

秋季大会

講演要旨集

學術講演會

26. Oct. 1960
東京都立大学

電気化学協会

電気化学協会秋季大講演会学術講演プログラム

10月26日(水) 9.00—17.00: 東京都立大学理学部・工学部

〔午 前 の 部〕

座長 吉沢 四郎

1. 固体電解質の導電度(第2報) ヨウ化銅の電子電導とイオン電導について(15分)
名大工 高橋武彦, 川合 治
2. 界面電気の研究(第27報) 電気二重層容量に及ぼすジオキサンの影響(Ⅱ)(15分)
京大化研 上田静男, 渡辺 昌, 辻 福寿
3. 界面電気の研究(第28報) 流動電位に及ぼす界面活性剤の影響(15分)
京大化研 渡辺 昌, 辻 福寿, 上田静男
4. 交流インピーダンスの測定によるインヒビターの研究(その3)(15分)
阪市大工 長浦茂男, 村川享男, 大橋邦夫

座長 高橋武彦

5. 電位分布からみた乾電池の動的変化(15分)
松下電器中研 福田雅太郎, 平井竹次
6. 乾電池用電解液保持コロイドとしてのデンプン(第3報)ホルマル化デンプン(15分)
松下電器中研 清水寿夫, 家城 満, 天野保司
7. 水酸化カドミウムのカセイカリ水溶液中における電解還元過程(15分)
鉄道技研 久野重夫

座長 長浦茂男

8. 芒硝電解に関する研究(第2報) 小型縦型回転式水銀法電解について(15分)
京大工 岡田辰三, 吉沢四郎, 鐘紡 原 弘道, 安藤 聡, 木村 功
9. 多孔性 アニオン 交換膜を用いた水銀法による水酸化ナトリウム溶液の電解(15分)
野口研 織田健一, 志村智夫
10. 芒硝電解による過硫酸製造に関する研究(その2) 回転水平式水銀法電解について(15分)
京大工 吉沢四郎, 日根文男, 山下正通
11. 新方式による二, 三の芳香族ヒドロゾ化合物の電解製造試験(15分)
東工大 杉野喜一郎, 大戸敬二郎, 関根太郎, 白井孝三, 市川英一
12. 食塩電解における鉄イオンの影響(15分)
東工大 水野 滋, 外島 忍, 布留川 靖, 林 武
木下

〔午 後 の 部〕

座 長 舟木好右衛門

13. 録音皮膜中の磁性粉含有率と録音特性 (15分)
東京電気化学 並河 守, 伊藤福蔵
14. 磁器録音テープの異方性 (15分)
東京電気化学 °並河 守, 栃原重三, 今岡保郎
15. 録音皮膜中の磁性粒子の含有率と磁気印刷特性 (15分)
東工大 佐藤 実, 東京電気化学 °牧野良誓
16. 印刷により製造した磁気録音紙の録音・再生特性とベース材料との関係 (10分)
凸版印刷 °森田耕一, 浅木茂美
17. 磁気録音紙の印刷回数と電気的特性 (15分)
凸版印刷 °森田耕一, 浅木茂美

座 長 黒田 正

18. 不動体化時間の電流密度の関係 (15分)
通研 前田正雄
19. 電解質溶液の透過係数の規則性 (15分)
通研 森山 允
20. 中間試験装置による電気重合油の合成(その2) (15分)
鉄道技研 後藤田正夫
21. アルカリ溶液中におけるスズの陽極挙動 (15分)
東京理大 加藤正義

座 長 織田健一

22. シアン化銀メッキ浴における陰極分極現象について(各種添加剤による影響) (15分)
阪府大工 °林 忠夫, 石田武男
23. ポテンシオスタットによるクロム酸水溶液の電解還元に関する研究 (15分)
阪府大工 °岡田秀彌, 山本一雄, 石田武男
24. UO_2 , CrO_3 浴の分解電圧 (15分)
電試 黒田 正, 鈴木 正
25. 電気分解現象と浴電圧—電流変化曲線 (15分)
日大理工 山本洋一

1. 固体電解質の導電度 (第2報) 沃化銅の電子電導とイオン電導について

名古屋大学工学部 高橋武彦, 川合 治

固体電解質の導電度について研究する上に, イオン電導と電子電導を分離し, それぞれの導電度を測定することが重要なことと思われるので, 本報においては前法に引続き, 沃化銅の電子電導とイオン電導についての測定を行った。前報においてはイオンと電子の電導の割合について Tubandt の行った電解法を用いたが, 電解法ではイオン電導が小さいと非常に測定に長時間を要する欠点があるので, 他の方法について検討した結果, Wagner が CITCE の 7th meeting (1955年) で発表した Polarization 法が良好な結果を与えることがわかったので, この方法についてより詳細に検討を試みた。Wagner の方法とは Me MeX electronic conductor なる cell を用いて電流電圧曲線より電子電導を算出するのである。彼の理論によると, Polarization が生ずると電流(I)と電圧(E)の間には次式の様な関係がある。

$$\log I = \log(\sigma RT/FL) + EF/2.30RT \quad (1)$$

σ : 導電度, L : 検体の厚さ

(1)式より I と E を測定し σ を算出する。

本報においては Cu | CuI | Graphite なる Cell を用いて電流と電圧の関係を求めた。検体としての沃化銅は 550℃ で数時間加熱したものについて測定した。550℃ 以下室温まで種々な温度で I と E との関係を求めた結果 280℃ 以上では(1)式に示されるごとく $\log I$ と E との間には直線関係があつたが, それより低温においては直線関係がなくなり, ついに 100℃ においては $I = \frac{\sigma}{L} E$ なるオームの法則に従う様になつた。オームの法則に従う温度ではほとんど電子電導になると推定され, 又 280℃ 附近ではイオン電導が 50% ぐらいなることが推定された。280℃ から 100℃ の間においては(1)式もオームの法則も成立しないが, イオンと電子の混合電導についての電圧と電流との関係については目下検討中である。

2. 界面電気の研究 (第27報) 電気二重層容量に及ぼすデオキサンの影響(II)

京都大学化学研究所

上田 静男, 辻 福寿, 渡辺 昌

前報ではハロゲン化アルカリなどの無機イオンの電気二重層につき, 種々の割合で混合した水-デオキサン溶媒を用いた時の水銀-溶液界面の微分容量の測定について論じた。本報では界面活性剤が水銀面に吸着する時の微分容量 ($C \mu F/cm^2$) 対分極電圧 (E volt) 曲線に及ぼすデオキサン添加の効果についての実験結果を論じる。界面活性剤にはドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を, 又無関係塩には $1N Na_2SO_4$ を用い, 流速 $7mg/sec$ の滴下水銀電極を用いたACブリッジによって周波数 840 サイクルにおいて, 滴生長開始後 1.8 秒における微分容量を測定した。

得られたC-E曲線はSDS濃度が一定の時でもデオキサン(0乃至20体積%)添加によって著しく影響される。 $10^{-3}M$ SDSでの曲線の形は, 水溶液の場合と同じく, それぞれアノード側とカソード側にいわゆる desorption ピークを持ち, この両ピークにはさまれた分極電圧ではSDS単分子吸着層を示す flat な極小領域をもっている。かかるSDS高濃度ではデオキサン添加によって, この極小値が低下することはない。然し $10^{-4} \sim 10^{-5}M$ SDSでは, 水溶液の場合には単分子層は未完成であるから, これにデオキサンを添加すると極小領域での容量値が低下し, 水銀面での有機分子吸着が増大することを示している。無機イオン二重層(前報)の場合と同じく, デオキサン添加によって溶媒の透電率が低下して拡散二重層微分容量が減少するが, 観測されたCの低下はこれのみでは説明できず, 従って界面の Stern 層の構造が変化することを示している。

非イオン界面活性剤(第26報)の場合と同じく, イオン性界面活性剤に於てもある分極電圧及び活性剤濃度で水銀電極の滴下開始後の時間によってC ($\mu F/cm^2$) の値がちがひ, 特に desorption peak 附近では著しい。これは滴生長と活性剤の(拡散をふくめた)吸着速度の関係にもとづくが, この種の実験では特に時間の規定が大切である。

3. 界面電気の研究 (第28報) 流動電位に及ぼす界面活性剤の影響

京都大学化学研究所

渡辺 昌, 辻 福寿, 上田 静男

固-液界面電気二重層の Stern 面の電位と電荷密度を ψ_1^* , σ_1^* とし, 拡散二重層中の単位断面の溶液柱内の全電荷を σ_2^* とする。今溶液にイオン性界面活性剤を添加すると Stern 面への吸着が起って, 上の各量は ψ_1 , σ_1 , σ_2 に変化する。固体表面電荷を σ_0 とすると

$$-\sigma_0 = \sigma_1^* + \sigma_2^* = \sigma_1 + \sigma_2$$

従つて σ_1 の変化は次式で与えられる。

$$\Delta\sigma_1 = \sigma_1 - \sigma_1^* = \sigma_2^* - \sigma_2 = Zne \quad (1)$$

ここに e は電子電荷, n は 1 cm^2 当りの吸着活性剤イオン (符号をふくめた原子価を Z とする) の数で, Stern 理論より

$$n/N_1 = 1 + (55.6/c) e \times p(\Delta\bar{G}/kT) \quad (2)$$

ここに c は活性剤濃度 (モル/ℓ), N_1 は吸着 site 数 (cm^{-2}), $\Delta\bar{G}$ は電気化学的吸着自由エネルギーで, 電氣的項と化学的項の和で表わされる。

$$\Delta\bar{G} = Ze\psi_1 + \Delta G \quad (3)$$

式(1), (2), (3)より

$$\Delta\sigma_1 = ZeN_1 k_2 c / (1 + k_2 c) \quad (4)$$

$$k_2 = e \times p(\Delta\bar{G}/kT) / 55.6 \quad (5)$$

Gouy の拡散層理論より無関係イオン濃度 c_i (モル/ℓ), (原子価 Z_i) の場合次式が成立する。

$$\sigma_2 = -2 (\epsilon k T c_i / 2\pi \cdot 1000)^{1/2} \sinh(|Z_i| e\psi_1 / 2kT)$$

Debye-Huckel の近似をとると

$$\sigma_2 = (\epsilon k T c_i / 2\pi \cdot 1000)^{1/2} (|Z_i| e\psi_1 / kT) \quad (6)$$

式(1), (6)より

$$\Delta\sigma_1 = (\epsilon c_i / 2\pi \cdot 1000 kT)^{1/2} |Z_i| (\psi_1 - \psi_1^*)$$

従って式(4)を用いて

$$\psi_1 = \psi_1^* + k_1 k_2 c / (1 + k_2 c) \quad (7)$$

$$k_1 = (2\pi \cdot 1000 \cdot kT / \epsilon c_i)^{1/2} N_1 (Z / |Z_i|) \quad (8)$$

一般に流動電位で測定される ζ 電位は ψ_1 より絶対値が小さいが、仮に $\psi_1 = \zeta$ とおくと

$$\zeta = \zeta^* + k_1 k_2 c / (1 + k_2 c) \quad (9)$$

によって ζ vs. c 曲線が表現される。

$c = c^0$ の時 $\zeta = 0$ とすると

$$1/c^0 = -k_2 [(k_1/\zeta^*) + 1] \quad (10)$$

即ち k_2 (吸着エネルギーを表わす量) が大きい程 c^0 が小さい。

ζ vs. $\ln c$ 曲線の勾配は

$$\begin{aligned} d\zeta/d\ln c &= k_1 k_2 c / (1 + k_2 c)^2 \\ &= (\zeta - \zeta^*) / k_1 \end{aligned} \quad (11)$$

となり、一定の ζ における曲線の勾配は k_2 (吸着エネルギー) に依存せず、 k_1 (site 数 N_1 を表わす量) が大きい程急峻になる。特に $\zeta = 0$ では次式となる。

$$(d\zeta/d\ln c)_{\zeta=0} = -\zeta^* [1 + (\zeta^*/k_1)] \quad (12)$$

式(10)と(12)を用いて ζ vs. $\ln c$ 実験曲線から N_1 と $\Delta\bar{G}$ を計算し、活性剤の吸着特性を調べることが出来る。

4. 交流インピーダンスの測定によるインヒビターの研究(その3)

大阪市立大学工学部

長浦 茂男, 村川 享男, 大橋 邦夫

著者らは種々のインヒビターの腐食抑制能力を調べるためには、腐食液中の金属表面の交流インピーダンスを測定することが有効な方法であると考え、前報では白金板、鉄板について実験をおこなった。本法ではさらに鉄板について、表面状態の相違にもとづくインヒビターの効力の差、抑制作用の持続性、添加量と防食力との関係などについて実験をおこなった。

実験は硫酸中にトリクレン脱脂，エメリー磨き，アルカリ洗滌などの前処理をした鉄板を浸し，種々の条件の下でインヒビターを加え，直列等価回路で表わされた金属表面の容量および抵抗の時間的变化を求めた。一般に鉄が腐食を受けているときは容量の増大と抵抗の減少が認められるが，インヒビターが有効なときはそれらの変化はほぼ一定値にとどまり，試片を液から空气中へ引上げたのち再び浸してもインピーダンスの値はあまり影響がない。しかしインヒビターの添加量が不十分であるか，または抑制力が不足の種類のものではインピーダンスの値の変化が一時ゆるやかになるだけで，再び腐食を示す方向にもどる。インヒビターの添加時を試片を硫酸に浸す前および浸してすでに腐食が始まってからとに分けて測定したが，その結果はインヒビターを加えない場合のインピーダンス値とは異なるが，添加が極端に遅くなければその時期によらずほぼ一定値になる。インヒビターの吸着は前処理を受けただけの表面よりも腐食による溶解を受けた面にいちじるしく吸着すると考えられる。試片の表面状態とインヒビターの効力との関係は，前処理によって金属の有効表面が異なるためにインピーダンス値に差が認められるが，浸漬中にインヒビターの吸着しにくい部分も，その後の酸洗によって一様に吸着が起り，最終的にはほぼ同様の抑制状態を示す。インヒビターの添加量と防食力との関係は試片の重量減による測定と合致し，一定濃度以上では抑制効果はほとんど変わらない。

またこれらの実験では鉄の腐食にさいして水素発生，鉄の溶解，電極近傍の濃度変化などの現象が含まれるので，それらによるインピーダンス変化を含味し，インヒビターの吸着にもとづく変化とを分離して検討した。

5. 電位分布からみた乾電池の動的変化

松下電器（株）中央研究所

福田 雅太郎，平井 竹次

乾電池の放電による電圧低下の原因を明らかにするために，開路時および閉路時の両極電位や合剤内の電位分布の変化を，D型乾電池の4Ω負荷連続および間欠放電の代表例について測定した結果はすでに報告した⁽¹⁾。

本報では、実測電位曲線と理論電位曲線（均質合剤，均一反応分布）とを比較した。その結果から，a) 合剤内の炭素粒子ネットの比抵抗の変化，b) 炭素棒と合剤内側面との接触抵抗の変化，c) 連続放電中におこる端子電圧の“一時的低下現象”の原因である合剤外縁部薄層内電解液の抵抗の一時的増加を定量的にあらわすことを試みた。おもな結果として次のことが認められた。

(1) 連続放電では，炭素粒子ネットの抵抗はほぼ変化しない。しかし，間欠放電では放電が進むにつれて増加してゆく。この増加の速さは電解液中の塩化亜鉛濃度が低い電池ほど大きくなる。

(2) 連続放電で炭素棒と合剤内側面との接触抵抗が増加することがある。間欠放電では放電が進むにつれてこの接触抵抗は次第に増加してゆく。この増加の速さは電解液中の塩化亜鉛濃度が低い電池ほど大きくなる。

(3) 連続放電では，合剤外縁部薄層内電解液の抵抗が一時的に著しく増加する。この一時的増加現象は電解液中の塩化亜鉛濃度で異なる。間欠放電では，一時的増加現象は認められず，放電が進むにつれて次第に増加してゆく。この増加の速さは，電解液中の塩化亜鉛濃度や(1)および(2)でのべた抵抗変化と関連があるように思われる。

(4) 以上の結果，連続放電中におこるおもな動的变化は，合剤外縁部薄層内電解液の抵抗が一時的に増加することであり，間欠放電中におこるおもな動的变化は，合剤外縁部薄層に始まる硬化が次第に内層に向つて進むためにおこる2次的現象として，合剤最内層の電子電流に対する抵抗が増加することであり，既報(2)(3)の結果と一致する。

(1) 福田，平井：電化秋季講演会 20 (昭和32年11月29日)

(2) 福田，平井，真鍋：電化 27, 247 (1959)

(3) 福田：National Technical Report (松下) 3, 207 (1957)

6. 乾電池用電解液保持コロイドとしてのデンプン(第3報) ホルマール化デンプン

松下電器産業株式会社 中央研究所

清水寿夫, 家城 満, 天野保司

乾電池を重負荷連続放電すると、放電にともなう陰極亜鉛の電気化学的溶解によってデンプンゲル中の Zn^{2+} 濃度が増大し、その二次的効果として糊層のpHが低下する。このような低pH、高 Zn^{2+} 濃度の電解液中では、デンプン粒の膨潤、崩壊が促進される。放電によるデンプンゲル層の液化現象は、主として増大した Zn^{+2} によるデンプン粒の崩壊に基因する。したがって、デンプン粒の崩壊を何らかの方法で抑制すれば、放電中の乾電池内におけるデンプンゲルの液化を防止することができる。

ここでは、市販の天然デンプンを半乾式法でホルマール化し、広範囲の橋かけ密度のデンプンを試作し、乾電池用として最適のホルマール化条件を膨潤度測定より検討した。

デンプン粒のホルマール化はホルマソン添加量、ホルマール化温度、時間、触媒として用いた塩酸量の増大につれて進行し、アセタール化度0.2~3.0 mol%のホルマール化デンプンを任意に製造することができた。アセタール化度が大きくなるとデンプン粒の膨潤度は低下し、沸騰電解中においても糊化しないデンプン粒が得られた。

ホルマール化デンプン粒は耐酸性、耐塩化亜鉛性が未処理デンプン粒に較らべて著しく優れている。特に高濃度の塩化亜鉛を含む電解液中では、それぞれのアセタール化度により決る一定の平衡膨潤値を示した。これはメチレン橋かけによりデンプン分子の三次元化が起っているためと考えられる。ホルマール化トウモロコシデンプンは NH_4Cl 25%、 $ZnCl_2$ 10%、 H_2O 65%の電解液中でpH 2以上の条件では安定に膨潤するが、pH 2以下では膨潤粒が崩壊した。又 NH_4Cl 25%、 $ZnCl_2$ x%、 H_2O 75-x%、pH 3.0の電解液中では $ZnCl_2$ 0~40%で安定に膨潤し、粒の崩壊は全く認められない。4Ω連続放電24時間後のUM-1型乾電池の糊層は $ZnCl_2$ 40~50%、pH 3.0であるから、ホルマール化トウモロコシデンプンをゲル化剤として用いた乾電池は放電によるデンプンゲル層の液化を起さない。すなわち、橋かけデンプンの利用によって、困難視されていた乾電池の「漏液現象」を防止することが可能である。乾電池用

ゲル化剤として用いるホルマール化トウモロコシデンプンの橋かけ密度はアセタール化度0.5 mol %以下で、これ以上のアセタール化度ではゲルを形成しない。

7. 水酸化カドミウムのカセイカリ水溶液中における電解還元過程

鉄道技術研究所 久野重夫

アルカリ蓄電池陰極板の充電に関連した水酸化カドミウムへの電解還元過程を光学および電子顕微鏡で明らかにした。実験においては、この種観察に伴い勝ちな主観の介入を避け適確な変化を知り得るよう、つぎの諸点に留意した。(1) 水酸化カドミウムには特別に作成した大きな単結晶粉末を用いる。(2) 観察対象中に変化を判定する上の基準となる部分を包含させる。(3) 局部観察を行うに当っては、常に全般観察との関連の失われないように注意する。

実験方法 水酸化カドミウムの大きな単結晶を特別にこしらえ、これを陰極容器中につめ、水酸化カリウム (d_4^{15} 1.200) の水溶液中で電解還元した。サンプルは還元途中の任意の時期に取り出し、洗滌、乾燥の後光学及び電子顕微鏡で観察。後者の場合にはポリビニールアルコールの皮膜上に分散状態で予め固定したサンプルについて粉末レプリカ法を採用。

実験結果 変化の諸段階が広範囲の倍率で観察され、その変化過程が明らかになった。

考察 これらの結果を基にし、水酸化カドミウムの苛性カリへの溶解度、結晶の溶解速度、イオンの電析速度などの諸点を併せて、本反応の基本は固体反応ではなく、水酸化カドミウムの結晶から逐次溶出するイオンの電解析出が連続的に行なわれる点にあると見ることの妥当であることを結論づけた。

8. 芒硝電解に関する研究(第2報) 小型縦型廻転式水銀法電解について

京都大学工学部 岡田辰三, 吉沢四郎

鐘 紡 原 弘道, 安藤 聰, 木村 功

芒硝電解を工業化する場合, 恒久的に安定状態を保つためには, 先ず, 廉価にして消費量の少ない陽極を探し出さなければならない。又, 長期に亘って使用可能である隔膜材質を選定しなければならない。このため10 Aの電解槽を組立てて陽極材質の研究を行い, 鉛-テルル系合金, 銀-鉛系合金の検討から始めて, 銀-テルル-鉛系合金において, 耐久性にすぐれた特性をもつ陽極をみつけだし得た。隔膜に関しては, 2~3種の使用実験の結果, 青石綿布系及びゴム微孔板において耐久性にすぐれた性能をみつけ出すことができた。これらの研究成果の後, 隔膜を使用する芒硝電解としては, 縦型電解槽の使用が好適と考えて, 縦型廻転式水銀法電解槽を選定して, 200 Aの試作を行い電解実験に供して, 陽極の性能, 隔膜の適性の再検討と電解条件の確立を期した。その結果, 電流密度 15 A/dm^2 で銀-テルル-鉛系合金の陽極消耗量は $1 \text{ mg/A}\cdot\text{H}$, 隔膜としては, 青石綿布或いはゴム微孔板を使用して, 生成硫酸濃度 250 g/l で槽電圧 $5.4 \sim 5.5 \text{ V}$ で電流効率は $95 \sim 96\%$ という良好な結果を得ることができた。

9. 多孔性アニオン交換膜を用いた水銀法による硫酸ナトリウム溶液の電解

野口研究所

織田健一, 志村智夫

目的 多孔性アニオンおよびカチオン交換膜を用いた三室法による硫酸ナトリウム溶液の電解は先に報告した(電化, 昭35年年会, 投稿中)。その目的は多孔性膜と陰陽複

合膜との組合せによつて、酸アルカリの製造を行う場合の多孔性膜の性質の探究であつた。しかし生成苛性ソーダの品質を問題とする場合には、水銀法が適当しており、水銀法における多孔性アニオン交換膜の応用を検討するために本研究が行われた。

実験方法 電解槽はポリアクリル樹脂で、水平水銀型のものをつくつた。したがつて隔膜も水平に張られる。陽極はPb-Ag (1%) 合金であり、極間距離は10 mmとした。隔膜の面積が約50 cm²と25 cm²と2種の槽が作られ、前者では陰極発生ガスの停滞を避けるために隔膜をゆるい傾斜の逆屋根状に張つた。隔膜は、アンバーライトIRA 400の粉末とポリ塩化ビニールと開孔剤として無水芒硝を用いて作られた。所謂不均一膜に属するものである。膜の厚さは0.75 mm、電解液は28%硫酸ナトリウム溶液である。電解は電解液を流しつつ連続的に行われ、定常状態の値がとられた。

結果 生成硫酸濃度4Nで電流効率90~92%である。電流密度10 A/dm²と20 A/dm²と比較して、後者の電流効率はやや良好である。浴電圧は10 A/dm²で4.5~4.6 volt, 20 A/dm²で5.2~5.4 voltを要した。生成アマルガムの濃度0.1%前後と0.2%前後を比較して前者の電流効率は1~3%良好であつた。

隔膜は不均一膜であつて、その電気化学的性質も優れたものでなく、その膜厚も比較的薄いにもかかわらず、良好な電解成績がえられた。(電化投稿中)。

10. 芒硝電解による過硫酸塩製造に関する研究(その2) 回転水平式水銀法電解について

京都大学工学部

吉沢四郎, 日根文男, 山下正通

水平型回転陰極式水銀電解法により過硫酸塩およびカセイソーダを製造した。その特徴は、従来の芒硝電解とは異り、陽極では、白金の酸素過電圧の高いことを利用して過硫酸塩を造り、同時に、陰極で電析したナトリウムアマルガムは遠心力を利用して、陰極と同一平面上にある解汞槽に導かれ効果的に解汞される点にある。

陽極は銅で成型し、電極の有効部分は白金張りとし、他は耐酸性塗料で絶縁し、内部に

冷水を導き、陽極全体を有効に冷却し得るようにした。陽極液は冷却しながら陽極下面より流入し、液全体を循環させた。陰極は水銀を用いた。この水銀は、強制対流を起させるように加工した鉄円盤によつて水平方向に回転せられた。即ち、鉄円盤の中心部近くの同心円上に溝を穿ち、遠心力を利用して水銀がその溝の下方から上方に流れ出すよう工夫した。陰極リードは回転軸上部から取出した。陰極液は常に硝酸飽和の状態に保ち、pH調節を行つた。陰陽極室は素洗隔膜にて仕切り、汞槽（電解槽）全体はガラス製円筒で取組み、解汞槽と仕切った。解汞槽には、解汞率の比較的良好な焼結した中硬カーボンの円柱粒を解汞材としたものを鉄網に包みアマルガム上に浮べて解汞を行つた。電極電位は陽極に対しては硫酸第一水銀電極を、陰極に対しては酸化水銀電極を用いて測定し、槽内の電圧収支を求めた。

電解条件は、前報（その1）⁽¹⁾の実験結果に基づいて設定した。即ち、陽極側に対しては、温度15℃以下、電流密度80~100 A/dm²、陽極室容量（50~100 cc）循環流量（1ℓ）、流速（200~250 cc/min）、陰極室からの液透過量（5×10⁻⁴ cc/cm² min以下）。陰極側に対しては、温度30℃、電流密度17~21 A/dm²、陰極室容量（0.5~1ℓ）、陰極回転速度（50~100 r.p.m.）。なお解汞室容量（1~2ℓ）で解汞性能は非常に良かった。陽極電流効率（sat. Na₂SO₄, 15N-H₂SO₄）85%、陰極電流効率（sat. Na₂SO₄ SO|n. pH 0.83）60%、電圧収支の結果、オーム損による部分が可成り大きかった。以上より i) 隔膜材質および特性の再検討の必要性を認めるとともに、ii) 陰極電流効率上昇を計るためには、中性層の位置が隔膜内に収まるように適切な液透過量の検討が必要であることが分つた。

文 献

(1) 吉沢, 日根, 山下: 電化, 投稿中

1. 新方式による二、三の芳香族ヒ ドラゾ化合物の電解製造試験

東京工業大学

杉野喜一郎，大戸敬二郎，関根太郎，白井孝三，市川英一

我々は先にアルカリエマルジョン中に於けるニトロベンゼンよりヒドラゾベンゼンへの還元に従来の亜鉛末法に代り電解法を提唱，一つの合理的な改良法を完成，基礎研究でその電解機構を解明して電解条件の合理化を計ると共に工業化研究をも行ない，満足すべき結果を得たことはすでに度々報告した通りである。そこで次にはこの方式を工業上有用な他の芳香族ヒドラゾ化合物の製造工程へ応用するための研究を行つたもので，今回対象としたものは次の三種の還元反応である。

- (1) O-ニトロアニソール (O-アゾキシアニソール) よりO-ヒドラゾアニソールへの還元。
- (2) O-クロロニトロベンゼンよりO-ジクロロヒドラゾベンゼンへの還元。
- (3) P-ニトロトルエンよりP-ヒドラゾトルエンへの還元とP-アゾトルエンよりP-ヒドラゾトルエンの再生。

(1)，(2)は生成するヒドラゾ体を酸転位して得られるO-ジアニシジン及びO-ジクロロベンチジンがそれぞれ高級染料及び顔料製造の中間体で，従来亜鉛末法で製造され，収率亦良好でなかったものである。又(3)は過酸化水素の非電解製造法に関連して興味が持たれたものである。尚この研究の予備的小実験結果はすでに一度発表したが，その後収率等に多少の誤りも発見されたので，再検の上今回は1Kg程度の試料を扱って工業化試験を行なったものである。

(1) 予備実験の結果O-ニトロアニソールよりの一貫電解工程は電気化学的でない原因のため目的物の収率は良好でなかった。そこで本研究では二段工程によりアゾキシン体までは一般慣用方式に従いアゾキシン体の還元で電解法を採用した。その結果収率92%，電流効率77%でO-ヒドラゾアニソールを得ることが出来た。

(2) この反応は通常法で実際にも可成収率の悪い反応であるが，小実験結果も亦収率60%程度で決して良好でなかった。その原因も同じく電気化学的ではないことが分った

ので、本来なら(1)同様二段法を採用すべきであるが、この場合はアゾキシ体の工業的製造法が確立しておらぬため不本意ながらニトロ体の直接還元を試みた。その結果収率60% 電流効率33%で0-ジクロロヒドロゾベンゼンが得られた* (副生クロルアニリン15%)。

(3) P-ニトロトルエンよりP-ヒドロゾトルエンへの還元はニトロベンゼンの場合と殆ど同様円滑に進行し、収率82%、電流効率67%を与えた。尚P-アゾトルエンの還元は定量的で電流効率約70%であった。

*註。尚この反応には他にも研究があり、上記を多少上廻る成績が報告されているので反応生成物の分離定量には特に注意した積りである。

12. 食塩電解における鉄イオンの影響

東京工業大学資源化学研究所

水野 滋, 外島 忍, 布留川 靖, 木下 武*

水銀法食塩電解における微量不純物クロムの影響については、その電流損失の機構をラジオ・アイソトープを用いて追求して来たところである。その後Feイオンの添加により著しくクロムの影響を避け得られ、Cr0.5mg/l 混在する場合も、Feイオンの添加によって純食塩水におけるような電流効率で電解が可能であることを見出した。

本報においては、Feイオンがいかなる過程を経てクロムの作用を阻止するかを追究した結果を述べる。

実験方法としては先ず ^{51}Cr を用いFeイオンの混在する場合の食塩水の電解において、クロムの陰極水銀への移行過程を詳細にしらべた。さらに ^{22}Na を用いて水素の発生の際の電極の反応をしらべた。すなわち平衡電位において、添加したFeイオンの量による反応の変化の状況を ^{22}Na を用いて追跡した。 ^{22}Na による追跡に際しては、 ^{22}Na と ^{23}Na との交換反応をしらべて、 ^{22}Na による交換反応が ^{22}Na の溶出反応と判然と区別できるように考慮した。

実験の結果によれば、Cr イオンの作用による腐食反応についてはさきに報告したところであるが、Fe イオンがクロムにより生じた腐蝕反応を抑制するものと推察される。Fe イオンの中でも Fe^{3+} はクロムの作用を抑制することは少ないことが、 ^{22}Na により測定された局部電流の大きさから観測された。 Fe^{2+} では添加量を極微量より次第に増加するにつれて、 ^{22}Na により測られる局部電流が次第に減少する。適当な Fe^{2+} の添加量において局部電流を皆無にすることができる。

以上の事実は Fe イオンによってクロム混在の際の食塩電解の電流損失がほとんどなくなるという実験の結果をよく説明するものである。すなわち Fe イオンは Fe^{2+} となって電極面で腐蝕反応にあずかる界面を被って、腐蝕反応の律速段階である水素の発生を防ぎ、腐蝕反応を抑制するものと推測される。

13. 録音皮膜中の磁性粉含有率と録音特性*

東京電気化学工業株式会社 並河 守，伊藤 福蔵

磁気録音テープの電気的特性については、従来より磁性膜厚と感度，厚み損，周波数特性等についていくつかの報告がある。これらの研究は磁性膜厚を変化させ、皮膜中の磁性粉含有率（磁性粉密度）は一定のものであった。

本研究の目的は磁性膜厚を一定として、皮膜中の磁性粉含有率を変えた場合、電気的特性がどう変化するかを観察するにある。なおこの実験には $\gamma-Fe_2O_3$ を磁性材料とし、予想される各種の測定誤差を防ぐため、表面平滑なダイアセテートフィルムをベースとする磁気録音シートを用いた。

本実験の測定はつぎのように行った。あらかじめ調製した数種のシートを巾 6.3 mm のテープ状に細断して試料とし、一般の磁気録音テープの測定法によって、その電気的特性を調べた。

*磁気録音シートの研究（第5報）

その結果磁性粉末の含有率が増加するに従って高周波バイアス特性曲線の山が鋭くなる傾向があり、この現象と磁気的特性の変化を相関して検討した。あわせて周波数特性、転写特性等についての測定結果を報告する。

14 磁気録音テープの異方性

東京電気化学工業株式会社

並河 守，栢原重三，今岡保郎

磁気録音テープの磁気異方性は磁気粒子自体の歪，結晶構造，結晶形状等による異方性と，粒子の配列状態による異方性とに分けて考えられる。

本研究の目的は主として粒子の配列状態によるテープの異方性につき実験的に追求し，配列状態と録音特性について解明しようとするものである。

本実験においては磁性粉末として残留磁気 $B_r = 610$ Gauss，抗磁力 $H_c = 2350$ e で，形状比 1:6 の針状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた。

試料の調製には，磁性塗料の乾燥経路に均一なる直流磁界を設定し，その強さを変化させて数種の紙片を用意した。

測定は一般の磁気録音テープの測定法に準拠し，試料の磁気的特性，電子顕微鏡写真と対比した。

これらの測定により磁気録音テープの向方配列を行った場合，その電气的特性の向上と磁気的特性の関連が明らかになった。

文 献

R. F. Dubbe; IRE Transactions on Audio, AU-7, 76 (1959)

永井，佐藤，岩崎，横山；東北大学電通談話会記録，24, 241 (1956)

15. 録音皮膜中の磁性粒子の含有率と 磁気印刷特性*

東京工業大学 佐藤 実
東京電気化学工業株式会社 牧野良誓

一般に磁気録音シートの磁性膜は磁性粒子を適当なバインダー中に混合、分散させて調製した磁性ペイントを、紙またはプラスチックのベース上に塗布あるいは印刷などの方法によって形成したものである。したがって磁性皮膜中に含有される磁性粒子の量はその製法により変化する。この磁性粒子の含有率は録音シートの録音、再生特性に顕著な影響を与える。通常この含有率が大きいほど録音感度は増大するが、機械的特性などが劣化するため実際上ではおのずから限度がある。

本報においてはつぎに述べるような二つの方法で、磁性皮膜中に含有される強磁性粉末の量を種々に変えた試料をつくり、これらの試料を用いて磁気印刷を行った結果について報告する。またこのさいの磁性皮膜の磁化の機構について考察を加えた。

磁性粒子の含有率を変えた試料はつぎのごとくして調製した。強磁性微粉末 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または Fe_3O_4 とその大きさや形状がほぼ等しい非磁性の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末とを各種の比率で配合したものについて、一定条件のもとで塗料をつくり、録音シートを塗布形成した。またもう一つの方法として、強磁性粉末とバインダーの混合比を種々に変えて皮膜中の粒子の含有率を変化させたシートを作った。

その結果磁性粒子の含有率が高いほど大きい印刷利得がえられた。またこれは磁性皮膜中の厚みの方向への磁化の浸透率と密接な関係があることがわかった。

前報において磁気印刷におけるスペーシング・ロスに関してわれわれが提案した理論式においては、スペーサーがない場合の磁気印刷の周波数特性が実験値と一致しない。理論式においては磁性皮膜の導磁率(μ)を1と仮定しているが、このような式から計算した理論値によれば実際の磁性皮膜より厚いものを使用したことに相当する。

よつて本報の実験結果中で磁性粒子含有率が十分小さい場合には実効的な μ がだんだん

* 磁気録音シートの磁気印刷法に関する研究(第7報)

低下して $\mu \approx 1$ となるから、上述の理論式の結果に近づくはずである。このようなデータについて磁気印刷における磁性皮膜の磁化機構についての考察を行なった。

16. 印刷により製造した磁気録音紙の録音・再生特性とベース材料との関係

凸版印刷株式会社 森田耕一，浅木茂美

印刷によって製造した磁気録音紙の磁性膜面と、録音ヘッド面との接触状態は周波数特性に密接な関係をもつ。磁気テープ録音機の場合は、録音テープに一定の張力をかけたり、ヘッドに接触する部分でテープの背面からパッドなどで押えたりして、両者の接触を良くするようにつとめている。しかし聴読機（シンクロリーダー）では、硬い透明圧板と録音・再生ヘッド面との間に、磁気録音紙がとりつけられる。したがって磁性膜面とヘッド面との接触を十分にするためには、磁気録音紙の厚み方向のクッション作用の影響を検討する必要がある。この点についての報告はほとんど見あたらないので一連の実験を行つた。

試料はベース材料として各種の用紙を選び、同一の磁性塗料によって磁性膜を形成したものをを用いた。測定上の誤差をなるべく減らすために、磁性膜面はできるだけ平滑になるように製造し、膜の厚さや組成も均一になるように努めた。

測定は聴読機（シンクロリーダー）により行なった。周波数特性の測定範囲は100～7,000 c/s である。

これらの実験により、印刷により製造した磁気録音紙の録音・再生特性は、ベース材料を変えることによって、低域では比較的少い差しか認められないが、高域ではかなりの差を示すことを知った。

17. 磁気録音紙の印刷回数と電気的特性

凸版印刷株式会社

森田耕一，浅木茂美

磁気録音紙の磁性膜を印刷方式で製造する場合，印刷回数の増加とともに磁性インキ膜の厚さは増加する。また印刷回数にもなって磁性膜面の平滑度も変化する。磁性膜は感度を高めるために所定の厚さを必要とし，かつ高域周波数特性を向上するために，きわめて平滑であることが望ましい。本研究は印刷回数の各段階における磁性膜の厚さおよび表面状態と，その電気的特性との関係を明らかにしようとするものである。

実用に十分な平滑度をもった磁性膜面は，印刷のままではえられない。そこで磁性インキになんらかの方法で可塑性を付与し，表面処理の可能な磁性インキ膜を形成させる必要がある。このようなインキの1つのタイプとして $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の組成を有する弱磁性微粉末を分散せしめたグラビア・インキを調製した。両面アート紙をベース材料として，上記磁性インキを用いてグラビア方式により，1～6回のかさね刷りを行ない，印刷回数と膜厚および表面状態との関係を求めた。またこれらの磁性膜の表面処理を行なったものについて，その効果を検討した。

磁性膜の厚さは化学分析法による磁性酸化鉄粉末の定量から求めた。また磁性膜面の状態は触針式表面あらさ計で測定した。周波数特性の測定は，聴読機（シンクロリーダー）によって行ない，測定範囲は100～7,000 c/sをとった。

結果として，磁性膜の厚さは印刷回数にほぼ比例して増加し，表面状態は4回刷り前後から上ではほとんど同様のあらさであることを見いだした。また表面処理を行なったものは感度，周波数特性とも格段に改善されることがわかった。総合的にみて印刷回数は3～4回にとどまめることが，周波数特性および経済性などの点から有利である。

18. 不働態化時間と電流密度の関係

電気通信研究所

前田 正雄

定電流条件下で金属を不働態化させると、見掛けの不働態化時間 t_p と、電流密度 I との間には、

$$t_p (I - I_0) = K \quad (1)$$

$$t_p (I - I_0)^2 = K^1 \quad (2)$$

などの関係が知られている。 SO_4^{2-} を含む溶液中における鉛の場合には、中性溶液中では(1)が成立し、表面の状況により K は異なり、測定によれば、 $0.02 \sim 0.06 \text{ Coul/cm}^2$ の程度であるが、酸性領域では(2)の形に移行する。

もし、電極表面への SO_4^{2-} の補給が充分であり、溶出した Pb^{2+} が十分な速さで $PbSO_4$ として沈殿固着するならば、(1)の形が成立する。前報に述べた通り、被膜の厚さは 10^{-5} cm の程度であるから、この考えの下に計算した K は $10^{-2} \text{ Coul/cm}^2$ となり、実験結果とよく一致することが知られた。

SO_4^{2-} の補給が充分でなく、被膜生成速度が核の発生および生長の速さで律せられるようになると、(1)の形の式は成立しない。核発生の活性点の分布を

$$N(E) = N_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

と仮定すると、被膜の完成までの E の変化は小さいから

$$\frac{dN(E)}{dt} \approx -\frac{N_0}{RT} \frac{dE}{dt} \quad (4)$$

とおくことができる。もちろん電極面は一様でないから、パラメータ n を導入して

$$dE/dt = k_1 (I - I_0)^n \quad (5)$$

とおく。このような仮定の上で、被覆度 α が 1 になるまでの時間を計算すると、

$$t^2 (I - I_0)^n = \text{Const.} \quad (6)$$

なる式が得られる。 $n=4$ とすれば(2)が説明される。

酸性溶液中では、 SO_4^{2-} の輸率が極めて小さくなるので、低電流密度領域では(1)が成立しないことが説明される。

19. 電解質溶液の滲透圧係数の規則性

電気通信研究所 森山 允

電解質溶液の規則性の原因は、Gluecrauf の半経験的な式を用いた結果では、一定誘電率Dの媒質中で最近接距離a離れた点にある二つの水和イオンの相互作用ポテンシャル・エネルギーEが電解質型と無関係に凡そ一定である事に帰せられた、即ち

$$E = \gamma e^2 / b^{3/2} Da \cong \text{constant} \quad (1)$$

ここでeは電子電荷、 $\gamma = [1 Z_1 Z_2 | (1/2) \sum Z_i^2]^{1/2}$ 、Zはイオン価、bは $1 > b > 0$ の大きさの数。若し(1)の関係が溶液内で常に成立するならば、このような事情は溶液の他の熱力学的な量にも反映されるであろう。本論文の目的は平均活動度係数 γ_{\pm} と

$$\phi = 1 + (1/m) \int m \cdot d \ln \gamma_{\pm} \quad (2)$$

の関係にある滲透圧係数 ϕ に関し、 γ_{\pm} の場合と同様な取扱いにより ϕ の濃度依存を調べる。

モル分率統計を用いたGluecrauf の γ_{\pm} の式と(2)より ϕ に対する式をうる。

$$\phi = -\bar{A} \sqrt{m} \cdot \sigma(B \sqrt{m}) + (1/\beta \nu m) \cdot \ln [1 - \beta (h - \nu) m] (1 - \beta h m) \quad (3)$$

ここで $\bar{A} \equiv A/3$, $A \equiv 1.172 \cdot |z_1 z_2| \sqrt{I/c}$, $B \equiv 0.329 \cdot a \sqrt{I/c}$

hは電解質一分子当りの水和数、 ν は解離して生ずるイオン数、

$\beta = 0.018 = M/1000$ (Mは水の分子量), mはmolality,

$$\sigma(x) = (3/x^3) [1+x - (1+x)^{-1} - 2 \cdot \ln(1+x)]. \quad (4)$$

(I) 最初に ϕ_{\min} に於るa, h, $\sqrt{m_{\min}}$ の関係を求める為に、

$(\partial \phi / \partial m)_{\sqrt{m}=x} = 0$ の関係を用いると(3)より

$$2\bar{A} \cdot \sigma(Bx) - 3\bar{A} / (1+Bx)^2 + \beta (2h - \nu) x + [\beta (2h - \nu)]^2 x^3 \cong 0,$$

$Bx \equiv \theta$, $\beta (2h - \nu) / \bar{A} B \equiv Z$ を用いると近似的に

$$\sigma(\theta) = (3/2) / (1+\theta)^2 - (1/2) Z \theta \quad (5)$$

即ち

$$\theta = F(Z) \quad (6)$$

(II) 次に $\phi=1$ でのa, h, $\sqrt{m_1} (\equiv y)$ の関係は(3)より

$$-\bar{A} y \cdot \sigma(By) + [\beta (2h - \nu) / 2] y^2 + [\beta (2h - \nu) / 2]^2 y^4 = 0.$$

$\phi \equiv By$ とすると簡単化され、近似的に

$$\sigma(\phi) = (1/2) Z\phi, \quad (7)$$

故に $\phi = G(Z)$ 。 (8)

(6)と(8)より理論的 R_ϕ として次式をうる

$$R_\phi \equiv \frac{m_1}{m_{\min}} = \left(\frac{y}{x}\right)^2 = \left(\frac{\phi}{\theta}\right)^2 = \left[\frac{G(Z)}{F(Z)}\right]^2 = H(Z) \quad (9)$$

所でこの Z は活動度係数の規則性を表わすのに用いたと同じ t 又は R_γ と次の様な関係にある。

$$Z \equiv \frac{\beta(2h-\nu)}{AB} = 12 \frac{\beta(2h-\nu)}{4AB} = \frac{12}{t} = 12 / \left(R_\gamma - \frac{8}{3}\right) \quad (10)$$

従って R_γ に対し特定の数を選べば Z は一定となり R_ϕ も一定になる。(9)は σ 函数表を用い数値的に解かれた。

(II) $\phi_{\min} = \sqrt{m_{\min}}$ 曲線を表わす式として(3)より近似的に

$$\phi_{\min} = 1 - \bar{A}x [\sigma(\theta) - (1/2) Z\theta] + (\bar{A}x)^2 [(1/2) Z\theta]^2 \quad (11)$$

をうる。以上得られた(9)、(11)を実験と比較して大体の一致をうる事から、透過圧係数の場合に見られる規則性も γ_{\pm} の場合と同じ量を用いて表わされ、従ってその規則性は始めに述べたと同じ原因によるものと考えられる。

20. 中間試験装置による電気重合油の合成 (その二)

鉄道技術研究所 後藤田正夫, 関口吉造

先に報告したトロンメル型電気重合中間装置(1回処理max, 15 litre, 径約60 cm 奥行約35 cm)のもので、円型ガラス絶縁板とAl電極板を交互にコンデンサー型に並置した電極群の外周にAl製樋を取り付け、この電極群を回転し、反応罐底部の油を汲み上げ、電極間隙間を反覆落下せしめ、放電反応にあずからしめる)により、電熱にて油温を約80℃に保ちつゝ、500 c/s, 5 KVの高周波電流により放電処理し、その経過

を調べた。

まず大豆油を用い、約80 mmHg 窒素中での反応経過を調べ、次いで抹香鯨油一鉱油（モビール油）等量混合物を用い、約80 mmHg 水素中での反応経過を同様調べた。次いでかくして得られた電気重合抹香鯨油を分子蒸溜して未反応低分子物を除去した高粘度油の性状を調べ、更にこのもののディーゼルエンジン油添加剤としての性能をベルギー製電気重合油（ElektrionR）、ポリイソブチレン、ポリアクリレートと比較検討した。

2/ アルカリ溶液中におけるスズの陽極挙動

東京理科大学応用化学教室

加藤 正義

目的

陽極溶出法によってスズ酸ソーダ溶液を調製する目的で、稀薄なカセイソーダ溶液中におけるスズの陽極挙動、および不動態化前の陽極皮膜の性質について既報に記した。

今回はより濃厚なカセイソーダ溶液中におけるスズの陽分極特性と、不動態化に至る限界電流密度におよぼすカセイソーダ濃度と温度の影響を調べ、これらの結果から陽極活性面への水素イオン補給の律速段階について検討した。

また新たに不動態化後の陽極挙動を調べ、活性—不動態を境する電位（フラード電位）および不動態皮膜についての研究を行なった。

方法

0.5 Nから3.0 Nまでの各種濃度のカセイソーダ溶液を200 ml ビーカーに入れ、陽極のスズ板は表面積 0.3 cm^2 の片側円形部分のみを液に露出し、その他の部分はポリスチレンのクロロホルム溶液を塗布後、メタクリル樹脂のサックにおさめて、電解液から遮蔽した。陽分極は大気中無攪拌で行ない、陽極電位はN酸化水銀電極に照合して真空管電位差計で測定した。

結果

稀薄溶液の場合と同様に、濃厚溶液中においても不動態化前の陽分極曲線には二段階の電位変化を生じた。即ち第一段階では水酸化第一スズ皮膜、第二段階では水酸化第一スズ

と水酸化第二スズとの反応生成物と認められる皮膜が陽極上に生じ、両者共比較的効率よく溶出する。

第二段階を過ぎると電位は急激に貴となって不動態域に入るが、この不動態化に至る限界の電流密度を、カセイソーダ濃度に対してプロットすると、0.5 規定濃度までは原点を通る直線となり、0.5 規定を超えるとこの直線は下部に彎曲した。この現象を Fick の拡散式に基づいて考察して次のような結論を得た。カセイソーダ濃度が 0.5 規定までは陽極活性面への水酸イオンの補給は、溶液内拡散層と皮膜内拡散層の両層によってほぼ同程度の抵抗を受け、且つ皮膜の厚さおよび皮膜内の拡散係数は濃度に対しほぼ一定値を示す。これに反し、カセイソーダ濃度が 0.5 規定を超えると皮膜の生長に起因して皮膜内部における水酸イオンの拡散の方が律速段階となり、限界電流値の増加度は減少する。従って濃度を過度に高めても皮膜の生長が促進されるのみであって期待する程には溶出速度を増すことは出来ない。

次にフラード電位は水素照合ではほぼ -0.28 V と測定され、これについての考察を行なった。また不動態化後の陽分極曲線には 3 つの段階が認められた。第一はフラード電位より酸素発生電位に至る段階であり、酸素発生以後は Tafel 式の直線性が満足されるが、この直線は 2 段階に区別され、始めの領域では陽極は美しい黄色を示し、後の段階では黒色となる。

22. シアン化銀メッキ浴における陰極分極現象について (各種添加剤による影響)

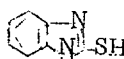
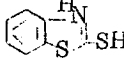
大阪府立大学・工学部 林 忠夫, 石田武男

シアン化銀メッキ浴における光沢メッキの生成に及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、光沢生成と分極現象について考察した。

{1} 浴組成の相異による分極現象の変化をしらべるために、つぎの 4 種のメッキ液について陰極電位を測定した。

a)	KA g (CN) ₂	0.1N	c)	KA g (CN) ₂	0.2N
				K ₂ CO ₃	20 g/l
b)	KA g (CN) ₂	0.1N	d)	KA g (CN) ₂	0.2N
	KCN	0.3N		KCN	0.6N
				K ₂ CO ₃	20 g/l

〔ii〕メッキ液d)を用い、各種の添加剤を加えて、それぞれ陰極電位の測定を行った。測定はすべて25℃で行い、照合電極には飽和カンコウ電極を用いた。N₂ガスによる“かくはん”の影響もしらべた。

添 加 剤	分 極 値* (mV)			備 考
	0.4A/dm ²	0.8A/dm ²	1.0A/dm ²	
な し	102 (79)	252 (161)	366 (203)	無光沢メッキ
KSCN (5 g/l)	80 (34)	226 (196)	296 (238)	同 上
C ₂ H ₅ OCS ₂ K (0.1 g/l)	168	200	216	わずかに光沢
CS·(NH ₂) ₂ (5 g/l)	120 (135)	150 (130)	187 (126)	無光沢メッキ
C ₃ H ₅ ·NH·CS·NH ₂ (1 g/l)	120	273	372 (206)	同 上
C ₃ H ₅ ·ONS (0.25 g/l)	43	69	85 (26)	かくはん浴1A/dm ² で光沢メッキ
 (1 g/l)	164 (110)	272 (120)	374 (220)	同 上
 (1 g/l)	202 (120)	322 (165)	388 (203)	同 上
CH·C≡C·CH ₂ OH (1 g/l)	(118)	(276)	(320)	無光沢メッキ
HO·CH ₂ ·C≡C·CH ₂ ·OH (1 g/l)	158	289	340	同 上
SbO·(K·C ₄ H ₄ O ₆) 1/2H ₂ O (1 g/l)	Sb: (68)	145 (38)	165 (102)	半光沢メッキ
Sb ₂ O ₃ +Glycerine ^{c)} (1 g/l)	Sb: (114)	300 (214)	310 (248)	かくはん浴, 1A/dm ² で光沢メッキ
K ^{a)} (10 g/l)	104 (64)	270 (190)	390 (224)	同 上
ASK ^{b)} (0.125 g/l)	220 (70)	164 (174)	180 (204)	かくはん浴, 2A/dm ² で光沢メッキ

註 * 分極値 () 内の値はN₂ガスかくはん下における値
a) CO(NH₂)₂+(CH₂)₆N₄+CH₂·CH·CHO 縮合物 DBP 924489による。
b) KS₂COOC₂H₅+CH₂·CH·CHO 縮合物 DBP 1008079による。
c) U. S. P. 2735808による。

23. ポテンシオスタットによるクロム酸水溶液の電解還元に関する研究

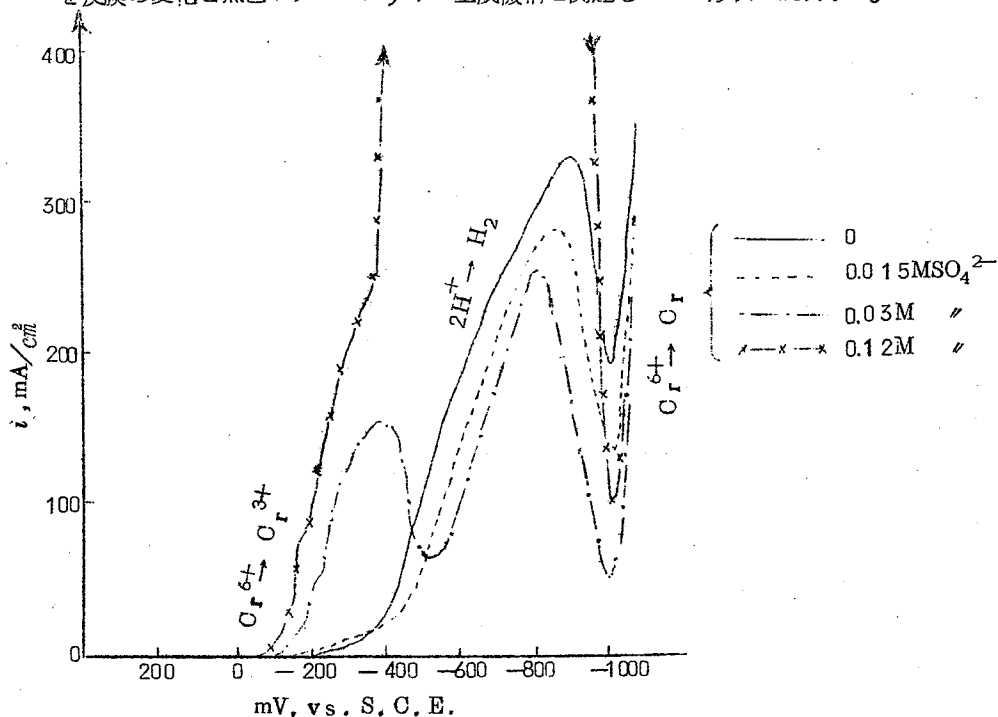
大阪府立大学工学部

岡田秀彌, 山本一雄, 石田武男

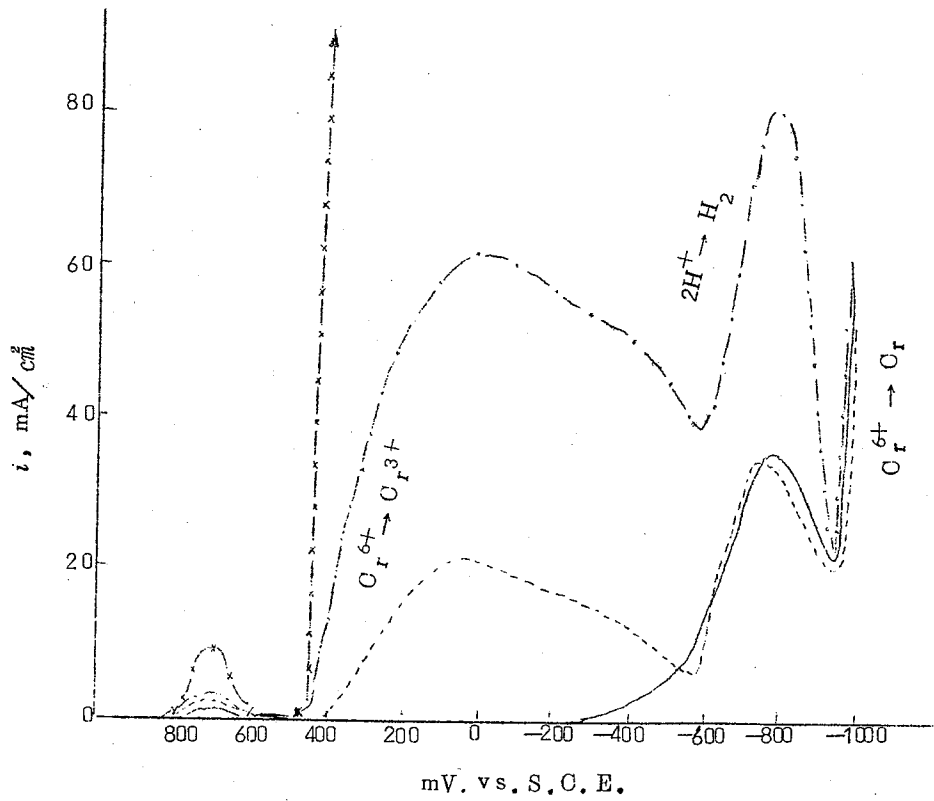
従来種々の方法によってクロム酸水溶液の電解還元に関する研究を行ってきたが、更に、ポテンシオスタットにより未解決であった点を追求しようと試みた。

電解液は次の通りである。(a) $3\text{M CrO}_3 + 0.015 - 0.12\text{MH}_2\text{SO}_4$ (b) $3\text{M CrO}_3 + 0.015 - 0.12\text{MH}_2\text{S}_i\text{F}_6$, 電極は金又は白金である。(a)浴で得られた典型的な電流-電位曲線を次に示す。この曲線は一定電位に5分間保って作成したものである。

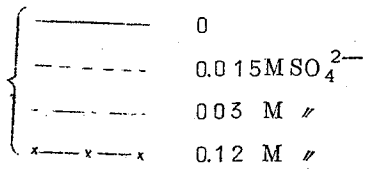
この様な複雑な曲線が、現在迄種々の考え方によって説明されて来たが、我々は、これを皮膜の変化と黒色のクロムメッキの生成機構と関連してこの形状を説明する。



第1図：白金電極における電流-電位曲線



第2図：金電極における電流—電位曲線



24. $UCl_4, CrCl_3$ 浴の分解電圧

電気試験所 黒田 正, 鈴木 正

$UCl_4, CrCl_3$ 浴の電池起電力, 及びテレックスガラス管中で電解した場合の浴電圧, 分解電圧, 電流効率の測定結果を報告する。原料塩化物は UCl_4 と $CrCl_3$ であるが, 測定中にそれぞれ $UCl_3, CrCl_2$ が生成して問題になる。理論分解電圧値は Harmer らの報告があるので測定値と比較検討した。

	Harmer らの 値 (Volt)	
	550°	600°
UCl_3	2.458	2.423
UCl_4	2.111	2.078
$CrCl_2$	1.505	1.474
$CrCl_3$	1.299	1.261

UCl_4 は硝酸ウラニルを有機溶媒で抽出精製した後 U_3O_8 とし炭素と塩素を作用させて製造した。 $CrCl_3$ は特級 Cr_2O_3 試薬に炭素と塩素を作用させて製造した。添加塩は $KCl, LiCl, NaCl$ とし, 溶融して黒鉛極によって予備電解し水分を除いた後に UCl_4 又は $CrCl_3$ を加えた。雰囲気は市販のアルゴンを使用した。陽極には分光分析用黒鉛棒, 陰極には電池起電力では金属ウラン又はクロム電解では金属ニッケルを使用した。分解電圧は交流を重ねる。Drossbach の方法を採用して測定した。

(電池起電力) $U/UCl_4; KCl, LiCl/Cl_2$ について測定結果の一部を下に示す。

UCl_4 モル分率	起 電 力 (V)	(Nernst 式による計算値)
0.0055	2.538	(2.581)
0.0320	2.473	(2.540)

温度 550°C

UCl_4 よりも UCl_3 の理論値に近い値が得られた。

$Cr/CrCl_3; KCl, LiCl/Cl_2$ についても $CrCl_3$ よりも $CrCl_2$ の理論値に近

い値が得られた。

(電解) UCl_4 浴 — 分解電圧は 2.5 V 附近から時間とともにゆるやかに上昇し、ウラン塩化物が不足してくると急に大きくなる。この結果は $UCl_3 \rightarrow U + 3/2 Cl_2$ の反応の電圧を示していると思われる。 $UCl_4 \rightarrow UCl_3 + 1/2 Cl_2$ の反応は分解電圧 — 時間関係曲線上にあらわれない。

$CrCl_3$ 浴 — 分解電圧は 1.8 V 附近から UCl_4 浴の場合と同様の経過をたどる。即ち、 $CrCl_2 \rightarrow Cr + Cl_2$ の反応を示し、 $CrCl_3 \rightarrow CrCl_2 + 1/2 Cl_2$ の反応は分解電圧 — 時間関係曲線上にあらわれない。 $CrCl_3$ 浴電解の 1 例は次のようである。容器 — テレックスガラス円筒、 $CrCl_3$ — 1.9 g, 添加塩 ($KCl, LiCl, NaCl$ の共晶組成) — 2.68 g, 温度 — 600°C, 電流 — 0.4 A,

陽極電流効率 — 20~70%, 陰極電流効率 — 51%。電解の容器に U 字型のテレックスガラス管を使い陽極室と陰極室を分離した場合には陽極電流効率は著しく向上した。しかし陰極室のガラスがはげしくおかされ、陰極室材料を変えぬ限り電解は困難であった。

2.5. 電気分解現象と浴電圧 — 電流変化曲線

日本大学理工学部 山本 洋一

同じ金属の 2 片を陽極、陰極とし、種々なる金属について浴電圧 — 電流変化曲線をつくると附図の如く 9 種の形式がある。

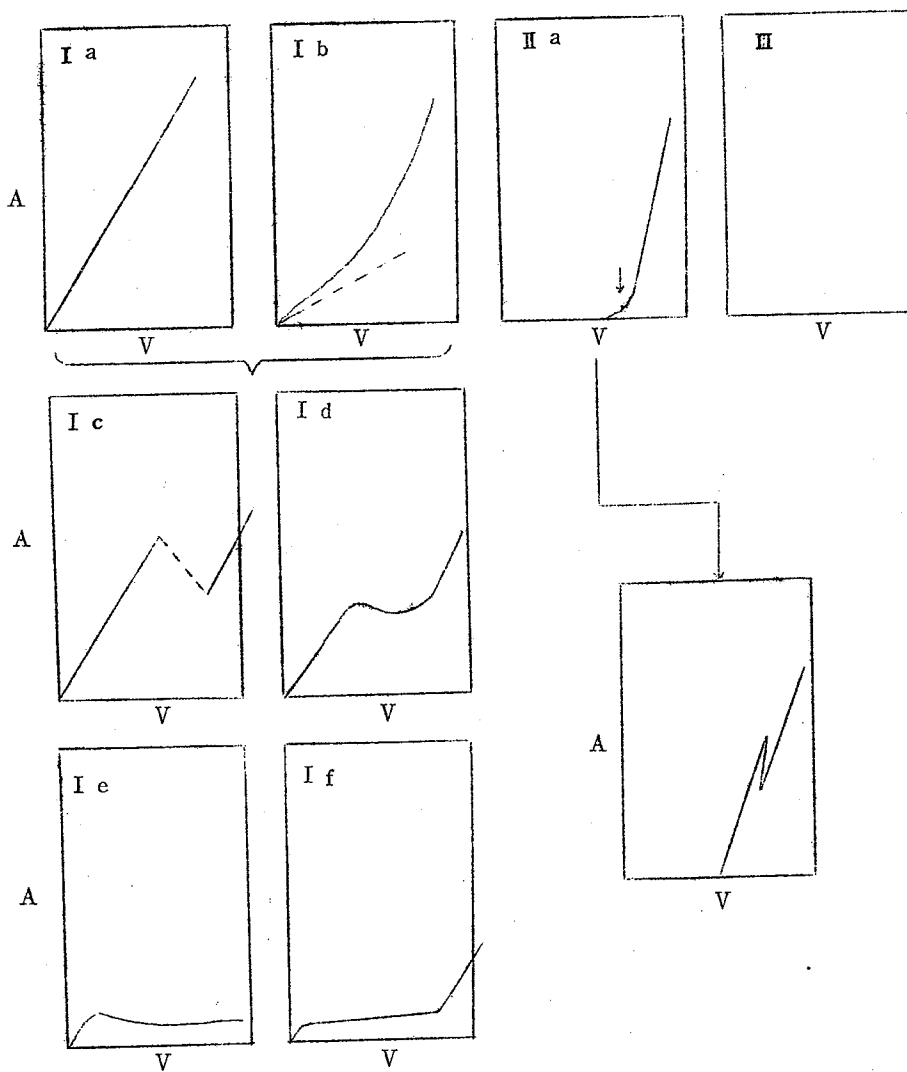
同一の電解質溶液でも、電極とした金属の種類によって、浴電圧の上昇による電流の生じかたがちがう。

電気分解現象は電流の作用ではなく、電解質が分解するので電流が生じるのであって、電解質の分解の程度は陽極の表面状態によって変り、浴電圧は同じでも、電気分解しにくければ、電流の生じ方が小さくなる。陰極における表面状態は、それより液中にいきこむ流動するエネルギー量に影響し、それがエネルギーを流動させにくくすれば浴電圧の低下がある。

電気分解をおこさせる原因は、浴電圧として測定される陰極と陽極との間のエネルギー集中差で、1 Vはプランク 常数 h が1秒間に 7.6×10^{38} 個の集中に相当する。

いわゆる電子は $n^F/N = ne$ (F は1ファラデー, n は原子価, e は電子の電気量, N はアボガドロ数) なる関係から求められた値で h が1秒間に 1.22×10^{20} 個だけ集中して加わることである。

陽極にて電解質が分解しなければ電流を生じないことは、アルレニウス電離説の誤まりを正し、電気分解現象は半導体理論の基礎ともなることである。



浴電圧 — 電流変化曲線 (A-V Curve) の形式