴では Sargent 浴に比べ平滑度の良好な面が得られ粒状の析出物でもその表面は滑らかでよく輝いて見える。クラックの生成状態は Sargent 浴に傾向的には類似しているが、高温に寄った側の方が発達がよく、 $55^\circ\text{C}$  より  $70^\circ\text{C}$  までの間で  $48 \text{ A/dm}^2$  以上の電流密度で大きなクラックが認められる。  $32 \text{ A/dm}^2$  では温度に関係なく微細なクラックがある。  $16 \text{ A/dm}^2$  では  $50^\circ\text{C}$  以上の温度で乳白色となりクラックを認めない。

かたさはマイクロビッカース硬度計 Durimet によって測定した。メッキ表面は凹凸のため測定困難であるので素地の銅板を濃硝酸で溶解し去りメッキ層の裏面を試験に供した。Sargent 浴  $55^\circ\text{C}$ ,  $48 \text{ A/dm}^2$  では  $100 \text{ g}$  荷重で 1025 であり他の測定者の報告とよく一致している。No.2 浴の標準作業条件に近い  $55^\circ\text{C}$   $48 \text{ A/dm}^2$  のメッキは同荷重で 1048 であり Sargent 浴と大差がない。



27 A 28 光沢カドミウム鍍金 (光沢生成におよぼす添加剤の影響)

大阪府立大学工学部

林 忠夫, 坂井啓治, 石田武男 (20分)

青化浴を用いる光沢カドミウム鍍金について, 光沢生成におよぼす電着条件, 特に添加剤の影響について検討する目的で本研究を行った。

カドミウム青化浴に, 次のような金属塩類および有機化合物を加え, その光沢作用を検討するために, 陰極分

極曲線の解析を行い, 同時に, 電着物の結晶構造を電子回析法によって詳しくしらべた. それらの結果を Table I に示す.

使用した添加剤

- a) 金属塩類 1)  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
 3)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  4)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 5)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  6)  $\text{HgSO}_4$   
 b) 有機化合物 1) Gelatine 2) Dextrin 3) Peptone  
 4) Turkey red oil 5) Heliotropine  
 6) Coumarin

Table I Effect of Addition Agents

Bath Composition			Addition Agent		Cathode Potential (Volts vs.S.C.E.)		Deposit		
Cd (g/l)	NaCN (g/l)	R	Metallic (g/l)	Organic (g/l)	1 A/dm <sup>2</sup>	4 A/dm <sup>2</sup>	C.D. A/dm <sup>2</sup>	Appearance	Orientation
20	105	5.3	—	—	-1.315	-2.213	2	Dull, matt	None
"	"	"	Co 0.2	—	-1.325	-2.185	2	Dull, matt	None
"	"	"	"	Coumarin 1.0	-1.325	-2.245	2	Semibright Smooth	(11 $\bar{2}$ )WW
"	"	"	"	Peptone 2.0	-1.465	-2.175	2	Bright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )W
"	"	"	"	"	-1.465	-2.175	3	" "	(11 $\bar{2}$ )W + (10 $\bar{1}$ )W
20	(KCN) 97	3.7	—	—	-1.255	-2.170	2	Dull, matt	None
"	"	"	Co 0.2	—	-1.265	-1.830 ↔ -1.320	2	Dull, Smooth	None
"	"	"	"	Heliotropine 1.0	-1.325	-2.070 ↔ -1.500	2	Bright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )S
"	"	"	"	"	-1.325	-2.070 ↔ -1.500	4	Fullbright, Smooth	(10 $\bar{1}$ )S + Cd(OH) <sub>2</sub> ?
23	100	4.4	—	—	-1.300	-2.155 ↔ -1.333	3	Dull, matt	None
"	"	"	"	Gelatine 0.1	-1.406	-2.265	3	Bright, Smooth	(10 $\bar{1}$ )S
25	132	6.0	—	—	-1.278	-2.230 ↔ -1.300	2	Dull, matt	None
"	"	"	Ni 0.5	—	-1.340	-1.910 ↔ -1.412	2	Dull, Smooth	None
"	"	"	"	Heliotropine 1.0	-1.385	-1.900	4	Grey-White, Smooth	(11 $\bar{2}$ )W
"	"	"	Co 0.5	—	-1.285	-1.740 ↔ -1.395	1	Dull, matt	None
"	"	"	"	Turkeyred oil 4.0	-1.425	-2.305 ↔ -1.545	2	Bright, Smooth	(10 $\bar{1}$ )S + Cd(OH) <sub>2</sub> ?
"	"	"	"	"	-1.390	-1.505*	3	" "	(10 $\bar{1}$ )S + Cd(OH) <sub>2</sub> ?
"	"	"	"	"	-1.390	-1.505*	5	Bright, Smooth	(10 $\bar{1}$ )S + Cd(OH) <sub>2</sub> ?
"	"	"	—	Peptone 1.0	-1.355	-2.267 ↔ -1.420	2	Semibright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )m
"	"	"	"	"	-1.355	-2.267 ↔ -1.420	3	Bright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )m
27	125	4.6	—	—	-1.300	-2.200 ↔ -1.310	2	Dull matt	
"	"	"	Cu 0.5	—	-1.285	-2.200 ↔ -1.290	2	Grey, matt	
"	"	"	"	Heliotropine 1.0	-1.372	-1.400*	2	Semibright, Smooth	
"	"	"	"	"	-1.372	-1.400*	2	Semibright, Smooth	
"	"	"	Fe 0.5	—	-1.305	-1.385*	2	Grey, matt	
"	"	"	"	Heliotropine 1.0	-1.328	-1.390*	2	Semi-bright, Smooth	
"	"	"	"	"	-1.328	-1.390*	2	Semi-bright, Smooth	
"	"	"	Hg 0.5	—	-1.305	-2.142 ↔ -1.315	2	Grey, matt	
28	100	3.6	—	—	-1.335	-1.455	4	Dull, Smooth	(11 $\bar{2}$ )W
"	"	"	—	Heliotropine 1.0	-1.366	-1.570	4	Semibright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )W
"	"	"	Co 0.2	"	-1.400	-2.010 ↔ -1.520	4	Fullbright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )S
"	"	"	"	"	-1.400	-2.010 ↔ -1.520	4	Fullbright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )S
30	152	5.0	—	—	-1.320	-2.295 ↔ -1.335	2	Dull, matt	None
"	"	"	Co 0.2	Turkey red oil 0.2	-1.416	-2.300 ↔ -1.540	3	Bright, Smooth	(11 $\bar{2}$ )S
"	"	"	"	"	-1.416	-2.300 ↔ -1.540	3	" "	(11 $\bar{2}$ )S + (10 $\bar{1}$ )W
"	"	"	"	"	-1.416	-2.300 ↔ -1.540	4	Bright, Smooth	(10 $\bar{1}$ )S

\*Stirring with Nitrogen gas.

## 27 A 29 硼弗化銅電鍍浴に関する研究

### (その2) 硬質銅電鍍について

高速電鍍 °野間 博,  
帝国化工 河根 誠,  
京大工 岡田辰三 (20分)

1. 既に発表した如く硼弗化銅電鍍浴は異常に高い電流密度で電解することが出来るがこの浴を実際に使用して電鍍を行った際、その電着層の機械的性質が問題である。即ち如何に高い電流密度が使用し得ても電鍍製品が軟らかく、又電着層を原型から剝がした場合折れ易いものでは実用上製品にならない。故に硬度並びに脆性等を問題にした。即ち問題に対する硼弗化銅電鍍浴の電解条件と電着銅の硬度並びに脆性との関係を検討した。電解条件即ち電解温度、遊離酸の濃度、電流密度及び攪拌等が電着層の硬度並びに脆性に及ぼす影響を調査した。

2. 箱型電解槽を用い、銅濃度は 3.0 N とし遊離酸濃度は 0~1.0 N 範囲に変えた。陰極は 1 cm × 5 cm × 0.1 cm の銅板、裏面には塩化ビニールテープを張り絶縁する。陽極には 10 cm × 10 cm の銅板を用い極間距離を 3 cm とした。電流密度は 5~40 A/dm<sup>2</sup> の範囲を 5 A/dm<sup>2</sup> 毎に区切って電解を行ったが電解層の厚みは平均 0.6 mm 厚になるように電解時間を加減した。なお電解物を素地から剝すために青化銀浴中の銀を析出させて行う。脆性試験法として剝離電解銅を万力(バイス)にはさみ左右に 180° の間を繰返し折り曲げ、折れるまでの角度を以て脆性を求めた。尚硬度は電鍍法を捺染ロールに応用した関係上 JIS 規格ショアー硬度を以て表わした。

3. 実験の結果は硼弗化銅浴自体の持つ性質即ち二次の原因が脆性に大きく影響した。又硬度については高電流密度にて金属析出を行わしめるとき銅の析出速度に比し電解液が低温なる場合、析出せる銅に電析歪を生ぜしめ硬度を生じることが考えられた。

## 27 A 30 乾電池の放電特性に対する基礎論

松下電器(株)中央研究所  
°福田雅太郎, 平井竹次 (15分)

乾電池放電中の動的現象を化学的、電気化学的に解析し、放電特性との関係を論じた結果は、既に報告した。[二酸化マンガンド電池放電曲線の一般の性質(電化第24回大会, (1957) 26 C 16): 二酸化マンガンド電池の pH 変化 (*ibid* 26 C 17): 乾電池電解液の化学的変化および放電特性との相関性 (Nat. Tech. Rep., (松下), 3, No. 3, 1 (1957); 電化秋季大講演会, (1957) 19): 電位分

布より見たる乾電池の電気化学的挙動(電化秋季大講演会, (1957) 20): 乾電池の内部抵抗について (*ibid.*, 21)]

本報にては電解液組成の異なる一連の D 型乾電池について、同様な解析を行って放電特性に及ぼす電解液組成の影響について検討し、既報の基礎的結果と合せて得られた総合的考察を報告する。

まず電解液組成中 ZnCl<sub>2</sub> 濃度のみ異なる一連の電池について考える。4 Ω 連続放電にては、ZnCl<sub>2</sub> 濃度大なる程開路電圧の低下がやゝ小であることはよく知られている。しかし閉路電圧曲線の形状に対する支配的因子は、内部抵抗の変化であり、しかもその一時的増大現象の起る時期と大きさである。内部抵抗の内容を、固有部分と一時的増大部に分けて考へるのであって、その一時的増大部が生ずる原因は、陽極合剤外縁部薄層に一時的に生ずる ZnCl<sub>2</sub> · 2NH<sub>3</sub> および NH<sub>4</sub>Cl 結晶壁によって、イオン電流に対する物理的抵抗が増加するためである。この結晶壁は、放電中に起る化学反応によって二次的に生ずるのであるから、電解液組成特に ZnCl<sub>2</sub> 濃度と相関性がある。すなわち ZnCl<sub>2</sub> 濃度大なる程、結晶壁の生成時期は遅れ、その存続期間は長く、しかもイオン電流に抵抗も大となる。特に ZnCl<sub>2</sub> 濃度が 20% 以上になると、内部抵抗の一時的増大部は 2 段階の増加曲線を示し、最大値に達した後急激に減少する。

一方 MnO<sub>2</sub> の減極能の大小は、主として開路電圧曲線の変化に影響を与えるものである。従って上記の放電曲線の特性と MnO<sub>2</sub> 減極能とを総合的に考察することによって規定の終止電圧に対して所望の放電容量をうる事が可能であり、放電容量の意義に対して基礎的規準を得た。

放電が軽負荷になるときの現象も、上記の考察を拡張応用して考えることが出来る。しかし陽極合剤外縁部より内層へと進む硬化現象は、その進行速度が電解液組成と相関性があり、しかも交流補償法による内部抵抗の増加に著しい影響を与える。従って放電特性に対しては、この硬化現象による影響が支配的である。

## 27 A 31 酸化水銀乾電池の亜鉛陰極と封口板との局部反応について (酸化水銀電池に関する研究第 15 報)

工業技術院大阪工業技術試験所  
°芦村進一, 三宅義造 (15分)

現在市販されている酸化水銀乾電池の陰極にはアマルガム化した亜鉛粉末を加圧成型したものが用いられているが、これが異種金属である封口板と接触している結果として、電解液の存在において局部電池を構成して亜鉛

の腐蝕及び水素ガスの発生が起って電池の自己放電の原因となり、又ガス発生の結果として電解液の漏洩等の不都合なことが起る。そこで我々は数種の金属試料をえらび、これの電解液(50%苛性カリに酸化亜鉛を飽和近くまで溶解させたもの)中での cathodic の分極状態を比較した。尙この場合亜鉛の anode 分極曲線は殆ど水平であり、この局部反応は完全な cathode control と考えられる。又これら金属とアマルガム化した亜鉛とで構成した試験電池の短絡電流値も測定してみた。その結果を報告する。

(1) 最初に試料金属の予備電解による分極状態の変化をみるために二、三の試料について次の実験を行った。先ず試料金属を電解液中に浸漬して一定電位になった後白金板を対極として cathodic に 1 min に  $10 \mu\text{A}/2\text{cm}^2$  ずつ電流を増加させて電解を行い、亜鉛の析出電位の寸前で電解を中止して電位を回復させ、この操作を繰り返した。その結果分極曲線は1回目と2回目とは相当に異なるが2回目と3回目とは殆ど変らなかつた。尙電位の測定には記録式真空管電位差計を用い、基準電極には酸化水銀電極を使用した。

(2) 以上の結果にもつぎ 18-8 不銹鋼板、ニッケル板、ニッケル-亜鉛合金鍍金した鋼板、軟鋼板、銅板、真鍮板、カドミウム板、錫板、錫鍍金した鋼板等について(1)と同じ方法で予備電解を1回した後本電解を行って cathode 分極曲線を描いてみた。その結果 18-8 不銹鋼、ニッケル、軟鋼等は分極が小さく、銅、真鍮、錫、カドミウム等は分極が大きい。又亜鉛-ニッケル合金鍍金鋼は浸漬時の電位は相当早であるが分極は小さく、鍍金した試料は生地金属の影響が相当あることなどが判った。

(3) 最後に上記の試料金属とアマルガム化した亜鉛からなる試験電池の短絡電流値の時間による変化を測定した。何れも短絡後 1h 位経過すれば大体一定値に落ちつく。1h 後の電流値を比較すると 18-8 不銹鋼、ニッケルは大きく、軟鋼これに次ぎ、銅、真鍮、カドミウム、錫等は小さい。そして銅以下については試料面に亜鉛が析出していることがみとめられた。

### 27 A 32 二酸化マンガンの有効酸素について

工業技術院大阪工業技術試験所

°蛭木俊二, 三宅義造 (20分)

二酸化マンガンの有効酸素量の分析には、従来第一鉄法(硫酸第一鉄又は硫酸第一鉄アンモン)及び蔞酸法が一般に行われて来た。又二、三の研究者によっては塩酸による方法も採用されており、我々もこれまで主とし

てこの方法を用いて来た。然しながら、これら分析試薬を異にした場合の分析値の間には必ずしも良い一致は見出されない、そしてその分析値の大小は、試薬の還元力の強弱に密接な関連を有していると考えられる。即ち還元力の強い試薬を用いた時の分析値は、還元力の弱い試薬を用いた時のそれよりも大きな値となる。この関係を明らかにする為に、我々は上記試薬の外にも  $\text{VO}^{++}$ 、及び臭化カリを用いて二酸化マンガンの有効酸素量を分析した。即ちこれら試薬の酸化還元電位は、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{VO}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $(\text{COOH})_2$  の順に従って卑となっており(即ち還元力は強くなり)、これら試薬によって得られた試料の有効酸素量もこの順に従って大きくなる。

更に上記の如く試薬を異にした場合の分析値の相異の程度は、二酸化マンガンの微細構造によって異なり、一般に乾電池減極剤として活性といわれるもの程その差は大きく表われる事が認められる。これらの点に関しては、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -型のそれぞれ代表的な二酸化マンガンの試料を用い、上記の各方法による分析値を比較検討した。即ち、 $\gamma$ -、 $\delta$ -型でその分析値間の相異は最も大きく、 $\alpha$ -型がこれに次ぎ、 $\beta$ -型では極めて小となる。

以上の事実は、Mn-O 間の結合力についての関係を暗示するものであろうと考えられる。これらの点について我々は二酸化マンガンの水素ガスによる還元速度の測定結果や、又試料を減極剤とした試験電池の放電曲線の測定結果等より考察を行った。

### 27 A 33 乾電池用二酸化マンガンの評価(III) 主として X 線廻折結果について

松下電器(株)中央研究所

°福田雅太郎, 真鍋晴雄 (15分)

乾電池用二酸化マンガンの減極能に対する化学的評価法として、苛性ソーダ・アルカリ性硫酸ヒドラジン法(以下本法と記す)を既に報告した。[電化第 24 回大会 26 C 15; *Nat. Tech. Rep.*, (松下), 3, No.1, 1 (1957); 電気化学セミナー, 2, 358 (1957)] また BET 法による表面積、真空中の安定性、粉砕による表面積の変化についても報告した。[電化秋季大講演会, 18 (1957)]

本報にては、Philips Automatic Recording Geiger Counter X ray Diffractometer による結果について主として検討し、レプリカ法による電子顕微鏡写真によって構成微細粒子の形状および凝集状態を合せて考察し、結晶相、結晶構造と減極能との関係について報告する。

$\text{MnO}_2$  結晶相の分類は、研究によって異なり、特に  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  については著しい。筆者は  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  を  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  の未発達微結晶として、その一連の変移過程を 4 段階に

分類するのが妥当であるとする。すなわち $\beta_1$  (結晶化の進んだ相、しかしこの中でも面間隔  $d=3.1, 2.4, 2.1, 1.6, 1.3 \text{ \AA}$  以外の廻折線の拡がりには大差があり、その半価巾の大である試料程減極能は大となる)、 $\beta_2$  (上記5線の半価巾も大となり、他の線の高さは著しく減少する)、 $\beta_3$  (上記5線の半価巾が更に大となり、 $d=3.1 \text{ \AA}$ の線の高さが  $d=2.4 \text{ \AA}$  の線より小となる)、 $\beta_4$  ( $=\gamma$ ) ( $d=3.1 \text{ \AA}$  の線が殆ど消えて  $d=2.4, 2.1, 1.6, 1.3 \text{ \AA}$  のみが残る。) すなわち所謂  $d=4 \text{ \AA}$  の線のない  $\gamma$  に相当する) の4段階とする。

さらに  $d=4 \text{ \AA}$  の線を有する試料は、殆どの場合において ramsdellite とされている他の線を有する。またこの  $d=2.54 \text{ \AA}$  等の ramsdellite の線の高さは、 $d=4 \text{ \AA}$  の線の高さと相関性がある。従って ramsdellite は  $\gamma \rightarrow \beta$  の normal な結晶化過程とは別の metastable state の結晶とし、 $\beta_3-\beta_4$  の広い分布域において ramsdellite が共存し易いと考えられる。 $\beta_3-\beta_4$  分布域における ramsdellite 共存試料について、ramsdellite の線の高さと半価巾の変化は、本法評価と密接な関係がある。この代表的試料の BET 法による表面積は、電解  $\text{MnO}_2$  No. 2 ( $\beta_1 + \text{ramsdellite}$ )  $56.4 \text{ m}^2/\text{g}$  から Africa 産鉱石 No. 17 ( $\beta_3 + \text{ramsdellite}$ )  $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$  にわたり著しい差がある。従ってその減極能の差は、主として稠密性と水加度の差によると考えられる。

なお電解  $\text{MnO}_2$  にも、ramsdellite の廻折線の強い試料の表面積は低く、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$  を示すものがあるが、しかし本法評価は殆ど等しいことを付記する。

すなわち減極能の差は、廻折線の半価巾、高さおよび各廻折線の高さの相対比によって大きく支配される。しかし更に構造の稠密性および ramsdellite の共存と密接な相関性がある。

## 27 A 34 電解二酸化マンガン製造における陽極の研究 (第1報) 各種鉛二元合金陽極による電解について

横浜国立大学工学部電気化学科

鶴岡 武, 白木健一, 浅岡祿雄 (15分)

電解二酸化マンガンの製造には陽極として不溶性鉛合金と黒鉛が広く用いられている。これらの陽極によってつくられる二酸化マンガンは主として乾電池の減極剤として用いられ、従ってこの二酸化マンガンは乾電池の性能上から良質のものでなければならない。この点に関しては、製造に用いられる陽極におうところが大きいと考えられるが、これについての根本的な研究はあまりな

れていない様である。筆者等はこの点に着目し、各種の電解に不溶性陽極として用いられ、又考えられる陽極により電解を行って、二酸化マンガン析出に対する陽極の性質を求め、これらの結果を基礎として、電解二酸化マンガン製造に適する良質の陽極を得ることを目的として本研究を実施した。今回はその第一段階として、各種の鉛二元合金を陽極とし、電解に影響の大きい温度変化について研究を行った。

実験に用いた鉛二元合金陽極は、鉛に銀 (0.97%)、アンチモン (6.02%)、ヒ素 (2.36%)、カルシウム (0.062%)、テルル (0.2%) をそれぞれ含有するものである。電解液は  $100 \text{ g} \cdot \text{MnSO}_4 + 33.5 \text{ g} \cdot \text{free H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ ,  $200 \text{ cc}$ ,  $1 \text{ A}/\text{dm}^2$  (0.2 A 通電)、陰極ステンレス板を用い、極間隔  $4 \text{ cm}$  で電解温度  $30 \sim 80^\circ\text{C}$ , それぞれ  $5 \text{ h}$  電解を行った。

この電解によって、温度変化に対する二酸化マンガンの析出量、電流効率、二酸化マンガン有効酸素量、二酸化マンガン中鉛含量、湯気露食減量、陽極電位 ( $1 \text{ N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Hg}_2\text{SO}_4$  電極に対して) 等を求めた。

この結果によると、温度の変化に対して、各鉛合金陽極のうける影響にはそれぞれの長短があり、従来二酸化マンガンの電解には鉛-アンチモン合金が一般に用いられておったが、これと比較して、鉛に銀又はカルシウムを合金とした陽極は上記結果から見て注目すべきものがあつた。これらの実験結果を報告する。

## 27 A 35 塩化アンモン賦活炭の焼成温度とその性質について

名古屋大学工学部応用化学教室

佐々木熊三, 吉橋 宏, 佐野彦磨 (15分)

空気電池用としての活性炭の研究には、現在迄に数多くの報告・特許があり、原料炭・賦活剤・その他の条件が及ぼす影響について種々と考察されている。とくに焼成条件により活性炭表面は物理的性質および化学的性質に著しい変化をうけ、これらの性質が電気化学的性質に何らかの影響を及ぼすことも事実である。また活性炭の性質はやや、再現性の乏しく、多種多様性であるが、電池用炭の特性判定の手段として過酸化水素分解、ヨード吸着、デフェニルグアニジン吸着、アルカリ吸着が提案された。我々は塩化アンモンを賦活剤とし、同一原料炭から焼成温度を異にして活性炭を調製し、種々の実験からその及ぼす影響をたしかめ、分極特性との関連性を求めようとした。

先ず木炭を粉碎し、ふるい分けして一定粒度とし、これを濃塩酸中で煮沸洗滌したのち乾燥した。この原料炭

10 g を塩化アンチモン 1 g と混和、窒素雰囲気中で加熱活性化した。温度は 600°C から 900°C の間、時間は 1 h とした。この活性炭を熱水でもって十分に水洗し、100°C で乾燥したのち、デシケーター中に保存した。それぞれの活性炭について粒度分布の変化をみたところ、賦活温度による差は認められなかった。

ヨード吸着速度：吸着は 2 段の速度で進行する。しかし賦活温度の高い場合は初期の段階でほとんど吸着を終了するが、低温度の場合は後期の速度もかなり大きい。

ヨードの飽和吸着量：吸着面に相当する飽和吸着量を BET の式から求めた。賦活温度の低いほど、高いものにくらべて比表面積が大きい水蒸気吸着量：賦活温度の高いほど吸着量が大きい。

過酸化水素分解速度：分解して発生する酸素ガスを測定した。賦活温度の高いほど分解速度が大きい。

X 線廻析：賦活温度の差による変化は認められなかった。

分極特性：活性炭 0.5 g を下層とし、その上に拡散層が均一となるようにグラファイト 2 g を用いて分極したところ、賦活温度の高いほど、電位は高い値を示した。

以上の結果から分極特性に及ぼす影響について考察を述べた。

## 27 A 36 蓼酸による二酸化マンガン分析法の研究 (1)

名古屋大学工学部応用化学科

佐々木熊三、伊藤 要 (15分)

マンガン鉱石中の二酸化マンガン分析法には (1) 蓼酸及び蓼酸ソーダ法、(2) 硫酸第一鉄法、(3) ヨード法、(4) 亜砒酸法、(5) リン酸マンガン (III) 法、(6) 過酸化水素法などがある。硫酸第一鉄法、及びヨード法は正確な値が得られ、前者の方法による規定もあるが、日本工業規格では蓼酸ソーダ法が採用され、又乾電池工業等に於てもこの方法は簡便なため実用されている現状である。しかし一般にこの方法による結果は硫酸第一鉄法と比較して稍高い値を与える傾向があり、その影響を除去するため炭酸ガス雰囲気中で行う方法、反応時間の制限、 $Mn^{++}$ 濃度の調節等による誤差低減の方法が検討された。

この誤差を生ずる原因は  $Mn^{++}$  による蓼酸の空気自動酸化と考えられるので、著者等は種々なる条件に於て蓼酸の  $Mn^{++}$  による分解の作用を検討した結果、二、三の塩類の添加により簡易にこの蓼酸の分解を著しく抑制しうることを見出した。この事実を蓼酸法による二酸化マンガンの分析に適用して良好な結果を得たので報告する。

## 27 A 37 焼結式アルカリ蓄電池陽極板の耐久力 鉄道技研国立分所 杉田蔵信 (12分)

本報の一部はさきに 31 年度大会で発表したがその後 5,000 サイクルの耐久力試験を終ったので結果を報告する。

供試陽極板は見掛密度 0.50 および 0.89 g/cc のニッケル粉末 8.5~10.5 g を焼結した基板に 8~10 g のニッケル作用物質を通常の方法によって析出せしめたもので、面積 0.4 dm<sup>2</sup>、厚さ約 2 mm である。このもの各 1 枚を充分容量の大きい鉄陰極板 2 枚宛と組合わせ 500 cc 入ガラス電槽に納め、ガラス棒で隔離し比重 1.24 の KOH 溶液を注加し、数回化成を行った。化成後の容量は 2.0~2.3 Ah であった。

各々の電池を 1) そのまゝのもの 2) LiOH を 10 g/l 添加したもの 3) 800 サイクルで LiOH を 5 g/l 添加したものの、の 3 群に分け自動装置により耐久力試験を行った。充放電の条件は放電が 1.2 A で 1 h、充電が 1 A (いずれも定抵抗) で 2 h、温度 30°±2°C で、100 サイクル毎に容量試験を行った。容量試験は電流 0.5 A、放電終止電圧 1.0 V、温度 30°C とした。なお電池は開放してあったのでは 500 サイクル毎に電解液を交換した。

結果は電池 1) は充放電回数 3,000 回で、初期容量の 57% に減少したが電池 2) は 5,000 回で初期容量の 83% および 97% で、3) は両者の中間の成績であった。

沈澱物総量はいずれも 0.5~0.6 g で著しく少ない。3,000 サイクルおよび 5,000 サイクルの耐久力試験を終った供試陽極板 1) および 2) について極板表面の顕微鏡ならびに電子顕微鏡写真を撮影して、化成直後の新極板の表面と比較し、作用物質の形状変化におよぼす LiOH の効果を考察したのでその結果を併せて報告する。

## 27 A 38 鉛蓄電池格子合金 (Pb-Sb-Ag) の定電圧陽極腐蝕

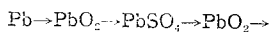
日本電信電話公社電気通信研究所

先崎 茂夫 (10分)

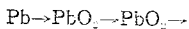
電気通信用電源は高度な安全確実性の要求から電池を 2 組使用する交互充放電方式が広く実施されて来た。然し近年における AVR の発達と相俟って電源方式は電池が 1 組でよい完全浮動方式に全面的に切換えられつつある。完全浮動方式では電池の両極間には常に一定の電圧



が印加されていて電池自体は殆ど充放電を行うことのないのが理想であるが実際にはこの様な状態にすることは不能であって極くわずかの充電電流が流れるような電圧を印加し電池の自己放電並びに負荷変動に伴う放電を補償しているのである。従って交互充放電方式の場合には陽極格子は



なる変化を受け生成物の膨脹収縮を繰り返しながら内部に腐蝕が進行するのに対して、完全浮動方式では定電圧印加のもとに



の如く  $\text{PbO}_2$  の酸化生長のみにより腐蝕が進行する点で交互充放電方式における場合と陽極腐蝕はやゝ趣を異にしている。硫酸水溶液中における鉛に定電圧を印加した場合の陽極腐蝕については Lander が印加電圧、硫酸濃度及び温度と腐蝕速度との関係を明かにしている。

一方鉛蓄電池の格子合金として  $\text{Pb-Sb}$  系合金に少量の銀 (0.05~0.15%) を添加することにより機械的、電気的には格子としての必要条件を満足し、しかも陽極腐蝕を減少させ得ることが Fink 等により報告されている。

本報告は  $\text{Pb-Sb-Ag}$  合金を浮動用蓄電池の格子として用いた場合浮動条件が何の様に変化するかを陽極腐蝕の立場から検討したものである。試料は 5 pH 電池の格子形に铸造したものを用い、 $\text{Sb}$  は 6% 一定とし  $\text{Ag}$  を 0.1, 0.3, 0.5% と変えた。定電圧の印加は自動定電圧装置により基準硫酸水銀電極に対照させて行った。陽極腐蝕に最も影響のある印加電圧、硫酸濃度及び銀%と腐蝕速度との関係を求め硫酸濃度、銀%を一定にした場合の最少腐蝕電圧を見出した。値比較のため通常使用されている  $\text{Pb-Sb}$  合金格子についても試験した結果  $\text{Pb-Sb-Ag}$  合金と若干異った挙動を示した。以上の実験結果について報告する。

て測定しこれより比表面積を算出した。又吸着法による比表面積の測定方法としては BET 法と同様に活物質にアルキルアリルスルホン酸ソーダ等のアニオン活性剤を吸着させその吸着量をテトラデシルデメチルベンデルアンモニウム塩等のカチオン活性剤によって定量し、吸着量が 1 分子層をなしていると考えて、比表面積を算出した。この場合飽和吸着をする迄の時間を一成分粉体にて取りその吸着量は試料量によく比例し又、三成分を任意の割合で混合した試料についても相加性が認められる事を予備実験で確認して後極板の比表面積の測定を行った。

この測定を製造法の異なる(比表面積も当然異ると考えられる)陽極板について行い、一方これ等陽極板と同種のを容量過剰なる陰極板と対向させこれを緩急放電率で一定の終止電圧に達する迄放電を行い、その持続時間より算出した容量と比表面積を比較して次の結果を得た。又同時に吸着の際に振動を与えたものと静置して吸着させるものについても検討を行った。

1. 緩放電容量は(この場合 2 A 率の値をとる)振動法による比表面積の値の方が静置法のものより大きな相関性で一次相関を示した。
2. 急放電容量は(この場合 45 A 率の値をとる)静置法の方が逆に良好な相関性を示した。
3. 透過法は Void の大きい所では緩放電容量と相関があるが吸着法には及ばない。

以上の事実から緩放電の容量は活物質の表面積によって支配され、急放電はこの他に液の拡散等が影響しておりその為に吸着方法によって相関性が異って来るのである。透過法においては活物質間隔を円筒の集まりであると考えた所に誤差を生じたのであって Void 大なるものはその想定に幾分でも近づくと相関性が増したものと考えられる。

## 27 A 39 鉛蓄電池活物質に関する研究(第1報) 陽極活物質の比表面積と容量との関係

松下電器・蓄電池事業部 関戸 聡、後藤時正  
横浜国立大学電気化学科 中曾根一弘 (20分)

鉛蓄電池活物質に関する研究の一環として、活物質の電気化学的反応特性の重要因子と考えられる比表面積と容量との関係を検討した。

比表面積測定は透過法及び吸着法を採用した。透過法による比表面積測定の概要は次の通りである。即ち活物質間隔を或る圧力をかけた場合通過する流体(この場合水を用いた)量  $Q$  は Carman-Kozeny の式より比表面積の自乗に反比例する事より透過水量を単位時間につい

## 27 A 40 焼結式アルカリ蓄電池の研究(第1報) 多孔性基板の製造

電気通信研究所 関 明 (10分)

焼結式アルカリ蓄電池に関しては Fleischer, 杉田等の研究があるが、各種製造条件と電池の特性との関係はまだ充分明かにされていない。この関係を明かにして焼結式アルカリ蓄電池実用化の基礎資料を得ることを目的としたもので第1報ではまず原料ニッケル粉末を焼結して多孔性基板を作る場合に

原料粉末の種類、その一種の混合比、焼結温度、焼結時間、周囲ガス等が焼結体の多孔度、抗張力、硬変、電気比抵抗

等におよぼす影響を明かにすることを目的とした。

得られた結果の概要次の如し

- (1) この実験の範囲内では、原料粉末の種類、これとある種の原料粉末の混合比との交互作用、焼結時間、焼結温度、周囲ガスの種類の順に影響の程度が小になり、特に原料粉末の種類が特に大きな影響を与え、基板の特性の大半はこれで決定されてしまう、主効果としての混入比、焼結温度と混入比との交互作用は殆ど影響がなかった。
- (2) 原料粉末としては米国製カーボニルニッケルが最も適当で、計測研製のもの多孔隙度においてすぐれ、還元ニッケルは抗張力が良好であるが、他の特性が悪い、混入比の影響は複雑な変化を示し原料粉末によってその傾向が反対になるものもある。焼結温度は 900~950°C の場合と 850°C の場合ではその様子が異なる。焼結時間は米国製原料に対しては短い方がよく、計測製のものに対しては長い方がよい。周囲ガスの種類は余り影響を示さないが僅かに窒素の場合がすぐれている。
- (3) 以上の結果よりアルカリ蓄電池の焼結基板としての最適条件が決定されその場合の各種特性値が推定された。また上記各種特性相互間の関係は複雑で簡単な関係を認め難かった。

## 27 A 41 焼結式アルカリ蓄電池の研究(第2報) 陽極板の製造

電気通信研究所 園 明 (10分)

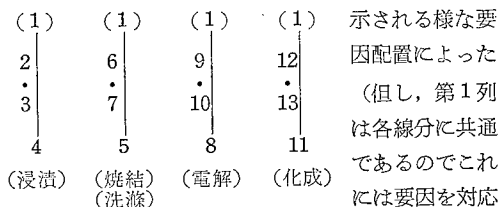
第1報では多孔隙性基板の製造について述べた。本報ではこの様にしてつくられた多孔隙性基板の細孔中へ陽極活物質を充填する際に、その充填方法が陽極板の特性におよぼす影響を明かにすることを目的としている。

実験方法の概要を述べると、前報で述べた焼結基板を減圧若しくは常圧下で  $\text{NiNO}_3$  の濃厚溶液中に浸漬し、これを  $\text{KOH}$  溶液中で基板を陰極として電解を行い、細孔中の  $\text{NiNO}_3$  を  $\text{Ni(OH)}_2$  に変化させる。次いで流水中で充分洗滌後乾燥する。以上の操作を4回反覆し、最後に充電、化成を行い陽極板とする。

本研究に於ては、これらの各工程に於て重要と考えられる11種類の要因をとり上げた。即ち基板の焼結時間、ニッケル金網の種類、 $\text{Ni(NO}_3)_2$  溶液の浸漬方法、添加剤の有無、電解時の電密と液温および液濃度、洗滌時間、化成時の電密と液温および液濃度をとり、おのおのを3水準の  $L_{27}(3^{13})$  型の直交配列表にわりつけた。

この場合、実験順序を完全に無作為化すると、各種実

験条件を毎回まったく無作為的に変えなければならず、実験が複雑になり誤りを生じやすくなるので、本研究に於ては「多方交絡」の方法によりこれを避けた。即ち、下図に示す如く、おのおの独立である4本の線分によって



以上の実験により得られた結果の内、もっとも従来のものと異なっているのは、 $\text{Ni(NO}_3)_2$  溶液を基板に浸漬する際の浸漬方法の影響である。即ち、従来は常温に於て真空減圧下で  $\text{Ni(NO}_3)_2$  の濃厚溶液中に基板を浸漬する方法が採用されていたが、本研究の結果によれば  $\text{Ni(NO}_3)_2$  溶液の温度を上げることにより、その溶解度を増し且つその粘度を低下させる事が出来るので、必ずしも複雑な減圧下の操作を必要とせず、常圧下で操作することが可能であることが明にされた点にある。

## 27 A 42 電解腐蝕的に活物質を生成附着せしめた焼結式アルカリ蓄電池陽極板について

電気通信研究所 森尾篤夫 (15分)

第二次大戦後 Fleischer により、いわゆる焼結式アルカリ蓄電池の製法、特性等が発表せられ、その高放電率特性、低温特性等が従来のアルカリ蓄電池と比較して極めて優れていることが明らかにされた。その後各種報文がこの電池に関し発表せられたが、その製法の骨子とする所は見掛比重の小なる刺状の突起を有するカーボニルニッケル粉末を高多孔隙度を保持する如く焼結し、その細孔内にニッケル塩の飽和溶液を真空含浸せしめアルカリ溶液中にて電解的に活物質を生成附着せしめることにある。従つて基板としては高多孔隙即ち 70~80% 程度の多孔隙度を有する事が肝要であり、電解ニッケル等の炭も勿論この線に沿うものである。例えば 40~50% 程度の多孔隙度の基板を用いればこの特性は半減以下となる。

本研究はこの常法にては使用され得ない 35~50% 程度の基板を用いた陽極板に関し行ったこと

ある。その目的とする所はこの多孔度小なる基板を適当な腐蝕液に浸し、電解的に活物質を基板上に析出せしめた場合どの程度の性能を出し得るかを明らかにすることにある。その結果この方法を用いれば予期以上の性能を出し得ることが判明した。

原料の粉末としては見掛重約 2.30、粒度 200 メッシュ程度の市販還元ニッケルを用いた。実験要因として、焼結時間、基板の厚さ、電解電流密度、腐蝕液濃度等 7 つを採り上げ各 3 水準に分けて、 $L_{27}(3^{13})$  型直交表にわりつけて行った。焼結温度は  $900^{\circ}\text{C}$  一定としたが水準に採り上げた焼結時間 5~20 min にて多孔度は 35~45% であった。腐蝕電解液としては黄血塩、塩化カリ、苛性カリの混合水溶液を用いた。以上の方法により作製せられた極板について各種放電試験、寿命試験を行った。その得られた主なる結果は次のようなものである。

- (1) 最適条件にて得られたものでは約 7 g 程度の基板重量にて 400 mAh 以上の容量をもち、4,000 サイクルの寿命試験後にも 300 mAh 以上の容量を保持していた。
- (2) 高放電率特性は常法によれる焼結式電池の特性に近いものが得られた。例えば (1) の電池にて 10 A 放電を行った場合 250 mAh の容量を出し得た。
- (3) 焼結時間 20 min のものでは余り良い結果が得られなかったがこれは多孔度が小さすぎたためと思われる。
- (4) 電解電気量は初期容量に大きく影響するが寿命特性と関連して選定する必要があるようである。

## 27 A 43 鉛蓄電池陽極活物質に関する研究 (第 2 報)

京都大学工学部 岡田辰三, 吉沢四郎,  
神戸電機 K. K. 淀 真一 (15分)

### [I] 陽極活物質の放電特性

第 1 報においてペースト式陽極板の化成条件とその生成物質の組成について X 線分析の結果を報告し、陽極活物質中には rhombic-PbO<sub>2</sub> 及び tetragonal-PbO<sub>2</sub> が存在する事を指摘した。これ等二種の PbO<sub>2</sub> の電池の性能の差異を明らかにする事は電池性能の向上並びに陽極放電反応機構の解明上極めて重要な事である。

筆者等は主としてアルカリ性及び酸性の溶液から白金板上に陽極的に電析した試料及び通常のペースト式陽極板を用いて電池の挙動を測定した。

試料の分析は全て自記 X 線分析装置 GX-1 を使用し電位の測定は電位差計式電子管自動平衡器を用いた。

実験の結果 (1) rhombic-PbO<sub>2</sub> と tetragonal-PbO<sub>2</sub> の

両者を含む様な陽極では放電安定電位が二段に別れその安定電位の差は数十 mV で rhombic-PbO<sub>2</sub> が tetragonal PbO<sub>2</sub> よりも低い。

(2) 一般に実用電池においても充放電試験の初期に電池容量が増加する事が認められているが電析された PbO<sub>2</sub> を試料とする場合にも充放電によってその容量は増加する。この事に関しては放電継続中の顕微鏡観察により次の事が明らかになった。即ち充放電による放電容量の増加は活物質自体の活性化によると考えるよりも初回の放電及び充電により上層皮膜が粗粒化し底部の PbO<sub>2</sub> が電解液に接する事になり次の放電ではこの両者が放電する為に容量が増加するものであると結論した。この事実から一般に陽極活物質粒子は放電により粒子原型を保つ事なく放電条件により変化する事が明らかになった。

### [II] 過酸化鉛陽極の放電曲線

鉛蓄電池陽極の放電機構については従来種々の仮定が採用されているが決定的実証の報告はない。

筆者等は種々の条件の下に作成された陽極試料について、その放電電圧を測定しこれ等の放電曲線を解析した。

実験の結果試料作成の条件によって放電曲線は種々の形式を有するがこれ等の放電曲線は放電初期のみ存在する因子 ( $\alpha$ ) と放電主反応に基づく因子 ( $\beta$ ) とに分離され、この  $\alpha$  と  $\beta$  の因子の合成によって全ての放電曲線が説明される事を示した。

## 27 A 44 カドミウム水酸化物電極の電子顕微鏡的研究

京都大学工学部工業化学教室  
岡田辰三, 吉沢四郎, 竹原善一郎,  
本多電機株式会社 松井正好 (15分)

金属酸化物電極表面の微細構造の変化を、電子顕微鏡的に観察することは、電極反応機構を論ずる上に大変重要である。特に、金属酸化物中には、各種電池活物質が含まれており、その充放電性能改良の試料を得るという点からも、重要である。ところが、再現性があり、しかも忠実度のよい、電極表面観察のための、電子顕微鏡用試料の作製は、大変困難である。その為でもあろうか、現在殆ど電子顕微鏡的手段による反応機構の追跡は行われていない状態である。そこで我々は、この種金属酸化物電極の電子顕微鏡的観察の為のレプリカ法を新しく考案した。一例として、この方法をカドミウム水酸化物電極に適用してみた。

最近 P. Hersch (*Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1442 (1955)) はカドミウム水酸化物電極の自己放電は、酸素

雰囲気中で著しく大となる事を報告している。我々は特にこの点に留意して、電極表面が試料作製中に自己放電によって変化することを防いだ。又レプリカ膜はポリステロールクロム二段レプリカ膜を使用し、ポリスチレン一段膜に附着して来るカドミウム水酸化物は P.V.A. を使用して取り除いた。

このようにして得た、カドミウム水酸化物の充放電による表面状態の電子顕微鏡的变化は次のような結果を示している。

1. 放電によって、水酸化カドミウムの粒子が発達し充電によってその粒子は微細に砕けていく。又放電サイクルを増すと、水酸化カドミウム粒子の結晶化は更に著しくなる。
2. 高放電率の場合は、低放電率の場合に比較して、放電終期における結晶化の程度が小さい。即ち、この事実は、高放電率の場合の放電終期における急激な電圧降下は、電極表面に何らかの中間生成物が蓄積するために起ることを意味している。
3. 充電による結晶の崩壊と、放電による結晶の成長の過程は、全然異なっており、これは充電機構と放電機構は可逆的には行われぬ事を意味している。
4. 充放電反応はいずれも固相反応によって進行する様に思われる。
5. 電極表面には放電反応による水酸化カドミウムの結晶化を受け易い場所と、受け難い場所とが存在する。
6. 電極表面の位置による電流分布の相違は、水酸化カドミウム結晶の結晶化速度及び崩壊速度に影響を与える事が分った。

#### 27 A 45 アルカリ蓄電池のカドミウム陰極の放電機構について (その 2)

本多電機株式会社

細野富造, 松井正好, 鈴木賢一 (15分)

Cd 陰極の放電機構については今日迄一般に定説となつた説明以外には殆ど研究が為されていない。先に同一題目によって電極反応論的な見地から定性的にその機構を考察した。

本報告に於ては過電圧、過渡現象を測定し又種々なる放電状態における電極面の電子顕微鏡写真を特殊なる方法により撮影し併せて考察を行った。

先ず電極の作製方法、電解槽及照合電極は前報に準じて行った。過電圧の測定方法として放電中の電極面は電流、時間、温度等により著しく変化を受け易い。以下述べる実験に於ては従来方法の外に更に電流を遮断する事

なく、次々に電流をかえ、これを電磁オシログラフによって撮影する方法とを併用して行い後者が他の例にも見られる如く再現性の優れている事を見出した。常温における decay curve は約 1 sec 内で変化が大きく後徐々に回復し約 20 min で定常状態に達する。放電の進行と共にその回復の大きさは大となるが、その時期はほぼ一定である。電流  $i$  の変化に対する過電圧  $\eta$  を種々なる放電段階に於て測定した結果、ある一定の電流範囲内では  $1/\eta = a + b \log i$  なる実験式が成立する事を知った。限界電流  $i_d$  の測定により  $a = b \log i_d$  で表わされる。この様にして種々なる電解液濃度、析出 Cd の厚さ、温度に於て測定をくりかえした。

以上の結果から考察される事は

- 1) 電気化学課程が過電圧の決定段階にはなっていない。
- 2) 何らかの中間生成物が表面に蓄積するのが過電圧を生ずる原因である。
- 3) 従って中間生成物の消失速度を解析する事により過電圧の機構を掴みうるものと考えられるが、尙実験的に検討の余地がある。

#### 27 A 46 アルカリ蓄電池のカドミウム陰極の充電機構について

本多電機株式会社

細野富造, 松井正好, 鈴木賢一 (15分)

Cd 陰極の充電機構については、その放電機構と同様に今日迄研究が充分になされていない。

本報告に於ては分極曲線の測定等により、定性的に把握し、後その過電圧、過渡現象を測定した。更に X 線により、又放電機構に於て得たる特殊な方法により電子顕微鏡の撮影を行い考察を行った。

電極の作製方法については常放電生成物は、電極面の状態が単純に考えられる水酸化カドミウムではなく、複雑であり、研究上適当しないものと考えた。前報に於ても述べた如く、2N の KOH と KNO<sub>3</sub> の混合溶液中で Cd 鍍金せる電極を電解酸化して強制的に表面に水酸化物を析出させ、これを出発電極とした。電解槽、照合電極は前報と同様である。

電極を KOH 電解液中に N 気流中で放置した場合、その pot./time の曲線は単に電極面の内部歪等の物理的变化、溶液の拡散による変化のみではなく、これを酸素気流中にあてると電位は急落する。しかして電極の充電曲線は電解液中での浸漬放置時間の増大によって著しく過電圧が大となる。又少量の充電を行い放電した場合は単時間の放電でこの傾向が著しくなる。この様に放電し

た電極の表面水酸化物を化学的に溶解して定量すれば  $C_0$  が増大している事が判った。

この他充電電位急昇後の電位変化、水素の発生時期、種々なる充電条件による放電の電位とその容量との関係等々の測定を行った。又異なる充電状態に於て、X線電子顕微鏡による観察を併せて行った。次に過電圧及過渡現象の測定を行った。前報放電機構に於て述べた如き方法により放置時間の相違による各充電段階、限界電流

温度、濃度の変化した場合の測定を行った。これにより一定の電流範囲内で  $1/\eta = a + b \log i$  なる実験式が成立する事が分った。電位上昇部に於ては Tafel 式がその電流密度以上に於て成立し、温度係数の測定結果も推定すべきものとなった。

以上の実験の結果、充電に於ては放電と全く可逆的ではないが、放電機構における考察と、ほぼ同様な考察により充電機構が説明された。

## B 会 場

4 月 26 日 午前の部 (9.00~12.00)

### 26 B 01 イオン交換膜を利用する芒硝水溶液の電解 (その 2)

佐賀大学文理学部 永松政俊,  
九大生産科学研究所 清山哲郎,  
九大工学部応用化学教室 坂井 渡 (15分)

イオン交換膜を隔膜として利用する芒硝水溶液の水銀法による電気分解について実験した。昨年は、水平隔膜法の結果について報告したが、今回は直立隔膜法で行った結果を報告する。電解槽は 3 室に分け、陽極には平滑白金板、陰極には水銀を用いた。陰極室側に陽イオン交換膜、陽極室側に陰イオン交換膜を置いた。陽極室には [5%  $H_2SO_4$  (0.65 mol/l), 20%  $Na_2SO_4$ ] の混合溶液を一定量、陰極室、中間室には約 20%  $Na_2SO_4$  溶液を入れ、中間室だけ 16~22 cc/min の流速で流通させ、膜の電流密度 7.5 A/dm<sup>2</sup>, 10 A/dm<sup>2</sup>, 12.5 A/dm<sup>2</sup> の場合につき 1~2.5 h 電解した。その結果、アマルガム濃度 0.1~0.2% の範囲では陰極電流効率は 70~90% であり、陽極電流効率は 50~65% 程度であった。例えば 12.5 A/dm<sup>2</sup>, 2.5 h の連続電解では、陰極電流効率 72%、陽極電流効率 50% で [15.5%  $H_2SO_4$  (2 mol/l), 16%  $Na_2SO_4$ ] 組成の陽極液を得た。この様に陽極室の硫酸濃度が大きくなるにつれて陰イオン交換膜のイオンの選択性は悪くなり、水素イオンの泳動並びに拡散により中間室には相当量の  $H_2SO_4$  を生じた。 $H_2SO_4$  濃度 1~2 mol/l では、陰イオン交換膜内の水素イオンの輸率は 0.27~0.4 の値を示した。

次に、陽極室より一定濃度 (1.5 mol/l) の  $H_2SO_4$  混液を連続的に採り出す実験を行った。陽極電流効率を高めるために、更に陰イオン交換膜を一枚増した。即ち電解槽を 4 室となし、中間の二室に  $Na_2SO_4$  溶液を流通さす。第 1 中間室 (陰極側) の液は 2~3 cc/min の流速で流し、第 2 中間室から出た液は全部陽極室に流入する

如くして 3 h 連続電解を行った。その結果、陰極電流効率は幾分よくなり 93~96% となり、陽極電流効率は電流密度 10 A/dm<sup>2</sup>, 13 A/dm<sup>2</sup> の時は 75~80% と前の場合に比し約 15% 程度良くなった。5 A/dm<sup>2</sup>, 7.7 A/dm<sup>2</sup> の時は 55~70% と効率が落ちて水素イオンの拡散の影響が現われてくる。

### 26 B 02 混合溶液—カチオン交換膜系におけるイオンの移動速度について

東洋曹達工業株式会社 江村憲昭,  
九州大学工学部応用化学教室 石橋信彦,  
" 坂井 渡,  
同学 生産科学研究所 清山哲郎 (15分)

$MCl_2$ - $NaCl$  混合溶液 ( $M: Ca^{++}, Mg^{++}$  等) と平衡したカチオン交換膜内の各イオン及び溶液の輸送現象を検討して、同膜の電気化学的挙動を定量的に調べることを目的とする。単独塩溶液—イオン交換膜系における輸送現象に関しては今迄相当詳細に研究されているが、上記の様な混合電解質溶液—イオン交換膜系については殆ど知られていない。そこで  $CaCl_2$ - $NaCl$  混合溶液—カチオン交換膜 (Nepton CR-51) 系について、膜内における  $Ca^{++}$  の自己拡散、膜の電導度、膜電位等の測定を行って膜内各イオンの移動速度を求め、共存するイオンの影響を検討した。実験は溶液全濃度 1.0 N, 0.2 N, 0.04 N,  $CaCl_2$  の当量分率 1.0, 0.75, 0.5, 0.25, 0 の各場合について行い、濃度や組成による変化を調べた。

$Ca^{++}$  の自己拡散係数は Schlögl の方法に従って求めた。即ち、試料膜で境されたガラス製セルの一方の室に、放射性同位元素  $Ca^{45}$  を含んだ  $CaCl_2$ - $NaCl$  混合溶液 (第一液) を入れ、他方の室には、第一液と同濃度、同組成であるが  $Ca^{45}$  を含まない溶液 (第二液) を入れる。一定時間毎に少量の第二液を採取して第二液中の放射能強度を測定する。この結果より、膜を通して第一液から

第二液に移った  $\text{Ca}^{45}$  の量を知り、 $\text{Ca}^{++}$  の自己拡散係数を算出する。

更に、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  の移動速度を推定するために、膜電位及び電導度の測定を行った。膜の電導度は溶液を充したガラス製セルの間に試料膜を夾み、溶液と膜の抵抗から溶液の抵抗を差引いて求めた。使用電源は 1,000 サイクル交流である。膜電位は  $\text{Ag-AgCl}$ 、 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$  (1) | 膜 |  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$  (2)  $\text{AgCl-Ag}$  の電池の測定から求めた。

この結果、膜内における各イオンの移動速度は外液の全濃度のみならず、その混合比によっても影響されることを知った。例えば、 $\text{Ca}^{++}$  の自己拡散係数は外液濃度の増加と共に大きくなり、又全濃度一定の場合には、 $\text{CaCl}_2$  の当量分率の減少と共に小さくなる。

一般に膜を通しての輸送現象は上記の測定の外に、実際に電流を通じた場合のイオンの電気泳動、水の電気浸透等も合わせて考察すべきである。従って、若干の電気泳動実験を行い、これらとの関連性についても比較検討したので併せて報告する。

### 26 B 03 両極性イオン交換膜々電位の圧力依存性について

東洋曹達工業株式会社      °平野一夫、  
九州大学工学部応用化学教室      石橋信彦、  
"      坂井 渡、  
同 学 生産科学研究所      清山哲郎 (15分)

前大会で、両極性イオン交換膜（一面はカチオン交換性を有し、他の一面はアニオン交換性を有する膜）の膜電位を検討した結果を述べた際\*、膜面に及ぼす両側液の水圧が異ると、その膜電位はかなり変化するという事を指摘した。両極性膜の膜電位に対する圧力差の影響は、カチオン或いはアニオン単一膜の場合よりもかなり大きく、両極性膜の特徴の一つである。そこでこれについて実験を行い、更にその結果をこの膜のモデルに従って検討した。これらについて報告する。

実験)

両極性膜の一面は Duolite C-20 (強酸型カチオン交換樹脂)、他面は Amberlite IRA-400 (強塩基型アニオン交換樹脂) を原料として、これらに成膜剤としてのビニール系樹脂を加えて作ったものである。膜電位は、 $\text{Ag-AgCl}|\text{NaCl}(\text{I})|\text{膜}|\text{NaCl}(\text{II})|\text{AgCl-Ag}$  の様な電池の起電力測定値から求めた。その際、両側液間の水頭差によって膜の両面に一定の圧力差を加えた。且つ、溶液の濃度変化を防ぐために、両側液はたえず循環させた。

(圧力差 0~400 mmH<sub>2</sub>O, 循環流速 100~350 cc/min) 溶液は常に濃度の高い方 (主として 0.5 N) をアニオン樹脂層側に流し、濃度の低い方 (主として 0.1 N) をカチオン樹脂層側に流した。一方、圧力差による膜を通しての溶液の流れが、膜電位の変化と密接な関係を有すると思われたので、膜の透水率を測定した。これは膜の片側に 2,000 mmH<sub>2</sub>O の圧力を加え、他の側における容積増加を測定して求めた。

結果)

こゝに用いた両極性膜については一般に、(i) 圧力差を与えると膜電位は直ちに変化し始め、次第に一定の安定電位に近づく。その間 30~100 min を要する。(ii) 圧力をアニオン樹脂層側に加えた場合と、カチオン樹脂層側に加えた場合とでは、膜電位の変化の方向は逆である。(iii) 膜電位の偏りは、実験した範囲の圧力差では、圧力差の大きい程大である。偏りは数 mV~20 mV 程度であった。(iv) 透水率の大きい膜程、膜電位の変化速度が大で、又その偏りも大である。(v) 測定値はすべて充分な再現性を有する。

これらの結果は、先にこの膜の膜電位の他の特異性 (例えば、両側液の交換による電位の変化) を考察する際に用いたモデルに従って、膜内中間溶液層の存在を仮定すれば、溶液の流れによるこの中間溶液の濃度変化に基いて説明することが出来る。

### 26 B 04 解汞塔の化学工学的解析

京都大学工学部工業化学教室  
°日根文男、吉沢四郎、岡田辰三 (15分)

解汞塔は一種の充填塔であるから、吸収塔と同様な手段で化学工学的に解析し、設計の基準を定める事が出来る。

唯、解汞塔の困難は、一般に用いられている二重膜説をそのまま適用出来ない点である。それは、解汞の過程に於て、汞と解汞材との間の起電力がその駆動力であるのに対し、汞中でのナトリウムの拡散、ナトリウムのイオン化(活性化)、ナトリウムイオンの苛性曹達中での拡散、他に、苛性曹達の電気抵抗、解汞材での水素過電圧、解汞材と汞との間の電氣的接触抵抗、等、種々の反応抵抗の存在する事による。

こゝでは、これ等の中、汞より苛性曹達中へのナトリウムの溶解過程における主として活性化支配的な反応抵抗に基く過電圧、苛性曹達の電気抵抗、及び、解汞材表面での水素過電圧、の3過程を主な反応抵抗と考えて解析した。

結論として、解汞塔容量を決定する式として、次の微

\* 石橋、清山、坂井、第 24 回電化大会講演

分方程式が得られた。

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{\varphi(X, Y)} = \frac{S}{L} h$$

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{\varphi(X, Y)} = -\frac{S}{M} h$$

$$\varphi(X, Y) = \frac{E - \pi_h^0}{\frac{1}{k_A Y} + \frac{1}{k_F \kappa} + \frac{1}{k_H}}$$

ここに

$L$ : 単位時間に塔を通過する注加水の kg-mol 数

$M$ : 単位時間に塔を通過する水銀の kg-mol 数

$x$ : 注加水 1 mol 当りの苛性曹達の mol 数

$y$ : 水銀 1 mol 当りのナトリウムの mol 数

$X$ : 苛性曹達の活量  
(mol/l)

$Y$ : 汞の活量 (mol/l)

$E$ : 汞と解汞材との間の起電力 (V)

$\kappa$ : 苛性曹達の電導度  
( $\Omega/\text{cm}$ )

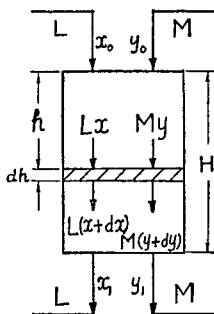
$S$ : 解汞塔の断面積  
( $\text{m}^2$ )

$k_A$ : 汞面での反応抵抗  
係数

$k_F$ : 苛性曹達中での電氣的抵抗係数

$k_H$ : 解汞材での反応抵抗係数

$\pi_h^0$ : 水素過電圧に関係ある常数



## 26 B 05 廻転円盤電極の限界電流

京都大学工学部工業化学教室

岡田辰三, 吉沢一郎,

日根文男, 麻田亀雄 (15分)

廻転円盤電極の限界電流に対する理論式としては, Levich<sup>(1)</sup> のものがあるが, これは充分広い容器中を廻転する場合を対象にしている. この条件は工業電解槽として余り實際的ではない. そこで円筒形電解槽の両底面を電極とし, その一方を廻転し他方を静止した場合について, 両極の限界電流を考察した. 即ち,

i) Schultz-Grunow の流れに対する理論<sup>(2)</sup> をもとにして, 層流の場合の限界電流の理論式を求めた. その結果,

廻転している方の電極について,

$$N_u = (0.608) R_e^{1/2} \sigma^{1/3} \quad (1)$$

静止している方の電極について,

$$N_u = (0.426) R_e^{1/2} \sigma^{1/3} \quad (2)$$

を得た. ここに

$N_u$ : Nusselt 数  $R_e$ : Reynolds 数

$$\left( = \frac{i_d r_0}{n F D^* C} \right), \quad \left( = \frac{\omega r_0^2}{\nu} \right),$$

$\sigma$ : Schmidt 数  $i_d$ : 平均限界電流密度,  
( $= \nu / D$ ),  $n$ : 電極反応の授受電子数,

$F$ : Faraday 常数,

$*C$ : 電解液本体の濃度  $D$ : 拡散係数

$r_0$ : 円盤半径,

$\omega$ : 角速度,

$\nu$ : 動粘性係数

ii) 又, 黄血塩-赤血塩系, 径 6 cm のニッケル円盤電極を用いて実験した. 実験範囲は  $10^3 < R_e < 5 \times 10^5$ ,  $700 < \sigma < 4,000$  であった. その結果,  $R_e < 10^5$  では層流で, 静止電極では (2) が良く一致するが, 廻転電極側では極間距離が大きいと理論と合うにもかかわらず, 極間距離が 1 cm 以下になると  $N_u \cdot \sigma^{-1/3}$  が  $R_e$  のむしろ 1/3 乗に比例する様な複雑な挙動をする事を知った.

## 26 B 06 クロレート槽の空気吸入について

山口大学工学部 今川 博 (15分)

クロレート槽の塩素逸散の主因は, 電解ガスが  $\text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  の  $\text{Cl}_2$  圧, および, 電解液の  $\text{HClO}$  圧をもって飽和せられ逃散する結果であるとの著者の逸散式

$$X\% = 200 \{ K_A a_{\text{Cl}^-} C_{\text{HClO}}^2 / K_h C_0 (1 - \sqrt{K_h / C_0 a_{\text{Cl}^-}}) C_{\text{ClO}^-} + P_{\text{HClO}} \} M$$

が, 実験用電解槽に対しよき一致を示すに拘わらず, 工業用槽に対しては著しく過小な値を与えることから, 著者は工業用槽の密閉不十分に基く外気吸入を問題視し, 槽内通風量と塩素逸散率の間に比例性のあることをすでに報告<sup>(2)</sup>した. 従って, 多くの, 強制通風を行うクロレート槽については, 問題は一応解決したと考えるが, 強制通風を行わず, 単なる排気管を有する槽においても, 槽の密閉不十分による排気管の煙突作用により, 可成り大きい槽内通風を生じることにつき, 更に報告を行いたい. 著者は, 排気管内の  $\text{H}_2$  を含む気体と外気の密度差による浮力が槽蓋の間隙および排気管内を流れる気体の各種圧損失に釣り合うまで外気吸入が起ると考えて通風式を導いた. 即ち,

$$h(\rho' - \rho'') = \Sigma f l \rho u^2 / 2 g d + \Sigma \phi \rho u^2 / 2 g \quad \phi: \text{係数}$$

$h$ : 排気管長,  $l$ : 通路の長さ  $d$ : 通路の直径

$u$ : 気体流速  $f$ : 摩擦係数,  $\rho$ : 気体の密度

$\rho'$ ,  $\rho''$ : 空気, 排ガスの密度

(1) B. Levich: *Acta Physicochim.*, 17, 257 (1942)

(2) F. Schultz-Grunow: *Z. angew. Math. Mech.*, 15, 191 (1935)



を基本式として、吸入空気量と電解ガス量の比  $r$  を例えば次式によって表わし得た。数係数は多少変化する。

$$\frac{1}{\xi\zeta} = \frac{1}{(r^2 + r)} = \frac{1}{\zeta} \{1 + 0.21 V_0/h + \alpha/\beta\varphi\} + V_0/h \cdot r \{0.36/\beta\varphi + 0.21\}$$

$\zeta = f(x, V_0, D, T)$ :  $V_0$ : 電解ガス量,  $\alpha$ : 吸気管と排気管の長さの比,  $\beta$ : 吸気管と排気管の直径比  $x$ : 電解ガスの  $O_2$  含有率,  $D$ : 排気管の直径

上の関係を検証するため、内容 30 l、槽電流 50 A の中型電解槽を用いて通風量の測定を行い、実用の範囲内で充分であることをみとめた。上式によると隙間からの通風は案外に大きい。

#### 文献

- (1) 今川: 電化, 25, 607 (1957)
- (2) 今川: 昭和 32 年 9 月 22 日 日化, 中国, 四国地方大会にて講演 (於広島大学)

### 26 B 07 NaOH-NaBr-NaI-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 系の粘度測定

京都大学工学部工業化学教室

岡田辰三, 渡辺信淳, 吉松久之 (15分)

アマルガム法による金属ナトリウム製造では、電解浴としての NaOH-NaBr-NaI 成分は、電析した金属ナトリウムの浴への溶解によりその成分割合を変化し又空气中の炭酸ガスの吸収により Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 成分を増してくる。これらの組成変化に対応して変化する粘度を測定し、その影響を定量的に明らかにした。

前述の電解浴は NaOH を含むので粘度測定に用いる材料に制約を受ける。これらの溶融塩に耐蝕性の強い材料は銀、ニッケル、非金属材料としてアルミナ磁器がある。銀を除くとその製作も制限をうける。そこで最初はアルミナ製の簡単なものをつくり、塩の粘度を測定したが、温度変化等を精密に求めることはできなかった。これは流出速度が早く層流状態に流出しにくいこと、浴温の不均一等が考えられるので、操作容易、温度均一になるようニッケル球落下法による粘度測定装置を試作した。この装置では 1 C.P. 以下の感度をもたないので本目的に副うデータは得られなかった。

そこでこれらのことを考慮し、溶融塩の密度を測定することなしに粘度を直接求める装置を銀で試作した。

浴の流出速度を減ずるため、逆にやゝ減圧にし、浴の細管中でつ上昇速度より粘度を求めるようにした。液体の流れは外部から観察できないので、ホイート・ストーン橋の釣合った位置から、不釣合になる位置までを、外部ランプの点滅によって知ることできるように工夫した。この場合浴を流れる電流を微小にし、熱発生、化学

変化の起きないようにした。そのためこの微小電流を電力増巾して外部ランプと接続した。

検定は食塩水、塩化カルシウム溶液および溶融硝酸カリウムにより行ったが、暫時使用後は腐蝕による誤差は見られなかった。

NaOH-NaBr-NaI 系では  $\log \eta$  と  $\frac{1}{T}$  の関係は直線的であるが、これに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 成分が加わると、2つの直線から成り、その交点は微結晶析出温度と考えられる。ナトリウムの添加は粘性に大きな影響を与えないが Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 成分の増加はその粘度を著しく増加し、電析ナトリウムの採集を困難にする。

### 26 B 08 水銀食塩電解における不純物の影響 水銀陰極表面における生成物について

東京大学 岡 俊平,

山梨大学 本尾 哲 (15分)

前報においては微量不純物の電解電位に及ぼす影響について報告したが、今回は水銀陰極におけるバナジン酸イオンモリブデン酸イオンの反応生成物とその生成に伴う水素気泡発生状態について調べた結果について報告する。

先ず反射型顕微鏡で電解中の水銀陰極表面を観察した。浴電圧を逐次上げながら電解を行って次の事実を知った。バナジン含有の電解浴の場合は電極表面に一樣に薄膜物質が生成する。電圧を上げると薄膜の周辺部から水素の気泡が発生する。水素発生に伴い薄膜に多くの割れ目を生じ、その割目の境界線に浴って水素発生が起る。モリブデンについては薄膜と水素発生は同時に起る。

長時間電解を行うと膜は厚くなり、はがれて浮遊する。それらを集めて定性分析を行った。バナジンの場合は塩素を含んでいなかった。

次に水素発生に充分な浴電圧で電解し、水素気泡が僅かに発生するに到った時電解を中止し、電極表面の生成物をエクストラクション・レプリカ法に類した方法で取出し電子顕微鏡で調べた。

これらの結果について報告する。

### 26 B 09 珪酸を含む磁性酸化鉄電極の研究

慶応義塾大学工学部応用化学科

永井 隆, 武井 武 (15分)

铸造磁性酸化鉄電極は塩素酸ソーダ電解製造その他の

不溶性陽極として使用されているが、その電導性、耐蝕性及び機械的強度の点で未だ充分とはいえない。演者は前報告においては純度の高い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に各種酸化物を添加した電極を試作し、電極中に含まれている不純物或いは添加物の影響を明かにし、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、及び  $\text{ZrO}_2$  等の如き所謂酸性酸化物を添加した電極の性能は優れており、塩基性酸化物を添加したものは電導性及び耐蝕性の点で劣ることを述べた。今回は主として  $\text{SiO}_2$  を含む磁性酸化鉄電極の諸性質を更に詳しく述べる。

純度の高い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  モル比略々 2 の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を作り、これに熔融石英を添加熔融し（特別の場合には更にこれに他種酸化物を添加し）円柱状電極を鑄造試作し、これら試料の組織の観察、比抵抗の測定、自然電極電位、分極電位の測定及び陽極として電解に使用した時の溶出鉄量の測定等を行い電極の性質を比較検討した。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  に  $\text{SiO}_2$  のみを添加した電極について得られた主な実験結果は次の通りである。(1)  $\text{SiO}_2$  を添加した電極の電導性は純  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に較べて余り高くなく、耐蝕性においても純  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と同程度、ないしは若干優れている。機械的強度は著しく向上する。(2)  $\text{SiO}_2$  を添加した電極は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の初晶、トリヂマイトと  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の共晶及び若干のガラス相からなることが観察される。このことは塩酸及び弗酸によるエッチング、高温酸化、並びに熱処理等の方法によって確められた。

次にこの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  系に更に  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等代表的酸化物を添加した電極を試作して、それらの諸性質を比較検討して次の結果を得た。(3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のみに上記酸化物を添加した場合と同様に、 $\text{SiO}_2$  を含む系においても、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等の酸性酸化物は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に固溶し難く、これに反して  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等の塩基性酸化物は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に固溶し易く、得られた試料は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相と  $\text{SiO}_2$  相からなる。(4)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  系に  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等を添加した電極の比抵抗は無添加のものと同程度であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等を添加したものの抵抗は無添加のものより高い。但しその抵抗の上昇の割合は  $\text{SiO}_2$  を含まぬほど著しくない。(5) 分極電位の測定結果から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系に酸性酸化物を添加した電極は塩基性酸化物を添加したものより耐蝕性が良いことが推定される。

(6) 陽極として電解に使用した時試料から溶出する鉄量は、 $\text{SiO}_2$  を含まぬ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に各種酸化物を添加した場合に比較して、添加酸化物の影響を余り大きく受けな

い。

以上の実験結果を考察吟味して、 $\text{SiO}_2$  を含む磁性酸化鉄電極の実用例を検討する。

## 26 B 10 気圏圧力の自動記録調節装置の試作について高温化学の基礎的研究 (第4報)

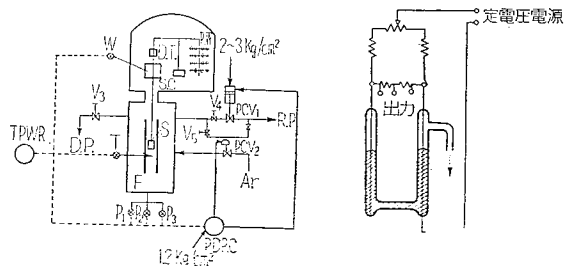
横浜国立大学工学部電気化学科及びカーバイド化学研究所

友成忠雄, °高橋正雄,  
十川洗一, 荒川秀雄 (20分)

カーバイド生成反応に関する従来の各種の測定値、例えば反応速度、状態図、電気抵抗などの精度を向上させることは工業的にも有意義である。演者らは主として、これらのカーバイド生成に関する諸測定および高温化学の基礎的研究に広く興味をもっている。研究に着手するに当り、従来からある市販測定装置では精度、確度性能の点で不満足であるから先ず装置の試作改良から研究を開始した。先ず必要となる高温における恒温装置を試作し、これで  $3000^\circ\text{C}$  附近まで正確に自由な温度に試料を長時間維持することができ、気圏は高真空、中性、不活性、還元性に維持することができる測定用タンマン炉とその温度自動制御装置について報告した。(電化, 25, 475(1956)) 次に温度測定の検出端として光電管式発信器が使用不能の場合に代るものとして  $3,000^\circ\text{C}$  まで使用できる W-W/Mo 熱電対とその較正法について研究し、高温までの正確な温度の検出と示差熱分析が可能になった。(電化, 講演, 昭和32年11月), 次は高温における反応速度を連続的に測定するため自動記録式熱天秤を試作した。(電化講演昭和32年11月) これで高温における試料の温度と重量変化の正確な自動記録が可能となったが次には反応気圏の圧力の自動記録調節が不可欠なものとなった。本報はこれらの目標を満足するために試作した装置について報告する。カーバイド生成反応に例をとれば気圏の圧力は各種反応の平衡圧から考えて温度により  $10^{-2}\text{mmHg}$  位から大気圧にまで変化させる必要があり、カルシウム以外のカーバイドおよび高温化学一般としては  $10^{-6}\text{mmHg}$  位までの高真空も必要にならう。従って圧力の自動記録調節の作動範囲を  $10^{-6}\text{mm}$ ~ $250\text{mmHg}$  の広い範囲にとった。その作動原理は系統図から明らかな如く、先ず圧力の検出端は真空度に応じ、 $P_1$  はスタビライザー付のイオンゲージで  $10^{-6}$ ~ $10^{-4}\text{mmHg}$  を  $P_2$  はピラニエーゲージで  $10^{-1}$ ~ $10^3\text{mmHg}$  を  $P_3$  は抵抗線封入の水銀マンメーターで  $10^{-1}$ ~ $2.5 \times 10^3\text{mmHg}$  の範囲が測定できて、何れも任意巾を  $5\text{mV}$  と  $10\text{mV}$  の二つの出力として取出せるようになっている。

調節計, PDRC は横河の EDA 122,  $10\text{mV}$  巾の偏差記録調節計で設定値と測定値との偏差に応じ、比例、積分、微分動作を行い  $0.2$ ~ $1.0\text{kg/cm}^2$  の信号空気圧を調節弁に伝送する。これは同時に設定値の  $\pm 20\%$  の範

皿の記録も同時に行う。調節は  $10^{-2}$ mm~250 mmHg では廻転ポンプ (2000 l/min) だけで排気し、排気導管 2" 中に入れた自動排気調節弁 PCV<sub>1</sub> を動作させる。これはスプリングレス型のピストン式空気モーターが操作部で動力空気と PDRC の信号圧で任意弁開度を維持するものである。  $10^{-3}$ mm~ $10^{-6}$ mmHg では手動弁 V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub> を閉じ V<sub>5</sub> を開き、拡散ポンプ (1200 l/sec) で排気し、自動漏洩調節弁 PCV<sub>2</sub> から不活性ガスを漏洩させて一定真空度を維持する。測定要素である試料温度は T<sub>1</sub> で検出、重量は W で検出、P で検出される圧力とともにこれらは多点記録計 (5mV, 打点間隔 7.5 sec) で同一記録紙上に同時記録される。圧力調節の制御成績の一例をあげれば、 $10^{-2}$ mm~ $10^{-1}$ mmHg では試料からのガス発生量を 1.6 cc (1気圧)/min の場合 (真空系の容積 180 l) は比例帯 15%, 積分時間 2.5 min 微分時間 0.5 min で設定値の  $\pm 2\sim 3\%$  の調節が行われ、1~250 mmHg では  $\pm 3\sim 10\%$  の調節が行われた。



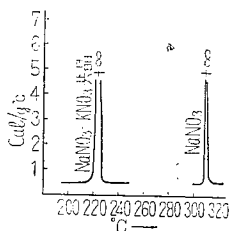
D.T.: 差動トランス, F: 電気炉  
S.C.: ソレノイドコイル, D.P.: 拡散ポンプ  
R.W.: リング弁, R.P.: 廻転ポンプ  
S: 試料

気圧圧力自動記録調節装置系統図

抵抗線封入水銀マノメ  
ーター原理図

ム線電気炉により加熱するようになったもので、これが石英の外筒の中に納められ、一種の真空電気炉になっている。試料と断熱被筒との間の温度差は、C-A熱電対で検出され、この出力に応じて飽和リアクターを動作させ電気炉入力と断熱被筒一試料間の温度差を常に  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内に保つよう制御される。かくて比熱は、試料に供給された熱量と試料の一定温度上昇に要する時間から求めた。被測定塩は約 10 g を白金製の容器にとかしこんだものを試料として用い容器の比熱は計算により消去した。

比熱温度曲線の一例は図の如くなるが格子比熱に相当するものを除いた部分より融解のエネルギーを求め、更にこれより融解のエントロピーを求めた。この結果によれば融解のエネルギーは成分のモル組成に対して一次関係にあり、各組成における融解熱は成分の融解熱の和となる。亦融解によるエントロピーの増加は  $\theta \ln \theta + (1-\theta) \ln (1-\theta)$  で表わされる事が判る。



比熱-温度曲線

KNO <sub>3</sub> mol%	融解熱 cal/mol	エントロピー cal/mol deg
100	2486	4.08
80	2693	5.21
70	3100	5.84
47	3118	6.29
40	3355	6.20
20	3581	6.70
0	3868	6.62

## 26 B 11 比熱測定を中心とする状態図の研究

横浜国立大学電気化学科

友成忠雄, °十川洗一, 江本武雄 (20分)

比熱測定により得られた測定値を用いて状態図を解析する試みが金属系について既に長崎, 高木等により行われ可成りの成功を得ている。然し無機塩系についてその方法をそのまま導入する事には金属結合とイオン結合の差を考えると疑問が生じて来る。演者等は無機塩系について比熱, 測定を中心とした状態図の解析を試みつつあるが、最も簡単な共晶系の一例である NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 系について得られた測定結果を述べたい。

比熱の測定法としては断熱式連続測定法を採用した。装置の主部は、その中に石英の支えにより熱的に絶縁された試料を納めた銅製の断熱被筒をその周りよりニクロ

ム線電気炉により加熱するようになったもので、これが石英の外筒の中に納められ、一種の真空電気炉になっている。試料と断熱被筒との間の温度差は、C-A熱電対で検出され、この出力に応じて飽和リアクターを動作させ電気炉入力と断熱被筒一試料間の温度差を常に  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内に保つよう制御される。かくて比熱は、試料に供給された熱量と試料の一定温度上昇に要する時間から求めた。被測定塩は約 10 g を白金製の容器にとかしこんだものを試料として用い容器の比熱は計算により消去した。

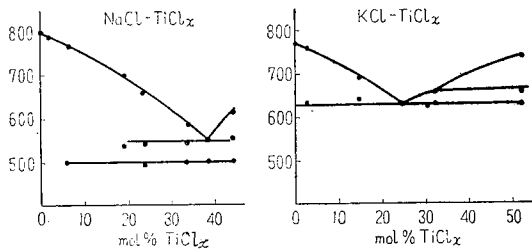
## 26 B 12 NaCl-TiCl<sub>x</sub>, KCl-TiCl<sub>x</sub> の状態図について

横浜国大・工学部電気化学科

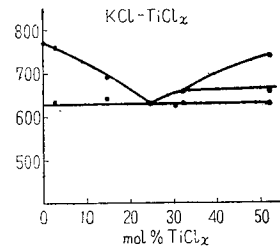
友成忠雄, °十川洗一, 成田耕三 (20分)

Ti の熔融塩電解浴の一つとして NaCl-KCl-TiCl<sub>x</sub> の混合塩が考えられ、その状態図を知る事が必要とされたのであるが、まず NaCl-TiCl<sub>x</sub>, KCl-TiCl<sub>x</sub>, TiCl<sub>x</sub> の比較的低濃度の部分の状態図を熱分析の方法により調べた。

NaCl-TiCl<sub>x</sub>, KCl-TiCl<sub>x</sub> の塩を作るために空気中の混入を遮断したステンレス容器中で適当量の Ti を沈めた



第 1 図



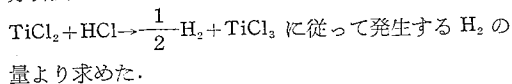
第 2 図

NaCl, KCl のそれぞれの熔融塩中に  $\text{TiCl}_x$  をアルゴンと共に流し  $800^\circ\sim 850^\circ\text{C}$  で  $(\text{Ti} + \text{TiCl}_x \rightarrow 2\text{TiCl}_2)$  の反応を行わせ充分平衡に達せしめるため一昼夜  $800^\circ\text{C}$  に放置した。かくて得られた試料につき、冷却曲線を求めて熱分析を行ったが空気の影響をさけるため容器にはアルゴンガスを通じて測定を行った。冷却速度は約  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、用いた試料の量は 50 g 前後である。

NaCl- $\text{TiCl}_x$  の状態図は第 1 図の如くである。共晶点が  $\text{TiCl}_x$  38mol%,  $550^\circ\text{C}$  に存在するがその共晶に与かる両組成を決定する事は出来なかった。  $500^\circ\text{C}$  の点で冷却曲線が停留点を示し、これは  $\text{TiCl}_x$  と NaCl の化合物の存在を示すものと思われるが、 $\text{TiCl}_x$  6.5 mol% 13 mol% 34 mol% の試料の常温 X 線写真はどれも NaCl の存在を示す他に  $\text{TiCl}_x$  の濃度の増加と共に非干渉散乱の増加を示すが、 $\text{TiCl}_x$ , NaCl と  $\text{TiCl}_x$  の化合物或いはそれらの固溶体の存在を示す証拠は得られず、この点については未解決である。

KCl- $\text{TiCl}_x$  の状態図は第 2 図に与えられているが、共晶点は  $630^\circ\text{C}$ , 25 mol%  $\text{TiCl}_x$  である。  $\text{TiCl}_x$  33 mol% 以上で包晶反応の存在が認められるが、その上限或いは包晶化合物の組成については決定する事が出来ない。 NaCl, KCl, それぞれの場合を通じ  $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$  の mol 比は 1.7~6.6 まで分布しているが、これは温度による  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  間の平衡の移行及び分析の誤差によるものと思われる。

熱分析を行った試料は以下の方法に従って分析を行った。  $\text{TiCl}_x$  は  $\text{TiCl}_2$ , 及び  $\text{TiCl}_3$  よりなるものと見なし、  $\text{TiCl}_3$  の存在は無視した。全 Ti の分析法、予め秤量せる試料を  $\text{H}_2$  ガスを流せる三角フラスコ中にとり、0.5N HCl に溶解したのち過剰の硫酸鉄アンモニウムを加え、生じた  $\text{Fe}^{2+}$  をジフェニルアミンスルホオン酸バリウムを指示薬として重クロム酸カリにて滴定。  $\text{Ti}^{2+}$  の分析法 0.5N HCl に試料を溶解し



NaCl, KCl の分析、試料中の Ti を  $\text{H}_2\text{O}_2$  にて酸化

し  $\text{NH}_4\text{OH}$  にて沈澱濾別し、濾液を乾涸秤量し求めた。

## 26 B 13 高チタン滓の研究 (第 6 報)

### Fe-Ti-O 系の低 Fe 領域の状態図 (I)

慶応義塾大学工学部

吉田哲郎, 武井 武 (15分)

砂鉄の性状、また砂鉄を還元熔融して金属鉄と高チタン滓を製造するときの反応過程、高チタン滓中に FeO と低原子価の酸化チタンが存在するときの状態等を追求するためには、Fe-Ti-O 系の状態図に従って検討されねばならない。本報ではこの系の高酸化チタン部分で、低原子価の酸化チタンの存在する領域について実験を行った結果を報告する。

Fe-Ti-O 系の試料を造るつには次の方法によった。先ず酸化第二鉄、酸化チタン及び金属チタンを適当な重量比に混合、すり潰してブンスし、1気圧のアルゴン中で、タンゲ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、又熱処理した。熱処理は酸化を避けるため、試料より僅か大きい石英管中に  $10^{-3}\text{mmHg}$  程度の真空に封じ込んで行った。またこれ等の試料について顕微鏡組織の観察及び X 線解析等を行った。

この系のこの領域に見出された相は、 $\text{TiO}_2(\alpha\text{-相})$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\beta\text{-相})$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\gamma\text{-相})$ ,  $\text{FeO}\cdot 2\text{TiO}_2(\epsilon\text{-相})$ , 及び  $\text{FeO}\cdot \text{TiO}_2(\zeta\text{-相})$  を基体とする固溶体の相及び金属の相であった。即ちこの方法によって得られた試料には、広い領域にわたって金属のかたまりの存在が認められた。この金属についてスペクトル分析及び比色分析を行った結果によれば、大部分が鉄であり、ごく少量のチタン及びタンゲステンが認められた。予め合成された  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  と二酸化チタン及び酸化第二鉄より造られた試料についても同様な結果が得られた。また  $\alpha\text{-相}$  は  $\text{FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$  及び  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の組成点を結ぶ線より Fe の多い領域にも存在することが観察された。そこでこの金属鉄の存在は Fe-O 系に存在する二液相が、三元において広い領域に拡っているためと推定された。

以上の実験結果と、既に報告されている Fe-O 系, Ti-O 系及び Ti-Fe 系の二元状態図を併せ考察して、Fe-Ti-O 系の低 Fe 領域の状態図について実験検討した結果を報告する。

26 B 14  $\text{CdCl}_2(l)$ - $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  (共晶) (l) 系  
 熔融塩の熱力学的性質と  $\text{Cd}(l)/\text{CdCl}_2(l)$  の単  
 極電位について (その 1,  $400^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ ) 熔融塩  
 電気化学の基礎的研究 (第 4 報)

横浜国立大学工学部電気化学科

高橋正雄, 山口景照 (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成分活量の測定を可逆電池の起電力測定から行い, 同時に金属電極の単極電位の決定をも試み, 前報までに  $\text{AgCl}-[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系 (電化, 25, 432 (1957)),  $\text{PbCl}_2-[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系 (電化, 25, 481, (1957)),  $\text{ZnCl}_2-[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系 (電化講演, 昭和32年11月) を報告した. これらはすべて熔融塩系の塩化物の生成電池,  $\text{M}/\text{MCl}_n/\text{Cl}_2$  の可逆起電力の測定値が基礎となっているので, 可逆的な金属電極,  $\text{M}/\text{M}^{n+}$  と塩素電極が構成可能な系に限り, この方法で研究することができる. 熔融塩中の金属電極の可逆性は一般に非常によく, 唯一の心配は金属霧である. 前報の  $\text{Pb}(l)/\text{PbCl}_2(l)$  と  $\text{Zn}(l)/\text{ZnCl}_2(l)$  はその怖れがあったが  $600^\circ\text{C}$  位までは金属霧の量が極めて少く測定に支障を与えぬ程度であった. 塩素電極は浴が  $\text{Cl}_2$  で酸化される怖れがなければよい. 本報は前報に引続き, 測定可能な系として  $\text{Cd Cl}_2(l)$ - $[\text{LiCl}(43.9 \text{ wt}\%), \text{KCl}]$  (l) を選んだ.  $\text{Cd}(l)/\text{CdCl}_2(l)$  の金属霧は Bi と並んで代表的なものであり  $600^\circ\text{C}$  の  $\text{CdCl}_2(l)$  1 cc 中に 68.5 mg の Cd が溶解するといわれ, 可逆電池を構成した場合に重大な障害になることが予想された. しかし  $\text{Cd}(l)/\text{CdCl}_2(l)$ , 1 atm  $\text{Cl}_2(g)/\text{C}$  なる電池は既に Lorenz, Velde (*Z. anorg. Chem.*, 93, 181 (1929)) が測定し測熱値から計算した値と全く一致した結果を得ている. 本報書はこれに倣って  $\text{Cd}(l)/\text{CdCl}_2(l)$  ( $N_1$ ),  $[\text{LiCl}(43.9 \text{ wt}\%), \text{KCl}]$  (l) ( $N_2$ ) 1 atm  $\text{Cl}_2(g)/\text{C}$  なる電池を構成し  $N_1=1,500\rightarrow 0$  と変化させて測定したものである. 先ず  $N_1=1,000$  即ち Lorenz の測定した電池を構成し追求してみると, 時間とともに次第に金属霧がひどくなり, 起電力はそれにつれて次第に減少し, 浴は暗赤色となり, 遂には金属 Cd は消滅してしまった.

このように Lorenz とは著しく相違した結果を得た. 可逆電池の構成に障害を与えるこの金属霧もアルカリ, アルカリ土類金属の塩化物を添加すれば, 急激に減少することが知られている. この系でも  $500^\circ\text{C}$  では,  $N_1\leq 0.3$ ,  $600^\circ\text{C}$  では  $N_1\leq 0.2$  から全く金属霧は認められず, 可逆電池の構成が可能になった. 従って本報では  $N_1=1,000$  の起電力,  $E^0$  はやむなく測熱値からの計算値をもって代用し,  $N_1\leq 0.3$  の範囲だけを実測した. この範囲の溶液の性質は正則溶液の定義によく従っている

ので,  $N_1>0.3$  の範囲は直接関係にある  $\log f_1$  と  $N_2^2$  の plot を内挿することにより容易に求められた. ( $f_1$  は  $\text{CdCl}_2(l)$  の活量係数,  $N_2$  は  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  (l) のモル分率である.)  $\text{Cd}(l)/\text{CdCl}_2(l)$  の単極電位も前報と同様な操作で算出することができた.

26 B 15 電着 Ti の結晶生長について

横浜国大・工学部電気化学科

友成忠雄, 十川隼一, 金子弘次 (15分)

$\text{NaCl}, \text{KCl}$  の混合塩等を浴として Ti の電着を行うと電着温度, 電流密度等諸種の条件の差違によって, 色々の結晶の形に Ti が電着する. それは樹枝状, 薄板状, 双晶状, 厚板状, 針状, 塊状等である. それを X 線的に調べた結果は, 六方結晶の (0001) 面のよく発達したものと, 然らざるものの二種に大別出来る. これはそれぞれ低温電着型結晶及び高温電着型結晶に対応すると考えられる. これらの結果をスライドを用いて説明する.

26 B 16 溶融浴によるアルミニウムの陽極酸化と,  $\alpha$ -アルミナ皮膜の生成 (溶融塩電解における陽極現象の研究 第 1 報)

東京都立大学工学部工業化学教室

田島 栄, 早田正明,

森 健実, 馬場宣良 (15分)

種々の溶融塩中の陽極現象について調べているうちに  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  の単塩又は混合塩の低溶融浴で  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の皮膜を得る事を発見した.

従来  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を  $1,200^\circ\text{C}$  以上に加熱して始めて得られており, 又水溶液の陽極酸化により生成する皮膜は, 無定形の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  で, 高圧 ( $500\sim 1000 \text{ V}$ ), 高温 ( $100^\circ\text{C}$  以上) でなければ結晶度の良い  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を得る事が出来ないとされていた. 然るに前記の低溶融浴で化成すると, 温度  $100\sim 250^\circ\text{C}$ , 電圧  $200 \text{ V}$  以下の条件で,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を主とし, 且つ結晶度の良い  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を少量含む皮膜を得ることができ,  $1 \text{ A}/\text{dm}^2$  で化成した場合, 皮膜の厚さは  $2.1\sim 5.2 \mu$  程度で, 電流効率 70% 前後, coating ratio は  $1.706\sim 1.806$  である.

皮膜の一般的性質は多孔性で, 見掛けの比重は 2.96 で,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の何れよりも小である. 皮膜そのものの耐食性は非常に優れ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , リン酸-クロム酸混液などに不溶で, 容易に地金の Al を剝離採取する事が出来る. 又皮膜を  $1,000^\circ\text{C}$ ,  $2.5 \text{ h}$  灼熱した後の灼熱減量は 0.64% であった. これらの事実よ

り、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜ではないかと推定し、G-M 管自動記録式 X 線分析装置により、反射法によって皮膜の X 線解析を行った。

$\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $-\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $-\text{KHSO}_3$  各浴で化成した試料は何れも同様に  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の線が強く出て、その他に  $r$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の線も若干あり、化成時間の短いものは  $r$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の多い傾向があった。

98%以上の濃硫酸中で Al を化成すると、外観、性質はほとんど同じものが得られるが、X 線分析の結果は溶融塩浴により得られるものに較べ結晶性悪く、 $r$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主としている。

## 26 B 17 塩化による金属マグネシウム中酸素の定量法\*

日本曹達株式会社高岡工場

小田伸彬, °則島勝典 (15分)

金属材料或いは Ti, Zr, U 等の金属精錬用還元剤等に用いられている Mg は酸素との反応性が大きく、その精錬過程で酸素の混入により汚染される機会が少なくない。

Mg に混入される酸素の挙動は必ずしも明らかではないが、一般に酸化物及びその他の状態で Mg の金属材料としての諸性質を劣化せしめ、又還元剤に用いられる場合には Ti, Zr 等の製品々質を低下せしめる重要な要因をなすものである。従って酸素を分析することは Mg の精錬工業においては勿論、Mg を含む各種金属材料の製造工業や Mg を還元剤として用いる各精錬工業の製品品質並びに技術等の管理や改良を行うのに極めて重要なことである。

Mg 中の酸素定量法は Mg がその酸化物との融点差が大きい等のために既知の金属中酸素の各種定量法の適用が難かしく、Mg 中酸素の定量法については従来全然報告されておらず、僅かに酸化マグネシウムの定量法が一、二報ぜられているにすぎない。

以上の様な事情から演者等は Mg 中の酸化マグネシウム及び全酸素の定量法につき種々な研究を行い、前者については第 24 回大会でハロゲン化アルキルを用い、Mg と MgO の分離による定量法を報告した。後者については主として各種乾式法を検討の結果、HCl ガスによる Mg の塩化分解により Mg 中の遊離酸素及び Mg, Ti 等と結合せる酸素をそれぞれ約 100% の回収率で定量し得る方法を確立した。

\* 本報は金属マグネシウム中の酸素定量法の研究 (第 2 報) とする。

本法の概要：アルゴンを溢流させながら試料と黒鉛粉末を入れた黒鉛ボートを反応管内に挿入し、分析系内をアルゴンで置換後、塩化水素ガスを管内に導入し試料を加熱 ( $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ ) 塩化、分解せしめる。次に分解ガス ( $\text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$ ) と HCl ガス等の混合ガスを白金-炭素粒層 ( $1,000^\circ\text{C}$ ) に通過し、塩化反応によって生成された酸素及び酸素と化合のガスを全部一酸化炭素に統一し、無水沃度酸により一酸化炭素を炭酸ガスに変えて秤量し酸素を算出する。

本法の分析精度は変動係数で約 8%, 所要時間はボートの洗滌処理に 1h, 試料の分析に 1.5h, 計約 2.5h である。酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の添加回収率は何れも約 100% であり、酸化アルミニウムの回収率は充分ではない。即ち、本法は Mg 中の遊離酸素と通常の Mg 中に存在すると推定される大部分の酸化物中の酸素の含量を定量する方法として実用に適するものと思われる。

## 26 B 18 マグネシウム中の不純金属元素の定量分光分析法

日本曹達株式会社高岡工場

小田伸彬, °井戸原 満, 角尾貞之 (15分)

周知の様に Mg は金属材料以外に Ti, Zr 等の精錬における重要な原料であり、この場合その含有不純分元素は何れも Ti, Zr の汚染原因となる。従ってその不純分を精密に分析することは Mg の製造においても亦 Ti, Zr 等の精錬の見地からも重要なことである。Mg 中の金属不純分元素の分析法については、既に湿式化学分析法、分光光度法、分光分析法等、可成り多く発表されているが多数の不純分元素を定量する場合、前 2 者は操作が煩雑で、しかも手数がかかる。他方、後者は一般に簡便、迅速且つ高感度の分析が期待されるが金属精錬用高純度 Mg の様に、その含有不純分元素が極微量の場合に関する研究成果は殆ど報告されていない。著者等は高純度 Mg 中の微量金属不純分元素の定量分光分析法につき検討し、14 元素を同時に定量し得る溶液試料の弧光励起による分光分析法を確立し、昭和 28 年より工業的実用に供して来た。本研究による主なる研究成果及び方法の概要は次の通りである。

主なる研究成果; (1) インゴットにおける不純分元素の偏析は殆どみられないが、供試料は熔体において採取したものを Mg 内張りの鋳型に鋳造する方法が適当と思われた。(2) 試料の完全溶解等の理由から溶解剤は HCl が適当であるが、この場合溶解条件により試料中不純分が逃散する可能性があることが見だし、その防止策が

明らかにされた。(3) 多くの実験により最も高い精度と感度を与える分析条件と分析線対が選ばれた。(4) Seidel 黒化度は Al と Si の精度の向上に有効であることがみられた。(5) しばしば見られる Cu の分析値変動が発光の際に使うチャックとピンセットからの汚染によるものであることが見出され、チャックの考案試作等により Cu の精度が著しく向上された。(6) 分析実用体系を確立する為に、7種の操作要因につき誤差の見地からその許容範囲を求めた。これらの結果から、試料溶液を含浸させる際の炭素極の温度、炭素極に含浸させた試料の乾燥状態及び露出時間の3要因は厳密な管理を要するものであることが知見された。

以上の様な研究成果により確立された分光分析法は、試料を HCl に溶解し、炭素電極に含浸させ、直流弧光 (200 V, 8 A) で励起することを骨子とし、Mg 中の Al, Cu, Ca, Fe, Mn, Si, Cr, K, Ni, Sn, Sr, Ti, V, Zn を同時定量することが出来る。定量下限は Cu, Ni が 0.0005%, Sn, Sr, Ti, V が約 0.003%, その他の元素は約 0.001% である。精度は平均変動係数が大体 10% 程度である。

4月27日 午前の部

#### 27 B 19 電気防食用亜鉛新合金の特性について

三菱金属工業株式会社 三菱研究所

坂野 武, 三田一夫 (20分)

電気防食用流電陽極としての亜鉛は高純度亜鉛が一般に用いられて来たが、高純度亜鉛は亜鉛の溶出に従って生ずる腐食生成物が表面に固着する性質を有し、この固着腐食生成物のため陽極特性に変動を生じ易く、次第に特性劣化の傾向を示し、場合により必ずしも満足な結果を与えないことが明らかとなった。

我々は高純度亜鉛に生成固着する腐食生成物の生成状態を究明し、その性状を改善することにより、すぐれた流電陽極用亜鉛合金を完成した。

この亜鉛合金は高純度亜鉛に In, Tl, Hg, Cd 等の元素を一種又は二種以上添加した亜鉛合金である。これらの元素は亜鉛と固溶体を形成するとき最も効果を発揮し、実用上は 0.1% 或いはそれ以下含有せしめた合金が使用される。この新合金の流電陽極面は著しい均一溶解性を示し、溶出面は微視的にはスポンジ状を呈するため腐食生成物の固着が防止され、溶出亜鉛イオンの拡散が容易となり、腐食生成物はその生成附着量を著しく減じ、且つゼリー状となるもので、流動海水中では多くの場合脱落して常に金属面を露出する結果、流電初期の電極電

位並びに発生電流が終始持続され安定した特性が得られる。又亜鉛陽極の自己腐食は主として亜鉛金属と腐食生成物間の局部電流によるものと認められるが、この新合金は腐食生成物の生成固着に關し著しい改善がなされるため自己腐食は極めて少く、高純度亜鉛の発生電流効率 94~96% に対して 97~99% という高い値に達する。

尙添加元素として Sn, Pb, Bi を適量添加により若干の特性改善が得られ、特に In, Tl, Cd 等と易融合金組成に従って適量添加すれば、すぐれた特性が得られる。

次に In, Cd の添加は Fe 不純分の弊害に対し顕著な抑制作用を有し、Fe の存在においても高純度亜鉛と同等若しくはそれ以上の特性が得られる。尙 Al の添加が Fe に対して抑制作用を有することは周知の通りで、我々も Al 添加により高純度亜鉛程度の特性が得られることを認めた。しかし新合金並びに高純度亜鉛に対する Al の添加は 0.5% 以下において特性に影響を与えない。

船体外板防食の実船比較試験において、新合金 (d=0.05%) は従来の高純度亜鉛陽極に対し 1.7 倍の溶出量を示し、新合金表面には腐食生成物の附着を認めなかった。

以上に関し比較試験の結果を報告する。

#### 27 B 20 硫酸ソーダ溶液中の鉛の陽極現象 (第 6 報) 鉛の陽極不働態に及ぼす pH の影響

電通研 前田正雄 (15分)

1. 緒言 著者は前諸報において、定電流電解の際に得られる電極電位の時間的変化を解析して、鉛の陽極不働態に及ぼす塩素イオン、温度、磁界等の影響を調べて来たが、本報では同様の実験条件の下で、溶液の pH が不働態化に如何なる影響を持つかを調べた結果について報告する。

2. 実験方法 実験試料は、前報に用いたと同様で、市販最純鉛を丸棒型に鋳込んだもの、断面を、バフ研磨し更に、硝酸と醋酸アンモンの混合溶液でエッチしたものをを用いた。直径 1.5 cm, 電流 40  $\mu$ A, 即ち  $1.78 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> の下に得られる電位—時間曲線の直線部分から前報に従って硫酸鉛被膜の電気伝導度を求めた。電解溶液は 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と 0.1 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とを適量混合して pH を変化させ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃度は常に一定になる如くした。更に、上記の如き各種の溶液中において、種々の電流密度における見掛けの不働態化時間と pH の関係を求めた。また生成した不働態化被膜 PbO<sub>2</sub> を一定電流密度で還元するに要する時間から、PbO<sub>2</sub> 被膜の厚さを計算し、これと pH との関係求めた。実験温度

はすべて 20°C で、恒温水槽中で行った。

**3. 実験結果及び考察** 前報に示した如く、硫酸鉛被膜のイオン電導度が、被膜の緻密さを示す一つの測度と考えることが出来るとすれば、pH が小なる場合の方が電導度が小さいことは被膜が緻密であると考えられる。従って硫酸鉛被膜は、pH の小なる場合の方が薄い。但し、この原因が  $H^+$  にあるのか  $Na^+$  によるのか明かでない。見掛けの不働態化時間  $t_b$  は電流密度に反比例する。このことは硫酸鉛被膜が事実上絶縁体であると考えれば、V.F. Franck の鉄についての理論が鉛の場合にも成立することを示すものである。 $1/t_b$  と  $I$  とは直線関係にあるが、この勾配は pH 小なる場合程小さい。この直線が電流軸を切る点の値は不働態化に必要な最小電流密度であるが、これは pH が大なる程大きい。不働態化被膜  $PbO_2$  の状態は pH 小なる溶液中で生成したものの方が薄い。肉眼的には褐色というより黒みがかかった紫色であった。中性溶液中では褐色のものが得られた。

鉛の不働態被膜  $PbO_2$  は二つの別個の過程によって生じ、所謂 Flade 電位で生成するものは rhombic 型の結晶構造を有するが、上の相異が、このような構造の差異によるものかどうかは定電位電解法による実験結果と対照して見なければならぬ。このような考察については続報において詳述する。

## 27 B 21 腐蝕研究における分極曲線測定に関する所見

北大工学部 岡本 剛, °永山政一 (15分)

従来、腐蝕研究において種々の異なった分極曲線測定法がとられているが、測定結果から妥当な解釈をひき出すためにはそれらの測定法の意義を明確に把握する必要がある。測定法の主なものとして (イ) rapid galvanostatic, (ロ) slow galvanostatic, (ハ) rapid potentiostatic, および (ニ) slow potentiostatic の4つが挙げられるが、こゝでは一応前二者のみを問題とする。金属電極に対し一定の外部電流  $i$  を与えると、短時間の急激な電位変化の後  $E_R$  に到達するが、通常はその後も長時間に亘り電位移動が継続して起り終極の定常値  $E_S$  におちつく。“rapid method” および “slow method” とは、それぞれ  $i$  を種々に変化して  $E_R$  又は  $E_S$  を求める方法をいう。以下両方法の特質を具体例について明かにする。

[Slow Method] 長時間に亘る電位移動は初期の電気化学二重層以外の電極表面状態変化に対応する。これには例えば (イ) 界面近傍の溶液中における反応物の濃

度、(ロ) 発生ガスの表面吸着率、(ハ) 金属中へのガス吸収量、(ニ) 腐蝕による表面粗度、(ホ) 不純物の表面吸着率、(ヘ) 表面被膜の被覆率などの変化が考えられる。従って (イ)、(ロ) の場合のように表面状態変化の原因が比較的単純であれば与えた電流による表面状態の変化を理論的に推定しうるから、この種の分極曲線を反応機構解明に用いることが出来る。しかし通常の腐蝕研究においては更に (ニ) (ホ) (ヘ) などが問題となり事情が一層複雑であるから、このような方法による測定結果の解釈は甚だ困難である。

[Rapid Method] この方法は二重層充電以外の表面変化を起さずに、与えられた出発状態の表面に対応した分極曲線を探めようとするものである。曲線は活性化分極曲線 (濃度分極を含まず) であって、常に一つの Tafel 関係を与えるから、交換電流  $i_0$  および遷移係数  $\alpha$  を知って反応機構解明の手段を提供しうる。腐蝕反応系については、腐蝕時の表面状態に対応した局部電池分極曲線を求めてその性格を明かにしうる。この方法の適用には、常に表面状態変化の速度が二重層充電の速度に比べて充分遅いという前提が必要であるが、これが満されない場合もありうる。例えば常温中性溶液中の Fe、中性水溶液中の高純度 Al のとくにカソード分極側においてその例が見られる。最後に “rapid potentiostatic” と “rapid galvanostatic” の二方法の関係について附言する。

## 27 B 22 Al アノードの直流及び交流分極特性と表面状態との関係

北海道大学工学部

岡本 剛, 永山政一,  
°諸往 高, 荒井 深 (15分)

著者等は先に「電解脱珪法」の基礎的研究の一環として、Al アノードの異常溶解現象の機構を究明したが<sup>(1)</sup>、その際当研究室で発展させた「迅速分極特性測定法」(rapid galvanostatic method) を用いて、NaCl-HCl-HAc 水溶液 (pH 3.5) 中で一定の外部アノード電流によって、表面状態を一定に保持した Al の局部アノード及びカソードの分極特性を明かにすることが出来た。今回は更に同じ条件で Al アノードの交流周波数特性 (0.2 ~ 5.0 kc/sec) の測定を行い、この結果と分極特性の測定結果から、 $Cl^-$  を含む水溶液中における Al の表面状態に対するアノード電流の影響を調べた。

分極特性測定の結果によると、一定の表面状態 (アノード電流一定) では、局部アノード及び局部カソードの分極特性は共に Tafel の関係を満足し、アノード電流



の大きい増大に略々反比例して、両分極抵抗の減少が見られた。これに対して交流周波数特性の測定結果によれば、外部アノード電流を与えない場合は交流抵抗  $R_p$  は周波数の増加に略々反比例して減少し、電気容量  $C_p$  は周波数に無関係であった。この特性は Fe のクロメート溶液中における不動態被膜について得られたものと全く同様である<sup>(1)</sup>。(被膜の厚さは約 100 Å 程度)。この試片にアノード電流を与えると  $C_p$  は殆ど変化せず、特に低周波数側 (0.2~1.0 kc/sec) の抵抗が周波数に関係なく一定という結果を得た。この抵抗値  $R_0$  はアノード電流  $I_0$  に反比例し  $R_0 I_0 \approx 0.25 [mA \cdot \Omega] \dots (1)$  今  $R_0$  が局部アノード及びカソードの放電過程 (Durchtrittsvorgänge) の抵抗に基くものと見做し得るならば、

$$I_0 R_0 = b/2.303 \dots (2) \quad \text{但し } b = \frac{b_a, b_c}{x b_a + (1+x) b_c} \dots (3)$$

$b_a, b_c$  はそれぞれ局部アノード、カソードの Tafel 線の  $b$  値、 $x$  は自己腐蝕による過剰溶解率である。実測の Tafel 線から得た平均の  $b$  値は 0.50 であるから、交流法から求めた (1) の結果は迅速法で求めた結果とかなりよい一致を示した。

以上の結果から、非分極状態では大部分の Al 表面は酸化被膜又は類似の被膜で覆われて、不活性状態にあるが、一旦外部からアノード電流を与えると、被膜の一部が破壊されて新たにアノード及びカソードとなり得る活性面を生ずることを推論出来る。この際の活性表面の面積は外部のアノード電流の大きさに比例して増大する。最後に迅速法による電位-時間曲線の異常性の有無と使用試片の侵食状態の比較から、活性表面の性質を Al に含まれる不純物の種類及び分布状態との関連性から考察する。

#### 文献

- (1) 岡本, 永山, 諸佐, 荒井: 日化第 10 年会講演 (1957-4)  
(2) 岡本, 三谷, 永山: 電化, 24, 69 (1956)

23.5 g を溶解し、陽極電流密度を 1.5~3.5 A/dm<sup>2</sup> の範囲でかえて 139 Ah 電解し (温度は電解ソウを水を浮かした水中に入れて調節した)、陽極電流密度が無水酢酸では 2.4 A/dm<sup>2</sup>、アセトンでは 2.9 A/dm<sup>2</sup> 程度のときがトリフルオル酢酸の収量が最も大であった。すなわち CF<sub>3</sub>COONa として無水酢酸では約 24 g、アセトンでは約 22 g をえた。またアセトンのほうが無水酢酸を試料とした場合に比べてトリフルオル酢酸の収量が少く、かつ陽極電流密度の影響をうけやすかった。

つぎにトリフルオル酢酸の生成が陽極電流密度に著しく影響をうけ、かつ炭素-炭素鎖が切断したフッ素含有化合物が生成することから、なるべく適度のフッ素化をするために数秒間の週期で陽極と陰極とをかえて無水酢酸を試料として電解した。

まず無水フッ酸 750 ml に無水酢酸 38.0 g を溶解し (温度は前と同様にして調節した)、2, 3, 5 sec ごとに陽極と陰極とをかえて約 120 Ah 電解し電流密度 (1.6~2.7 A/dm<sup>2</sup>) の影響を調べた。その結果トリフルオル酢酸の収量は 2 sec では最初の陽極の電流密度が大なるほうがよく、3 sec では 2.3 A/dm<sup>2</sup> 程度がよく、5 sec では最初の陽極の電流密度が増すに従って減少した。

また無水フッ酸 750 ml に無水酢酸 60.0 g を溶解し 3 sec ごとに陽極と陰極とをかえて約 120 Ah 電解したときは最初の陽極の電流密度が 1.6~2.7 A/dm<sup>2</sup> では電流密度が大なるほどトリフルオル酢酸の収量は増加した。なお無水フッ酸 800 ml に無水酢酸 64.0 g を溶解し 7 sec ごとに陽極と陰極をかえて約 125 Ah 電解したときは、最初の陽極の電流密度が 2.1 A/dm<sup>2</sup> 程度のときトリフルオル酢酸の収量が大きくなった。

トリフルオル酢酸は一方方向の直流の場合よりも週期的に陽極と陰極をかえた時のほうが能率よく生成した。

### 27 B 24 シスチンよりシステインの電解的製造 (第 1 報) 電解還元によるシステイン塩の製造

東京工業大学資源化学研究所

水口 純, 鈴木周一,  
高橋不二雄, 河崎洋徳, (15分)

食品強化剤或いは放射能障害治療剤として最近注目されて来たシスチンの製造は人毛を原料として得られるシスチンを、旧式な純化学的方法 (Zn 又は Sn と HCl) によって還元してその塩を収得しているものが現状である。この在来法は製品収率並びに純度が低く又 Sn, HCl, H<sub>2</sub>S, ピリジン, アルコール等の副資材を多く消耗するためにシスチンの製造は高価につき又大量生産にも適さない。

### 27 B 23 電解によるフッ素化の研究 (第 2 報)

週期的に陽、陰極をかえてのトリフルオル酢酸の生成

名古屋工業技術試験所

小島林平, 林 禎一, 高木終司 (15分)

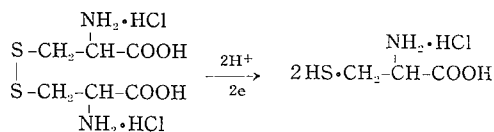
第 1 報 (昭和 31 年秋季講演会) において試料を異にする場合のトリフルオル酢酸の生成、さらに無水酢酸を試料として濃度と陽極電流密度がトリフルオル酢酸の生成におよぼす影響を調べた。

今回は第 1 報とほとんど同じ装置を用い、さらに無水フッ酸 800 ml に無水酢酸 40.5 g、あるいはアセトン

本研究は電解によってシスチンの還元を行い、上記在来法の諸欠点を排除しようとするを目的としている。

シスチンの電解還元はシスチンを酸又はアルカリに溶解して陰極液とするが一般にアルカリ性における電解還元は収率が低く（行方不明率が高い）又電解液よりシスチン採取するのに薬品を要し、後記する酸性電解に比して利点が少い。

酸性電解においては、塩酸シスチン採取を目的とする場合は塩酸酸性シスチン溶液を、硫酸シスチンの場合は硫酸酸性溶液を陰極液とする。



陰極は一般に鉛が好ましく、電流効率並びに変化率は殆ど定量的であって、塩酸塩の場合は電解終了液を減圧下に蒸発乾燥するだけで相当純度高いシスチン塩酸塩が略定量的に得られる。

電極材料、電流密度、温度、電解液組成、原料及び製品の純度、収率等について工業化学の見地から追及した結果について詳しく報告する。

## 27 B 25 シスチンよりシステインの電解的製造 (第2報) 電解脱酸による遊離システインの製造

東京工業大学資料源化学研究所

水口 純, 鈴木周一  
高橋不二雄, 河崎洋徳 (15分)

システイン塩より遊離システインを製造することは従来必ずしも容易なことではなく、通常の化学常識に従って中和剤としてピリジン、析出剤としてアルコール等の薬品を消耗的に使用しなければならなかった。又製品が比較的不純であるために空気中の酸素による酸化が比較的激しく製品の純度並びに収率の低下を来す感が多かった。

本報は当研究室が以前から提唱する“電解脱酸並びに集酸”の方法を遊離システイン製造に対して応用し、極めて好ましい結果を得たので報告する。

即ち第1報のようにして得られたシステイン塩の酸性溶液を陰極液として電解を更に続行することにより塩酸、又は硫酸は定量的に陽極室に移動せられ、少しも酸根や重金属を含まない純粋な遊離システイン溶液が自然に得られる。この液をそのまま減圧蒸発乾燥すれば略々定量的に遊離システインの結晶塊が得られ、或いはその液にアルコールを注加すれば美麗なリン片状の結晶が容

易に得られる。

遊離システインの製造の場合は陰極及び陽極材料に安心して鉛が用いられる、又陽極液から塩素ガス等が発生せず又酸の回収が出来る都合上硫酸溶液を電解液とすることが絶対に有利である。

電解液組成、電極材料、電流密度、電流濃度、温度、硫酸イオンの見掛けの輪率、脱酸度、製品の純度並びに収率等について追求した結果を詳細に報告する。

以上第1, 2報のように、シスチンよりシステインの電解的製造は有機電気化学上稀に見る典型的な好例であって、このように高純度の製品を電流効率高く、収率も殆ど定量的に還元剤、中和剤、精製剤等の副資材を消耗的に使用することなく、操作も極めて簡単に行われることは有機薬品製造に対する電解の応用例として理想的な事実に属すると信じこむに報告する。

## 27 B 26 5 A 定電位電解装置によるニトロベンゼンよりヒドラゾベンゼン生成機構の解析

東工大

関根太郎, 関 侃, 杉野喜一郎 (15分)

筆者等は既に、いわゆる陰極金属による間接的電解還元方式により、アルカリエマルジョンでニトロベンゼンを電解還元してヒドラゾベンゼンを製造する際の電解条件につき検討を加えて来た。

本報では更に上述の電解還元反応の機構を明らかにするため、新たに最大電解電流容量5Aの定電位電解装置を試作し、これを用いて実際の電解に使用される2~3種の陰極材料を陰極として、上記反応の各還元段階における電流-電位曲線を作り、これに基づいて決定された適当な電位にそれぞれの陰極電位を規正した電解を行った。その結果一応従来行なって来た実験より予期されていたような結果を確認することが出来た。例えばアゾベンゼンよりヒドラゾベンゼンへの還元段階については、アルコールを電解液に加えて、アゾベンゼンを完全に溶解した陰極液を用いれば、アルカリに全く不溶なニッケルを陰極とした場合にも定量的にヒドラゾベンゼンが生成するのに反し、ベンゼン等を加えてアゾベンゼンをエマルジョンとした場合にはニッケルを陰極とすれば、その電流-電位曲線はアゾベンゼンを加える前と全く同じ形をしており還元は起らないが、これに十分の亜鉛末を添加すれば、電流-電位曲線の形は変り、又この陰極液を用いて電解を行なえば、ニッケル陰極表面は亜鉛で完全に覆われ、ヒドラゾベンゼンが定量的に生成することが明らかとなり、この場合には、いわゆる間接的電解反応形式による還元が必要であることが確認された。これ

と同様にしてアゾオキシベンゼンよりの還元反応についても実験を行ない、この反応の機構を明らかにした。

### 27 B 27 アルミニウム電解蓄電器の陽極の構造と性質

電信電話公社電気通信研究所 檜山晋爾 (15分)

電解蓄電器は他の蓄電器に較べ誘電損失が大きい。この原因としては電解液を陰極としていることが主な原因であるが、これ以外に誘電体たる酸化皮膜の結晶構造が不完全であることが挙げられる。特に低電圧用電解蓄電器は電解電圧が低い為酸化皮膜の構造が無定形乃至僅かに結晶化し始めた程度で終わっている。アルミニウムを電解酸化してゆく場合に酸化皮膜の構造は電圧が上がるに随って、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナと順次安定な構造に変化してゆく。そこで低電圧用電解蓄電器の力率を改善するには、 $\gamma$ -アルミナ又は $\alpha$ -アルミナを低電圧で作らせるようにすればよい。然し低電圧でかかる結晶を作ることは至難である。Liebenfeld, Scholte, Altenpole等の諸種の測定結果によれば、皮膜の構造として金属面に接近して良い誘電体であり、伝導度が微少で厚さが電解電圧によって決る層と、第一の層に重なって伝導度が良く一定の厚さを持つ層からなるとしてあり、何れも金属面に近づくに従って比抵抗が増加するような結果となっている。そこで私は充分電解酸化を行って $\gamma$ 又は $\alpha$ -アルミナを作り充分結晶を発達せしめる。この際必然的に酸化皮膜が厚くなっているから、これを任意の厚さまで溶解すれば伝導度の小さな部分が残ればこれを用いば低力率大容量の蓄電器を得ることが出来ると考えて実験を行った。

溶解液としては珪酸ソーダ、苛性ソーダ系が最も良い結果が得られた。溶解方法としては例えば 200V に化成したものを 20V 印加して溶解液中につけて置けばアルミニウム酸化皮膜は溶解して 20V 相当の厚さ即ち 200Å 前後の皮膜の厚さになって溶解が止りそれ以上幾ら長時間置いても変化がない。一例として 200V 相当の厚さの皮膜を 20V 相当のものまで溶解する場合、1 規定の珪酸ソーダと 1 規定の苛性ソーダの混合比を種々に変えて実験した場合に混合比と溶解時間は両対数目盛りで直線関係をなす。

又溶解カーブから酸化皮膜の性質及び構造を調べると諸文献に現われた結果とは異なり、酸化皮膜は電解液に接した皮膜は非常に溶解し易い性質で次に高抵抗皮膜があり、内部にゆくに従って徐々に比抵抗が減少する皮膜から成ると考えると実験結果と良く一致する。

### 27 B 28 長須鯨油の無声放電重合に関する研究

鉄道技研 後藤田正夫, 関口吉造 (15分)

前月(第23回大会)に於て我々は抹香鯨油の無声放電重合について述べたが、今月は長須鯨油について行った結果について報告する。これは主成分がトリオレインであり、代表的な脂肪油であるので、その反応は油の無声放電反応機構の考察並びに実用的な立場より意義あるものと考えられる。

実験は従来同様であって、ガラス製同心円筒型シーメンスオゾナイザー(一月装入量 200 cc)で、電極部は長さ 28 cm, 外径 2.7 cm, 内径 2.3 cm, 電極間隙 2 mm のものを使用し、 $H_2$  圧 20 mm Hg 70~80°C にて 500 c/s, 11 kV にて無声放電反応せしめ反応進行と共に放電管下部より随時試料を採り分析に供した。しかして電流は熱電堆型電流計により、消費電力は積算電力計により高圧トランス一次側で測定し、トランスロスを補正して求めた。

油は常法により粘度、屈折率、比重、分子量(シクロヘキサンを用いた凝固点降下法)、溶液粘度、(トルオール溶媒)、沃素価、酸価、鹼化価を測定し、更に赤外及び紫外外部スペクトルをも調べた。

反応結果を総括すると、原油 0.35 st (100°F) (A) のものを 30.5 st (B) 迄重合せしめた所、重合は初期に緩徐に後期に急激に進行するが、分解反応は少く、酸価、鹼化価は、それぞれ (A) 0.5, 196.8, (B) 5.7, 179.3 であった。

重合反応と共に沃素価は低下するが重合の著しい反応後期では変化しなくなり (A) 118.3, (B) 106.4 であった。デエン価も同様前期に増大した後変化少く、(A) 0.5, (B) 2.9 となる。

重合に伴う程度と分子量は比例せず後期の粘度増加に比して、見掛け分子量は著しく低い。(A) 856, (B) 1500, 亦  $[\eta]/M$  は反応前期で約  $3.4 \times 10^{-5}$ , 後期で  $6 \times 10^{-5}$  となり、重合油の構造の異なる事を示している。

赤外部スペクトルによる変化では、 $13.8 \mu$  及  $10.3 \mu$  の吸収の変化から、重合反応により二重結合は減少するが、反応前期に trans 異状化反応が生ずる事が認められる事を知った。

### 27 B 29 塩化タンタル及び塩化ニオブの製造及びその加水分解性の研究

工業技術院電気試験所

石山豊次, 黒田 正 (15分)

純  $Ta_2O_5$  及び純  $Nb_2O_5$  をそれぞれ炭素末と混じり石炭

管中で加熱し  $\text{Cl}_2$  ガスを通じた。脱水が完全ならば酸塩化物は生じない。最適製造条件は、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  に対しては温度  $550^\circ\sim 650^\circ\text{C}$ 、流速  $0.6\sim 1.0\text{ cc/min cm}^2$  (炭素/oxide) 混合比  $0.15\sim 0.30$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  に対しては  $500^\circ\sim 650^\circ\text{C}$ 、流速  $0.5\sim 1.0\text{ cc/min, cm}^2$ 、混合比  $0.25\sim 0.40$  で、共に反応率  $97.0\sim 99.5\%$  であった。製造直後の塩化物は粉末で、多量の  $\text{Cl}_2$  gas が附着し、(1 mol につき  $6\text{ Cl}_2$  以上) 加水分解し易いが、 $\text{CCl}_4$  と共に  $230^\circ\sim 255^\circ\text{C}$  で減圧蒸溜すれば海綿状となり、大部分の  $\text{Cl}_2$  を失い、安定化する。100倍の  $12\text{ N HCl}$  には最高  $13.4\%$   $\text{H}_2\text{O}$  には  $0.5\sim 0.7\%$ 、水和した  $\text{TaCl}_5\cdot 3\sim 6\text{ HCl}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  の場合) 又は  $\text{TaCl}_5\cdot 9\text{ HCl}$  ( $12\text{ N HCl}$  の場合) の形で溶解する。不溶部は水和した  $\text{TaOCl}_3\cdot 2\sim 3\text{ HCl}$  である。

加水分解の難易による Ta と Nb の分離は殆ど効果を認め得ない。

$\text{N HCl}$  に塩化物を加え、Dowex-2 イオン交換樹脂を用い、分離を試みたが、酸塩化物生成のため操作が困難で、カラム法流速  $0.5\text{ cc/min, cm}^2$  の最適条件でも、弗化物の場合ほど効果はない。

### 27 B 30 高周波渦流を利用した非磁性金属素地上の皮膜の厚み測定法

科学研究所

武井 武, °杉本光男, 小沼香次郎 (15分)

高周波電流が流れている線輪を、厚みを測定せんとする皮膜上に載せると、素地と皮膜に高周波渦流を生じ、これが線輪のインダクタンスを変化させる。このインダクタンスの変化量から皮膜の厚みを知ることが出来る。ここでは、この原理を利用して非磁性金属素地上の各種皮膜の厚みを測定する方法の基礎研究の一部と、この原理を応用して試作した膜厚計について説明する。即ち、線輪の形状及び大きさの影響、周波数の影響、皮膜並びに素地金属の電気伝導度の影響等の基礎となる研究結果について報告する。また、試作膜厚計の構造、測定回路及び各種金属皮膜 ( $\text{Zn}$  上の  $\text{Cu}$ 、 $\text{Cu}$  上の  $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$  上の  $\text{Cr}$  等) について測定した結果を述べ、皮膜の平滑度、電着条件、加工度の影響、精度等に及ぶ。試作膜厚計の周波数は  $800\text{ kc}$ 、測定回路は比較的簡単で、一個の線輪で各種素地上の皮膜の厚さを測定することが出来る。加工度の影響は比較的少ないが、皮膜の表面が粗であると、若干測定誤差が大きくなる傾向がある。また、 $\text{Ni}$  皮膜は電着条件により、測定値が多少異なる傾向が認められた。

### 27 B 31 磁気録音皮膜を有する感光材料の現像について

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)

従来の発声映画フィルムの光学録音に代って磁気録音方式が次第に多く用いられるようになってきた。またシンクロリーダー・システムの実現に伴い、予め印画紙の裏面に磁性膜を形成し、シンクロシート化した印画紙の製造が行われる見込みがある。このような場合には、磁気録音トラックを有する生フィルムや、裏面に磁性膜が形成され、シンクロシート化された未感光の印画紙が現像処理をうけることになる。このさい、磁気録音フィルム中に分散している酸化鉄粉 (主として  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  などの微粉末) が現像液や定着液中に溶け込み、感光乳剤に何等かの影響を及ぼすのではないかとということが懸念される。

本研究はこのような影響があるかどうかを調べたものである。その結果、現像処理に対して、磁性膜の存在はほとんど全く影響を与えないことを知った。なお参考として鉄イオンが現像液に混入した場合、感光材料の特性曲線や、ガンマに与える影響、またはカブリや粒子の荒れに対する作用などについて測定を行った。

実験法としては、まず長時間にわたって現像液および定着液中に浸漬された磁性膜の状態を観察し、かつその溶出について調べた。

また  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  を故意に現像液中に添加して、前述のような諸特性に与える影響を研究した。

### 27 B 32 磁気録音読書機用録音シートの磁性材料と印刷特性 (第3報)

東京工業大学電気化学研究室

°佐藤 実, 並河 守, 星野 愷 (15分)

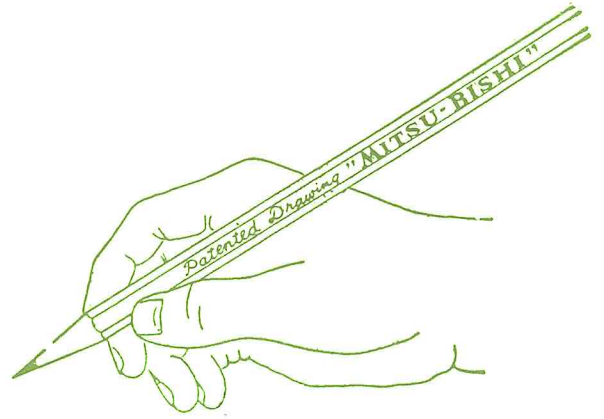
予め録音した1枚の録音シートをマスター・シートとなし、これに未録音シートの磁性膜が相互に接触し合うように重ねておき、磁界を加えてから双方を引離せば、マスター・シートより他のシートに録音トラックがプリントされる。このような接触磁気録音印刷方式について著者らは第1報で  $50\text{ c/s}$  の交番磁界を用いた場合、第2報において減衰振動磁界を用いた場合について報告した。

本報においては印刷磁界として直流磁界を使用した結果について報告する。

直流磁界の印加はつぎの2通りの方法で行った。



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。

6 H ~ 6 B 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。

9 H ~ 6 B 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



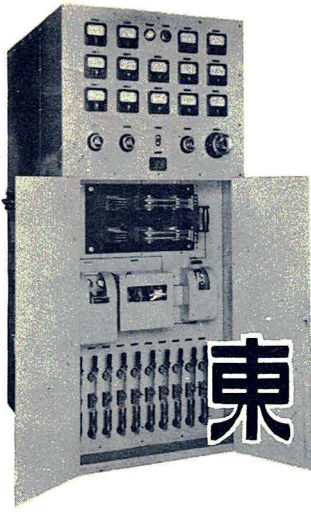
### — 営業製作品目 —

- |            |         |
|------------|---------|
| 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 6 2 電話白金 (44) 2211-4  
 玉川工場 東京都大田区矢口町 945 電話蒲田 (73) 2406





電解・電気鍍金用!!

高 能 率 ・ 経 済 的 な !!

- ◎ 営 業 品 目 ◎
- セレン整流器
  - ゲルマニウム整流器
  - 自動電圧調整器
  - SiCバリスタ一器
  - 亜鉛化銅変調器
  - 各種直流電源装置機
  - 直流電孤熔接機

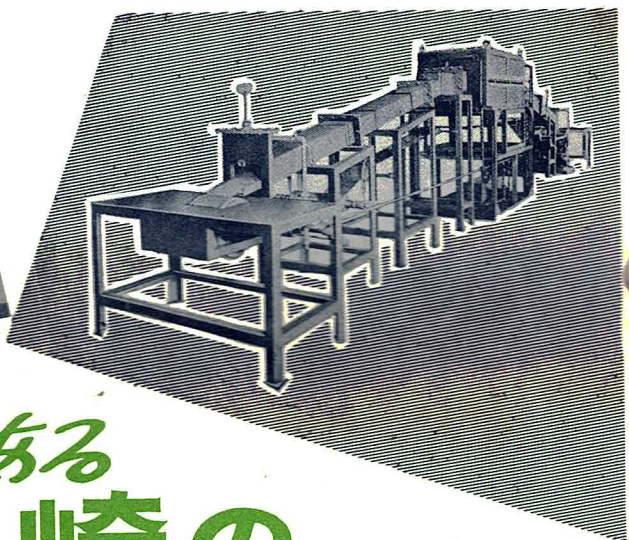
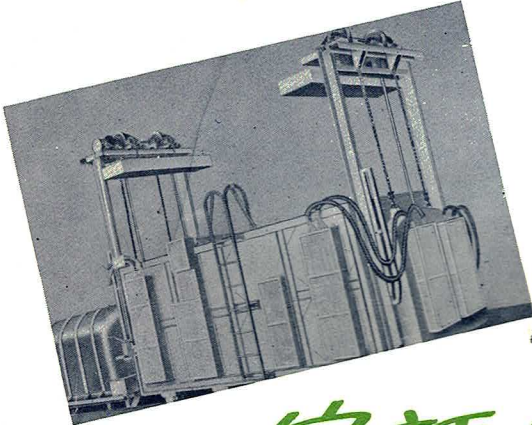
# 東邦 セレン整流器 ゲルマニウム整流器

アルカリ電池充放電用  
D.C 15V 1300A

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



## 定評ある 山崎の

営 業 品 目

- 無酸化雰囲気炉・電気熱処理炉
- タンマン電気炉・各種乾燥炉
- 温度調節用変圧器・温度計



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