

から論議を行ない、寄附者の意向に十分そったものなることを確認し、進歩賞授賞に当って樹橋賞とのバランス考慮することを申合せた。3. 昭和 36 年度修正予算承認、4. 昭和 37 年度改選役員選考の件、前会長、現役員、支部長、参与全員を以て構成する選考委員にて選考することとした。5. 昭和 37 年度事業計画の件を次の通り予定する。春季大会（仙台、東北、北海道支部協力）、秋季大会、電気化学の進歩刊行、30 周年記念事業のための準備（石川、菊池幹事担当）、協会賞、進歩賞の授賞、電気化学便覧の改訂、6. 昭和 37 年度予算案を事業計画にもとづき作成することにした。

評議員会 11 月 24 日（金）15.30 電気クラブに開催、出席者 評議員小杉正治（大阪金属工業）、高橋武彦（名大）他委任状 81 通、武井会長、大戸、金子、菊池、早川、久松、井上、山本、青柳、佐治、前田、守永各幹事、武井、議事 1. 佐野資金の受理、運用に関する原案を「本原案は寄附者の意向にそったものであり樹橋賞とバランスをよく考慮して運用されるもの」との了解のもとに承認した。2. 諸経費の上昇に伴い本年度修正予算案を提出、原案どおり可決した。

秋季連合研究発表大会 11 月 25 日（土）午後、26 日午前、午後の両日 東大工学部に 9 会場をとり開催した。研究発表 9 部門計 223 件、特別講演 7 件を行なった。25 日午後 6 時より学士会別館にて懇親会を催した。特別講演は日本塩業の技術的変遷（杉二郎氏）、電解酸化還元についての諸問題（杉野喜一郎氏）、本邦天然ガス資源（金原均二）、タンパク質の化学構造研究とモスタワでの国際生化学会議（安藤悦郎氏）、表面処理を対象とした金属表面の状態（武井 武氏）、化学工業における安全工学の役割（北川徹三氏）、キトールの化学構造とその分子蒸留（金子良平氏）なお電気化学部門（C 会場）では両日間特別講演 2 件研究発表 30 件に達した。来聴者各会場 40~100 名。

九州支部講演見学会 10 月 6 日（金）13.00 日本鉱業（株）佐賀製錬所に集合、講演 1. 非鉄金属の電解精製について日鉦 富成 照氏、2. 最近の欧米における非鉄金属製錬 九大 伊藤 尚氏を行い、同製錬所を見学した。なお同夜日鉦クラブに懇親会を催した。7 日 11.00 西日本電線（株）大分工場にて午前中に最近の電線についての同所 中村 武氏より講演を聴き後見学した。

北陸支部秋季大会 10 月 6 日（金）9.00 富山大学工学部に開催、16 件の研究報告について熱心な討論が行なわれた。特別講演としては 1. 最近の湿式製錬の諸問題（特にウラン製錬を例にとりて）東工大 舟本好右衛門氏、2. フェリアロイ工業の

現状と将来 栗村鉱業所 那須重治氏、3. 吹米カーバド工業と石油化学工業 電気化学工業 青野武雄氏、18.00 より高岡ホテルで懇親会を行なった。7 日は 9.00 より北陸軽金属（株）、11.00 岐阜鉄工所庄川工場、水見工場、15.00 富山製針（株）を見学、参加者 50 名。

中部支部浜松地方大会（日化東海支部、日本分析化学会中部支部共催）10 月 6 日（金）、7 日の両日浜松市静岡大学工学部に開催、研究発表 15 件、特別講演として 1. カナダの研究生活（静大）勝浦嘉久氏、2. 化学技術の振興について（旭化成）宗像英二氏、3. 人工鉱物の最近の進歩（名大）野田稲吉氏、講演を終り懇親会弁天島松月に催した。7 日 9.50 浜松駅前よりバスにより日本楽器、本田技研浜松製作所を見学した。

九州支部ポーラログラフ討論会（日本化学会、日本分析化学会、日本ポーラログラフ学会と共催）11 月 4 日（土）、5 日の両日九州大学工学部に開催、第 1 日研究発表 19 件、特別講演 1. Relaxation Method の最近の進歩（京大）千田 貢氏、2. ポーラログラフ法による電極反応の研究について（東工試）松田博明氏、5 日 研究発表 19 件、特別講演 1. 滴水水銀電極における錯化合物の電極反応と電流電位曲線（東北大）田中信行氏、終ってサッポロビアホールにて懇親会を催した。

東北北海道支部講演、談話と見学会 11 月 23 日（木）13.00 より福島県湯本温泉旅館新滝を会場として開催した。講演として次の通り行なわれた後活発な質問応答があった。

1. 最近の火力発電について 常磐火力勿来発電所 奥山 学氏、2. 最近の製塩事業について 日本専売公社 小名浜工場長 小山義一氏、参加者 20 名。次に加藤支部長の新しい試みとして参加者一同で談話会を催した。司会者 外島幹事の註文で自由に何でもよいかから 10 分以内談話して貰いたいとのこと、加藤支部長より工場廃水処理の話が出て、話題の中心となった。最初の試みとしては成功だった。同夜は懇親会に歓をつくした。地元県羽化学工場種工場から 浦山種工場長も参加せられ宴会に協賛せられた。翌 24 日は 9 時新滝をマイクロバスにより出発、勿来発電所に 9 時半着、技術課長より説明があつて見学し、終って質疑応答を行ない、11 時半専売公社小名浜製塩所に到着、小山所長より一般の説明を聴き昼食後見学し、終って塩尾崎灯台を遙か東方に眺め、沼の内弁天で下車し鯉、鰻等川魚の養魚池を見学の後午後 1 時半平駅に着きこいで解散した。この日快晴にめぐまれ、参加者は 15 名に過ぎなかったがマイクロバスで案内ガールより名調子の説明を聞き乍ら愉快な エクスカーションができた。

Y C C 貴金属薬品

金・銀・ロジウム 白金・パラジウム



製造元
横沢化学工業株式会社

本社 東京都北区塩船 4-4 TEL (911) 1736-3612
営業所 東京都千代田区神田多町1-5 TEL (251) 6796-6797



総販売元
住友商事株式会社

化成部
本社 大阪市東区北浪 5-22 TEL (23) 6781
東京支店 東京都千代田区丸の内1-8 TEL (211) 0111
名古屋支店 名古屋市東区久屋町5-9 TEL (97) 9171

シアン金カリ

Au 68% 厚付金メッキ用

金鍍金液

光沢・酸性・中性

シアン銀

Au 80% 厚付銀メッキ用

シアン銀カリ

Au 53% 厚付メッキ用

ロジウム鍍金液

84・810

白金鍍金液

塩化白金酸

塩化パラジウム

パラジウム触媒

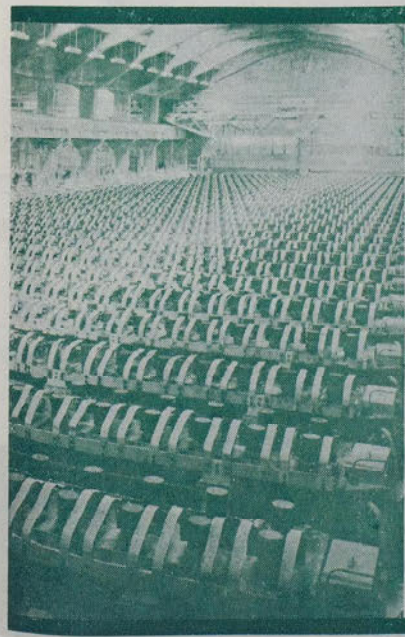
営業品目

- 硫安・化成肥料
- 苛性ソーダ・塩酸
- トリクレン
- ナイロン原料
- 塩化ビニール
- アクリル酸エステル
- その他の化学製品



東亜合成化学

本社 東京都港区芝田村町 2-8
工場 名古屋・高岡・坂出・徳島



禁滞出

化学関係学協会連合

秋季研究発表大会講演要旨集

1961

36年

日時 11月25日(土), 26日(日)

場所 東京大学工学部

化学関係学協会連絡委員会主催

安全工学協会・化学工学協会・金属表面技術協会・工業火薬協会・高圧ガス協会・高分子学会・色材協会・真空化学会・石油学会・繊維学会・電気化学協会・日本化学会・日本化学研究会・日本ゴム協会・日本工業用水協会・日本塩学会・日本写真学会・日本潤滑学会・日本燃焼研究会・日本農芸化学会・日本分析化学会・日本薬学会・日本油化学協会・燃料協会・有機合成化学協会・窯業協会

秋季研究発表大会会場一覧

会 場	11月25日(土)		11月26日(日)	
	午 前	午 後	午 前	午 後
東大工学部				
A 会場 1号館 13号室		無機化学	分析化学	地球化学 原子核化学
B 会場 1号館 14号室		窯 業		
C 会場 1号館 15号室		電気化学 ✓	冶金・精練	電気化学 ✓
D 会場 1号館 16号室		有機化学 生物化学	物理化学	
E 会場 2号館 大講堂		高分子・合成繊維・プラスチック		
F 会場 2号館 21号室		高分子・合成繊維・プラスチック		
G 会場 2号館 23号室		酸アルカリ 肥料・写真 糖類・発酵	防災・工場廃棄物 化学工業	
H 会場 2号館 25号室		石炭・タール 石油・有機合成	潤滑・油脂 界面活性剤	顔料・塗料 印刷インキ
I 会場 2号館 26号室			繊維・パルプ	

特別会場

25日	13時20分	C会場	杉 二郎	日本塩業の技術的変遷
26日	13時	C会場	杉野喜一郎	電解酸化還元についての諸問題
25日	13時20分	E会場	金原 均二	本邦天然ガス資源
26日	13時	E会場	安藤 鋭郎	蛋白質の化学構造研究とモスクワでの国際生化学会議
25日	13時20分	F会場	武井 武	表面処理を対象とした金属表面の状態
26日	13時	F会場	北川 徹三	化学工業における安全工学の役割
26日	13時	I会場	金子 良平	キトールの化学構造とその分子蒸留

正 誤 訂 正

へ	誤	正	
2	A08	硝酸の飽和……のTB F抽出	硝酸濃度の飽和……の抽出
2	A11	小林 剛	小 松 剛
2	A13	(国立衛生研)	(国立衛生研)
4	B03	磁器(オ11報)微構造… メタライズ性と…	磁器の微構造… メタライズについての性質…
4	B05		中 止
4	B11	新井 喜三郎	新 居 喜三郎
4	B16	ガラス棉の	ガラス質綿
5	B18	題名変更	光学ガラスの清澄(オ2報)ガス溶解度と脱泡との関係
5	B25	性に影響を…	性と作業条件の関係…
5	B26	題名変更	槽窯における硝子の均質性とそれに関連する諸測定
5	B27	形状的な…	構造
5	B28	ガラスの…	強性歪の緩和
6	C06		中 止
6	C10	の実験操作上の…	溶媒の調整とバックグラウンドの性質
6	C11	における…	照合電極と指示電極
7	C19	新井和嘉……	新居和嘉……(東大治)久松敏弘
7	C23	硫酸化鉄の結晶…	硫酸化鉄
8	C26	題名変更	酸化物被覆陰極基本ニッケルの硝酸一過酸化水素一水溶液中への溶解反応
8	C30	(オ1報)	(オ1報)ポリスチロールスルホン酸・Na塩よりのポリマーカーボンに対する吸着水の影響
8	D01	副題変更	ホスファチルグリシルエタノールアミンの合成
8	D03	題名変更	放射線による水溶液中のベンゼンの酸化反応における亜酸化窒素の増感効果
8	D11~12		中 止
10	D20の次に		(その2)電導度および粘度(田辺製薬)
10	D21として	1報告ふやす	○田中信夫,中道正幸 D22, D23, D24 D23の中井康雄の次に稲塚清勝を加える
10		したがって D1が, D22が, D23が	水分量の微細構造分布におよぼす効果
11	E08	水分量と…	不均一性におよぼす可塑剤の影響
11	E12	不均一性	(τ)の近似解
11	E15	(τ)の決定…近似解	(τ)の近似解
12	E16	近傍の高分子…	近傍の粘弾性
12	E22~23		中 止
13	F04		中 止
13	F09	オキセタンと… ○今村宏輔	オキサシクロブタンと… ○今井宏輔・平井節男
14	F19	○柴田太一	○柴田泰二
14	F20	脂肪酸の… 山下健次郎	脂肪酸およびその誘導体よりのポリエステル生成ならびにその性状 山下健二郎・伴光敏
14	F24	の性質	機械的性質
15	F26	副題名変更	窒素気流中における天然ゴムと…
15	G03	入谷 亨	八 谷 亨
16	G08	滝村昭夫を削り(住友原子力)	葉杖正昭 加える
16	G15		中 止
18	H10	題名変更	トール油脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル化における各種触媒の動向(日本油脂)加える
18	H12		の付加, 河内静夫
18	H13	の付加による… 河内静夫	の付加, 河内静夫
18	H15	の変化	の磁気的な変化, (東工大)佐藤実を加える
19	H18	と色差値との…(オ1報)…	とNBS単位値との関係(オ1報)白ラツカーエナメルと淡彩色ラツカーエナメルとの色差
19	H21	樹脂… 桂山博志	樹脂ワニス粘度上昇速度, 桂山博志
19	I01	纖維素I…	酸化纖維素——纖維素I…

会 場
工 学 部
1 号 館 1 5 号 室

1 1 月 2 5 日 (土)

— (午後 1 時 2 0 分 より) —

(電 気 化 学)

特別講演

日本塩業の技術的変遷 (専売公社) 杉 二郎

- C01. 縮合リン酸の製造法 (縮合リン酸の製造ならびにその物性 (第 1 報)) (東工大) 向 正夫・佐治 孝・大野 淳・清水 勲
- C02. 縮合リン酸の電解製造法 (縮合リン酸の製造ならびにその物性 (第 2 報)) (東工大) 向 正夫・佐治 孝・大野 淳・鷺塚俊孝
- C03. 流下薄膜式解汞電池 (味の素) 青木 斌
- C04. 回転式解汞電池 (味の素) 青木 斌・吉沢四郎・岡田辰三
- C05. 燃料電池, 酸素電極 (三菱電機研) 立原芳彦・秦 卓也・松岡宏 昌
- C06. 熱電池腐食の基礎的研究 (第 4 報) 鉄—水系熱電池腐食 (慶大工) 永井 隆・岸 富也・牧野弘志・武井 武
- C07. 燃料電池 (Ⅷ) H_2 極の分離特性 (アルカリ水溶液) (名大工) 高橋武彦・小沢昭彌・鈴木 豊
- C08. 燃料電池 (Ⅸ) 電極表面の過酸化水素の濃度 (名大工) 高橋武彦
○伊藤 要

1 1 月 2 6 日 (日)

— (午前 9 時より) —

- C10. 融解塩ボルタナトリ— ($LiCl-KCl$ 共晶系) の実験操作上の問題 (京大工研) 西 朋太・一瀬光之尉
- C11. 融解塩ボルタナトリ— ($LiCl-KCl$ 共晶系) における二, 三の金

属イオンの復極波の性質（京大工研）西 朋太・一瀬光之尉

C12. 熔融塩電解における酸素の陽極反応機構（京大工研）

P. Drossbach ○ 端野朝康

C13. ランタンおよびセリウムの熔融塩解（東工大）黒田 正○松本修・
鈴木正啓

（ヤ 金・精 練）

C14. 金属霧（第2報） CdCl_2 -Cd 溶液の酸化還元電位の測定（東大
工）○岡田雅年・久松敬弘

C15. 不均一化反応(Disproportionation) による金属ケイ素の生
成（京大工）吉沢四郎○古見良平

C16. 炭化タンタルおよび炭化ニオブの塩素化（科学技術庁）佐伯雄造
○大森梧郎

C17. 金属ハフニウムの電解精製（名工試）○桐原朝夫・清水 弘・永
田興三

C18. 四塩化ケイ素の水素還元における不純物の動向（東工試）中川雅
直

C19. 酸素加压浸出の基礎的研究（金属材料研）○新井和嘉・木村啓造・
久松敬弘

C20. 鉱物の表面酸性（東大工）○増子 昇・久松敬弘

（電 気 化 学）

—（午後1時より）—

特別講演

電解酸化還元についての諸問題（東工大）杉野喜一郎

C21. 電極反応の駆動力に関する一考察（東北大工）外島 忍

C22. 固態電解質の導電度（第5報）ヨウ化銅—ヨウ化カドミウム系
のイオンおよび電子導電度（名工大）高橋武彦○川合 治

C23. コバルトを含む酸化鉄の結晶生成過程（東工大）○横山祥司・梅
木信治・佐藤 実

- C24. Cu-Al 合金の高温酸化 (東大工) 向坊 隆○ 笛木和雄・石橋弘次
- C25. 酸化膜と耐錆性 (東洋鋼板) 竹本 国一・森本 宏○ 乾 恒夫
- C26. 過酸化水素添加硝酸による酸化物陰極用ニッケルの溶解 (三菱電機研) 秦 卓也
- C27. メサ型トランジスター用シャドウエバポレーションマスクの製造 (凸版印刷技研) 藤田孝一
- C28. トロピリデンの電解酸化 (第2報) トロピリデンからトロピリウム・カチオン (東工大) 水口 純○ 柏谷堅太郎・植谷慶雄・松林忠男
- C29. トロピリデンの電解酸化 (第3報) トロピリデンからトロボン (東工大) 水口 純○ 松林忠男・植谷慶雄・柏谷堅太郎
- C30. ポリマーカーボン (第1報) (三菱電機研) 馬波 久・西崎俊一郎○ 草川英明

○ 会 場 第 1 日 11月26日 一 午 後 一

CO1. 縮合リン酸の製造ならびにその物性(第1報)縮合リン酸の製造法

(東工大) 向 正夫・佐治 寿・大野 潔

1. P_2O_5 72.4% (100% H_2PO_4) 以上を含有する高濃度のリン酸(縮合リン酸-CPAと略す)は、実験的には市販リン酸から調製できるが、近年一般工業用薬品として漸次その用途が拡大される見込みがあるので、本試薬の量産的製造法が重要研究課題となった。このCPAの工業的製造には、本試薬特有の液体性状と関連して化学反応だけでなく、材料工学的・化学工学的にも考慮しなければならぬ問題が多い。これらの検討を目的として本研究を行なった。

2. 市販85% H_3PO_4 を常圧または減圧の下で加熱脱水(I法)、あるいは P_2O_5 を添加熟成(II法)して P_2O_5 65~85% のCPAを調製し、得られたCPAの P_2O_5 濃度、化学組成、粘性、凝固性および腐食性などを調査して、これらの方法の実用性を検討した。

3. 1) I法では P_2O_5 80% 付近まで比較的容易に濃縮し得るが、これ以上の高い P_2O_5 濃度のCPAとすることは反応容器の高温操作(350°C以上)にさいする侵食増加のため困難であった。2) II法は比較的低温操作(200°C以下)であるため容器の侵食は小さいが、 P_2O_5 85% 以上となると粘性や吸湿性がいささしく増大して P_2O_5 添加の操作の適正管理が困難と認められた。3) 35はII法では P_2O_5 添加後熟成によって安定な化学組成をもち、I法によるCPAとほぼ同一組成のものを得た。4) これらの操作を通じてCPAに対し比較的良好的耐食性を有する金属材料としては18-8ステンレス鋼、モネル合金やFe-Al合金の耐食性は不十分であった。

002. 縮合リン酸の製造ならびにその物性(第2報)縮合リン酸の電解製造法

(東工大) 向正天・佐治 寿・大野 潔

1. 高濃度リン酸を白金電極を用いて電解すれば、ピロリン酸ないしはより高次のCPAが化成されることについてはすでに報告したが、今回はCPA製造法の一つとしてリン酸の電解脱水濃縮の可能性について検討した。

2. 市販の85%リン酸(P_2O_5 62%)をパイルツクス製電解槽中で冷却しながら異なる電流濃度の下で電解し、その進行に伴う電解液の濃縮度(P_2O_5 濃度)、温度、浴電圧ならびに電流効率などの経時変化を追求した。また電極材料としては白金のほか磁性酸化鉄、黒鉛をも併せて使用した。

3. 1)白金電極を用いて電流濃度263A/lで約5h電解し、 P_2O_5 62% $H_2PO_4^-$ を P_2O_5 83.7%まで濃縮することができた。2)電解液の濃縮はおおむね電解時間には比例する。浴電圧は当初おおよそ一定で7V(陽極電流密度55.7A/dm²の場合)であるが、CPAの濃縮度が P_2O_5 72~74%に達すると急激に増大する傾向が認められた。また電流効率は平均90%程度であった。3)供試陽極中白金が比較的耐食性であるが、なおかなりの溶解が認められ、黒鉛陽極ではいっさうしい崩壊が、また磁性酸化鉄陽極では局部的侵食と強固な化成皮膜の生成が認められ、このような電解濃縮法には適当な陽極材料の発見が急務であることを知った。

003 解汞エネルギーの利用に関する研究(第3報)流下薄膜式解汞電池

(味の素K.K.) 青木 斌

1. 解汞電池において、電極を縦型に配置する方式としてアマルガムを鉄板のような濡れやすい材質の表面を流下させて利用する流下薄膜式をとり、この方式を実用化するための合理的な構造を検討した。

2. 実験は10,000 A規模の解汞電池に使用する単位の電極として460×550 mm², 230×1,100 mm²の平滑鉄板より500×520 mm²の糸刺鉄板を選び、これに対してアマルガムを流下させ、アマルガム流量、電流密度などの条件を変えて出力電圧を測定し、また運転時の電池の挙動を観察した。

3. 流下薄膜式で高い出力電圧を得るにはまずアマルガムを陽極鉄板に均一に分布させることが必要である。このためにはアマルガムの流量に最適水準を選び、また陽極面に注ぐ方法にも工夫を要するが、一般に横中の狭い陽極を用い、陽極面に糸刺加工を行なうことは有効であった。中の狭い陽極では電解液中の浸漬深さが深くなり、解汞に伴って発生する水素気泡は極間にたまり出力電圧に悪影響を与えるので邪魔板を設けてこれを排除した。このような対策をとることにより高い出力電圧を維持して運転を行なうことができた。実験結果を総合して回転式と比較すると、流下薄膜式は経済性においてはすぐれているがアマルガムの利用度の点では劣ることはわかった。

004 解系エネルギーの利用に関する研究(第2報)回転式解系電池

(京大) 岡田辰三, 吉沢四郎(味の素K.K.) ○青木 斌

1. 解系電池を実用化するには、陰極および陽極の過電圧およびオーム損をできるだけ少なくする構造を考えねばならない。そのためにはまず電流密度を低く保つ必要があり、電極を縦型に配した電池が研究の対象となる。ここで回転円盤を陽極とする電池について検討を加えた。

2. 回転式解系電池は軟鋼製平滑円盤を使用する場合と、条刻円盤を使用する場合について研究を行った。前者は円盤を垂直に置き、下部をアマルガムに浸漬して回転させる。このとき円盤表面に附着するアマルガムが陽極となる。後者は円盤の周囲にバケットを備え、回転により円盤表面に豊富な量のアマルガムを注ぎうるようにした。

3. 平滑円盤を使用する解系電池は、円盤表面に附着するアマルガム量が僅かであるため大電流を流すことができず、電流密度対出力電圧の関係は円盤直径が大きくなると低下した。実用に供しようとする円盤直径は180 mm程度であった。大きな直径の円盤を使用するためには、アマルガムを円盤面に豊富に供給し、これを十分拡げる必要がある。これは周辺にバケットを備えた条刻円盤電池によつて満足できる結果を得た。また円盤の回転により、アマルガムおよび電解液は攪拌されて入口側、出口側の濃度が均一となり、出力電圧は低下するが、円盤間に隔壁を設けてこれを防止することができた。

005. 燃料電池酸素電極

(三菱電機研究所) 立原芳彦 秦 卓也 ○松岡宏昌

1. 一般に酸素電極は可逆性がわるい。燃料電池酸素電極においても酸素の可逆電位は得られない。これは酸素の一部が過酸化水素に還元され $O_2 + H_2O + 2e^- = OH^- + HO_2^-$ $E_0^0 = -0.08V$ によつて決まる電位を示すからであるといわれている。従つて電極に使用される材料は触媒的には過酸化水素を生成しないもの、あるいは過酸化水素分解能の大きいものを選ばなければならぬ。

2. そこで電解液に過酸化水素を少量添加し、この中で二酸化マンガン、銀、白金などの電位及び過酸化水素の分解による酸素の発生状況を観測した。これによつて銀が劣れている。そこで銀粉を材料として二重多孔性電極を作りかた圧を大気圧より高くして電解液のみみだしを防止し極特性、時間-電位曲線等、又これらの温度の影響を測定した。なお電解液は苛性カリ水溶液、酸素はボンベ入をそのまゝ使用した。

3. 使用した銀電極は電流を断つて長時間(一晚)放置すると酸素の可逆電位を示した。しかしこの状態から電流を通じ陰分極を行おうと、その電流値に応じて一定時間(電流が大きいと短い)極小分極を示し、後急速に電位は昇となり短時間内に一定値に落ち着く。これらの値をつらねて得た定常分極曲線($E-I_{st}$)は比較的小さな勾配であるが電流零の外挿電位は酸素の可逆電位より0.1~0.15V昇である。長時間放置には可逆電位に戻る。

C07. 燃料電池(第8報) H₂極の分極特性(アルカリ水溶液)

(名大工) 高橋武彦・小沢昭弥・鈴木豊

1. 本研究はKOH電解液の低温燃料電池のH₂極の反応機構の基礎研究の一部である。矩形の金属板を電極として、この電極でのH₂極としての分極特性が温度、触媒量、電解液の濃度、水素分圧等によりどのように変化するかをしらべることが目的とした。

2. 電解液にはKOH水溶液(濃度10~50重量%)を使用し、温度及水素圧は夫々0℃~75℃、0気圧~1気圧まで変化させた。アノード及カソードには白金板(1cm×2cm)を補助電極には酸化第二水銀電極を使用した。アノードの白金板には触媒として白金黒をつけ、その下端が電解液に浸るようとし、その気相及液相はH₂を通じた。電極電位の変化は電位差自記記録計及真空管電圧計により測定した。

3. 矩形の金属板電極の電解液中に浸っている部分の面積が気相中に出ている部分の面積に比して大きくなる程一定電流で分極が一定値になるのり、又電流を切った場合に元の開路電圧に復するのり時間が長くなる。しかし分極の絶対値には差がない。このことは定常状態では三相線に於いてのみ $\frac{1}{2}H_2 + OH \rightarrow H_2O + e$ の反応が進行しているものと考えて理解することができる。分極は温度を上昇すると著しく減少する。白金黒をつけてない白金板では分極が著しく大きい。電極をKOH中に浸しておくと分極が著しく大きくなるが、水又は硫酸で洗滌すると活性が回復する。P_{H₂}を小さくすると分極は大きくなる。

C08. 燃料電池(第9報) 電極表面の過酸化水素の濃度について

(名大工) 高橋武彦 ○伊藤要

1. アルカリ水溶液中での酸素電極反応はO₂からOH⁻まで直接に還元されるのではなくO₂からまずHO₂⁻まで還元され、HO₂⁻は分解してO₂とOH⁻になる所謂Berdの機構に従うものと考えられている。従って酸素電極の特性を明らかにするには電極表面でのH₂O₂の挙動について知見を得ることが必要であろう。本報では[H₂O₂]と静電位との関係及び電極表面でのH₂O₂の分解速度を測定し、これらの結果から電極表面の[H₂O₂]、分極特性への影響について推論した。

2. Au, Ag, Pt等の金属板を酸素電極として作動させ、5M KOH電解液中に[H₂O₂]が10⁻⁵~10⁻¹ mole/lの範囲の静電位を測定した。次にこれら金属板電極の同一電解液中に於けるH₂O₂の分解速度を測定し、電極表面の単位面積当りの接触分解速度定数を算出した。電極表面に生成したH₂O₂は接触分解によってのみ消失するものと仮定し、分解速度定数を使って作動中の電極表面の[H₂O₂]の算出を試みた。

3. H₂O₂の接触分解能のあるAu, Ag, Pt極でも酸素極としての静電位と[H₂O₂]との関係は[H₂O₂]が10⁻³ mole/l以下で理論式によく一致した。又これらの電極の単位面積当りの接触分解速度定数は $3.7 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ の値を得た。作動中の電極表面の[H₂O₂]は10⁻²~10⁻¹ mA/cm²で10⁻⁴~10⁻³ mole/lの値を得た。電極表面の[H₂O₂]を考慮した場合の酸素極に対するTaffelの補正式は $\eta = a - (b + 0.029) \log i$ となり、実験の結果 $a = 30 \text{ mV}$ となった。

第 2 日 11月26日 一 午前

C10. 熔融塩ボルタメトリー ($\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶系) の研究
 溶媒の調整とバックグラウンドの性質

(京大・工研) 西開大・〇ー瀬光文尉

- 従来 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶系を溶媒に使うには、混合粉末を電解そうに充てんしてから、ほぼ 20 時間の乾燥工程を要した。讀者らへ、電解そうに充てん後 1 時間半で同様の効果を得ることができたので、その調整法について報告する。
- 粗 LiCl 水溶液から出発し、炭酸アンモニウム法により、精製した。Fe が除去されない場合があるので注意しなければならぬ。精製 LiCl と KCl の混合水溶液に NH_4Cl を加えて、蒸発乾固し、しかるのち HCl 雰囲気中で溶融赤熱して、水分を除去した。しばらく浴に HCl ガスを通したのち、50 cc 容量のさつぽ (SSA) 中に注いで急冷した。このようにして得た固塊を大型ポリエチレンびんに多量に保存した。電解そうへの充てんは、外系との接触面積の小さな大きな固塊から出発した。
- 電解そうに充てん後短時間に、浴の残余電流が -2.4 volt (Cl_2 電極基準) で 0.4 mm ϕ Pt 線断面の電極に對して、 $1 \sim 1.5 \mu\text{A}$ 、最終上昇 3.2 volt の浴を調整し得た。この浴に對しては、精製を目的とする前電解の効果は認められなかった。なほ、バックグラウンドの性質に關して若干の考察を行った。

C11. 溶融塩ボルタメトリー (LiCl-KCl 共晶系) の研究
照合電極と指示電極

(京大・工研) 西朋太 ○一瀬光文尉

1. 分極を迅速に完了して、理論的解析に耐えるポーラグラムを固体電極を用いても得られるよう研究を行っているが、ボルタメトリーの技術的基礎になる上記のニ電極について、製造法と特性を研究した。

2. (a) 照合電極; $Cl_2/LiCl-KCl$ // なる電極系を、基本となるポーラス・カーボンの形状と、前処理法、および junction の実態に留意して作成し、電位の平衡性と、分極性について調べた。

(b) 指示電極; 0.4 mm φ の金展線と 60 mm φ のガラス管に溶けし、先端を直角に研磨して得られる円形断面を使用した。この電極により得られる、溶媒のバックグラウンドが示す残余電流の大きさと、使用可能な電位範囲のニつの特性に因りて、金展材料、溶けガラス種、および溶け条件を検討した。

3. 構造がコンパクトで、析出としての併用も可能な良好特性の照合電極を製作し得た。また、Pt, W, Mo, ステンレスおよび黒鉛と指示電極とした場合の使用条件を明らかにした。

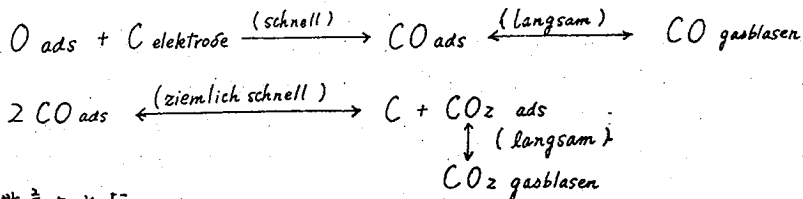
C12. 溶融塩電解に於ける酸素の陽極反応機構

(Elektrochem. Inst. d. T. H. München) P. Drossbach ○端野朝康

1. 最も安定な浴の一つである $Li_2AlF_6-Na_3AlF_6-Al_2O_3$ 系を用いて、galvanostatische Methode に基き、種々な一定陽極(黒鉛)電流に於ける分極電位-時間曲線とオシログラフで測定した。

2. 一方 Al_2O_3 が何らかの形で溶融塩中にとり、陽極炭素上で陽極酸化され、酸素となり、更に炭酸ガス及至一酸化炭素のガス気泡として発生する迄の、あらゆる理論的可能なモデルについて、分極の理論計算を行ない、測定曲線と比較した。

3. 簡単のため、溶融塩電解の一般的常識に基き、活性化分極を無視し、濃度分極(拡散分極、反応分極)を主要とし、抵抗分極については間時的に考慮した。その結果、本方法により、アルミナは O^{2-} イオン又は一ケの酸素を合む基で陽極反応に関与し陽極酸化後



分子機構が推定された。

C13. ランタンおよびセリウムの熔融塩電解

(東工大) 黒田正・松本修・鈴木正啓

1. 高純度金属ランタンおよび金属セリウムを熔融塩電解法で数g~数十g単位で採取する小規模な基礎的研究は既に終了した。これらの資料を基礎として一操作100g~500g単位で純粋な金属を採取する目的で実験を行った。

2. 実験試料は市販の99.9%以上の酸化ランタンおよび当研究室調整の炭酸セリウムを用い350°C附近で塩化アンモニウムで2.5~3時間塩化して無水塩化物を作り、これに塩化カリウムを附加して電解浴とした。電解槽は径8cm×高さ20cmの石英管を陰極には径5mmのタングステン棒陽極には径2cmの黒鉛棒を使用した。金属受器には径5cm×高さ6cmの焼結アルミナルツボを用い塩化ランタン浴は880~910°C塩化セリウム浴は850~880°Cで電解し金属を融体として受器中に採取した。

3. 塩化率はどちらも98%以上であり電流効率、金属収率はそれぞれランタンでは45%以上、85%以上、セリウムでは50%以上85%以上であった。その他上記行程に於ける最適塩化条件、電解条件などを述べる。

C14. 金属霧(オ2報) $CdCl_2$ -Cd 溶液の酸化還元電位の測定

(東大工) 岡田雅年・久松敬弘

1. 金属がその金属の塩に溶解した溶液は金属霧溶液として知られているが、この溶液の性質を起電力測定によって知ろうとするのが本実験の目的である。前報で $PbCl_2$ -Pb系について実験した結果、とりあげる系の溶解度がかなり大きいことが必要であり、また照合電極の選択に注意を要することを知った。本報では $CdCl_2$ -Cd系(溶解度15mol% Cd, 600°C)について実験した。この溶液では、氷点降下、磁化率の測定から Cd^0 , Cd_2^{2+} が生成していると考えられている。

2. 600°C、アルゴン雰囲気中で純 $CdCl_2$ に Cd を少量ずつ飽和溶液となるまで加え、添加 Cd 量に対する溶液の酸化還元電位の変化を Mo 極で測定した。照合電極は Cd/ $CdCl_2$ 極を用い、連表はピニホールによる。添加 Cd 量は抜きとった試料の Cl^- 分析値から求めた。

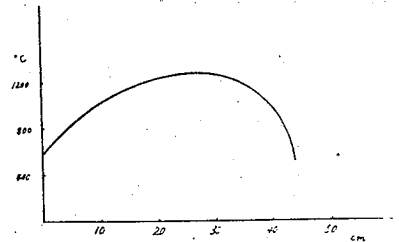
3. 電気伝導度の測定結果を参考にすると、測定起電力への電子伝導の寄与はなく、液向起電力も無視できると考えられる。測定された酸化還元電位は Cd 添加量が増加すると共に less noble に移動する。Cd が全て原子状 Cd^0 として溶解するか、 $CdCl_2$ と反応してサブノーマルイオン Cd^+ または Cd_2^{2+} を生成するとして、この3つの場合について溶媒の Cd^{2+} との間の酸化還元電位を計算し実験値と比較した。

C15. 不均一化反応によるケイ素の生成

(京大・工化) 吉沢四郎 ○古見良平

1. ケイ素結晶の *epitaxial-vapour-growth* に就いて研究するたため、開管方式で、 $\text{Si} + \text{SiCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{SiCl}_2$ の反応を用いて、高温部で生成した二塩化ケイ素が、低温部で不均一化反応を起して、再び析出するケイ素の形状、樹枝状晶生成の条件、不純物含有量 (Jaco 分光分析による) について検討した。

2. 右図のような温度勾配を持つ反応炉中、約 1200°C の部分に粗ケイ素 (100 mesh) を充てんし、 SiCl_4 ガス (Ar ガスを担体とする) を送る。5~6 時間操作することにより、 $1200 \sim 600^\circ\text{C}$ の部分に金属ケイ素が析出するから、これを採取し、その状態を観察した。



3. SiCl_4 ガス流量が大ききとき、 $1200 \sim 1000^\circ\text{C}$ の部分に析出したケイ素はよく樹枝状に発達して、且高純度であった。 $700 \sim 600^\circ\text{C}$ の部分に析出したものは、褐色無定形であり、純度も低い。これは Miers の "準安定状態説" によく合致している。又粗ケイ素と SiCl_4 ガスの接触部より高温部では、ケイ素は析出しない。このことは、ケイ素析出反応が実際に不均一化反応に基づくものであることの、間接的な証明となっている。

C16. 炭化タンタルおよび炭化ニオブの塩素化

(金枝技研) 佐伯雄造 ○大森梧郎

1. 炭化タンタルおよび炭化ニオブを塩素化してそれぞれ五塩化タンタルおよび五塩化ニオブを製造するさいの基礎となる、炭化タンタルおよび炭化ニオブと塩素ガスとの反応過程を明らかにする目的でこの研究を行なった。

2. 炭化タンタルおよび炭化ニオブと塩素ガスとの反応による五塩化物の生成について、まず熱力学的検討を行ない、つぎに熱天秤法により塩素化過程を連続的に測定し、さらにこの結果にもとずいて各種の条件のもとに塩素化実験を行ない、炭化タンタルおよび炭化ニオブの塩素化過程を詳細に調べた。

3. i) 炭化タンタルおよび炭化ニオブを塩素化して五塩化物を生成する反応の $4F^\circ$ の値はいずれの場合も負の値となり、また温度の上昇とともにその絶対値は小さくなること、ii) 炭化タンタルおよび炭化ニオブの塩素化開始温度はそれぞれ約 280°C および約 250°C であり、いずれの場合にも約 400°C 以上で塩素化反応はいさぎよく顕著に進行するか、塩素化温度を 600°C 以上にしても塩素化に顕著な影響をおよぼさないことなどを明らかにした。

C17. 金属ハフニウムの電解精製

(名工試) ○桐原朝夫・清水弘・永田興三

1. 金属HfはMg, Na等還元製造されているが、加工性が悪いのでさらにヨウ化法による精製が行なわれている。電解精製法についてはBUREAU of Mines等で研究中で、同社のD. BAKERはNaClを主とする浴(KCl 5~8%)を用いて硬度BHN 148~158の金属を得たと報じている。報告者はNaCl-KCl系においてKClを主とする浴塩のものが低価塩の分離がよいことを見出し、この浴を用いて金属ハフニウムの電解精製の条件を検討した。

2. 粗金属Hf [Hf+Zr: 95.3%, O: 0.21%のサザリクス]を陽極とし、KCl-NaCl (NaCl 10%以下)を浴塩とし、金属HfとHfCl₄の反応で低価塩を生成させ、タンタム、鉄を陰極として鉄鋼製するつば(4φ7cm)で電解した。極間電圧と電流の関係、電流効率と電流密度を検討し、最適条件を求めた。

3. (1)電解温度は850~900°Cが適当である。(2)陰極より陽極電流密度のものが電流効率に大きい影響をあたえる。(3)純度99.7%(Hf+Zr)以上の結晶(腐蝕参照)またはスポンジを電流効率(4回と12)100%以上で90%の収率で得ることができた。(4)硬度値はVHN(5Kg) 86と得たが、酸素の分析値(0.17~0.18%)が高いので検討中である。

析出の横断面
(中央穴はφ5mmの極棒のあと)

本研究は東洋ジルコニウム株式会社の委託研究により行った。

C18. 四塩化ケイ素の水素還元における不純物の動向

(東工試) 中川推直

1. 高純度ケイ素中の不純物の中でホウ素、リンおよびヒ素等は特に有害であるため従来種々な方法によってそれらの除去が行われてきた。しかし四塩化ケイ素の還元の際にそれらの不純物かどのように還元されるかについては明らかでない。本研究では最も有害なホウ素について還元反応管中におけるその分布を調べた。

2. 高純度の四塩化ケイ素に三塩化ホウ素を溶解し、約0.1Nの溶液として還元を用いた。還元温度は1050~1200°C、H₂/SiCl₄のモル比は30~200の範囲で変化させた。還元生成物は先づカセイソーダでケイ素を溶解し、残渣をフッ化水素酸で処理して石英を除いた後炭酸ソーダと硝酸カリとの混合物で融解し、それを水溶液とし、両アルカリ溶液中のホウ素量を調べた。

3. 還元により炉の入口に近い部分に黒色金属光沢を有する生成物が析出し、その次にケイ素が析出する。この黒色生成物はフッ化水素酸、フッ化水素酸と硝酸との混酸ならびにカセイソーダに溶解せず、強熱しても容易に酸化しないものであってその大部分はホウ素であると考えられた。そしてこのものはケイ素の析出量が少ないような還元条件下においても容易に生成することが知られた。

C19. 酸素加圧浸出に関する基礎的研究

(金材技研) ○新居和嘉・木村啓造・(東大冶) 久松敬弘

1. 酸素加圧浸出において $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の酸化反応を利用し、攪拌および無攪拌の場合の Fe^{2+} 値の減少速度から酸素ガスの液中への溶込み、拡散の速度を求めることを試みた。

2. 試料溶液 (Fe^{2+} 約 20g/l) 800 ml を 1 lit オートフレイブにとり、所定の温度にし、酸素加圧後、底部 (最初の深さ 12 cm) から試料を採取し、時間— Fe^{2+} 値の変化を求めた。

3. Fe^{2+} の酸素による酸化速度は (1) 式で表わされる。 $-d[Fe^{2+}]/dt = k \cdot [Fe^{2+}]^2 \cdot P_{O_2}$ (1)。
無攪拌の実験から底部における酸素濃度 $[O]$ は反応の初期では時間に比例して増加することが明らかになった。そこで底部での $[O]$ は (2) 式に従って変化すると仮定する。

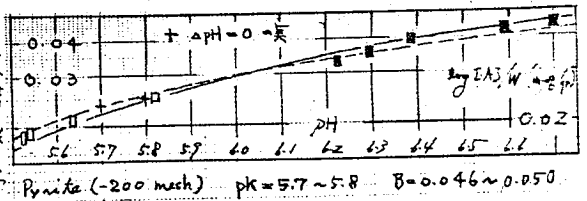
$[O] = [O]_0 \cdot (1 - e^{-\alpha t})$ (2) ここで $[O]_0$ はその温度、圧力での飽和酸素濃度、 α は定数でこの値により酸素の溶込み、補給の速度を評価しうる。(1), (2) 式より (3) 式を得る。

$1/[Fe^{2+}] - 1/[Fe^{2+}]_0 = K(t + 1/\alpha e^{-\alpha t} - 1/\alpha)$ (3) ここで $[Fe^{2+}]_0$ は最初の Fe^{2+} 濃度、 $K = k \cdot [O]_0$ である。 αt の小さい範囲では (3) 式は $1/[Fe^{2+}] - 1/[Fe^{2+}]_0 = (K\alpha/2)t^2$ (4) と書ける。(4) により酸化反応の初期の値から α を求め、(3) 式からそれ以後の $[Fe^{2+}]$ を計算すると実験値と比較的よく一致する。しかし α の活性化エネルギーは酸素が液中で拡散する場合の活性化エネルギーに比較しかなり大きくなるのでこの α の中には拡散以外の温度係数の大きな因子がはいっているものと考えられる。

C20. 鉱物の表面酸性に関する研究

(東大工) ○増子 昇、久松敬弘

(1) 現在触媒の分野に研究が集中しているが、体表面酸という考え方は、鉱物表面の性質が重要な役割を果たす浸出反応の機構の解明の上で必要不可欠の新しい知見を提供してゆく。そこで先ず酸の水中に懸濁した鉱物粒の表面の酸強度、酸性度を求める必要があり、その測定法を考へた。



(2) 試料表面の見かけの酸強度 pk 、酸性度 B (m-eg/gr) とある酸と反応すると、試料 W gr が存在する時 $pH = pk + \log [A] / [BW] - [A]$ ($[A]$ は酢酸の濃度)、 $W =$ 変数 x とする。 $[A]$ 、 pH の値は Holm 等の方法²に従って実験的に求め、 $\log [A] / W$ と pH と対して plot する。 $\log [A] / W = \log f(pH) - \log B$ (但し $f(pH) = 10^{pk-pH} / (1 + 10^{pk-pH})$) なる関係があるから $\log f(pH)$ の $\sim pH$ の図と実験で求めた $\log [A] / W$ とを重ね合わせることで pk 、 B の値を求めることができる。

(3) Pyrite (-200 mesh) の測定例を図に示す。各種酸化剤による測定の結果を比較すると、 $\log [A] / W$ の測定法の限界を示し、 B の表面の活性度と関係が論ずる。

x1. 田部浩二, 厚学化学 22, No. 2, 79 (1961) [総説], x2. Holm, et al. J. Phys. Chem. 62, 129 (1958)

C21. 電極反応の駆動力に関する一考察

(東北大工) 外島 忍

1. 電極反応速度の理論的な取扱の大部分はその源を Eyring の思想に発し、正逆両方向の駆動力として共に電場を $\beta / \text{個}$ としあげ、速度は反応系の濃度について一次とし、その濃度分極は時間進ずい性の遅い阻止力として導入するに過ぎず、電場と濃度場との相互作用については何等答えていない。多くの協力現象に見られるように、電極反応もまた相互に干渉し合う数種類の駆動力を考へ、その全体の所産として1つの流れが生ずると考へるのが自然ではなからうか。そして物理像の更に明確な母数によつて電極反応を規定することができるのであらうか？

2. 筆者は先に孤立開放系における電気化学平衡は2種類の異なる駆動力 $-\Delta\mu$ と $-\Delta\phi$ によつて達成されることを示したが、本報告においては先づ目的に即ちアプローチとしてこの2つの駆動力をとりあげ、Phenomenological law により電極電流を導いた。次に物質移動が拡散によつて行われずの場合、単位階段の過電圧が作用したときの定電位電解における電流と時間との関係を導いた。

3. その結果従来の電極反応速度の代表値である i_0 と α にかわると別なパラメータが得られた。特に α に相当するものは速度論的なパラメータと平衡論的なものが別個に存在するのではなからうかと考へられる。

C22. 固態電解質の導電度(第5報)沃化銅-沃化カドミウム系のイオン及び電子導電度

(名大工) 高橋武彦の川合 治

1. 固態電解質のイオン導電度を良好にする為、異原子価不純物の混入が行われ、この際に混入不純物が電子導電度にもなる影響をおよぼすからといって、沃化銅に沃化カドミウムを混入したものをについて検討した。

2. 沃化銅に沃化カドミウムを添加し、沃化カドミウムの混入量によるイオン、及び電子導電度の変化を測定した。電子導電度は、高温においては C. Wagner の Polarization 法による電圧、電流の関係式より、低温においては著者等の提案した C. Wagner の補正式により求めた。イオン導電度は、全導電度を1000サイクル交流法により求め、電子導電度の差より求めた。

3. 350°C ~ 170°C の温度範囲で、沃化銅に沃化カドミウムを1, 2, 4 mol % 混入させたもののについて測定した結果、イオン導電度は沃化カドミウムの%が増えるに従つて増大する傾向があり、電子導電度は減少する傾向があった。又電子が導電する際の活性化エネルギーは、沃化カドミウムの%が増えるに従つて増大する傾向がみられた。

C 23. コバルトを含む磁性酸化鉄

(東工大) 横山祥司・梅木信治・佐藤 実

1. 水溶液中において酸化鉄粉末を製造するには、磁性粒子の結晶を針状に発達させる目的で、空気吹き込み法が多く用いられている。しかし磁性を改善するために酸化鉄粒子にコバルトを含有させて、結晶磁気異方性を利用することが考えられる。コバルトと鉄を含む酸化物としては亜鉄酸コバルトがあるが、コバルトの比率が非常に少ない $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ または $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の形のもは興味深い性質を示すことがわかったので、これらについて種々の検討を行なう。

2. 鉄、コバルト塩の水溶液にアルカリを加え水酸化物とし、硝酸ナトリウムを加え沸騰状態で酸化して試料をえた。この場合の溶液のpH、硝酸ナトリウムの量、コバルトの量などを変化して実験した。

3. えられた粒子の電子顕微鏡写真の一例を図1に示す。またコバルトの量によって磁性の変化する状態を図2に示した。このほか示差熱分析、X線分析による検討の結果について報告する。



図1

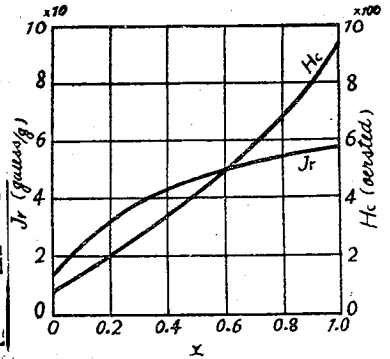


図2

C 24. Cu-Al合金の高温酸化

(東大工) 向坊隆 ○ 笛木和雄 石橋弘次

1. 合金の高温酸化の現象は、極めて複雑なため、未だ十分に明らかでない。演者等は、この現象を明らかにするため、これまで一連の研究を行って来たが、今回はCu-Al合金を用いて内部酸化層の生成と合金の酸化速度との関係を調べた。これについて報告する。

2. 純Cuおよび0.5, 2.0, 3.5, 5, 6.5, 10, 15モル%のAlを含むCu-Al合金をつくり、これを1mm, 0.3mm, 0.1mmの厚さに圧延し、必要の試片を切り取った。試片は、表面を研磨の後、900°Cおよび1000°Cにおいて3時間酸化し、酸化増量を測定した。ついで、これを酸に漬試片を樹脂にマウントし、その断面をあらわし、顕微鏡で内部酸化層の厚さを測定した。同じ条件で酸化した別の試片を用いて生成した酸に硫酸膜をX線的に調べた。

3. 1000°C, 3時間酸化の場合には、合金中のAl含有量5%までは酸化増量はほぼ一定であるが、5%より6.5%までの間酸化増量は激減し、それよりAl含有量の多い範囲では酸化増量は極めて小さい。一方内部酸化層の厚さは、Al含有量の増加につれて激減し、Al含有量6.5%の附近で消失する。この結果より、内部酸化層の生成と合金の酸化速度との間に極めて密接な関係があることが結論できる。

C 25. 酸化膜と耐蝕性

(東洋鋼板下松工場) 竹本 国一 森本 宏 ○ 奥 恒夫

1. 鋼板を 5% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中で電解処理した場合、その処理条件と形成される酸化膜及び耐蝕性の関係について検討した。

2. 5% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中で一定電流密度で極性、処理時間をかき化学処理した鋼板を試料とした。酸化膜量は 0.1N KCl 中で陰極還元する時、記録される電位-時間曲線より陰極還元に必要な電流量⁽¹⁾で示し、酸化膜中の Cr 量は Cr を $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の形で添加した処理液中で処理した試料より出る放射線の強さを G-M 管で測定した。耐蝕性は蒸気発蝕促進試験法及び 4 才ニヤネート有孔度試験による溶出鉄量で示した。

3. 陽極処理のみで形成される酸化膜は鉄の水和酸化皮膜であり、処理電流量が増加しても酸化膜量は殆んど増加せず、耐蝕性はクロム皮膜に比較し著しく劣る。陰極処理後陽極処理する時、陽極処理電流量が大である時陽極処理の皮膜と同様である。陽極処理後陰極処理する時、両処理電流量による形成される酸化膜も異なるが、陰極処理電流量が大である時緻密なクロム皮膜が形成され、耐蝕性は良好である。陰極処理後陽極処理する時、陽極処理電流量が小さい時緻密なクロム皮膜が形成される。又電解処理によるクロム皮膜の成長は浸漬処理の場合の成長と異なり対数則に従う事なく、初期は著しく成長し、その後処理電流量が増加しても成長は緩慢である。

C 26. 酸化物被覆陰極用基体ニッケルの硝酸 - 過酸化水素 - 水溶液中への溶解反応

(三菱電機・研究所) 秦 卓也

1. マグネシウムなどの還元性金属を 0.1% 以下の微量含有するこのニッケル合金の浅い表面層でマグネシウムなどが受けている内部酸化の程度を判定する方法として硝酸、過酸化水素および水の混合液中浸漬時の重量減少速度またはそのニッケルの電位変化の観測が有効であることをこれまで提案してきた。しかし Vetter 氏の研究によると硝酸の陰極還元速度は電極表面で生成される亜硝酸により加速され、攪拌により減速されるので、上記ニッケル合金の溶解時の亜硝酸効果存在の程度を明らかにしようとした。

2. 平滑白金電極による陰、陽分極と電流密度の関係を過酸化水素を添加しないときとした時とについて定電流分極装置と 3.3 規定カロメル電極により測定した。用いた液は 63% 濃度の硝酸 1 容と水 1 容の混合液であり、過酸化水素は $4.4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ とした。なおこれらの結果を確かめるため電子管陰極に実用されているニッケル合金を $1.6 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2} \text{ malle}$ の過酸化水素含有硝酸中で陰、陽分極して各分極電流⁽¹⁾による溶解速度から局部電池陽極電流⁽²⁾を、また②より局部電池陰極電流を岡本教授等の方法によって求めた。

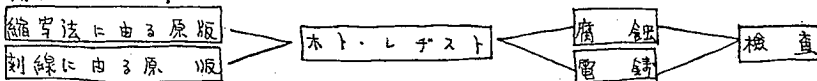
3. (1) 亜硝酸効果が寄与する $\text{NO}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2$ なる反応は過酸化水素が存在する時は 2 mA/cm^2 以下の電流密度では現われない。(2) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応により $[\text{HNO}_2]$ 濃度は 10^{27} に低下し (1) の還元反応は分極大となるため $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ で一層低下す。

C27. メサ型トランジスタ用シヤドウエバポレーションマスクの製造

(凸版印刷技術) 藤田 寿一

1. メサ型トランジスタの製造過程の「シヤドウ・エバポレーション」に用いるマスク及びペースナーなどの試作並にその工業化をして、メサ型トランジスタの肉鬆と量産に貢献することを目的とする。

2. ホト・エッチング及びエレクトロ・フォーミングに由り次に示す行程に由る試作とその実用化を行った。



マスクは厚さ0.020~0.050mm, 大きさは20×20mm程度の全厚薄板に0.025×0.050mm位の孔を50~100個程度規則正しく穿孔したものである。その精度はスロットで±0.001~0.002mm, スロットのピッチは±0.003~0.005mmが必要である。

3. スロット精度は±0.002mm, ピッチ精度±0.003mmが可能となり、良品率約80%に於て量産態勢が出来た。従来の加工法では殆んど作り得なかつた複雑な形状をした無数の孔を有し、そのスロット及び関係位置精度が±0.001~0.005mmの全厚多孔板を容易に安価に製造することを可能にした。

C28. トロピリデンの電解酸化(第2報)

トロピリデンからトロピリウム・カチオン

(東工大資源研) 水口純・〇柏谷堅太郎・植谷慶雄・松林忠男

1. トロピリデン(Ⅰ)を出発物質とするトロピリウム・カチオン(Ⅱ)あるいはトロポン(Ⅲ)の製造は、現在化学酸化によつてのみ行われている。演者らは(Ⅰ)から(Ⅱ)及び(Ⅲ)を好収率、操作容易かつ廉価に得ることを目的として、(Ⅰ)の電解酸化を試みた。既に第1報で二、三の興味ある結果を報告したが、今回は引き続き各種組成の電解液を用いた一連の電解酸化(有隔膜)を行い、(Ⅱ)を含む溶液を収率よくかつ廉価に製し得る電解酸化の条件を見出すことを目的とする。

2. 電解酸化の条件。電極：陽極(白金板 4cm×6cm), 陰極(白金板 1cm×3cm), 隔膜：素焼円筒(4cmφ×13cm), 陽極液組成及び液量：130ml.(有機溶媒* 80%, 水 20%), 電解質(過塩素酸ナトリウム 0.5M/l, 硫酸 0.5M/l), トロピリデン(5.4×10⁻³~1.1×10⁻²mol./130ml.), 電圧：4~10V, 通電量：2Fr./mol., 陽極電流密度：1.3~2.0 A/dm², 陽極液の温度：① 5~10℃, ② 25~30℃, 電解中陽極液を攪拌する。

*アセトニトリル, メチルアルコール, ジオキサン等。

3. 一連の電解酸化を行った結果、いずれの場合にも高収率で(Ⅱ)の溶液を得ることが出来た。更に工業化の見地から、溶媒等の電解条件について検討を加えた。

029. トロピレンの電解酸化(第3報)

トロピレンからトロポン

(東工大資源研) 水口純・松林忠男・植谷慶雄・柏谷堅太郎

1. 第1, 2報においてトロピレン(II)の電解酸化によるトロピリウム・カチオン(III)の製造について報告した。今回はトロポン(IV)の製造及びその生成反応について検討を行う。

2. 電極: 陽極 白金(4x6cm), 陰極 白金, 隔膜: 素焼円筒(3cmφx9cm), 電圧: 4~10V, 陽極電流密度: 0.8~1.5 A/dm², 電解液: 陽極液 200ml. (氷酢酸 80%, 水 20%, 酢酸ナトリウム 0.5 mol/l, 酢酸銀飽和), 陰極液 80ml. (氷酢酸 80%, 水 20%, 酢酸ナトリウム 0.5 mol/l)。

3. 陽極液に氷酢酸 80%, 水 20%, 酢酸ナトリウム 0.5 mol/l を用いた電解では, 不溶性沈殿物が得られるが, (IV)の生成は認められない。陽極液中に微量の銀イオンを添加して電解すると高収率でトロポンが得られた。収率約50%, 尿素分子化合物 m.p. 140°C。更に銀イオンを添加した時の銀の作用について検討を加えた結果, 電解によって生成した過酸化銀によって, (II)或は(III)が酸化されて(IV)になるとの結論を得た。

030. ポリマーカーボンについて(第1報) ポリステロールスルホン酸・Na塩よりの ポリマーカーボンに対する吸着水の影響

(三菱電機研) 馬波 久・西崎俊一郎・岸川英昭

1. 高分子電解質(酸とそのナトリウム塩)およびそれよりのポリマーカーボンの電気伝導に対する空気中の水分の影響を求めた。

2. 上記の物質として硫酸性イオン交換樹脂を選び, これを粉末にして交換容量などが変わらぬことを確かめたのちに乾燥して熱処理したものとし, 200~550°C範囲を50度毎に6時間ずつ熱処理したものを試料とした。これらの試料を80~30%硫酸を含むテシトータ中に3日間入れておきそのときの蒸気圧に平衡した水分を吸着させ, それらの値について直線における電気抵抗を測った。

3. 熱処理したものの場合にはスルホン基が酸の状態のものがナトリウム塩, そのよりの吸水性が強い。吸着曲線の形はE-T法によるE₁>E₂(E₁は最初の吸着層の吸着エネルギー, E₂=E₃=E₄...)の場合にあてはまり, 抵抗は10⁷~10⁸Ωcmの範囲にわたって変る。処理温度が高くなるにつれて吸着水の影響をあまり混く変化は小さくながるがこれはイオンによる伝導より電子による伝導による伝導に変わったためである。同じ温度で処理したものをナトリウム塩のものが抵抗が低い。これはスルホン基の方が熱分解を受けて化学量論的關係が保たれたためと考えられる。