

# 電気化学協会

第27回大会

講演予稿集

4.25~27.'60

宝塚  
ホテル

## 第27回大会研究発表プログラム

### A 会 場

第1日 【4月25日(月) 9:30-11:30】

座長 小川吉克 (阪工奨)

- A101 炎光分光分析における共存元素の干渉に関する研究 (I) Mg, Caの輝度に及ぼすカチオンの影響  
(日曹・高岡) 小田仲彬 °沢辺重治 (20分)
- A102 分光分析用異鉛精製の研究 (日曹・中野) 谷田明徳

# NAKAOROFU

世界の水準を行く濾過布および電解隔膜

NAKAOROFU FILTER CLOTH CO., LTD

濾布に関するご相談は何時でもお受けできる  
ように当社技術陣はお待ちいたしております

株式会社 中 尾 善 宣 商 店

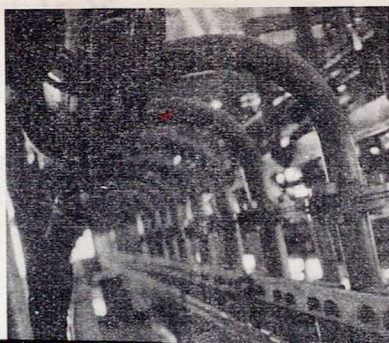
濾布研究所 京都府乙訓郡長岡町開田 電話 神足 2 0 2 番  
大阪事務所 大阪市北区角田町31(阪急航空ビル) 電話 大阪(36)代 2 6 5 7 番  
東京事務所 東京都中央区日本橋本町1丁目5 電話 日本橋(241) 4858・6665 番  
本 社 西宮市北昭和町57 電話 西宮(2) 3 5 0 3 番

- A215 磁性酸化鉄電極の分極電位について (慶大工) °永井 隆 武井 武 (20分)
- A216 核磁気共鳴吸収によるプロトン付加物の構造の研究  
(東教大理・東女大\*・東大物性研\*\*) 小寺明 森田利文 °青柳茂\* 柿内賢信\*\* 長倉三郎\*\* 久米潔\*\* (15分)
- A217 白金の電気化学 (第2報) 塩化白金酸の塩化錫による還元  
(慶大工) °山本博信 田中清一郎 武井 武 (20分)

座長 安藤 徳 夫 (大工試)

- A218 含水酸化鉄の電解酸化について (慶大工) °尾島輝彦 武井 武 (20分)
- A219  $Fe_3O_4$ および $\gamma-Fe_2O_3$ を磁性材料とする磁気録音シートの録音損失について  
(東京電気化学工業) °並河 守 伊藤福蔵 (12分)

# 大同の化学機械と 装 置



NAKAO  
FILTER  
CLOTH

RESEARCH LABORATORIES

濾 過 試 験 の ご 依 頼 に 応 じ ま す

どんな濾布でも製造しております

## 株式会社 中尾濾布研究所

研究所 京都府乙訓郡長岡町開田 電話 神足 2 0 2 番  
大阪事務所 大阪市北区角田町31(阪急航空ビル) 電話 大阪(36)代 2 6 5 7 番  
東京事務所 東京都中央区日本橋本町1丁目5 電話日本橋(241)4858・6665番

## 大同硝子化学株式会社

本社及工場 大阪市此花区高見町1丁目10番地 電話④3936~9  
十三工場 大阪市東淀川区野中北通3丁目24番地 電話⑨0878  
東京営業所 東京都中央区日本橋江戸橋1丁目15番地 電話②73608・3975  
大阪事務所 大阪市西区土佐堀通1丁目1番地(大同生命ビル6階) 電話④1503・1513・2293・3649  
九州営業所 福岡県大牟田市北磯町2番地 電話 大牟田 2435  
北海道営業所 北海道砂川市宮下町350番地 電話 砂川 0746  
出張所 砂川、秋田、細倉、岡崎、四日市、徳島、益田、小野田、大牟田

## 第27回大会研究発表プログラム

### A 会 場

第1日 【4月25日(月) 9:30—11:30】

座長 小川吉克(阪工奨)

- A 101 炎光分光分析における共存元素の干渉に関する研究 (I) Mg, Caの輝度に及ぼすカチオンの影響  
(日曹・高岡) 小田仲彬 °沢辺重治 (20分)
- A 102 分光分析用黒鉛精製の研究 (日立・中研) 牟田明徳 (15分)

座長 長浦茂男(阪市大工)

- A 103 蛭石に関する研究 (I) 生磁処理と吸着特性 (阪大工) 石野俊夫 °田村英雄 大石徹次郎 (15分)
- A 104 Bi-ionic Potential (B. I. P.) の一表示 (九大工) 坂井 渡 °石橋信彦 (15分)
- A 105 イオン交換樹脂の物理化学的研究主としてその誘電的性質について  
(九大工・九大生研\*) °石橋信彦 清山哲郎\* 石井 豊 入江富士男 (15分)
- A 106 濃硫酸木材糖化液の陰イオン交換樹脂膜による拡散透折脱硫酸に関する研究  
(北海道立林業指導所・北海道木材化学(株)\*) 保坂秀明 °唐牛 勇 国分祥次\* (15分)

第2日 【4月26日(火) 9:30—12:00】

座長 村川享男(阪市大工)

- A 207 混合電解質水溶液の性質について (金沢大理) 外村徳三 °岡本克規 (15分)
- A 208 固態電解質の電気伝導度 (名大工) 高橋武彦 °川合 治 (15分)
- A 209 活動度係数の規則性の意味 (電通研) 森山 允 (15分)

座長 高橋武彦(名大工)

- A 210 界面活性剤の存在における電気二重層の構造  
(京大化研 Cambridge大学\*) °渡辺昌 R.H.Ottewill (20分)
- A 211 界面電気の研究(第26報) 電気二重層容量に及ぼすデオキサンの影響  
(京大化研) 上田静男 辻 福寿 °渡辺 昌 (15分)
- A 212 金属の直流分極下における界面インピーダンス(その2)  
(日立中研) 北川 公 °世良澄子 (15分)

座長 神原富民(立命大理工)

- A 213 固体電極の電極反応と交流インピーダンス(水銀系のポーラログラフィに類似する測定方法)  
(阪市大工) 長浦茂男 村川享男 °大橋邦夫 (20分)
- A 214 オツシログラフィックステップ ポーラライザによる電極反応の研究(II) 異種金属上への金属の析出  
(九大工・九大生研\*) 坂井 渡 清山哲郎\* °三根剛四郎 (15分)

第2日 【4月26日(火) 13:00—16:30】

座長 渡辺 昌(京大化研)

- A 215 磁性酸化鉄電極の分極電位について (慶大工) °永井 隆 武井 武 (20分)
- A 216 核磁気共鳴吸収によるプロトン付加物の構造の研究  
(東教大理・東女大\*・東大物性研\*\*) 小寺明 森田利文 °青柳茂\* 柿内賢信\*\* 長倉三郎\*\* 久米潔\*\* (15分)
- A 217 白金の電気化学(第2報) 塩化白金酸の塩化錫による還元  
(慶大工) °山本博信 田中清一郎 武井 武 (20分)

座長 安藤徳夫(大工試)

- A 218 含水酸化鉄の電解酸化について (慶大工) °尾島輝彦 武井 武 (20分)
- A 219  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を磁性材料とする磁気録音シートの録音損失について  
(東京電気化学工業) °並河 守 伊藤福蔵 (12分)

- A 220 磁気録音シートの膜厚と録音再生損失の関係 (東京電気化学工業) °並河 守 栃原重三 (12分)  
 座長 上田 静男 (京大化研)
- A 221 印刷磁界の印加方向と印刷特性 (東工大・東京電気化学工業\*) °佐藤 実 今岡保郎\* (12分)
- A 222 マスター プリント両シートの磁性膜の密着度と印刷特性 (東工大・東京電気化学工業\*) °佐藤 実 牧野良誓\* (15分)

## B 会 場

第1日 【4月25日(月) 9:30—11:30】

- 座長 小出 直次 (武庫川女大)
- B 101 光起電力を用いる写真用ゼラチンの試験法 (東大生研) °菊池真一 浜野裕司 萩野谷生郎 (15分)
- B 102 交流ポーラログラフ法による尿中の銅の定量 (立命大理工) °神原富民 石井 猛 (15分)
- B 103 デイヒドロオキシアントラキノ系のポーラログラフイー(第7報)銅-アリザリンキレート化合物の生成について (熊大薬・九大生研\*・九大工\*\*) 安河内一夫 清山哲郎\* 坂井 渡\*\* (15分)
- 座長 小野 慎一 (阪府大工)
- B 104 ニトロ、フェニルヒドラジン異性体のポーラログラフイー波について (京大農) °永田美之介 北尾弘一郎 館 勇 (15分)
- B 105 Thiamine Disulfide と関連物質のポーラログラフイー(Ⅱ) (京大農) 館 勇 千田 貢 °柴部禎己 (15分)
- B 106 有機溶液のポーラログラフイー(2) acetoneitrile — 水混合溶媒における無機イオンのポーラログラフイー的挙動について (京大農) °高橋玲爾 館 勇 (15分)

第2日 【4月26日(火) 9:30—12:00】

- 座長 野崎 弘 (東大生研)
- B 207 多孔性イオン交換膜を用いた二室法による芒硝水溶液電解 (野口研) 織田健一 °富沢 利 斉藤武男 (15分)
- B 208 隔膜法食塩電解におけるコバルトイオンの影響 (横浜国大工・鶴見曹達\*) 萩原 孝 大浦修身 °松野武雄 福永富雄\* 鈴木 脩\* (20分)
- B 209 芒硝電解による過硫酸塩製造に関する研究(その1) (京大工) 吉沢四郎 日根文男 °山下正通 (20分)
- 座長 吉沢 四郎 (京大工)
- B 210 クロレート電解槽の槽電圧の検討 (昭和電工・東長原) 遠藤為康 (20分)
- B 211 塩素塩電解の研究(陰極表面処理の影響) (東大生産研・入間川ゴム(株)\*) °野崎 弘 長島清治 鈴木武男\* (20分)
- 座長 松野 武雄 (横浜国大)
- B 212 電解槽内の液の流れについて(その一) (京大工) 吉沢四郎 日根文男 °水本省三 (20分)
- B 213 電解によるフッ素化(3) カルボン酸のフッ素化 (名工試) °小島林平 林 禎一 高木終司 (15分)
- B 214 アルミン酸ソーダ溶液からいわゆるバイアライト(b)の生成について (東工大資源研) 舟木好右衛門 °清水義勝 (15分)

第2日 【4月26日(火) 13:00—17:00】

- 座長 渡辺 信淳 (京大工)
- B 215 イオン交換樹脂による稀土類元素の分離精製 (阪大工) 石野俊夫 °塩川二郎 (18分)

- B 216 塩化稀土の電解分離精製に関する研究 (東工大・木材研) °佐藤正雄 小島 武 (15分)  
 B 217 硝酸稀土の熱分解に関する研究 (東工大・木材研) °佐藤正雄 小島 武 (15分)

座長 塩川 二郎 (阪大工)

- B 218 ニトリルおよび酸アミド等の有機塩基による四塩化ケイ素中のリンおよびヒ素分の除去 (東工試) 中川雅直 (20分)  
 B 219 水素還元によるニオブとタニタル塩化物の分離 (電気試験所) °石山豊次 黒田 正 (15分)  
 B 220 5価ウランの電解還元に関する研究 (第2報) 無隔膜電解による4価ウラン硫酸塩結晶の連続製造法 (東工大) °大戸敬二郎 市川英一 杉野喜一郎 (15分)

座長 小島 武 (東工大)

- B 221 モナズ石からのトリウム、ウランの製錬に関する研究 (第2報) 塩素化について (阪大工) 石野俊夫 田村英雄 °松本 昭 松為国信 (15分)  
 B 222  $\text{HfO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HfCO}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  の平衡定数の測定および  $\text{HfCl}_4(\text{s})$  の生成熱について (東工大) 舟木好右衛門 °内村孝太郎 (20分)

座長 黒田 正 (電試)

- B 223 溶融塩における陰極限界電流の研究 (Ⅳ) (埼玉大・文理) °早川保昌 今喜多美方 (15分)  
 B 224 溶融鉛陰極を用いたハロゲン化物の電解 (京大工) 吉沢四郎 渡辺信淳 °藤井良彦 (15分)  
 B 225 高チタンスラグにおける硫酸易溶性結晶相-MgO, 2TiO<sub>2</sub>-FeO, 2TiO<sub>2</sub>系の研究 (慶大工) °吉田哲郎 岩崎 徹 武井 武 (15分)

## C 会 場

第1日 【4月25日(月) 9:30-12:00】

座長 林 忠夫 (阪府大工)

- C 101 熱電池腐蝕の基礎的研究 (Ⅰ) 熱液間起動について (慶大工) 武井 武 °岸 富也 (20分)  
 C 102 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2) (阪市大工) °村川享男 長浦茂男 大橋邦夫 (15分)

座長 岡田 秀弥 (阪府大工)

- C 103 Al 及び Al合金の腐蝕に関する電気化学的研究 (第1報) (原研) °近藤清子 野村末雄 (20分)  
 C 104 食塩水溶液中における鋼の陰極防蝕基準 (第3報) (東工試) 重野幸太 °小林豊治 (15分)  
 C 105 陰極防蝕用マグネ陽極に関する研究 (第1報) 流電陽極特性に及ぼす混入金属の影響 (古河電工・中研) 中山嘉策 °清水慶一 (20分)

座長 川崎 元雄 (甲南大理)

- C 106 塩化ニッケル、クエン酸ソーダ混合水溶液の研究 (2) ニッケル、クエン酸錯塩の解離定数 (姫路工大) °横山寛治 石橋 知 鈴木 駿 (10分)  
 C 107 塩化ニッケル、アンモニア混合水溶液の研究 (姫路工大) °石橋 知 横山寛治 鈴木 駿 (15分)  
 C 108 塩化ニッケル、クエン酸ソーダ、アンモニア混合水溶液の研究 (姫路工大) °石橋 知 横山寛治 鈴木 駿 (15分)

第2日 【4月26日(火) 9:30-12:00】

座長 桑 義彦 (阪府大工)

- C 209 銅の電解析出溶解の機構について (東工大・資源研) 水野 滋 °春山志郎 (15分)  
 C 210 光沢青化銅メッキ浴の平滑能について (関東学院大工) 中村 実 (20分)  
 C 211 アンミン錯塩溶液による銅電析 (京大工・洛陽高校\*) 吉沢四郎 日根文男 °山田俊男\* (20分)

座長 中村 実 (関東学院大工)

- C 212 Chromic Oxide 皮膜に対する陰イオンの作用について (阪府大工) °岡田秀弥 山本一雄 石田武男 (15分)
- C 213 鉄-クロム合金の電着について (早大理工) 吉田 忠 (15分)
- C 214 抵抗線歪計によるニッケルメッキの電着応力の測定 (武蔵工大) °加瀬敬年 吉岡靖夫 (15分)

座長 吉田 忠 (早大理工)

- C 215 ホーフツ化カドミウムメッキ浴における添加剤の作用 (阪府大工) °林 忠夫 石田武男 (15分)
- C 216 アルミ及びアルミ合金の硬質皮膜の研究 (理研) °石永和夫 高村和彦 古市昭夫 (20分)

第2日 【4月26日(火) 13:00-18:00】

座長 田村 英雄 (阪大工)

- C 217 電解二酸化マンガンの製造に関する研究(第1報) 電解条件の検討 (松下電器・中研) 天野保司 °小川博通 (20分)
- C 218 乾電池用電解液保持コロイドとしてのデンブレン(第1報) デンブレンのゲル強度 (松下電器・中研) 天野保司 °清水寿夫 家城 満 (20分)

座長 三宅 義造 (大工試)

- C 219 内部抵抗網からみた乾電池陽極合剤組成 (松下電器・中研) 福田雅太郎 °平井竹次 (20分)
- C 220 交流インピーダンスの測定によるMn乾電池カソードの放電現象の推定 (阪市大工) °長浦茂男 村川享男 大橋邦男 浅井 工 (20分)

座長 福田 雅太郎 (松下電器)

- C 221 酸化銀電極の充放電反応に対する各種微量不純物の影響 (京大工) 吉沢四郎 °竹原善一郎 (20分)
- C 222 カドミウム電極の放電時における中間生成物について (京大工) 吉沢四郎 °竹原善一郎 (15分)
- C 223 焼結式アルカリ蓄電池に関する研究 (立命大理工) °山下大二郎 竹内良夫 (20分)

座長 三宅 矩夫 (松下電器)

特別講演 電力源としての燃料電池 (名大工) 高橋武彦 (45分)

## 急 告

第27回大会 見学会神戸コースは、都合により次の通り変更いたしますから御了承願います。なお申込締切は神戸コースに限り、3月31日(木) (必着) といたします。

ダ*	有	ド	六	神
ン	馬	ラ		戸
ロ		イ		三
ッ	温	ブ		の
プ		ウ		官
ゴ	泉	エ	甲	
ム		イ		

(解散予定 16:30)

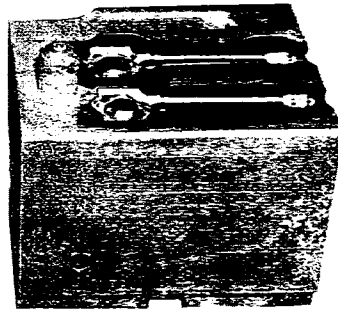
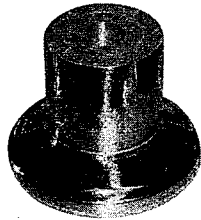
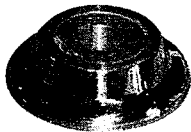
なお工場へは見学者名簿を提出しますので、先日お送りしましたパンフレット中にあります申込票を御使用の上、京都コースの申込方法にならない、お申込み下さい。

\* 同業者は御遠慮願います。

# 最新最高の技術による 硬質クロム鍍金

耐 磨 耗 強 化  
磨 擦 係 数 低 下

硬 度 98Hs 以上  
鍍 金 層 1 mm 可能



## 主なる加工品 品

ロールシリンダー、ピストンロッド、ラム、シャフト、鍛造型、  
プラスチック型、ゴム型等各種金型、艶出しプレス板、栓ゲージ等  
諸機械部品及工具

鉄、鋳物、ステンレス、銅合金、亜鉛合金、アルミニウム等諸金属に鍍金可能

# 扶 桑 特 殊 鍍 金 株 式 会 社

尼 崎 市 杭 瀬 二 ノ 坪 2 6

T E L 大 阪 (40) 5 4 0 7 番



## 第27回大会賛助会員名簿

大阪曹達株式会社	大阪市東区瓦町2の55
東洋陶器株式会社	福岡県小倉市篠崎町458
株式会社柳本製作所	京都市中京区木屋町通三条下ル材木町181
神戸電機株式会社蓄電池工場	大阪府守口市大字八雲旧南十番250
東洋曹達工業株式会社大阪支店	大阪市北区梅田町27
関西ペイント株式会社	大阪市東町伏見町5の27
鐘淵化学工業株式会社	大阪市東区淡路町2の14
三洋電機株式会社歌島工場	大阪市西淀川区御幣島東2の1
日東電気工業株式会社	大阪府茨木市下穂積
株式会社島津製作所	京都市中京区河原町二条南
松下電器産業株式会社	大阪府守口市松下町1
協和カーボン株式会社	大阪市西区新町通1の47
住友化学工業株式会社	大阪市東区北浜5の22
日本電池株式会社	京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町3の2
四国電力株式会社徳島支店	徳島市寺島本町東2の21
大阪窯業セメント株式会社	大阪市北区堂島浜通1の25
長瀬産業株式会社	大阪市西区立売堀南通1の7
徳山曹達株式会社	山口県徳山市
九州電力株式会社	福岡市渡辺通り2の35
湯浅電池株式会社	大阪府高槻市字古曾部61
関西電力株式会社	大阪市北区梅ヶ枝町164
日本軽金属株式会社	東京都中央区銀座西7の2
電気化学工業株式会社	東京都千代田区有楽町1の10
信越化学工業株式会社	東京都千代田区丸ノ内2の2
日本ペイント株式会社	大阪市大淀区浦江北4の10

# 大同の化学機械と 装置



電解槽塩ビライニングと配管

## 合成樹脂製品

## 電解槽の塩化ビニルライニング



電解槽塩ビライニング工事

一 般 製 缶  
 ステンレス鋼加工  
 原子力-R.I.防衛遮蔽  
 照 射 装 置  
 鉛 製 品



## 大同鉛化工株式会社

本社及工場 大阪市此花区高見町1丁目10番地 電話⑥3936~9  
 十三工場 大阪市東淀川区野中北通3丁目24番地 電話⑨0878  
 東京営業所 東京都中央区日本橋江戸橋1丁目15番地 電話②73608・3975  
 大阪事務所 大阪市西区土佐堀通1丁目1番地(大同生命ビル6階) 電話④1503・1513・2293・3649  
 九州営業所 福岡県大牟田市北磯町2番地 電話 大牟田 2435  
 北海道営業所 北海道砂川市宮下町350番地 電話 砂川 0746  
 出張所 砂川、秋田、細倉、岡崎、四日市、徳島、益田、小野田、大牟田

## Mg, Ca の輝度に及ぼすカチオンの影響

(日曹高岡) 小田 仲 彬 ○ 沢 辺 重 治

炎光分光分析における定量誤差の原因として多くの要因が挙げられるが、その内でも対象元素に対する共存元素の干渉によるものが最も重要であり、かつ複雑な現象と考えられる。干渉の現象については従来から数多く報告されているが、干渉は試料溶液の多重稀釈により小さくなり、又用いる装置によつてその度合を異にすること以外は殆んど明らかにされていない様な現状である。又干渉の機構については種々な観点から論ぜられてはいるが、未だにアルカリに対する Al, アルカリ土類に対する  $PO_4$  や  $SO_4$  の干渉機構が明らかにされているにすぎず、その他のものについては殆んど解明されていない様である。

演者らは、炎光分光分析の工業的実用の見地から炎光分光分析における共存元素の干渉現象及びその対策を解明する目的でまず、Mg と Ca の輝線又は帯スペクトルの励起率及びバックグラウンドに対する各種カチオンの干渉につき定量的な検討を行つた。

実験試料は Mg, Ca の各 30 P.P.M. 溶液に  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Cr^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Cu^{++}$  及び  $Pb^{++}$  の各々を 4 水準宛共存させた溶液群を使用した。それらの調製はアニオンの影響をさけるために、Mg, Ca 及び各種カチオンは何れも塩化物を用いた。

使用機器は島津 QB-50 型分光光度計及び附属炎光装置である。えられた結果から Mg, Ca に対する各種カチオンの挙動を要約すれば次の通りである。

1) 共存しても励起率及びバックグラウンドに影響を及ぼさないもの； $NH_4^+$  は Mg 及び Ca の 1~100 倍量共存してもそれらの励起率及びバックグラウンドに影響を及ぼさない。これは  $NH_4^+$  が測定領域に炎光スペクトルを有しないためである。2) 共存によりバックグラウンドは増大するが、励起率には影響を及ぼさないもの；Mg に対する  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  及び  $Pb^{++}$ , Ca に対する  $Na^+$ ,  $Sr^{++}$  及び  $Ba^{++}$  がこれに属する。これらによるバックグラウンドの影響は主として共存元素のバックグラウンドに起因する。3) 共存量に比例して励起率を低下させるもの；Mg に対する  $Na^+$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $Cu^{++}$  及び  $Pb^{++}$ , Ca に対する  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$  及び  $Zn^{++}$  がこれに属する。これらは共存元素のイオン化電圧及びバックグラウンドに関係する様であるが、更に mist size 等についても検討を行う必要があるものと考えられる。4) 共存により励起率を低下させるが、一定量以上の共存で励起率が一定になるもの；Mg に対する  $Li^+$  と  $Zn^{++}$ , Ca に対する  $Al^{+++}$  と  $Pb^{++}$  がこれに属する。これらは対象元素が共存元素と難解離性化合物を形成することによるものと思われる。5) 共存により励起率を低下させるが、1~10 倍量の共存において励起率の低下が特に著しいもの；Mg に対する  $Fe^{++}$ ,  $Co^{++}$  及び  $Cr^{++}$ , Ca に対する  $Fe^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Cr^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Ni^{++}$  及び  $Cu^{++}$  がこれに属する。これらの干渉は可成り複雑であり、2)~4) の理由又はそれらの組合せによるものと思われるが、更に検討を行う予定である。6) 尚全上の様にして Mg と Ca に  $Zn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$  及び  $Cu^{++}$  をアミン錯塩として共存させた試料についても実験を行つた結果、 $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$  による干渉は上述の塩化物の場合よりも、可成り小さく、 $Ni^{++}$ ,  $Co^{++}$  は塩化物の場合と全様な干渉を示すことが明らかにされた。

(日立中研) 牟田 明德

**目的。** 塩素気流中で黒鉛を  $2500^{\circ}\text{C}$  以上の高温に加熱し黒鉛の精製を行う際に除去され難い元素の硼素, 珪素, マグネシウムの除去反応の機構の測定。

**方法。** 黒鉛試料は直径  $7\text{mm}$ , 長さ  $250\text{mm}$  の分光分析用黒鉛電極原料を使用した。高温加熱処理炉は石英管を用い外側は水冷し, 側管よりポンベからの塩素の脱水及び酸素を除いた物を流し, 温度の測定は光温度計にフィルターを入れて補正したものをを用いた。

実験は黒鉛試料に直接電流を流して加熱し, 加熱温度は  $2500^{\circ}\text{C}$ ,  $2600^{\circ}\text{C}$ ,  $2700^{\circ}\text{C}$ ,  $2800^{\circ}\text{C}$ ,  $3100^{\circ}\text{C}$ ,  $3200^{\circ}\text{C}$  の各温度で, 加熱時間は  $1\text{分}$ ,  $3\text{分}$ ,  $10\text{分}$ ,  $30\text{分}$ ,  $60\text{分}$ ,  $120\text{分}$  の各時で行い, この各組合の条件で処理した黒鉛試料中に残存する不純物を調べた。分析はカソードレイヤー, スリット結像法分光分析により, スリットの幅は  $1/100\text{mm}$ , 電流は  $10\text{Amp}$ , 露出時間は  $10\text{秒}$  で行つた。この乾板を同一条件で現像しスペクトル線の強度により残存不純物量の比較を行つた。

尚本試料と比較する為に National Carbon 製の分光分析用黒鉛電極の Special 級と Regular 級に就いても同様の分析を行つた。

**結果。** 上記の高温塩素処理実験により黒鉛中の不純物は殆どなくなるが, 除去困難な元素は硼素と珪素とマグネシウムの三元素である。

硼素と他の二元素では除去反応機構に大きな相異が見られ, 硼素除去では処理時間の影響が決定因子で加熱温度は比較的到低い温度でもよい, 例えば加熱温度は  $2600^{\circ}\text{C}$  位でも充分でこの場合一時間の処理でスペクトルで検出されない程度に除去される。温度をこれ以上高くしても除去するに要する処理時間はそれ程顕著には短縮されない。これに反し珪素とマグネシウムの場合は加熱温度の影響が決定因子で  $2800^{\circ}\text{C}$  位迄は除去されずこの温度になつて始めて2時間の処理時間でスペクトル線が認められなくなるが, 温度を上げるとこの処理時間は急速に短くなり例えば  $3100^{\circ}\text{C}$  では  $1.3\text{分}$  の処理時間でスペクトル線が認められなくなる。これは硼素と他の二元素の除去反応の明な相違を示し, 硼素では二種類の反応が起つていることが分かる。

最後に National Carbon の分光分析用黒鉛電極の Special 級と Regular 級の分析結果を本試験による精製黒鉛試料と比較した結果は後者の方が純度が秀ている事が明にされた。

## 生鉱処理と吸着特性

(阪大工) 石野俊夫 ○田村英雄  
大石徹次郎

天然粘土礦物の一種である蛭石は、従来より軽量断熱材として広く建築用その他に利用されているものである。

この生礦は高温焼成することによつて急激に膨張し、その容積は20~30倍ともなり軽比重で大きな表面積を持つ状態になる。

本研究は本邦産蛭石に就いて、その基礎的な諸特性特に界面化学的特性とその機構を明らかにし、より有効な応用を研究する目的で着手したものである。

原礦は福島県石川郡産で通称蛭石と呼ばれているものを採つた。まずその化学組成および結晶構造から礦種の確認をした。化学組成はPalabora 礦に類似し、結晶構造はノースカロライナ産の物と対応することを認めた。つぎに焼成温度と膨張との関係を検討した結果、生礦の見掛け比容積が0.99 (cc/g)なるものが、300°C 焼成で0.899まで低下し、それ以上焼成温度の上昇と共に比容積は大きくなり、1000°C 以内で1.66内外に安定することを知つた。この300°C までの異常現象はさらに熱分析並びに結晶解析によつて考察し、吸着水の脱水と150°C、210°C 附近の変態による収縮であると判断した。

このように焼成した粉末の界面特性については、まず表面酸性度を測定し、この場合も400°C 焼成の物が最も高い酸性度を示し、焼成温度の上昇と共に酸性度の低下することを認めた。これら粉末の吸着能をメチルブルー溶液の脱色試験法によつて比較すれば、焼成温度の上昇と共に吸着能も高くなり、1000°C 以上にて大体一定せる吸着能を持つことが明らかにされた。

この様な焼成温度の各種特性に及ぼす影響を考察するために、各試料のX線回折図を撮つて比較した。また吸着能と表面積との関係を考察するために、BET 法により各試料の表面積を求めた。その値は4m<sup>2</sup>/g ~ 7m<sup>2</sup>/g で焼成温度の上昇と共に表面積は大きくなり、染料吸着能の上昇する事実をよく立証している。

さらに焼成粉末のイオン交換性をも検討した。すなわちNa<sup>+</sup>、Mg<sup>++</sup>、Al<sup>+++</sup>などの硫酸溶液中における交換吸着量を測定し、これと先の表面酸性度並びに液中でのポテンシャルなどとの関係その他を考察した。

要するに蛭石の(OH)<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>なるsheetの間に水の層を持つ構造を前提として、これらの諸特性を考察すれば、焼成による脱水と膨張、表面状態と吸着能、Mgイオンの交換特性、表面酸性度と活性能などの諸関係を、定性的にも本実験結果より解明される。

A104 Bi-ionic Potential (B.I.P.) の一表示

(九大工) 坂井 渡 ○石橋 信彦

B.I.P. (KCl 溶液 | 陽イオン交換膜 | NaCl 溶液系のように、透過性イオンを異にする溶液が隔膜をへだてて存在する時の膜電位) は、イオン交換膜や生体膜等の同符号イオン間選択透過性に関連して重要な現象である。この膜電位の式は、すでに Scatchard, Wyllie, Helfferich 等により与えられているが、演者等も電解質が 1-1 価の場合について、Wyllie の B.I.P. 式を特別の場合として含む一表示式を得たので報告する。

拡散層の電位差  $E$  は  $t$  を輸率とする時、

$$F/RT \cdot E = \int_0^1 \sum_i t_i d \ln a_i \quad (1)$$

であらわされる。これを BX | 膜 | AX の Bi-ionic 系に適用すると、B.I.P. ( $E$ ) は

$$F/RT \cdot E = \int_0^1 t_A d \ln a_A + \int_0^1 t_B d \ln a_B + \int_0^1 t_X d \ln a_X \quad (2)$$

となる。(積分限界 0, 1 はそれぞれ両側液本体をあらわし、その間の位置における量は  $a_{A(x)}$  のように添字  $x$  を附して示す)。こゝで  $t_A + t_B + t_X = 1$  を考慮すると次式を得る。

$$F/RT \cdot E = \int_0^1 t_A d \ln a_{AX} + \int_0^1 t_B d \ln a_{BX} - \int_0^1 d \ln a_X \quad (3)$$

他の報告における積分法と異り、(3) 式では電解質の活量  $a_{AX}$ ,  $a_{BX}$  を積分変数としているが、 $a_{AX}$  等は膜と液の境界層で等しいと見なし得るので積分が簡単になる。

こゝで  $[A]_{(x)} + [B]_{(x)} = \alpha_{(x)}$ , 活量係数比  $\gamma_{A(x)}/\gamma_{B(x)} = \gamma_{(x)B} = 1/\gamma_{(x)A}$ , 又  $\gamma_{B(x)}$ ,  $\gamma_{X(x)}$ ,  $[X]_{(x)} \alpha_{(x)} = \Delta_{(x)B}$ ,  $\gamma_{A(x)} \gamma_{X(x)}$ ,  $[X]_{(x)} \alpha_{(x)} = \Delta_{(x)A}$  とし、更に易動度を  $U_{A(x)}$ ,  $U_{B(x)}$  等、易動度比を  $U_{(x)} = U_{B(x)}/U_{A(x)}$  とすれば、 $([A], [B], [X])$  はイオン濃度) 輸率  $t_A = \frac{U_{A(x)} [A]_{(x)}}{U_{A(x)} [A]_{(x)} + U_{B(x)} [B]_{(x)} + U_{X(x)} [X]_{(x)}}$  等は、結局次のようにあらわされる。

$$t_A = \frac{(1 + t_{X(x)}) a_{AX}}{U_{(x)} \Delta_{(x)A} + (1 - U_{(x)}) a_{AX(x)}}$$

$$t_B = \frac{(1 + t_{X(x)}) U_{(x)} a_{BX}}{\gamma_{(x)A} \Delta_{(x)A} + (U_{(x)} - 1) a_{BX(x)}}$$

この輸率の表示を(3)式に入れると、

$$\begin{aligned} \frac{F}{RT} \cdot E = & \int_0^1 \frac{(1 + t_{X(x)})}{U_{(x)} \Delta_{(x)A} + (1 - U_{(x)}) a_{AX(x)}} d a_{AX(x)} \\ & + \int_0^1 \frac{(1 + t_{X(x)}) U_{(x)}}{\gamma_{(x)A} \Delta_{(x)A} + (U_{(x)} - 1) a_{BX(x)}} d a_{BX(x)} - \int_0^1 d \ln a_X \quad (4) \end{aligned}$$

今  $t_{X(x)}$ ,  $\gamma_{(x)}$ ,  $\Delta_{(x)A}$ ,  $U_{(x)}$  を一定とすると (即ち 0 ~ 1 間の平均値をとると) (4) 式は

$$\frac{F}{RT} \cdot E = \frac{1+t_x}{1-U} \left[ \ln \left\{ U \Delta_A + (1-U) a_{AX}(x) \right\} \right]_0^1 + \frac{(1+t_x)U}{U-1} \left[ \ln \left\{ \gamma_A \Delta_A + (U-1) a_{BX}(x) \right\} \right]_0^1 - \int_0^1 d \ln a_x \quad (5)$$

ここで  $x=0$  で  $a_{AX}=0$ ,  $a_{BX}=a_{BX(0)}$ ,  $x=1$  で  $a_{AX}=a_{AX(1)}$ ,  $a_{BX}=0$  を考慮して整理すると

$$\frac{F}{RT} \cdot E = (1+t_x) \left\{ A \ln \left( 1 + \frac{1}{B} \frac{a_{AX(1)}}{\Delta_A} \right) + B \ln \left( 1 - \frac{1}{A} \frac{a_{BX(0)}}{\gamma_A \Delta_A} \right) \right\} - \ln \frac{a_{X(1)}}{a_{X(0)}} \quad (6)$$

となる。この式によつて、B.I.P.に対する易動度比や、電解質の活量の影響を明らかにする事が出来る。更に(5)式に於て  $\Delta$  の境界値とを用いれば

$$\frac{F}{RT} \cdot E = (1+t_x) \ln \frac{U_A \gamma_B a_{A(1)}}{U_B \gamma_A a_{B(0)}} - t_x \ln \frac{a_{X(1)}}{a_{X(0)}} \quad (7)$$

となり、 $t_x=0$  即ち完全選択透過性膜の場合には

$$\frac{F}{RT} E = \ln \frac{U_A \gamma_B a_{A(1)}}{U_B \gamma_A a_{B(0)}} \quad (8)$$

を得る。これはWyllieの式に一致する。

## A105 イオン交換樹脂の物理化学的研究・主として その誘電的性質について

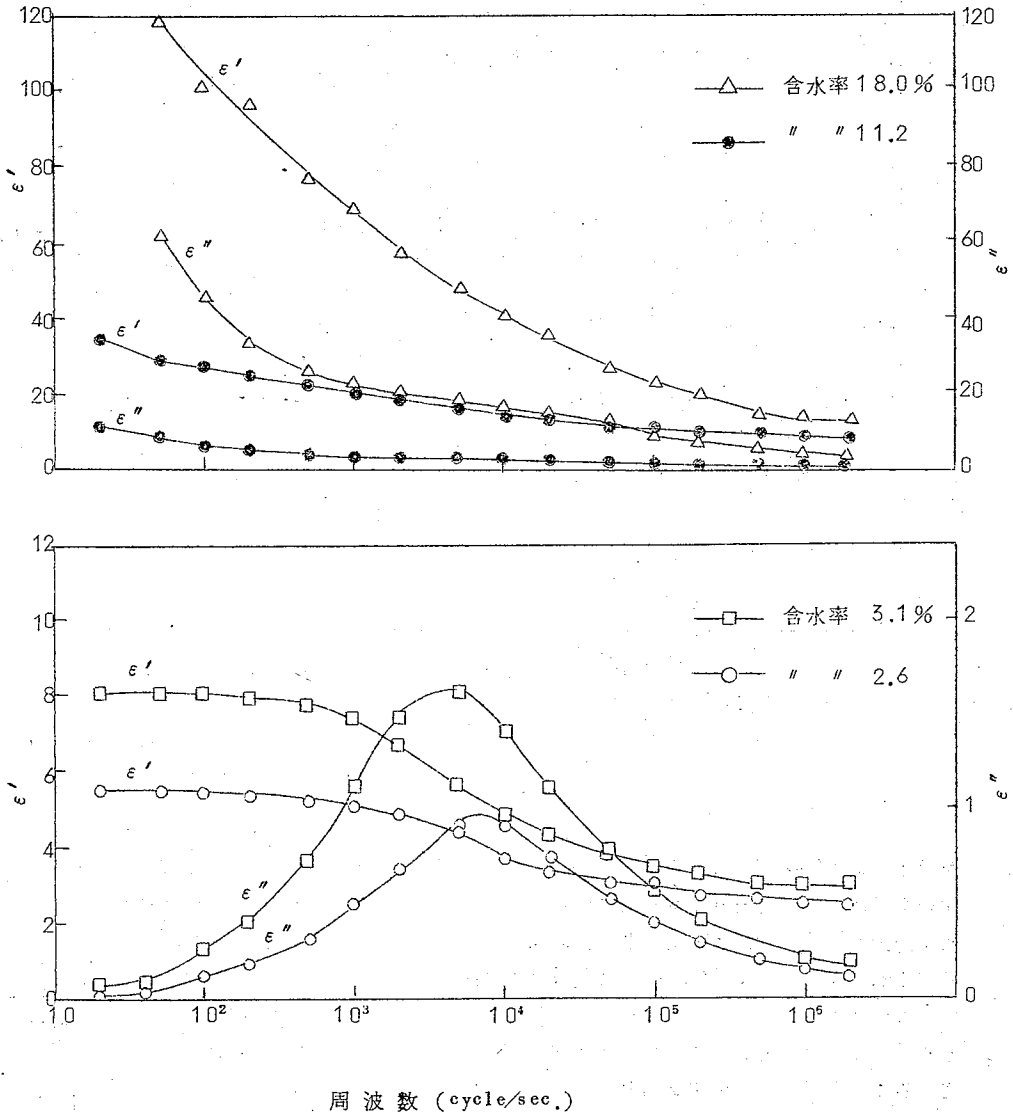
(九大工・九大生研\*) ○石橋 信彦 石井 豊  
清山 哲郎\* 入江 富士男

イオン交換樹脂は水で充分膨潤した状態では良好な電解電導体であるが、乾燥脱水するに従い電導性は急激に低下し、絶乾状態では誘導体類似の電気抵抗を示す。この変化は交換イオンの固定交換基又は樹脂内部構造による束縛の増大によるものと考えられる。そこで本研究では、一部脱水した樹脂について、電気的な性質や核磁気共鳴吸収或は蒸気圧の測定を行い、樹脂の微視的な内部状態を検討せんとするものであるが、ここでは主として誘電的性質の測定結果についてのべる。

方法 試料イオン交換樹脂としては、測定の便宜上陽イオン交換膜 Amberplex C-1, Na型を用いた。誘電率測定には変成器ブリツヂを用いた(測定周波数20C/S ~ 2MC/S)。樹脂の脱水は室温で試料樹脂を定湿度の溶液と平衡させる“等圧法”によつた。

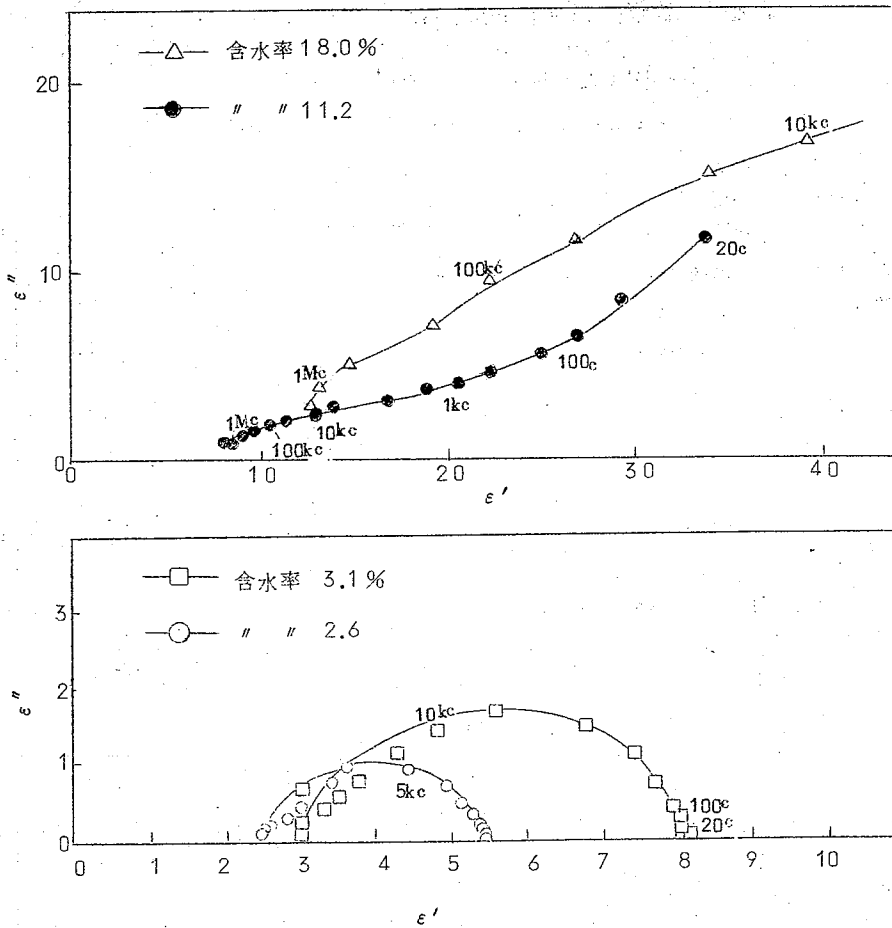
結果 一部脱水した樹脂の誘電的性質は、含水率並に周波数によつて著しく異なる結果を示し

た。(第1図, 第2図)。即ち低含水率の樹脂(含水率2.6%及び3.1%)では複素誘電率の実数部 $\epsilon'$ は約200C/S以下の低周波数域及び約200KC/S以上の高周波域では,それぞれほぼ一定値を示すが,200C/S~200KC/Sの間では周波数と共に減少する所謂誘電的緩和現象を呈する。又虚数部 $\epsilon''$ もこれに対応して5~7KC附近で最大値をもつ山型の周波数依存性を示す。



第1図 誘電率の周波数依存性





第2図  $\epsilon' \sim \epsilon''$

を示す。又  $\epsilon' \sim \epsilon''$  の関係は Cole - Cole の円弧則によく適合する。この結果は通常の誘電体の挙動によく似ており、従つて交換イオン ( $\text{Na}^+$ ) は固定交換基 ( $-\text{SO}_3^-$ ) によく結合され、運動し難い状態にあるものと考えられる。次に比較的高含水状態の樹脂 (含水率 11.2% 及び 18.0%) では、 $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  共に周波数増加と共に減少し、Cole - Cole 円弧則に適合しない。これは 同樹脂のプロトン核磁気共鳴吸収の中 ( $\Delta H_{\text{max}}$ , slope) がこの程度の含水率で著しく狭くなる事とあわせて、水やイオンの運動が盛になり、イオン電導性がかなり顕著になっていることを示すものと考えられる。

## A106 濃硫酸木材糖化液の陰イオン交換樹脂膜による拡散透析脱硫酸に関する研究

(北海道林指・北海道木材化学(株)\*) 保坂秀明 ○唐牛 勇  
国分祥次\*

昨年の本会において、陰イオン交換樹脂膜 Amberplex A-1 を通して溶質が拡散漏洩する場合、硫酸については陽イオン交換の C-1 よりもその速度が大であることを報じた。この際非電解質であるグルコースについては A-1 では C-1 よりも小であつた。この様な特性のあることを利用し、濃硫酸法木材糖化液中の硫酸とグルコースを分離し、硫酸を膜を通して拡散漏洩させて脱酸し、グルコースを残存せしめんとする研究を行った。

膜の製造条件による膜性質の変化と、その応用面よりみた膜性能との関連性については、東大工学部桑田研究室と当所の共同研究により略々解明し得たが、膜の含水率とイオン交換容量とが目的とする硫酸とグルコースの拡散透析による分離能に極めて重要な因子であることが明かにせられた。これらの研究結果により、陰イオン交換膜の製造条件を適当にコントロールすることにより本研究目的に合致させ得る膜を容易に作り得ることが分り、旭硝子株式会社と特約し膜の中間工業的製法研究を始めると共に、その膜により当所において拡散脱酸の中間試験を行った。

膜の製法と性質との関係等については別個に報告される筈であるので、本報告では中間試験における基礎並びに中間試験実施結果について概略報告する。

中間試験的に作られた膜について有効膜面積  $8 \text{ cm}^2 \times 2$  枚を有する小型実験拡散槽により基礎試験を行い、硫酸、グルコース、水の移動速度を調べた。被回収液（木糖液に相当する）は試薬用の硫酸とグルコースの溶液であり、回収液は硫酸水又は水で、常に被回収液の硫酸濃度が大である様に組み合わせて試験を行った。各種濃度液の組み合わせにより各成分の移動量の変化を調べたが、硫酸の濃度差が同一でグルコース含量が同一の際は、硫酸とグルコースの移動量は両液の濃度大になるにつれて低下するが、水の移動は逆に増加の傾向をみせる。各種の中間工業的に作られた膜につき測定せる結果、性能的に異つてもその傾向は同一で、硫酸の拡散漏洩速度 ( $D_s$ ) とグルコースの速度 ( $D_g$ ) との比  $D_r$  と  $D_o$  の間には一定の関係のあること等が分つた。

また中間工業的に糖化液を作る場合、試験の都合上各種の硫酸およびグルコース濃度の液が作られるので、脱酸操作を行うためには常にそれらに対応する必要があるが、基礎試験においても硫酸とグルコース含量の変化による各成分の移行速度の変化を調べ、これらの結果を基として向流脱酸の中間試験を実施した。この結果膜の強度も充分満足すべきものであり、脱酸試験結果でも基礎試験結果より計画したものとほぼ合致する脱酸糖液と回収硫酸水を得ることが出来た。

## A207 混合電解質水溶液の性質について

(金沢大理) 外村徳三 ○岡本克昶

比較的濃厚な電解質水溶液の諸性質が Debye, Hückel の希薄水溶液よりの違背を研究せんとして強電解質水溶液に弱電解質及中性塩を加えた場合の電気伝導度及粘度を測定した。

伝導度はコールラウシユ法により、1000 CPS の交流を用いて測り、粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

強電解質として塩化カリ、弱電解質としてグリシン、中性塩として尿素を用いた。温度は 15°, 25°, 及 35°C で、濃度は夫々の物質について何れも 0.05m より 0.25m までとした。測定した比粘度の値から A. Einstein の  $\eta = \eta_0 (1 + 2.5V)$  なる式を用いて添加せられた溶質の見かけの容積 (V) より有効半径を求めた。ここで、塩化カリを無視してグリシン又は尿素の有効半径を算出したところ、前者は温度及び濃度によつて著しく変化した、後者ではその変化が著しくなかつた。その結果から判断して、尿素分子とイオンの相互作用は少く、グリシンとイオンの相互作用が多いことが推定せられる。即ち伝導度の測定結果から、尿素—塩化カリ水溶液の伝導度の変化が、粘度の変化によるものと推定せられるのに反して、グリシン—塩化カリ水溶液では、その粘度の変化と、グリシンの解離による伝導度の変化から予測される以上に、大きい変化が生じていることが明らかにせられた。その結果から判断して、グリシンの様な分子による双極電場に於いての、イオンの運動又は、両者の静電的相互作用のために、濃度が大なるに従つて、予期以上の伝導度が、減少するものと考えられる。

## A208 固態電解質の電気伝導度

(名大工) 高橋武彦 ○川合治

固態電解質の電気伝導については、1930年代より Tubandt 一派により多くの物質について測定されてきたが、現在まだ室温において大きなイオン伝導を示す物質はほとんど発見されていない。我々は室温においてイオン伝導の大なる物質を探してきたが、低温においては構造敏感性がありかつイオンと電子の混合伝導なる場合が多いため実験上及び理論上の困難に遭遇した。そこでこのイオン伝導と電子伝導の混合する場合の機構を解明すべく試みた。従来この問題についての詳細の報文はない。ここでとりあげた物質は Tubandt 等がすでに伝導度及び電子伝導とイオン伝導を分離して測定している沃化銅について検討してみた。彼等の報文によると沃化銅は大きな伝導度 (常温で  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) を持ち、300°C 以下では完全な電子伝導、300~400°C では電子とイオンの混合伝導、400°C 以上では完全なイオン伝導という測定結果を報告している。我々はこの電子伝導からイオン電導へ変化する点について検討してみた。測定法は Seitz の報文による粉末成形法に従つた。即ち CuI の粉末を加圧して Tablet としその両端に Pt ばくをつけ極とする。縦型電気炉中で上よりの加圧により極と検体との接触を良くする。伝導度は 1000 cycle の交流ブリツチを用いた。電子伝導とイオン伝導の割合は Tubandt 等の測定法に従つた。即ち陰極を白金、陽極を銅としその間に検体をはさみ直流により電解 LCu の減量よりイオン伝導の % を求めた。沃化銅単独の場合はずでに Tubandt 等による

データがあるのでこれと比較する為に沃化銅中へ  $\text{CaI}_2$  等の二価陽イオン或は  $\text{CuCl}$  等を導入したものについて上述の方法により電子伝導とイオン伝導を分離して測定した。沃化銅単独の場合電気伝導度は室温より  $200^\circ\text{C}$  迄は次第に増加するが、 $200^\circ\text{C}$  をこえると減少を始める。更に  $320^\circ\text{C}$  位と  $400^\circ\text{C}$  の間で温度と共に急激な増加が認められるが、我々の測定における沃化銅中へ沃化カドミウムを導入したものについてもやはり上記の伝導度と温度との曲線における山と谷は認められたがその位置が低温に移動した。塩化銅を導入したものについてはこの山と谷はつきりあらわれなくなつた。又沃化カドミウムの導入量により山と谷の高さが変動することが測定された。電子伝導からイオン伝導へ移る温度は沃化カドミウムを沃化銅中に導入したものについては複雑な結果を示した。これは検体の熱履歴或は結晶構造の変能により大きく変動する様に思われるが、一般には  $\text{Cd}^{++}$  のような二価の陽イオンの導入により電子伝導からイオン伝導へ変る温度が低くなることが測定された。

## A209 活動度係数の規則性の意味

(電通研) 森山 允

先に<sup>1)</sup>電解質溶液の活動度係数の規則性に関し、Glueckauf の活動度係数の濃度依存式<sup>2)</sup>を用いた結果、R は次式で与えられる事を示した、即ち

$$R \equiv m_1/m_{\text{min}} = t^{1/3} \cdot \left[ \frac{1 - (1/t^{1/2})}{1 + (Z_1/t^{2/3}) - (Z_2/t^{1/3})} \right]^2, \quad (1)$$

これに適当な  $a$ ,  $h$  の値を代入して  $R \approx 4.5 \sim 6.5$  という規則性を調べたが、その R の一定性の意味は判然としなかつた。本報告ではその物理的意味を調べる事にする。

(1) の右辺の各項の大きさを考慮し第一近似として

$$R \approx t^{1/3} [1 + (8/3)t^{-1/3}] \quad (2)$$

をうる。これにより R 即ち  $t$  の意味を調べる。其為、A, B 二因子を詳しく書けば

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1}{2kT} \left( \frac{8\pi N}{1000kT} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{D} \right)^{3/2} |Z_1 Z_2| \sqrt{\frac{I}{C}}, \\ B &= \left( \frac{8\pi N}{1000kT} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{D} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{I}{C} a}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\text{従つて} \quad t \equiv \frac{4AB}{\beta(2h-\nu)} = G \frac{(q e^2/D)^2 a}{30 [h - (\nu/2)]}, \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{但し} \quad G &\equiv 40\pi N/3 (kT)^2, \\ q^2 &\equiv |Z_1 Z_2| (I/C) = |Z_1 Z_2| (1/2) \sum_i Z_i^2. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここで  $t$  に含まれる  $\beta(2h-\nu)$  の次元を考えると、濃度比 R は無次元であるから (2) より  $t$  は無次元、従つて  $[\beta(2h-\nu)] = [L]^3$  が容易に導かれる。所で

$30(\text{\AA})^3$  は  $25^\circ\text{C}$  の液体水中での水分子の有効体積であるから、上述の考察に従い  
 $30[h - (\nu/2)]$  は電解質分子に属する水和水体積が若干電解質型によつて変化させられたものに対応する。従つて

$$30[h - (\nu/2)] = (ba)^3 \quad (6)$$

と仮定する、但し  $1 > b > 0$ 。すると (4), (5) より

$$t = G (qe^2/b^{3/2} Da)^2 \cong GE^2 \quad (7)$$

但し 
$$E \cong qe^2/b^{3/2} Da \quad (8)$$

之は  $t$  が、一定誘電率  $D$  の媒質中で距離  $a$  離れて存在する、電荷  $(q^{1/2}/b^{3/4}) \cdot e$  を帯びた二箇イオンが有する一種の相互ポテンシャル・エネルギーの平方に比例する事を意味するであろう。この電荷の大きさはイオン相互作用と水和効果によるものと思われる。ここで  $G$  は温度のみの函数、それ故一定温度では  $t$  従つて  $R$  は  $E$  のみの函数。結局、規則性は電解質型と無関係に、各電解質溶液中で近似的に  $E$  を一定にする様な事態が起つている為と考えられよう。 $E$  の大きさは (2), (7), (8) より

$$R = 7.666 \quad \text{ととれば}$$

$$E = \sqrt{t/G} \cong 0.916 \times 10^{-13} \text{ erg.} \quad ,$$

一方、例えば

$$(e^2/Dr)_{r=a} \cong 0.734 \times 10^{-13} \text{ erg.}$$

従つて 
$$E/(e^2/4D) \cong 1.25 \quad .$$

この結果より  $E$  は問題にしている総ゆる電解質溶液に対して 1-1 型電解質のそれと同程度の量である事がいえる。換言すれば上述の事は、電解質型に無関係に

$$(q/b^{3/2})/a \cong 0.31$$

という事である。

1) 昭和 33 年 11 月 23 日 化学関係学協会連合研究発表大会

2) E. Glueckauf: Trans. Faraday Soc., 51, 1235 (1955), 53, 305 (1957).

## A210 界面活性剤の存在における電気二重層の構造

(京大化研 Cambridge Univ.\* ) の渡 辺 昌 R.H.Ottewill\*

沃化銀ソル粒子の電荷は分散媒中の銀イオン濃度で決定される。正に帯電した沃化銀ソルにアニオン界面活性剤を添加すると、その $\zeta$ 電位は低下し、 $\zeta = 0$ を経て更に高濃度では符号の逆転が起る。

平均粒子半径  $100\text{\AA}$  ,  $P_{Ag} 3$  の沃化銀ソルに各種のアニオン界面活性剤 (Sodium decyl-, dodecyl, tetradecyl sulphates, Sodium dodecyl sulphonate, Sodium dodecyl benzene-sulphonate, Dodecyl dihydrogen phosphate) を添加して超顕微鏡電気泳動法により $\zeta$ 電位を測定した。

得られた $\log c$ 曲線( $c$ は活性剤濃度)は低濃度では, Langmuir の単分子吸着式と Debye-Hückel の第一近似式を仮定して導いた理論式とよく一致している。 $\zeta = 0$ を与える濃度  $c = c^0$  とこの点における曲線の勾配から吸着 site 数  $N_1$  及び吸着自由エネルギー  $\Delta G$  が求められるが、これらの値は用いたアニオン界面活性剤の head group の大きさ及び炭化水素鎖の長さからの予想と一致する事が分つた。然し  $N_1$  より計算した一分子当りの断面積は head group の大きさから計算した値の約30倍で、従つてこれらの分子は界面に平行に配向して吸着されているものと想像される。

活性剤濃度が高くなると $\zeta$ の実験値は理論式からはずれ、従つて第二層吸着が始まる事を示している。そこで、二層吸着を仮定した理論式を導き、これと実験値との比較から第二層の吸着 site 数  $N_1'$  及び吸着自由エネルギー  $\Delta G'$  を計算すると、 $N_1'$  は第一層の  $N_1$  と殆ど等しく、又  $\Delta G'$  は2つの活性剤分子の炭化水素鎖間の van der Waals 力の結合エネルギー (Mysels) とほぼ一致する事が分つた。この事は第三層の活性剤分子が第一層に吸着した活性剤分子の炭化水素鎖の位置に (head group を溶液側に向けて) 吸着している事を暗示している。

かく考えると二層吸着をした沃化銀の最外表面は活性剤の head group の性質を帯び、而もこの面の電荷密度 (即ち head group の数) は界面活性剤濃度を変えることにより種々に調節することが出来ることになる。このことはこの面が水銀面のような理想分極性電極の概念の拡張と考えられることを示している。

各種の金属イオンをこの系に添加すると、この面の電荷は正の方向に変化し、特に高原子価のイオン (例えば  $\text{Th}^{++++}$  イオン) では再び符号の逆転が起つて正の電荷を帯びる。この変化は head group と金属イオンとの結合力の大小に依存し、従つて対応するアニオン活性剤金属塩の溶解度の大小に一致する事が実証された。このこともこの系が理想分極性電極に似た挙動をする事を示している。

金属イオンの結合による $\zeta$ 電位の変化と金属イオン濃度の関係の理論式と実験値の比較から結合 site 数  $N_2$  を求めることが出来る。それによると金属イオンの種類とは無関係に  $N_2$  は一定値をとり、第二層に吸着している活性剤分子数に等しいことが分つた。このことは逆に前に述べた二層吸着のモデルが正しいことを再び証明していることになる。

## 電気二重層容量に及ぼすデオキサンの影響

(京大化研) 上田 静 男 辻 福 寿 ○渡 辺 昌

電気毛管現象の熱力学は水以外の混合溶媒を用いる事によつて著しく変化する。これに対しては Parsons と Devanathan が理想分極性電極の一般熱力学理論を展開した(1953年)。界面の構造を考えるとこれは大別して Stern の吸着層と Gouy の拡散二重層の2つの部分から出来ており、もし水溶液の代りに有機溶媒を用いた場合これの二重層に及ぼす影響はこの両者に対して異つた機構で効いてくる。

先づ拡散二重層に対しては有機物質の界面活性は影響しないと考えられるから、有機物添加の影響は溶媒の透電率の変化によるものと考えられる。透電率の低下は二重層内の電場を変化させ、従つてその厚さが大きくなると共に電気容量は減少する。一方吸着層に対しては、界面活性が著しく効く事は明かであるが、透電率の変化による効果も界面に存在する Counter イオンの溶媒和の変化となつて効いてくると予想される。

以上の現象を調べるために、水-デオキサン混合溶媒(容積比1:1/200, 1:1/20, 1:1/2)を用いた時の水銀-1 M NaCl 溶液界面の電気二重層を測定した。実験には滴下水銀電極を用いた電橋法を用い、滴下後一定時間における単位面積当りの電気容量を各分極状態に於て測定した。電気容量対分極電圧曲線は、デオキサンの割合を増すにつれて次の様な変化を示す事が分つた。

(1)負分極側における容量値は水溶液におけるより低下し、デオキサン濃度が大きくなると電気毛管極大近辺に新しく極小が出てくる。

(2)Cl<sup>-</sup>イオンに特有な電気毛管極大近くの山が鋭くなり、その高さも大きくなつてくる。

(3)広い水銀面を対極として表わした電気毛管極大電位が正分極側にずれてくる。

第一の現象は主に拡散二重層に及ぼす透電率の効果と見られる。即ち水溶液の場合にはこの層の電気容量は非常に大きいので、これに直列にある吸着層の容量に対して無視出来るが、溶媒の透電率が低下すると拡散二重層容量が小さくなつてもはや無視出来なくなり、この容量の性質が全容量に現われてくると考えられる。

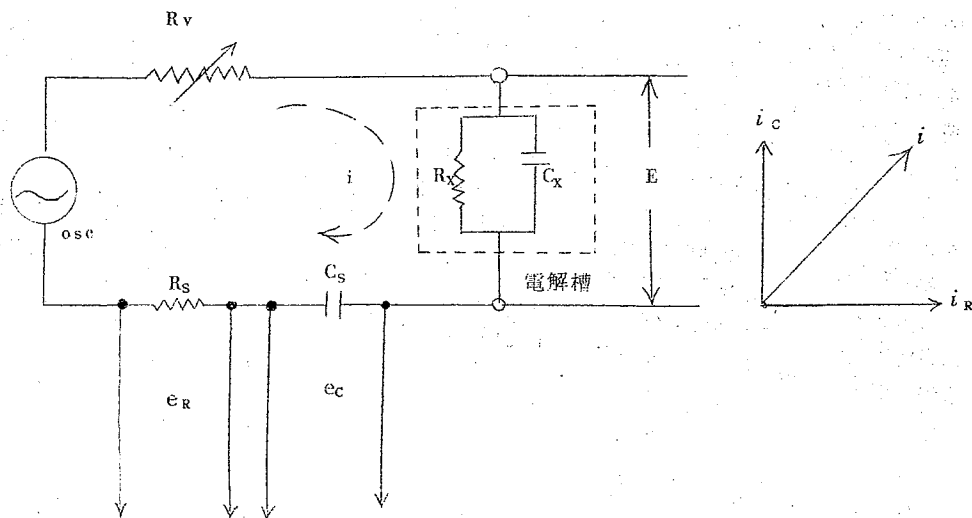
第二の現象は主に吸着層における効果と考えられる。即ち界面における Cl<sup>-</sup>イオンの実効的な半径がデオキサンの存在によつて変化し、その吸着性が変化しているものと思われる。前述の拡散二重層に及ぼす効果を差引いて考察すると、デオキサンの割合が増すにつれて Cl<sup>-</sup>イオンは水溶液における Br<sup>-</sup>、更に I<sup>-</sup>イオンに相当する様な挙動を示すようになる事が発見された。この事は逆に云つて、少くとも電気毛管極大附近では、負分極側におけると同様、吸着層のアニオンが溶媒和している事を暗示している。

# 金属の直流分極下における界面インピーダンス (その2)

(日立中研) 北川 公・世良 澄子

〔目的〕 溶液中における金属の腐食性を検討するため、分極電位を測定する実験を行つて来たが、さらに電子授受反応など電極反応機構を詳細に検討するため、その一方法として直流分極下における界面インピーダンスを測定する実験をはじめた。

〔方法〕 従来一般的に使用されているブリツジ法では種々な困難を生じ、正確な値を求めることが出来なかつたのを、いわゆる直偏法を採用することにより比較的困難とされている直流重畳下における界面インピーダンスを容易に測定しうるようにした。即ち、測定しようとする金属を一つの極に置き、これに対し表面積を十分に大きくした非分極性対極とからなる電解槽の電気的等価回路を  $R_x$  と  $C_x$  の並列回路と考え、直偏法によるインピーダンス測定の原理により、電解槽にかゝる交流電圧  $E$  を一定にしておき、電解槽に流れる全交流電流  $i$  を更に図の如き直列におかれた標準容量  $C_s$  と標準抵抗  $R_s$  を通過させ、 $C_s$  の両端に現われる電圧  $e_c$  の実数成分のみを取り出せばこれは  $C_x$  に比例し、また  $R_s$  の両端の電圧  $e_R$  の実数成分は  $R_x$  に比例する。この  $e_c$  および  $e_R$  の電圧を  $E$  の電圧で位相弁別して  $R_x$  および  $C_x$  の値を求めるもので、この値と、別に求めた液抵抗とから計算により界面インピーダンスを算出する。更に直流を重畳している場合も以上の原理に基づいてインピーダンスを測定し相互の関連性から電極反応機構を解析する。





〔結果〕 以上の測定法により周波数1kcにおける数種の金属について実験した結果、例えば亜鉛、鉛、銅等の直流分極下における電極反応のインピーダンスは極めて特異な分極特性を示すことが明らかになった。これの原因としては、カソード分極による電極面近傍の電解液のpHの増加と、それによる金属の表面でのイオン状態の変化、更には種々の原因による局部アノードおよび局部カソードの面積の比率の変化等々が考えられる。これらについて詳しく報告する。

## A213 固体電極の電極反応と交流インピーダンス (水銀系のポーラログラフィに類似する測定方法)

(大阪市大工) 長浦茂男 村川享男  
○大橋邦夫

水銀電極に関しては所謂ポーラログラフィによつて、異なる電位で起る電極反応を決定することができる。固体電極に関しては一般に電極反応による電極表面の変化があるため  $E-i$  曲線からは電極反応を解析することがむづかしい。しかし著者らのうちの一人はパリ大学理学部物理教室で楢田法(仮称)による電極界面の交流インピーダンスの迅速測定法を研究してきた。この方法を変化する固体の電極反応に適用し、 $E$ -Impedance 曲線を求めるとき、特異な電極反応に対応してインピーダンスの急変点が生ずることを見出した。

昨年の日化秋季大会には  $Cu-H_3PO_4$  系の電解研磨、 $Fe, Ni-H_3PO_4$  系の不働態化、 $Cu-KOH$  系の皮膜生成等の陽極反応における交流インピーダンスの変化を求め、 $Cu-H_3PO_4$  系では酸素発生に至るまでインピーダンスに2つの特異点があり、低電位に相当するものは電極界面のイオン電気二重層が関係し、高電位に相当するものは酸化皮膜の生成によるものであることを推論した。又、 $Fe$  の不働態にはたゞ一種の酸化物が現われるに反し、 $Ni$  の不働態には生因の異なる二種の酸化物が存在することを推定し、あわせてインピーダンスの周波数効果から皮膜の緻密度も考察した。その際  $Pt-H_3PO_4$  系及び  $Pt$  黒  $-H_3PO_4$  系のインピーダンス変化から  $Pt$  面の電位が高いときには白金の酸化物の存在が推定されること、この酸化物の生成終了電位において白金黒は酸素ガスを発生するが平滑白金板では活性状態の酸素原子の吸蔵が起り、これが  $Pt$  の酸素過電圧の大きい原因であると推定した。

この観点より  $Pt$  電極によるイオン酸化反応を行うならば白金酸化物の生成終了後の電位において電極反応が進行するとの予想の下に一例として  $Mn^{++} \rightarrow MnO_2$  の反応を対象とした。この予想はみごとに適中し、 $Mn^{++} \rightarrow MnO_2$  反応によるインピーダンスの谷が予期した電位に明瞭にみとめられた。同一の現象は  $Fe, Ni$  の硫酸中の不働態化過程において起る  $Mn^{++} \rightarrow MnO_2$  反応においてもみとめられる。又、白金板上に低温又は高温で電着した  $MnO_2$  電極を硫酸又は  $NH_4Cl$  水溶液中で放電するときの Impedance-時間曲線は電位-時間曲線よりも明瞭に電極反応の変化を示す。低温或は高温電着  $MnO_2$  の放電特性の良否、硫酸或は  $NH_4Cl$  水溶液中での放電現象も一目瞭然である。

これを要約すれば楢田法によるインピーダンスの測定によつて電極電位に対応する電極反応の特異点を直視的に知ることができるし、Impedance-電位曲線から一般固体系電極の電極反応をポーラログラフ 類似の方法で解析できる点は極めて興味ある測定方法であると信ずる。

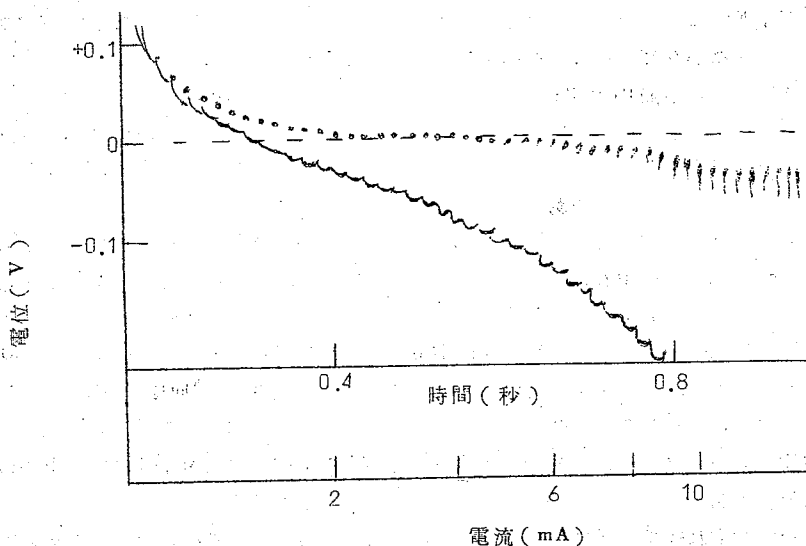
## 異種金属上への金属の析出

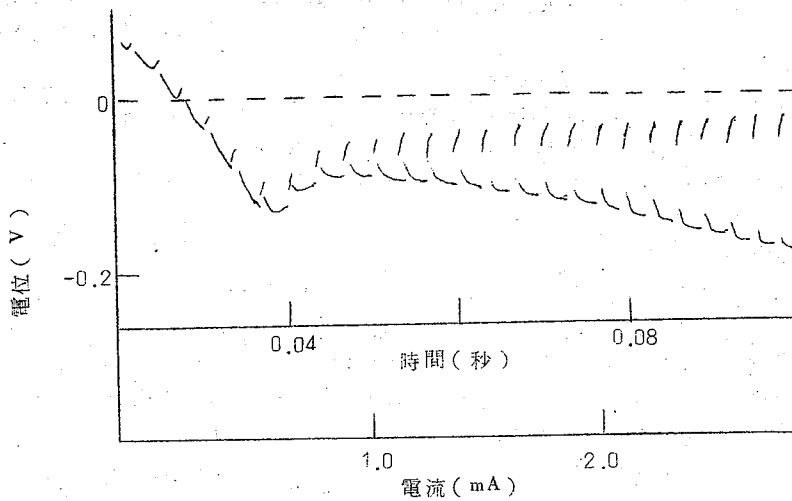
(九大工・九大生研\*) 坂井 渡 清 山 哲 郎\*  
○三 根 剛四郎

金属塩水溶液中で異種金属上に金属を電解析出させる事は古くから研究されているが、その多くは定常的な状態に関するものである。オツシログラフィック・ステップ・ポーライザは分極電流を短時間内に階段状に変化させ、かつ1段毎に電流を遮断し、その間の電位変化を陰極線オツシログラフ上に画かせる装置で、種々の条件下での分極状態の変化を追求するのに便利であるが、これによつて、異種金属上への析出の初期において過渡的に異常な電位を示すことが多くの金属について認められた。この現象には種々の条件の中、析出の機構、兩種金属の構造、性質が殊に密接に関連するものと考えられるが、今回は各種金属について全般的に観察した結果を報告する。

実験には、金属単純塩（主に硝酸塩又は硫酸塩）の1規定溶液中に、回転白金電極又はその上に他の金属をメツキしたものを測定電極として浸し、照合電極および分極用補助電極には多くの場合、析出すべき金属を別に電着させたものを用いた。温度は $25^{\circ}\text{C}$ である。

結果を白金陰極上への析出について述べると、Cd, Pb, Zn のように Pt と表面合金を造り易いものでは可逆電位よりも貴な点から既に安定な電位を示す（第1図）が、条件によつては逆に卑な極大電位を一時的に示す。Ag では顕著な卑の極大を示し、かつその影響がかなり後

第1図 1N  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ よりPbの析出



第2図 1N AgNO<sub>3</sub>よりAgの析出 (部分拡大)

まで持続する (第2図)。Cu では初期の極大は余り著しくないが、素地の影響がかなり長時間残る。Fe, Ni 等の遷移金属では分極の影響が大きくて、初期の極大は認められない。

以上のような傾向は回転電極の回転数によつても大差なく、電流遮断後にも残る。従つて極大の主な原因は析出金属の結晶化の過程にあると考えられる。

同様の実験を Ag, Cu 等の上への析出について行なつた結果も併せ報告し、実験条件との関連について考察する。

## A215 磁性酸化鉄電極の分極電位について

(慶大工) ○永井 隆 武井 武

磁性酸化鉄電極の耐食性の基礎的研究として、各種 pH 水溶液中の分極電位ならびに電極の腐食量を測定し、それらと Pourbaix 等の Fe-H<sub>2</sub>O 系 pH-平衡電位図との相関性を検討した。その結果不平衡状態にある電極の分極電位ならびに腐食速度は pH-平衡電位図と密接な対応性があることを認めた。かつこれに基づいて、この電極を酸性溶液中で陰に分極させた場合には極めて溶け易いことを推論し、実験によつてこれを確かめた。

実験に用いた電極は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を原料として、熔融鑄造によつて試作した磁性酸化鉄電極であつて、その純度は 99.5% で、ほぼ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> で示される化学量論的組成をもち、マグネタイト単相からなる丸棒形電極である。また比較のために、この電極表面を電解酸化したもの、および軟鋼棒についても実験した。pH 2~10 の水溶液には緩衝溶液を、それより酸性溶液には塩酸を

用いた。対極には白金板を用い、外部電源から所定の微小電流 ( $0 \sim 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) を流して、3分後の電極電位を測定して、分極電位とした。腐食実験では酸性溶液について、窒素気流中で自然腐食をさせた場合と、電極を陽または陰に分極させた場合について、電極から溶出する鉄の定量を行った。

各種 pH 水溶液中で測定した電流密度と分極電位の関係を、電流密度をパラメータとして pH-分極電位図に画いたものは、Pourbaix 等の pH-平衡電位図との間に対応性のあることがわかった。これに基づいて、測定された電極電位を支配している主な電極反応を推定し、これから電極の腐食の難易を予想することが出来る。

pH-平衡電位図と pH-分極電位図の対応性から推定される主なものは次の通りである。

(1) 磁性酸化鉄電極の自然電極電位ならびに陰分極電位は pH 4 ないし 6 以上の溶液中では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3$  ならびに  $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化還元反応によつて、pH 2 近傍では  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3$  の酸化還元反応によつて、さらに強い酸性溶液中では  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  の酸化還元反応によつて主として支配されている。(2) その陽分極電位は、pH 6 以下の酸性溶液中では、主として  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  の酸化還元反応によつて支配されている。(3) 表面に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  皮膜をつけたものの分極電位は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  電極のそれと類似の傾向をもっているが、銅の分極電位は pH 6 以下で前者と顕著に異なり、 $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  の酸化還元反応によつて支配されている。

以上の電極反応に関する推定に基づき、また測定電位が平衡電位に近いものと仮定すれば、それぞれの場合の  $\text{Fe}^{2+}$  または  $\text{Fe}^{3+}$  の活量を求めることが出来る。したがつてこのイオンの活量の相対比の大小によつて、電極の腐食の難易を判断出来る。例えば酸性溶液中では、磁性酸化鉄電極を陰に分極した場合に  $\text{Fe}^{2+}$  の活量が最も大きい。したがつてこの場合に電極の溶解が著しいものと予想される。腐食実験の結果、電極を陰に分極させた場合の腐食鉄量は自然腐食および陽分極の場合の約 1000 倍にも達することがわかり、前記推定をほぼ確かめることが出来た。

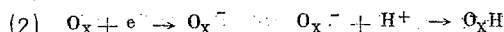
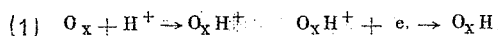
## A216 核磁気共鳴吸収によるプロトン附加物の構造の研究 (才1報)

(東教大理) 小寺 明 森田 利文

(東女大) 青柳 茂

(東大物性研) 柿内 賢信 長倉 三郎 久米 潔

目的 水溶液中における有機化合物の電解還元において、陰極と電子授受をおこなうものの種類によつてその分類をおこなうと、次の如くに大別できよう。



従来 (3) が最も普通に考えられてきたようであるが、実験的に立証された例は少い。その意味で、多くの炭化水素につきそれが (2) の機構により還元されることを実証した G. J. Hoijtink 等の業績は高く評価されてよい。また分子軌道法の計算により分子内の電子密度の分布を算出し、(1) 又は (2) の反応の起るべき箇所を理論的に求めようとする試みもある

が、その裏付けともなるべき実験的事実、すなわち  $O_x H^+$ ,  $O_x^-$  などを溶液中に検出した例は意外に少い。演者はプロトン磁気共鳴吸収によりプロトン附加物の検出とその構造研究をおこない、電解還元機構について何らかの新知見を加えることを期しているが、今回はその予報として本来の目的からは若干外れるが、プロトン磁気共鳴吸収の測定により、分子中の水素の位置を決定し得た一例につき報告する。

原理 試料の考えられるすべての構造につき Van Vleck の式によりそれぞれの二次能率  $\langle \Delta H^2 \rangle$  を計算する。r は共鳴核間の距離である。

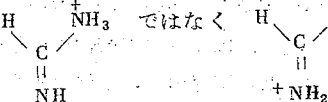
$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{6}{5} I(I+1) g^2 \beta^2 N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \beta^2 N^{-1} \sum_{j \neq l} I_j(I_j+1) g^2 r_{jl}^{-6}$$

他方測定された吸収曲線より Pake の方法により二次能率を求める。

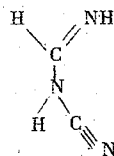
$$\langle \Delta H^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta H)^2 \frac{dg(\Delta H)}{d\Delta H} d\Delta H / 3 \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta H) \frac{dg(\Delta H)}{d\Delta H} d\Delta H$$

両者の比較により最も可能な構造を決定する。

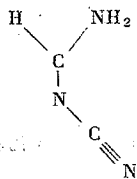
結果 東工大杉野教授らがシアナミドの電解還元の間接体として報告した<sup>1)</sup> フォルマミジン塩酸塩については



同教授らがシアナミド誘導体の研究中に得た新化合物<sup>2)</sup> シアノフォルマミジンは



ではなく



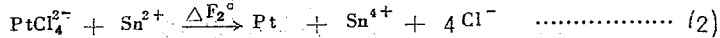
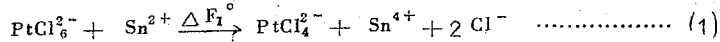
- 1) K.Odo, K.Sugino: J. Electrochem. Soc., 104, 160 (1957); K.Odo, E. Ichikawa, K. Shimogai, K. Sugino: J. Electrochem. Soc., 105, 598 (1958)
- 2) K. Shirai, K. Odo, K. Sugino: J. Org. Chem., 23, 100 (1958)

## 塩化白金酸の塩化錫による還元

(慶大工) 山本博信 田中清一郎 武井 武

水溶液中に於ける白金イオンの挙動に関する基礎的研究の一端として、塩化白金酸を塩化第一錫を用いて電位滴定を行い、その還元過程を調べた。

白金イオン ( $\text{Pt}^{4+}$ ) の還元過程は次の二段階に分けられる。



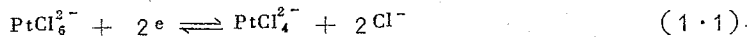
Müller らは、演者らと同様に塩化第一錫を用いて電位滴定した結果、反応 (1) は起るが反応 (2) は進行しないものと報じている。

しかしながら、これら反応の自由エネルギーの変化 ( $\Delta F^0$ ) を Latimer のデータを引用して算出したところ  $\Delta F_1^0$ ,  $\Delta F_2^0$  も負の値を示した故、両反応とも進行可能なことが期待された。

演者らは Müller らと同様な密閉型装置を用い酸素による酸化を防ぐため窒素気流中で、温度  $35^\circ, 70^\circ, 90^\circ\text{C}$  について実験を行った。指示電極として白金板を、補助電極として 1 N 塩酸甘コウ電極を用いた。滴定液には 1 N 塩酸酸性塩化第一錫溶液を用い、被滴定液には 1 N 塩酸酸性塩化白金酸溶液を用いた。滴定過程の電位は K 型電位差計により測定した。

実験の結果、得られた滴定曲線 (濃度-電位) は、(1), (2) の反応の終点に相当する二つの電位急変点を有し、電位濃度関係は Nernst の式 (1・2), (2・2) に極めてよく合致した。

従つて、反応 (1) の領域に於ては、その電極電位は電極反応 (1・1) に支配される白金の酸化還元電位であると見做した。



$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{PtCl}_6^{2-}}}{a_{\text{PtCl}_4^{2-}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (1 \cdot 2)$$

同様に、反応 (2) の領域に於ては、電極反応 (2・1) に支配される白金の酸化還元電位が得られたものと見做した。



$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{PtCl}_4^{2-}}}{a_{\text{Cl}^-}^4} \quad (2 \cdot 2)$$

反応 (2) 終了後、液は無色透明となり、白金の沈澱が得られた。そして更に滴定を続けると電極電位は  $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$  に支配される低電位を示した。

電極電位の経時変化を追求したところ、反応 (1) の領域では、塩化第一錫を滴下後短時間で白金の平衡電位 (1・2) と見做せる電位に達するが、反応 (2) の領域では、滴下後電極電位は一時的に暫時の間白金の平衡電位 (2・2) より低い電位を保ち、しかる後に白金の平衡電位 (2・2) と見做せる電位に到達することが分つた。従つて反応 (2) の速度は遅く、しかもそ

の還元機構は複雑な過程を経るものと推察される。

電位滴定による分析誤差は約1%であつた。

これらの滴定曲線により求めた白金の酸化還元電位  $E_1^0$  及  $E_2^0$  の  $35^\circ, 70^\circ, 90^\circ\text{C}$  に於ける値は夫々  $0.73, 0.75, 0.76$ , 及び  $0.75, 0.77, 0.78\text{V}$  であつた。

## A218 Ferrous Oxide hydrate の電解酸化に ついて (才2報)

(慶大工) ○尾島輝彦 武井 武

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  の懸濁液を電解酸化するとき、電解条件に依つて生成する含水酸化鉄の酸化状態や結晶構造、磁氣的性質、粒子の大きさ、形等が異なる。

第1報では主として pH の影響について述べ弱アルカリ性範囲でレピドロサイト ( $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ ) が得られることを報告した。このレピドロサイトは加熱脱水することによつて  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に変り、磁性を生ずる。磁氣的性質の優れたレピドロサイトを得る最適条件とその酸化機構を明らかにするために、硫酸鉄濃度と硫酸鉄の添加方法、電流密度及び電流濃度、アルカリの種類、存在する塩の量等の電解条件を変え生成する含水酸化鉄との関係を観察した。

硫酸鉄にアルカリを加え  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の懸濁液を作り、これを攪拌しながら鉄、マグネタイト、鉛などの陽極を使つて酸化し含水酸化鉄を得た。この酸化鉄について電子顕微鏡による粒子の大きさ、形の観察と引抜法及び熱磁気天秤による磁氣的性質の測定、X線分析等を行い大略次のような結果を得た。

酸化して得られる含水酸化第2鉄がレピドロサイトになるかゲータイトになるかは液の pH と  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の懸濁濃度に依つて決まるようである。

電極の種類による差は殆んど認められない。

完全に酸化を終了させるためには電流密度と電流濃度に最小の限界があり、それ以下では酸化が中間状態 ( $0.5 \leq \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < 1$ ) で止り、それ以上進行させることが困難になる。

アルカリに苛性ソーダを使用したとき、酸化が困難になり、アンモニアでは酸化出来る条件でも完全な酸化が不可能な範囲があり  $\text{NH}_4^+$  イオンが酸化に対して大きな影響をもっている。

粒子の大きさは大体正規分布をなし電流密度、電流濃度の増加と共に小さくなり同時に寸法比も小さくなる。形は針状(笹の葉状)から不規則な外形をした薄い板状となる。X線廻折像も次第にブロードになる。これらの結果から酸化機構を検討する。

## A219 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を磁性材料とする 磁気録音シートの録音損失について

### 磁気録音シートの研究 (第3報)

(東京電気化学工業K.K.) ○並河 守 伊藤 福蔵

磁氣的に録音された音声はその再生にさいして、磁性膜面とヘッドとの接触が良好でないと、いちぢるしく音質を阻害しかつ出力も低下することはよく知られている事実である。

本研究の目的はこれらの事実を実験的に追及し、かつWallace<sup>(1)</sup>の誘導した理論式による計算値と比較してその妥当性を考察し、磁性膜面と再生ヘッド表面間の空隙にもとづく出力損失 (Spacing Loss) について数量的に解明しようとするものである。なおこの実験には  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、および  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を磁性材料とする磁気録音シートを用いた。

本実験における Spacing Loss はつぎのごとくして測定した。あらかじめ調整した数種の磁気録音シートを約6.3mmの中のテープ状に細断して試料とした。試料は各周波数の録音信号を一定バイアス電流値で一定レベルで録音し、再生時には再生ヘッドのギャップの表面を十分おおう大きさの5~40 $\mu$ の厚さの非磁性スペーサーをかいして、シート磁性膜面を再生ヘッドに圧接して再生し、その録音信号の再生出力を測定した。この場合磁性膜面の不規則性による影響を除くため、磁性膜面はあらかじめ十分にカレンダールールをかけて平滑にしてみたい。

これらの測定によりその Spacing Lossとスペーサーの厚さ  $d$ 、および録音信号の波長  $\lambda$ とのあいだにはつぎのような関係式が成立し、その計算値と実測結果はよく一致することをたしかめた。

$$\text{Spacing Loss} = 20 \text{Log} \cdot e^{\frac{2\pi d}{\lambda}} = 54.6 \frac{d}{\lambda} (\text{db})$$

(1) R.L.Wallace, JR.: B.S.T.J., 30, 1145 (1951)

## A220 磁気録音シートの膜厚と録音再生損失の関係

### 磁気録音シートの研究 (第4報)

(東京電気化学工業K.K.) 並河 守 梶原 重三

一般に磁気録音体において、磁性膜の厚さは大きいほど低周波域の再生出力は増加するが、高周波域においては低下し、波長の短かいほどその低下量が大きい、この低下量をThickness Loss という。

本実験においては磁氣的特性が一定の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、および  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  をもちいて磁性膜のことなる試料を作成し、磁性膜の厚さと再生特性の関係について理論値との対応をこころみた。

試料の測定は巾約6.3mmのテープ状に切断し普通の磁気録音テープの電磁変換特性測定法にもとづいてその再生出力を測定した。つぎにこれらの測定値について次のような計算式による理論値と比較し、その妥当性を吟味した。



$$\text{Thickness Loss} = 20 \log_{10} \frac{2\pi\delta/\lambda}{1 - e^{-2\pi\delta/\lambda}} \text{ (db)}$$

$\lambda$  = 録音信号の波長

$\delta$  = 磁性膜の厚さ

## A221 印刷磁界の印加方向と印刷特性 磁気録音シートの研究 (第5報)

(東工大・東京電気化学工業K.K.\*) ○佐藤 実 今岡保郎\*

録音ずみの1枚の磁気録音シートをマスター・シートなし、これに未録音シート(プリント・シート)の磁性膜が相互に接触しあうように重ねておき、これらに適当な強さの外部磁界(印刷磁界)を印加して、その強さを徐々に減衰してゼロとしてから、両者を引き離せばマスターよりプリント・シートに録音トラックが転写される。

この研究の目的はこのような磁気印刷方式を応用して、磁気録音の良質な複製を短時間に安価で、しかも簡便に獲得できるような大量生産方式を確立せんとするものである。

かような接触磁気印刷方式においては、マスターおよびプリント・シートの磁性膜にもちいられる材料の磁性が、その印刷特性にきわめて大きな影響をあたえる<sup>(1)</sup>。また印刷磁界の種類や印加方法、印加時間などもその結果に密接な関係を有することも前報においてすでにあきらかにした。

本報においては上述のごとき印刷磁界を加えるにさいし、同一の方法によってその磁性やその他の条件が同一の試料をもちいても、その磁界の印加方向によっていちぢるしくその印刷特性が支配されることがわかったので、これらの結果について報告する。

本実験にもちいた試料は、マスターには磁性粉末として $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、プリントには $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使用し、それらの磁性膜の形成にあたっては、磁性粒子に向方排列をおこなわずに作成し、等方性の広巾シートを、通常の録音テープと同様に6.35mm巾に細断して使用した。マスターの録音信号は1 kc/sで、その録音体速度は190 mm/sである。印刷磁界は断面がほぼ矩形の空心コイル中に発生せしめた50%の漸増、漸減磁界をもちい、上述試料の方向を変えて印加した。

その結果、現在一般にひろく実用されている縦方向録音方式において、その録音ヘッド(または録音体)の進行方向を縦方向とし、磁性膜面に平行な平面内においてこの縦方向に直角な方向を横方向、磁性膜面に垂直な方向を垂直方向とすると、縦方向に磁界を加えたばあいが最良で、つきが横方向であり、垂直方向の結果はいちぢるしく不良であった。すなわち縦方向磁界のばあいにはプリント・シートの最大印刷出力 $W_{Pmax}$ はもっとも大きく、最適磁界強度 $H_P$ はもっとも小さくてすみ、 $H_P$ におけるマスター・シートの減磁量 $\Delta W_M$ も最小であった。垂直方向磁界では $H_P$ は縦方向の値の3倍以上も必要と、かつその印刷特性は不良であった。

これらの事実は実際に磁気印刷機を設計するにあたり、きわめて重要な条件をあたえるものである。

(1) 星野, 佐藤他: 電化, 26, 23 (1958)

## A 222 マスター、プリント両シートの磁性膜の密着度と印刷特性

磁気録音シートの研究 (第6報)

(東大工東京電気化学工業 K.K.\*) ○佐藤 実 牧野 良 馨\*

接触磁気印刷方式においては、マスターおよびプリント・シートの両磁性膜を密着しておき、これに印刷磁界を印加して録音の複製をおこなうのであるが、このさい両磁性膜の密着度の良否がその印刷特性を大きく支配する。とくに高い録音周波数の音域においては、密着が悪いと出力低下が大で、その音質がいちぢるしく劣化する。

この実験の目的はこのような密着度と磁気印刷特性との関係をあきらかにせんとするものである。

種類の可聴周波記号を録音したマスター・シートとプリント・シートの磁性膜のあいだに、適当な非磁性のスペーサーをはさんで磁気印刷をおこない、このスペーサーの厚さ  $d$ 、および録音信号の波長  $\lambda$  と両シートの再生出力比との関係を調べた。その結果、 $d$  の増大とともに、それらの出力比は低下し、また録音信号の波長の減少 (すなわち周波数の増大) とともに出力比は急減することがわかった。

つぎにこれらの測定値について理論的な計算値との対応をこころみた。すなわち、Daniel および Axon<sup>(1)</sup> による "Accidental Printing" についての提案によれば、プリントおよびマスター両シートの出力の最大値の比  $J_x'/J_x$  が次式の形で示される。

$$J_x'/J_x = 8\pi^2 tk/\lambda \cdot e^{-2\pi d/\lambda}$$

ここに  $t$  : 磁性膜の厚さ、 $\lambda$  : 録音信号の波長、 $d$  : スペーサーの厚さ、 $k$  : 定数

このばあいにはマスターの録音信号の磁界のみで外部磁界は印加されていないのであるから、印刷磁界を加えたばあいには若干その結果がことなるはづである。これらの点に関して吟味をくわえ、理論値と実測値とを比較してその妥当性を論じた。

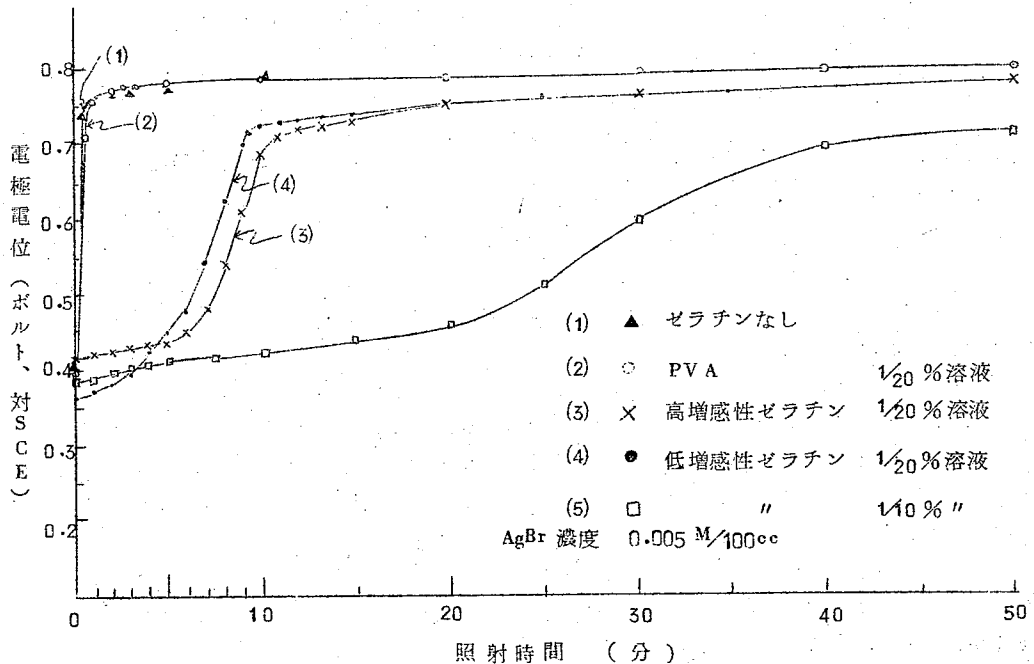
(1) Daniel, Axon: BBC Quarterly, 5, No. 4, 241 (1950 ~ 1951)

# B101 光起電力を用いる写真用ゼラチンの試験法

(東大生研) ○菊池真一 浜野裕司 萩野谷生郎

菊池、藤井はゼラチン水溶液をハロゲン水溶液で滴定し白金電極の電位変化を測定する電位滴定法でゼラチンのハロゲン受容能力およびハロゲン還元能力をしらべたが、この方法には、1.ハロゲン水溶液の濃度が時々刻々変動する、2.ゼラチンとハロゲンとの反応速度がおそいため電極電位がハロゲン水溶液滴下直後より時間の経過とともにいちじるしく変化し一定電位をおさえにくい、3.ゼラチンとハロゲンとの反応が非可逆的であるためにハロゲン水滴下点のゼラチンが不均一にハロゲンを受容し、そのため滴下速度、かきまぜ方法、滴下液滴の大きさなどにより大きな影響を受ける、などの困難がある。本研究はこれらの難点を除き、写真用ゼラチンのハロゲン受容能力と還元容量とを合せて電気化学的方法によつて測定することを目的とするものである。

この方法の特徴は、あらかじめゼラチン水溶液に入れておいたハロゲン化銀の光分解によつてハロゲンを測定系中に導入することにある。すなわち、ガラス容器に入れたゼラチンとハロゲン化カリウムの混合水溶液に硝酸銀を加えハロゲン化銀懸濁液をつくり、これに白金電極を入れて甘汞電極と組み合せる。これをマグネチツク・スタラーではげしくかきまぜながら光を照射するとハロゲンが遊離し、もしゼラチンが存在しない場合は電極電位が急激に上昇しハロゲン電極電位に達するが、ゼラチンが存在するとゼラチンのハロゲン受容能力および還元力に応じて電位



上昇がさまたげられる。このゼラチンの電位上昇抑制力、すなわちハロゲン電位に達するまでの時間と電位上昇勾配、を比較することによつてハロゲン受容能力、還元能力をしらべることができる。

このようにして各種写真用ゼラチンおよびそれにかわるもの (PVA など) についてハロゲン受容能力ならびに還元力を測定しうることおよびその測定結果を報告する。図はゼラチンの存在しない場合 (1), PVA (2), ゼラチン (高性能増感型) (3), ゼラチン (増感性小 準抑制型) (4) を 1/20% 含む場合である。

## B102 交流ポーラログラフ法に依る尿中の銅の定量

(立命大理工) ○神原 富民 石井 猛

**目的** 尿中の微量の Cu を連続的に交流ポーラログラムに依り迅速に定量し、生化学的・臨床医学的応用の基礎を確立することが、本研究の目的である。

**方法** 有栓メスシリンダー (容量 2 l, 20 ml 目盛) に 7 N 酢酸数滴を加え、1 日分の尿を蓄積し、尿の総量を測定する。定量する場合の順序として、分液ロートに試料 100 ml,  $10^{-3}$  M  $\text{Cu}^{++}$  の Standard Soln. の 0, 1, 2 …… ml を加える。その中に、2% Oxine-Acetic Acid Soln. の 1 ml, 次に N-NaOH を加えアルカリ性を確認する。クロロフォルムを 10 ml 加え振盪器にて 2 分間攪拌して Cu のオキシン塩を抽出する。それを有栓メスシリンダーに取る。もう一度オキシン溶液 1 ml, クロロフォルム 5 ml を加え攪拌する、そして  $\text{CHCl}_3$  相を先の有栓メスシリンダーに合せ移す。蒸留水を用いて  $\text{CHCl}_3$  相を洗い、水相をスポイドにて棄却する。次に有栓メスシリンダーに、6 N-HCl 10 ml, 及び  $10^{-3}$  M-Pb ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> Standard Soln. の 1 ml を加え、よく振る。静止して分離させる。清潔なポーラロ電解瓶に陽極用 Hg を入れ、次に有栓メスシリンダーの水相数 ml を入れる。最後の電解液の組成は、約 5 N-HCl (支持電解質),  $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Oxine,  $\text{CHCl}_3$  及び  $\text{Cu}^{++}$  と  $\text{Pb}^{++}$  となる。溶存  $\text{O}_2$  は A.C. peak を示さないで、そのまま交流ポーラログラムを記録する。 $\text{Fe}^{3+}$  の波も、交流法では Cu の波に重ならない。直流ポーラログラムは波形が悪く、定量に不適當である<sup>1,2)</sup>。その時の Sens; 0.4 ~ 4.0  $\mu\text{V}/\text{mm}$ , Parallel Capacitance; 0.050  $\mu\text{F}$ , Span; 2.00 Volt (from 0.00 to -0.70 Volt), 同一液について Sens. を変えて数本記録し誤差を小さくする。 $\text{Cu}^{++}$  と  $\text{Pb}^{++}$  のピークの高さを求め、 $i_{A.C.}(\text{Cu}^{++})/i_{A.C.}(\text{Pb}^{++})$  の比を求める。又その比の平均値を取り、標準偏差と変動係数を求めて分析精度を調べる。尚、 $10^{-3}$  M  $\text{Cu}^{++}$  Std. Soln. 1 ml の添加に依つて生ずる  $i_{A.C.}(\text{Cu}^{++})$  と  $i_{A.C.}(\text{Pb}^{++})$  の比の増加分は、試料中の  $[\text{Cu}^{++}]$  の  $10^{-3}$  M の増加分に相当する。1 日の尿中の銅の総量を計算するには次の式に依る。 $[\text{尿中の } \text{Cu}^{++} \text{ Concn. (M)}] \times [\text{尿の総量 (l)}] \times 63.54 \times 10^{-6} = \text{Cu Excretion in } \gamma \text{ Per 24 hrs.}$  である。以上述べた様な測定を行った。

**結果** 尿中の銅を測定して見ると、健康人の尿では殆んど Cu が認められなかつた。ある種の銅代謝障害の患者の尿中には、大約  $5 \times 10^{-6}$  M 程度の濃度で Cu が排泄され、1 日間の Cu の排泄総量は 600  $\gamma$  程度であつた。D-ベニシラミン (武田薬工提供の試料) を服用した場合には、日に依つては 2 mg 程度の Cu が排泄され、この薬が重金属中毒又は代謝異常の患者の治療に卓効が有ることが判明した。本法に依れば  $10^{-6}$  M 程の  $\text{Cu}^{++}$  は迅速簡便に定量出来、その変動係数は約 5.6% 程度で有ると云う結果が出た。

1) 神森, 池田, 金属学会誌23, 100 (1959)

2) 齊, 長尾, 分析化学8, 800 (1959)

B103      ディヒドロアントラキノン系のポーラログラフィー (第7報)  
            銅-アリザリンキレート化合物の生成に就いて

○ (熊大薬) 安河内 一夫 (九大生産研) 清山 哲郎  
          (九大工) 坂井 渡

アリザリン (1,2-ジヒドロオキシアントラキノン) のポーラログラフ的還元による還元波がセミキノンだけによるとは考えられぬような二段波を示した。これは溶液中で緩衝液や附加電解質に含まれている金属イオンとのキレート化によるものではないかと考えたので、この点に就いて第3, 5, 6報で報告した。然し更にこの金属とのキレート化合物を確認する為に化合物自体のポーラログラムと比較検討することを考え、キレート化合物を最も作り易くポーラログラフ的測定可能な銅キレート化合物を合成することにしたが、意外に一定比の化合物を得ることが困難で銅とアリザリンの混合比及び濃度の差異により生ずるキレート化合物の組成が異なる結果が得られた。それでこの変化をポーラログラフ法を利用して測定した。

実験方法はアリザリン, 錯酸銅溶液の両者の濃度を $10^{-2} \sim 10^{-5} M/l$ の間で数種作り, その混合比を変えて組合せ, 測定試料は活栓付試験管中で二昼夜程度放置すると完全に液と沈澱に分離するからその上澄液をとりアルコール添加の緩衝液を加えポーラログラムを得る。

この場合の液中の両イオン濃度を測定し, 試料作成時との差により沈澱の濃度を知る方法をとった。この方法が銅-アリザリンキレート化合物の測定に利用出来ることは第3報に報告した。

以上の実験結果から銅-アリザリンのキレート化に就いては, 混合時の両者の濃度が高い程, 又銅イオン濃度がアリザリンに対して大きい程その沈澱は通常考えられているように両者の比が1:2を示さず銅の比が大きくなる。両者の濃度が $10^{-3} M/l$ 程度での測定では銅とアリザリンの比が10:1, 5:1, 2:1ではこの混合比に近い沈澱を生じるが, 1:1, 1:2ではその沈澱比は不安定となり, 更に1:5, 1:10のようにアリザリン濃度が大きくなるとその沈澱は1:2と安定した比を示す。不安定な部分もその試料濃度を稀薄にしてゆくとその沈澱の組成が異なつてきて1:2に近づくように考えられ, これが最も安定な状態であろう。

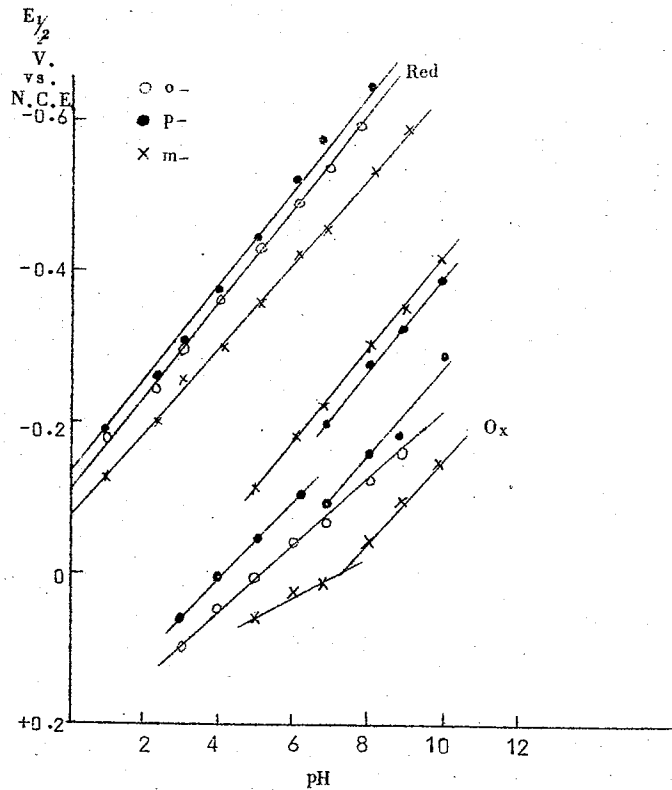
これらの沈澱の中の大量の銅の結合又は吸着に就いては更に沈澱に就いて検討する積りである。

B104 ニトロ・フェニルヒドラジン異性体のポーラロ  
グラフ波について

(京大農) ○永田美之介 北尾弘一郎 箱 勇

種々の phenylhydrazine 置換誘導体の内 p- (I), o- (II) および m-nitrophenylhydrazine (III) の三異性体についてそのポーラログラフ的挙動が研究された。これらはすべてヒドラジンに基く陽極波およびニトロ基による還元波を示す。

陽極波については, (I) は pH の全領域に亘つて 2 電子酸化に相当する一段波を与え, pH > 6 においてより陰電位に pre-wave を示し, (II) は (I) と異なり 1 電子波高に相当する一段波にして pre-wave を伴わない。(III) は pH > 4 にはクロロイオンの陽極溶解のために陽極波は妨害を受け, pH > 5 において pre-wave を有する 4 電子酸化液を与える。これら陽極波の半波電位の pH に対する関係は第 1 図に示す通りである。(I) 及び (II) の波高は酸, 中性では略々一定値を保つが, アルカリ性においては時間と共に減少する。これら陽極波の反応機構はつまびらかではないが, ヒドラジンによる水銀の陽極溶解によるものと推定される。(I) および (III) の pre-wave は, 濃度-波高関係が飽和曲線の形状を示し, 水銀圧-波高関係が直線状になり, 又電気毛管曲線の形状から推察すれば, 酸化体の吸着に基く所謂吸着波であると考えられる。最大吸着量の計算値はかなり小さい。これは, pre-wave が吸



着波の性質を示すだけでなく、一方吸着による電極反応の阻害を仮定すれば、波が二分されて主波がより陽の電位に移行したと解釈される。半波電位に対する置換基の効果も推論された。

一方、還元反応においては、(I) および (II) は 2 電子、(III) は 4 電子の不可逆な一段還元波を示し、夫々ニトロソおよびヒドロキシルアミンへの還元と考えられる。陽極波同様 (I) および (II) の波高はアルカリ性において時間的に減少する。

## B105 Thiamine Disulfide と関連物質のポーログラフィー (II) 電流-電圧曲線の挙動について

(京大農) 館 勇 千 田 貢 〇 柴 部 禎 巳

Thiol 型 Thiamine との Disulfide 化合物として Thiamine Tetrahydro-furfuryl Disulfide (TTFD), Thiamine hydroxy-ethyl Disulfide (TOED) について検討した。

Citrate-Phosphate-Borate 系緩衝液, 0.2N KCl 中での TTFD, TOED のポーログラムを解析し次の結果を得た。E<sub>1/2</sub> ~ pH 曲線は pH7 より酸性では、いずれも一定の傾斜をもつ直線で pH 7.5 ~ 8 に屈折点があり、強アルカリ溶液中では E<sub>1/2</sub> は pH によつて変化しない。波形解析の結果、log(i<sub>d</sub> - i)/i<sup>2</sup> ~ E が直線関係で示され、それぞれ半波電位付近で一定の傾斜 ΔV<sub>1</sub> を持ち、この傾斜 ΔV<sub>1</sub> は濃度 (10<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-3</sup>M) 温度 (15 ~ 35°C) pH (3 ~ 9) 各変化に対して殆んど変化が認められない。更にこの傾斜 ΔV<sub>1</sub> に対する buffer capacity の影響を検討したが、変化はみられなかつた。次の表に ΔV<sub>1</sub> と E<sub>1/2</sub> の特性の一部を示す。

	TOED	TTFD
1. ΔV <sub>1</sub>	~ 75 mV.	~ 65 mV.
2. ΔV <sub>1</sub> の濃度変化 (10 <sup>-4</sup> ~ 10 <sup>-3</sup> M)	なし	なし
3. ΔV <sub>1</sub> の温度変化 (15 ~ 35°C)	僅かに正の傾向	僅かに正の傾向
4. $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}}$	~- 95 mV	~- 65 mV
5. $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial *C_0}$	~ 95 mV	~ 90 mV
6. $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}$	~ 2 mV	~ 1.5 mV

Disulfide 化合物について今までの実験結果を考えに入れると、以上の性質は一般的なものと思われる。ΔV<sub>1</sub> が濃度即ち電流密度によつてほとんど変わらないということは、吸着の相互作用が波形に対して大きく働いていないことを示している。S-S 化合物の還元波は非可逆波である。非可逆波では pH による半波電位の変化が重要であるが、この点については、2 電子還元が最初

の可逆な1電子反応に続いて非可逆な1電子還元が起るとする考え方と、最初に pH に関係する可逆反応、例えばdismutation 反応とそれに続く非可逆反応とする考え方の二つの方向で推論を進めている。濃度と半波電位との関係については、この様な大きな値に対して十分な考察をしていないが、古くから云われている様に Disulfide 化合物と SH 化合物とによる平衡電位が SH 化合物の濃度にも関係するという事実に着目している。半波電位と温度との関係は、この波が本質的に非可逆波であることを示していると思われる(温度による  $i_d$  の変化だけでは説明できない)。

以上の挙動に対応する理論的考察は、更に種々の型の S-S 化合物のポーログラム還元波の実験事実をまつて(例えば環状 S-S 化合物である  $\alpha$ -Lipoic acid では、かなり異つた挙動がみられる)、更に深く進めていきたい。

## B106 有機溶媒のポーログラフィー (2)

### acetonitrile-水混合溶媒における無機イオンのポーログラフ的挙動について

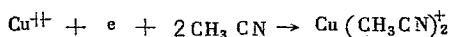
(京大農) ○高橋玲爾 簡 勇

acetonitrile は透電恒数もかなり大きい液体で粘度も小さく、その酸性塩基性は共に水よりも遙かに小さい。無機塩をかなり溶解し、有機物に対する溶解性も大きいのでポーログラフ的にも有望な有機溶媒の一つである。

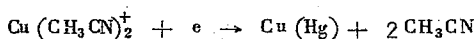
たゞし electron donative な窒素原子を有するため溶存物質と特異的な solvation ないし錯形成をなす可能性がある<sup>1)</sup>。前にこのことについて acetonitrile-水混合溶媒中の  $Ag^+$  について、その限界拡散電流値よりの考察がなされたが<sup>2)</sup>、ここでは同じ溶媒中の  $Cu^{++}$  についてその半波電位及び拡散電流値より論じ、さらに他の一二の無機イオンについて比較考察を行う。

支持塩としては  $KNO_3$  及び  $(C_2H_5)_4NBr$  を用い、電解液は agar によつて規定カロメル電極と結合された。recorder の遅れを避けるため測定はすべてプロット法とし、電流値はブランクを差引いて決定した。反応の可逆性は logプロットの直線性とその傾斜から確かめられた。電位の測定値にはすべて ohmic drop の補正を加え、電流値決定におけるブランク値にもこのことを考慮に入れた。

$Cu^{++}$  のポーログラフ波は水溶液中で極大現象を示すが 14.5% - acetonitrile 中ではこの極大は殆ど消失し、それ以上の acetonitrile 含量では全く現われない。 $Cu^{++}$  は水溶液中では可逆な2電子還元に対応する唯1個の波を与えるが、微量の acetonitrile 添加によつて2段波となり、それぞれは充分なる可逆性を有する1電子還元波であることが 0.99% - acetonitrile の増加とともに移行することが確かめられ、Stackelberg の銅アンモニア錯イオンに関する扱ひ<sup>3)</sup> を準用し、この acetonitrile 濃度範囲では第1波は



第2波は





に相当することが結論された。すなわち  $\text{Cu}^+$  は安定なる錯イオンを形成するのに対し  $\text{Cu}^{++}$  は上記の範囲では acetonitrile に対し電位決定に関与する程の結合力を有しないものと考えられ、このことは電流値において  $\text{Cu}^{++}$  の拡散によつて支配されると考えられる全波高が acetonitrile の量によつて、 $\text{Ag}^+$  の場合に比べて僅かしか変化しないこととも対応する。なおこれらの測定には  $\text{Tl}^+$  を共存させ、その半波電位が殆ど変化しないことから、junction potential の変化は無視された。

$\text{Tl}^+$  のポーラログラフ波は検討せる acetonitrile の含量の全領域において典型的なる還元波を示し、40%-acetonitrile 中に到る迄殆ど半波電位に変化を生じない。限界拡散電流値にも特異な変化は見られず、従つて  $\text{Tl}^+$  の acetonitrile に対する結合力は極めて小さいものと考えられる。逆に  $\text{Tl}^+$  の半波電位に対し acetonitrile は何らの影響も与えないものと仮定すれば、acetonitrile 添加による junction potential の変化は40%程度迄は殆ど問題にならず、76%程度に到つて約70mVとなることが推定される。

- 1) I.M.Kolthoff and J.F.Coetzee; J.Amer.Chem.Soc., 79, 1852 (1957)
- 2) 高橋・館; ポーラログラフ討論会 (1959)
- 3) M.von Stackelberg und H.von Freyhold; Z.Elektrochem., 46, 120 (1940)

## B207 多孔性イオン交換膜を用いた三室法による 芒硝水溶液の電解

(野口研) 織田 健一 ○富沢 利 芥藤 武男

芒硝水溶液の電解において、イオン交換膜を用いて陽極室の水素イオンの漏出を防ぐ研究が行われているが、この方法では濃厚な硫酸を高い電流効率で得ることは困難であつた。著者らはイオン交換樹脂を構成体とし、多くの細孔が膜を貫通しており、水圧差によつて溶液が透過しうるような多孔性のイオン交換膜を製作し、これを隔膜として、芒硝水溶液の三室電解を試みた。

陽極は  $\text{Pb-Ag}$  (1%) 合金、陰極はニッケル鍍金鉄板、陽極室と中間室の間に多孔性アニオン交換膜、陰極室と中間室の間に多孔性カチオン交換膜を隔膜として用いた。芒硝水溶液は中間室に供給される。

多孔性イオン交換膜は、微粉のイオン交換樹脂、結合剤および開孔剤をよく混合して、加温ロールにて製膜したものである。隔膜の面積は  $12 \times 8 \text{ cm}^2$  である。厚さは2mm、中間室における隔膜間の間隙は6mm、極室における極板と隔膜との間隙は10mmである。

極室より流出する硫酸および苛性ソーダの濃度が一定値に近づいたところを定常的な状態とした。電解条件をいろいろと変化して行つたが、その代表的な値を抽出して次表にのせる。

この実験で用いた多孔性イオン交換膜は決して優秀なものではなかつたが、濃厚な芒硝溶液では高い電流効率で電解を行うことができた。

注目すべきは供給芒硝濃度よりも極室より得られる溶液が高いことであつて、特に0.5Nの芒硝溶液を供給して1~2Nの硫酸または苛性ソーダが得られた。しかしこの場合には極室液の芒硝濃度が著るしく稀薄になるために、多孔性イオン交換膜を通じて電気泳動によつて中間室に入る水素イオンまたは水酸イオンが増加して、電流効率が低下する。

電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電圧 (V)	供給芒硝 液濃度 (N)	隔室名	流出 速度 (°C/hr)	流出液濃度 (N)			電流 効率 (%)	
5.2	3.9	4.500	a	132	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.353	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.830	97.3
			m	54	NaOH	0.119	"	4.319	
			c	47	NaOH	2.732	"	2.950	
10.4	5.5	4.346	a	134	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.680	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.074	96.1
			m	97	NaOH	0.023	"	4.194	
			c	180	NaOH	2.005	"	3.269	
5.2	6.7	0.516	a	111	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.235	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.152	73.9
			m	173	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.032	"	0.198	
			c	83	NaOH	1.690	"	0.024	
7.3	6.8	0.502	a	148	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.319	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.105	76.5
			m	353	NaOH	0.032	"	0.231	
			c	86	NaOH	2.256	"	0.017	

註 aは陽極室，mは中間室，cは陰極室を示す。

## B208 隔膜法食塩電解におけるコバルトイオンの影響

(横浜国大 鶴見曹達\*) 荻原 孝 大浦修身 ○松野武雄  
福永富雄\* 鈴木 脩\*

目的 隔膜法食塩電解において電解液中に微量(数mg/l)の重金属イオン(例えばCo<sup>++</sup>)を添加すると、陽極黒鉛の消耗量が減少したり、消費電力に若干の低下がみられる。この原因および機構について従来知られていないので、これを解明するのが本研究の目的である。

### 実験経過および結果

- (1) 電解液中に微量のCo<sup>++</sup>を添加すると55~60°C以上ではCoCl<sub>2</sub>またはCoCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>の錯イオンを形成していることが吸収スペクトルより確認された。
- (2) この錯イオンは陽極で放電し、コバルト酸化物(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と推定される)被膜が黒鉛上に析出する。
- (3) 種々の濃度のCo<sup>++</sup>をふくむ電解液中で60°C, 6A/dm<sup>2</sup>の電流密度の下に模型電解槽で電解したときの陽極電位はつぎのようになった。

CoCl <sub>2</sub> のwt%	0	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	1
陽極電位(V) (対飽和甘汞)	1.2672	1.2644	1.2457	1.1327	1.1423
pH	3.9	3.4	3.4	3.2	1.6

(4) 黒鉛の消耗量を試験するために、16時間の予備電解( $\text{Co}^{++}$ を含ませぬブライン)を行い、ついで $\text{Co}^{++}$ を含む液で1時間電解してから、その陽極をよく洗滌乾燥后、水電解の陽極として4時間、 $10\text{A}/\text{dm}^2$ のもとで消耗試験を起つた。その結果を次に示す。

CoCl <sub>2</sub> 添加量 (wt.%)	総減量 (mg)	粉末量	
		(mg)	%
0	657.5	176.0	26.8
$10^{-4}$	477.0	129.0	27.0
$10^{-3}$	286.7	69.7	24.3
$10^{-2}$	143.5	30.7	21.4
1	4.3	3.8	88.4

(5)  $\text{Co}^{++}$ の物質収支を $10^{-3}$  wt % 電解液に添加したとき測定した結果、液中に約66%、マツドに約25%、電極上に約9%の割合で存在していた。

(6) ガス分析、その他についても検討した結果、 $\text{Co}^{++}$ は電解成績に種々の影響を及ぼすことが判つた。

## B 209 芒硝電解による過硫酸塩製造に関する研究

### (その1)

(京大工) 吉沢四郎 日根文男 ○山下正通

目的 従来の芒硝電解においては電力消費量の大きいのがその欠点とされていた。これは、硫酸酸性溶液中で用いられる不溶性陽極の酸素過電圧が極めて大きいためである。そこで吾々はすでにこの過電圧を下げる研究を行つたが、むしろ、逆に過電圧の高いことを利用して、硫酸々性芒硝溶液を電解酸化して過硫酸塩を製造したならば、芒硝電解をより一層特徴付けられるのではないかという考えのもとで実験を行つた。

方法 不溶性陽極として白金板、陰極として鉛板(または水銀)を用いて隔膜法電解を行い、電解条件を設定した。陽極室は氷冷し、液は静置状態の場合と循環した場合とについて、それぞれの電流効率、収量と陽極過電圧との関係を比較検討した。陽極過電圧は硫酸第一水銀電極を用いて測定した陽極電位から開路時の電位測定より平衡電位を求め、その差の値をもつて過電圧とした。測定は自記電位差計にて行つた。なお、電解液のオーム損を知るために電導度の測定を各組成の液について行つた。

結果 最適電解条件の液組成は $15\text{N}-\text{H}_2\text{SO}_4$ の飽和芒硝溶液、電流密度は $100\text{A}/\text{dm}^2$ 、電流濃度は $20\sim 30\text{A}/\ell$ 、液温約 $10^\circ\text{C}$ であつて、電流効率80%以上を得た。ただし、過硫酸塩析出に従つて電流効率は次第に低下する。これは、陽極液を循環することによりある程度阻止されうる。陽極電位は液循環の場合の方が静置状態のときよりもやゝ低いことも明らかになつた。これらのことは、白金電極面上に生成した結晶とか発生気泡などによる抵抗部分の除去効果によつて電位が低下されたり、液循環によつて隔膜内に中性層が収まるために電流効率が上るのではないかと

思われる。電解液の電導度測定において結晶析出した組成のものでは急激に電導性が悪くなる。このことからしても電極面に結晶が析出した場合には抵抗過電圧が加算される恐れが多分にある。種々の点を総合してみると電解液は循環した方が電流効率もよく液冷却効果があつて生成された過硫酸塩の分解を防ぎ収量を増す点からしても得策である。また、電解自体を冷却する必要がある。生成された過硫酸ソーダの純度は可成り良好であつた。

## B 210 クロレート電解槽の槽電圧の検討

(昭和電工 K.K.)      ○ 遠藤 為 康

Vivion de Valera はクロレートソーダ電解槽の槽電圧について次の式を与えている。

$$E_{obs} = 1.09 + (V_a + V_c) + RI$$

ここで  $E_{obs}$  : 槽電圧の測定値 (V)  
 $V_a$  : 陽極過電圧 (V)  
 $V_c$  : 陰極過電圧 (V)  
 $RI$  : 液抵抗による降下電圧 (V)

この式に於ける 1.09V は可逆電圧であつて、その算出基礎を第1表に示し、更に McLaren その他が測定したクロレート電解中の陽極電位及び陰極電位の値から求めた酸化電位と還元電位の和も 1.09V に近似的であるとしその算出過程を第2表に示している。

他方、ニコリスキー及びフリスの研究によれば、次亜塩素酸及びその塩の溶液に於ける酸化電位は溶液の pH 値によつて変動し、その関係は Fig 1 の曲線(III)によつてあらわされると述べている。

第1表 槽電圧解析表

I (A)	$D_a$ (A/dm <sup>2</sup> )	$V_a$ (V)	$D_c$ (A/dm <sup>2</sup> )	$V_c$ (V)	RI (R=0.0004Ω) (V)	$V_a+V_c+RI$ (V)	$E_{obs}$ (V)	$E_r$ (V)
30	0.12	0.55	0.06	0.36	0.01	0.92	1.92	1.00
300	1.2	0.91	0.6	0.53	0.12	1.56	2.60	1.04
400	1.6	0.94	0.8	0.55	0.16	1.65	2.71	1.06
500	2.0	0.96	1.0	0.56	0.20	1.72	2.82	1.10
600	2.4	0.98	1.2	0.57	0.24	1.79	2.92	1.13
700	2.8	0.99	1.4	0.58	0.28	1.85	2.98	1.13
850	3.5	1.00	1.7	0.59	0.34	1.93	3.06	1.13
900	3.6	1.01	1.8	0.60	0.36	1.97	3.08	1.11
1000	4.0	1.01	2.0	0.61	0.40	2.02	3.14	1.12
1100	4.4	1.02	2.2	0.62	0.44	2.08	3.18	1.10
1200	4.8	1.02	2.4	0.62	0.48	2.12	3.22	1.10
1300	5.2	1.03	2.6	0.63	0.52	2.18	3.29	1.10

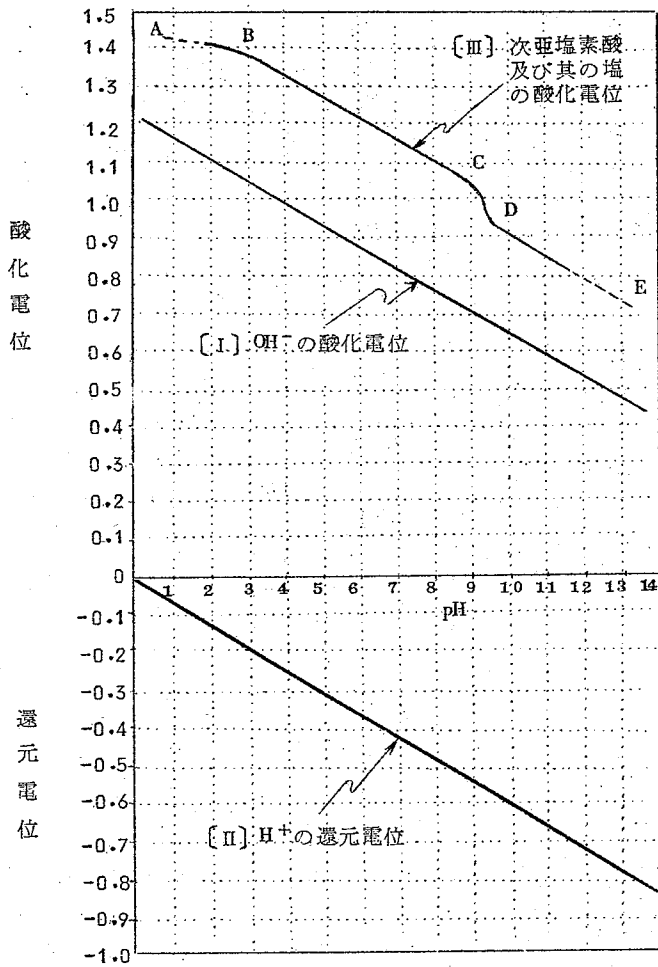


Fig. 1 酸化，還元電位 - pH

第2表 酸化-還元電位算出表 - I (satu.HgCl cell 基準)  
 $V_a = O_2$  O.V.

Da (A/dm <sup>2</sup> )	Ea (V)	Va (V)	Ea-Va (V)	Ec (V)	Vc (V)	Ec-Vc (V)	Er (V)
1	1.17	0.90	0.27	1.27	0.56	0.71	0.98
2	1.22	0.96	0.26	1.42	0.61	0.81	1.07
4	1.28	1.01	0.27	1.46	0.67	0.79	1.06
6	1.30	1.04	0.26	1.49	0.73	0.76	1.02
9	1.33	1.07	0.26	1.52	0.79	0.73	0.99
12	1.34	1.10	0.24	1.55	0.85	0.70	0.94
16	1.37	1.12	0.25	1.58	0.91	0.67	0.92

第3表 酸化-還元電位算出表 - II (H<sub>2</sub> electrode 基準)  
 $V_a = O_2$  O.V.

Da (A/dm <sup>2</sup> )	Ea (V)	Va (V)	Ea-Va (V)	Ec (V)	Vc (V)	Ec-Vc (V)	Er (V)
1	1.42	0.90	0.52	1.02	0.56	0.46	0.98
2	1.47	0.96	0.51	1.17	0.61	0.56	1.07
4	1.53	1.01	0.52	1.21	0.67	0.54	1.06
6	1.55	1.04	0.51	1.24	0.73	0.51	1.02
9	1.58	1.07	0.51	1.27	0.79	0.48	0.99
12	1.59	1.10	0.49	1.30	0.85	0.45	0.94
16	1.62	1.12	0.50	1.33	0.91	0.42	0.92

第4表 酸化-還元電位算出表 - III (H<sub>2</sub> electrode 基準)  
 $V_a = Cl_2$  O.V.

Da (A/dm <sup>2</sup> )	Ea (V)	Va (V)	Ea-Va (V)	Ec (V)	Vc (V)	Ec-Vc (V)	Er (V)
1	1.42	0.15	1.27	1.02	0.56	0.46	1.73
2	1.47	0.16	1.31	1.17	0.61	0.56	1.87
4	1.53	0.18	1.35	1.21	0.67	0.54	1.89
6	1.55	0.19	1.36	1.24	0.73	0.51	1.87
9	1.58	0.22	1.36	1.27	0.79	0.48	1.84
12	1.59	0.25	1.34	1.30	0.85	0.45	1.79
16	1.62	0.28	1.34	1.33	0.91	0.42	1.76

今こゝでValera が提唱している可逆電圧の値 1.09V を Fig 1 にもとづいて検討するため  
 に、第2表の値を水素電極基準に修正すると第3表が得られる。この第3表の酸化電位の値  
 0.49~0.52Vを用いて直線〔I〕及び曲線〔III〕から陽極液のpH 値を推定すると12 pH以

上となり強アルカリ性を示す。又還元電位の値  $0.41 \sim 0.56V$  を用い直線〔II〕について陰極液の pH 値を推定すると  $7 \sim 9$  PH となる。

クロレート電解に於ては、陽極液は酸性に、陰極液はアルカリ性に偏っていることは武井教授の研究報告にもあきらかなことであつて、陽極液が  $12$  PH 以上の強アルカリ性であるような酸化電位の値は極めて不合理である。これは Valera が陽極過電圧に酸素過電圧の値を用いたことに起因すると考えられたので、これを塩素過電圧に置き換えて計算すると第4表の通りとなつた。

この第4表で得られた酸化電位の値を用いて曲線〔III〕から陽極液の pH 値を推定すると  $4$  PH 位となるので極めて合理的であると考えられ、又その可逆電圧は  $1.73 \sim 1.89V$  となる。

クロレート電解に於ける槽電圧を決定する場合、通常陽極過電圧には酸素過電圧の値が用いられているが、Valera が槽電圧について解析した値をニコリスキー及びブリスの研究結果と比較して、陽極過電圧には近似的に塩素過電圧を用いる方が合理的であり、Valera が提唱した可逆電圧の  $1.09V$  は  $1.92V$  に改めるべきだと考えられた。

B 211

## 塩素酸塩電解の研究

### 陰極表面処理の影響

(東大生産研・入間川ゴム(株)\* 野崎 弘 長島 清治  
鈴木 武男\*

**目的** 塩素酸塩電解に於いてその電極(陰極)の表面を処理することによつて電解に於ける陰極還元を防止し電流効率を向上せしめることを本研究の目的とする。

**方法** 本実験に於いて電解槽には容量  $500cc$  の広口瓶を用いゴム栓を用いて栓をし、電極(陰陽両極)はこのゴム栓に穴をあけて穴より槽中に押し込む。このゴム栓には電極の他に電解液の温度を測定する温度計、分析用試料の取り出し口、及び電解ガスを取り出す導管をそなえ、他から電解ガスがもれないようにする。

電解槽は恒温槽に入れ電解時間中一定温度に保てるようにする。電解ガスは導管よりヨードカリ溶液を通し、発生した塩素ガスを吸収させてから水上置換法によりガスビュレットに導き電解のガス発生量を求める。

電解液は食塩の  $250\%$  水溶液  $400cc$  を前記電解槽に入れて電解し、常法により電流効率(陰陽両極)  $ClO$ ,  $ClO_2$  の生成の時間的変化を求める。

陽極は白金を用い、陰極には黒鉛を用いる。陰極に用いる黒鉛は諸種有機物をしみこませたもの、及び処理したものを使用する。

**結果** 数回の実験に於て処理した電極を用いて電解した場合と、未処理の電極を用いて電解した場合とでは処理した電極を用いて電解した方が  $ClO$ ,  $ClO_2$  の時間的生成量がよい。したがつて電流効率も向上している。

電極の表面処理による浴電圧は殆ど変化(同一電流密度に対して)は認められなかつた。

クロム塩を使用するとその効果が一層よくなることも認められた。処理電極を使用すると未処理電極を使用した場合よりも  $ClO$  の濃度が高くなつたことが経験された。

## B 212 電解槽内の液の流れについて(その一)

(京大工) 吉沢四郎 日根文男 ○水本省三

電解槽内部の流体の挙動は非常に複雑で、理論的解析は一般的に不可能、または非常に困難であるが、簡単な場合について近似的概念を得れば、より複雑な場合にも定性的考察が可能である。対象を定常状態の層流れに限り、器壁と垂直な速度成分を無視するものとする。

無限平行平板間の流れの場合、器壁の速度を  $u_1, u_2$ 、厚さを  $h$ 、流速分布が器壁よりの距離の二次式で表されるものとするれば、運動方程式

$$\partial p / \partial x + \partial (\rho g z) / \partial x + \partial (\rho v^2 / 2) / \partial x + \partial^2 (\mu u^2) / \partial x^2 = 0$$

の摩擦項は  $12\mu \{ q - (u_1 + u_2) h / 2 \} / h^3$  となり、 $q < (u_1 + u_2 - \sqrt{u_1 u_2}) h / 3$  または  $u_1 u_2 < 0$  のとき  $u < 0$  なる部分を生じる。(円管では摩擦項は  $8\mu (q - \pi r^2 u_1) / r^4 \pi$ ) 末端条件および渦による損失を考慮すれば、その流路の流れを知ることが出来る。 $u_1$  が機械的移動でなく、連続的な密度差による流れ、あるいはガスを含む液相の上昇などによる場合も定性的には同様と考へて、電解槽内における液の流れを説明することが出来る。密度の異なる A, B 二種の流体が底勾配  $\alpha$  の無限平板間を流れるとき  $\rho_A < \rho_B$ 、境界面における静圧を  $p_0$  とすれば

$$B : -(\sin \alpha - \cos \alpha \frac{dh_B}{dx}) \rho_B g + \frac{dp_0}{dx} - \frac{q_B^2}{h_B^3} \rho_B \frac{dh_B}{dx} a + \frac{12\mu_B}{h_B^3} (q_B - \frac{u_1}{2} h_B) = 0$$

$$A : -(\sin \alpha - \cos \alpha \frac{dh_A}{dx}) \rho_A g + \frac{dp_0}{dx} - \frac{q_A^2}{h_A^3} \rho_A \frac{dh_A}{dx} a' + \frac{12\mu_A}{h_A^3} (q_A - \frac{u_1}{2} h_A) = 0$$

により液面は決定される。たゞし  $a, a'$  は流速分布により定まる常数で  $u_1 = 3(q_A \mu_A h_B^2 + q_B \mu_B h_A^2) / 2 h_A h_B (\mu_A h_B + \mu_B h_A)$  である。水銀のように  $\rho_B \gg \rho_A$  の場合は、B の流れに及ぼす A の流れの影響は小さい。  $a$  が大で  $\beta$  単独の流れのときの常流水深が、限界水深に比して充分小さい場合、 $h_A + h_B = \text{const.}$  なる流路では、 $h_B$  はほぼ一定に保たれる。さて電解槽は多くの単一流路が連結された複合流路系として考えることが出来る。よつて単純化された二三の複合水路系について考察した。又密度差による流れの流路末端で二種の液の混合がおこっている場合と同様に考へてより複合水路系について考察し、ガスを含む系もこの特殊な一例として電解槽内の液の流れを取扱つた。

## B 213

### 電解によるフッ素化(3)

#### カルボン酸のフッ素化

(名工試) ○小島林平 林 禎一 高木終司

目的：第1, 2報ではトリフルオン酢酸を製造する目的で、氷酢酸、アセトン、塩化アセチル等を原料とした実験結果について報告した。今回はさらに炭素数の多いプロピオン酸、 $n$ -酪酸、カブロン酸、カプリル酸等をフッ素化した結果を述べる。このような炭素数の多いカルボン酸を電解フッ素化すると原料よりも炭素数の少いフッ素化された酸フッ化物を生ずる。従つていろいろなパーフルオルカルボン酸がどのような割合で生成するか、また電解電流の方向を週期的に逆転すると生成するパーフルオル酸の収量と割合がどのように変化するかを知るため



に実験を行つた。

方法：電解操作は前報と殆んど同じであるが、ニッケル製で下部にコックと内部に浴温を調節するための銅製蛇管とをとりつけた電解ソウも用いた。そして沸点の高い生成物はコックを開いて取り出した。低沸点生成物はパーフルオル酸ナトリウムとし、高沸点生成物はカリウム塩とした。パーフルオル酸ナトリウムの混合物は赤外線吸収スペクトルによる Base line法で分析した。なお電解は最初の  $D_A = 2.6 \sim 3.0 \text{ A/am}^2$ 、浴温  $5 \sim 8^\circ\text{C}$  で行い、ソウ電圧は一方向の直流のとき  $4.7 \sim 5.4\text{V}$ 、電流を逆転したとき  $5.5 \sim 9.0\text{V}$  であつた。

結果：プロピオン酸とル-酪酸をフツ素化したときは、酢酸の場合と同様にそれらの酸無水物を原料とした方が多量のパーフルオル酸が生成した。またプロピオン酸とル-酪酸とを比較するとパーフルオル酸はかえつて炭素数の多いル-酪酸から多量に得られた。しかしそれらの無水物ではパーフルオル酸の生成量は殆んど同じであつた。生成したパーフルオル酸の割合はプロピオン酸を原料としたとき、パーフルオルプロピオン酸がトリフルオル酢酸より多く、酪酸のときもパーフルオルプロピオン酸が多く、パーフルオル酪酸とトリフルオル酢酸は少なかつた。

カブロン酸、カプリル酸をフツ素化したときは、原料と同程度の炭素数をもつパーフルオルカルボン酸はごく少量生成したにすぎなかつた。生成した炭素数の少ないパーフルオル酸の割合は大體トリフルオル酢酸が一番多く、パーフルオルプロピオン酸、パーフルオル酪酸の順に減少した。

いずれの場合も週期的に電流の方向を逆転して電解した場合が、ソウ電圧は高くなつたけれどもパーフルオル酸の収量は著るしく向上した。また電流の逆転により生成するパーフルオル酸の割合はあまり変らなかつた。

## B 214 アルミン酸ソーダ溶液からいわゆるバイア ライト (b) の生成について

(東工大・資源研) 舟木好右衛門 清水義勝

アルミン酸ソーダ溶液の加水分解の場合、ハイドラルジライトの生成するのは周知のことであるが、Fricke はこの他にその処理条件によりバイアライト (a) およびバイアライト (b) が生成し、バイアライト (b) はハイドラルジライトとバイアライト (a) との中間生成物であると報告している (Z. anorg. u. allgem. Chem. 175, 249 (1928), 179, 287 (1929))。バイアライト (a) とは現在一般に認められているバイアライトであるが、バイアライト (b) に関しては Fricke の報告以来これの存在を確認する報告は見当たらないようである。筆者らはアルミン酸ソーダ溶液に炭酸ガスを通じた場合、室温においてはバイアライトが生成し、溶液の温度を  $100^\circ\text{C}$  近くにした場合にはハイドラルジライトが生成するが、この中間において Fricke のいうバイアライト (b) に該当するものが見出された。これらについて報告する。

実験方法はアルミニウム (99.99%) を  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.6$  になるようカセイソーダ溶液に溶解させてアルミン酸ソーダ溶液を作り、比重を 1.25 に調製した。この溶液の温度を  $0^\circ\text{C}$  から  $100^\circ\text{C}$  まで変化させて、これに炭酸ガスを  $250\text{ml}/\text{min.}$  の割合で通ずることにより生成するアルミナ水和物を X 線により調べた。なおこれら生成物の加熱変化もあわせて検討した。

実験結果について述べると、アルミン酸ソーダ溶液に炭酸ガスを通ずる場合、室温においてバイアライトが生成することはすでに知られているが、溶液の温度を上げて行く場合は  $60^\circ\text{C}$  にお

いて生成したものはそのX線図にパイアライトに該当しない回折像が現われた。温度を上げるにつれてその含有量が増加し、さらに100°C近くではヒドラルジライトの生成をみた。しかしこの中間の生成物はパイアライト、ヒドラルジライトまたはこの両者を随伴して生成し、単味のものはいらされていない。これのX線数値を表1に示す。これがFricke のいうパイアライト (b) と比較してほぼ一致している。また加熱減量曲線はヒドラルジライトおよびパイアライトとはほぼ同じ挙動を示した。

表1. パイアライト (b) のX線回折値

Fricke の報告		筆者らの測定値		Fricke の報告		筆者らの測定値	
$d$ (Å)	強度	$d$ (Å)	強度	$d$ (Å)	強度	$d$ (Å)	強度
4.85	s.st.	4.791	100			1.75	9
4.34	st.	4.364	80	1.74	st.	1.72	18
3.20	m.-st.	3.22	19			1.65	6
2.67	sw.			1.62	sw.	1.61	6
2.48	m.	2.47	11	1.57	sw.	1.57	6
2.37	m.	2.39	16	1.46	st.	1.46	16
		2.25	19			1.45	8
2.24	st.	2.23	35	1.41	sw.	1.41	5
		2.18	10			1.39	6
2.07	sw.	2.08	7	1.36	s.sw.		
2.00	s.sw.	1.99	5	1.34	m.	1.33	7
		1.92	4	1.21	m.	1.20	6
1.82	s.sw.						

## B 215 イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製

(阪大工) 石野俊夫、塩川二郎

希土類元素含有鉱石から各希土類元素をできるだけ純粋な状態で抽出分離するを目的とする。分別結晶法、分別沈澱法による希土類元素相互の分離については既に報告したが、これらの方法は多大の労力と時間を要するので、本報では、イオン交換樹脂を用いて行った。イオン交換法は、精製工程にその特色を発揮する。次にPr及びSmの精製について得られた結果をのべる。

用いたカラムは $\phi$  4cm  $\times$  150cm で、Dowex 50 (20~50 mesh) を1~1.5 $\ell$  充填し、上部に希土塩化物を吸着せしめ、これを溶離剤で展開、溶離した。

### (1) Pr の分離精製

La-Pr系、Pr-Nd系混合酸化物物について行ったところ、前者の方が能率よく精製された。La-Pr系混合酸化物物中のGeの存在は、両者の分離を助けることを認め、Ceを添加することによって高収率で両者の分離精製ができた。溶離剤にはクエン酸を用い、アンモニア水で

pH = 6.0 に調節した0.1%溶液で溶離した。また  $\text{NH}_4$  型 + H型 (1:1) 樹脂の混合床を用いることにより、分離効果を損うことなく溶離液量を節減することができた。

## (2) Sm の分離精製

(Nd) - Sm -  $\Sigma$ (Y) 系混合酸化物を試料として用いた。0.1%クエン酸溶液 (pH = 5.0) で溶離したところ、純粹塩は得られなかった。しかし、ある程度の Sm の濃縮法としては満足な結果を示した。

次に、E.D.T.A. を溶離剤として用いた。すなわち、2% E.D.T.A. 溶液をアンモニア水で pH = 8.62 に調節したもので溶離した。樹脂型は  $\text{Cu}^{++} + \text{H}$  (2:1) 型を用いて良結果が得られた。この際、カラム中の溶離液の pH の低下によつて、カラムの下部に  $\text{Cu} - \text{E.D.T.A.} - \text{complex}$  等の結晶析出を認め、流速の減少を来した。樹脂型を  $\text{Cu}^{++} + \text{H} + \text{NH}_4$  (1:1:1) 型混合床に改良することによつて、この障害もなくなり、円滑に溶離が進んだ。尚、Cu と希土の分離は、電解法またはアンモニア処理法によつて行つた。

Pr, Sm 等希土の分析は吸収スペクトルによつて行い、純粹塩は発光分光分析によつて確認した。

B 216

## 塩化希土の電解分離精製に関する研究

(東工大 工材研) ○佐藤正雄 小島 武

まがき：希土中のランタンを精製する目的で本研究を行つた。ランタンは希土中で塩基性が一番強く、pH コントロールを行うと一番最後に沈澱となつて落ちて来る。後述のような条件では pH 7.4 で沈澱の生成が始まる。

研究者等は塩化物水溶液の電解による pH コントロール法を採用し、ランタン以外の希土類元素を分離した。

### 実験方法：

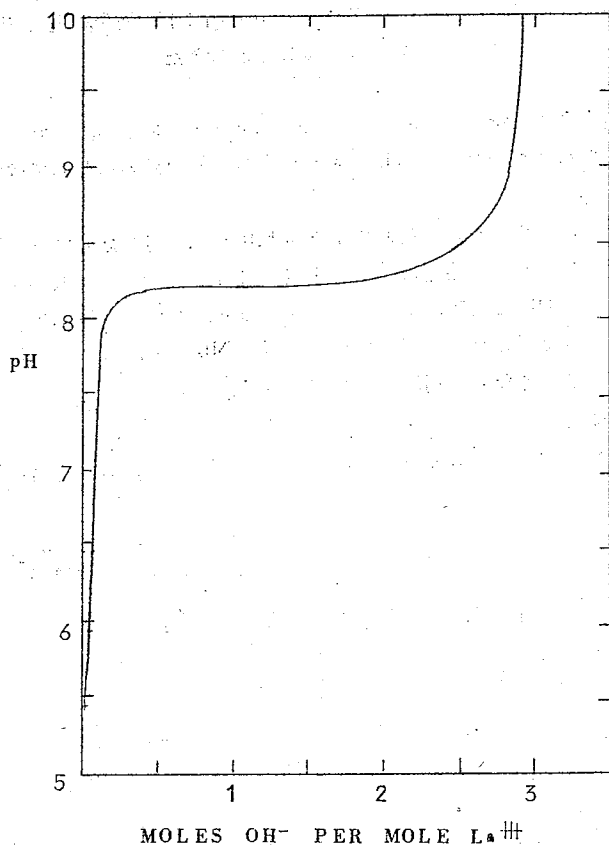
(i) 塩化ランタンの電位差滴定を次のような装置を用いて行つた。容量 500 cc のピーカー状の容器に厚い (10 mm) ガラスの蓋をし、その蓋にあけた穴を通して攪拌器、硝子電極、甘汞電極、窒素ガス送入管および苛性ソーダ注入管を装した (空気中の炭酸ガスの影響を考慮して)。

塩化ランタン溶液は 0.01 M 100 cc を水で 300 cc に希釈して用い、 $N/10 \times 0.9915$  苛性ソーダ溶液を 10 分間毎に 0.5 cc 添加し、pH の変化を日立自記記録式 pH メーターにて測定した。溶液の最初の pH は 5.75 であつた。

(ii) 塩化希土溶液の電解には H 型のガラス管を用いた。その容量は 50 cc である。電解液としては酸化希土を 3% 含むものを用いた。陰極には白金棒 (0.5 cm  $\phi \times$  5 cm)、陽極には黒鉛棒 (0.5 cm  $\phi \times$  5 cm) をそれぞれ用いた。電解液の最初の pH は 2.0 であつた。緩衝能と電気伝導度を増すために塩化アンモンを電解液 100 cc に 2 g 添加した。

### 実験結果：

(i) 電位差滴定の結果 塩化ランタンの電位差滴定の結果を示せば図の如くである。



(ii) 電解条件とその結果 上記の如き装置で電流密度  $0.15 \text{ A/cm}^2$  で 1 hr, 2 hrs, 3 hrs 電解すると, 陰極液の pH は 5.0, 6.0, 7.0 となる。pH 5 ですでに沈澱が生成し始める。電解後の各部分のネオジウムとプラセオジウムの検出を光電分光光度計による吸収スペクトルにより行つた。上記のような条件では陰極に生じた沈澱はセリウムが大部分である。この電解液ではセリウムが圧倒的に多いためである。pH 7 となるとネオジウムとプラセオジウムが落ち初める。

## B 217 硝酸稀土の熱分解に関する研究

(東工大 工材研) ◦ 佐藤 正雄 小島 武

まえがき：稀土類元素の相互分離に関しては種々の方法が発表されている。最近ではイオン交換樹脂や溶媒抽出による新分離法を用いて好結果を挙げている由である。しかし、これらの方法は手軽な方法ではない。

研究者等は硝酸稀土の熱分解を利用する旧知の分離法に再検討を加えた。

硝酸稀土とこれに硝酸アルカリを加えたものの熱分解を熱天秤により測定した報告<sup>1)</sup>は既に出ている。研究者等は理学電機KKの示差熱分析装置を用い、硝酸稀土とこれに硝酸アルカリを加えたものの熱的变化を厳密に測定した。この結果については既に原子力金属懇話会第2回研究発表討論会要旨において発表した通りである<sup>2)</sup>。

硝酸セリウムに硝酸ソーダを重量比で1:1に加えた試料の硝酸セリウムの熱分解は285°Cより始まる。そこで今回の実験では分解の適切温度として、一応、300°Cを採用した。

実験方法：テフロン製試料容器を内蔵し得るように工作した中ぐり銅塊を電気炉に入れ、加熱中の試料温度の均一を保持するようつとめた。温度計にはアルメルクロメル線を用いた。さらに、これに電子管式恒温装置を接続し、加熱温度を300±2°Cに保持した。

試料として用いた稀土にはセリウムが41.2%含まれていた。 $R(NO_3)_3 \cdot xH_2O : NaNO_3 = 2:1$ に配合した混合物を250°Cで1hr予備加熱し、その6gを一回の実験の試料として使用した。

加熱時間を2, 4, 6, 8, 10, 12 hrsと変化させ、加熱時間の分離に及ぼす影響を検討した。

加熱分解した試料を水100ccにて煮沸抽出し濾過した。

実験結果：8hrs加熱処理した試料について見ると一回の加熱分解後、水に水溶性の沈澱物中のセリウムの純度は96%に達した。濾液中には滴定(JIS M 8101)で検出されるほどのセリウムは認められなかった。

また、酸化ネオジウムと酸化プラセオジウム(各99%)の過塩素酸溶液をそれぞれ調整し、おのおのの光電分光光度計による検量線を求めた。この検量線を用い、硝酸稀土の熱分解に際するネオジウムとプラセオジウムの挙動について検討を加えた。

1) 加藤：日化 52 774(昭6)

2) 小島・佐藤：原子力金属懇話会第2回研究発表討論会要旨 P59(昭34.10月)

## B 218 ニトリルおよび酸アミド等の有機塩基による 四塩化ケイ素中のリンおよびヒ素分の除去

(東工試) 中 川 雅 直

1) 四塩化ケイ素を高純度ケイ素の原料とするためには非常に純粋なものにする必要がある。特にホウ素、リンおよびヒ素分は還元してからでは除去することが困難であるから、四塩化ケイ素中から完全に除去する必要がある。このような観点から先にニトリル(化工, 63, No.1, [1959]), 酸アミド, ケトンおよび芳香族アミン等(日化, 第13年会)の有機塩基で四塩化ケイ素を処理し、四塩化ケイ素中のホウ素分を除去する方法について検討した。その結果アセトニトリル, プロピオニトリル, ベンゾニトリル, N,N-ジフェニルアセトアミドおよびトリフェニルクロルメタン等がホウ素分の除去に有効であることが分つた。これらの塩基は三塩化リン, オキシ塩化リンおよび三塩化ヒ素等の形で存在する四塩化ケイ素中のリンおよびヒ素分の除去にも効果を表わすことも考えられるので、それ等の除去効果について検討した。

2) 精製した四塩化ケイ素(TiおよびVの含有率がそれぞれ<0.5p.p.m. および<0.2p.p.m., 少なくともファイブナイン以上の純度)単味, もしくはそれに $PCl_3$ ,  $POCl_3$ または $AsCl_3$  25ccを添加したものを25°Cに前述の塩基 $\frac{1}{200}$ モルを添加し, または $PCl_3$ および $POCl_3$ 単味に塩基を加えたとき

の状況を定性的に観察するとともに、生成した沈澱を分別または蒸溜によつて分離した後リンおよびヒ素の除去率を求めた。

3) 定性的観察結果を次表に示す。この結果のみでは  $\text{SiCl}_4$  中で  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  および  $\text{POCl}_3$  が前記のすべての塩基と反応して沈澱もしくは不揮発性化合物になるか否かは明らかでないが、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  によつて生成した沈澱は  $\text{SiCl}_4$  のみの場合より多く、また  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  によつて微紅色を呈すること、ならびに  $\text{PCl}_3$  および  $\text{POCl}_3$  単味に  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  および  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  を加えた場合には明瞭な変化が起ることなどから  $\text{SiCl}_4$  中では分子間化合物または錯塩が生成するものと考えた。ついで生成した沈澱を分別して As および P の除去効果を調べたが、過法では殆んど除去

試料 \ 塩基	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{Cl}$
$\text{SiCl}_4$	極微白沈	同 左	同 左	一部溶解	溶 解
$\text{SiCl}_4 + \text{AsCl}_3^*$	微 白 沈	同 左	微 桃 色	同 上	同 上
$\text{SiCl}_4 + \text{PCl}_3^*$	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
$\text{SiCl}_4 + \text{POCl}_3^*$	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
$\text{PCl}_3$	白沈・結晶	黄 色	桃 色	—	—
$\text{POCl}_3$	白 沈	同 上	同 上	—	—

\*  $\text{SiCl}_4$  500 cc に  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  または  $\text{POCl}_3$  を 1 cc 加えた。

できなかつた。しかし  $\text{SiCl}_4$  に塩基を加えて蒸溜すれば非常に有効に P, As が除去できた。例えば N.N. チフェニルアセトアミドを用い、P の含有率 0.7 p.p.m. の  $\text{SiCl}_4$  を処理して 0.2 p.p.m. 以下の純粋な  $\text{SiCl}_4$  を得ることができた。さらに得られた結果について検討した。

## B 219 水素還元によるニオブとタンタル塩化物の分離

(電 試) ○石山 豊次 黒田 正

〔目 的〕 種種の組成のニオブとタンタルの混合五塩化物を水素還元して、鉄などの微量の不純物を除くとともに、えられる三塩化物の純度、収量から、タンタル成分との分離効果を明らかにすることを目的とした。

〔方 法〕 混合五塩化物を沸点前後まで加熱し、気化させて、水素ガスとともに石英管中に送りこみ、その水素ガスの流量と加熱温度を調節して、五塩化ニオブだけを三塩化ニオブまで還元し、五塩化タンタルと分離する方法を採用した。

〔結 果〕

1. 混合五塩化物中の鉄分などの不純物は、 $350^\circ\text{C}$  で水素還元を行うと除去できる。しかし、分留により、あらかじめ大部分の不純物を除き、微量の混合五塩化物(たとえば不純物量が 0.1% 以下) のときには、五塩化物の損失が大きく、さほど効果はない。第 1 表に結果を示す。
2. 混合五塩化物を  $450\sim 550^\circ\text{C}$  で同様に水素還元すれば、ニオブ成分だけを三塩化ニオブに還元して、未反応の五塩化ニオブと分離できる。混合五塩化物は、沸点よりやや低温で気化させ、 $550^\circ\text{C}$  以下で還元することが必要である。 $550^\circ\text{C}$  以上では、三塩化物などの混入、

disproportionation, 逆反応などのため, 三塩化ニオブの収率は低下する。水素流量は還元部での滞在時間 1.5 分程度が適当である。実験結果を第 2 表, 第 3 表に示す。この結果から, 純度 99% 以上の三塩化ニオブをえるためには, 還元前の混合五塩化物中のニオブ成分を 60% 以上にしておくことが望ましいこと, 還元温度が高く, 水素流速が小になるほど三塩化タンタルが混入することがわかる。

第 1 表 水素還元による混合五塩化物の精製

混合五塩化物中の不純物 精製過程 (%)	Si	W	Fe	Mn	Ti	Al	Mg	Sn	混合五塩化物の損失 (%)
還元前	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0
還元後	"	<0.04	<0.02	"	"	"	"	"	5.0

注 1) 水素還元前の五塩化物の組成は, 五塩化タンタル 55.8% 残りが五塩化ニオブと不純物

注 2) 還元温度 350°C, 水素流速 3ℓ/hr。

第 2 表 水素還元による三塩化ニオブの分離

還元温度 (°C)	水素流速 (ℓ/hr)		3		6		9			
	三塩化ニオブの純度	収量	w	p	w	p	w	p		
350			0.05	81.0	0.02	97.0	0.01	99.5	0	—
400			1.58	63.0	0.83	82.0	0.34	98.0	0.24	99.5
450			2.17	55.5	1.26	77.5	0.67	96.0	0.50	99.0
500			2.41	49.0	1.76	72.5	1.06	95.0	1.26	98.5
550			2.52	46.0	1.78	66.3	0.82	91.0	1.02	96.0

注 1) w は混合五塩化物 5g に対する三塩化ニオブの収量 (g), p は三塩化ニオブの純度 (%) を示す。

注 2) 還元前の五塩化物の組成は, 第 1 表 注 1) 参照。

注 3) 混合五塩化物の気化温度は 240°C。

第 3 表 種類の組成の五塩化物から水素還元による三塩化ニオブの分離

還元温度 (°C)	水素流速 (ℓ/hr)	90		80		60		40		10	
		w	p	w	p	w	p	w	p	w	p
500	6	2.46	99.0	2.31	98.0	1.68	97.0	1.06	95.0	0.28	89.5
	9	2.24	99.5	2.07	99.5	1.48	99.0	0.82	98.5	0.21	96.0
550	6	2.78	98.5	2.52	97.0	1.95	94.5	1.26	91.0	0.41	84.0
	9	2.40	99.5	2.13	98.5	1.60	97.5	1.02	96.0	0.24	91.5

注) 第 2 表の注 1), 3) 参照。

3. さらに水素還元の平衡論的考察, 三塩化物の性質, 還元装置の改良などについて, 筆者らの研究結果を報告する。

B 220

6 価ウランの電解還元に関する研究 (オ 2 報)

## 無隔膜電解による 4 価ウラン硫酸塩結晶の連続製造法

(東大工) ○大戸敬二郎 市川英一 杉野喜一郎

〔目的〕 演者らはさきに第 1 報 (日比, 第 13 年会講演) において 6 価ウラン硫酸溶液の無隔膜電解還元による 4 価ウランの製造方法について検討し, 特殊な電解条件, すなわち陽極対陰極の面積比を  $1/30$  以下とし, 陽極電流密度を大きくすることによつて生成する 4 価ウランの陽極酸化を可及的に防止し, 4 価ウランの収率 95%, 電流効率約 15% の結果を得た。

今回はこれに引きつゞきこの無隔膜電解方式の合理化, 電流効率の向上を目的として研究をすゝめた結果, 適当な条件下で電解還元することによつて生成 4 価ウランの大部分を難溶性硫酸塩の結晶として析出させ得ることを見出し, この知見を応用し 4 価ウランを硫酸塩として直接採取する連続電解方式を創案した。この概要を報告する。

〔方法〕 本方法の要点は比較的高濃度の 6 価ウラン硫酸溶液を電流効率の良い部分で電解還元し, 生成した 4 価ウランを難溶性硫酸塩結晶として可及的に析出させこれを浮取り, 電解浮液に 6 価ウランおよび硫酸を補給して液組成を調整して電解を反復するものである。

つぎに実験条件の概要について述べる。電解条件はおゝむね第 1 報で得られた最適条件を参考にして決定した。すなわち 6 価ウラン源としては 6 価ウラン硫酸塩溶液を用いウラン濃度は  $0.2 \sim 0.4 \text{ mol/l}$  程度, 硫酸は  $2 \sim 4 \text{ N}$ , 電解温度  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ , 陰極は Pt 板, 陽極は Pt 線を使用し陽極の有効面積を極度に小さくした。陽極電流密度は  $340 \text{ A/dm}^2$ , 陰極電流密度は  $2.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$  である。電解は毎回ともおゝむね理論電気量 (6 価ウランに対して  $2F/\text{mol}$ ) の通電を行い, 後結晶を可及的に析出させ温時浮別する。結晶は少量の水, アルコール, エーテルで順次洗い塩化カルシウムデシケーター中で乾燥恒量とした。浮液は溶存 4 価ウランの定量 (重クロム酸カリ滴定) を行い, 不足分の 6 価ウランおよび硫酸を補給し再び次回の電解液とした。

〔結果〕 この連続方式を採用することによつて投入 6 価ウランはすべて順次 4 価ウラン硫酸塩として取得されウランの損失は全くない。第 2 には 6 価ウランから 4 価ウランへの変化率を最高まで高める必要がなく, 従つて実用的に電流効率の良い部分 (通常電流効率  $60 \sim 80\%$ ) で電解を連続的に行うことが出来る。つぎに本電解で取得された 4 価ウラン硫酸塩は分析の結果極めて純粋な  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  であつてポーラログラフ的検索においても 6 価ウランの混入は全く認められなかつた。

なお Pt 以外の陰極材質として Pb, Zr, Hastelloy-C について若干の検討を加えた。



B 221 モナズ石からのトリウム、ウランの製錬に関する研究(オ2報)

塩素化について

(阪大工) 石野俊夫 田村英雄 ○松本 昭 松為周信

目的 モナズ石中に含まれる希土類、リンなどの有効成分を有利に分離すると共に、トリウム、ウランを高純度に単離して、核燃料エレメントへの利用を検討する。

方法 モナズ石原鉱へ還元用炭素を混合してアーク炉で1700°C以上で加熱還元してリンを昇華分離する。次にこの反応生成物を塩素化して希土類、トリウム、ウランを塩化物とし、これらの沸点の差を利用して蒸溜法にて粗分離を行なう。最後に溶媒抽出法により精密分離精製をする。

結果 (1) 塩素化について、モナズ石原鉱を炭素と共に塩素化した場合と、アーク炉による炭素還元を行つた場合を比較した。

前者は反応温度850°C、原鉱と同量の炭素を混合し、反応時間1.5~3.0時間で塩素化した。原料中にリンは10.7%含まれている。全反応収率は、反応時間1.5~2.5時間の範囲では増加し、2.5時間で極大となる。以後著しい低下を示すが、希土類のみについては、この傾向が少ない。ウランの場合はよく昇華して反応ポート中には殆んど残留せずトラツプ各部へ分散し、その補集率は2.5時間で40%が3.0時間で24%まで減少している。トリウムでは希土類と類似の挙動を示すが昇華しやすいため飛散による損失が大きい。後者の場合還元処理により、リンは6.03%に減少し、この試料について同様の操作を行つた。

前者に比較して反応収率は増加し、ウランの補集率は30%増加している。この場合も反応時間3.0時間以上では同様に減少の傾向を示す。

(2) 反応管及各トラツプへの分布状態より分離について検討した。ウランは揮発性が大きく反応ポート中には殆んど残留せず各トラツプ中に分布しているが、更に廃ガスと共に消失している事がみられる。補集法に改良の余地がある。希土類はその90%以上が反応管ポート中に残留し、各トラツプへの分布は少ない。トリウムは希土類程不揮発性ではなく、各トラツプに分散するがその分布のピークはウランと希土類の中間にある。

以上より希土類、トリウム、ウランの分離、特に希土類とウランの分離は容易であり殆んど完全に出来る。トリウムと希土類の分離は、850°Cの反応温度では未だ不充分であり反応温度を上昇する事により分離をよくする事が出来るものと思われる。

B 222  $H_f O_2(s) + 2 Cl_2(g) \rightleftharpoons H_f Cl_4(g) + O_2(g)$  の  
平衡定数の測定、および  $H_f Cl_4(s)$  の生成熱に  
ついて

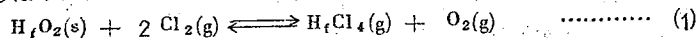
(東工大 資源研) 舟木好右衛門 ○内村孝太郎

ジルコニウムの製錬、とくにハフニウムとの分離においては、ハフニウムの性質を正確に理解することが重要である。しかしハフニウムの性質については不明な点が多く、たとえば  $H_f Cl_4(s)$  の生成熱の実測値はまだないようである。Kubaschewski: Metallurgical thermochemistry (1958)には、 $H_f Cl_4(s)$  の生成熱は  $250.0 \pm 15 \text{ kcal/mol}$  と与えられているが、その誤差範囲

は 15 kcal もあり、この値の出所も明らかにされていない。その他の文献たとえば National Bureau of Standard: Selected Values of chemical thermodynamic Properties, (1952), その他には、 $\text{HfCl}_4(\text{s})$  の生成熱の所は空欄のままになっている。

したがって、 $\text{HfCl}_4$  の関与する反応の熱力学的計算をする場合、Kubaschewski の値を用いる以外方法はないが、この値は前述のように誤差範囲が非常に大きい。

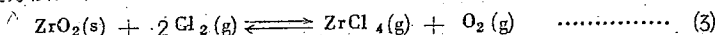
筆者らは、高純度  $\text{HfO}_2$  (Varlacoid Chem. Co 製 99.4% up.) を用い、



の平衡を測定し、この反応の標準遊離エネルギー変化、反応熱、エントロピー変化を求め、これによつてえた値と、 $\text{HfCl}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HfCl}_4(\text{g}) \quad \dots\dots\dots (2)$

に関する筆者らの測定値とを用い、 $\text{HfCl}_4(\text{s})$  の生成熱を求めた。さらに  $\text{HfO}_2$  の塩素化反応を平衡論上より論じた。

測定方法は、



の平衡測定の場合と全く同様、流動法を用いた。

反応(1)に対しては、 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  の範囲内で

$$\Delta G^\circ = 51.5 \times 10^3 - 14.85T \quad \text{をえた。}$$

この数値をもとにして、 $\text{HfCl}_4(\text{s})$  の生成熱として、

$$-\Delta H_{\text{EX}} = 238.32 \times 10^3 \text{ cal/mol} \text{ がえられた。また } \text{HfCl}_4(\text{s}) \text{ の生成のエントロピー}$$

変化は、

$$\Delta S_{\text{EX}} = -73.12 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg} \text{ がえられた。これに対し文献値より算出した値は、}$$

$\Delta S_{\text{L}} = -74.12 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$  である。反応(1)に対しての  $\Delta G^\circ$  の計算値は、Brahm Prakash, C.V. Sundaran ( $\text{HfCl}_4(\text{s})$  の生成熱は Kubaschewski の値を採用)、また J.W. Evans. によつて求められているが、これら両者は非常に相違し、かつ筆者らの測定値とも一致しない。筆者らは Kubaschewski の値を用いて、反応(1)の  $\Delta G^\circ$  の計算値をも求め、 $\text{HfO}_2$  の塩素化反応の熱力学的数値を検討した。さらに  $\text{ZrO}_2$  の塩素化反応の  $\Delta G^\circ$  と比較し、いわゆる dechlorination Process によるジルコニウムとハフニウムの分離を平衡論の立場から論じた。

## B 223 融解塩における陰極限界電流の研究 才 4 報

(埼玉大文理) ○早川保昌 今喜多美方

緒言 低融点の融解塩については水溶液と同様な方法に従つてポーラログラムを得ることができるが、高融点のものについては種々な技術的な制約から主として微小白金陰極を使用してポーラログラムを得ている。Lyalikov 等は  $\text{KNO}_3$  浴中で Pt を、Black 等は  $\text{KCl-LiCl}$  浴中で Pt を、Ferguson 等は  $\text{KCl-LiCl}$  浴中で Pt, W, C を、Drossbach は  $\text{KCl-LiCl}$  浴中で W を陰極に使用している (第 1 表)。

パイレックスガラスが用いられる場合には、融解塩中での照合電極として、 $\text{Ag}|\text{Ag}^+|\text{Hg}|\text{Hg}^+|\text{Pt}|\text{Pt}^{++}$  等が使われている (第 2 表)。しかし我々の場合には弗化物浴で温度も  $1,000^\circ\text{C}$  附近であるから、いわゆる照合電極を陽極として使用する訳にはいかない。

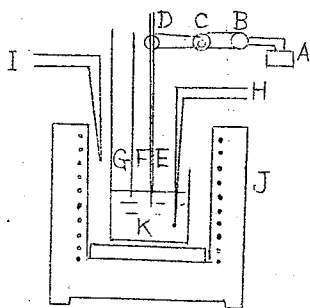
第1表

研究者	浴	温度	陰極	容器
Lyalikov 等	$\text{KNO}_3$	400	Pt	ガラス
Black 等	$\text{KCl-LiCl}$	450	Pt	ガラス
Ferguson 等	$\text{KCl-LiCl}$	450	Pt, W, C	ガラス
Drossbach	$\text{KCl-LiCl}$	450	W	ガラス
Delimarskii 等	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	820-920	Pt	磁器
早川 等	混合弗化物	780-1,020	Pt	Pt

第2表

研究者	照合電極
Stern	$\text{Ag}   \text{AgCl}$ , 塩化物
Chornyk	$\text{Ag}   \text{AgBr}$ , 臭化物
Pineaux	$\text{Ag}   \text{AgNO}_3$ , 硝酸塩
Steinberg	$\text{Hg}   \text{HgCl}, \text{KCl} - \text{硝酸塩}$
Laitinen	$\text{Pt}   \text{PtCl}_2$ , 塩化物
Stern	$\text{C}(\text{Cl}_2)  $ 塩化物
Rempel	$\text{C}(\text{O}_2)  $ 酸化物
Piontelli	$\text{Pt}  $ 弗化物

実験 主要部分を第1図に示した。陰極は直径1mm,長さ15cmの白金棒で振動装置によつて



- A : 回転計 B : 発電機 C : 電動機  
 D : 振動装置 E : 微小向金陰極  
 F : 補助電極 G : 白金ルツボ(陽極)  
 H : Pt-Pt-Rh 熱電対 I : アロメルツロメル熱電対  
 J : 電気炉

第1図 装置の主要部分

垂直に上下振動するようにしてある。振動数は滑車によつて直流発電機を回転せしめて電気的に測定する。陽極は容量50mlの厚手の白金坩堝でこれに白金棒を溶接して端子とした。

支持電極としては  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$  の共融混合物45gを用い,これに試料を混合して坩堝に入れて融解する。融解したら陰極を挿入しドラムを回転し電流・電圧曲線を作る。一回の所要時間は約10分である。使用した陰極は  $\text{KNaCO}_3$  の融浴中で洗浄し,ついで希硫酸中に入れこの白金棒を陽極として3分電解して清浄にする。

Zn, Cd, Cu 等 についての実験結果について報告する。

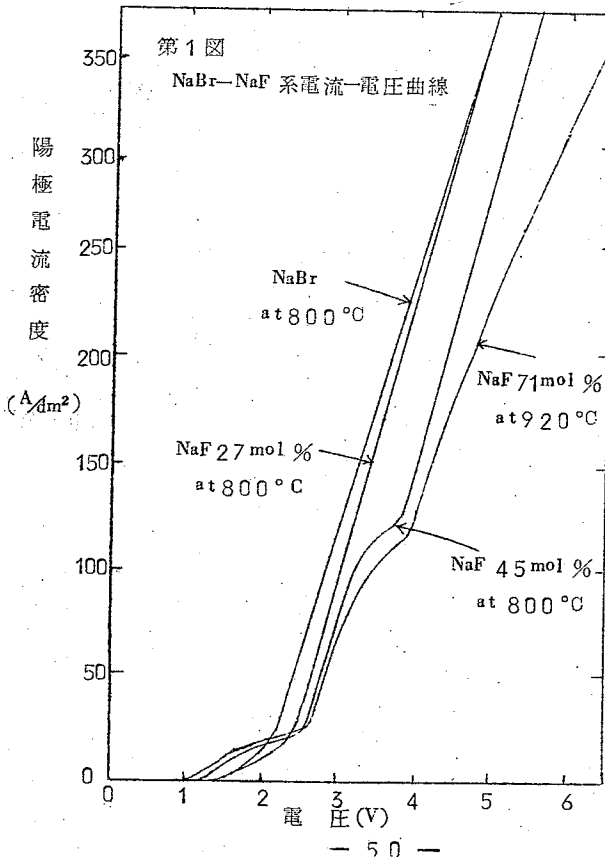
B 224 溶融鉛陰極を用いたハロゲン化物の電解

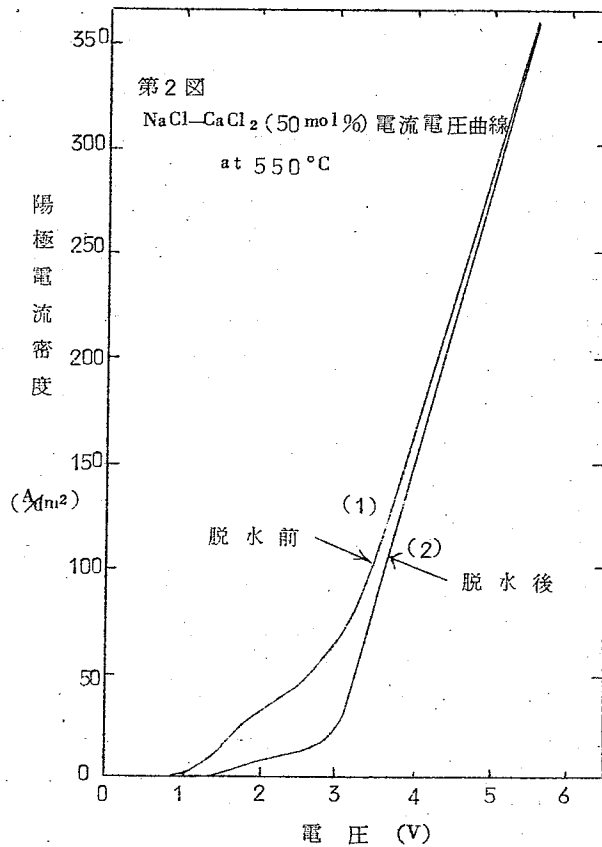
(京大工) 吉沢四郎 渡辺信淳 ○藤井良彦

**目的** 従来のナトリウム製造法においては、析出金属の高い蒸気圧による蒸発損失が著しく、また高温においてナトリウムの電解浴への溶解による電流効率の低下が見られる。また、無水弗酸と弗化カリの混合物より弗素を電解製造する場合、弗素と同時に水素を発生し、爆発の危険が伴い易く、その製造には種種の困難がある。これらの困難を除去すると共に、同時にハロゲン化弗素を直接電解製造するべく、陰極に溶融鉛を用いたハロゲン化物の溶融塩電解の析出状態について実験を行った。

**方法** 電解浴としては、弗化ソーダ、食塩、臭化ソーダ、沃化ソーダ、弗化カリ、弗化カルシウム、弗化リチウム、弗化アルミニウム、塩化カルシウム等の単独塩または混合塩を用い、電解槽には黒鉛製のもの、陽極には黒鉛、陰極には溶融鉛を用いた。従つて陽極には、一種または二種以上のガス状ハロゲンまたはハロゲン化合物、陰極には一種または二種以上のアルカリ金属と鉛との合金が生成する。電解浴成分は熱分析により選択した。陰極に生成した合金の成分は炎光分析により決定した。

**結果**  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaF}-\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}-\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}_2-\text{CaF}_2-\text{LiF}$  の電流-電圧曲線についてはすでに報告した\*。種々の電流-電圧曲線を画いたが、その一例を第1, 第2図に示す。





このようにして得られた曲線より求めた分解電圧は、NaBr; 2.2V (800°C), NaBr-27 mol% NaF; 2.3V (800°C), NaBr-45 mol% NaF; 2.6V (800°C), NaBr-71 mol% NaF; 2.6V (920°C), NaCl-50 mol% CaCl<sub>2</sub>; 2.8V (550°C) である。NaF-60 mol% LiF; (700°C), KF-50 mol% LiF; (550°C), KF-50 mol% NaF; (700°C), KF-10 mol% NaF-45 mol% LiF; (500°C) の系では求めることが困難であつた。第1図に見られる如く、弗化ソーダが45 mol% 以上では曲線が二段になり、この点で弗化ソーダが多くなると分極が著しい。第2図の曲線(1)は残存する結晶水の分解が表われており、電解脱水後は曲線(2)のようになる。電解温度でナトリウムは鉛に種々の割合に溶解する。NaCl-CaCl<sub>2</sub> の電解ではナトリウム、カルシウム共に析出する。弗化リチウムを加えた系では、リチウムは析出しない。KF-NaF 系ではナトリウム、カリウム共に析出する。

\* 化学関係学協会連合 昭和34年度 秋季研究発表大会において発表

## B 225 高チタンスラグに於ける硫酸易溶性結晶相

### $MgO \cdot 2TiO_2 - FeO \cdot 2TiO_2$ 系の研究

(慶大工) 吉田 哲郎 岩崎 徹 武井 武

講演者らは酸処理用高チタンスラグの大部分を占める結晶相が  $MgO \cdot 2TiO_2$  を基体とする固溶体 ( $\epsilon$  相) であることを見出し既に発表した。 $MgO \cdot 2TiO_2$  は  $A_1B_2O_5$  型化合物であり、高チタンスラグの諸成分によつて形成される同型の化合物を固溶する。本報ではそれらのうち  $MgO \cdot 2TiO_2$  と  $FeO \cdot 2TiO_2$  の固溶関係、並びにこの準二元系の切断面の状態について実験を行った結果を発表する。

**実験方法**  $MgO, Fe_2O_3, TiO_2$  の純薬及び金属チタンの粉末をプレス成型し、これをタングステン極を用いてアルゴン中でアーク熔解した。

次にこれらの試料を封管又は  $N_2$  気流中で熱処理を行った。また予め熔融して造つた  $MgO \cdot 2TiO_2$  及び  $FeO \cdot 2TiO_2$  の混合物を  $N_2$  気流中で焼結して試料を造ることも行つた。これらの試料について顕微鏡組織の観察、X線解析、化学分析などを行つた。試料の組成は  $MgO \cdot 2TiO_2, FeO \cdot 2TiO_2$  のモル組成で 10 等分し、試料番号は  $FeO \cdot 2TiO_2$  のモル分率を示す。

**実験結果** 熔融後急冷した試料の顕微鏡組織の観察では、この系の試料はいつでも針状に発達した暗灰色の相 ( $\epsilon$  相) が大部分を占めていた。試料 0~2 では  $\epsilon$  相単相であり、試料 3~7 では、組成がいくぶん還元側につれていたため、 $\epsilon$  相と少量の  $\zeta$  相 ( $MgO \cdot TiO_2 - FeO \cdot TiO_2 - Ti_2O_3$  系の固溶体) が観察された。試料 8~10 では  $\epsilon$  相と少量の  $\alpha$  相 ( $TiO_2$  固溶体) 及び  $\zeta$  相が見られた。この  $\alpha$  相は  $\epsilon$  相中にやせて存在し、 $\zeta$  相は  $\epsilon$  相の結晶境界に存在していた。またこの試料を封管中で  $1200^\circ C$  で熱処理すると、 $\alpha$  相は消失した。従つてこの組織では  $\epsilon$  相は  $\alpha$  相と融液との包晶反応によつて形成し、この反応が遅いため、残つた融液から  $\zeta$  相が析出したと推定された。試料 0~7 では包晶反応が観察されなかつた。

次に  $1200^\circ C$  で熱処理した試料について X 線解析を行つた。これらの試料の回折図形はほぼ同様で、同じ面指数に相当する面間隔の値はモル組成に比例し、 $FeO \cdot 2TiO_2$  の量とともに増加する。 $MgO \cdot 2TiO_2$  の原子格子は orthorhombic との報告があるので、orthorhombic として格子定数を計算した。その結果によると  $a, c$  は  $FeO \cdot 2TiO_2$  のモル組成にほぼ比例して増加し、 $b$  はほぼ直線的に減少しているのが観察された。以上顕微鏡組織の観察並びに X 線解析の結果より、 $FeO \cdot 2TiO_2$  と  $MgO \cdot 2TiO_2$  とは少なくとも  $1200^\circ C$  以下で完全に固溶すると推定した。

講演者らが既に報告したように、 $TiO_2 - FeO$  系では  $FeO \cdot 2TiO_2$  は  $TiO_2$  と融液の包晶反応によつて形成される。また  $TiO_2 - MgO$  系では  $MgO \cdot 2TiO_2$  と  $TiO_2$  とは共晶する。以上の結果を基礎にして  $TiO_2 - MgO - FeO$  系の状態図の高酸化チタン部分について検討する。

またこれまでの研究によつて、高チタンスラグの組成で考えられる  $AB_2O_5$  型化合物  $MgO \cdot 2TiO_2, FeO \cdot 2TiO_2, Al_2O_3 \cdot TiO_2$  及び  $Ti_3O_5 (MnO \cdot 2TiO_2)$  などの微量成分についても同様と考えられる) の固溶関係が明らかになつた。そこでこれらの関係を基礎として酸処理用高チタンスラグの製錬について検討する。

## 熱液間起電力について

(慶大工) 武井 武 °岸 富也

熱電池腐蝕 (Thermogalvanic Corrosion) の基礎的研究として、同一の可逆電極 2 つを用いて熱電池を構成し、その温度差に対する両極間の電位差を種々の電解質水溶液を用いて測定し、電極電位の温度変化、熱液間起電力等について検討した。

その最も簡単なものとして、電極反応に関係するイオンの強度を一定とし、その対イオンの濃度種類を変えその影響を調べた。

電極には塩化銀電極を用い、電解質水溶液には 0.1 N- LiCl, KCl, HCl 及び LiCl-KCl, KCl-HCl 混合溶液等を用いた。電極を電解質水溶液中に挿入し、これを各々恒温槽中に入れ、十分に長い管 (約 70 cm, 0.6 cm I.D) で連液した。これを約 50 時間一定温度に放置し平衡に至らしめた。この様にして得た電池の一方の電極を一定温度 25 °C に保ち、他方の温度を変化させ (25 °C ~ 65 °C)、温度差に対する両電極間の電位差を測定した。この場合、電位は一定温度差を与えてから数分間で安定し、一定値に達する。又一方の電極の温度を上昇させたときと、下降させたとき同一温度差に於る測定値が一致したもののみを用いた。

その結果、高温の電極が常に正であり、従つて電極電位は温度と共に単調に上昇している。各温度に於る電位が Nernst の式に従うものとして、25 °C に於る標準単極電位  $E^{\circ}$  を  $N/10$ -甘こう電極に対し測定し、各温度に対する  $E^{\circ}$  を求めた。この値の温度変化は、LiCl, KCl に対しては約 0.2 mV/°C、HCl に対しては約 -0.15 mV/°C であり、又混合溶液のそれは各々の単独溶液の値の間で単調に変化している。しかしこの様にして求めた  $E^{\circ}$  は当然熱液間起電力が加算されたものであるから、この値を比較すれば、熱液間起電力の相対値を求める事が出来る。すなわちこれに Eastman 及び Wagner の式を用いてそれらの相対値を算出した。そして  $L_1^+$  及び  $Cl^-$  に対して  $k^+$  及び  $H^+$  の entropy of transfer の値を求めた。これによると  $H^+$  の entropy of transfer が他に比して非常に大きく、 $L_1^+, K^+$  の値に対し約 10 倍の値を持つことがわかる。又 HCl-KCl 混合溶液に於ては、その一つの成分イオンの輸率を測定した  $E^{\circ}$  (正しくは  $E^{\circ}$  に液間起電力が加算されたもの) の温度勾配とが直線関係にあることがわかつた。この関係及び各イオンの輸率間の関係より  $H^+$  及び  $K^+$  の entropy of transfer の相対値を求めた。この値は上で求めた単独塩水溶液の値とかなり良く一致している。

以上の結果より、こゝで取扱つたイオンの entropy of transfer が約 0.1 N まででは一定であり、他のイオンの存在に影響されることが少ないと思われる。

## 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2)

(大阪市大工) ○村川享男 長浦茂男 大橋邦夫

目的：インヒビターの腐食抑制効果をしらべるには，腐食量あるいは液中に残存するインヒビターの定量，分極曲線の測定などがおこなわれているが，抑制効果が時間的に変化するような現象にたいしては，より簡単で迅速な測定方法が望ましい。著者らはこの目的に対して，金属と溶液との界面の交流インピーダンスの測定を試み，この方法がインヒビターの吸着効果を判定するのに適当であることを認めた。

実験方法：用いた金属は白金のように溶液中で溶解がおこらないものと，鉄のように浸漬とともに，直ちに腐食がはじまるものとの2つに分け，インヒビターは構造の解つた単一のものと市販品のように数種類のを混合あるいは重合させたものを使用した。インピーダンスは0.1～20 k Cycle の交流をあたえ，コンデンサーを比例辺とするブリッジにより，オツシロスコープを検出器として測定した。実測値は (a) 回路としてえられるがこれには溶液抵抗が含まれるから，別に溶液抵抗だけを測定し (b) および (c) 回路に計算し直して，前報の結果をより定量化するとともに更に周波数効果をしらべた。著者らの測定精度は $\frac{1}{100} \Omega$ までで，インピーダンス変化によつてインヒビターの吸着を検出するには十分であると思われる。

測定結果：白金板を1.5%硫酸中に浸漬し，これにチオ尿素などを添加したときの交流インピーダンスの変化は (c) 等価回路で表現すれば，抵抗 ( $R_2$ ) の増大，容量 ( $C_2$ ) の減小となり，これはインヒビターの吸着によつて金属の有効面積が小さくなったことを示している。鉄板を1.5%硫酸中に浸漬したときの抵抗と容量の変化は同じく (c) 回路について， $R_2$  が減小し  $C_2$  が増大していく。これは白金板が白金黒化するときのインピーダンス変化と同じ傾向で，腐食によつて金属の表面積が大きくなることを意味する。このような場合にインヒビターを添加すると減小しつつあつた  $R_2$  が逆に上昇しはじめ，増大していた  $C_2$  は減小し，インヒビターの種類と添加量が適当であれば交流インピーダンスの変化は浸漬直後の値に近くもどつて停止する。この状態は，腐食をはじめた鉄板の表面に有機物が吸着することによつて有効表面積が減小し耐食性をもつためと考えられる。

白金—硫酸—チオ尿素系について周波数効果を測定した結果は，インヒビターを添加する前と比較し，金属表面が被膜で蔽われた場合に近い傾向を示したが，その変化はあまり顕著ではなかつた。また，このように交流インピーダンスの変化によつてインヒビターの吸着が検出できることが確かめられたので，これを利用してインヒビターの添加量と吸着効果，吸着速度との関係，インヒビターの種類と防食できる金属との関係について測定をおこなつた。



# Al 及び Al 合金の腐食に関する電気化学的研究 (才 I 報)

(原研) 野村末雄 ○近藤靖子

従来, Al 及び Al 合金の純水に対する耐食性はオートクレーブ中で, 高温水と Al を長時間反応せしめることによつて確かめられて来た。

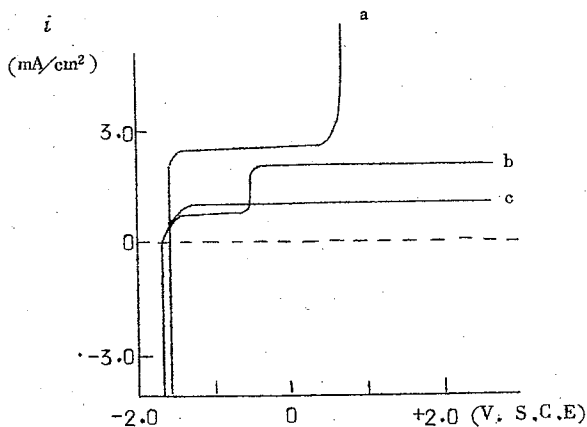
その結果 Al 及びその合金の耐食性は, 高温水との反応によつて出来た表面酸化膜の特性及び挙動と密接な関連性を持つことが判つた。我々はこの点に着目して, 酸化被膜を陽極化によつて作り, 一般水腐食との関係を調べた。まず被膜生成にあつて, 適当な電解質液を得るため, pH 1~3 の硫酸水溶液及び pH 12~14 の苛性カリ水溶液中で Al 合金の自然電極電位を測定した。pH 12 の苛性カリ溶液中の電極電位の順位が高温水腐食結果と非常によく一致することが判つた。更に 200, 250, 300 °C の高温水腐食試験済試料についても同様の実験を試みいずれも一致した結果を得た。

Carlsen は 高温水中 Al の腐食が主として, OH attack によると言つており, misch も Zr に於いて同様の研究結果を得ているので電解質としては pH ~ 12 の苛性カリ液を用いることとした。

Al の試料は下図の如きものを用い, 測定はすべて 30 °C ± 1 °C 空気飽和下で行つた。ま

Al	99.99%	Al - Si	Si 0.5 1.0 2.0%
Al - Fe	Fe 0.5 1.0 2.0%	Al - Mg	Mg 1.0%
Al - Ni	Ni 0.5 1.0 2.0%	Al - Mn	Mn 1.0%
Al - Cu	Cu 1.0 2.0%	Al - Zn	Zn 1.0%

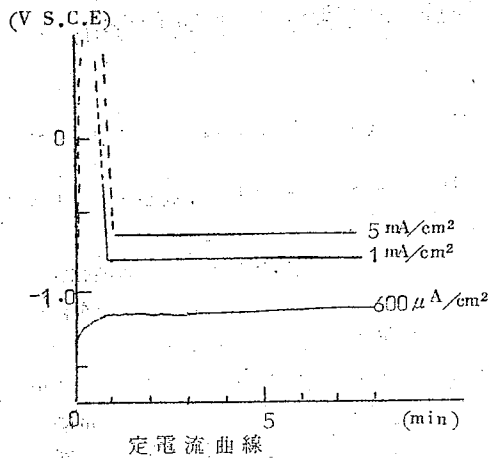
Al 合金組成表



非定常分極曲線

第 1 図

ずこれ等の試料について非定常分極曲線を一定速度で貴方向に電位を移動して, 測定し第 I 図の如く, 三種の特徴ある曲線を得た。仮りにこれらを a, b, c と分類すれば, a ... Ni - Al 合金, b ... Fe - Al 合金, c ... Al 及び Al - Mg, Al - Mn, Al - Zn 合金である。更に定電流曲線を求めると例えば Fe - Al 合金の場合, 第 II 図の如くなる。電流の小さい範囲では電圧の上昇はほとんどみられないが電流密度が 1 ~ 5 mA/cm<sup>2</sup> になると急激に電位は増加して, -0.72 V に停滞電位が認められ, この時の decay 曲線を求めると -0.78 V に停滞電位がみられる。この電位以上では, その電位以下でみられなかつた白色被膜が Al 表面に生成するのが観察出来る。又, 被膜のみかけ抵抗を計算し



第 II 図

今后、定常分極曲線と表面観察の両者から停滯電位の内容を解明し、更に高温水腐食の機構を調べて行く積りである。

0104

## 食塩水溶液中における鋼の陰極防食基準 (才 3 報)

(東工試) 重野隼太 ○小林豊治

目的：海水、地下水等の通常の腐食環境における鋼の陰極防食に対しては、 $-770\text{ mV}$  (SCE) の防食電位を完全防食達成の基準と選んでいる。この基準の妥当性は多くの経験によつて認められているばかりでなく、NBS においても 3% NaCl 溶液中の軟鋼についてその事実を実験室的に立証している。しかし防食電位の物理的意義に関しては従来より局部電池の消滅に相当する電位という原理的な解釈のみしか与えられていないため、 $-770\text{ mV}$  の値がどの範囲の腐食環境に対して普遍的に適用されるかは不明確であつた。本報告では防食電位に及ぼす pH の影響を調べ、防食電位として  $-770\text{ mV}$  を選ぶ意義について考察した。

供試材：コランダム布 400 番で研磨仕上げした  $4050 \times 2$  (mm) の軟鋼板を用い、 $30 \times 30$  (mm) の露出面を残して残部は絶縁被覆した。試片は試験直前 0.1N HCl に 3 min 間浸漬し、さらに十分水洗の上、試験に供した。

試験液には HCl にて 3~9 の pH 値に調整した 3% NaCl 溶液を用いた。

方法： $200^\circ\text{C}$  の試験液中 ( $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ) に試片と白金陽極板を浸漬し、カロメル電極に照合した試片の陰極電位をポテンシヨスタットにより所定の値に保持させ、

4 hr 経過後試片を液中より取り出し十分水洗の上、液中の Fe 量をロダン酸アンモニウム

た所、この電位上昇点を境として、急激に抵抗が減少することが判つた。表面を顕微鏡下で観察すると表面被膜は無数の細い細片に割れているのが見られる。従つて、この電位はそれまで表面に生成されていた一様な被膜の破壊を伴うものと考えられる。高温水中最も耐食性のよい Al-Ni 合金及び弱い純 Al について同様の実験を行い、この停滯電位に達する電流密度がそれぞれ異なることを発見し得た。以上の結果から decay 曲線の停滯電位は、被膜の変態と関連性を持ち、これが Al 合金の耐食性を知る上に重要な役割を持つものと考えられる。

により比色定量し、腐食減量を求めた。

結果：(1) 防食電位として $-770\text{ mV}$ が適正な pH 領域

試片が $-770\text{ mV}$ に陰分極されているとき、pH 9の液中では完全防食が達成され、また5~8の pH 領域の液中でもこれに近い防食効果が得られるが、3~4の pH 領域の液中では十分な防食効果が得られない。

(2) 酸性 NaCl 溶液中の防食電位

pH 3の酸性 NaCl 溶液中においてほぼ完全な防食効果を得るには $-1,000\text{ mV}$ 以下に分極させる必要があつた。

結論：前報までの結果、すなわち(a) 3% NaCl 溶液中における鋼の陰分極曲線からみて、限界電流に到達する点は $-770\text{ mV}$ に対応すること、(b) 窒素飽和の NaCl 溶液中ではほぼ $-770\text{ mV}$ の自然電位を示すことおよび本報の実験結果を総括すると、従来から鋼の防食電位として認められている $-770\text{ mV}$ の値は溶液中に存在する被還元物質(主として溶存酸素)の拡散支配下にある腐食条件に対してのみ適用されるべきものとする。

## C105 陰極防蝕用マグネ陽極に関する研究(第1報)

### 流電陽極特性に及ぼす混入金属の影響

(古河電工中研) 中山嘉策 ○清水慶一

#### 1. 緒言

陰極防蝕用流電陽極として、従来亜鉛が多く使用されていることは周知の如くであるが、近年更にマグネ陽極が使用されるようになって来た。併しマグネ陽極は輸入品をかなり使用している現況で、早急にこれが国産化を計る必要がある。本報はマグネ陽極中の夾雑金属の影響並びに Al, Zn, Mn を添加し合金にした場合の流電特性を明らかにするため、電解液組成、電流密度等を変えて通電試験を行い、発生電気量、陽極効率、腐蝕速度、均一腐蝕性、陽極電位等を測定して考察を加えている。以下研究結果について説明する。

#### 2. 試料

試料はフラックス熔解法により大気中で製造したもので、第1表に示す99.9%マグネをベースにして作ったものである。

第1表 ベースマグネの分析値(wt%)

Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Si	Ni
0.001	0.018	0.002	0.0009	0.0001	0.002	0.0005

上記夾雑金属の中、問題は Fe の混入量で、Fe 量が増加すると流電特性は低下する。併し Mn を添加すると Fe の影響はかなりおさえられる。Fe の混入量の許容限界と Mn 添加の効果を明にするため、Fe 量 0.001~0.01%、Mn 量 0.1~0.6% の試片並びに合金組成の影響を明にするため、Al 及び Zn を単独に 1~9% 添加した場合と、Al, Zn を添加した三元系合金試片を供試した。

#### 3. 実験方法

電解液は海中金属施設及び土中金属埋設体の防蝕を対象として人工海水及び10%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-飽和CaSO<sub>4</sub>溶液、浴温は室温、陰極には炭素棒を使用した。陽極電流密度は人工海水中では、3mA/cm<sup>2</sup>、6mA/cm<sup>2</sup>、后者は0.03mA/cm<sup>2</sup>で電流は真空管式定電流装置を使用、総通電量は銅電量計により実測した。通電時間は168hrと720hrである。なお試片は通電終了後20% C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1% AgNO<sub>3</sub>溶液で腐蝕生成物を除去し秤量、又通電中の陽極電位は飽和甘汞電極を挿入して直読式電位差計或は真空管式自動電圧記録計を使用して測定を行った。

#### 4. 実験結果

- (イ) 陽極電位曲線は多少の起伏があるも何れも終期まで殆んど貴化しない。と云える程度である。
- (ロ) Fe量が増加するに従つて陽極電位は貴となる傾向がありその変化は大体Fe量に比例している。電流効率はFe量が0.003%以上になると急減する。
- (ハ) 人工海水中では、Mnを0.4%以上添加するとFe量が0.01%あつても電流効率は低下しない。陽極電位はMnの添加量の増加に従つて卑となる。併し10%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-飽和CaSO<sub>4</sub>溶液中ではこの効果は明らかでない。
- (ニ) Al-Mn-Mg系合金ではAlの添加が少ないと、陽極効率は寧ろ添加しない場合に比較して悪くなる。
- (ホ) Zn-Mn-Mg系合金ではZnの添加効果は認められぬ。
- (ヘ) Al-Zn-Mn-Mg系合金になると、Al、Zn単独添加の場合に比較し、流電特性均一腐蝕性はかなり改善される。

#### 5. 結論

人工海水中では純マグネ、Mnの比較的が多いMn-Mg合金、及びAl-Zn-Mn(0.2%)-Mg合金系のものに良いものが認められ、就中Al(6%)-Zn(3%)-Mn(0.2%)-Mg合金が最も安定性が良く、陽極効率も良好であつた。次に10%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-飽和CaSO<sub>4</sub>溶液中では、均一腐蝕性、陽極効率は人工海水の場合に比較して一般に低いことが明になつた。併しAl(9%)-Mn(0.2%)-Mg合金、Al(6%)-Zn(3%)-Mn(0.2%)-Mg合金、Al(3%)-Zn(3%)-Mn(0.2%)-Mg合金が比較的良好的な陽極効率を示した。

### 0106 塩化ニッケル、クエン酸ソーダ混合水溶液の研究(II)

#### ニッケル、クエン酸錯塩の解離定数について

(姫路工大) ○横山寛治 石橋 知 鈴木 駿

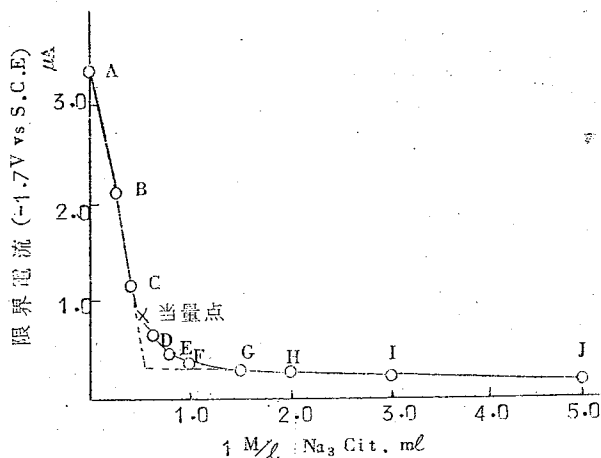
〔目的〕水溶液中に於けるニッケル、クエン酸錯塩の解離定数は1945年BobtelskyとJordanが電流滴定法により求めているが、彼等は溶液のpHについては何等の考慮も払っていない。筆者らは前報に於てこの錯体は溶液のpHによつてプロトン含有数が変化し、中性附近(pH5~8.5)ではニッケル対クエン酸のモル比は1:1にして[Ni-Cit]<sup>-</sup>型の錯イオンのみが存在する事を推定した。今回はこのpH領域に於ける錯イオンの解離定数を求める目的を以て実験を行った。

〔方法〕A) 電流滴定法 一定量の塩化ニッケルを含有する溶液中に種々の量のクエン酸ソ

ーダを添加した溶液中の遊離ニッケルイオンをポーログラフにより定量して電流滴定曲線第1図を作成し、その結果より解離定数を算出した。

B) 分光吸収法 ニッケル濃度を一定にしてクエン酸ソーダを種々の量加えた溶液につき波長640 m $\mu$ に於ける吸収を島津製QB50型分光光度計を用いて測定した結果から(1) Harvey Manningの方法と(2) Hughes, Martellの方法とによつて解離定数を求めた。

[結果] A) 第1図は電流滴定曲線であり、それらの各点に於ける解離定数を第1表にあげた。



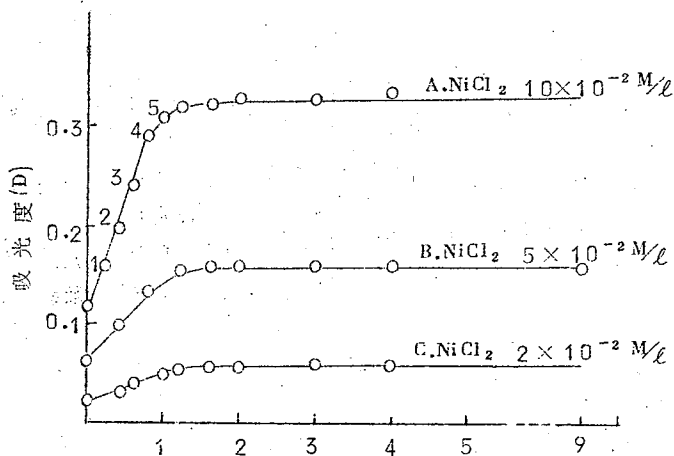
第 1 図

第 1 表

曲線上の各点	0.1MNa <sub>3</sub> Cit 添加量 ml	pH	限界電流 $\mu$ A	遊離ニッケル M/50 ml	添加したNa <sub>3</sub> Cit M/50 ml	遊離Na <sub>3</sub> Cit M/50 ml	解離定数
A	0	5.5	3.340	$5 \times 10^{-5}$	0	0	
B	0.2	6.6	2.140	3.21 "	$2 \times 10^{-5}$	$0.21 \times 10^{-5}$	$0.75 \times 10^{-4}$
C	0.4	6.9	1.160	1.74 "	4 "	0.74 "	0.78 "
当量点	0.5	—	0.880	1.31 "	5 "	1.31 "	0.93 "
D	0.6	6.6	0.680	1.02 "	6 "	2.02 "	1.30 "
E	0.8	6.7	0.512	0.77 "	8 "	3.77 "	1.35 "
F	1.0	6.5	0.400	0.60 "	10 "	5.60 "	1.52 "
G	1.5	6.7	0.332	0.50 "	15 "	10.50 "	2.34 "
H	2.0	6.8	0.300	0.45 "	20 "	15.45 "	3.96 "
I	3.0	6.8	0.252	0.38 "	30 "	25.38 "	4.20 "
J	5.0	7.2	0.200	—	—	—	—

その結果当量点に於ける解離定数として $0.93 \times 10^{-4}$ (ニッケル濃度 $10^{-3}$  M/l)をえた。

B) 第2図A, B, C曲線は塩化ニッケル濃度 $10 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$ ,  $2 \times 10^{-2}$  M/lにクエン酸ソーダを加えたときの吸収曲線である。



第2図 ニッケルに対するクエン酸ソーダのモル比

第 2 表

No	Cit/Ni	D	$C_{NiY}$	$C_{Ni}$	$\Sigma y-C_{NiY}$	pH	生成定数 $K_f$	解離定数 $(1/K_f)$
A <sub>1</sub>	0.2	0.162	0.0178	0.0822	0.0022	4.0	$1.14 \times 10^4$	$0.88 \times 10^{-4}$
A <sub>2</sub>	0.4	0.202	0.0365	0.0635	0.0035	4.2	0.85 "	1.2 "
A <sub>3</sub>	0.6	0.241	0.0557	0.0443	0.0043	4.6	0.36 "	2.8 "
A <sub>4</sub>	0.8	0.281	0.0735	0.0265	0.0065	4.7	0.44 "	2.3 "
A <sub>5</sub>	1.0	0.308	0.0860	0.0140	0.017	4.9	0.21 "	4.8 "

この曲線から (1) Harvey, Monning の方法で計算した錯体の解離定数として  $3.8 \sim 4.7 \times 10^{-4}$  (ニッケル濃度  $10^{-1} \sim 10^{-2} M/l$ ) をえた。

(2) Hughes, Martell の方法によるときは当量点に於て解離定数として  $4.8 \times 10^{-4}$  (ニッケル濃度  $10^{-1} M/l$ ) をえた。その他各点に於ける値と共に第2表にあげた。

このA, B二つの測定法によりえたる解離定数は測定時の濃度が異なるとも  $10^{-4}$  の桁で大体一致しているので中性溶液に於けるニッケル, クエン酸錯塩の解離定数と考えてよいものと思う。

## C107 塩化ニッケル, アンモニヤ混合水溶液の研究

(姫路工大) ○石橋 知, 横山寛治, 鈴木 駿

【目的】 塩化アンモニウムの共存下塩化ニッケル溶液にアンモニヤを加えてゆくと, その量の増加と共に溶液中のニッケルイオンはアンミン錯体を形成しアンミン基の配位数が約6に達することは逐次解離定数とともに既に Bjerrum が pH 測定法により決定している。またボーラロ

グラフによるニッケル，アンミン錯体の研究はアンモニア濃度が極めて高い場合（ニッケルに対して数百倍以上）の溶液について守永によつて行われ，ニッケル波の半波電位のズレとアンモニア濃度との関係から電極反応にあずかるニッケル錯イオン中のアンミン基の配位数は4であることが知られている。然るにアンモニア濃度が比較的小さい溶液についてのポーラログラフ的研究はないので，筆者らはかかる溶液についてポーラログラムをとりアンモニア濃度とニッケル波の半波電位 ( $E_{1/2}$ ) と転移係数 ( $\alpha$ ) からニッケル，アンミン錯イオン中のアンミン基配位数と推定せんとした。

〔方法〕 一定量の塩化アンモニウム ( $0.1 \text{ M}/\ell$ ) 共存の下に塩化ニッケル濃度を  $5 \times 10^{-3}$ ， $2 \times 10^{-3}$ ， $1 \times 10^{-3}$ ， $0.5 \times 10^{-3}$ ， $0.1 \times 10^{-3} \text{ M}/\ell$  の溶液に対して加えるアンモニア量を色々にかえ，更に塩化ナトリウムを以てイオン強度を一定にしたる電解液のポーラログラムを任意拡大方式によりとり，得られたるニッケル波の  $E_{1/2}$  と  $\alpha$  とを  $\log(\text{NH}_4\text{OH})$  に対してプロットした。

〔結果〕 その結果  $E_{1/2}$  が最もポジティブにズレるときのアンモニア濃度は塩化ニッケルの濃度によつて異なり，そのときのモル比  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Ni}$  は濃度の増加とともに小さくなった。これは淡くなると加水分解が起るのであろう。この事実は塩化ニッケル濃度  $0.1 \text{ M}/\ell$  のときに測定したる分光吸収法による結果からも推定された。

一方  $\log(\text{NH}_4\text{OH})$  対  $\alpha$  の曲線の中ニッケル濃度が  $10^{-3} \text{ M}/\ell$  のときには4つの段階の曲線となり，溶液中に生成するニッケル，アンミン錯イオンがアンモニア濃度によつて配位数を異にすると考えられる。すなわちニッケルに対するアンモニア量が約1当量附近ではアンミン基の配位数は0～1，10倍当量附近では1～2，100倍当量附近では約3，1000倍当量附近では約4と推定される。この結果を Bjerrum<sup>1)</sup> のニッケル，アンミン錯塩の生成曲線より求めた平均配位数と比較した。然しながら塩化ニッケル濃度を  $0.1 \text{ M}/\ell$  のときアンモニアを加えて測定したる分光吸収法の結果では，アンモニア量が10倍当量に於ても既にアンミン基の配位数は最大に達するので濃度の大小が著しいことが判る。

尚この研究は次に述べる塩化ニッケル，クエン酸ソーダ，アンモニア混合水溶液中に於けるニッケルの溶存状態と対比するために行つたことを付言する。

## ○108 塩化ニッケル，クエン酸ソーダ，アンモニア 混合水溶液の研究

(姫路工大) ○石橋 知，横山寛治，鈴木 駿

〔目的〕 塩化ニッケル，クエン酸ソーダ，アンモニア三成分の混合溶液中に於けるニッケルの溶存状態，云いかえればかかる溶液中において生成されるニッケル，クエン酸，アンミン錯塩の組成を求めて，カニゼン法に於けるアンモニアアルカリ性鍍金浴からのニッケル鍍着機構の手がかりを得るために企てた実験である。

〔方法〕 (1) ポーラログラフによる研究

塩化ニッケル濃度を一定 ( $10^{-3} \text{ M}/\ell$ ) にしてクエン酸ソーダを一定モル比に加えた溶液に，過剰の塩化アンモニウムの存在下種々の量のアンモニアを加えた溶液を電解液としてポーラロ

グラムをとり、得られるニッケル波の拡散電流  $I_d$ 、半波電位  $E_{1/2}$  および波の不可逆性  $\alpha$  などとアンモニア濃度との関係から混合溶液中のニッケル溶存状態を推定した。

## (2) 分光吸収法による研究

ニッケルとクエン酸の混合モル比を一定にし、加えるアンモニア量をかえた溶液につき波長 630 m $\mu$  の光の吸収をベックマン型分光光度計にて測定し、モル比法と連続変化法によつて得られる結果から混合溶液中に生成されるニッケル、クエン酸アンミン錯体の組成を推定した。

【結果】 (1) ポーラログラムより求めた  $\log(\text{NH}_4\text{OH})$  と  $I_d$ 、 $E_{1/2}$  および  $\alpha$  などとの関係図と、前報の塩化ニッケル、アンモニア混合液の場合とを対比した結果、この三成分混合溶液中ではニッケル、クエン酸、アンミン錯体の生成が推測される。

(2) モル比法による吸光度の測定結果からはニッケル、クエン酸錯塩溶液にアンモニアを加えてゆくと、ニッケル、クエン酸、アンミンの生成が完了するときのモル比 ( $\text{NH}_4\text{OH}$  対  $\text{Ni}$ ) は溶液濃度により違い、濃くなるとりに漸近する。

一方連続変化法に於てはアンモニア添加量と吸光度との関係曲線に所要の補正を行つてプロットした曲線からニッケル、クエン酸、アンミン錯体中に配位するアンミン基の数はるとなることが判つた。

以上三つの方法による結果を総合して、塩化ニッケル、クエン酸ソーダ、アンモニア混合水溶液中で生成している錯体は、アンモニア濃度が高ければ  $[\text{Ni-Cit}-(\text{NH}_3)_3]$  の組成であるが濃度が淡くなるとアンミン基の配位数が低くなり、水分子が置換するものと考えられた。

0209

## 銅の電解析出溶解の機構について

(東工大) 水野 滋 ○春山志郎

近時電極反応解析の手段として非定常法が発達したことにより金属の電解析出・溶解反応についても多くの知見が得られた。しかしその知見の多くは放電の交換電流に関するもので、金属の析出反応の律速段階であると思われる、よりおそい素反応 (結晶化過程) については、なお未知の点が少ない。これは結晶化過程が複雑で簡単なモデルがたてにくいこと、および金属電極が不均一であることに起因している。われわれは、結晶化過程について、単純なモデルを考え現象論的に結晶化過程を分離測定した。

さきにわれわれは銅固体電極に交流法を適用した結果反応の抵抗成分  $R_s$  および反応の容量成分  $1/C_s\omega$  の  $1/\sqrt{\omega}$  に対する勾配が単なる銅イオンの拡散から期待される値よりきわめて大きいことを報告し、これを結晶化過程に拡散を考えることにより説明し、かつその値をもとめた。またその際銅イオンの濃度が大きになると  $1/C_s\omega \sim 1/\sqrt{\omega}$  曲線が湾曲することが認められた。これは更におそい素反応があることを暗示している。このおそい素反応を分離測定するには更に低い周波数 (25 $\sim$ 以下) まで測定をおこなえばよいのであるが実験がむずかしい。われわれは、このおそい素反応を分離するために直流を重畳した交流法を適用した。その結果  $R_s$ 、 $1/C_s\omega \sim 1/\sqrt{\omega}$  曲線は拡散・放電・化学反応を同時に含む電極反応に特有な曲線を示すことがわかつた。測定装置は前に用いたブリッジで被測定電極は白金を蒸着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。上の測定により得られた各分極電流に対する化学反応 (結晶化反応) の速度を単純な結晶化反応のモデル (すな



わち吸着金属から格子原子への一次の反応)で整理すると、この結晶化反応速度は電流に比例し、その勾配は $1/nF$ であることがわかり、これは実験的にたしかめられた。またそれから電流0のときの結晶化反応速度(交換反応速度 $\cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ 程度)をもとめ、その温度勾配から結晶化反応の活性化エネルギーを求めた。さらに溶液の銅イオン濃度を変え、交換反応速度の濃度勾配から吸着原子濃度についても知見を得た。それにより実際のメッキ条件における反応機構について論述する。

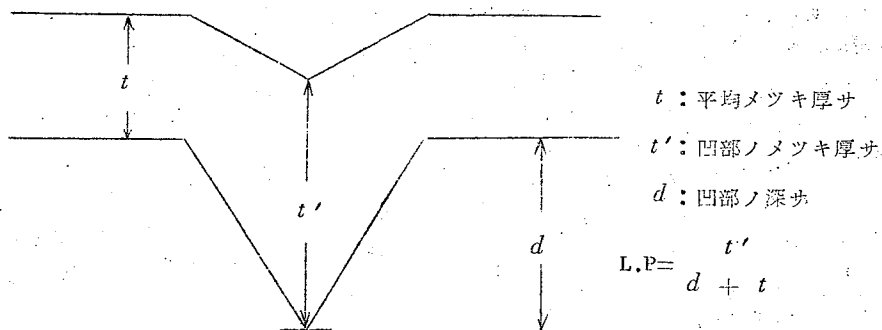
## 0210 光沢青化銅メッキ浴の平滑能について (才一報)

(関東学院大工) 中 村 実

平滑化作用の大きい光沢青化銅浴の出現が望まれているが、その前提として平滑能の測定の問題がある。

現在まで二三の方法が提案されているが、その欠点を改良し、新しい測定方法によつて、現在の光沢青化銅浴の平滑能について検討した。

即ち、一枚の試料に角度 $(40^\circ, 80^\circ)$ 深さ $(10\mu\sim 70\mu)$ の異つた図のような三角形の溝を数本きざみ、同一条件でメッキを行つた後に各部の厚みを顕微鏡で測定し次式の如く平滑能を規定した。



平滑能と溝の深サの関係曲線から次の如く観察された。

1. 平滑能はメッキ厚さ、溝の角度、深さに影響されるので、これらの条件を一定にして測定しなければならない。現在までの研究はこれらの点が不完全である。
2. 厚さの増す程、電流密度の低い程、又同一電流密度では角度の小さい程平滑能はよい。
3. 溝の深さが浅い時にはプラスの平滑能を示すが、深い時には逆にマイナスの平滑能を示す。
4. 遊離青化ソーダは少い方が平滑能が良好で、均一電着性と逆の現象を呈する。
5. カリウム錯塩とナトリウム錯塩の差はカリウム錯塩の方が良好であるが、光沢範囲の違い程顕著でないことから判断して、平滑化と光沢化とはその及ぼすあらさの範囲が異なるもの

と思う。

6. 光沢剤の添加は、電流密度と角度によつてその影響が異つている。即ち、角度の小さい程光沢剤の効果が出ている。低電流密度においては光沢剤が入ると平滑能が落ちるが、高電流密度になるとその逆になる。

これらの結果から、平滑化は $10^{-4}$  cmから $10^{-3}$  cm程度のあらさを問題にしており、光沢化はそれ以下の粗さを問題にするのであつて、光沢化とは全く別の考えで平滑化の問題をとりあげなければならない。

## 0211 アンミン錯塩溶液による銅電析

(洛陽高校 京大工\*)山田俊男 \*吉沢四郎 \*日根文男

### 1. 緒言

銅アンミン溶液より銅の電析析出実験を行つた結果、高電流密度で良好な銅の電着の得られる事が判明したので、鉄上への銅の析出機構及び条件、特に電解中の電極電位に関して考察した。

### 2. 目的

酸性銅メッキ浴としては従来、硫酸銅系及び硼弗化銅系の浴があるが、鉄の上に直接メッキすると粗雑な銅を析出する。又硫酸銅系の浴では電流密度が小さく、硼弗化銅系では液管理及び機器の腐蝕が問題である。青化浴では鉄の上に直接メッキする事は可能であるが、電流密度が小さく電流効率もよくない等の欠点がある。従つて鉄素地上への銅メッキはアルカリ性で行う必要があり、かつ高電流密度、高電流効率で良好な鍍金を得るには電解液中銅イオンを補給する錯塩の濃度が大きい事が必要である。銅アンミン浴はこれ等の特徴を具有するもので $10 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ の高電流密度で操作出来、浴の管理が容易で、得られた電析物は平滑で、かつ電流効率は殆んど100%である。但しメッキが剥れやすい(研究の余地あり)欠点があるが、この事を利用すれば銅箔の製造には極めて便利である。又陽極溶解が時としては円滑でないが、これは液の攪拌、アンモニアの過剰添加、塩化物の添加で防止し得る。又アンモニアのロスがあるが添加する硫酸の濃度で或る程度制御し得る。

### 3. 実験方法

浴組成は各浴中の $\text{SO}_4$ の量が略々一定になるように硫酸を添加した。アンモニアは大過剰に添加されて居る場合には量の変化は陰極電位に殆んど影響の無い事を測定したので過剰に添加した。浴の分析値は、A浴 $\text{Cu } 112.03 \text{ g/l}$ ,  $\text{SO}_4 \text{ } 185.26 \text{ g/l}$ . B浴 $\text{Cu } 99.88 \text{ g/l}$ ,  $\text{SO}_4 \text{ } 174.15 \text{ g/l}$ . C浴 $\text{Cu } 76.52 \text{ g/l}$ .  $\text{SO}_4 \text{ } 182.05 \text{ g/l}$ . D浴 $\text{Cu } 53.96 \text{ g/l}$ .  $\text{SO}_4 \text{ } 180.81 \text{ g/l}$ である。浴温度は $20^\circ\text{C}$ 、及び $50^\circ\text{C}$ とした。

鉄試片を02エメリー紙で研磨後、 $\text{NaOH } 15 \text{ g/l}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 150 \text{ g/l}$ の脱脂液で $80^\circ\text{C}$ で煮沸後実験に供した。陰極電位は飽和甘汞電極に照合して測定した。

### 4. 結果及び考察

Fig 1は $20^\circ\text{C}$ に於いて、アンミン浴中の銅濃度を変えた場合の電流密度—電位曲線である。図に於て折点が現われて居るが、この折点以下の電位で電流を切ると各濃度に於ける鉄の自然

電極電位 (-0.19 ~ -0.25 V) を示す。折点以上の電位で電流を切ると銅の自然電極電位 (-0.02 V) に略々一致した値を示す。又電着物は X 線回折法によつて酸化物、水酸化物等を含まない純粋な銅である事を知つた。Fig 2 は 50°C に於ける曲線であるが 20°C の場合と

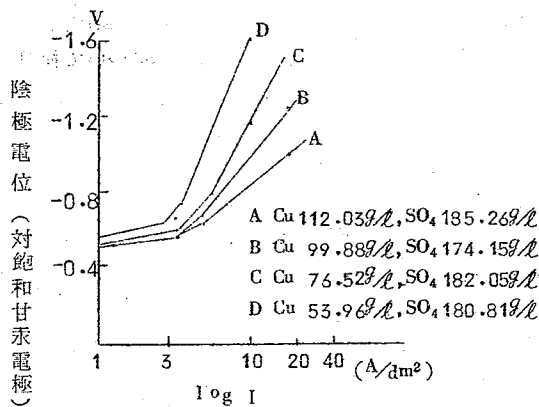


Fig 1. 陰極電位曲線 20°C

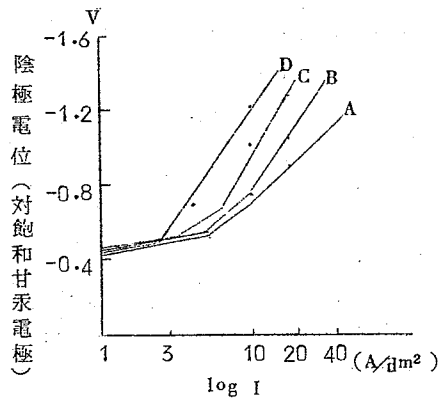


Fig 2. 陰極電位曲線 50°C

同様な結果を示す。折点以下の電位に於ては  $n = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \frac{1}{b}$  より  $n$  は 1 に近い値が得られるので  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_m^{++} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_m^+$  ( $m \geq m'$ ) なる反応が起つて居ると考えられる。折点以上の電位に於ける反応は目下研究中であるが濃度分極と活性化分極とが相互律速的に起つているものと考えられる。

## 0212 Chromic oxide 皮膜に対する陰イオンの作用について

(大阪府大工) 岡田秀弥 山本一雄 石田武男

本実験はクロム電析機構に関する実験の一部となされたものである。周知のごとく、クロムメッキは少量の添加陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$  等) が重要な役割りを果しているが、その作用は未だに明らかでない。 $\text{Cr}^{6+}$  を還元した際に生成される Chromic oxide 皮膜が陰イオンと反応して溶解し、その為  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  又は  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$  の還元反応が行なわれると考えられている。しかしその溶解作用は分極曲線に伴う種々の現象より説明されているに過ぎない。それはその実験法が困難な為である。

Kolthoff 等は、白金回転電極を使用して、Chromic oxide 皮膜の他のイオンに対する透過性について検討したが、これは非常に薄い溶液について皮膜を作成した場合である。

我々はこの方法により、実際クロムメッキを行なう様な濃厚なクロム酸水溶液で種々の条件

で皮膜を作成し、他のイオンの作用について検討した。

皮膜を作成する方法としては、 $\text{CrO}_3$  3M/L ( $\text{SO}_4^{2-}$  を含む場合) の分極曲線を作成し、その不連続な種々の電位範囲に白金回転電極を5分間分極して行なつた。その回転電極を使用して、限界拡散電流がどれだけ抑制されるかを検討した。

これらの結果、 $\text{Ag}^+$  の還元反応は皮膜により殆んど抑制されないが、 $\text{Cu}^{2+}$  の還元反応は、その皮膜を作成した電位範囲又は溶液によつて異なつた抑制作用を示す。そして完全に皮膜が生成したと考えられる場合は、約100% その還元反応は抑制されることが認められた。

Chromic oxide 皮膜は  $\text{ClO}_4^-$  によつては溶解されないといわれているが、それについて検討した。皮膜作成後、1N  $\text{HClO}_4$  及び1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に浸漬したが、前者においては、皮膜は殆んど溶解されておらず、後者においては、5分浸漬した時は、限界拡散電流が約50% 抑制されているに過ぎず、15分浸漬した場合は、殆んど皮膜が溶解された状態になつている。

更に、上述の抑制作用を逆に利用し、皮膜の溶解作用について検討した。支持電解質としては  $\text{ClO}_4^-$  を含む塩又は酸を使用した。実験法としては -200mV vs S.C.E. に皮膜のある電極を分極し、電流と時間の関係を  $\text{Cu}^{2+}$  を含む溶液でプロットした。

これによると、中性塩の場合は  $\text{SO}_4^{2-}$  を添加しても、殆んど電流が上昇しないことが認められ、皮膜の溶解には、 $\text{SO}_4^{2-}$  と pH の両者が関係していることが確かめられた。

## 0213 鉄-クロム合金の電着について

(早大理工) 吉田 忠

### 目的

鉄を主とする安価な Fe-Cr 合金の電着によつて従来の鉄メッキの美点、すなわち硬度および耐摩耗性を活用すると共に耐食性に富む表面処理を目的とする。

### 沿革

この問題について、近年4~5の報告があるが、いずれも Cr 含量80%以上の電析が得られ、電着法も相当に複雑で、工業的に有望と考へ得るものは少い。演者は先づ、尿素を含有する純クロム電着浴の研究を重ね、この低原子価浴を基調とする Fe~Cr 合金電着法に研究を進めた。

### 添加剤

非常に多くの実験結果から、0.008~0.1M/l の  $\text{Al}^{+++}$  あるいは  $\text{Mn}^{++}$  の添加が極めて有効である事を見出し、それ等の添加浴を使用する事により美麗良質で甚だ厚い合金電着が得られるようになった。

### 代表的浴組成

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  0.3±0.05,  $\text{FeSO}_4$  0.45±0.05,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1.0±0.5,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  2.0±0.5,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.03±0.02,  $\text{MnSO}_4$  0.02±0.01M/l. pH値 1.3~2.1 (室温)。必要ある時は界面活性剤 0.005~0.01% 添加

### 陽極および金属の補給

陽極として、鉄-クロム合金(市販18%あるいは13%Cr鋼)あるいは珪素鉄などを耐酸性布隔膜中に入れて使用する。必要に応じ、軟鋼板を浴隅に吊し、 $\text{Fe}^{+++}$  を還元すると共

に  $Fe^{++}$  を補給する。Cr の補給には  $Cr_2(SO_4)_3$  溶液を使用する事もできる。

#### 電解条件

浴温  $37 \pm 2^\circ C$  陰極電流密度は高 pH 浴 (pH 1.7~2.1) の場合  $15 \sim 8 A/dm^2$  , 低 pH 浴 (pH 1.3~1.5) の場合  $40 \sim 20 A/dm^2$  。電解浴は必要に応じて攪拌するが、普通は無攪拌。

#### 電着速度および均一電着性

初期の電着速度は大体  $1 \mu/15 AM$  であるが  $800 AM$  附近から次第に低下し、工業的条件下に Cr 含量約 23%  $100 \mu$  の電着を得るに必要な時間は約 90 分である。浴の均一電着性は  $CrO_3$  浴に比して幾分良好である。

#### 電析合金の性状

- (a) 組成 Cr 含量 16~28% , Mn あるいは Al 含量痕跡。
- (b) 外観 帯微黒色純クロム状で光沢あるいは半光沢。
- (c) 硬度 マイクロビツカース硬度 VPN 650~850。
- (d) 耐食性および防食能 同様組成の溶融合金に比して耐食性は不良であるが、普通状況の室内では長期にわたって発錆しない。  $20 \mu$  以下の皮膜の有孔性は幾分大で防食能は小である。
- (e) 微細構造 相当に拡散した回折像を与えるが、明らかにフェライト構造を示す。顕微鏡的観察結果は電析面、断面共に従来の工業的クロムメッキと殆ど同様の状態を示すが Fe-Cr 合金皮膜は明らかに層状組織を示した。
- (f) 熱処理の影響 熱処理によつて耐食性の著しい向上が認められ、その場合硬度の低下も比較的小である。

#### 結語

本研究は幾多の段階を経て  $2300 \mu$  浴による工業化試験を続行中で、浴の安定性およびその管理の甚だ容易な事を確認している。製版面の硬化については既に充分な確信を有し、 $40$  万部以上の耐刷力を示した。ピストンリング、ピストンピンその他については現在試験中である。隔膜の關係上内径  $10 cm$  以下の管内に施工する事が困難であり、浴の酸性が強くと電析皮膜の耐食および防食性が幾分不良である事は短所であるが、電着速度が早く、衛生的な作業により、施工費が極めて安価な点など長所を活用して幾分でも御役に立つ日を期待する。

C 2 1 4

## 抵抗線歪計によるニッケルメッキの電着歪 の測定

(武蔵工大) 加 瀬 敬 年

メッキ皮膜の物理的性質のうちで、その内部応力は重要な問題である。特に電鍍ならびに光沢メッキにおいては内部応力の大小が電着物の生命を支配することが多い。筆者はニッケル電鍍の研究の過程で、この問題に直面し、比較的簡易に電着歪を測定する方法として抵抗線歪計を採用し、一応の成果を得たのでここに報告する。報告の内容は次のように分れる。

#### A. 抵抗線歪計によるメッキの内部歪測定の可能性の検討

- (イ) 試験片の形状による測定値の変動
- (ロ) 試験片の厚さによる測定値の変動
- B. メッキ条件の撰択 (浴温,  $D_x$ , pH)
- C. 単独添加剤の電着歪に与える影響
- D. 併用添加剤の電着歪に与える影響

1. 実験方法の概要

1-1. 測定原理および構成 電気抵抗線は伸縮する場合に抵抗の変化が起る。したがって細い抵抗線で出来たゲージを被測定箇處の裏面にはりつけ被測定部の歪によるゲージの抵抗値の微小変化量を電気的に増巾して測定することが出来る。実験においては試験片が伸びる場合 (電着面が凹面になる場合) をプラスとした。

測定のための配線は Fig 1 に示す。

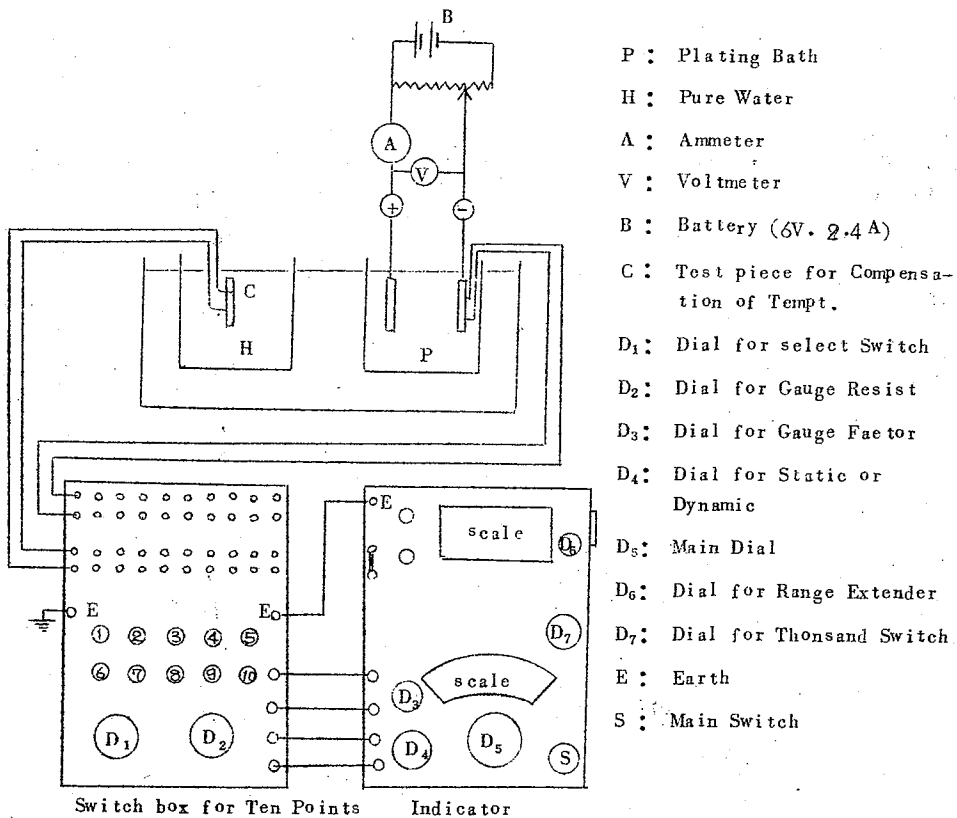


Fig.1 Wiring for Measurement

1-2 メツキ浴およびメツキ条件

{ スルファミン酸ニッケル 330g/l  
 硼酸 30g/l

メツキ浴は500 c.c. 入ビーカーに250 °C. をとり, 極間距離30mm, 静止法により1歪ゲージを裏面にはり平均のメツキ厚さ100 μ になるまでメツキした。

1-3 陽極および陰極 陰極には7-3黄銅板(焼鈍せるもの), 陽極にはDepolarized Nickel を陰極と同じ形状にして使用した。

1-4 Addition Agent ニッケルメツキにおいて第一光沢剤, 第二光沢剤とよばれるもの数種を単独および併用で添加した。

2. 実験結果の概要

A. 歪ゲージによる電着歪の測定は可能である。したがって当然のことながら計算により電着応力を求めることが出来る。

B. 電鍍において, 電着応力が0になる条件を知ることが出来た。

C. ニッケルの第一光沢剤は, 一般に応力減少剤として作用するといわれるが, ベンジルナフタレンスルホン酸ソーダのように, かえって圧縮応力を増加するものもある。

D. 使用した表面活性剤(ラウリル硫酸ソーダ)では圧縮応力が増加する。

E. 第一光沢剤と第二光沢剤の併用は電着応力の減少のために有効であるが, その組合せを適正にする必要がある。

0215 ホーフツ化カドミウムメツキ浴における添加剤の作用

(阪府立大工) ○林 忠夫 石田武男

ホーフツ化浴によるカドミウムメツキは高強度鋼などの航空機部品に用いられている。一般に, カドミウムは酸性メツキ浴からは樹枝状析出を与えやすく, 均一電着性もシアン化カドミウム浴に劣る。本研究ではホーフツ化浴からのカドミウム電着について, ち密なメツキの作成と均一電着性の向上を目的とし, その分極現象および析出金属の結晶構造におよぼす各種添加剤の作用について検討した。

実験には主として次の浴組成のメツキ液を用いた。

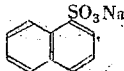
Cd (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 143 g/l (1N) 温度: 25°C

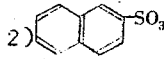
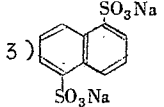
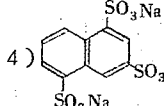
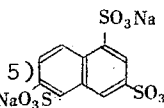
NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 30 g/l

pH 3.0~3.5

使用した添加剤の種類を第I表に示す。

第I表 添加剤の種類

(A) ナフタレンスルホン酸ソーダ	(B) 表面活性剤
1)  α-ナフタレンスルホン酸ソーダ <sup>a)</sup>	1) Sinto-Rex-L-100 <sup>c)</sup>

(A) ナフタレンスルホン酸ソーダ	(B) 表面活性剤
2)  $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ソーダ <sup>b)</sup>	2) Cation BB <sup>d)</sup>
3)  1,5- "	3) Nonion E-215 <sup>c)</sup>
4)  1,3,5- "	4) Nymid S-215 <sup>c)</sup>
5)  1,3,6- "	5) Nymeen S-215 <sup>c)</sup> 6) Cyanamer P-26 <sup>d)</sup>

a) 100%  $\alpha$ -化合物

b) 100%  $\beta$ - "

c) 日本油脂製品

d) アメリカシアナミド会社製品

## 結果

### i) 分極現象

#### (A) ナフタレンスルホン酸ソーダ

光沢ニッケルメッキ浴においては1,5-または1,3,6-ナフタレンスルホン酸ソーダは第一種光沢剤として広く用いられている。

また、ホーブツ化カドミウムメッキ浴においても $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ソーダの添加はカドミウムメッキの性質を向上させることが認められている。(Anantharaman & Balachandra, J. Electrochem. Soc., 100, 232 (1953))。

本実験に使用した各種のナフタレンスルホン酸ソーダ類はホーブツ化カドミウム浴に添加するとき、いずれも分極を増加させ、かつ、得られるカドミウムメッキは無添加浴にくらべて結晶粒子が細かく、平滑性が向上する。添加剤による分極値の増加を第1図に示す。

ハーリングセル (2.5 × 15 × 4 cm) を用いて測定した均一電着性は、ナフタレンスルホン酸ソーダを添加した場合いずれも無添加浴にくらべて良好な結果が得られた。

#### (B) 表面活性剤

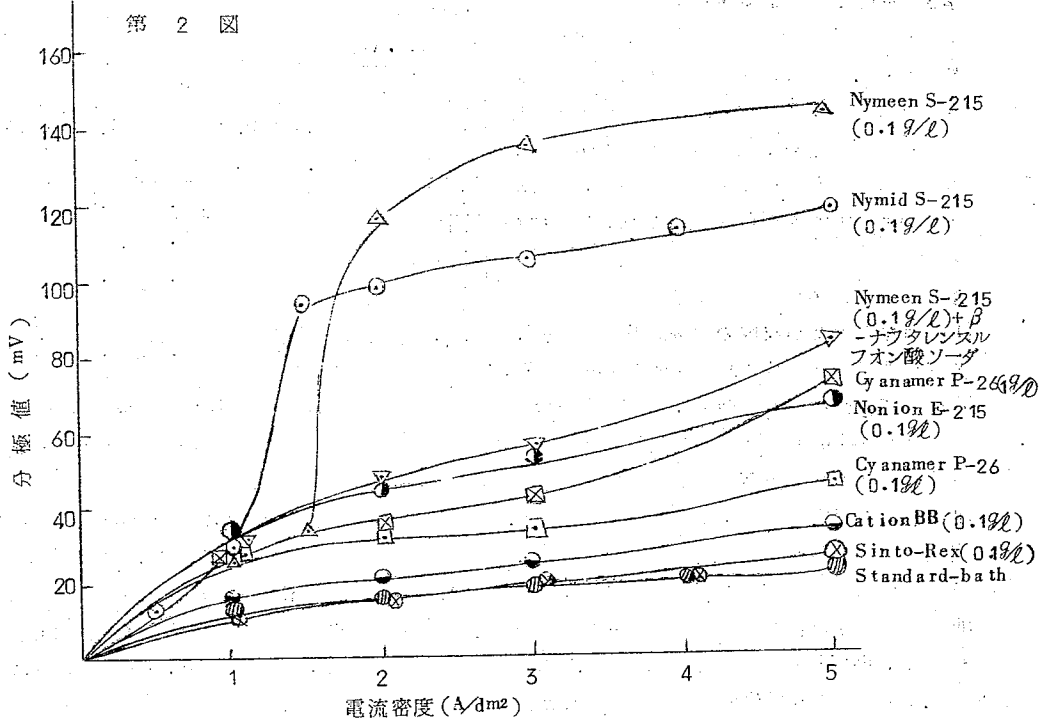
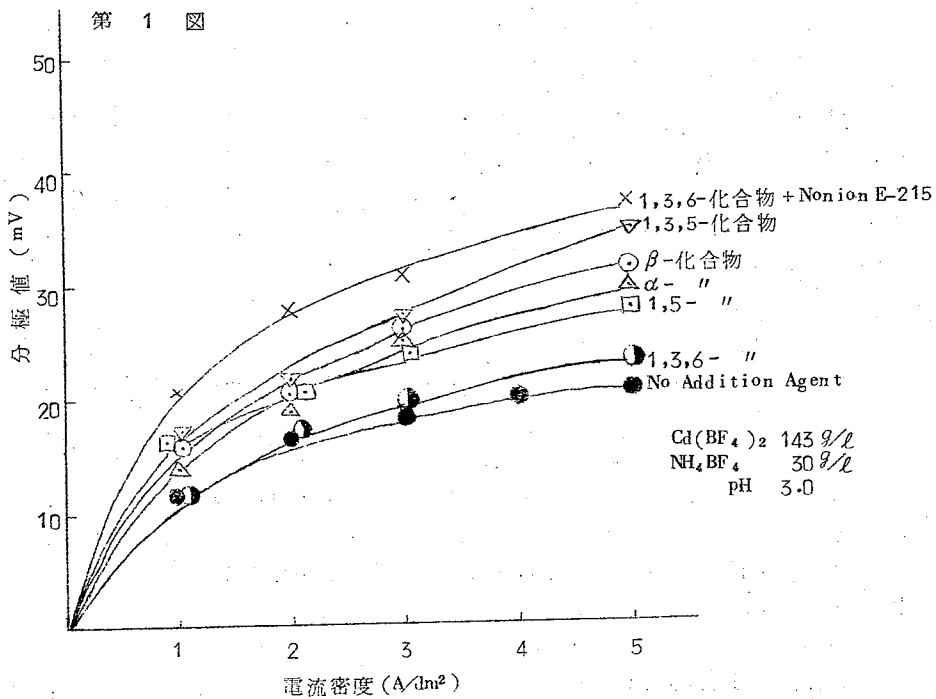
ホーブツ化カドミウム浴にアニオンまたはカチオン活性剤を添加するときは非イオン活性剤にくらべて分極の増加が少く、(2 A/dm<sup>2</sup> において約50 mV)、これに対し、非イオン活性剤は著しく分極を高めることがわかった。またこのような場合、得られるメッキは平滑性が良好で、均一電着性もよくなった。

第2図に表面活性剤による分極値の増加を示す。

### ii) 析出金属の結晶構造 (顕微鏡写真)

添加剤によるカドミウムメッキの結晶状態をしらべるために、2 A/dm<sup>2</sup>, 45分間メッキを行つた試料につき、表面状態ならびに断面結晶組織を顕微鏡写真により観察した。





添加剤を加えないホーフツ化浴から得られるカドミウムメツキは灰白色で、結晶粒子が大きく、高電流密度においては樹枝状析出が著しい。ナフタレンスルホン酸ソーダ類の添加により、ち密な粒子の細かいメツキが得られ、特に、ナフタレンスルホン酸ソーダおよび非イオン活性剤（例えば、Nonion E-215, Cyanamer P-26）を同時に使用するときは、均一電着性のすぐれた平滑なメツキが得られた。

## 0216 アルミ及びアルミ合金の硬質皮膜の研究

(理研) 石永和夫 高村和彦 古市昭夫

アルミニウムを低温、高電流密度で陽極酸化する所謂 Hard Coating 法によれば、従来より厚く硬い且つ対摩耗性のある皮膜を作ることが出来る。Raffinal 及び数種のアルミ合金を種々の条件で5°Cにて陽極酸化した皮膜について検討した結果を二三報告する。

### § 試料及び実験方法

試料は右表に示すような10種類のAl及びAl合金を用い、試料の大きさは50cm×35cm、厚さ1mmとした。5%のクロム硫酸溶液で10~20分間予備洗滌を行い、電解液は硫酸15wt.%を用い温度は5°Cに保つた。攪拌は底面に1cm間隔にあけた孔から圧搾空気を噴出せしめ、液全体を十分に攪拌し、電解槽は20ℓの珪藻製容器を用い、鉛冷却管にice waterを循環せしめて温度のControlを行つた。

各合金の成分

	Si	Cu	Mn	Mg	Cr
Raffinal					
2S(99%Al)					
3S			1.2		
61S	0.6	0.25		1.0	0.25
43S	5.0				
24S		4.5	0.6	1.5	
WT-0			0.7		
17S			0.5	0.5	
52S				0.25	0.25
ANP 5/6S			0.45	4.0	0.25

### § 結果及び考察

- (i) 硫酸の温度が皮膜の溶解に及ぼす影響、及び硫酸濃度と皮膜のCoating Ratioの関係について詳細に調べた結果、5°C以下では硫酸の皮膜溶解作用は極めて小さく、亦硫酸濃度の減少はCoating Ratioを甚しく向上せしめることが分つた。只burning現象をさけるためには、5°C、15wt.%の電解条件が適当であることが認められた。
- (ii) 種々の定電流密度及び之に各電圧のA.C.を重畳した場合の各合金の電圧上昇状態、並に定電力法で陽極酸化した場合の各合金の電流値の変化等を調べた。此の結果3S、17S、WT-0、ANPの如く電圧上昇率が極めて高く、厚い皮膜のつけ難いものも見られた。
- (iii) 次に之等の合金に対し定電流密度で陽極酸化した場合の皮膜のCoating Ratioを検討した結果は、Raffinalでは大体1.6~1.9の値であつたのに対し、17S、52S、ANP等は1.3~1.6で極めて皮膜生成能率の悪いものが認められた。
- (iv) 各合金皮膜の表面の粗さ、硬さを検討した結果は、Cu合金ついでMg合金、Si合金は表面のあれが大きく、Raffinal 2S、61S、WT-0等はあれが少ないことが見られた。亦表面硬度は地金と皮膜の硬さは必ずしも対応しない。之等につきVicker's Hardness Testerによつて測定した結果について報告する。

## 電解条件の検討

(松下電器(株)中研) 天野保司 ○小川博通

従来、工業的に生産されている電解二酸化マンガンは、乾電池減極剤として極めて優れているが、天然二酸化マンガンと比較して価格が高いため、電解二酸化マンガンを全面的に、乾電池材料として使用することは困難である。

そこで、筆者らは、この電解二酸化マンガンを実用価格で得ることを目的として、まず、鉛アノードにより、浴温や硫酸マンガン濃度や電流密度などを検討し、主に、浴温の面から有利な電解条件を見出そうとした。

電解の実験条件は、つぎの通りである。

アノード 純鉛, カソード 黒鉛

極間距離 3 cm

電解液 0.5, 1.0 mol/l  $\text{MnSO}_4$  (pH 4.0)

浴温 30, 50, 60, 70, 80, 90  $\pm 1^\circ\text{C}$

アノード電流密度 (通電量)

0.5 A/dm<sup>2</sup> (0.21 A·8 h)

1.0 A/dm<sup>2</sup> (0.42 A·8 h)

3.0 A/dm<sup>2</sup> (1.26 A·7 h)

各条件につき、析出二酸化マンガンの電流効率や純度やX線回折による結晶型などを調べた。

同じ浴温で、同じ電流密度の場合、硫酸マンガン濃度を 1.0 mol/l にした方が、電流効率は一般に向上する。電解液に 1.0 mol/l の硫酸マンガン溶液を使用した場合、i) 電流密度 0.5 A/dm<sup>2</sup> では、浴温 80  $^\circ\text{C}$  の場合を極大として浴温を低くすれば、電流効率が低下する。ii) 1.0 A/dm<sup>2</sup> においては、浴温を 90  $\sim$  50  $^\circ\text{C}$  まで低くしてゆくと、電流効率が直線的に低下するが、浴温をさらに低く 30  $^\circ\text{C}$  にすると、再び効率が向上し、ほぼ浴温 70  $^\circ\text{C}$  における値に近くなる。iii) 3.0 A/dm<sup>2</sup> では、浴温を 30 および 90  $^\circ\text{C}$  にした場合、電流効率が高く、この間の浴温にした場合の効率はいずれも低下する。

析出二酸化マンガンの純度は、硫酸マンガン濃度による影響がほとんどなく、3.0 A/dm<sup>2</sup> の場合、純度は浴温により余り影響されない。浴温が低い場合、電流密度を小さくすれば純度が低くなる。

析出二酸化マンガンの結晶型は、すべて、いわゆる  $\alpha\text{-MnO}_2$  に属している。

## デンプンのゲル強度

(松下電器中研) ○清水寿夫・家成 満 天野保司

初期のルクランシエ型乾電池は、陽極、陰極間に、木粉、紙の様な吸水性繊維材料を充填して、電解液を保持した。其の後繊維質材料に代つて、デンプンゲルが用いられ、その優れた電気化学的、膠質化学的性質によつて乾電池の性能は飛躍的に向上した。現在でもデンプンゲルが、電解液保持材料として広く用いられているのは、上記のすぐれた性質によるものである。併しデンプンゲルを用いた乾電池を、長時間連続重負荷放電すると、デンプンゲルは解膠され、流動性になつて、電池の漏液の原因となり、電池使用機器を腐蝕させる。これは放電によつて Zn 陰板近傍に  $Zn^{++}$  の増加、pH の低下が起り、デンプンが加水分解されるからである。Cahoon, 福田等は 4r で 500 分連続放電した UM-1 型乾電池のペーストは pH 3 に低下することを確認している。この様な欠点を改良するため、筆者等は酸性電解液中でのデンプンゲル強度を測定しデンプンゲルの耐酸性を調査した。

ゲル強度は Hamer の装置を用いて測定した。測定は、デンプン濃度 10~30%, pH 1~6,  $ZnCl_2$  濃度 0~20% の範囲で行つた。測定用ビーカーは直径 20mm 深さ 30mm, 電解液は  $NH_4Cl-ZnCl_2-H_2O$  三成分系, 測定用円板は直径 0.95mm のものを 20mm の深さに固定する。ペーストを 80°C の湯浴中で 5 分間加熱してゲル化させ、16 時間 20°C に放置後ゲル強度を測定する。水銀を 17g/min の定速度で滴下し、ゲルが破壊したときの荷重より、下式によりゲル強度を求める。

$$\text{ゲル強度} = \frac{\text{荷重}}{\pi r^2 (1 - e^{-0.24(h/r)})^{1.5}} \text{ g/cm}^2$$

h : 円板の半径      r : 円板の深さ

デンプンのゲル強度はデンプン濃度 10~30% の範囲では、濃度と共に増大する。馬鈴薯は特にゲル強度の増大が著しい。精製してない小麦粉は、強度が低く、緩やかに上昇する。デンプンゲルに  $ZnCl_2$  が存在すると、ゲル強度は弱められ、低下は濃度に対し直線的である。低下率はデンプンによつて異なり、トウモロコシ、馬鈴薯、タピオカ、小麦、甘藷の順に大となる。pH の影響は  $ZnCl_2$  とは異なり、pH 6~2 の間ではゲル強度は変わらず、pH 2~1 の間で急激に強度を低下させる。 $ZnCl_2$ 、pH の相乗効果は更にゲル強度を弱める。 $ZnCl_2$  20% pH 1 では、全てのゲルは強度 0 になる。 $ZnCl_2$  5% 附近では pH 4~5 にゲル強度の極大値が認められた。これは高橋らが粘度測定で認めた、ゲル化温度の極大値に関係がある。

# 内部抵抗網からみた乾電池陽極合剤組成

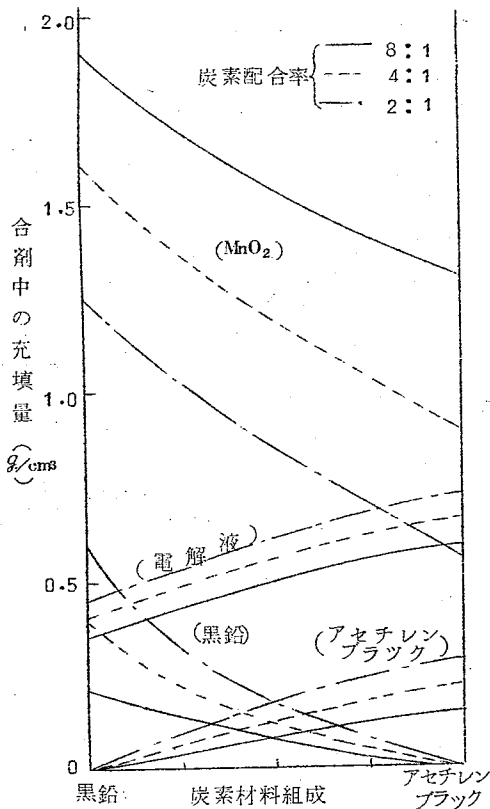
(松下電器中研) 福田 雅太郎 ○平 井 竹 次

乾電池陽極は、二酸化マンガンと炭素とよりなるいわゆる多孔性電極であり、陽極合剤はこれに電解液を含浸せしめた成型物である。二酸化マンガンとアセチレンブラックとの混合成型物の電極抵抗については、すでに、千野によつて報告されているが、合剤の電子電流に対する抵抗やイオン電流に対する抵抗の合剤組成による変化については、ほとんど、報告されていない。そこで、筆者らは上記の合剤の内部抵抗網や合剤中の二酸化マンガン量や電解液量を合剤の特性値と考えて、二酸化マンガン粒度や炭素材料の組成や炭素配合率による変化を観察した。

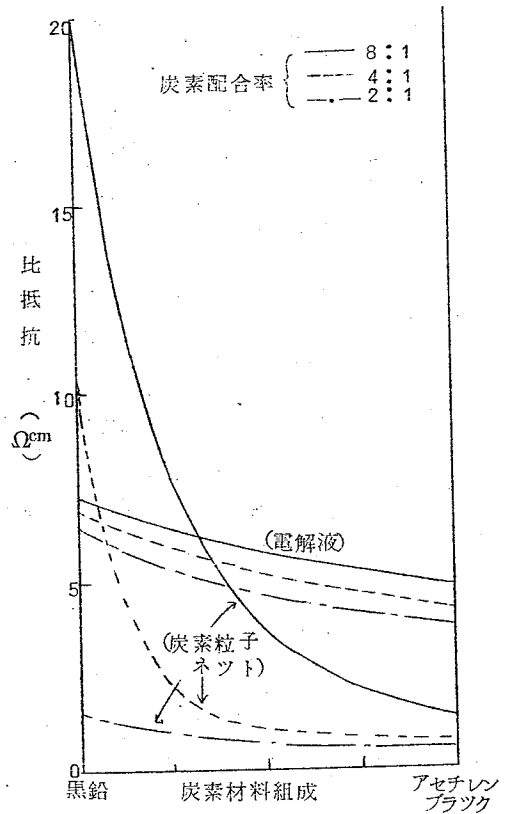
実験法は、所要の素材を用いて、加圧 ( $30\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) した状態において最大量の電解液を含有した合剤を作り、合剤中の二酸化マンガン量と電解液量とを成型前の既知の組成と成型後の合剤体積重量とから算出した。さらに、合剤の電子電流に対する抵抗 (炭素粒子ネット抵抗) とイオン電流に対する抵抗 (電解液抵抗) とは、合剤の電流通過方向に測定した電位分布曲線から、合剤の各部分が均一であるとしてそれぞれの比抵抗を算出した。

主な結果として、次のことが認められた。

- 1) 炭素配合率を低くした場合、または炭素材料中の黒鉛の比率を大きくした場合、二酸化マ



第1図 配合比と合剤組成との関係

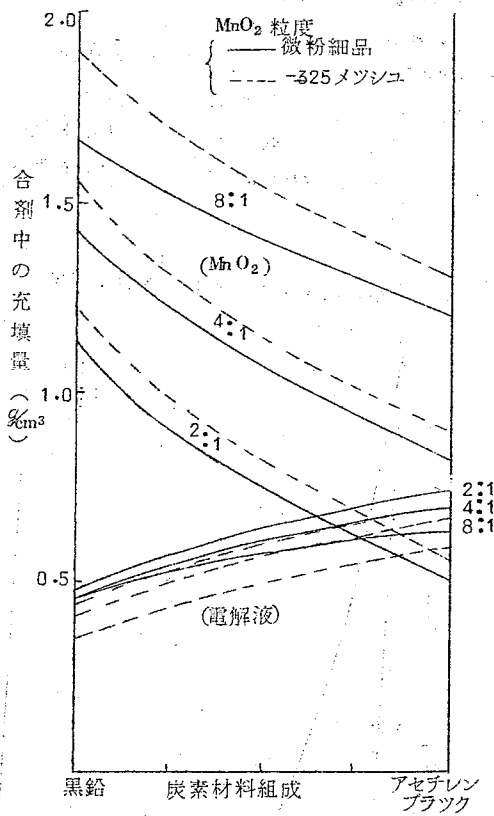


第2図 配合比と合剤内部抵抗との関係

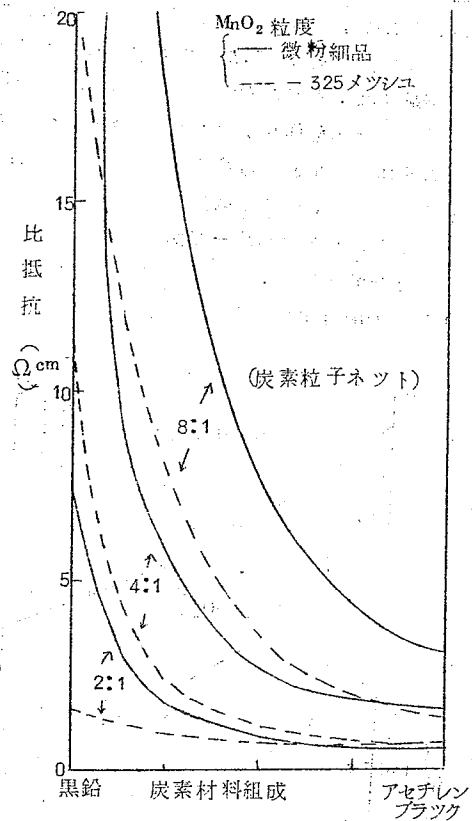
ンガン量は増加し、電解液量は減少する。さらに、炭素粒子ネット抵抗と電解液抵抗とは、ともに増加する。(第1図および第2図参照)

2) 合剤内におけるアセチレンブラックの吸液量は、二酸化マンガンの約2倍である。これはその鎖状構造によるものである。

3) 二酸化マンガンを微細化した場合、同一炭素配合率では、二酸化マンガンの量は減少し、電解液量は増加する。さらに、炭素粒子ネット抵抗は、炭素材料中の黒鉛の比率を大きくした場合、著しく大きくなる。(第3図および第4図参照)



第3図 二酸化マンガ粒度と合剤組成との関係



第4図 二酸化マンガ粒度と炭素粒子ネット抵抗との関係

## 交流インピーダンスの測定によるマンガ ン乾電池カソードの放電現象の推定

(大阪市大工) °長浦茂男 村川享男 大橋邦夫 浅井 工

マンガン乾電池カソードの  $C \cdot MnO_2$  混合粉体系の放電時におけるそれぞれの挙動, および放電反応に伴う電極・電解液界面のイオン濃度変化などを探究する目的で数年来行つて来た実験結果とそれより推定できる放電現象とを要約する。

研究の当初にはブリッジ回路に抵抗比例辺を採用し, 必然的に測定容器に Cutting condenser を加えたため, 電極界面の真の交流インピーダンスを求めることが困難であつたが, 測定辺の読みをそのままプロットしても  $C-O_2$  および  $C-MnO_2$  系の電極反応において, 濃度変化型・形態変化型・白金黒型・混合型などの分類ができることを見出した。

さらに最近に至つて真の交流インピーダンスを算出する目的でブリッジ回路を容量比例辺に改良し (Cutting condenser 不要), 混合粉体系電極の電氣的等価回路と考えられる 2 種の回路について各成分の値を算出し比較考察した。現状では等価回路を作る各成分についての正確な解析は困難であるが, 電極界面のインピーダンスを分極容量と分極抵抗とが並列に, さらにこれに溶液抵抗が直列に加わつたモデルを考えれば当初の回路よりも放電現象をより詳細に説明できることを見出した。

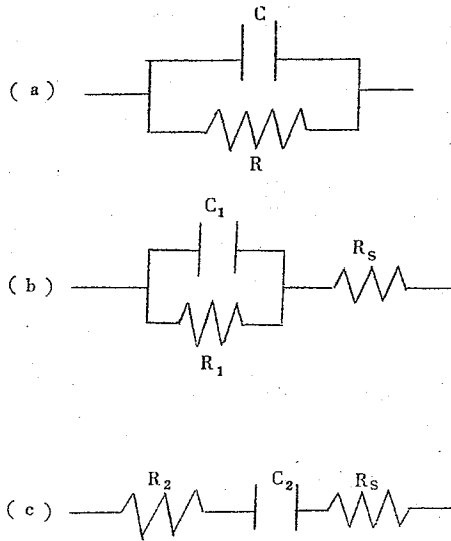
測定対象は  $C-O_2$ ,  $C-MnO_2$ ,  $Pt-O_2$ ,  $Pt-MnO_2$  系である。放電前および放電後のインピーダンス ( $C, R$ ) の周波数効果から  $R \propto \frac{1}{f}$ ,  $\frac{1}{C} \propto \log f$  型に従うものには放電前の  $C-O_2$ ,  $Pt-O_2$ ,  $Pt-MnO_2$  系, 放電後の  $C-MnO_2$ ,  $Pt-O_2$ ,  $Pt-MnO_2$  系が,  $R \propto \frac{1}{f}$ ,  $\frac{1}{C} \propto \log f$  と  $R \propto \frac{1}{\sqrt{f}}$ ,  $C \propto \frac{1}{\sqrt{f}}$  の混合型に従うものに放電前の  $C-MnO_2$  系, 放電後の  $C-O_2$  系がある。又, インピーダンス—時間曲線を求めた。

槽円法によるインピーダンス—電位曲線から  $Pt-MnO_2-NH_4Cl$  系の放電には  $+0.6$ ,  $+0.3$ ,  $0$ ,  $-0.4$ ,  $-0.6V$  に電極反応の変化があることが推定できる。

インピーダンス測定と平行に求めた電極電位—時間曲線からは  $Pt-MnO_2$  系においては  $+0.6V \sim +0.2V$  で放電がおこり, 開路時には  $+0.3V$  まで回復すること,  $Pt-O_2$  系においては閉路時の電位は  $+0.3V \sim -0.6V$  であり開路時には  $0V$  で停滞のち  $+0.3V$  にもどること,  $C-O_2$  系は閉路時は  $0 \sim -0.5V$ , 開路時は  $0V$  に戻ること,  $C-MnO_2$  系は閉路時は  $+0.3V \sim -0.2V$  (不十分な放電), 開路時は  $0V$  に戻ることが解る。

これらの諸結果は総合的に解釈すれば, 例えば  $C-O_2$  系の放電現象はカーボン極面に飽和吸蔵された  $O_2$  の皮膜が放電に費されて  $OH^-$  になり以後は  $O_2$  の液中拡散と  $OH^-$  生成とが定期的に起るものである。開路時においては  $OH^-$  の消滅と再び  $O_2$  の液中拡散による補給によつて放電開始前の状態にもどる。

$C-MnO_2$ ,  $Pt-O_2$ ,  $Pt-MnO_2$  系に対する考察も併せて述べるが,  $Pt-O_2$ ,  $Pt-MnO_2$  系においては  $NH_4Cl$  水溶液中で白金の酸化物を推定しなければならない。また  $MnO_2$  はいずれの系においても低級酸化物となると同時に電極の活性点を覆うと考える。

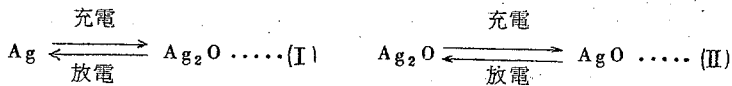


$R_s$  : 溶液抵抗

## 0221 酸化銀電極の充放電反応に対する各種微量不純物の影響

(京大工) 吉沢四郎 ○竹原善一郎

銀電池陽極活物質である酸化銀電極の充放電反応は、すでに筆者<sup>1)</sup>が報告したように、



の二段階で進行する。この反応は、中間に生成する  $\text{Ag}_2\text{O}$  中での分極が大きいため、充電においては (I) の反応が、放電においては (II) の反応が著しく抑制され、そのために、定電流充放電において、活物質が完全に  $\text{Ag}_2\text{O}$  に変化しないうちに、電位の極大または極小を経由して次段の反応に移る。また、この (I) (II) の反応は、銀または酸化銀中への  $\text{O}^{2-}$  の浸入、酸化銀からの  $\text{O}^{2-}$  の脱離によりおこる。一方、銀中へ微量の不純物金属を加えることにより、生成する酸化銀結晶中へ微量不純物が混入すると考えられ、そのために、膜中での (1) イオンまたは電子電導度の変化 (2) 結晶の porosity の変化などがおこり、(I) (II) の反応抵抗に変化を生ぜしめることができるものと想像される。

本研究においては、これらの点に着目し、銀中へ各種の微量不純物 (Cu, Pb, Cd, Tl, Te



In, Au, Bi, Sb, Sn, Ce)を加えた電極について、それら不純物が、充放電反応にいかなる影響を及ぼすかを調べた。電極は、(1)銀中に不純物金属を数%加え、窒素気流中で溶融し、急冷後、圧延し、表面を羽布研磨した後、約400°Cで5時間焼きなまし、これを1Nカセイカリおよび1N硝酸カリの混合溶液中で陽極酸化したもの(2)硝酸銀および不純物金属塩を溶解した水溶液中よりカセイカリにより酸化銀とともに不純物金属の酸化物または水酸化物を数%共沈させた混合物を約400°Cで5時間窒素気流中で焼成し、これを白金網上にペーストとして塗布したものを使用した。電解槽、電解液、実験方法は前報<sup>1)</sup>と全く同様である。

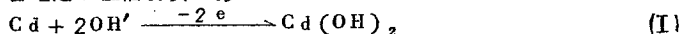
以上の結果は、不純物を加えた電極においても、定電流充放電、定電圧充放電における電位或いは電流の変化は銀のみの電極の場合と全く同様の傾向をもつことが分つた。たゞ定電流充放電時における分極の大きさ、(I)  $\rightleftharpoons$  (II) への反応の転移において生ずる極大、極小の大きさ、第一段と第二段の反応のおこる割合に変化を生じ、定電圧充放電時における初期に流れる極大電流に差を生じた。これらの結果は、 $Ag_2O$ 、 $AgO$ 中でのイオン電導度が不純物の添加によつて変化したことおよび $Ag_2O$ 、 $AgO$ の半導体的被膜中への原子価の異なつた金属の添加による被膜の熱力学的性質の変化によるものとして説明させる。 $Cu^{2+}$ の添加は電極表面を大変微細にし、そのため充電過電圧が減少する。一方、 $In^{3+}$ においては、 $Ag^+$ 、 $Ag^{2+}$ の生成は困難であり、充電過電圧は上昇するが、一方、放電時においては、 $Ag$ の生成が容易となり、定電流放電において、特異な開路電圧の変化を示す。

- 1) 吉沢、竹原：電化26回大会(B・16)(昭34,4月)および日化名古屋大会(5)(昭34,11月)

## 0222 カドミウム電極の放電時における中間生成物について

(京大工) 吉沢四郎<sup>○</sup>竹原善一郎

アルカリ蓄電池陰極活物質であるカドミウム電極の放電反応は



として知られているが、この反応の途中の経路については、いまだ定説がなく、種々の議論がなされている。すなわち、(1)Cdより直接 $Cd(OH)_2$ が生成し、 $Cd(OH)_2$ 被膜が段々と厚くなつていく<sup>1)</sup>。(2)Cdより中間生成物が生成し、これの溶解または再配列によつて別の相に $Cd(OH)_2$ が生成する<sup>2)3)4)5)</sup>。などの説がある。筆者<sup>2)</sup>はカドミウム電極の放電時における表面状態の変化および定電流放電時の電位の変化より、後者の説を支持しているが、その中間生成物がはたして何であるか、充分確認できなかった。

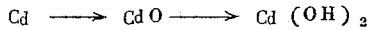
本研究においては、カドミウム電極の放電時における中間生成物が何であるかを確認し、これをもとにして、さらに、その放電機構を正確に把握することを目的とする。

実験方法は、前報<sup>2)</sup>と同様の方法を採用し、電極としてカドミウム金属、カドミウムメッキ剝離面、カドミウム粉末をペースト状にしたものを採用した。

(1)Cdの放電によつて生成した $Cd(OH)_2$ を約300°Cで焼成すると、段々と $CdO$ に変

化する。これをカセイカリ溶液中に浸漬すると  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  に転移していく。この変化は数秒程度の変化であるが、その速度はカセイカリの濃度の減少、温度の低下とともに減少する。

(2) 開路時の電位変化は、すでに述べたように、大変速い変化と遅い変化(数秒程度)に分かれるが、この遅い変化は同様にカセイカリの濃度の減少、温度の低下とともに、変化速度が減少する。(3)  $\text{CdO}$  のカセイカリ溶液中への溶解度も同様の傾向をもつ。(4)  $\text{CdO}$  の表面を覆った電極の電位変化は、放電開路時の遅い部分の変化とよく似た傾向を示す。これらの結果より、中間生成物として、 $\text{CdO}$  が放電中に生成することが充分予想できる。たゞ、これはカセイカリ溶液中では数秒の後  $\text{CdO}$  が  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  に転移するために X 線回折により確認できなかったものと思われる。 $\text{CdO} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{Cd}(\text{OH})_2$  の変化によつて生ずる  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  は初期段階では (001) 面が大変拡散した状態のものが生ずるが、放電初期に生成する  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  も (001) 面が大変拡散した状態にあり、ともに時間の経過とともに (001) 面が尖鋭となり、両者の  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  への結晶発達の過程がよく一致する。ところで、開路時の電位変化の遅い段階の速度が、さらに遅くなる状態(例えば  $0^\circ\text{C}$ ,  $0.2\text{N}$  KOH 中)でカドミウムを放電後、電極を、直ちに水洗、乾燥し、表面を観察すれば、もし、以上の観点よりして中間生成物が  $\text{CdO}$  ならば、何らかの手段で  $\text{CdO}$  が確認できるはずである。特殊な方法で電極内部の電子回折を行つた結果、この条件で、大変拡散した  $\text{CdO}$  の回折線を確認することができた。一方、表面状態も電子顕微鏡観察の結果、低温、低濃度カセイカリ中での放電では、大きい  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  結晶は表面に確認できなかった。以上の結果より、カドミウムの放電反応は



によつて完結すると想像できる。

- 1) G.T.Croft : J.E.C.S., 106 278 (1959)
- 2) 吉沢, 竹原等 : 電化 28 10, (1960)
- 3) 吉沢, 竹原 : 化学関係学協会秋季大会にて発表 (E.09) (1958年11月)
- 4) P.E.Lake, et al : J.E.C.S., 106 913 (1959)  
105 52 (1958)
- 5) 細野, 松井等 : 電化 27 241 (1959)

## 0223 焼結式アルカリ蓄電池に関する研究 (第三報)

### 電解ニッケル粉末並にカーボニールニッケル粉末 より製造せる焼結陽極板

(立命大理工) 山下 大二郎 竹内 良夫

目的。焼結式アルカリ蓄電池の多孔性極板は従来カーボニールニッケル粉末を用いて製造されているが、筆者等は先に報告した塩化ニッケル溶液を電解液として電解製造したニッケル粉末並に市販のカーボニールニッケルとを原料として多孔性極板を調製し、従来の減圧に依る含浸法並に加熱溶融による含浸法とによりそれぞれ陰極板を製造し各その性能について検討しようとした。

方法。カーボニールニッケルは嵩比重  $2.9/\text{cc}$  のもので、電解ニッケルは  $\text{NiCl}_2 \cdot 0.2\text{N}$

$\text{NH}_4\text{Cl}$  0.2N 溶液  $\text{pH}$  3~4 浴温度  $80^\circ\text{C}$  , 陰極電流密度  $5\text{Amp}/\text{cm}^2$  なる条件の下に製造した粉末を塩素イオンがなくなるまで水洗した後アルコール中に浸漬し, 所要量を取り出して  $80^\circ\text{C}$  で恒量となるまで乾燥して試料とした。その嵩比重は  $0.80\text{g}/\text{cc}$  であつた。

極板グリッドは大いさ  $30\text{mm} \times 30\text{mm} \times 0.3\text{mm}$  の鉄棒に  $15\text{mesh}$  の鉄製金網 (針金の太さ  $0.2\text{mm}$ ) を点熔接し, これにニッケル鍍金後水素気流中で焼鈍したものをを用いた。焼結はカーボニールニッケルでは水素気流中で  $920 \sim 930^\circ\text{C}$  , 電解粉末では  $970 \sim 980^\circ\text{C}$  で各々 15 分間加熱した。減圧含浸は略々 Fleisher の行つた方法によつた。又溶融合浸は  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の結晶を  $100 \sim 120^\circ\text{C}$  で加熱溶融しその中に多孔性極板を 2 時間浸漬した後水素気流中で  $130 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で種々の温度に加熱分解した後これを比重 1.3 KOH 溶液中で 16 時間  $75 \sim 80^\circ\text{C}$  で加熱, 次に水洗して  $80^\circ\text{C}$  で乾燥し極板とした。

以上で得られた陰極板を先づ  $5\text{Amp}/\text{dm}^2$  の高電流密度で自働充放電装置を使用して充放電を繰返し耐久試験をしたときの変化を検討した。但し充放電試験は 1, 100, 150 回目には  $0.2\text{Amp}$  にて 150% 過充電後  $0.2\text{Amp}$  にて放電し又 101, 151 回目には  $0.1\text{Amp}$  にて 30 時間充電した後  $0.2\text{Amp}$  にて放電して容量試験を行つた。

結果, 1) 含浸率。 減圧含浸法では最高含浸率は電解ニッケルでは 200% 以上に達し (気孔率は  $80 \sim 90\%$ ) カーボニールニッケルでは 130% に過ぎなかつた。 (気孔率  $80 \sim 85\%$ )

溶融合浸法では電解ニッケル極板のみについて行つたが 1 回の含浸で  $40 \sim 70\%$  の含浸率を示した。

## 2) 容量 (AH/cc)

### 初期容量

#### a. 減圧含浸法

電解ニッケル  $0.60\text{AH}/\text{cc}$

カーボニールニッケル  $0.45\text{AH}/\text{cc}$  (一定せず)

#### b. 溶融合浸法

電解ニッケル  $0.07 \sim 0.32\text{AH}/\text{cc}$  (一定せず)

### 繰返し充放電試験 (耐久試験)

#### a. 減圧含浸法

電解ニッケル, カーボニールニッケル共 50 回目では若干容量低下

100 回目では一般に却つて増加

150 回目では再び低下した。

#### b. 溶融合浸法

電解ニッケルのみについて行つたが 50, 100 回目まではやゝ低下を示したが, 101 回目, 151 回目に  $0.1\text{Amp}$  30 時間充電によつてかなり容量増加を示した。

加熱温度  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  のものは最も安定した値を示し  $130^\circ\text{C}$  では  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と思われる結晶が極の全面に析出し天化液が著しく白濁した。

又  $300^\circ\text{C}$  では硝酸塩の分解による  $\text{NO}_2$  ガスの発生が見られた, 尚この詳細については今後検討する予定である。

Yanagimoto

## 柳本高感度ポーラログラフ PA-201型

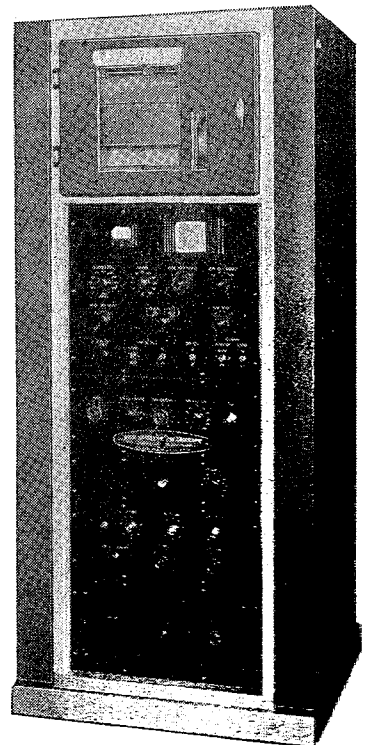
本器は交流ポーラログラフ法における蓄電器電流の妨害作用をいわゆる矩形波ポーラログラフ法によつて除去し、極めて稀薄な復極物質の電解電流を明白に観察し得る如くした高感度ポーラログラフです。なお、リード線の接続を変更することによつて通常の直流ポーラログラフとしても使用することができ、また矩形波ポーラログラムにおいても、直流ポーラログラムにおいても、滴下同期記録が可能であり、滴下同期記録回路はタイマーとして滴下時間の測定等にも使用することができます。

### 特 長

1. 感度が高い。本装置は従来のポーラログラフに比し約200倍の感度を有するので高純度金属中の不純物の定量に適します。
2. 前処理が不用となる。500倍程度の前放電物質が存在していてもこれを分離することなしにポーラログラフにかけることができるので分析時間が短縮されます。
3. 同時定量が可能である。本装置では広い濃度範囲にわたつて測定が可能であり、しかも波が山形となるので、分離能がよく同時定量に適しています。
4. 操作が簡単である。滴下水銀電極および電解瓶は従来の器具をそのまま使用することができ、何ら特別の技倆を必要としません。
5. 酸素の妨害が少い。酸素波は一般に余り可逆でないので、矩形波ポーラログラフ法では酸素の妨害が少い。

### 要 項

1. 矩形波ポーラログラフ部分：
  - a 矩形波周波数：200c/s
  - b 矩形波電圧：0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30mV (8段切換)
  - c ゲート増巾器感度： $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{50}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,  
 $\frac{1}{200}$ ,  $\frac{1}{500}$ ,  $\frac{1}{1000}$ ,  $\frac{1}{2000}$  (11段切換)
  - d 矩形波波形(時定数)調整：疏10段, 密10段切換
  - e ゲート切換： $\frac{1}{4000}$ 秒毎
2. 直流ポーラログラフ部分：  
交直両用ポーラログラフ PA-101型, PA-102型と同じ  
(次頁参照)
3. 滴下同期記録部分：
  - a 遅延時間：0.5~4.5秒可変  
(デカトロン計時回路による)
  - b 動作時間：0.5~4.0秒可変  
(デカトロン計時回路による)
  - c 滴下時間測定回路に切換可能：  
測定範囲 0.005~4.995秒 精度 0.005秒
4. 電 源：AC 100V, 50~60c/s, 500W  
DC 平角3号乾電池 6ヶ  
平角5号乾電池 3ヶ 標準電池 1ヶ
5. 寸 法：巾550×奥行700×高さ1600mm



# 柳本交直両用ポーラログラフ

## PA-101型 PA-102型

本器は通常の直流ポーラログラフとしての機能は十二分に備えており、しかもスイッチを切換えるだけで交流ポーラログラフとして動作します。

交流ポーラログラフ法とは小振巾の交流電圧を直流電圧に重畳させて電極に加え、直流加電圧を逐次変化させた場合の電極界面における交流アドミッタンス（単位の交流電圧に対する交流電流の大きさ）を記録してゆく方法で、一般にポーラログラムの半波電位の位置でアドミッタンスは最大となります。したがって直流ポーラログラムが階段状になるのに対して交流ポーラログラムは山型となつて現れます。

なお、PA-102型は交流ブリッジ回路の外に、液低抗補償装置が組込まれています。

### 要 項

#### 1. 直流ポーラログラフ部分：

##### a 記録計感度：

電 流 0.002, 0.004, 0.010, 0.020, 0.040, 0.060, 0.080, 0.100, 0.200, 0.400,  
1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 20.0  $\mu\text{A}/\text{mm}$  (17段切換)

電 圧 0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 20.0  $\text{mV}/\text{mm}$  (9段切換)

##### b ペン移動速度：フルスケール約5秒

##### c 加電圧速度：ポテンシオメーター両端間約10分間

##### d 記録紙送り速度：2, 4および10 $\text{cm}/\text{min}$

##### e 加電圧用ポテンシオメーターを静止または逆回転させて記録紙送り可能

##### f 振巾の抑制：11段切換

##### g 零点移動：正側フルスケールの1倍、負側フルスケールの5倍

##### h 加電圧両端電圧：0~3V（メーターに規正）2Vの場合は標準電池により規正

##### i 加電圧始端電圧：-3V~+3V（メーターにより規正）

##### j 記録計ポテンシオメーターの規正：押釦により自動規正

##### k 残余電流消去装置：加電圧0.1V 当りフルスケールまでの残余電流を消去

##### l 自動停止装置：ポテンシオメータードラムの任意の位置で自動的に停止

##### m 電池消耗指示装置：記録計ポテンシオメーター

の規正は押釦により自動規正され、電池の消耗度は指針により自動的に指示される

##### n 記録紙送り：加電圧用ポテンシオメーターのモーターによつて駆動

##### o 記録紙巻戻し：記録紙送りの逆転により記録紙主軸に自動逆巻取り

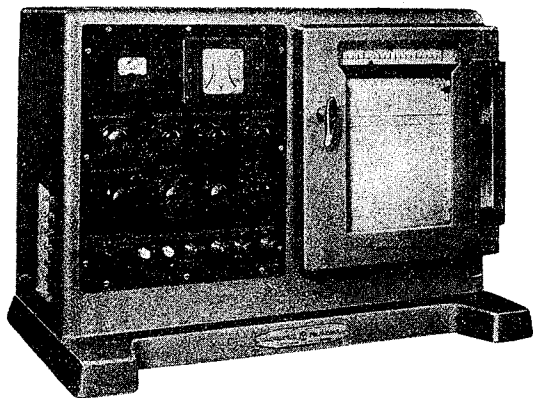
#### 2. 交流ブリッジ回路：

a 感 度：0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0,  
8.0, 10.0, 20.0  $\mu\text{V}/\text{mm}$  (9段切換)

b 並列容量：0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,  
0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 5.0  $\mu\text{F}$  (11段切換)

c 零点移動：正側負側共フルスケールの1倍

#### 3. 寸 法：巾720×奥行450×高さ550mm

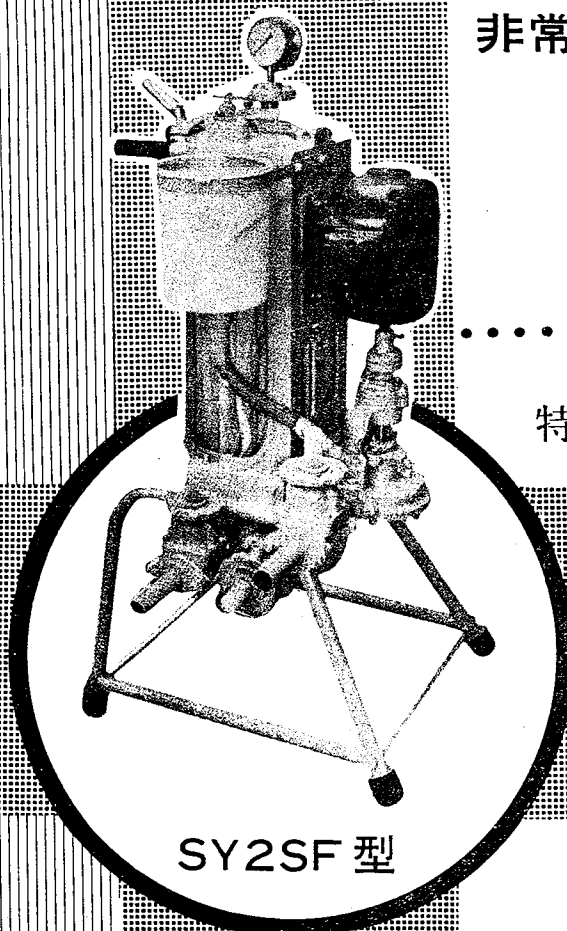


## 株式会社 柳本製作所

本 社 京都市中京区木屋町三条南入 電話 ㊚ 1965・5712・6796  
東京支店 東京都中央区日本橋浪花町2 電話 ㊚ 9013・9020・9021  
大阪支店 大阪市北区堂島上三丁目3 7 電話 ㊚ 5776・5777・5778  
福岡支店 福岡市下名島町4 1 電話 ㊚ 0572

# 特許 精密濾過機

あらゆる液体の管理が  
非常に楽になりました



SY2SF 型

保守点検が自由な  
位置で楽に出来る

.....新鋭機

特許プレコート回路付



## 株式会社 三進製作所

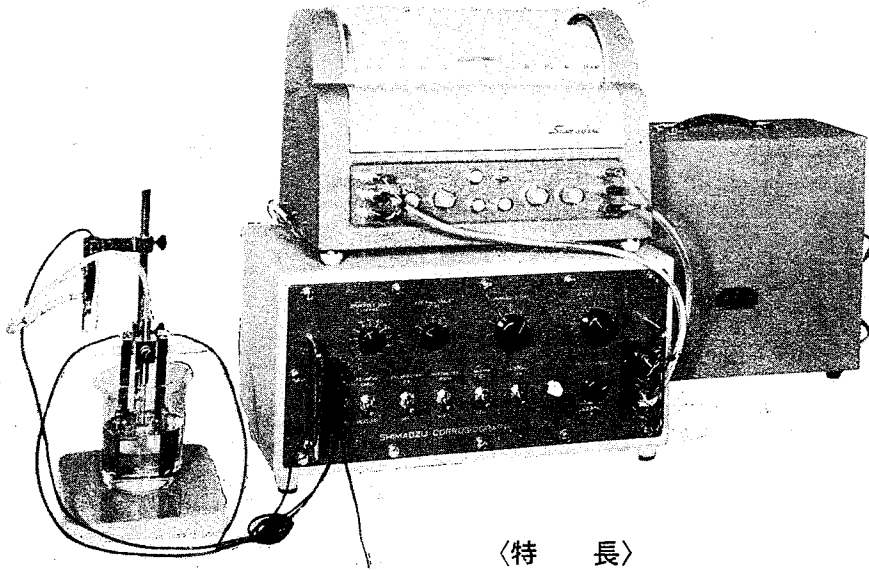
本社営業部 名古屋市中村区亀島町3の50 電話(55)7291(代表)~3  
東京営業所 東京都文京区駒込浅嘉町20 電話(821)5824・6409  
大阪出張所 大阪市東成区大今里本町1の109 電話(97)4966・2107(夜間専用)

腐食現象の解明に……



## 島津コロジオグラフ CQ-1型

本器は 京都大学工学部吉沢研究室の助力により研究完成したもので、自然腐食電流を測定する装置であります。金属裸板・メッキ板・塗装板などの腐食を論じ、防食を考える場合に重要なもので、その応用面も各種金属を取りあつかうすべての方面にわたり、造船・塗料・メッキ工業あるいは腐食を特に問題とする方面において有力な手段となるものであります。



### 〈特 長〉

1. X-Y記録計の使用により直の電流-電位曲線がえがける。
2. 現在のプロット式とことなり連続記録式であるため、いちじるしく所要時間が短縮され、試料の汚染が軽減される。
3. 分極電流印加速度が自由に選択できる。
4. 自然電極電位の時間変化も記録できる。
5. X-Y記録計のみを他の目的にも使用できる。

### 〈用 途〉

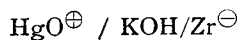
1. 塗料の性能の検討。
2. メッキ面の耐食性の検討。
3. その他各種サビ止め加工の実際的価値判断。
4. 各種金属の目的溶液にたいする耐食性の検討。
5. 電気防食の最適条件の検討。

本 社 京都市中京区河原町二条南 電 ② 6161  
支 店 東京・大阪・福岡・名古屋・広島・札幌

# 島津製作所

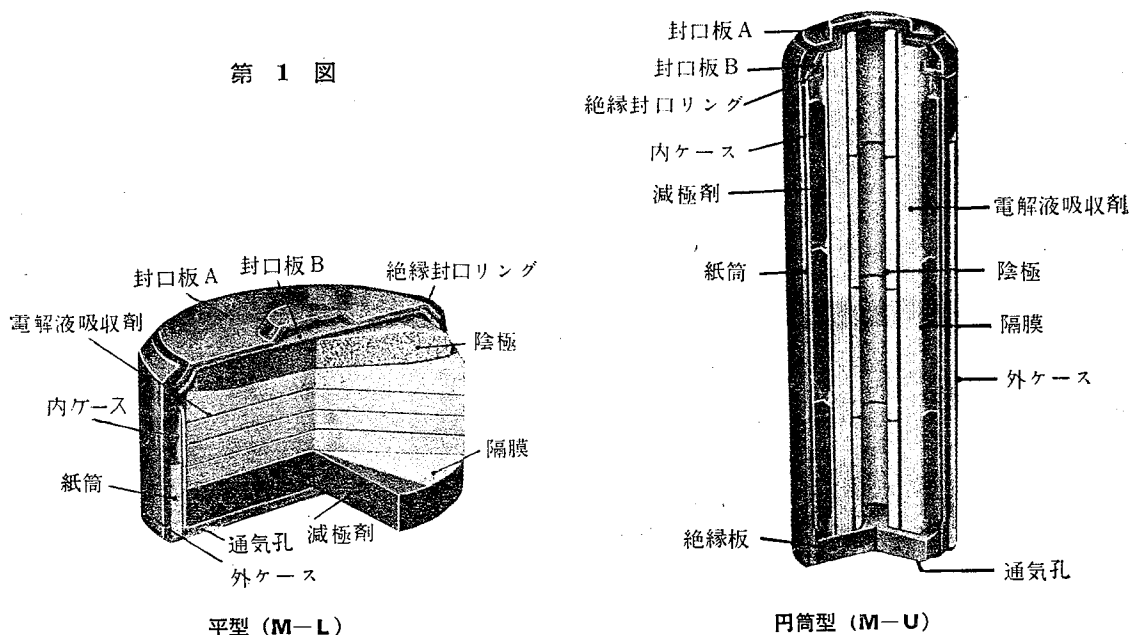
# 水銀乾電池

**概要** 水銀乾電池とは陽極減極剤に酸化水銀を使用し、陰極に亜鉛、電解液に苛性加里を用いた乾電池で、次のような構成を有するアルカリ一次電池である。

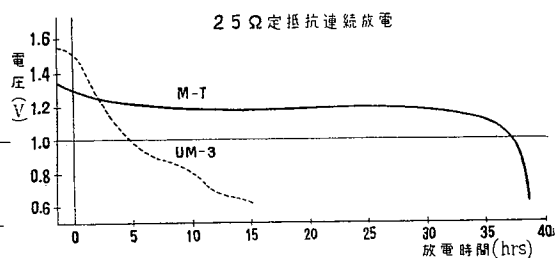
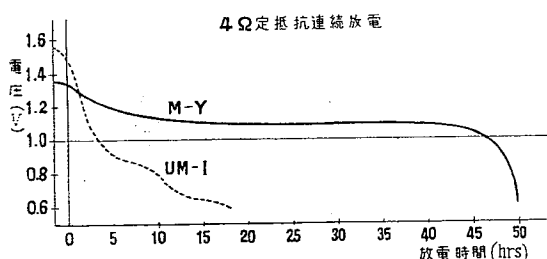


大別すると平型と円筒型の二種類がある。その構造図は第1図の如し。

第1図



- 特徴**
1. 小型高性能で容積重量当りの電気容量が大きい (第2図参照)
  2. 作動電圧が殆んど一定で変化しない (第2図参照)



3. 保存寿命が長い。
4. 高温における特性が良い。特に耐熱電池として +70°C にて使用可能。
5. 機械的強度が大きい。

以上5項目が特徴であるが、短期間に大電流を取出すと放電前の内部抵抗が比較的高いため、電圧は直ちに低下して使用不可能となる。最大電流以下にて常に使用されたし (第1表参照)。

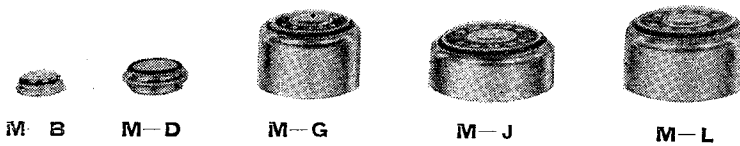


第 1 表

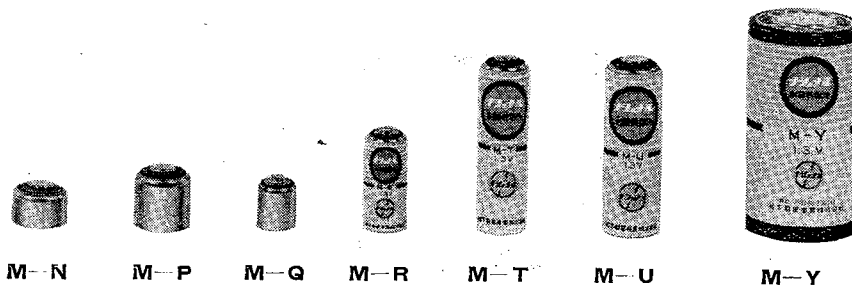
型	品 名	素電池	公称電圧 (V)	許容最大電流 (mA)	電気容量 (mAh)	外 径 寸 法		電 量 (g)	端子様式 (JISC8305による)	外 国 製 相 当 品		
						直 径 (mm)	総 高 さ (mm)			Mallory(米国)	Eveready(米国)	General(米国)
平 型	M-B	B	1.3	2.5	60	11.8	3.4	1.5	⊕PL-1⊖PL-2	RM-400	E400	
	M-D	D	1.3	10	220	15.6	6.0	4.5	⊕PL-2⊖PL-1	RM-625	E625	No.625
	M-G	G	1.3	40	2,000	24.8	16.9	30	⊕PL-2⊖PL-1	RM-3	E3	RG3
	M-J	J	1.3	80	2,000	30.2	13.1	32	⊕PL-2⊖PL-1	RM-4Z	E4Z	
	M-L	L	1.3	80	3,000	30.2	16.9	43	⊕PL-2⊖PL-1	RM-4	E4	RG4
円 筒 型	M-N	N	1.3	20	420	16.1	11.5	9	⊕PL-2⊖PL-1	RM-640	E640	
	M-P	P	1.3	50	850	16.1	16.9	14	⊕PL-2⊖PL-1	RM-1	E1	RG1
	M-Q	Q	1.3	12	250	11.7	14.6	6	⊕PL-2⊖PL-1	RM-450	E450	No.450
	M-R	R	1.3	35	600	11.5	29.2	13	⊕PL-2⊖PL-1	RM-401	E401	No.401
	M-T	T	1.3	100	2,000	14.0	50.0	30	⊕PL-2⊖PL-1	RM-502	E502	No.502
	M-U	U	1.3	120	3,100	16.5	50.0	43	⊕PL-2⊖PL-1	RM-12	E12	
	M-Y	Y	1.3	500	12,000	32.0	61.0	170	⊕PL-2⊖PL-1	RM-42		

第 3 図

平 型



円筒型



現在弊社において生産販売している水銀乾電池の寸法及び容量規格、又円筒型、平型外観第3図に示す。

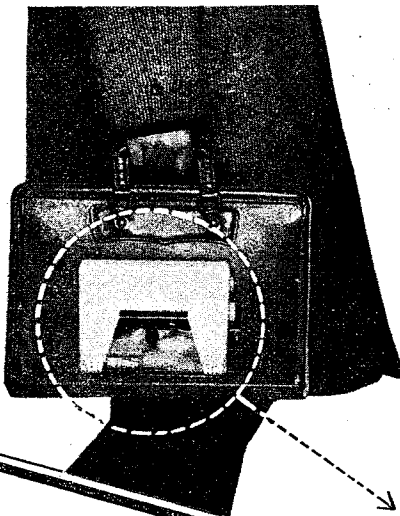
**用 途** ポータブルラジオ、小型携帯用無線機器、計測器、医療用機器、補聴器、その他各種機器用電源としては理想的なものと考えます。尚どの品種も電池を、直、並列に連結して使用することが出来ます。今後とも御使用者の方々の御教示と御支援を御願い致します。

松下電器産業株式会社 乾電池事業部

● 講演や会議の録音，長距離電話のメモに

# カバンに入るテープレコーダー

— 世界最初のスピーカー入り超小型録音機 —



## マクセル

### 携帯テープレコーダー

#### ジェムフォン 号

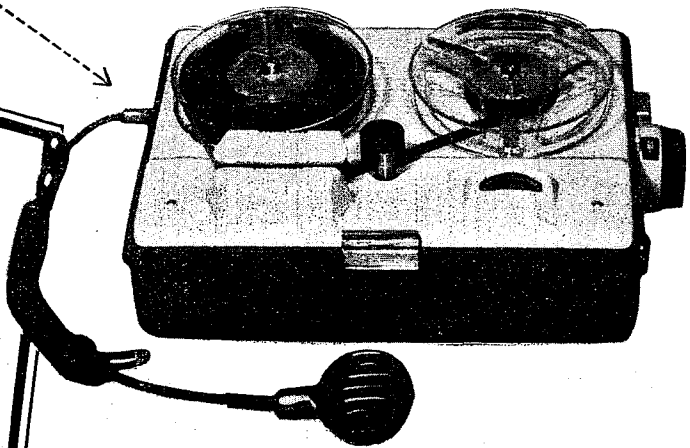
MG-32 正価 ¥ 47,000(皮ケース付)

1 番 進 ん だ  
マクセル 乾電池

006P  
(9V)



UM-1S  
(1.5V)



- 超小型でスピーカー内臓。
- トランジスタ(5石),マクセル乾電池使用。
- 録音時間・往復1時間。
- 交直両用・リモコンスイッチ付。
- 録音レベル・モーター電圧表示メーター及びモーター装置付。

販売 大阪 東京 マクセル株式会社



製造 日東電気工業株式会社



D.N.I.

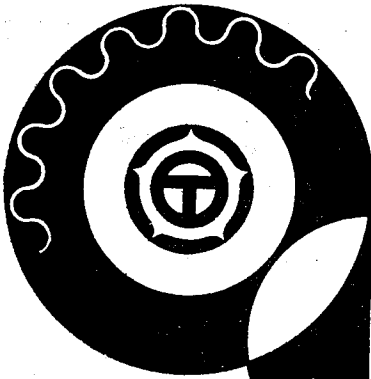
世界8ヶ国特許 防錆秘料

# ズボイド

世界的発明といわれる亜酸化鉛粉の強大な防錆力を利用した最高の特許防錆塗料で、防錆力・密着力は勿論防錆塗料としてのあらゆる特長をもち、世界の鉄材塗料として同種品を遙かに凌駕し、絶大な御好評を得て居ます。(御一報次第カタログ進呈)

## 大日本塗料

本社 大阪市此花区西野下之町38  
支店 東京・札幌・仙台・名古屋・神戸  
営業所 広島・福岡・新潟・静岡・岡山・高松  
工場 大阪・横浜・茅ヶ崎・平塚



### 化学機械に絶対の塗料!

# ビニローゼ

## 大日本塗料

ビニローゼはビニール合成樹脂塗料として我国最初に完成された高性能の塗料で、現在化学機械、設備には最も多く使用されています。

型録進呈

本社 大阪市此花区西野下之町38  
支店 東京・札幌・仙台・名古屋・神戸  
営業所 広島・福岡・新潟・静岡・岡山・高松  
工場 大阪・横浜・茅ヶ崎・平塚

# 鍍金材料に 三井の製品を!

亜鉛

銅  
金銀錫

硫酸  
硫酸銅  
硫酸三ツル酸

三井

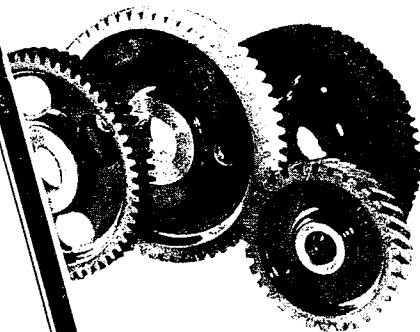
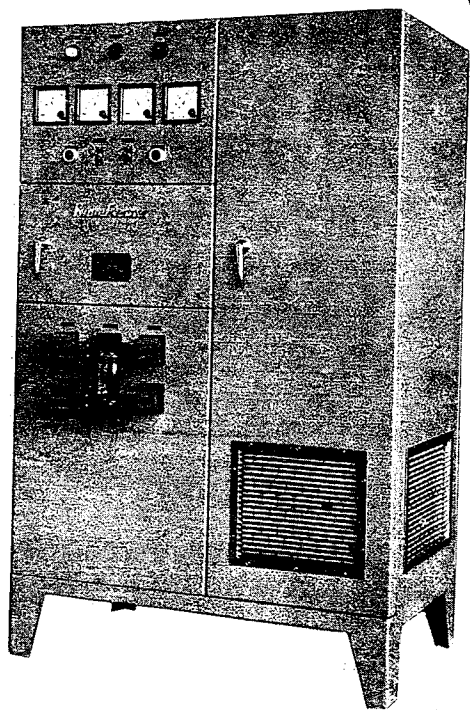


## 三井金属鉱業株式会社

本店  
大阪支店  
東京営業所  
名古屋営業所  
福岡営業所  
札幌出張所

東京都中央区日本橋室町2の1  
大阪府北区中之島3の5  
東京都中央区日本橋室町2の1  
名古屋市中村区広小路西通2の26  
福岡市天神町3の9  
札幌市北二条西3の1(越山ビル)

東京(24)101~9,2371~9  
大阪(44)2 6 3 8 ~ 9  
東京(24)101~9,2371~9  
名古屋(54)3 1 7 1 ~ 5  
福岡(49)3 3 6 ~ 9  
札幌(2)2 0 5 6 ④5 6 4 3



厳密な品質管理、合理的な設計で御好評を頂いて居りますコウベの製品は、特に原料を厳選し、多年の経験とたゆまぬ研究改善を重ね、構造、性能、耐久力、と、常に時代の先端を行く製品を作製いたして居ります。

# コウベ

バッテリー  
プラスチック  
整流器

神戸電機株式会社

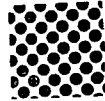
本社 大阪市大淀区浦江北五丁目一五  
電話 大阪代 45-2243・5354  
支店 東京・名古屋  
営業所 広島・九州・四国・金沢

所

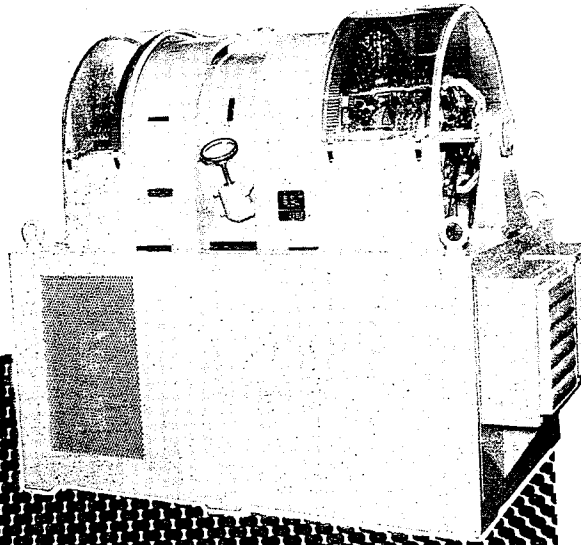
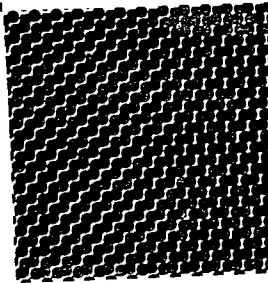
豊富な経験と良心的な技術を誇る!!

直流電源

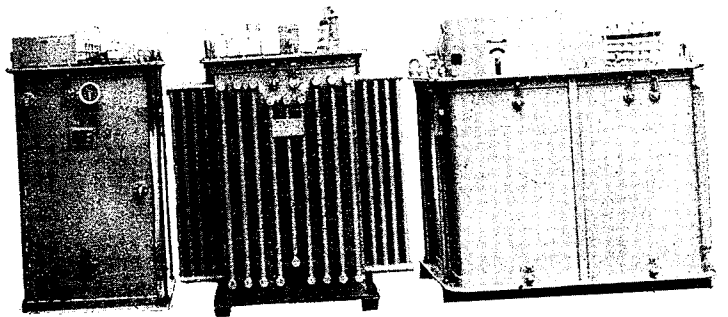
# 整流器



ベルト整流器 16V-10,000A  
60KW



全自動・半自動各種メッキ装置  
各種自動制御装置  
交流併用光沢鍍金装置



シリコン整流器 15V-10,000A 150KW

## 株式会社 中央製作所

本社 工場 名古屋瑞穂区熱田東町神明前25 TEL 代表 (81) 3166  
東京出張所 東京都港区芝浜松町4丁目2番地 TEL (431) 2177・6257

# 新しい工業材料

を主題とした(第5回)電気化学ゼミナー

と き…8月18日(木)～20日(土)

ところ…大阪 今橋クラブ 講堂 (冷房完備)

電気化学協会関西支部 主催

(京都市左京区・京大工学部内)