

26回大会

# 學術講演要旨集

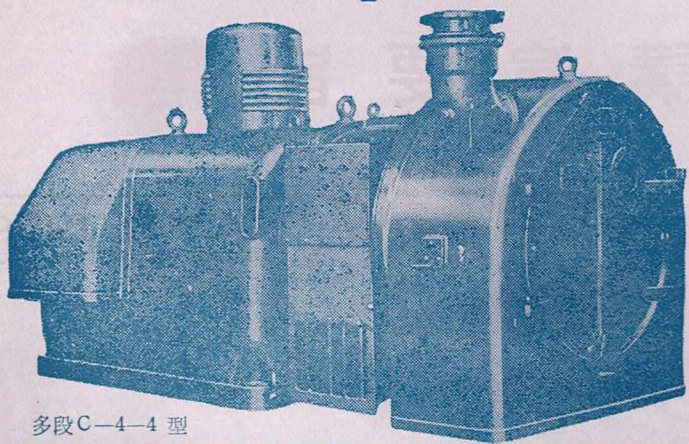
APRIL 1959

4月23日・24日

東京工業大學

社団法人電気化学協会

# Escher wyss 全自動完全連続押出式遠心分離機



多段C-4-4型

月島機械

## 特 徴

1. 完全自動連続式
2. 小型高性能
3. 良質製品生産
4. 維持費の節減
5. 取扱容易・運転安全
6. 据付が容易
7. 全密閉式

単段S型・多段C型



本 社 東京都中央区月島通5丁目9番地 電話東京(531)0131(10)  
 大阪出張所 大阪市北区梅田町47 新阪神ビル8階 電話大阪(36)0790(専用)(代表)1171(内線396-8)

# 電子管式 記録温度計



- ・型 式 E-434 (熱電式)  
E-464 (抵抗式)
- ・温度範囲: -100~+1600°C
- ・精 度: 全目盛の±0.5%
- ・記録紙巾: 帯 型 250 m/m



株式会社 千野製作所 東京都板橋区熊野町32 電(96)5285(代)~9  
 出張所・小倉市大坂町1~11 電(5)4250

## 電気化学協会 第 26 回学術講演プログラム

(於東京工業大学)  
○印は講演者  
( )内は時間(分)

4 月 23 日

## A 会 場 (新講堂)

## B 会 場 (第 1 会議室)

- 座長 清 山 哲 郎
- A 1 金属析出溶解の電極反応 (銅イオンの銅上への析出溶解過程)  
東工大・資 ○春山志郎, 市川惇信, 水野 滋 (20)
- A 2 混合電解質水溶液の電気伝導度および粘度について  
金沢大・理 外村徳三, ○岡本克昶 (15)
- A 3 界面電気の研究 (第 24 報)  
京大・化研 ○上田静男, 辻 福寿, 渡辺 昌 (30)

- 座長 上 田 静 男
- A 4 重水素の電解分離率に関する研究 (第 2 報)  
東大・工 ○高橋洋一, 岡 俊平, 向坊 隆 (15)
- A 5 Ferrous oxide の電解酸化に関する研究 (第 1 報)  
慶大・工 武井 武, ○尾島輝彦 (15)
- A 6 還元ニッケルの溶解性についての電気化学的研究  
九大・工 ○三根剛四郎, 坂井 渡, 九大・生研 清山哲郎, 鈴木 尙 (15)

- 座長 岡 本 剛
- A 7 脱水リン酸の鉄に対する溶解作用について  
東工大 佐治 孝 (15)
- A 8 放射能汚染, 除染の機構について  
東工大 向 正夫, ○佐治 孝 (20)
- A 9 淡水中における軟鋼の陰極防食基準に関する研究 (第 2 報)  
東工試 重野隼太, 小林豊治, ○中内博二 (20)

- 座長 館 勇
- B 1 金属配位化合物の安定度に関する研究 (第 5 報) チオシアン化第二鉄錯塩の安定度  
埼玉大・文理 早川保昌, ○高橋聖事 (15)
- B 2 アンモニウムクロムみょうばんの溶液構造に関する研究  
金沢大・工 ○山本 保, 横山盛彰 (15)
- B 3 水銀ジェット電極における物質移動  
東工大 外島 忍 (15)
- B 4 水銀ジェット陰極の限界電流の測定  
東工大 水野 滋, 外島 忍, ○折井清司 (15)

- 座長 早 川 保 昌
- B 5 ケルセチン溶液でのビスマスのポーラログラフ的挙動について  
京大・農 ○永田美之介, 北尾弘一郎, 館 勇 (10)
- B 6 二つの経路を通る先行反応による反応電流の理論  
京大・農 ○千田 貢, 館 勇 (15)
- B 7 二重電位差滴定の研究 (第 1 報) 銅オキシン塩の抽出率-pH 曲線  
立命館大・理 ○神原富民, 石井 猛 (15)

- 座長 向 坊 隆
- B 8 陽イオン交換樹脂の導電度温度係数  
鉄道技研 ○小瀬 豊, 宮本盛雄 (15)
- B 9 イオン交換樹脂膜を通る溶質および溶媒の拡散  
横浜国大・工 唐牛 勇, 辻 秀徳, ○松野武雄 (15)
- B 10 両性イオン交換樹脂膜による混合イオンの泳動分離について  
九大・工 ○石橋信彦, 坂井 渡, 九大・生研 清山哲郎 (15)
- B 11 結晶葡萄糖製造に対する電解の応用  
東工大・資 水口 純, 鈴木周一, ○高橋不二雄, 東 全男 (15)

13 時より A 会場において 通常総会, 論文賞, 技術賞, 特別講演

17 時より 懇親会 (職員食堂)

4 月 24 日

## A 会 場

## B 会 場

- 座長 杉 野 利 之
- A10 炎分光分析法による有機-無機混合物中の塩化物の定量  
日曹 小田伸彬, ○沢辺重治 (15)

- 座長 高 橋 樟 彦
- B12 金属酸化物電極の反応機構に関する研究 (第 2 報) 一銀酸化物電極の充放電機構について  
京大・工 吉沢四郎, ○竹原善一郎 (20)

- A11 塩素塩ソーダ製造用電解槽の塩素逸散についての考察 富山大・工 横山辰雄 (20)
- A12 水銀法食塩電解における不純物の影響 (水素発生  
の時間的変化) 山梨大・工 本尾 哲, 河西正隆 (12)
- A13 水銀法食塩電解における微量不純物による電流損失の機構 東工大・資 水野 滋, 外島 忍,  
布留川 靖, 稲垣吉穂 (15)

座長 水野 滋

- A14 解コウ塔の [H.T.U.] と総括係数 京大・工 日根文男, 吉沢四郎 (20)
- A15 解コウ塔の所要断面積 京大・工 日根文男, 吉沢四郎, 久代二郎,  
大坂曹達 横田範之 (20)
- A16 解コウ塔の所要容量とカセイソーダの濃度勾配 京大・工 日根文男, 吉沢四郎 (20)

座長 小野 慎一

- A17 ディヒドロオキシアントラキノン系のポーラログラフイー(第6報)アリザリンの還元波と Hg, Na イオンの関係 熊本大・薬 安河内一夫, 占部則明 (15)
- A18 定電位電解法によるトルクロル酢酸の脱クロール 熊本大・薬 占部則明 九大・生研 清山哲郎, 坂井 渡 (15)
- A19 ジシアンジアミドの電解還元の新検討 東工大 大戸敬二郎, 市川英一 (20)

10時

- B13 二酸化マンガンの物理化学的性質と減極能との関係 松下電器・中研 福田雅太郎 (20)

## 特別講演

## 原子力電池および太陽電池について

マツダ研究所 宮沢久雄 (30)

座長 福田雅太郎

- B14 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3) 本多電機 細野富造, 松井正好, 鈴木賢一  
スライド (20)
- B15 酸化ニッケル陽極の放電末期における電位について(第2報) 本多電機 細野富造, 川村景亮, 藤井重信  
(20)

11時

座長 田川 博

- B16 焼結式アルカリ蓄電池陰極板に対する製造条件の影響 電通研 森尾篤夫 (15)
- B17 鉛蓄電池の放電特性 電通研 園 明 (10)
- B18 浮動電池用鉛-カルシウム格子合金の陽極腐食 電通研 先崎茂夫 (15)
- B19 鉛蓄電池陽極活物質に関する研究(第5,6報) 京大・工 吉沢四郎, 神戸電機 淀 真一  
(30)

12時

14 時まで講演はありません

13時

座長 吉沢四郎

- B20 溶融塩電気化学の基礎的研究(第8報)  $MgCl_2$ -[LiCl, KCl(共晶)]系溶融塩の熱力学的性質と  $Mg(s)/Mg/Cl_2(l)$  の単極電位について 横浜国大・工 高橋正雄 (15)
- B21 溶融塩電気化学の基礎的研究(第9報) 溶融塩系の単極電位決定の試みに関する補遺 横浜国大・工 高橋正雄 (15)
- B22 溶融塩電気化学の基礎的研究(第10報) 溶融塩溶液の熱力学的性質 横浜国大・工 高橋正雄 (10)
- B23 溶融塩電気化学の基礎的研究(第11報) 溶融塩系の単極電位の系列とイオンの熱力学的性質 横浜国大・工 高橋正雄 (10)
- B24 溶融塩における陰極限界電流密度の研究(第3報) 微小白金電極を用いて溶融水晶石一フッ化カルシウム浴中に溶解した酸化亜鉛のポーラロ波 埼玉大・文理 城戸英彦, 石橋正嗣, 早川保昌  
(15)

- 座長 杉野喜一郎
- A20 オキシム類のポーラログラフィー (第2報)  
異性体に関する考察  
大阪府立大・教 中谷純一, 森 寛,  
木下 宏, 小野慎一 (10)
- A21  $\alpha$ および $\beta$ 置換ピリジンの電極反応 (第1報)  
カルボン酸のポーラログラフィーとその応用  
大阪府立大・教 中谷純一, 小野慎一 (10)
- A22 金属チタンの水素過電圧と自然電極電位 (第4報)  
チタン電極による Aceton の還元  
都立大 田島 栄, 岩間正修, 森 健実 (15)
- 座長 田島 栄
- A23 クロムメッキの電析機構 (第2報)  
クロム酸水溶液を陰極還元した際に陰極に生成する Chromium Chromate 皮膜について  
大阪府大・工 岡田秀弥, 石田武男 (15)
- A24 光沢亜鉛メッキ (光沢生成におよぼす添加剤の影響) 大阪府大・工 林 忠夫, 石田武男 (20)
- A25 磁気録音読書機用録音シートの磁性材料と磁気印刷特性 (第4報)  
東工大 星野 愷, 佐藤 実, 牧野良誓 (15)
- 座長 星野 愷
- A26 カセイソーダ-グリセリン浴よりの銅鉛合金メッキ  
岐阜大・工 立木正泰, 上野康定 (10)
- A27 バナジウム塩の電解還元によるバナジウム (III) 現像液の調整  
N.H.K. 技研 本多健一 (15)
- A28 中間試験装置による電気重合油の合成  
鉄道技研 後藤田正夫, 関口吉造 (15)
- 座長 武井 武
- B25 溶融塩ポーラログラフィー用照合電極の設定  
京大・工 吉沢四郎, 端野朝康, 一瀬光之尉 (15)
- B26 溶融塩ポーラログラフィーによる希元素の研究  
京大・工 吉沢四郎, 端野朝康, 一瀬光之尉 (15)
- B27 希土類リン酸塩鉱物の総合的利用に関する研究  
東工大・工材研 佐藤正雄, 小島 武 (15)
- B28 ジルコニウム製錬に関する基礎研究 (第1報)  
四塩化ジルコニウムの昇華圧ならびに酸化ジルコニウムの塩素化について  
東工大・資 舟木好右衛門, 内村孝太郎 (20)
- 座長 舟木 好右衛門
- B29 高チタンスラグの研究 (第8報)  
 $Al_2O_3 \cdot TiO_2 - MgO \cdot 2TiO_2 - Ti_2O_3$  系の状態図  
慶大・工 吉田哲郎, 上岡久芳, 武井 武 (15)
- B30 高温化学の基礎的研究 (第5報)  
 $CaO - CaC_2$  二元系状態図について (その1)  
横浜国大・工 十川統一 (10)
- B31 カルシウムカーバイドの電気的性質について  
横浜国大・工 十川統一 (10)
- B32 合成高分子炭素の研究 (第4報)  
ポリジビニルベンゼンの炭化  
日本カーボン 石川敏功, 榭山年夫 (15)

### 第3回日本アイソトープ会議論文募集

日本原子力産業会議, 日本放射性同位元素協会との共催で来る9月14日より3日間東京で第3回日本アイソトープ会議を開催いたします。

下記要領で論文を募集していますから希望者は下記事務局にお問い合わせ下さい。

記

部門別 理学, 生物学, 工学, 農学, 医学 (放射線障害を含む), 放射線化学, 安全取扱技術, 放射線関係機器の8部門

内容 各部門の基礎ならびに応用領域に属し, 既発表のものでも差支えないが, 第1回および第2回

原子力シンポジウムに発表していないものであって, なるべく完成され, 研究結果が明瞭なものであることが望ましい。

なお応募希望者は部門別, 論文題名, 所属, 住所 (別に必要あれば連絡先), 筆者名を明記して5月15日までにハガキで下記へお申し込み下さい。

東京都港区芝田村町 1-1

日本原子力産業会議内

第3回日本アイソトープ会議事務局

Tel (59) 6121~4(代) 7527(直通)

# 最少の予算で最も効果ある宣伝は 学会、協会誌の特利用を!!

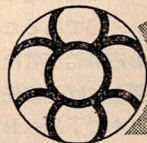
弊社一手取扱誌

電 気 化 学  
 化 学 と 工 業  
 日 本 機 械 学 会 誌  
 機 械 学 会 論 文 集  
 機 械 学 会 英 文 論 文 集  
 日 本 鋳 造 学 会 誌  
 工 業 化 学 雜 誌  
 日 本 化 学 雜 誌  
 日 本 鑄 物 協 会 誌  
 精 機 學 會 誌  
 産 業 機 械 化  
 建 設 機 械 化  
 早 稲 田  
 電 氣 工 學 會 雜 誌  
 水 産 學 會 誌  
 土 木 學 會 誌  
 同 位 體 與 放 射 線  
 燃 料 協 會 誌  
 塩 業 時 報  
 大 灰  
 石 灰  
 電 氣 協 會 雜 誌  
 港 灣 荷 役  
 其 他 學 術 技 術  
 專 門 誌 取 扱



弊社の社是

- 一、学会協会に対しては最も良き協力者であること
- 一、スポンサーに対しては最も良き代行者であること
- 一、常に正直にして確固たる信念を持ち正しき道を行うこと
- 一、全社員は常に明朗にして謙讓の美德を発揮し聊かも虚疑の事の無いようにすること
- 一、職分のすべては直にこれを実行し且つ誠実真剣であること



学・協会専門広告代理店

## 株式会社 共栄通信社

東京都中央区銀座西8の8 (新田ビル)  
電話 銀座 (57) 5333・5345

# 電気化学協会第26回大会 学術講演要旨

## A 会場

4月23日 午前の部 (9.00~12.00)

### A 1 金属析出溶解の電極反応 (銅イオンの 銅上への析出溶解過程)

東京工業大学資源化学研究所

○春山志郎, 市川惇信, 水野 滋 (20分)

金属析出溶解現象については研究が多いにもかかわらずその本質については未知の点が少なくない。この理由としては、つぎのような研究上の難点を挙げることができる。

- 1) 金属イオンの放電の交換電流が大きいため定常的な測定法では濃度過電圧, 抵抗過電圧が避けられないこと。
- 2) 析出溶解反応の素反応については溶液側拡散, 放電過程について知られているのみで, 結晶化過程についてはほとんど知られていないこと。
- 3) 固体電極の不均一性による難点。

近時電極反応解析の手段として非定常法が発展し, 上の1)の難点は除去されたが, 2), 3)については対策がほとんどない。

先にわれわれは銅固体電極に周波数応答法を適用した結果,  $R_s$  および  $1/\omega C_s$  の  $1/\sqrt{\omega}$  に対する傾斜が異なる銅イオンの拡散から区別される値よりきわめて大きいことを察知した。Hilson, Strickland, Bockris らもかかる事実を認め, これは電極の一部のみが放電反応に際して有効であるとして説明したが, われわれはこれを結晶化過程に拡散 (表面拡散あるいは結晶内拡散) を考えて説明した。Gerischer, Lorenz らも銀については表面拡散を仮定している。

われわれはさらにこの事実を詳細に調べるために, 定常電流を通じた状態において周波数応答法を適用した。測定装置は前に用いたブリッジで, 被測定電極は白金を溶解して作った球に銅メッキしたもの, 対照電極は白金黒をつけた白金に銅メッキしたものをを用いた。重畳した直流は陰分極の場合  $0.05\sim 5\text{mA/cm}^2$ , 陽分極の場合  $0.05\sim 0.3\text{mA/cm}^2$  の範囲である。

その結果低い分極の際には先に発表しごとく,  $R_s$  および  $1/\omega C_s$  が, ともに  $1/\sqrt{\omega}$  に対しよい直線関係をなし, 放電と拡散のみを含む過程であることを示唆するが, 電流密度を増すに従い,  $R_s$  および  $1/\omega C_s$  はともに彎曲し, 拡散, 化学反応, 放電過程を含む電極反応に特有な曲線を示す。すなわち銅イオンの析出溶解過程は拡

散, 化学反応, 放電のすべての素反応を含む過程であることがわかった。

以上の実験事実からはこの化学反応の内容は明らかでないが, 他の二, 三の実験事実からこの化学反応過程について詳細に論ずる。

### A 2 混合電解質水溶液の電気伝導度および 粘度について

京沢大学理学部

外村徳三, ○岡本克昶 (15分)

グリシンおよび塩化カリの  $0.25\sim 0.05\text{M}$  の混合水溶液の粘度および電気伝導度を  $15^\circ\text{C}$  から  $35^\circ\text{C}$  までの間の測定を行い, 水溶液の構造 (水和など) について推論する。

### A 3 界面電気の研究 (第24報)

京都大学化学研究所

○上田静男, 辻 福寿, 渡辺 昌 (30分)

非イオン界面活性剤と接する相として, 水銀のような不活性金属を選ぶなら, その分極電圧  $E$  を調節して, 水銀の可変電極  $q$  を変化 ( $E$  より負に) させることにより界面電気二重層内の電場を, ある範囲内に種々に変化させることが出来る。

インピーダンスブリッジ法による, 微分容量測定において, 電極の電荷を外部から加えた微小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われわれ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他に  $d\Gamma/dt$  にもとづく附加項が含まれている。ラウリルアルコール, エチレンオキサイド共重合物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。これについてはつぎのように説明した。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  $\Gamma \approx 0$  (分子吸着層ナシ) であるから, いずれの領域でも  $d\Gamma/dt \rightarrow 0$  である。ただ  $\Gamma \approx 0$  と  $\Gamma \approx \Gamma_{max}$  とのうつり変りにあた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。したがってこれらを desorption peaks と呼ぶ。なお, この desorption peaks の近辺でブリッジ

の平衡のとれぬところが現われる。これは界面活性剤と支持電解質イオンの脱吸着により水銀の単位表面積当りの界面電気容量が時々刻々変化するためと結論し、昨33年春の電気化学大会に発表したところである。

今回はこの点に重点をおきラウリルアルコール、エチレンオキシド水銀界面の微分容量測定により、界面活性剤の水銀面への吸着模様が相当明らかになってきた。

すなわち水銀滴が落下してから 0.4~2.8 sec の間の種類の時間における  $C-e$  曲線を求め界面活性剤一定濃度においてつぎの結果を得た。

(i)  $e$  のある範囲内 (0~0.4 V 位) では水銀滴落下から、われわれの測定範囲では微分容量の測定可能である。この実験結果は陰極線オシログラムから水銀滴表面の大部分は支持電解質の陰イオンによって二重層をつくっていることを示す。

(ii) **desorption peaks** 近辺と思われる  $e$  の範囲では微分容量の測定不能な点が出来た。すなわち

(a) 陽極領域では水銀滴々下後、われわれの測定時間範囲内で陰極線オシログラムが時間とともに変化する。その模様から 0.4 sec 位までは水銀滴の周囲は支持塩の陰イオンによる二重層が出来ているが、それ以上の時間になると時間とともに界面活性剤の吸着が増すことがわかる。

(b) 陰極領域の **desorption peaks** 附近では測定不能の陰極線オシログラムはわれわれの測定時間内ではほとんど変化をみなかった。これは支持塩の水和した陽イオンの移動度ならびに水銀面に対する微分容量値からも説明出来ると思う。

#### A 4 重水素の電解分離率に関する研究 (第2報)

東大工学部応用化学科

高橋洋一, 岡 俊平, 向坊 隆 (15分)

前報の鉄, ニッケル, 水銀などを陰極とする場合の重水素電解分離率について, チタン, タンタル, パラジウム, タングステン, モリブデンなどを陰極とする場合の電解分離率について報告する。

1%重水(0.2 N硫酸酸性溶液)を, 20h 以上  $2 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> で予備電解精製を行ったのちに, 陽極で発生する酸素の影響を除きうるように考慮された電解槽を用いて電解し(電流密度  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>), 発生した水素を質量分析計によって同位元素分析を行って電解分離率  $\alpha$  を求めた。

その結果, モリブデン, タンタルなどでは,  $\alpha$  は 2.5

の程度で, 従来知られなかったような低い値を示す。タングステンは5前後で, また, チタンは鉄などの値とほぼ等しい 6.5 程度であった。上記の金属では  $\alpha$  の時間変化はほとんど認められなかったが, パラジウムでは, 前報での白金, ニッケルの場合と同じく, 電解時間の経過とともに  $\alpha$  は著しく減少し, 5 程度の値から 4 以下にまで達することが認められた。

前報の結果と総合すれば,  $\alpha$  の時間変化は水素電圧が低く, 接触能が大きいとされている白金, ニッケル, パラジウムなどにおいてのみ著しいことが指摘される。また, 分離率が著しく低い一群の金属(モリブデン, タンタル)のあることが認められ, これらの金属では, 他種の金属とは異った水素発生機構をとる可能性があることが考えられる。

#### A 5 Ferrous Oxide の電解酸化に関する研究 (第1報)

慶応大学工学部

武井 武, 尾島輝彦 (15分)

- 二価の酸化鉄を三価の酸化鉄に電解酸化する時, 電解条件によってそれぞれ変った酸化鉄が得られた。演者らはいろいろな電解条件で酸化を行い, 出来る酸化物と電解条件との関係を観察し, その酸化機構を検討した。今回その一部を発表する。
- 硫酸第一鉄にアルカリを加えて水酸化第一鉄の膠状懸濁液を作り, これを Graphite, Magnetite, 鉄, 鉛などの陽極を使用して  $0.1 \text{ A} \sim 10 \text{ A/dm}^2$  の電流密度で電解酸化した。  
温度は常に  $20^\circ\text{C}$  以下に保ち, 溶液の pH は弱酸性から弱アルカリ性の範囲とした。生成した含水酸化第二鉄については主として蒸気天びんにて加熱による磁氣的性質の変化と重量減とを測定した。
- 電解酸化して得られる含水酸化第二鉄は主として,  $\alpha$ -含水酸化鉄 (Goethite) からなっており中性附近の懸濁液ではこれに少量の  $\gamma$ -含水酸化鉄 (Lepidocrocite) が副生した。

この  $\gamma$ -含水酸化鉄の量は電流密度の大きい程多くまた液中に酸素ガスが含有されているような状態の場合に多い。

酸素がほとんど発生しないような低い電流密度では定量的に  $\alpha$ -含水酸化鉄に酸化が進行した。これらの実験から本電解酸化の酸化機構を考察する。



## A 6 還元ニッケルの溶解性についての電気化学的研究

九大工学部

三根剛四郎, 坂井 渡

九大生産研

清山哲郎, 鈴木 尚 (15分)

われわれは一酸化炭素で還元したニッケルについてその触媒および冶金学的見地から構造や性状について検討を加えており、反応性として希硫酸への溶解性を調べて来た。その結果、溶解性にはニッケル中に含まれる微量のイオウが最も影響することが明らかになったが、ここではこの溶解性について電気化学的に検討した結果を報告する。

試料は、原料の硝酸ニッケルにイオウ源として硫酸ニッケルを混合したものを焼成して酸化ニッケルとし、これを一酸化炭素で還元した。こうしてイオウ 0.011~0.56%の間で含有量(以下S量と略記)の異なる10種の還元ニッケルを得た。

これらの粉末状還元ニッケルは 50°Cで1規定硫酸に溶解し、発生水素量の時間的変化から溶解速度を比較した。

分極特性は、粉末還元ニッケルを加圧成型して極とし、一定少量の硫酸ニッケルを加えた1規定硫酸中25°Cで水素を通じながらカソードおよびアノード分極曲線を測定した。また、同じ極について約 2h 後の溶解量を求め、平均腐食電流  $i_{corr, I}$  を算出した。

溶解速度は S 量とともに著しく増した。

分極特性は、常法のごとく作図した時、S量約 0.4%以下では、いずれも Tafel 式に合致する直線部(以下 Tafel 線と呼ぶ)を有し、これから推定した腐食電流  $i_{corr, II}$  は  $i_{corr, I}$  と大体においてよく一致した。S量の増加によって Tafel 線はほぼ系統的に変化し、その変化の状況はカソード、アノード両 Tafel 線について大体類似した。

このように微量のイオウが腐食速度に非常に影響することは、鉄などについてもすでに確かめられているところである。その影響の原因としては、分極特性、X線回折の結果をあわせ検討したが、現象が複雑で簡単には結論し得ない。

なお、興味ある点は、溶解液に微量のイオウ化合物(硫化カリウム、亜硫酸ナトリウムなど)を加えると、著しく溶解を促進することで、この点についても分極特性を調べて検討した。

## A 7 脱水リン酸の鉄に対する溶解作用について(続)

東京工業大学 佐治 孝 (15分)

すでに常温から300°Cの温度範囲内における脱水リン酸(DPA)中の純鉄の溶解現象については、反応速度論的観点から速度定数を求め、それに及ぼすカキマゼの影響、その温度係数、見かけの活性化エネルギーの見積りなど行うとともに、拡散層をつくる反応形式に対して提出された Nernst の理論の適応性などを検討した結果、150°C以上では溶解反応生成物の拡散過程が溶解速度の律速因子として重要な役割を果す一方、100°C以下の低温度域では溶解の反応自体の寄与をも思慮すべきであることを推定した。

今回はさらに上述の点を確かめる目的をもって、溶解速度に及ぼす材質因子の影響を補足した。すなわち炭素含有量を異にする鋼試片について、各種脱水度の DPA 中における溶解速度を温度、時間の因子を変化させて観察した結果、材質の差異が溶解速度に及ぼす影響は、一般に初期速度において明瞭であるが、この傾向は温度の上昇に伴って減少し、150°C以上ではほとんど認められなくなり、また脱水度の大きい DPA ほど材質因子による影響は小さくなることがわかった。この事実から上述の推定はさらに裏付けられたものと思われる。150°C以下の低温度域においては溶解の反応自体の律速性が現われることは、上述の結果、あるいはこの温度域における溶解の活性化エネルギーが約 10kcal/mol 程度であって、一般の拡散に要する値より大きいことなど(前報)から推定されるので、さらに DPA の液体構造とその溶解作用との関連性を考察した。

リン酸の加熱脱水に伴う内部変化としては i) オルソリン酸からピロリン酸のような縮合リン酸への化学量論的液組織の変化、および ii) 水素結合が重要な寄与をなしていると考えられる会合状態の生成による液体構造上の変化、以上の2点を考慮する必要がある。後者に関しては、この DPA 中に存在する会合状態は温度依存性が大きく 150°C以上の温度域ではほとんど消失することが比重、粘度、電気伝導度などの測定から推定されており、この内部構造の温度転移に基づく活性化と上述の鉄に対する本試薬の溶解作用との間に見られる関連性が注意された。

つぎに後者の因子、すなわち化学種と溶解作用の関連については、最近の分析結果から DPA を水で希釈処理した直後においては、各種縮合リン酸の存在が検出され

(注) 鉄に限らず、一般に他の難溶性物質に対して認められる本試薬の溶解作用の温度依存性をも含めることができると思われる。

ているので、各種脱水量の DPA 水溶液中における純鉄の溶解速度の希釈度による推移を観察するとともに、その速度定数と縮合酸の解離定数の間の関連性などを検討することによって、DPA 中の化学種の因子が溶解作用に及ぼす寄与をも認めることができた。

## A 8 放射能汚染、除染の機構について

東京工業大学

向 正夫, °佐治 孝 (20 分)

放射性物質によって汚染された金属表面を液体試薬中に浸せきすることによって除染するさいの、有効な除染試薬ないし除染方法を見出すためには、その汚染、除染の機構について何らかの原則的理解を得ておくことが望ましいと思われる。しかるに、従来この方面における研究をみると、一方においては、その窮極的目標である有効除染試薬の探求という工学的課題に則しては、詳細かつ実際の展開を行い貴重なデータを提供しているにもかかわらず、その機構に関しては現象論的説明以外には何ら言及していないうらみがあり、(たとえば原子炉構造材料としての不銹鋼(銹)鋼の汚染除去に関する D. O. Campbell の研究 {AEC Report A/conf. 8/p/548 (1955), *ibid.*, CF-54-3-171 (1954), *ibid.*, ORNL-1839 (1956)} をあげることができる)。他方においては、学術的目的(たとえば腐食理論考察の手段として)に沿ってその機構解析を試みているが、上記の工学的課題の解決に対する接近がほとんど意図されていない場合が多い。

演者らがすでに報告した 13%Cr 不銹鋼(銹)鋼に対する脱水リン酸による除染の研究(工化誌, 61, 298 (1958), および続報を現在同誌に投稿中)は、有効な放射能除染試薬の探索という命題に対する一試案であるが、なおこの研究の実施にあたって観察した諸事実および考察から、汚染、除染の機構に関して問題となる一応の原則的知見を得ることができたと思われる。

よって本報告では上記の演者らが行った実験結果および考察に、この方面における前の文献をもしんしやくして、整理要約し概説したい。

汚染現象の解析にあたっては、i) 被汚染金属側の因子として成分組成や金相組織の微視的表面状態の外に、欠陥組織、酸化皮膜、変質層、腐食生成物層などの巨視的表面状態を、ii) 汚染液側の因子として汚染核種の種類、その濃度や形態およびキャリアーやドーナーの有無などを考慮の対象とすべきであり、前者にあつては材料

学的、金相学的考察が、後者にあつては放射化学(放射線化学)的な考察を必要とする。これらの諸因子によって生ずる汚染の具体的機構としては従来吸着機構、交換機構、電気化学的機構、機械的機構などの諸説があるが、これらのいずれが実際の汚染を支配するかは汚染環境の諸条件によって推定しなければならない。

つぎに、除染機構の解析にあたっては、除染係数(除染前後における試片表面の放射能の比で D. F. で表わす)を一応のパラメーターとするが、これは除染試薬の温度、濃度、除染時間および汚染物の表面状態、その汚染度などの諸因子に依存し、さらにこの DF と被除染面の腐食量との間の対応性、DF に及ぼす除染液更新の影響などを考慮すべきであり、そのさい一般化学反応と同じく除染反応の平衡論、反応速度論的考察が望まれる。さらにこの種物理化学的な普へん(遍)的因子だけでなく、特殊な因子として、ある特定除染試薬において期待しうる錯塩形成能や金属ないし酸化物溶解能などが、きわめて重要な寄与を除染効果に与える場合が認められる。以上の諸因子を総合すれば、実際の汚染、除染の諸条件を解析し、除染試薬ないし方法を適用するさいに必要な一応の原則的指標を得ることができるとと思われる。

## A 9 淡水中における軟鋼の陰極防食基準に関する研究(第2報)

東京工業試験所

重野隼太, 小林豊治, °中内博二 (20 分)

地中あるいは海水中の鉄の陰極防食基準は  $-770\text{mV}$  (SCE) であることが確認されているが、淡水中のそれに対しては未だ確実な値が与えられていない。

前報において淡水中の鉄の防食電位を求めるため  $25^{\circ}\text{C}$  において開放、通気、 $\text{N}_2$  気下の3条件下で蒸留水、水道水、 $\text{N}/1000\text{NaCl}$  溶液中の軟鋼の平衡電位と腐食速度を 150 h にわたり測定し、 $\text{N}/100$ 、 $\text{N}/10$  および 3% の  $\text{NaCl}$  溶液中における同様の試験の結果と比較した。中性水溶液中の腐食においては主として溶存酸素の拡散が支配的であるためこれを除いた  $\text{N}_2$  気下の平衡電位が防食電位の近似値を与えるものと考えられ、また、鉄の表面に酸化被膜が存在すると局部陰極を形成して真の平衡電位を示さなかったため今回は酸洗した表面について測定した。実験の結果を別表に示す。

各種溶液中の軟鋼の平衡電位と腐食速度 (25°C)

平衡電位	通気 N <sub>2</sub> 気下	蒸溜水	水道水	N/1000NaCl	N/100NaCl	N/10NaCl	3%NaCl
		300 450~550	600 570~600	640 600~630	660	670 6:0	680 6:10
-mV(SCE)	酸洗N <sub>2</sub> 気下	760	760	780	760	760	760
腐食速度 ×10 <sup>-3</sup> g/h·m <sup>2</sup>	通気	27	350	590	530	790	850
	N <sub>2</sub> 気下	19	14	20		25	19
	酸洗N <sub>2</sub> 気下	14		15	8	11	9

この結果防食電位は淡水中でも海水中のそれと同じであることがわかった。

また、前報において静止水道水中における定電位防食試験 (150 h, 25°C) の結果より鉄の表面の酸化被膜および液中の IR 降下のため -500mV(SCE) より卑に保てば完全防食されることが確かめられたが、このような酸化被膜の存在が防食電位に及ぼす影響を究明するため、酸化被膜の厚さを種々に変えて調製した鉄面に対し陰極還元法による Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量の測定を行い防食電位との関係を検討した。

4 月 24 日 午前部 (9.00~12.00)

#### A 10 炎光分光分析法による有機—無機混合物中の塩化物の定量

日本曹達株式会社 工場

小田伸彰, °沢辺重治 (15 分)

炎光分析法は近年著しい進歩をとげ、その応用分野もアルカリおよびアルカリ金属系からさらに他の種々のカチオンの定量に拡張され、分析試料の形態も多岐にわたっていることは周知の通りである。しかしながらアニオン定量に関する報告は未だ二、三に過ぎず、とくに有機—無機混合試料のアニオンに対する報告はほとんどないようである。演者らは有機—無機混合試料中の塩化物定量に従来の重量法、滴定法および比色法などを適用する場合はもちろん、炎光法でも既知の CuCl 法、あるいは AgCl 分離後の過剰 AgNO<sub>3</sub> を定量する方法においては、いずれも原試料のままでは共存する炭素化合物のために適用困難であり、しかも有機成分分離などの予備操作は、きわめて煩雑(煩)雑、且つ時間を要することを認めた。

このような事情から演者らは有機—無機混合物、たとえば中性洗剤中の有機または無機物のいずれか一方を分離することなく、その含有塩化物を AgCl となし、これを NH<sub>4</sub>OH で溶解後、溶液中の Ag を炎光法により定量する方法につき研究し満足しうる簡易、且つ正確な方法を確立した。得られた方法および主なる研究成果はつぎの通りである。

1) 試料を約 80°C で溶解し、50~60°C で口過する

ことにより、AgCl の沈殿を中性洗剤中の水不溶分とともに定量的に容易に口別しうる。

2) AgCl を Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl とする際の NH<sub>4</sub>OH の濃度を検討し、その Ag の炎光輝度に及ぼす影響を明らかにした。

3) Ag の最大輝度を与える酸素と水素の圧力はそれぞれ 0.8 気圧、0.36 気圧が適当である。

4) 本法の概要は試料を水と加温溶解し、HNO<sub>3</sub> 弱酸性で、一定量の AgNO<sub>3</sub> 溶液を加え、生成した AgCl を試料中の不溶分などとともに口過し、口別残さ(渣)中の AgCl をできるだけ少量の NH<sub>4</sub>OH に溶解する。この溶液から炎光法により、Ag 338mμ の波長を用いて Ag を定量し、塩化物に換算する。

5) 本法の正確度を有機—無機混合物に標準 NaCl 溶液を添加した試料で求めた Cl 回収率で示せば約 95% 以上、精度は変動係数%で約 8%、分析下限は Cl として 0.002% である。

本法によって求めた中性洗剤中の塩化物の一例はつぎの通りである。

試料	A	B	C	D	E
Cl%	1.73	1.04	0.61	0.26	3.01

#### A 11 塩素酸ソーダ製造用電解槽の塩素逸散についての考察

富山大学工学部 横山辰雄 (20 分)

標題の逸散の主原因は、液中の遊離塩素の揮発(A)か、H<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>+HClO→H<sub>2</sub>O+Cl<sub>2</sub>の反応によるもの(B)か、陽極で放電の結果生じた Cl<sub>2</sub>の直接の逸散(C)か、ということに<sup>(1)(2)(3)</sup>関連して諸家の考察あり、意見を異にしている。筆者はつぎのごとく考察すれば統一的説明を与えうらと思うので、それを述べ大方の批判を仰ぎたい。

(A)と(B)は区別し及ぼさず、(C)もつぎのごとく考えられる。陽極では放電の結果 Cl<sub>2</sub>を生ずるが、また同時に若干の酸素泡の発生がある。Cl<sub>2</sub>は陽極附近の液を飽和し、過剰の分は酸素泡中に気体として含まれる。酸素泡はなお、水蒸気および HClO 蒸気を含む。気泡が極面にある期間は周囲の液との間の平衡が到達されていると見てよからう。液組成は不均一故、気泡が極を離れて上昇し液面に達した時その周囲の液と平衡しているかどうか疑問だが、液組成として適当な平均値を採ればそれと平衡しているとしてよいであろう。酸素泡が液上面に運び出す Cl<sub>2</sub>と HClO の量を V<sub>1</sub> とする。(簡単のため両者を一括

して取扱う。別々にしても要領は同様) 水素泡についても同様で水素泡の運び出すそれらの量を  $V_2$  とする。液上面より揮発するそれらの量を  $V_3$  とする。問題は  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  の大小である。(気泡だけの採取が出来れば直接これを決定出来る)。  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  については常につきこの関係がある。  $V_1 > 0$ ,  $V_2 > 0$ ,  $V_1 + V_2 + V_3 > 0$ , しかし  $V_3 > 0$  とは限らず,  $V_3 \leq 0$  かも知れない。  $V_1$ ,  $V_2$  は極附近の液の組成(温度のことはいうまでもない故はぶく)で定まり, それには電解条件就中塩酸添加の状況が大きな影響を及ぼすであろう。  $V_3$  には液組成の他に通風などが大きな影響を及ぼし通風などが大ならば  $V_3$  は大となる。無通風なら  $V_3 \leq 0$  だが通風があれば  $V_3 > 0$ , 通風が十分大ならば  $V_3 \gg V_1 + V_2$  となるなどの事態もありうるであろう。液組成などに若干の仮定を置いて計算した結果を述べる。

工業槽の「塩素逸散」が実験槽に比し甚だ大なる原因が通風に帰せられている。しかれば工業槽よりの逸散の主原因は液上面よりの揮発でその減少には通風を減ずればよいであろう。揮発する  $\text{Cl}_2$  と  $\text{HClO}$  の量の比は液組成により広範囲に変る。酸化鉄の触媒作用は  $\text{Cl}_2$  の比率大で、且つ(B)がある程度速に行われるを要する時に効果が現われるのであろう。

- (1) 亀山, 小瀬: 電化, 15, 66  
 (2) 野崎, 宮内: 工化, 51, 2  
 (3) 今川: 電化, 25, 607

### A12 水銀法食塩電解における不純物の影響 —(水素発生の時間的变化)—

山梨大学 本尾 哲, 河西正隆 (12分)

電解浴中に微量バナジンを含む食塩水溶液を水銀陰極で電解した際には、水素発生電流効率は時間の経過とともに増加し定常的に発生するようになる。

われわれは水銀表面にバナジン化合物が生成し、そのために水素過電圧が低下し水素の発生を促すものと考えた。この水素過電圧の低下を生ずるには単位面積当たりどの程度バナジン量を要するかを知るためにこの実験を行った。

溶液本体から水銀面へのバナジン塩供給は拡散によって行われるものと考えて近似計算をした。結果は単分子層程度の厚さになった。計算は半無限直線拡散として行ったので、過少に出ていることも考えられるので水銀表面の水素過電圧を著しく低下させるには、数分子層以下のバナジン化合物で足りるものと推定される。

なお、液の pH を下げることによって水素発生に要す

る時間は著しく変化する。この量については他の方法によっても検討中である。

### A13 水銀法食塩電解における微量不純物 による電流損失の機構

東京工業大学

水野 滋, 外島 忍, °布留川 靖, 稲垣 吉穂

(15分)

水銀法食塩電解において、Cr, V などの微量不純物が混在するとき、電流損失のきわめて大きいことはよく知られており、この機構についてはまだ不明の点が多くない。

ラジオ・アイソトープ  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  を用いて電解中におけるこれらの不純物を追跡した。その結果 Cr, V が混在するときには、水素発生とともにアマルガムから Na が溶出することを認めた。かかる現象については、さきに日本化学会、12年会で報告したが、さらに Cr 添加時におけるアマルガム濃度と  $^{22}\text{Na}$  溶解量との関係を調べた。その結果アマルガム濃度が大となれば、Na 溶解量が増加し、これに相当する局部電流は 0.7% アマルガム濃度において約 200 A/dm<sup>2</sup> に達する。

ついで 0.1% 程度のナトリウムアマルガムを陰極として通常の電解条件で  $^{51}\text{Cr}$  を添加して食塩水の電解を行えば、電解後かえってアマルガム濃度は減少する事実を認めた。同時に電解液の  $^{51}\text{Cr}$  は陰極水銀中に移行することを確認した。また陰極に析出した  $^{51}\text{Cr}$  は電解液中に溶解しないこともわかった。

### A14 解コウ塔の [H. T. U.] と総括係数

京都大学工学部工業化学教室

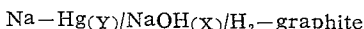
°日根文男, 吉沢四郎 (20分)

解コウ塔を一種の充てん(填)式吸収塔と見なして化学工学的な解析を施したが、その結果に基づけば当然解コウ塔の設計が可能である。しかしながら、一般の物理吸収いても同様のごとく、塔の所要容量 SH (ここに S は断塔にお面積、H は塔高) がわかるだけで、それらの個々が明らかでない。充てん塔の工学でこれに対して明確な解を与えたのは、[H. T. U.] の考え方であって、この考え方をわれわれの解コウ塔にも導入しようとしたのが本報告の論旨である。ただし、物理吸収塔での [H. T. U.] は m 単位の数値であるが、解コウ塔は化学反応吸収塔で、かつ律速段階が物質拡散過程ではないから、その単位はやや複雑となり volt · m となる。したがって、

これに応じて移動単位数も  $\text{volt}^{-1}$  なる単位を持つ値となる。解コウ塔では解コウ粒表面での水素過電圧および液中でのオーム損が主として反応抵抗として働くことをすでに説明した。したがって、この場合の [H. T. U.] はつぎのごとく記すことが出来る。すなわち、

$$[\text{H. T. U.}] = \frac{1}{K} \cdot \frac{M}{S} = \left( \frac{1}{k_H} + \frac{1}{k_F} \right) \frac{M}{S}$$

また、解コウの駆動力は



なる電池の起電力であるから、移動単位数  $n$  はつぎのごとくなる：

$$n = - \int_{y_0}^{y_1} \frac{dy}{E_h} = - \int_{y_0}^{y_1} \frac{dy}{E - \pi_h} = - \int_{y_0}^{y_1} \frac{dy}{\alpha x + \beta_1 y + \beta_2 y^2 + \gamma}$$

これらの各項を実験的に求めて、それらを総括すればつぎのごとくいえる。

1. 操作温度が高い程 [H. T. U.] および移動単位数はともに、小さくなり、したがって、所要塔高は著しく低くなる。

2. [H. T. U.] が操作温度に左右されるのはカセイソーダ液の電導度が温度の影響を受けるからである。

3. 解コウにおける局部電池の起電力は高温な程多少小さくなるが、水素過電圧はそれ以上に極端に小さくなるので、結局、移動単位数は高温になる程減少する。

$K$  : 総括物質移動係数(又は単に総括係数)

$\text{kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{volt} \cdot \text{h}$

$M$  : 水銀流量

$\text{kg} \cdot \text{mol} / \text{h}$

$S$  : 塔断面積

$\text{m}^2$

$k_H$  : 解コウ粒内物質移動係数

$\text{kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{volt} \cdot \text{h}$

$k_F$  : 液内物質移動係数

$\text{kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{Amp} \cdot \text{h}$

$K$  : カセイソーダ液の電導度

$1/\text{ohm} \cdot \text{m}$

$E_h$  : 駆動力

volt

$E$  : 局部電池起電力

volt

$\pi_h$  : 水素過電圧曲線の切片

volt

$y$  : 水銀  $1\text{kg} \cdot \text{mol}$  当りのナトリウムの  $\text{kg} \cdot \text{mol}$  数

Suffix 0 : 塔頂

1 : 塔底

### A 15 解コウ塔の所要断面積

京都大学工学部工業化学教室

日根文男, 吉沢四郎

大阪曹達(株) 尼崎工場

久代二郎, 横田範之 (20 分)

解コウ塔の設計に際して [H. T. U.] とともにもう一つ大切なのは所要断面積の決定である。塔内を水銀を流下されるに当り、その流量が過少な場合には流れの分布が

不均一となりがちで、塔の無効部分が多くなる。流量が次第に増すと流れの分布状態は良くなって塔の利用率は高まるがそれには限度があって、過多となれば溢流現象が起る。そこで、この塔の利用率の最も高い、すなわち総括係数の最も大きい流量を知る目的で解コウ粒としては  $10\text{mm}\phi$  および  $15\text{mm}\phi$  の球型粒を用い、径  $100\text{mm}\phi$ 、充てん高  $1\text{m}$  の解コウ塔を作り、現場で稼働中の電解槽よりアマルガムを分き(軌)してこの塔に流し、塔長および塔底での分析値から解コウ率および総括係数を水銀流量の関数として求めた。その結果、つぎのようなことが解った。

1. 水銀流量が  $300 \sim 400 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h} / \text{m}^2$  において、 $K$  は極大となり、それより大なる流量に対して  $\epsilon$  は極端に低下する。

2.  $10\text{mm}\phi$  の粒よりも  $15\text{mm}\phi$  の粒の方が  $\epsilon$  はやや大きい。

3. の大きさは温度によってももちろん変るが、限界流量は温度の影響を受けないものと考えられる。

なお、これとは別に径  $75\text{mm}\phi$  の解コウ塔を用いて  $K$  の内訳、すなわち、 $k_H$ 、および  $k_F$  を測定したところ、

$$k_H = -95 + 60 \log_{10}(M/S)$$

$$k_F = 0.201 \times 10^{-2} (M/S)$$

ただし、 $M/S < ca 350 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h} / \text{m}^2$

なる実験式を得た。これから得られる  $K$  の計算値は上述の結果と比較的よい一致を示す。

### A 16 解コウ塔の所要容量とカセイソーダの濃度勾配

京都大学工学部工業化学教室

日根文男, 吉沢四郎 (20 分)

吸収塔においては被吸収ガスおよび吸収液の濃度勾配がきわめて重要な課題であり、とりわけ吸収液の濃度勾配をつけることが塔の設計および操作に関する要点とされている。解コウ塔においても、カセイソーダ濃度が大となれば局部電池の起電力が小さくなり、また、カセイソーダ液の電導度は  $20 \sim 25\%$  濃度で最大となることなどから考えると、やはり、カセイソーダの濃度勾配が解コウ塔の所要容量に大きく関係するものと考えられる。しかし、現在実用されている解コウ塔では、水銀の速い流下と、発生水素ガスのカキマゼによって塔頂と塔底でカセイソーダ濃度にほとんど差がない。そこでこのような塔が充てん塔として考えた場合にどのような得失を持つかについて検討するために、今までわれわれが行った解析を基礎として、各条件下での所要塔高を求めるとともに、理想的に濃度勾配がついた場合の塔内での反応分

定を求めた。その結果つぎのようなことが解った。

1. 濃度勾配がない塔を低温で操作することは著しく不利であるが、高温では左程問題ではない。

2. その理由はカセインソーダの電導度は高温では甚だ大きくなり、かつ濃厚となっても電導度は大して低下しないからである。

3. 温度の如何を問わず 20 % 以下のカセインソーダの電導度は著しく小さいから、この濃度域を出来るだけ大きくするように塔を設計せねばならぬ。

したがって、現在実用の解コウ塔は普通 100°C 内外で操作されているのでこのような見地から問題ないことが解る。

### A17 ディヒドロオキシアントラキノン系のポーラログラフィー(第6報)

#### アリザリンの異常還元波と Hg, Na イオンの関係

熊本大学薬学部

°安河内一夫, 占部則明 (15 分)

アリザリンの還元波は B.R. 緩衝液中では Na イオンが存在すると 2 段波を生じるが特に pH が約 4~9(メタノール溶媒中)の間では極大波を伴う 2 段波を示した。

これはアリザリンの構造上キレート結合の影響がありこの結合に関与するものとしては Na と Hg が考えられたので、これらの異常波について溶媒、キレート、水銀などの影響を検討してきた。その結果まず B.R. 緩衝液でイオンが存在しない場合は第 2 波が生ぜず Na イオンが増加するに従い第 1 波は減少するが第 2 波は増加する。また、溶媒の濃度を増加するに従い全波高は 39~40 % (溶媒の種類により異なる) 附近に極小点を持つ弧を描くけれども第 2 波は減少する。それでこの第 2 波は H 結合と Na 結合との間に平衡が成立し、この Na とのキレートがあるために還元電位が陰にづれ二段波が生ずるものと考えられる。さらに Hg イオンの影響ではその濃度が大になると第 2 波は小となり  $5 \times 10^{-3}M$  以上では全く第 2 波は現われない。またこの Hg イオンが  $1 \sim 2.5 \times 10^{-3}M$  附近では第 1 波と第 2 波が不安定であるが、これは  $HgCl_2 - KC^l$  錯塩の形成および H 型電解びんによる測定のため、塩化カリの溶出も考えられる。結局 Hg イオンの存在は Na とのキレート結合を妨げる作用をするのではないかと考えられる。つぎに第 2 波に伴う極大波は Hg イオンの増加につれて波高が増大するが、これに塩化カリを加えその濃度を増してゆくと波高が減少するがこれは Cl イオンが多くなると Hg イオンが沈殿して少なくなるためではないかと考えられる。

これらの結果から、さらに緩衝液の種類を代えて Na イオンと第 2 波との関係、H 型電解びんによる測定時の第 2 波および極大波の時間経過による変化について実験を行い、Cl イオンの溶出に伴う Hg イオンの沈殿などに対する影響について検討した。

その結果緩衝液の種類を代えても Na イオンを含まぬ時は第 2 波を示さないが、Na イオンが加わると第 2 波が生じてくる。しかしこれらの場合 B.R. 緩衝液のごとく極大を示すものは他になかった。つぎに H 型電解びんで測定を行った場合第 1 波は大体時間按比例して減少し約 3 h で 5 % 程度の減少を示すが、極大波は Hg イオンを含まない(他から Hg イオンを加えない場合)場合だけが時間に比例した減少を示し(10%程度)他は 1 h 位までに急激に約 40~50 % 減少し、その後徐々に時間に比例した減少を示す。ただし  $5 \times 10^{-3}M$  附近の濃度の場合だけ 3 h 位では逆に極大波は 30 % 程度増大している。以上の結果から Na イオンと Hg イオンの影響について考察した。

### A18 定電位電解法によるトリクロ酢酸の脱クロール

熊本大学薬学部 °占部則明,

九州大学生産科学研究所 °清山哲郎,

九州大学工学部 °坂井 渡 (15 分)

陰極電位 *v.s.* S.C.E. 限定法による塩素化合物の電解脱クロールを行う場合その欠点は電解電流が小さく、したがって電解に長時間を要することであった。これに対するくふうとしては電解槽を大となし、陰極を大にし、電極間隔を小にする構上の改良も考えられるが、本実験では液および隔膜の電気抵抗を小さくするためにカチオン交換膜を使用し好結果を得た。一般に塩素化合物は水に対する溶解度が小さく、アルコールを溶媒とし用いるも溶解度に限界があり、したがって、限定陰極電位に対する電解電流にも制限がある。しかるにトリクロール酢酸は非常に良く水に溶解し、アルコール使用の必要がない利点がある。

電解槽 (500cc), 自動定電位電解装置, 生成物の定量分析および電解条件を求めめるためのポーラログラフの測定は前報と同一であるが、電気量測定には水銀電量計を用いた。

ポーラログラフは支持電解質  $1N - CH_3COOH - NaOH$ ,  $1N - H_3PO_4 - NaOH$  および  $1N - NH_4Cl - NH_4OH$  について Hp2~13 の間について求め、電解条件の最適の測定を行った。

しかるに実際の電解にあたっては支持電解質として  $1N-NH_4Cl-NH_4OH$ :  $pH=8.3$  を用いた場合陰極電位を  $-1.2V$  に限定すべきことを明らかにするとともに、試料添加に伴う  $pH$  の変化に対し  $NH_4OH$  にて  $pH$  調整を行うとともに、電解時間、電解電流、槽電圧、電気量変化の相互関係を求め、反応の機構を検討した。

また、隔膜としてガラスフィルターとカチオン樹脂膜を用いた場合を比較し著しい効果を示した。すなわち、後者は膜の電気抵抗が非常に小さく電解電流を  $1A$  以上にすることが出来  $8g$  の試料に対し所要時間を  $3\sim 4h$  とし得、ガラス膜の  $\frac{1}{3}$  以下にて終了することが出来た。また、陰イオンの陽極室への泳動を制限しうるために電解の終了とともに  $pH$  の値を中性になるごとく調節すれば試料の電解終了時を示す電解電流の値の急激な減少(試料を含まざる場合の電流値まで)を生じ、その電流開路時を明確に示すことが出来る。それに反し、ガラス膜の場合は最初の  $pH$  値は電解を通じてほとんど変化せず、その調整をする必要はない。また、得られるジクロール酢酸の収量は樹脂膜の場合が、ガラス膜に比較して高い結果を示した。

### A19 ジシアンジアミドの電解還元再検討

東京工大・工業電気化学教室・有機電気化学研究室

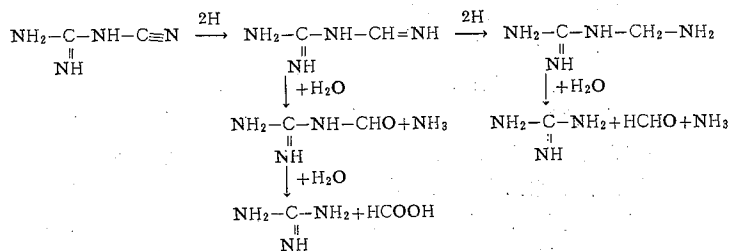
○大戸敬二郎, 市川英一 (20分)

先に演者らはシアナミドの電解還元において、シアナミドは電解還元により中間にホルムアミジン(I)を経て最終的にメチルアミン(II)となること、並びに特に興味あることは(I)への反応は陰極の接触作用に支配され、(II)への反応は過電圧支配と考えられる性状を示すことを見出した。このように一つの還元過程に異なる型の還元反応をもつことは有機電解還元反応において特殊なものとして注目すべきものと思う。

今回はこの観点から同属体であるジシアンジアミドについて検討してみた。このものの電解還元については、先に杉野の研究があり、希硫酸中で  $Hg$ ,  $Pd$  などにより還元をうけ、親規物質であるアミノメチレングアニジン(4H還元体)が生成することなどの知見が得られている。本研究はこれに基づいて再検討を行った。

まず、macroの電解において陰極材料の適否、 $pH$ の影響、還元生成物の分離確認などを行った。電解液には5%硫酸、 $C.D. 2.5\sim 5A/dm^2$ 、有隔膜ガラス製電解

槽を用いて  $15^\circ C$  以下で電解した。その結果  $Hg$ ,  $Pd$  陰極では比較的円滑に還元が進み、初期の電流効率はそれぞれ  $60, 30\%$  程度である。この場合は  $4H$  還元体が主生成物として、他に相当量のグアニジンが得られる。一方  $Zn$ ,  $Sn$  の場合はほとんど還元が行われない。これに対し  $Pd$ -黒の場合は反応はきわめて円滑に進む(初期の電流効率  $90\%$  以上)が、還元は  $2H$  還元体で止まり、グアニルホルムアミジンおよびその加水分解物が得られる。 $pH$  の影響は  $4$  以上では還元は進まず、酸性側が適当である。還元反応はつぎのように示すことが出来る。



以上の結果は電極の適否、還元の難易などについてはシアナミドと相当異なる点があるが、還元反応に対する特性はよく類似しており、 $2H$ 還元体までは接触的にもよく進むが、 $4H$ 還元体への反応は過電圧に影響されるものと考えられる。

つぎにポーラログラフ的挙動についても若干の検討を加えた。なお、 $2H$ 還元体は新規物質であるので、その製法、性状などについてもあわせ報告する。

4月24日 午後の部 (14.00~16.00)

### A20 オキシム類のポーラログラフィー

(第2報) 異性体に関する考察

阪府大教

○中谷純一, 森 寛, 木下 宏, 小野慎一

(10分)

前報においては、オキシム類のポーラログラフ的還元機構および還元波の特性について明らかにした。本報ではオキシム類の *syn-*, *anti-* 異性体の還元電位について考察し一般法則を見出した。

対象とした試料とその合成法はつぎの通り。(i)アルドオキシムとして *o*-ブロムベンツアルドオキシム(B.B.), ベンゼン(B.), フラン(F.), チオフェン(T.)の各アルドオキシム。(ii)ケト酸オキシムとして  $\alpha$ -オキシイミノフェニルピルピン酸(P.P.)  $\alpha$ -オキシイミノフェニルグリオキザル酸(P.G.), (iii)ケトオキシムとして アセトフェノンオキシム(A.), さて、アルド, ケトオキ

シムおよび P. G. についてはヒドロキシルアミン塩酸塩から合成する場合に酢酸ソーダを用いたものを *syn-*, カセイソーダを用いたものを *anti-* とした。また P. P. については  $\alpha$ -ベンジルアセト酢酸エチルと亜硝酸ブチルより得たものを *syn-*,  $\alpha$ -オキシイミノベンジルアセトンと次亜ハロゲン酸塩より得たものを *anti-* とした。文献に記載のない異性体の物理定数はつぎの通り, T. は *syn-* (mp 137-8°C), *anti-* (液体,  $n_D^{20}$  1.6127,  $D_4^{20}$  1.0973, カルバニリドチオフェンアンチアルドオキシムとして (mp 146-7°C), P. P. は *syn-* (mp 163°C), *anti-* (mp 155°C), A. は *syn-* (mp 59.5°C), *anti-* (?) (mp 59°C, N 分析値 10.34%)。

ポーラログラムの測定結果はつぎのようである。非緩衝溶液中では (ii) は還元波を示さないが (i) は *syn-* が 1 段, *anti-* が 2 段の波を示し半波電位は B. B., F., T., B. の順に陰となる。また (iii) はいずれも 1 段波を示しほぼ同じ還元電位をもつ。緩衝溶液中では (i) (ii) (iii) とも還元波を示し, (i) および (ii) の *syn-* は *anti-* よりも必ず陰の電位をもつ。たとえば  $10^{-3}$  mol/l の溶液の場合, *syn-* および *anti-* の電位はつぎの括弧内に示す値をもつ。pH 1 で P. P. (-0.652, -0.627), P. G. (-0.489, -0.450), F. (-0.731, -0.728), A. (-0.983, -0.984), また pH 4 では B. (なし -0.962), B. B. (-0.796, -0.779), T. (-1.049, -1.018) など (なお, A. の *anti-* は *syn-* と同一のものであると思われる)。

さて以前の文献によればオキシム異性体の *syn-*, *anti-* は不統一であった。筆者らは二つの異性体のうちその融点が高い, 分子屈折の高超はより低く, 且つベックマン転位を行いうるものを *syn-* であるとした。さらに紫外スペクトルの結果は B. (*syn-*-226m $\mu$ , *anti-*-252m $\mu$ ), F. (*syn-*-267m $\mu$ , *anti-*-270m $\mu$ ) であり (A. は両者とも 240m $\mu$ ), P. P. の赤外スペクトルの結果は OH の吸収から *syn-* では分子内, *anti-* では分子間の水素結合が認められた。以上の結果から一般にオキシム異性体はポーラログラムにおいて, *syn-* は *anti-* より陰電位であり, 特にアルドオキシムは非緩衝溶液中で *syn-* 1 段, *anti-* 2 段の波を示すとの法則が結論される。

合にはポーラログラム波を示さない。いま, 医学上重要な資料であるピリジンカルボン酸がポーラログラム波を示すならば, 定量分析および合成化学上に有用な手段であると考えられる。すでにピコリン酸およびイソニコチン酸は多価のカチオンの存在下で還元波を現わすことがのべられたが (J. volke and V. volkov'a, C. A., 49, 10089 (1955)), 筆者らの測定では通常の Britton-Robinson 緩衝溶液中においても明らかな還元波を現わした。本報ではピリジンの  $\alpha$ ,  $\beta$  のモノおよびジカルボン酸 (エステルをも含む) について還元波を吟味し, その結果を利用してピリジンの  $\alpha$  および  $\beta$  同族体の電解酸化反応を考察した。

測定したカルボン酸はピコリン酸 (I), ニコチン酸 (II), キノリン酸 (III) およびイソシンコメロン酸 (IV), またエステルはピコリン酸メチル (I)', ニコチン酸メチル (II)' およびキノリン酸ジメチル (III)' である。これらは測定した pH を 1~2 (a), 2~5 (b), 5~7 (c), 7~9 (d) に分類すると (II)-(a), (III)-(a) と (c), (IV)-(a) と (c), (I)'-(b), (II)'-(a)~(d), (III)'-(a) と (d) において 2 段波を, その他の pH において 1 段波を示す。同一 pH (たとえば 3.8) における半波電位は (IV), (III)', (III), (I)', (I), (II)' (II) の順に陰となる ((IV); -0.917V, (II); -1.114V),  $-E'_{1/2}/pH$  の値は酸性領域で (I); 60mV, 中性領域で (I) (II) とも 100mV であり, 別に中和滴定法で測定した pK 値 (I); 5.05 および (II); 4.09 の附近に屈折点をもつ。波高はいずれも pH < 8 においては  $2 \sim 2.5 \mu A (10^{-3} \text{ mol/l } e \text{ 溶液})$  である。((II) のみ pH > 4 において非常に小となる)。

つぎに電解酸化反応に供した試料は  $\alpha$ -ピコリン (V),  $\beta$ -ピコリン (IV) および 2-メチル 5-エチルピリジン (VII) である (これらは緩衝溶液中でポーラログラム波を示さない)。電解は 100cm<sup>2</sup> の円筒白金極または過酸化鉛極を用い試料  $2.5 \times 10^{-2}$  mol を 10% 硫酸 100cc にとかし, 1A, 20~30°C において行くと相当するカルボン酸が生成する (銅塩として確認)。電解を理論電氣量通じたとき中止し, 反応液 1 部を水にて 10 部に希釈し, さらに pH 3.8 の緩衝溶液にて 100 部としてポーラログラムをとり, 電流効率を計算した結果 (V)-Pt; 29%, (V)-PbO<sub>2</sub>; 33%, (VI)-Pt; 28%, (VI)-PbO<sub>2</sub>; 37%, (VII)-PbO<sub>2</sub>; 9% であった。なお (VII) の電解酸化における最適条件の考察は後報にゆずる。

## A 21 $\alpha$ および $\beta$ 置換ピリジンの電極反応 (第 1 報) カルボン酸のポーラログラム フィーとその応用

阪府大教 °中谷純一, 小野慎一 (10 分)

すでに知られているように有機酸は脂肪族, 芳香族および五員環異節環状化合物において被還元基を含めぬ場

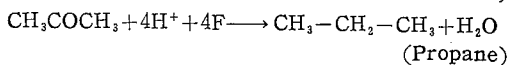
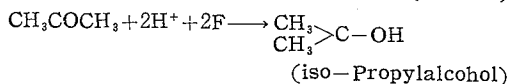
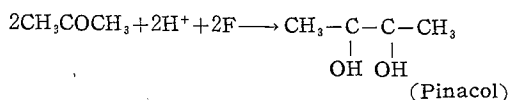


## A 22 金属チタンの水素過電圧と自然電極電位(第4報) チタン電極によるAcetoneの還元

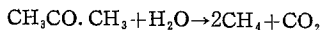
都立大・工

田島 栄, 岩間正修, 森 健実 (15分)

金属チタンの水素過電圧は非常に高く特にアルカリ浴中では異様に高い値を示し, しかも耐食性もすぐれているため還元電極としてきわめて有効なことは, すでに報告した. 本実験では比較的還元困難とされているKetone類(Aceton)の還元Ti電極を使用し, その還元反応に及ぼす電流密度, 電解浴(アルカリ性浴, 酸性浴)の影響を調べ, さらに従来使用されていたNi Cu Pb Cd電極と比較検討した. すなわち従来知られているAcetonの主な還元反応は



であるが, 演者らの実験によれば反応生成物およびその生成効率は酸, アルカリ浴により著しく異なり特に陰極発生ガスをガスクロマトグラフにより分析した結果酸性浴より従来検知されなかったMethaneガスの生成することを知った. すなわち陰極液 1.8N・NaOH 80cc, Aceton 8g, 陽極液 1.8N・90cc, 浴温 15°C,  $D_k$  6~12A/dm<sup>2</sup> のアルカリ性浴では主にPinacolを生成し, 陰極液 4.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80cc, Aceton 8g, 陽極液 4.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 90cc, 浴温 15°C, 6~12A/dm<sup>2</sup> の酸性浴ではPinacol, iso-Propylalcohol, Propaneの他Ni以外の極ではMethaneを生成する. このMethaneはPinacol, iso-Propylalcoholなどの反応生成物の分解によるものでなく, Acetonより直ちに生成されるものと考えられる.



つぎに生成物をPinacolのみについて見ると生成率(実際に生成したPinacolのg量 / 通電により生成するPinacolの理論g量 × 100)は必ずしも水素過電圧に比例せずTi極はアルカリ浴中では比較的良くPinacolを生成するが(2.00%)酸性浴では生成率が低い.(0.12%)他の極ではCdアルカリ浴, 2.97% Pb酸性浴 2.36% が収率よくその他の極はいずれも1%以下であった. また, 陰極ガスの発生量, Pinacolの生成量より $D_k$  6~8A/dm<sup>2</sup>程度が効率よく還元が行われる.

## A 23 クロム鍍金の電析機構(第2報) クロム酸水溶液を陰極還元した際に陰極に生成するChromium Chromate皮膜について

大阪府立大学工学部

岡田秀弥, 石田武男 (15分)

クロム酸を主成分とするクロム鍍金浴(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む)の電流電圧曲線は4つの不連続な部分より成り立っているが, 陰極に非還元性のChromium Chromateの皮膜が生成することがその不連続になる主たる原因として考えられている. この皮膜の性質および分極曲線が不連続な技に分れる原因については, 近年種々の説が主張されているが, Reinkowskiらの還元性皮膜説とGerischerの半導体皮膜説がその主なものである. しかし, 以上の説によっても未だ分極曲線の意味付けおよび皮膜の性質を十分に説明しようとはいい難い, われわれにはすでに純粋なクロム酸水溶液およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む場合の陰極還元の際のCharging curveを測定し, Charging curveと分極曲線との関連性について検討し, Pt Au電極においては, 分極曲線の第1技は電極の酸化皮膜還元電位に相当し, 酸化皮膜還元後直ちにChromium Chromate皮膜の生成が行われることを示した. さらにその皮膜は単分子層皮膜であり, 分極曲線の第2技は電極のほとんど全面に皮膜が生成している状態においてCr<sup>6+</sup>→Cr<sup>3+</sup>の還元反応が行われていることを示した.

1956年にKolthoffらはChromate皮膜の種々のイオンに対する透過性を, 白金回転電極を使用して検討し, 興味ある結果を示している. これはGerischerの半導体説の有力な根拠となっているものであるが, われわれはこの方法を分極曲線の各技における皮膜の性質を検討する目的に適用した. 電極としては, 白金および金回転電極を使用した.

まず, 分極曲線の測定を, 純粋なCrO<sub>3</sub> 3M溶液および硫酸を0.5, 1, 4% (CrO<sub>3</sub>に対する重量%)添加した合計4つの浴組成について行った.

硫酸を添加した場合は, いずれも4つの不連続な技(金電極においては, 第Ⅲ技と第Ⅳ技が一致することがある)を示すが, 純粋なCrO<sub>3</sub>溶液においては, 第Ⅱ技は存在しない. これはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のない場合は, 皮膜を溶解する反応が行われないためと考えられる.

つぎにこれらの溶液の陰分極曲線の各技において金および白金電極を陰分極し, その生成された皮膜の種々のイオンに対する透過性を回転電極により検討した. イオンとして使用したものは, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>などである.

この結果によると, 純粋なクロム酸溶液において第1

技で分極した場合は、若干限界拡散電流の減少を示し、電極表面に Chromium Chromate の皮膜が生成せることを示しているが、 $SO_4^{2-}$  を含む場合は、ほとんど変化を示さない。また、第Ⅰ技においては、限界拡散電流の減少は著しく、ほとんど第Ⅲ技で分極した場合と同様であり、第Ⅱ技においては、ほとんど全面に皮膜が生成されていることを示している。

光沢生成と分極現象について考察し、同時に、電着物の結晶構造を電子回折法により、また、その断面結晶組織を顕微鏡写真によりしらべ、光沢生成に寄与する結晶構造の特質を明らかにした。それらの主な結果を Table 1 に示す。

\* 使用した添加剤。

- a) ① $V_2O_5$ , ② $SeO_2$ , ③ $NaAg(CN)_2$ , ④ $K_3Cu(CN)_6$ , ⑤ $K_3Fe(CN)_6$ , ⑥ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , ⑦ $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ , ⑧ $HgSO_4$ , ⑨ $K_2Cd(CN)_4$ , ⑩ $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ , ⑪ $H_2WO_4$ , ⑫ $K_2CrO_4$ , ⑬ $Na_2S$ , ⑭ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , ⑮ $KSCN$
- b) ①Methylethylketone ②Methylvinylketone ③Benzaldehyde ④Vanillin ⑤Heliotropine ⑥Coumarin ⑦Butyenediol(1, 4) ⑧Thiourea ⑨Gelatine ⑩Peptone ⑪Dextrine ⑫Turkeyredoil ⑬Di-Na-Naphthalene Sulfonate ⑭Polyvinylalcohol ⑮Saccharin ⑯Anthranilli carid

A 24 光沢亜鉛鍍金 (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, 石田武男 (20 分)

アルカリ性亜鉛鍍金浴を用いる光沢亜鉛鍍金について、その光沢生成におよぼす添加剤の作用を検討するために、各種添加剤\*の存在の下で陰極電位の測定を行い、

Table 1 Effect of Addition Agents

No.	Addition agent		Cathode potential (V. vs. S. C. E)		C. D. (A/dm <sup>2</sup> )	Deposit	
	inorganic (g/l)	organic (g/l)	2A/dm <sup>2</sup>	4A/dm <sup>2</sup>		appearance	orientation
1	-	-	-1.716	-1.810 ↔-2.06	2 4	Grayishwhiti, matte Gray, smooth	None (11 $\bar{2}$ 0)W
63	V (0.015)	-	-1.748 ↔-1.948	-2.028	2 4	Gray, matte Darkgray, matte	None (11 $\bar{2}$ 0)+H
23	Se (0.2)	-	-1.813	-2.042	4	Darkgray, matte	None
61	Ag (0.5)	-	-1.789 ↔-2.017	-2.036	2 4	Silverwhite, smooth Gray, matte	(11 $\bar{2}$ 0)W+(0001)W None
10	Cu (0.5)	-	-1.739	-1.820 ↔-2.060	2 4	Darkgray, matte " "	(11 $\bar{2}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)
96	Ni (0.2)	-	-1.954	-2.015	2 4	Bright, smooth Grayishwhite, "	
15	Co (0.5)	-	-1.777	-1.820 ↔-2.010	1 4	Gray, matte Bright, smooth	None (11 $\bar{2}$ 0)+(0001)
77	Fe (0.2)	-	-1.705 ↔-1.992	-2.055	2 4	Gray, smooth Darkgray, "	None (11 $\bar{2}$ 0)
20	Hg (0.5)	-	-1.742	-1.836 ↔-2.056	2 4	Grayishwhite, matte Gray, matte	None (11 $\bar{2}$ 0)W
81	Cd (0.06)	-	-1.840 ↔-1.970	-2.058	2 4	Gray, matte Darkgray, "	(11 $\bar{2}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)
4	Mo (0.5)	-	-1.956	-2.056	2 4	Grayishwhite, matte Bright, smooth	None (11 $\bar{2}$ 0)+(0001)
106	W (0.5)	-	-1.770 ↔-2.021	-2.0452	2 4	Gray, smooth Semibright, "	(10 $\bar{1}$ 0) (10 $\bar{1}$ 0)
65	Na <sub>2</sub> S (0.25)	-	-1.786 ↔-2.025	-2.069	2 4	Darkgray, smooth " "	(10 $\bar{1}$ 0)W (10 $\bar{1}$ 0)W
44	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	-	-1.794 ↔-1.979	-2.057	2 4	Darkgray, smooth " "	(10 $\bar{1}$ 0) (10 $\bar{1}$ )+H
35	-	CH <sub>3</sub> ·CO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (20cc/l)	-2.131	-2.175	2 4	Grayishwhite, smooth Semibright, "	(11 $\bar{2}$ 0)+H (10 $\bar{1}$ 0)+H
38	-	CH <sub>3</sub> ·CO·CH=CH <sub>2</sub> (1.0)	-1.700 ↔-2.066	-2.0980	2 4	Darkgray, smooth " "	(11 $\bar{2}$ 0)+H (11 $\bar{2}$ 0)+H
90	-	Benzaldehyde (1.0)	-1.830	-2.052	2 4	Semibright, smooth Darkgray, matte	
99	-	Vanillin (1.0)	-1.902 ↔-2.022	-2.089	2 4	Gray, matte Gray, smooth	
27	-	Heliotropine (1.0)	-1.979	-2.081	2 4	Lightbrown, matte " Smooth	(11 $\bar{2}$ 0)+H (11 $\bar{2}$ 0)+H

29	-	Coumarin (1.0)	-1.848 ↔-1.920	-2.010 ↔-2.060	2 4	Lightbrown, smooth " "	None (11 $\bar{2}$ 0)+H
31	-	Butynediol (1.0)	-1.729	-2.060	2 4	Darkgray, smooth " "	(11 $\bar{2}$ 0)+(0001) (11 $\bar{2}$ 0)+H
41	-	Gelatine (1.0)	-1.770 ↔-1.997	-2.050	2 4	Gray, smooth Darkgray, "	None (11 $\bar{2}$ 0)+H
84	-	Peptone (2.0)	-2.018	-2.062	2 4	Darkgray, smooth matte	
87	-	Dextrine (2.0)	-1.830 ↔-1.980	-2.041	2 4	Bright, smooth Darkgray, "	(11 $\bar{2}$ 0)+H (11 $\bar{2}$ 0)+H
49	-	P. V. A. (0.1)	-1.946	-2.052	2 4	Bright, smooth Darkgray, "	(11 $\bar{2}$ 0)+H (11 $\bar{2}$ 0)+H
58	-	Saccharia (1.0)	-1.876 ↔-1.926	-2.033	2 4	Darkgray, matte " "	(11 $\bar{2}$ 0)W (11 $\bar{2}$ 0)+H
71	-	Turkeyredoil (2.0)	-1.791 ↔-2.015	-2.069	2 4	Gray, smooth Darkgray, "	(11 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)+H
118	-	Anthranillic acid (1.0)	-1.835 ↔-2.045	-2.059	2 4	Darkgray, smooth " "	(11 $\bar{2}$ 0)W (11 $\bar{2}$ 0)+H
6	Mo (0.5)	Vanillin (1.0)	-	-	2 4	Gray, smooth Bright, "	(11 $\bar{2}$ 2) (11 $\bar{2}$ 0)
8	Mo (0.5)	Coumarin (1.0)	-1.878	-1.963	2 4	Darkgray, smooth " "	(10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)
52	Mo (0.5)	Di-Na- naph- thalene Sulfo- nate (1.0)	-	-	2 4	Semibright, " Darkgray, matte	(11 $\bar{2}$ 0)+H (11 $\bar{2}$ 0)
92	Co (0.2)	Benzaldehyde (1.0)	-1.760 ↔-1.998	-1.999	2 4	Semibright, smooth Darkgray, matte	
17	Co (0.5)	Heliotropine (1.0)	-1.725	-1.740 ↔-1.980	2 4	Bright, smooth " "	(11 $\bar{2}$ 0)+(10 $\bar{1}$ 0)
55	Co (0.2)	P. V. A. (0.1)	-1.880 ↔-1.930	-1.995	2 4	Bright, smooth " "	(11 $\bar{2}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)+H
74	Co (0.2)	Turkeyredoil (2.0)	-1.750 ↔-1.960	-2.006	2 4	Gray, smooth Bright, "	None (11 $\bar{2}$ 0)+H
12	Cu (0.5)	Vanillin (1.0)	-1.855	-2.004	2 4	Bright, smooth Semibright, "	(11 $\bar{2}$ 2)+(10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 2)+(11 $\bar{2}$ 0)
79	Fe (0.2)	Vanillin (1.0)	-1.861	-2.057	2 4	Bright, smooth Gray, "	(11 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0)+H
101	Ni (0.2)	Vanillin (1.0)	-	-	2 4	Gray, smooth " "	
24	Se (0.2)	Thiourea (1.0)	-1.740 ↔-1.940	-2.037	2 4	Darkgray, matte " "	(10 $\bar{1}$ 1)W(11 $\bar{2}$ 0) W+(0001)W
33	W (0.5)	Butyrediol (1.0)	-1.726	-1.800 ↔-2.030	2 4	Gray, matte " "	(11 $\bar{2}$ 0)W(11 $\bar{2}$ 0) W+(0001)W
65	Na <sub>2</sub> S(0.25) Ni(0.05)	-	-1.983	-2.065	2 4	Darkgray, smooth " "	(10 $\bar{1}$ 0) (10 $\bar{1}$ 0)
47	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0) Ni(0.2)	-	-1.845	-2.016	2 4	Darkgray, smooth Bright, "	(10 $\bar{1}$ 0)+H (11 $\bar{2}$ 2)

注 H : Hydroxide の回折像を伴うもの  
W : 配向性の弱いもの

## A 25 磁気録音読書機用録音シートの磁性 材料と印刷特性 (第4報)

東京工業大学電気化学研究室

星野 愷, °佐藤 実, 牧野良誓 (15分)

録音された1枚の磁気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・シートより未録音シートに録音トラックが転写される. このような接触磁気録音印刷方式において, マスターおよびプリント・シートの磁性膜に用いられる磁性材料と印刷特性との間には, 密接な関係が認められる.

本報においては印刷磁界として50c/sおよび1kc/s程度の交番磁界を用い, その印加時間および印加特性を種々に変えて測定した結果について述べ, 磁気録音シートに使用したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの磁性材料の磁性と印刷特性について報告する.

## A 26 カセイソーダ・グリセリン浴よりの 銅鉛合金メッキ

岐阜大学工学部工業化学科

立木正泰, °上野康定 (10分)

銅鉛系軸受合金は, 主として置注法または遠心鑄造法

などの溶融鑄造法および最近米国などでは三層法、粉末ヤ金法などによって造られているが、これらはいずれも操作が複雑なためこれを簡便化する目的で従来銅鉛合金メッキ法による軸受製造法が数多く提案されて来た。しかし、いずれも電着合金がもろいとか、厚いものが得られない、あるいは浴が不安定であるなどの理由で、未だ工業的に完成されたものは一つも見当らない。われわれは前に鉛蓄電池廃極板より鉛を回収するのに、カセイソーダ、グリセリンを主体とした電解浴を用いてかなり良好な鉛の電着を得たが、さらにこれに銅を加えて銅鉛合金メッキを試みたところ、見掛上かなり良好な合金電着をうることが出来た。よってこの種のメッキ浴につきその電解諸条件を詳しくしらべた。かかるカセイソーダ・グリセリン系の浴が銅鉛軸受合金電着の工業化に使用出来るか否かを判定するのがこの研究の目的である。

電解浴の組成は、カセイソーダ 50~200 g/l, グリセリン 50~150 cc/l, 銅 0.1~0.2 M, 鉛 0.025~0.1 M であって、銅は水酸化第 2 銅、鉛は一酸化鉛をそのままカセイソーダ、グリセリン混合液に加えて溶解した。この液 450 cc を容量 500 cc ビーカーの電解槽に入れ恒温槽中に置いて使用した。陰極は電着面が  $4 \times 2.5 \text{ cm}^2$  の銅板を半径 4 cm の円周に沿って曲げ、研磨洗浄ひょう(秤)量後外側に絶縁ワニスを塗布乾燥して用いた。陽極は  $0.8 \times 3.2 \text{ cm}^2$  の長方形銅板を直径 2 cm の銅円板に 8 枚を放射状に吊し、円板上に回転軸を取付けた水車状回転陽極とし、陽極電流密度が陰極のその 4 倍になるようにした。電解操作は両極間距離 6 cm, 陽極回転 500 r. p. m 通電量は電解浴の金属含量の変化が電着に影響を及ぼさない範囲内で一定にして電着を行った。電着後陰極は水洗、ついで溶剤で絶縁ワニスを除きひょう(秤)量後、電着面を希硝酸に溶かし、この溶液より電着物の鉛含量を分析した。メッキの厚さは電着前後にマイクロメータで測りその差で求めた。

好適条件は、銅濃度 0.2 M 付近、鉛 0.05~0.1 M, カセイソーダ 100 g/l, グリセリン 100~120 cc/l, 温度  $40^\circ \text{C}$ , 電流密度  $3 \text{ A dm}^{-2}$  付近で見掛上良好な電着が得られ、この場合厚さは大よそ  $65 \sim 70 \mu$ , 電着物の鉛含量は 15~25% であった。温度およびカセイソーダ濃度は高い程鉛の電着は少くなり、グリセリン濃度は 100 cc/l までは濃度が高いほど鉛含量を増大し、それ以上は減少の傾向を示した。また、高電流密度、低温、若しくはカセイソーダ濃度の低い時は、陽極に過酸化鉛の電着が起り、そのため陽極泥を生じ、または液中の銅を沈殿せしめ電着を粗にすることも認められた。

## A 27 パナジル塩の電解還元によるバナジウム (II) 現像液の調製

N. H. K. 技術研究所 本多健一 (15 分)

バナジウム二価現像液の調製を目的としてバナジル塩の電解還元を行った。電解出発物なるバナジル塩は  $\text{V}_2\text{O}_5$  をシュウ酸法により還元し、それにオキシ硫酸バナジウム、オキシ塩化バナジウム、オキシ硝酸バナジウムを調製した。電解諸条件はつぎの通り。

電解槽: 500 cc ビーカー, 陰極室密閉型。

隔膜: 素焼円筒。

陽極: 鉛または白金。

陰極: 鉛, 銅, ステンレススチール。

極陰液: 硫酸, 塩酸, 硝酸, 0.1~8 N。

陽極液: 同上。

温度: 冷却により  $30^\circ \text{C}$  以下に保つ。

陰極電流密度:  $0.5 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ 。

以上の諸条件の各種の組合せにより電解を行った結果電解液が  $\text{VO}^{2+}\text{-HCl}$ ,  $\text{VOCl}_2\text{-HCl}$  の組合せについては、 $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$  までの電解還元は容易に進行し電流効率は良好である。 $\text{VO}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$  の電解還元はその他の諸条件により大いに影響されるが他の諸条件を同一に定めるならで第 1 の組合せが最高収率と与える。本電解液  $\text{VO}^{2+}\text{-H}_2\text{SO}_4$  について硫酸濃度を変化した場合収率に与える影響は少いが 1 N 硫酸の場合最高収率を得た。電極の種類の影響は  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{ステンレススチール}$  の順で高い収率を与える。陰極電流密度は  $0.8 \text{ A/dm}^2$  近傍にて最高収率を得た。結論として鉛陰極の場合  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VOCl}_2$  いずれにても収率は容易に 70% 以上に達し、 $\text{VO}^{2+}\text{-H}_2\text{SO}_4$  電解液については収率 85% 以上を得る。到達した最高収率は 94% である。

オキシ硝酸バナジウムについては還元は  $\text{V}^{3+}$  までしか進行せず、 $\text{V}^{2+}$  は全く生成しない。

$\text{V}^{2+}$  は空気酸化によりきわめて不安定なる故収率決定のため  $\text{V}^{2+}$  の定量は窒素気流中における電位差滴定を行った。

## A 28 中間試験装置による電気重合油の合成

鉄道技研 後藤田正夫, 関口吉造 (15 分)

われわれは先に中規模電気重合装置を試作し、これにより油の重合改質を行い、得られた油より防食塗料を試製した結果について報告した。今回はさらに本装置を用い鉱油と抹香鯨油(または菜種油)の同量混合物を処理し、得られる電気重合油のいわゆる Heavy duty oil 用添加剤としての性能を検討すべく実験を行った。

装置は一回処理量 max. 15 l 程度の径約 60cm, 奥行約 35cm のいわゆるトロネル型のもので, 一枚おにガラス絶縁板をならべたコンデンサー型電極群を有し, その外囲に取りつけた Al 製樋により油を反覆雨下せしめ, 放電反応にあずからしめ, 電極の回転は気密を保持しつつ外部よりなしうるものである.

反応は約 80mmHg の水素中で, 電熱により油温を約 80°C に保ちつつ, 500c/s, 5kV の高周波電流にて放電処理し, その経過を電力測定, 化学分析などにより調べ, さらに得られた高粘度油をエンジン油に約 10 %流加せしめ, Heavy dut oily 添加剤としての性能試験を行った.

## B 会 場

4 月 23 日 午前の部 (9.00~12.00)

## B 1 金属配位化合物の安定度に関する研究 (第 5 報) チオシアン化第二鉄錯塩の安定度

埼玉大学文理学部化学教室

早川保昌, °高橋聖事 (15 分)

## B 2 アンモニウムクロムみょうばんの溶液構造に関する研究

金沢大工学部 °山本 保, 横山盛彰 (15 分)

アンモニウムクロムみょうばんは水溶液において, Green, Violet および, その中間の Modified green の 3 つの modification が考えられ, かつある温度の平衡状態では, Green と Violet との態種 (modification) が一定の割合にあるとされているが, 著者らは光電比色計などによって, 種々の温度における, これらの割合を追究し, さらにそれらの温度の平衡状態にある溶液の電解還元の状態を, ポーログラフを用いて追究したので, その結果を報告したい。

## B 3 水銀ジェット電極における物質移動

東京工大 外島 忍 (15 分)

水銀ジェット電極を用いて単純溶液の電解を行う場合, 物質移動は拡散, 対流および泳動によっておこるとして次式を導いた。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - w \frac{\partial C}{\partial r} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

これを定常状態において,  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$  とおき, また  $w = 0$

として,

$$r \rightarrow a, x > 0, C = {}^\circ C$$

$$r > a, x \rightarrow 0, C = *C$$

の境界条件の下で解き, 電流  $i$  について次式を得た。

$$i = 2\pi a n T F D T \sqrt{v} \frac{(*C - {}^\circ C)}{\sqrt{\pi D_s x}} - 2\pi n T F {}^\circ C \left( D_T + av \left( 1 + \frac{n T D_T}{n_A D_A} \right) \right)$$

これはジェット電極上の電流分布をあらわす。また  ${}^\circ C$  が十分小さいところでジェットの長さまで積分すれば次式を得る。

$$I_l = 4n T F a {}^\circ C D T \sqrt{\pi v l / D_s}$$

$$(C. D.)_{av} = 2n T F {}^\circ C D T \sqrt{v / \pi D_s l}$$

ジェットの長さ  $l$  は前報で報告したように, 食塩溶液

—Memo—

中では  $v$  および  $a$  の関数としてあらわされるのでそれを用いると

$$I_{As} = 4nF * C D D S^{-0.5} a^{2.25} v^{1.5} k_1^{0.5}$$

$$I_{DE} = 4nF * C D D S^{-0.5} a^{0.70} v^{-0.95} k_2^{0.5}$$

が得られる。

これらの式を実験的に吟味し、これが実験結果とよく合うことを確かめ、これによって水銀ジェット陰極の特性をよく説明することができた。

#### B 4 水銀ジェット陰極の限界電流の測定

東京工大

水野 滋, 外島 忍, °折井清司 (15 分)

支持塩の十分過剰に存在する電解液の陰極還元の際には泳動の効果を無視できるので、半径  $a$  の水銀ノズルから  $v$  の線速度をもって濃度  $*C$  の溶液中に射出された水銀ジェット上の限界電流は Rius, Weaver によって次式のように与えられている。

$$I_{c.d.} = 4nTFa * C \sqrt{\pi D T v l}$$

ただし  $l$  はジェットの長さである。

演者らは被還元カチオンとして  $Tl^+$ , 支持塩として  $KNO_3$  を用いて  $*C$  および  $\sqrt{T}$  の影響をまず実験しこれらと  $I_{c.d.}$  との直線関係を得た。つぎに  $a$  と  $\sqrt{v}$  との効果については重回帰分析によって次数を決定し上式が満足であることを確かめた。

前報で報告するように支持塩のない単純溶液の電解においては次式が成立する。

$$I_{c.d.m.} = 4nTFa * C D T \sqrt{\pi v l / D S}$$

$$\frac{I_{c.d.m.}}{I_{c.d.}} = \sqrt{\frac{D T}{D S}}$$

この最後の式には通常の静止平面電極または滴下電極で見られるような輸率の項を含まない。

演者らは  $Tl$  塩の単純溶液について平面水銀陰極および水銀ジェット陰極を用いて限界電流を測定し、平面陰極の場合には電流比は  $\sqrt{D S / D T} (1-tT)^{-1}$  を満足するが水銀ジェット陰極の場合には上の電流比が満足されることを実験的に確かめた。

#### B 5 ケルセチン溶液中でのビスマスのポラログラフ的挙動について

京都大学農学部農芸化学教室

°永田美之介, 北尾弘一郎, 館 勇 (10 分)

われわれは先にケルセチンおよびジヒドロケルセチン存在の下で硫酸溶液中での  $Cu^{2+}$  の挙動を報告した\*。  $Bi^{3+}$  はケルセチン存在の下では塩酸および硫酸溶液中において二段の還元波 ( $E_{1/2}(1) = 0, E_{1/2}(2) = -0.3V. vs. N. C. E.$ ) を示し (ジヒドロケルセチンの場合は影響なし), 第 1 波は  $Bi^{3+}$  の還元, 第 2 波は  $Bi^{3+}$  とケルセチンの錯化合物の還元に相当すると考えられる。両還元波は硫酸の濃度およびエタノール含量に影響され, まず  $0.1NH_2SO_4$  では第 2 波を生ぜず,  $0.5N$  以上は二段波にして両波の限界電流の比は硫酸濃度に関係なくほとんど一定にして 1 である (以上 30% EtOH)。

つぎに  $1NH_2SO_4$  中にて EtOH 含量を変化せしめた場合, 第 1 波限界電流は EtOH 含量の増大に伴って増加して第 2 波高との比は漸次増大する。したがって, EtOH は錯形式に対して抑制作用を有する。なお EtOH 20% 以下においては第 2 波は認められない。これらの還元波限界電流は拡散支配であった。

第 1 波の限界電流は電解液調製後時間の経過とともに減少し, ある時間後平衡値に達する。この際溶液中には錯化合物の沈殿が生成する。この第 1 波の減少は同一 EtOH 含量のもとでは硫酸濃度の小なるほど急速に起り, 同一硫酸濃度のもとでは EtOH 含量の小なる程迅速に進行する。これら沈殿生成に伴う第 1 波の減少の様相は電流時間曲線の記録によって追跡された。かかる現象は,  $Bi^{3+}$  にケルセチン Q が加えられた時  $Bi+Q \rightleftharpoons BiQ$  なる平衡に相当する錯化合物が形成され, この  $BiQ$  の沈殿の生成にしたがって上の平衡が破れ, これを更新するため錯形成反応が進むことに起因している。当量以上のケルセチンの存在する時でさえ第 1 波または第 1, 2 両波の残存することは上の平衡の存在を暗示していると考えられる。

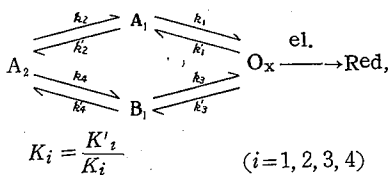
錯化合物の沈殿の生成を完了した終局の平衡状態において,  $Bi^{3+}$  およびケルセチンの結合比は 1:1 にして, 第 2 波高より錯化合物の溶解度が推定された。なお交流ポーラログラフ法および紫外線吸収スペクトル法も併用された。

(\*永田, 北尾, 館: 木材研究, No. 19, 10 (1958))

#### B 6 二つの経路を通る先行反応による反応電流の理論

京大農化 °千田 貢, 館 勇 (15 分)

一つの分子内に反応電流の現象をあらわす可能性のある基が二つある場合の先行反応機構は, それぞれの反応を疑一次反応として,



であらわされる。ここで  $A_1$ ,  $A_2$  及び  $B_1$  は electro-inactive 形,  $O_x$  は electroactive 形を示し,  $k_i$  および  $k'_i$  は速度定数,  $K_i$  は平衡定数である。たとえばケト酸では  $A_2$ ,  $A_1$ ,  $B_1$  および  $O_x$  はそれぞれ水和解離形, 非水和解離形, 水和非解離形および非水和非解離形の各分子に対応する。(ここで水和とはカルボニル基の水和,  $>CO + H_2O \rightleftharpoons >C(OH)_2$  を意味する)。(1)式に対応するポーログラフ限界電流  $i_l$  の理論式を Ilkovic の微分方程式を解いて求めるに際し, 速度定数が十分大きいとして Koutecky の近似法を用いると比較的簡単に解が得られ, 次式が導かれる。

$$\overline{I}_l = \overline{I}_d \frac{\lambda_l \sqrt{\tau}}{1.12 + \lambda_l \sqrt{\tau}}$$

ここで  $\overline{I}_d$  は Ilkovic 式に分析濃度を代入した限界拡散電流,  $\tau$  は滴下時間である。 $\lambda_l$  は反応速度定数によりきまる定数であり, その一般的な表現は複雑であるが, たとえば,  $k_2, k'_2 > k_1, k'_1$  および  $k_3, k'_3 > k_4, k'_4$  を仮定, すなわち  $A_1$  と  $A_2$  間および  $B_1$  と  $O_x$  間の部分平衡を仮定すると, さらに簡単になり,

$$\lambda_l = \sqrt{I' / K'}$$

$$I' = \frac{k_1}{1+K_2} + \frac{k'_1}{1+K_3} + \frac{K_2 \cdot k_4}{1+K_2} + \frac{K_3 \cdot k'_4}{1+K_3} \cdot k'_4$$

$$1/K' = \left( \frac{k_1}{1+K_2} + \frac{k_4 \cdot K_2}{1+K_2} \right) / \left( \frac{k'_1}{1+K_3} + \frac{k'_4 \cdot K_3}{1+K_3} \right)$$

が導かれる。さらに特別の場合について合理的な結論を導くことが出来る。

電子授受反応について一次式  $i/nFq = \overline{k} [Ox]_0 - \overline{k} [Red]_0$  を用いると, Kimball 式を用いて (1) の機構に対応する電流-電位式を導くことが出来る。

これらの結果を用いて  $\alpha$ -ケト酸の反応電流についてすでに報告されている結果について考察した結果についても述べる。

## B7 二重電位差滴定の研究 (第1報) 銅オキシソル塩の抽出率-pH 曲線

立命大理工 °神原富民, 石井 猛 (15 分)

金属キレート化合物の溶媒抽出法は, 化学分析における分離手段として, 近來とみに賞用されている。本法の基礎的研究には従来主として分光光度法による定量法が利用されて来たが, 演者らは「二重電位差滴定法」と呼

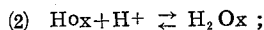
ばれるべき新しい電気化学的方法が, 抽出法の研究方法として, 優秀なものであることを, 理論的実験的に見出したので, その原理と, 銅オキシソル塩についての実験結果を報告する。

**実験方法** 銅塩および銅塩に対して十分多量のオキシソル試薬を含む塩酸々性的水溶液に, クロロフォルムを加え, マグネチック・スターラでカキマゼながら, カセイソーダ標準溶液を滴下し, その滴下量とともに, 液中に浸したガラス電極により pH と, 銅電極により銅電極の電位 ( $E_{Cu}$ ) を測定する。その結果得られる  $E_{Cu}$ -pH 曲線を解析する。

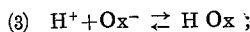
**理論的考察** 試薬オキシソルは銅イオンに比べて多量にあるので, キレート化合物生成に要するオキシソル量は全オキシソル量  $G_{ox}$  に比べ無視出来るものとする。この時

$$(1) G_{ox} = V_0 [H O_x]_0 + V_w \{ [H_2 O_x] + [H O_x] + [O_x^-] \}$$

が成立し, 添字の  $w$  は水溶液相,  $0$  は有機溶媒相に関する量を示す。 $V$  は液量である。オキシソルの分子は  $H O_x$  で示され, 水溶液中では, 次の2種の電離平衡が成立する。



$$K_1 = \frac{[H^+][H O_x]_w}{[H_2 O_x]_w}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][O_x^-]_w}{[H O_x]_w}$$

また, Nernst の分配則により,

$$(4) [H O_x]_0 / [H O_x]_w = D \text{ (const)}$$

である。水溶液中の  $[O_x^-]$  は pH に依存し, pH ( $pK_1$  では, 次式により与えられる。

$$\begin{aligned}
 (5) [O_x^-] &= \frac{[O_x^-]_w}{G_{ox}} \cdot G_{ox} \\
 &= \frac{[O_x^-]_w}{[H O_x]_0 V_0 + [H_2 O_x]_w V_w} \cdot G_{ox} \\
 &= G_{ox} \cdot \frac{K_2 / [H^+] D}{V_0 + \frac{V_w}{D} \frac{[H^+]}{K_1}} \cdot \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 V_w}
 \end{aligned}$$

銅イオンは, 問題の抽出範囲では, 水溶液中では  $Cu^{2+}$ , 有機溶媒相中では  $Cu O_x_2$  として存在する。その抽出率  $E$  は,

$$(6) E = \frac{[Cu O_x_2]_0 V_0}{[Cu O_x_2]_0 V_0 + [Cu^{2+}] V_w}$$

により与えられ, 銅オキシソル塩の分配定数  $P$  は,

$$(7) P = [Cu O_x_2]_0 / [Cu O_x_2]_w$$

により示される。さらに,  $S$  を溶解積とすれば, 次の関係式を得る。

$$(8) \frac{S}{P} = \frac{[Cu^{2+}][O_x^-]^2}{[Cu O_x_2]_0}$$

以上の式をまとめると,



$$\frac{V_w S}{V_0 P} = \frac{(1-E)}{E} \cdot G_{Ox}^2 \frac{K_1^2 K_2^2}{[H^+]^4 V_w^2}$$

すなわち、

$$\log \frac{1-E}{E} 4 \text{ pH} = \log \frac{S V_w^3}{V_0 P G_{Ox}^2 K_1^2 K_2^2}$$

$$= 4 \text{ pH} \cdot \frac{1}{2}$$

または、銅の全量を  $G_{Cu}$  とすれば

$$(9) \quad 1-E = \frac{1}{1+10^4 (\text{pH}-\text{pH}_{1/2})} = \frac{[Cu^{2+}] V_w}{G_{Cu}}$$

であり、 $E$ - $\text{pH}$  曲線はポーラログラフ波と同じ形の曲線であることが、判明する。さて、 $E_{Cu}$  は Nernst 式；

$$E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}]$$

により示される。 $[H^+]$  が大きいところでは、

$$(10) \quad E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{G_{Cu}}{V_w}$$

であり、 $Cu Ox_2$  の抽出が起り始める程に液の  $\text{pH}$  が上昇すると、

$$(11) \quad E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \left[ \ln \frac{G_{Cu}}{V_w} - 4 (\text{pH}-\text{pH}_{1/2}) \right]$$

にしたがって、 $E_{Cu}$  は陰になる。 $E_{Cu}$ - $\text{pH}$  曲線をプロットすると、(10)で示される水平線と、(11)で表示される斜の直線が得られ、その交点が半抽出  $\text{pH}$  値  $\text{pH}_{1/2}$  を示す。実験結果は、式の理論的傾斜を示した。また、クロロフォルムの量を変化させる場合の、 $\text{pH}_{1/2}$  の変化も、期待される値を示した。

以上の考察は、Charlot の図式解法を用いると、明確に説明出来る。

## B 8 陽イオン交換樹脂の電導度温度係数

鉄道技術研究所

○小瀬 豊, 宮本盛雄 (15 分)

さきに水溶液中の陽イオン交換樹脂の比電導度 ( $25^{\circ}C$ ) を測定し、これより陽イオン交換樹脂中の陽イオン易動度を求め、昨年4月の本大会で発表したが、今回は  $15^{\circ}C$ ,  $25^{\circ}C$ ,  $35^{\circ}C$  の比電導度を測定し、温度係数を算出した。

試料は市販のポリスチレンスルホン酸樹脂 Amberlite IR-120 で、あらかじめ風乾の状態で篩分けし  $0.59 \sim 0.84\text{mm}$  のフルイの間ものを集め、さらに厚紙の上をころがして球形のものにそろえた。試料の前処理として水洗した後、 $3\text{NHCl}$ ,  $\text{NaCl}$  溶液により  $\text{NaR} \rightleftharpoons \text{HR}$  の処理を4回くりかえし、最後は  $\text{HR}$  の形で蒸留水中に貯えた。さらにそれぞれの実験の前に  $1\text{N NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  溶液と  $1\text{N HCl}$  溶液により、 $\text{HR} \rightleftharpoons \text{NaR}$ ,

$\text{Ca}_2\text{R}$ ,  $\text{BaR}_2$  の処理を2~4回くりかえした。試薬はいずれも市販のものをそのまま、始めは1級、最後の2サイクルは特級のものを用いた。

樹脂の比電導度の測定法は前報と同じく、等電導点を利用した方法である。セルは極間可変のアクリル樹脂製の円筒型の他に、極間の固定された普通の形状のガラス製のものを用いたが、比電導度の測定値に形状による相異は特に認められない。これらのセルは恒温水槽中におき、所定の温度に保った。

電導度の測定には交流ブリッジを用い、真空管発振器により  $1000\text{ c/s}$  の電圧を加え、平衡点の検出は真空管増巾器と受話器によった。

測定結果はいずれも水溶液の場合より、温度による変化が大であったが、これらの結果について検討を加えた。

## B 9 イオン交換樹脂膜を通る溶質及び溶媒の拡散

北海道立林業指導所 唐牛 勇,  
横浜国立大学工学部

辻 秀徳, °松野武雄 (15 分)

イオン交換樹脂膜を隔てて濃度の異なる同一の電解質水溶液をおいた時には、溶質の拡散および溶媒の移動が起ることはよく知られている。また、これらに関する報告も多い。しかし多くは中性塩類を対象としたり、また濃度も理論的計算を可能にする上から割合希薄溶液で行ったものがほとんどある。そこで演者らは立場をかえて、5~15%程度の濃度の酸またはアルカリの拡散および滲透圧に基く溶液の移動量を求めてみた。

実験に用いたイオン交換樹脂膜は Amberplex C-1 および A-1 である。また実験は  $25^{\circ} \pm 0.2^{\circ}C$  の恒温槽の中に拡散槽をおき、膜で隔てられた二室に濃淡二液をそれぞれ  $75\text{cc}$  入れ、3~72 h 拡散実験を行った。用いた電解質は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  および  $\text{KOH}$ 、さらに非電解質として葡萄糖についても行った。膜に対する拡散漏洩を表わすには八幡屋らの方法(旭硝子研究報告 III, No. 2, 70 (1953))を採用した。

なお膜の電気的比抵抗は  $10\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  の場合、 $25^{\circ}C$  で C-1 は  $57.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 、A-1 は  $131.3 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

得られた結果の一例として、 $10\%$  対  $5\%$  という濃度の組合わせの場合、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  および  $\text{KOH}$  の  $k_s$  および  $K_v$  はそれぞれつぎのようになった。ここで  $K_s$  は溶質の漏洩係数で、単位は  $\text{g}/\% \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ;  $K_v$  は溶液の移

動量で  $cc/\% \cdot cm^2 \cdot h$  である。

	$K_s \cdot 10^5$		$K_v \cdot 10^4$	
	C-1	A-1	C-1	A-1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.94	25.21	25.2	-2.8
KOH	50.4	0.78	5.4	16.2

これより、酸とアルカリとでは、C-1 および A-1 に対する拡散量は著しく差のあることがわかる。また異常透過（とくに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合、A-1 に対しては希薄側へ液が流れる）もみられた。これらの原因は膜の固定電荷の存在により膜電位を表わす式が簡単なものでなく、また、 $[H^+]$ 、 $[HO^-]$  の易動度の大きいことに基くものと考えられる。

また非電解質である葡萄糖単独の場合および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と共存する場合の拡散についても検討する。

膜中の真輸率および水の移動量を電流密度を変えて測定した。その結果電流密度が小さい範囲では Na<sup>+</sup> の輸率が大きいのにに対し Ca<sup>2+</sup> の輸率ははなはだ小さく、膜はすぐれた Na<sup>+</sup> 選択透過性を示す。しかし電流密度が大きくなると Na<sup>+</sup> 選択透過性は次第に減少し陽イオン選択透過性もまた失われ輸率は溶液中の値に近づいて来る。このようにすぐれた Na<sup>+</sup> 選択透過性を示すことは実際には膜中の Ca<sup>2+</sup> が選択的に交換吸着される事実を考えれば膜中において Ca<sup>2+</sup> が強い結合状態にあってその移動速度が小さいことを推測させる。

その点を明らかにするために Na<sup>+</sup> 型および Ca<sup>2+</sup> 型膜の電気伝導度、Na<sup>+</sup> および Ca<sup>2+</sup> の拡散速度の測定などを行なったところ Na<sup>+</sup> イオンの移動速度が Ca<sup>2+</sup> のそれよりも大きいという結果は得たが、なお電気泳動の結果を十分説明するには至らず、この点についてはさらに検討を加えねばならない

### B 10 両性イオン交換樹脂膜による混合イオンの泳動分離について

九 大・工 °石橋信彦, 坂井 渡

九大生産研 清山哲郎 (15 分)

イオン交換樹脂膜を通しての電気泳動を利用する混合イオンの分離については、すでにスルホン酸型の膜について実験報告したが、今回は両性イオン交換樹脂膜を用いた場合について実験検討した。混合イオンとしては Na<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> を対象とした。その際泳動分離に関連して交換容量、交換平衡、電導度などの測定も行なった。その結果両性膜が特異的な性質を持っていることが明らかになった。

まず、両性膜の陽イオン交換体としての Na<sup>+</sup> および Ca<sup>2+</sup> 吸着特性を pH > 7 の範囲において調べた。一定濃度の Na<sup>+</sup> または Ca<sup>2+</sup> 溶液の pH を変化させた時の Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> の吸着量は pH の増加に伴って増加するが、その様子は通常のカルボン酸型樹脂のそれとは非常に異なる。Na<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> でも異なるが液の pH が大きくなっても吸着量が割に少なくても一定値（交換容量）に達しないという特異性がある。

つぎにこの樹脂膜の Na<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> 間の交換吸着平衡を測定した。交換反応の見かけの平衡定数  $K_a$  は定数ではなく溶液中の Ca<sup>2+</sup> 分率や pH で変化するが、いずれの場合も Ca<sup>2+</sup> は強く選択的に吸着された。面白いことには外液の組成が一定であると樹脂中の Na<sup>+</sup> 吸着量は液の pH 値に無関係に一定値となるが、Ca<sup>2+</sup> 吸着量は pH 値が大きいくほど大きくなる。

つぎに NaCl—CaCl<sub>2</sub> 混合溶液の pH を約 10 に調節しこの膜を通して電気泳動をさせ、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup> の

### B 11 結晶葡萄糖製造に対する電解の応用

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, 東 全男 (15 分)

筆者らの行っている電解製糖法とは硫酸のような不揮発性酸による糖化液に対し電解を応用することにより、ほとんど定量的に脱酸ならびに集酸を行うことが出来、且つ糖液を著しく精製する効果を有する新しい方法である。

一連の本研究において、すでに本法による基礎的研究ならびに応用的研究について種々の実験室的研究を終了し、これらの結果について報告したところである。しかしながら大量の硫酸を用いる糖化法に対して電解法の精製効果の利点よりも所要電力の過大であることの方が工業的に経済的支障となるため、直ちに本法を工業的に実施することは望めない。しかしイオン交換膜の実用化あるいは供使硫酸の節減などの策が講ぜられるならば、電解の精製効果が重視されて、本法が実用化に近づく可能性はある。

今回は主としてイオン交換膜電解法によって、デンプン糖化液を電解して、糖液の精製・硫酸の回収などについて検討し併せてイオン交換樹脂処理法およびキノール活性炭処理法などの精製法についても比較検討したので、ここに報告する。

デンプンの常圧硫酸糖化液を陰極酸とし、イオン交換膜を用いて二室型電解を行うが、陰極液中の硫酸は略定量的に陽極液として回収される。この場合電解脱酸および酸回収のみを要求する場合は多室型電気透析法を用い

ると所要電力は小さくなりうる。

しかしイオン交換膜が糖化液中の不純物と反応して、交換膜が変質をこうむるようになると、脱酸および酸回収の能率は低下し、糖損失も著しくなり実用的には使用し難くなる。

これを防ぐには前処理として糖化液の活性炭処理を行って不純物の除去操作を行わなければならない。

また、精製効果、交換膜の変性、寿命などの結果についても報告する。

4月24日午前の部 (9.00~12.00)

### B 12 金属酸化物電極の反応機構に関する研究 (第2報) —— 銀酸化物電極の充放電機構について ——

京都大学工学部工業化学教室

吉沢四郎, °竹原善一郎 (20分)

銀電池は大変性能のよい電池として、最近一次および二次電池として使用されているが、その陽極活物質である銀酸化物電極の充放電機構は未だ十分解明されていない。銀酸化物電極においては、その単位重量当りの放電容量が他の酸化物電極に比べて大変大であり、しかも放電生成物が銀であるため、放電末期において、電極自体のオーム抵抗が減少し、放電電位の降下がほとんど見られないほどの長所を有する。その反面、充電生成物である銀酸化物は分解性であり、しかも電解液であるカセイカリ溶液に可溶性であるため、自己放電、その他の障害を受けやすい欠点がある。これらの欠点をなくし、性能のよい銀酸化物電極を作製するためには、その充放電性能を正確に把握する必要がある。

銀酸化物は、上記のごとく、自己放電を受けやすく、その充放電機構の追跡は大変困難である。すなわち、充電によって生成した銀酸化物は銀錯イオンとなって電解液中に溶解し、この錯イオンが還元性ふん囲気(たとえば陰極近傍)に到達すると、銀に還元され、電解液中または陰極上へ析出するため自己放電は促進される。この原因をなくするためには、電解液中へ溶解した銀錯イオンの相手極への拡散を防ぐ必要がある。そのために、陽陰両極室を別個に設け、その間に耐アルカリ性セロファンで隔離した電解槽を使用した。また、電解槽の設計に当っては、槽内での電流分布、温度分布、濃度分布を出来るだけ小さくするように留意した。電極は、白金板に銀メッキしたものを、さらにカセイカリ (1mol/l) と硝酸カリ (1mol/l) を含む電解液中で陽極酸化して製作した。この電極の再現性はかなり良好であった。このよう

にして製作した電解槽および電極を使用して、前報においてカドミウム水酸化物電極の反応機構を追跡したと同様な方法で、各種の電解条件(温度、液組成、充放電率等)に対して電極電位の測定および電極の表面観察を行った。すなわち、銀酸化物電極の定電流放電による電位の変化および電流通過時および遮断時の過渡現象を、自記電位差計およびブラウン管オシログラフを使用して、速い変化および遅い変化を別個に測定した。また、同時に電極表面の変化をX線回折および電子顕微鏡観察を併用して追跡した。これらの結果から充放電機構の解析を行い、定性的な結果を得たので報告する。

銀酸化物電極の充放電反応は、 $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} \cdots (I)$  および  $\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgO} \cdots (II)$  の二段階の反応により進行する。(I)の反応による電位変化は、カドミウム水酸化物電極の充放電反応における電位変化と類似し、中間生成物の生成を通して充放電が進行することが予想される。(II)の反応では  $\text{AgO}$  が生成するが、 $\text{Ag}$  より直接  $\text{AgO}$  には酸化されず、 $\text{AgO}$  生成後はじめて  $\text{AgO}$  が生成される。この反応では、電流遮断後の電位変化が速い変化のみであり、二次的な反応はほとんど行われぬものと思われる。特に、充放電の程度により、平衡電位自体が変化することより、 $\text{AgO}$  は酸素が欠損した半導体的なものであり、充放電の程度により  $\text{Ag}$  と  $\text{O}$  の比の異なったものが生成するものと思われる。(I)の反応より (II)の反応へ移るためには最初著しく高い電圧が必要であり、これは電極表面に生成した  $\text{Ag}_2\text{O}$  が高い電気抵抗を有するためであろうと思われる。また充電を高電流密度で長時間行う時は、 $\text{AgO}$  よりもさらに高級な酸化物にまで酸化される。

### B 13 二酸化マンガンの物理化学的性質と減極能との関係

松下電器中央研究所 福田雅太郎 (20分)

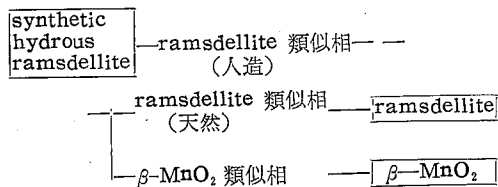
すでに、二酸化マンガンの化学的評価法(カセイソーダ・アルカリ性硫酸ヒドラジン溶液法)<sup>(1,6)</sup>、X線回折による“ $\gamma\text{-MnO}_2$ ”の相転移の観察<sup>(3,4,6,7)</sup>や二酸化マンガンの分類<sup>(3,4,5,8)</sup>、電子顕微鏡(特にレプリカ法)による粒子内均質性などの観察<sup>(1,3,5,6,9)</sup>、BET法による表面積<sup>(2,5)</sup>などをのべた。本報では、ramsdellite 類似相が含まれている試料の、真空中加熱変化や加熱重量変化などをのべた後、既報の結果と合せて、二酸化マンガンの物理化学的性質と減極能との関係を報告する。主な結果として、つぎのことが認められた。

(1) synthetic hydrous ramsdellite や ramsdellite

類似相の試料を、真空中で加熱 (20→350°C) してゆくとき、空気中加熱のときと同様に、水が放出されて  $\beta\text{-MnO}_2$  へ転移してゆく。したがって、加熱ふん囲気中に酸素がなくても、 $\beta\text{-MnO}_2$  への転移が起る。

(2) synthetic hydrous ramsdellite と ramsdellite と  $\beta\text{-MnO}_2$  との間の三角関係 (筆者は X 線回折によって下記のような関係を認めた。すなわち、

[ram. IV—ram. III—ram. II—ram. I]



[ $\beta\text{-MnO}_2$  III— $\beta\text{-MnO}_2$  II— $\beta\text{-MnO}_2$  I]

は、減極能についても成り立つ。また、syn. hyd. ram. — ramsdellite の系列において、結晶水含有度と減極能との間には、密接な関係がある。

(3) X 線回折では、結晶水の状態が明らかにされないから、X 線回折のみによる評価は、危険である。

(4) BET 法による表面積で評価することはできない。例えば、約 4 Å の回折線が強く、syn. hyd. ram. の均質相に近い電解二酸化マンガ (約 28 m<sup>2</sup>/g) の減極能は、上記の線が弱い散漫回折像であって ramsdellite 類似相と  $\beta\text{-MnO}_2$  類似相とが共存している電解二酸化マンガ (50~56 m<sup>2</sup>/g) よりも高い。

(5) 22 個の代表的試料について、筆者の評価法による評価や、化学分析による純度や、試料中に含まれている結晶相 (筆者の分類法による) の種類 (2 相以上のときはそれらの含有比) や、電子顕微鏡による観察結果や、BET 法による表面積や、加熱重量減などを、総括的に表示した。

- (1) 電化第 24 回大会 26 C 15 (昭 32, 4 月)
- (2) 電化秋季大講演会 18 (昭 32, 11 月)
- (3) 電化第 25 回大会 27 A 33 (昭 33, 4 月)
- (4) 化学関係学協会連合秋季研究発表大会 D 9, 10, 11 (昭 33, 11 月)
- (5) 電化第 67 回一次電池技術委員会 (昭 33, 10 月)
- (6) National Technical Report (松下), 31 (1957) — (第 1 報)
- (7) ibid., 4 321 (1958) — (第 3 報)
- (8) ibid., 5 1 (1959) — (第 4 報)
- (9) 電化一次電池特集号に投稿中 — (第 5 報)

## B 14 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 3)

本多電機株式会社

細野富造, °松井正好, 鈴木賢一(20 分)

前報において放電時の過電圧変化を種々なる条件下で自働平衡式電位差計および電磁オシログラフによって測定した結果、放電によってまず中間生成物が生成し、電極に近接する電解液に溶解する。しかして過飽和濃度より  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  を電極面に再析出する。この過程の過電圧変化は decay curve の 10~20 sec 以降によって表わされることが定性的、定量的に説明出来た。

電流密度の変化に対して大きく支配する過電圧は decay curve の 10~20 sec 以前の過程であり、その説明は電磁オシログラフの速度限界を越え、明らかにすることは出来なかった。しかし固相内に原因を持つことが諸種の実験事実の考察から想像出来た。

本報告はこの点について陰極線オシログラフによってさらに詳細に研究して結果を述べる。

過電圧の測定方法は前報とほぼ同様であるが、電磁、陰極線オシログラフを並列に組んだ。使用した電解液は、種々なる濃度のカドミウムを飽和したカセイカリ溶液である。実験中は精製窒素を通じ酸素の拡散を防止し、カキカゼながら行った。

掃引速度を種々かえて decay curve を観察した。約  $6 \times 10^{-4}$  sec 以前の時間に対する過電圧変化は瞬時 (約  $8 \times 10^{-6}$  sec) を除いてかなりの高電流密度範囲でも僅少であった。

種々なる放電の段階、電解液濃度、温度によって瞬時の電位変化を測定した結果、電解液の *ir drop* が主であり、(電解液の比抵抗からの計算値とも一致した)、他の過電圧要素を含まないことがわかった。瞬時以降は電流密度、放電量、温度などによって支配されるが、約 1 sec より 20~30 sec までの過電圧変化はわずかである。

過電圧 (20 sec までの変化) と電流密度の対数との関係は、ほぼ直線的に示されるが、ある電流密度以上は過電圧変化が急激に減少する。

金属カドミウムが放電によりイオン化して生成した中間生成物 ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$  と考えられる) を流れる電流は、格子点にあるカドミウムイオンが熱振動によってその位置からはずれ、いわゆる Frenkel 型の格子欠陥によってイオン電導が行われる。このような仮定の下に過電圧と電流密度との関係および decay curve を数式によって導いた結果、種々なる条件下でかなりよく実験値と一致した。

## B 15 酸化ニッケル陽極の放電末期における電位について (第2報)

本多電機株式会社

細野富造, 川村景亮, °藤井重信 (20分)

アルカリ蓄電池のポケット式酸化ニッケル陽極は放電末期 (Eh—0.1V 附近) に極小容量の平垣電位を与えるが, この電位(以下 C 電位と呼ぶ)については, 伝導剤黒鉛の吸着酸素とする説と充電高級酸化物の分解副反応生成低級酸化物によるとする説とがあるが, いまだ定説を得ていない。演者らは前報においてニッケル箔を伝導剤とする電極と各種黒鉛を伝導剤とする電極(黒鉛化, 粒度, 添加量)とにつき,

(1) 種々の充放電条件による C 電位測定

(2) 間歇放電およびその休止電位の測定

などなどの比較から, C 電位は黒鉛の活性度大なる程容量は大きく, 電極の主容量と C 電位容量とは相関関係を有するようである。したがって黒鉛の吸着酸素によるとするより, むしろ黒鉛と酸化ニッケル(たとえば NiOOH のごとき)との接触による低級酸化物の生成が推測されると報告した。

本報においては (1) 酸化ニッケル陽極の主容量と C 電位容量との関連 (2) 充電酸化生成酸化ニッケルおよび臭素酸化生成酸化ニッケルに黒鉛を添加した電極の C 電位 (3) 水酸化コバルトを添加した電極の C 電位などについて報告する。本実験によって前報の推測が一層明確になった。なお, 起電機構についての詳細は一層検討が必要であり後報にゆずる。

く要望されている陰極板をまずとり上げ今回はまず予備的段階として製造条件特に多孔度, 焼結条件と初期特性および寿命との関係を検討してみた。

基板製造用の原料粉末としては主として米国性カーボニルニッケル粉末を使用した参考として一部市販還元ニッケル粉末をも採り上げた。要因としては多孔度その他の特性を変化させるために焼結温度, 焼結時間などの外に原料粉末を焼結前に若干成型加圧する要因を採用した。この加圧と前記二点の影響とにより, 多孔度は55%から75%迄の範囲に変化せしめられた。この基板を含浸工程に移し, 活物質を含浸せしめたわけであるが, この工程の要因としては一般に採り上げられている電解電流密度, 化成液温度, 濃度などの外に含浸圧, 浸漬方法などをも変化させ, なるべく活物質析出条件に影響を与えるように努力した。しかし, 結果としてはこれらの影響は今日の範囲ではあまり大きくは現われなかった。以上13要因を  $L_{17}$ (<sup>31</sup>) 型直交表にわりつけ初期特性, 寿命などの影響を検討し, 影響の大きくあらわれたものに対し再検討を行った。

以上の結果, 多孔度そのものに対しては, 今回行った水準の範囲においては粉末加圧の要因が支配的であったにもかかわらず活物質含浸量, 初期特性などに対する焼結時間などの影響も相当大きく, 活物質含浸過程にてこれらの要因が多孔度以外の形にても影響しているのではないかと思われる。以上の結果および還元ニッケルによる結果などにつき併せて報告する。

## B 16 焼結式アルカリ蓄電池陰極板に対する製造条件の影響

電気通信研究所部品研究室 森尾篤夫 (15分)

焼結式アルカリ蓄電池に対する研究はわが国にても相当深く行われており, その概要もほぼ明らかになりつつある。しかし, その特性を詳しく調べてみると過去のポケット式あるいはチューブ式アルカリ蓄電池と比較してきわめてすぐれた性能を所有している反面些細な影響, たとえば基板の特性あるいは不純物などの影響を大きく受けるという欠点をも所有しているようである。

また寿命などに対しては過去のアルカリ蓄電池よりの類推をもってしては予想し得ない点も多い。したがって製造条件各種特性などに関する関係を詳細に検討しその特徴を十二分には(把)握することは欠くことの出来ないことと思われる。

以上の観点に立ち筆者は特に寿命に関しその改善が強

## B 17 鉛蓄電池の放電特性

電気通信研究所 園 明 (10分)

従来, 鉛蓄電池の放電特性については多くの研究があるが, そのほとんどが一定の放電電流によるものである。本研究は2種以上の異った放電電流で放電を行うことにより, 定電流放電特性の測定を短時間に終了させることを目的としたものである。

鉛蓄電池の放電特性は通常, 定格容量(AH)の  $\frac{1}{10}$  の放電電流(本報ではこれを1Cで表わす)で放電を行った際の電圧-時間曲線, または一定の終止電圧に達するまでの放電可能時間から算出した10時間率容量(AH)で表わされる。しかるに, この特性の標準である10時間率容量を求めるには, 当然10hまたはそれ以上の時間を必要とし, 多くの場合はこの試験を勤務時間内に完了することは出来ない。これを, たとえば, 6hとか7hで完了させることが出来れば実際上の効果はきわめて大きい。

そこで演者はまず鉛蓄電池中で最も一般的な形式であるペースト型電池について, この試験所要時間の短縮を

試みた。

すなわち、5PHの小型蓄電池を用い、毎回完全充電の後

① まず、規定の10時間率電流(1C)で、規定の放電終止電圧まで放電を行う標準の放電試験を行い、

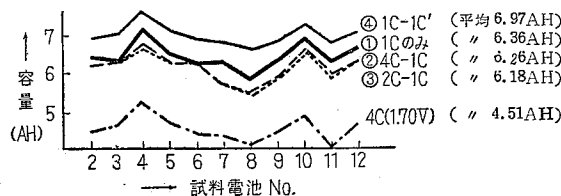
② つぎに、初めは10時間率電流の4倍の電流(4C)で放電を行ったのち、10時間率電流(1C)に切替えて放電を続行する方法、

③ 初めに4C電流の代りに2C電流(10時間率電流の2倍の電流)による放電を行い、ついで1C電流に切替えて放電を続行する方法、

④ 1C電流による放電を7h行ったのち、そのまま放電を中止して、約16h休止の後、再び1C電流で放電を再開する方法

などについて実験を行った。

その結果、得られた総放電容量を示すと次図のようになる。



この結果からつぎの結論を得る。

(i) 従来の標準試験法である①にくらべて②、③は容量が約2.5%位少ない。

(ii) 1C放電の途中に16hの休止を入れると容量が約9.6%増す。

(iii) 4C電流で1.70Vまでの放電容量は、1C電流で1.80Vまでの約70%である。

(iv) 電池容量の大小を比較するのに、前述の①~④のいずれの方法によっても、その順位にはほとんど変りがない。

なお、本報ではこれらの各方法を、各種温度および比重に適用した結果についても報告する予定である。

## B18 浮動電池用鉛-カルシウム格子合金の陽極腐食

日本電信電話公社電気通信研究所

先崎茂夫 (15分)

鉛蓄電池の格子材には一般の使用法ではそのすぐれた性能の故にほとんど全部が鉛-アンチモニー合金に限られている。しかし、ある特殊の用途のためには鉛-アンチモニー合金を格子材とするよりも他の鉛合金の方がよ

い場合がある。たとえば浮動電源方式に用いる電池のごときはそのよい例である。浮動電池の格子材に要求される性能は機械的ならびに電気的には従来の鉛-アンチモニー合金と同等以上であって、自己放電が少いこと、すなわち浮動電流の少いこと、さらに定電圧の下における陽極腐食が少いことなどである。このような要求を満足するものに鉛-カルシウム合金がある。カルシウムは電気化学的に卑な金属であるから陽極格子から溶出したとしても陰極に析出して局部電池を形成することがなく、自己放電を惹起しない。またカルシウム0.10%までのものはその機械的強度が従来の鉛-アンチモニー合金に十分ひっ敵し電気抵抗は純鉛と大差がない。鉛-カルシウム合金は以上のような特性を有するため浮動用電池の格子材として好都合である。その金相学的および電気化学的性質の研究はSchumacher, Haringなどにより行われて来たがわれわれは鉛-カルシウム電池を浮動電源方式に使用するにあたって一般に浮動方式においては電池の寿命は陽極格子の腐食によって決まるという立場から陽極腐食に及ぼす印加電圧およびカルシウム含有量の影響を検討した。そして最適浮動電圧ならびにカルシウム量を求めようとした。

試料は厚さ1mmのプレートを用い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。印加電圧は0.90~1.30V、試料のカルシウム量は0, 0.04, 0.06, 0.08および0.10%と変えて陽極腐食を測定し腐食速度を求めた。同時に試料の機械試験も行った。実験結果より格子材として使用し得るものはカルシウム量0.06~0.10%であるが実用電池の格子材としてはカルシウム0.08%のものが好ましい。また、鉛-アンチモニー合金(Sb≒3%)は鉛-カルシウム合金に比べて定電圧腐食は大である。以上の実験について報告する。

## B19 鉛蓄電池陽極活物質に関する研究 (第5報) (第6報)

京都大学 吉沢四郎,

神戸電機 碓 真一 (30分)

(i)  $PbO_2$  電極の自己放電

a) 電解液の濃度および温度と $PbO_2$ の自己放電: Pt 板上に電析された $\alpha$ -および $\beta$ - $PbO_2$ 電極について、硫酸濃度および温度の異なる電解液中における電極電位を電位差自動記録計を用いて測定した。その結果

(1) 電解液が高濃度、高温なほど $PbO_2$ の自己放電は大である。

(2) 硫酸の濃度については電位安定持続時間は直線比

例的であるが、温度については、30°C 付近で急激な自己放電速度の変化が観察された。

b)  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> および  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> を同一電極内に同時に含む場合

$\alpha$ -PbO<sub>2</sub> および  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> が同一電極内にいずれも電解液に接した状態で存在する場合および  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 層の内部に  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 層を含む場合あるいは  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 層の内部に  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 層を含む場合のそれぞれの電極について硫酸中における電極電位の変化を測定し、 $\alpha$ - および  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> がそれぞれ単独に存在する電極と比較した。

(1)  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> および  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> が同時に電解液に接した状態では両 PbO<sub>2</sub> の局部電池形成がその自己放電に大きな役割を果たす。すなわち、電極電位は二段階の安全状態を示し、高電位部分では高電位物質の放電、低電位物質の充電が行われるものと考察された。

(2) 表面層  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>、内部層  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> の電極が表面層  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> の場合よりも自己放電は少い。

(3) 自己放電による電位の低下はその物質の量よりもむしろ電極面上の自己放電生成物質層厚みが電極電位の低下に対し大きな因子となるものと考えられた。

(4) 本研究の結果から鉛電池陽極板の自己放電の原因の一つとして陽極板内に存在する電位の異なる PbO<sub>2</sub> 間の局部電池形成を新に追加すべきことが明らかである。

#### (ii) 陽極化の初期における電位の極大現象について

ペースト式極板の陽極化成および Pb の陽極化を行う際、通電の初期において電位の極大現象が一般に認められている。従来この現象の原因として (1) PbO<sub>2</sub> 層の固有抵抗の変化、(2) PbO<sub>2</sub> 結晶核生成過電圧、あるいは (3) バリヤーセル形成などの原因が考えられている。

著者らは約 7 日間 PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> の電位で陽極化された Pb 板を用いて定電流通電時における電位の変化およびその極大電位値を測定し、電流と極大電位値との関係を求めた。また電位変化時の開路による電極電位の時間に対する挙動を追跡した。その結果このような極大現象は電極電位が PdO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> 電位よりも約 250mV 以上低い電位の電極に陽極的に通電した場合にのみ観察されることを示した。また、通電初期の電位の変化は電極物質の酸化の進行に基く分極と電極物質の抵抗に基くと思われるような分極の二つの分極の合成されたものとして説明されることを示した。

これらの結果は第 3 報の鉛板の陽極化の機構並びに第 4 報の PdO<sub>2</sub> の放電機構とともに鉛の陽極化において電導性の tetragonal PbO 型あるいは Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型 PbO<sub>n</sub> から  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 PbO<sub>n</sub> を形成する際に、電導性の小さい物質の中間的生成を暗示するものであり、電位の極

大現象はこのような非電導性物質の抵抗に基因するものと思われる。

4 月 24 日 午後の部 (13.00~16.00)

### B 20 MgCl<sub>2</sub>-[LiCl,KCl (共晶)] 系熔融塩の熱力学的性質と Mg(s)/MgI<sub>2</sub>

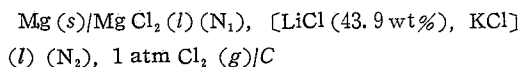
#### (1) の単極電位について

(熔融塩電気化学の基礎的研究第 8 報)

横浜国大・工・電気化学科 高橋正雄 (15 分)

塩化リチウムと塩化カリウムの共晶塩 [LiCl(43.9wt%), KCl] を共通の溶媒として、これにいろいろの塩化物を溶かした。熔融塩溶液の熱力学的性質を組織的に研究している本研究ではすでに、塩化銀、塩化鉛、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化マンガンの系を取扱い本報で塩化マグネシウムの系を明らかにした。

測定は前報とおなじように、



であらわされる熔融塩電池の起電力の測定を 400°C から 600°C の範囲でおこない、融点が 600°C 以上になる組成では熔融石英製の電極槽を用いて 770°C までの測定をおこなった。(651°C 以上では Mg(l)である。)

起電力,  $E$  は

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{MgCl}_2} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln$$

$$f_{\text{MgCl}_2} \cdot N_{\text{MgCl}_2} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln f_1 E_1$$

であり、 $E^\circ$  は純 MgCl<sub>2</sub>(l) 中の起電力で  $f_1$  はモル分率表示の活量係数、 $N_1$  はモル分率である。実測値の  $E$  と  $E^\circ$  および溶液の分析組成、 $N_1$  から塩化マグネシウムの溶液の中での活量や活量係数が求められる。塩化マグネシウムの溶液中での生成の遊離エネルギーや希釈の遊離エネルギーも求められ起電力の温度係数からは生成のエントロピーや微分分子エントロピーが求められるし、溶媒の活量も Gibbs Duhem の関係で求められる。塩化マグネシウムの活量係数、 $f_1$  は溶媒で希釈されると急激に 1 より小さくなり、また温度が下るほど小さい。

$N_1$	1.000	0.804	0.607	0.502	0.406	0.302	0.203	0.100
$f_1$	1.00	0.82	0.48	0.29	0.18	0.09	0.04	0.02
	1.00	0.84	0.53	0.35	0.23	0.13	0.07	0.03
	1.00	0.86	0.57	0.40	0.28	0.13	0.10	0.07

活量係数と組成との関係は、

$$f_1 = \exp\left(\frac{W_{12}}{RT} N_2^2\right)$$

であらわれ、正則溶液の性質を示している。 $W_{12}$ は塩化マグネシウムと溶媒とが混合したためのポテンシャルエネルギーの変化で、 $400^\circ\text{C}$ で $-6,500\text{cal}$ 、 $500^\circ\text{C}$ で $-6,451\text{cal}$ 、 $600^\circ\text{C}$ で $-6,345\text{cal}$ で負の大きい値である。この位の大きさのポテンシャルエネルギーが混合により変化する場合は random な混合ではなく long range の規則的配位が考えられる。 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系の状態図には  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ と  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ の二つの固相で安定な化合物があり、これから  $\text{MgCl}_2^-$ や  $\text{MgCl}_4^{2-}$ のような配位が溶融状態でも運動のエネルギーと釣り合っており一部に存在するものと思われる。

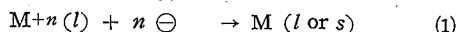
測定結果から単極電位を求めた。

## B 21 溶融塩系の単極電位決定の試みに関する補遺

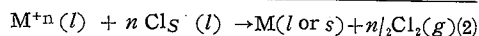
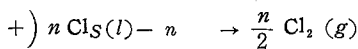
(溶融塩電気化学の基礎的研究 第9報)

横浜国大・工・電気化学科 高橋正雄 (15分)

従来、溶融塩系の単極電位には明確な定義もなく、理論分解電圧の序列が常識的に利用されていた。本研究では塩化物系溶融塩混合溶液の熱力学的性質を可逆生成電池の起電力を測定して求め、これらの値を基にして溶融塩系の単極電位を決定することを試み、前報まで各系について報告してきた。単極電位を決定することは、単極の起電反応に関係するイオンの単独のケミカルポテンシャルを決定することである。金属  $M$  と  $M\text{Cl}_n$  溶融塩の中の  $M^{+n}$  イオンとの間の単極電位は、



の起電反応に対応するもので、標準塩素電極というものを考えてこれを電位の基準にとれば、



となり、(2)の起電反応の電池の起電力が単極電位となる。 $\text{Cl}_2^-$ で表わしたのは、標準塩素電極の塩素イオンである。つぎに塩のケミカルポテンシャルをそれを構成するイオンのケミカルポテンシャルに割り振ることを考えれば

$$\begin{aligned} \mu_{M\text{Cl}_n} &= \mu_{M^{+n}(M^{+n}-\text{Cl}^-)} + n\mu_{\text{Cl}^-(M^{+n}-\text{Cl}^-)} \quad (3) \\ &\text{となる。}\mu_{M^{+n}(M^{+n}-\text{Cl}^-)} \text{は陰イオンに塩素イオンがきた場合の } M^{+n} \text{のケミカルポテンシャルで } \mu_{\text{Cl}^-(M^{+n}-\text{Cl}^-)} \text{は陽イオンに } M^{+n} \text{イオンがきた場合の塩素イオンのケミカルポテンシャルである。イオンが溶融塩のその他の系では} \end{aligned}$$

中で陽イオンだけ、あるいは陰イオンだけ単独で存在することを仮想し、このケミカルポテンシャルを  $\mu_{M^{+n}}$ あるいは  $\mu_{\text{Cl}^-}$ で表わせば

$$\mu_{M\text{Cl}_n} = \mu_{M^{+n}} + \mu_{\text{Cl}^-} + w_{M^{+n}-\text{Cl}^-} \quad (4)$$

となり、 $w_{M^{+n}-\text{Cl}^-}$ は  $M^{+n}$ と  $\text{Cl}^-$ との間の相互作用に関係するケミカルポテンシャルである。

$$\begin{aligned} \mu_{M\text{Cl}_n} &= [\mu_{M^{+n}} + w_{M^{+n}(M^{+n}-\text{Cl}^-)}] \\ &\quad + [\mu_{\text{Cl}^-} + w_{\text{Cl}^-(M^{+n}-\text{Cl}^-)}] \\ &= \mu_{M^{+n}(M^{+n}-\text{Cl}^-)} + \mu_{\text{Cl}^-(M^{+n}-\text{Cl}^-)} \quad (5) \end{aligned}$$

実測されているものは各溶液の中の  $\mu_{M\text{Cl}_n}$ だけで、これを陰、陽イオンに割り振ることは熱力学的には不可能である。

本研究では第一近似として(4)式を

$$\mu_{M\text{Cl}_n} = [\mu_{M^{+n}} + w_{M^{+n}-\text{Cl}^-}] + \mu_{\text{Cl}^-} \quad (6)$$

とし、相互作用の項をすべて陽イオンのケミカルポテンシャルの方に入れた。この取扱いは、全系を通して陰イオンは塩素イオンだけであるから、塩素イオンのケミカルポテンシャルは全部相等しい。この塩素イオンは基準状態と考えられ、単極電位は

$M(s, \text{ or } l) / M\text{Cl}_n(l) (N_1)$ ,  $[\text{LiCl}(43.9\text{wt}\%), \text{KCl}] (l) (N_2)$ ,  $1\text{atmCl}_2(g) / \text{Cl}$ の起電力に負の符号をつけたものになり、イオンの活量は、 $a_{M^{+n}} = a_{M\text{Cl}_n} = f_1 N_1$ となるので、 $M(l \text{ or } s) / M\text{Cl}_n(l) (N_1)$ の単極電位、 $E$ は

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}} = E^\circ \frac{RT}{nF} \ln f_1 N_1 \quad (7)$$

となる。これを第一の取扱いとした。

第二の取扱いは(6)式にしたがうもので、塩素イオンの基準状態は純溶媒の中の塩素イオンとした。前報で行ったこの扱いの中に論旨に不十分な点があり、一部に第一の近似を用いている点もあった、これらの点を本報で補足する。

## B 22 溶融塩溶液の熱力学的性質

(溶融塩電気化学の基礎的研究 第10報)

横浜国大・工・電気化学科 高橋正雄 (10分)

本研究では共通の溶媒、 $[\text{LiCl}(43.9\text{wt}\%) \text{KCl}]$ の中に塩化銀、塩化鉛、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化マグネシウムを溶かした8種の系の熱力学的性質が明らかとなった。混合系の性質を簡単に知ることのできる、成分の活量と組成との関係を見ると、いずれも正則溶液の性質を示している。塩化銀の系では活量係数は1より大きく、塩化銀溶液では



溶媒との混合で分子容は小さくなり、混合によりポテンシャルエネルギーが大きくなっている。

その他の系では、混合により安定化している。

活量係数  $f_1$  は組成  $N_1$  とともにつぎのように変化し

$$f_1 = \exp \frac{w_{12}}{RT} (1 - N_1)^2$$

$w_{12}$  は溶質と溶媒が混合した場合のポテンシャルエネルギーの変化である。これは500°Cでつぎのようになっている。

AgCl +1,620 cal/mol	CoCl <sub>2</sub> -1,265 cal/mol
PbCl <sub>2</sub> -2,525 "	NiCl <sub>2</sub> -5,538 "
ZnCl <sub>2</sub> -4,972 "	MnCl <sub>2</sub> -5,940 "
CdCl <sub>2</sub> -4,003 "	MgCl <sub>2</sub> -6,451 "

$w_{12}$  が  $-2RT$  より負である系では、混合されている各構成イオンが random に存在しているのではなく、ある規則性ある配位をとることも考えられる。塩化鉛、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化マグネシウムと塩化カリとの状態図にはいずれも固相で安定な化合物がみられる。これから類推して熔融塩の中でも融点に比較的近い低い温度では錯イオンの配位をとっている部分が時間の統計的にみてもとえられる。

### B 23 熔融塩系の単極電位の系列とイオンの熱力学的性質

(熔融塩電気化学の基礎的研究 第11報)

横浜国大・工・電気化学科

高橋正雄 (10 分)

本研究で塩化銀、塩化鉛、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化マグネシウムの熔融塩の中の金属の単極電位を第一の近似で決定することができた。各温度の電位の基準は陰イオンとして塩素イオンだけの熔融塩の中の気圧塩素電極である。またこの塩素イオンのケミカルポテンシャルおよびエントロピーを各温度で任意の零とした場合の塩化銀から塩化マグネシウムの各熔融塩の中の銀イオンからマグネシウムイオンのケミカルポテンシャルとエントロピーを求めることができた。また単極電位の系列を水溶液のそれと比較してみた。

	塩素電極基準の単極電位 (500°C)	イオンのケミカルポテンシャル	イオンエントロピー
Ag(s)/AgCl(l)	-0.900	-20.755 cal/mo.	-6.64 eu/mol
Pb(l)/PbCl <sub>2</sub> (l)	-1.273	-58.746	-28.0
Zn(l)/ZnCl <sub>2</sub> (l)	-1.601	-73.864	-24.5
Cd(l)/CdCl <sub>2</sub> (l)	-1.409	-65.006	-28.6

Co(s)/CoCl <sub>2</sub> (l)*	-1.043	-48.120	-16.6
Ni(s)/NiCl <sub>2</sub> (l)*	-0.874	-40.323	-19.8
Mn(s)/MnCl <sub>2</sub> (l)*	-1.933	-89.181	-23.1
Mg(s)/MgCl <sub>2</sub> (l)*	-2.628	-121.245	-26.3

\*印は 500°C の過冷状態を仮想した場合の値である。

### B 24 熔融塩における陰極限界電流密度の研究 (第3報)

微小白金電極を用いて熔融水晶石—フッ化カルシウム浴中に溶解した酸化亜鉛のポーラロ波

埼玉大学文理学部化学教室

城戸英彦, °石橋正嗣, 早川保昌 (15 分)

微小白金電極を用いるポーラロの研究は比較的低温の熔融塩についてはすでにいくつか報告されている。すなわち KNO<sub>3</sub> 浴中で Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> が、また、KNO<sub>3</sub>-NaCl<sub>3</sub> 浴中で Ag<sup>+</sup> が、KCl-NaCl 浴中で Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Tl<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> が塩化物からのイオンの波として得られている。

われわれもすでに、第1報 (1) においていろいろな熔融フッ化物浴 (NaF-AIF<sub>3</sub>, NaF-CaF<sub>2</sub>, AIF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>) に入れた塩化亜鉛からの 2n<sub>2</sub><sup>+</sup> の波を、また、第2報 (2) においては Na<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub>-CaF<sub>2</sub> 系浴中に入れた同じ熔融塩からの 2n<sub>2</sub><sup>+</sup> の高温ポーラロ波をとらえた。

第3報は溶質 (電解質) を金属酸化物とするもので、Na<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub> (51.9mol%) CaF<sub>2</sub> (48.1mol%) 系浴中に入れた znO の高温ポーラロ波の研究である。

すでに当研究室において熔融水晶石に溶解した金属酸化物 znO, MgO, CaO, CdO, TiO<sub>2</sub>, znO<sub>2</sub> の溶解度を熱理分析から求めた (3)。すなわち znO については、1,000°C の水晶石中の溶解度は 3.2 wt% である。

本報では溶質 znO の濃度を 0.2~2.0 wt% の範囲にとって実験を行った。

- 1). 電解質の濃度と拡散電流との間にほぼ比例関係を見出した。
- 2). 電解浴の温度と拡散電流との間に比例関係のあることが認められた。
- 3). 電極の熔融塩中に浸せきする深さによる拡散電流の変化は深い程大きくなる。
- 4). 電極を清浄にするにはあらかじめ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の熔融浴中に浸して清浄にし、ついで希硫酸に入れてこの白金棒を陽極として電解した場合と、試

料溶融塩中で微小白金極を陽極として析出物を電解溶出し平衡電位にもどした場合とがあるが、両場合ともほぼ同じ波高を示した。

- 5). 微小白金電極の振動数は波高に及ぼす影響がある。ただし静止させた場合の方がより安定なポーラログラムが得られる。
- 6). 電解浴中の塩化亜鉛と酸化亜鉛の  $zn^{2+}$  のポーラログラムは同一条件のもとではほぼ同じ波高を与え、拡散定数も同じ値を与える。
- 7). 底のある円筒系において拡散定数を理論的に誘導した。
  - (1) 城戸, 松本, 早川: 電化, 26, 289 (昭33)
  - (2) 城戸, 六城, 早川: 電化, 27, 24 (昭34)
  - (3) 早川, 城戸: 電化, 19, 374 (昭26), 20, 263 (昭27)

## B25 溶融塩ポーラログラフィー用照合電極の設定

京都大学工学部

吉沢四郎, 端野朝康, °一瀬光之尉 (15分)

最近溶融塩電解をはじめ種々なる溶融塩による処理法が盛に行われるようになった。これにともない溶融塩における電極反応の基礎的研究が要求せられわれわれは特に溶融塩ポーラログラフィーに関する研究を行っている。この場合分極電位の基準となるべき簡便で安定な照合電極の設定がまず必要となる。溶融塩ポーラログラフィーの支持塩として適当な性質をもつものとして選定した3種の浴に対してつぎのごとき電極を設定しその特性について調べた。

Ag/Ag Cl (1%) - AlCl<sub>3</sub> - NaCl - KCl KNO<sub>3</sub> 共融混合物 // ガラス //

Ag/Ag Cl (固態) KCl (1%) - NaNO<sub>3</sub> 共融混合物 // ガラス //

Ag/Ag Cl (1%) : Li Cl - KCl 共融混合物 // ガラス //

内極について種々なる製造条件に対する安定性再現性について測定を行い、さらにその分極特性などについて詳細な研究を行った。

連液については新しい試みとしてガラス膜を使用した。ガラス膜は内極液の拡散をふせぎかつ高温では電気抵抗がきわめて小さくなるのでポーラログラフィー用照合電極の隔膜として満足すべき特性を持っている。われわれは上述の溶融塩に対するガラス膜の安定性、平衡性、膜電位などを詳細に検討することにより、ガラス膜を連液として使用するにあたってもっとも適当と思われ

る条件を求めた。これを内極と組み合わせることにより、溶融塩ポーラログラフィー用照合電極として推奨しうる電極を作り得た。その詳細を報告する。

## B26 溶融塩ポーラログラフィーによる希元素の研究

京都大学工学部

吉沢四郎, 端野朝康, °一瀬光之尉 (15分)

最近希元素の化学が注目されてきたが、これら元素の溶融塩処理にともない、正確な電気化学的性質を解明する必要にせまられている。われわれは水溶液電気化学において大きな成果をあげているポーラログラフィーを溶融塩に適用し、単縮された希土類塩についてポーラログラムを測定し、その溶融塩中における電気化学的性質を研究した。

まず、支持溶融塩として、種々検討の結果、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属塩化物およびアルミニウムとアルカリ金属の塩化物の溶融塩系をえらんだ。

われわれが設定した安定な照合電極を用いて各種対極電位の変化を測定し、その安定性、分極特性について研究を行い、それぞれの浴に最も適当な対極をえらんだ。

支持塩についてポーラログラフィーによる予備実験を行い、水分その他に対する挙動を明らかにした。

以上により決定せられた最適実験条件を用いて、当研究室で相互分離された La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Lu, Th の塩についてポーラログラムを測定し、きわめて興味ある結果を得た。その半波電位、拡散恒数、およびこれら溶融塩より金属析出の機構などについての詳細を報告する。

## B27 希土類リン酸塩鉱物の総合的利用に関する研究

東京工業大学工業材料研究所

佐藤正雄, °小島 武 (15分)

昨春の本協会の講演会ではモナズ石のアルカリ・オートクレーブ処理について報告した。今回は希土類リン酸塩鉱物の一種であるゼノタイムの硫酸処理とアルカリ・オートクレーブ処理について報告する。

硫酸処理による希土類元素の抽出率はモナズ石の場合とほぼ同じ結果が得られる。

アルカリ・オートクレーブ処理によるゼノタイムの疎解は相当困難で、きびしい条件でもその分解率は50%程度にすぎない。

## B 28 ジルコニウム製錬に関する基礎研究 (第1報)

### 四塩化ジルコニウムの昇華圧ならびに 酸化ジルコニウムの塩素化について

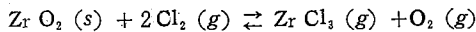
東京工業大学資源化学研究所

舟木好右衛門, 内村孝太郎 (20 分)

ジルコニウムとハフニウムの分離については、多方面にわたって、研究が行われているが、一方ジルコニウム製造の出発原料である四塩化ジルコニウム自体について、またこれをうるための四塩素化反応の熱力学的関係についての研究は非常にすくなく、四塩化ジルコニウムの昇華圧の測定には、O. Rahlfes, W. Fisher, またごく最近、D. W. Kuhn, A. A. Palko の測定値があるにすぎない。

塩素化反応の熱力学的関係については、実測値は全くみあたらず、ただ B. Prakash, C. V. Sundaran および最近には、J. W. Evans の計算値があるにすぎない。

この研究においては、四塩化ジルコニウムの昇華圧、および酸化ジルコニウムの塩素化反応



の平衡定数を実測し、さらに炭素を加えた塩素化反応の熱力学的関係を求め、これらの数値と現在までにえられている各関係物質の測熱値より求めた計算式と比較検討した。

四塩化ジルコニウムの昇華圧は、

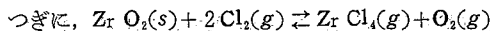
$$\log P (\text{mm Hg}) = -\frac{5433}{T} + 11.83$$

をえた。これよりつぎのような熱力学的諸性質をえた。

$$\Delta H_s = 24,830 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_s^\circ = 24,830 - 40.90 T \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_s = 40.90 \text{ cal/mol}\cdot\text{deg}$$



—(1)

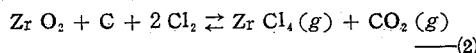
の平衡定数の測定は、流動法により、それぞれつぎの値をえた。

$$\Delta G_1^\circ = 54,300 - 15.82 T \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_1 = 54,300 \text{ cal/mol}$$

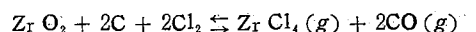
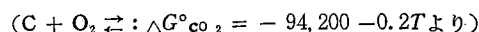
$$\Delta S_1 = 15.82 \text{ cal/mol}\cdot\text{deg}$$

さらに炭素を混ざる場合の反応に対しては、それぞれつぎのようになった。



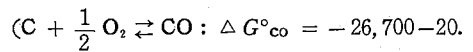
—(2)

$$\Delta G_2^\circ = -39,900 - 15.84 T$$



—(3)

$$\Delta G_3^\circ = +900 - 67.72 T$$



95 T より)

以上の測定値および計算値を B. Prakash, C. V. Sundaran の計算値、および J. W. Evans の計算値と比較し、さらに筆者らによる既知の数値による計算値と比較検討した。

## B 29 高チタン滓の研究 (第9報)

### $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO} \cdot 2\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 系 の状態図

慶応義塾大学工学部応用化学科

吉田哲郎, 上岡久芳, 武井 武 (15 分)

講演者らは先に Mg-Ti-O 系の状態図 (高酸化チタン部分) の状態図について発表し、高チタンスラグの製造面、利用面において低原子価酸化チタンの存在が重要な要素であることを明らかにした。これによれば  $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$  ( $\epsilon$  相) は  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\beta$  相) を固溶し広い固溶域を形成する。また  $\epsilon$  相と  $\beta$  相は二元共晶する。高チタンスラグには更に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含有するが、この影響を知るためにはこれがどのような結晶相で存在するかを明らかにしなければならない。このためには Mg-Ti-Al-O 系の状態図が必要である。しかしながら講演者らはこの系において  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3$  準三元系の切断面の存在することを見出したので、この準三元系の状態図に関する実験を行った。

この系の試料の作成はつぎのように行った。まず、純酸化チタン試薬および A 級スポンジチタンを所定の重量比にひょう (秤) 量混合し、加圧成型タブレットにした。これをアルゴン中でタングステン極を用いてアーク溶融した。これらの試料について化学分析、顕微鏡組織の観察、X線解析および融点の測定を行った。X線解析はガイガーカウンター法によった。融点はモリブデン板を発熱体とする真空炉中で、光学高温計を用いて測定した。

$\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  系の試料の顕微鏡組織の観察では、この二つの化合物はあらゆる組成比で単相に見られた。これらの試料の主要な X線回折線の面間隔の値はモル組成に比例して変化する。又  $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$  ( $\text{Mg Ti}_2 \text{O}_5$ ) と  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  ( $\text{Al}_2 \text{Ti} \text{O}_5$ ) とは同じ結晶型に属する。したがってこの二つの化合物は広い領域で固溶すると推定した。この両者は  $\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}$  なるイオンの交換により固溶すると考えられる。しかしながら  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  50 モル % 以上の試

料ではさらに複雑な回折線が表われるのでこの点については検討中である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>はTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固溶して広い固溶域を形成する。さらにこの固溶体とβ相は二元共晶すると見られた。共晶組成の試料の顕微鏡組織の観察ではこの相は青灰色にβ相は黄金色に見え、また、この相はフッ化水素酸に強く腐食される。また、X線解析によるとこれらの試料にはこの相とβ相の回折線が共存するのが観察された。さらにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>-MgO・2TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三元系ではα相はその大部分を占める広い領域で固溶体を形成する。以上の結果よりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>-MgO・2TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の状態図を作成し、これより高チタンスラグの製造面、利用面におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の影響について検討する。

### B 30 高温化学の基礎的研究 (第5報)

#### CaO—CaC<sub>2</sub> 二元系状態図について

##### (その1)

横浜国立大学工学部カーバイド化学研究所

°十川先一 (10分)

CaO—CaC<sub>2</sub> 二元系状態図に関して、その融点についてはすでに二、三の研究が古くから発表されている。しかしこれらの研究は方法的にはいずれも試料の機械的軟化点を光高温計などにより測定して、融点とみなすという手段をとっており、機械的軟化点と融点との関係、光高温計による温度測定のさいの吸収係数の補正の問題など疑問とするべき点が存在する。すでにわれわれの研究室では高温化学の基礎的研究の一端として、高温度において使用しうるタングステン—タングステン・モリブデン熱電対についての研究を行い、その結果はすでに発表されているが、この熱電対を使用することにより、Ca—OCaC<sub>2</sub> 二元系状態図決定のために通常の熱分析法を採用しうることを得たので今までに得られた結果を報告する。

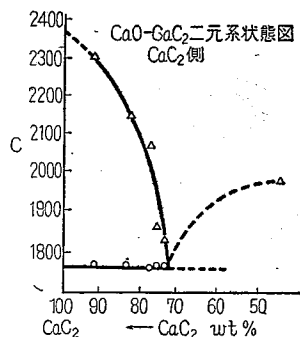
実験方法は、高純度CaOと分光分析用グラファイト粉末を混合加圧成形し、アルゴンガスのふん囲気中で、高純度黒鉛ルッポを使用して、試料を加熱融解して作り、それを冷却して冷却曲線を求め、初晶点および共晶点を決定した。この際冷却速度としては毎分約20~30°Cが最も適当であった。

測温用の熱電対としては上述の熱電対を使用し、その保護管としてBeOおよび黒鉛管を使用した。試料は冷却後取出しアセチレンの発生量より試料中のCaO、CaC<sub>2</sub>の存在比を算出した。

現在までに得られた結果は図のごとくで、CaC<sub>2</sub>の高濃度の部分についてであるが熱分析法により初晶温度お

よび共晶温度を決定することが出来た。

目下X線分析および顕微鏡観察によって、存在相の確認を行うとともに、CaC<sub>2</sub>の低濃度側の測定を行いつつあるが使用しうるルッポの問題に困難を生じている。



### B 31 CaC<sub>2</sub> の電気的性質について

横浜国立大学工学部カーバイド化学研究所

°十川先一 (10分)

平衡状態図の固相域の決定のために、電導度を測定することは一つの有力な手段であるので、その第一段階として工業用カーバイドの電気的性質について調べた。工業用カーバイドの電導度についてはすでに本邦でも向坊、山中らの詳しい研究がなされているが、若干異なる結果も得られたので報告する。電導度測定の際に堰層らの影響が入るのを防ぐために四端子法を採用した。適当な形に成形した試料にラベンダー油と銀粉をまぜたものを端子部分にぬり、微弱なスパッターにより焼きつけ、これに白金の端子を圧着して、測定を行った。室温より700°C附近までの電導度—温度の関係をもとめるため試料は石英管中に封じふん囲気として、アルゴンガスおよびCa蒸気を用いた。

$\log \sigma \sim \frac{1}{T}$  曲線については室温から200°Cの間においては両者はほぼ直線関係にあり山中らによって報告されている150°C附近における曲線の曲りは観測されなかった。250°C附近から直線関係からのずれが見られ変態温度に近い445°C附近より急激に $\sigma$ は減少し変態点をすぎると $\sigma$ は再び増大する。

加熱の繰返しによる電導度の変化を調べた結果は300°C附近までの加熱の繰返しによつては電導度に変化は生ぜず $\log \sigma \sim \frac{1}{T}$  曲線は全く一致したが変態以上に加熱した場合 $\sigma$ は時間に対しほぼ直線的に増加し、再び温度を下げた場合再現性のある結果は得られなかった。

30°Cにおける電導度および変態点附近における最小

の電導度についての値は 75.2 wt %  $\text{CaC}_2$  のもので、  
 $6 \sim 8 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  及び  $\sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

93.0 wt %  $\text{CaC}_2$  のもので  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  および  $2 \sim 4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  がその一例であり、一般に高純度のものが電導度が大きであった。

なお二、三の試料についてホール係数を測定した結果、室温から  $700^\circ\text{C}$  附近の間で電導に与かるものは主に不純物単位よりの電子であることがわかった。

### B 32 合成高分子炭素の研究 (第 4 報) ポリジビニルベンゼンの炭化

日本カーボン協研究所

石川敏功, 梶山年夫 (15 分)

合成高分子炭素 (ポリマーカーボン) の原料となるポリジビニルベンゼンに関する研究はすでに 1958 年日本化学会第 11 年会において、モノマーの合成 (第 1 報) 分析 (第 2 報) 重合 (第 3 報) を発表した。本報告はポリジビニルベンゼン (DVB と以下略記) の炭化に関するものである。本研究の目的の一は耐高熱性不透過炭素製品の製造にかかわるもので、従来の不透過炭素製品は基材となる炭素 (人造黒鉛) の有孔性を主としてフェノール系の合成樹脂を、その孔に充 (てん) 填することにより不透過化したものであるから、使用温度に限界があり、約  $170^\circ\text{C}$  までしか保たなかった。近來化繊方面の

紡糸浴の蒸発缶として不透過黒鉛製熱交換器に  $200^\circ\text{C}$  以上の過熱蒸気を使用する要望もあり、また、クロロメタンの製造を初め、青酸合成などに  $400^\circ\text{C}$  以上の耐熱性を要求される不透過黒鉛製反応装置がある。われわれはこの要望を満すために人造黒鉛に (DVB) を含浸→炭化したものを  $250^\circ\text{C}$  において空気中で熱処理し、 $300^\circ\text{C}$  以上の各要求される温度まで不活性気圏において脱水素させることにより、十字結合の発達した高分子炭素を生成させ、不透過化に成功した。  $960^\circ\text{C}$  において液体金属 Bi の流動試験を 308 h 行い、なんらの浸食を受けなかった (1959 年原子力カンボジウムにて 報告) 本報告においては DVB 単味のものとしてこれを人造黒鉛に充てん (填) したものと  $700^\circ\text{C}$  までの熱天びん (壺) による実験結果ならびに空気焼成の影響について述べる。

さらに上記の焼成の各段階のものについて X 線回折計により X 線解析を行った。試料は  $90^\circ\text{C}$  DVB 重合品、 $250^\circ\text{C}$  で同上試料を空気焼成せるもの、および  $700^\circ\text{C}$   $1050^\circ\text{C}$  に炭化したもの、 $2500^\circ\text{C}$  黒鉛化温度熱処理品の 5 種類である。X 線パターンは  $250 \sim 700^\circ\text{C}$  で急速な重合品の崩壊によるガス状のパターンを示す。  $1050^\circ\text{C}$  では高度に無秩序なカーボンの二次元構造が  $43^\circ (2\theta_{\text{Cu}})$  の近くに現われる。

$2500^\circ\text{C}$  黒鉛化温度に熱処理せるものは低角度側になだらかにのびた黒鉛 (0.002) のピークと (10) のプロフィールを示すがその強度は小であり DVB 重合品は黒鉛化しにくいことを示している。

# 東京真空の 単結晶引上装置



本装置は Ge Si 等の半導体を真空中又は不活性ガス雰囲気中にて熔解し単結晶を製造する装置であります。

加熱方式は抵抗式、誘導式兼用で、写真は抵抗式の炉体を取付けた時の外観であります。

引上速度及び回転速度は直流モーター直結で電源部にて逆転、正転速度の調節が行えます。

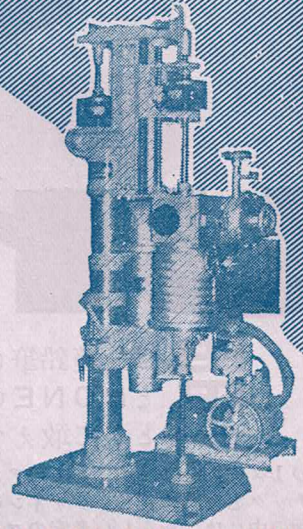
熔解温度は約 1500°C 迄で自動温度調節計で調節可能であります。

不純物のドーピング装置附属

真空系 A-200 型油廻転ポンプ 200 l/min 0.2 kW  
OF-300 型油拡散ポンプ 300 l/sec

常用真空度 10<sup>-5</sup> mm Hg

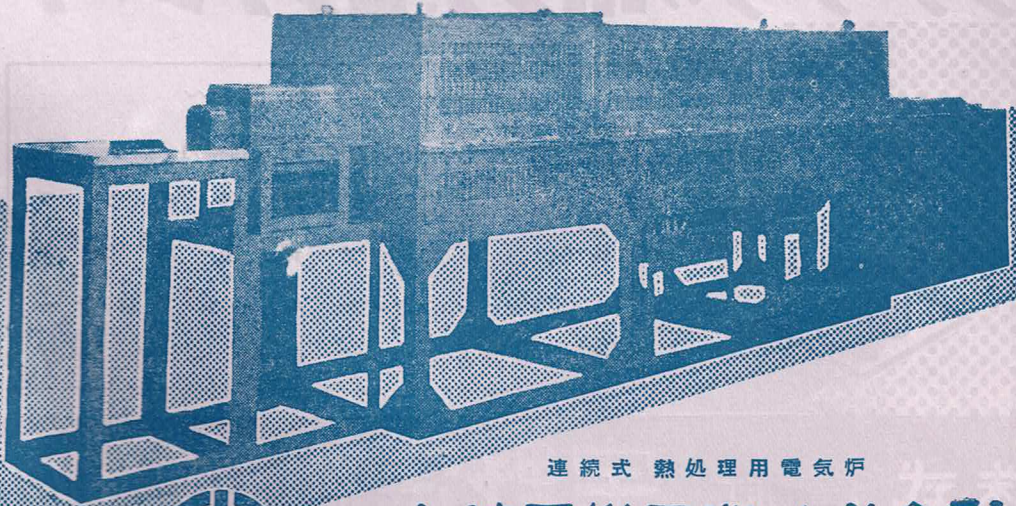
他機種としてゾーンレベリング装置、ゾーンリファニング装置、真空金属熔解炉、焼鈍炉、ウラン棒エーディング装置等製作致して居ります。



## 東京真空機械株式会社

本社 東京都大田区矢口町 819 電(738)1156~8 名古屋代理店 名古屋市中区東袋町2-2(株)小沢製作所  
大阪出張所 大阪市西区立売堀南通5(泰平産業KK内) 九州代理店 福岡市万行寺前町38東洋濾紙福岡出張所

# 山崎の電気炉



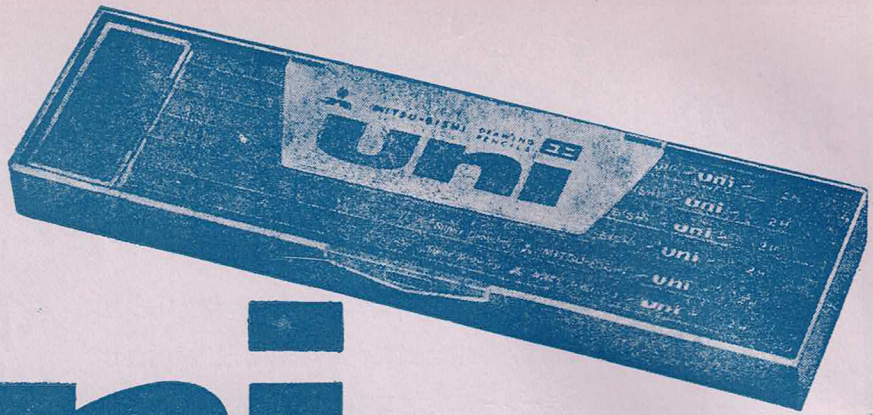
連続式 熱処理用電気炉



## 山崎電機工業株式会社

東京都板橋区志村前野町 1180

電話 板橋 (96) 0521・0982・8661



# uni

**uni** は三菱鉛筆の総力を挙げて完成した最高級の製図用鉛筆です。  
**uni** とはONEの意味の英語で——現代に存在する唯一つのもの——として敢えて名付けた次第です。

ユニの1ダース函は筆函としてのアフターユースをも考えたプラスチックと金属の美しいデザインのものです。  
 この函の中には、新しい考案のグラインダーが1個ずつ入っています。

硬度 4H, 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B, 1ダース ¥600



## ウノサワのポンプコンプレッサー



### 主要製品

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

# 株式会社 宇野澤組鐵工所

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