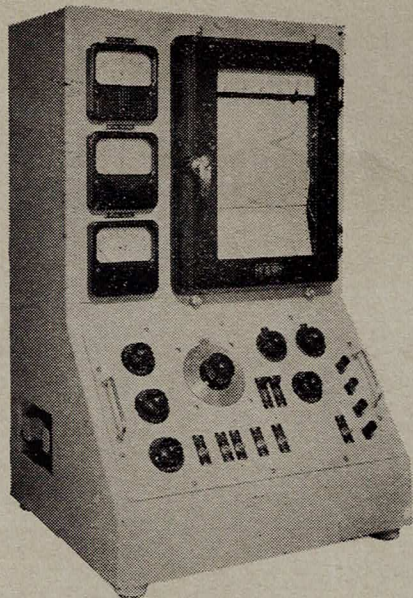


第 28 回 大 会

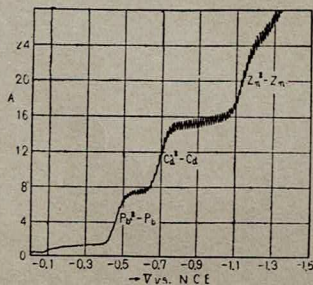
講 演 要 旨 集

ポーラログラフ



POL-2型

840×530×500 mm 約 80 kg



ポーラログラムの一例
(Pb, Cd, Znの濃度 10^{-3} M)
支持塩 0.1N KCl

用途

ポーラログラフは化学工業・金属工業その他の製造工業で原料の組成・製品の品質を監視し、工程を管理するのに非常に有効に使用されます。

- (1) 非鉄合金、鉄合金、鉱石の組成分析(Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Fe, Co 等)
- (2) メッキ槽の管理及び制御—特に貴金属方面
- (3) ゴム化合物、石油製品、食品等の無機成分の決定。
- (4) 上下水道水中に溶解している酸素及び塩素分、金属イオン等の測定。
- (5) 糖類の定量
- (6) 製品アルコール類中のアルデヒドの定量。
- (7) 各種ビタミン、ホルモン等の分析試験。
- (8) 還元性グループを持つ多くの有機化合物の分析試験。
- (9) イオンの溶解度、反応速度及び平衡恒数等の諸性質の研究。

特長

1. 本装置は感度のすぐれたペン書き式の電子管自動平衡記録計を用いております。
2. 記録しながら波高を計算し、また半波電位を知ることができます。したがって迅速分析に便利なことは他の追従を許しません。
3. 回路はブリッジ式補償回路を採用していますので、常に半波電位が正しく求められ、正しい形のポーラログラムが得られます。
4. 任意加電圧・陰陽加電圧装置がありますので、使用に便利であります。
5. 前放電電流消去装置(零点移動)、残余電流消去装置、微分回路および抑制装置(Damping)を備えていますので、広い範囲の分析に利用できるようにしてあります。

株式会社 横河電機製作所

本社・工場 東京都武蔵野市吉祥寺3000番地 電話 東京 391局 代表1901
武蔵野局 (022-2) 代表3701

支店 名古屋・大阪・小倉、出張所 新潟

YEW

オ 28 回大会学術講演会プログラム

4月24日(月)・25日(火) 日本都市センター

A 会場

オ 1 日・24日(月) 9.00~12.00

座長 外島 忍

- A101 いわゆるイオン化についての考察(15)
日大理工 山本洋一
- A102 X線回折による銀鏡粒子の観察(10)
東工試 °滝口利通, 浅田栄一
- A103 ポーラログラフ法による金属錯イオンの電極反応に関する研究
亜鉛-酒石酸錯イオンについて(15)
東工試 °綾部祐三, 松田博明
- A104 有機電極反応の本質に関する研究(15)
東工大 °杉野喜一郎, 大戸敬二郎, 市川英一

座長 山辺 武郎

- A105 界面電気の研究(第29報) 微分容量と吸着動力学(15)
京大化研 °上田静男, 渡辺 昌, 辻 福寿
- A106 金属キレート化合物の酸素還元電位に及ぼす影響について(15)
熊大薬 安河内一夫, 工藤 章, 北久保浩次, 占部則明
- A107 白金族の電気化学(第3報) 塩化白金酸の陰極還元(12)
慶大工 °山本博信, 武井 武
- A108 電気化学平衡の一考察(15)
東北大工 外島 忍

座長 杉野 喜一郎

- A109 固態電解質の導電度(第3報) ハロゲン化銅の電子電導とイオン電導(15)
名大工 高橋武彦, °川合 治
- A110 固態電解質の導電度(第4報) 固態電解質中のイオン拡散について(15)
名大工 °高橋武彦, 川合 治

A111 イオン交換紙電気泳動の研究 (15)

東大生産研 °山辺武郎, 妹尾 学, 高井信治

A 会 場

才 2 日・25日 (火) 9.00~16.00

座 長 岡 本 剛

A201 極性の小さい溶媒中における三塩化リンと銅粉との反応 (15)

東工試 °中川雅直, 氏家誠一

A202 アルミン酸ソーダ溶液の加水分解により析出するアルミナ水和物について (15)

東工試 佐藤太一

A203 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 (その2)(15)

九大工 °石橋信彦, 松川一利, 坂井 渡, 入江富士男,

九大生産研 清山哲郎

座 長 高 橋 武 彦

A204 混合電解質水溶液の電気伝導度及び粘度, 特にLiCl, グリッシン及び尿素混合水溶液について (15)

金沢大理 °岡本克昶, 外村徳三

A205 有機二成分系の相互作用の誘電的研究 (第4報) α -及び β -ナフトールと
-CONH-結合を有する物質の相互作用 (15)

金沢大理 丸芳十郎, °沖田晃一, 須原正彦, 外村徳三

A206 二酸化マンガンの電解還元反応 (15)

北大工 岡本 剛, 小林晴夫, 林 康雄, °佐藤教男

A207 水溶液中における二酸化マンガン電極の電位について (15)

北大工 岡本 剛, °佐藤教男

座 長 外 村 徳 三

A208 白金上への水銀の析出および溶解 (15)

九大工 °三根剛四郎, 坂井 渡,

九大生産研 清山哲郎

A209 電極反応と有機添加剤(第1報) 硫酸第一スズ浴からのスズ電着に及ぼす界面活性剤及びハロゲンイオンの影響(15)

名大工 °間瀬俊三, 小沢昭彌, 高橋武彦

A210 電極反応と有機添加剤(第2報) 滴下水銀電極における錫イオンの還元に及ぼす界面活性剤及びハロゲンイオンの影響(15)

名大工 °小沢昭彌, 西口元三, 高橋武彦

A211 クロム電解における陰極反応について(15)

京大工 °西原清廉, 近藤良夫, 倉知三夫

座 長 武 井 武

A212 アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤の研究(第3報)(15)

埼玉大 早川保昌, °堀口克子, 萩生田晏汎

A213 金属の腐食と有機物の吸着(その1) 塩酸中に浸した鉄板について(15)

阪市大工 長浦茂男, °村川享男, 大橋邦夫

A214 金属の腐蝕と有機物の吸着(その2)

Pt-H₂SO₄, HCl-有機物の電位-インピーダンス関係(15)

阪市大工 長浦茂男, 村川享男, °大橋邦夫

座 長 早 川 保 昌

A215 重合リン酸塩の防食作用について(13)

東 工 大 向 正夫, °佐治 孝

リン化学工業 植田四郎, 福井資益

A216 特殊重合リン酸塩の防食作用について(13)

東 工 大 向 正夫, °佐治 孝,

リン化学工業 植田四郎, 清水 勲

A217 熱電池腐食の基礎的研究(第2報) 熱液間起電力について(15)

慶大工 °岸 富也, 武井 武

A218 熱電池腐食の基礎的研究(第3報) 銅-硫酸銅系熱電池腐食(15)

慶大工 °永井 隆, 武井 武

座 長 向 正 夫

A219 熔融塩電解における金属析出と過電圧 (IV)

遷移係数 (Transfer Coefficient) について (15)

名工試 桐原朝夫

A220 熔融塩浴中の Al 陽極酸化による α アルミナ被膜の電気的実用化研究 (その 1) (15)

タツタ電線 °安田利孝, 浜口八郎

都 立 大 田島 栄

A221 示差熱分析による $\text{ThCl}_4\text{-LiCl}$, $\text{ThCl}_4\text{-NaCl}$ 及び $\text{ThCl}_4\text{-KCl}$ 二成

分系平衡状態図 (15)

電試 谷井勢市

A222 銅の電析における結晶の生長について (第 2 報)

転位におけるラセン的生長 (15)

電通研 °前田正雄, 小川忠政

B 会 場

才 1 日・24 日 (月) 9:00~12:00

座 長 松 野 武 雄

B101 低速度録音用磁性材料 (15)

東京電気化学 並河 守, °今岡保郎, 横山祥司

B102 磁気録音用マスター・シートの磁性と印刷特性 (15)

東工大 °佐藤 実,

東京電気化学 牧野良誓

B103 電子写真の液体现像法に関する基礎的研究 (15)

東工大 °井上英一, 鈴木俊一, 高橋賢次, 小門 宏

座 長 吉 沢 四 郎

B104 電解槽の化学工学的研究 (第 1 報) 混合特性 (残余濃度曲線) について (15)

新潟大工 °小島 豊, 皆川 勉, 松井英男, 井上寿雄

B105 隔膜法食塩電解におけるコバルトの影響 (15)

横浜国大工 °松野武雄, 鈴木千秋 鶴見曹達 鈴木 脩, 福永富雄

B106 無隔膜電解酸化に関する研究 (15)

東工大資源 水口 純, °松田武男, 蛭間 一 大橋 力

B107 トロピリデンの電解酸化 (15)

東工大資源 水口 純, °松林忠男, 植谷慶雄, 柏谷堅太郎

座 長 水 口 純

B108 水銀法食塩電解における不純物の影響 (二種不純物の協力効果) (15)

山梨大工 本尾 哲

B109 多孔性電極に関する研究 (第3報) 非定常状態に関する一般式 (10)

新潟大工 井上寿雄

B110 多孔性電極に関する研究 (第4報) 交流に対する表式ならびに特定問題への適用 (10)

新潟大工 井上寿雄

B111 芒硝電解に関する研究 (第4報) 電流密度上昇に関する研究 (15)

京大工 岡田辰三, 吉沢四郎

鐘 紡 原 弘道, °安藤 聰, 木村 功

B112 芒硝電解による過硫酸塩製造に関する研究 (その3) 隔膜法電解に対する考案 (15)

京大工 吉沢四郎, 日根文男, °山下正通

B 会 場

才 2 日・25日(火) 9.00~16.00

座 長 長 浦 茂 男

B201 注水電池の陽極板の製造法 (15)

芝浦工大 大谷泰通 日大理 °戸口一男 和光電池 山田健策

B202 焼結式アルカリ蓄電池に関する研究 (第6報)

熔融塩含浸法により製造せる焼結式アルカリ蓄電池陰極板 (15)

立命大理工 °山下大二郎, 山本善史

B203 鉛蓄電池陰極板のサルフェーションとその再生機構 (15)

岐阜大工 立木正泰, 上野康定, °川瀬哲成

座長 大谷 泰通

B204 熱電池の研究 (第3報) 初期起電力について (15)

阪市大工 長浦茂男, °佐々木和夫

B205 熱電池の研究 (第4報) 恒温電池との比較 (10)

阪市大工 長浦茂男, °佐々木和夫

B206 熱電池の研究 (第5報) HCl, HCl-NaCl混合系のSoret効果 (15)

阪市大工 長浦茂男, °佐々木和夫

B207 熱電池の研究 (第6報) 定常起電力について (15)

阪市大工 長浦茂男, °佐々木和夫

座長 三宅 義造

B208 燃料電池に関する研究 (第1報)

アニオン交換膜燃料電池に関する予備実験 (15)

阪大工 石野俊夫, 田村英雄, 塩川二郎, °松田好晴

B209 低温型水素-酸素燃料電池の研究 (第1報) (15)

日本電池 °牧野三郎, 加藤 修, 武島源二

B210 塩素・水素燃料電池に関する研究 (第2報) 水素のイオン化過電圧 (15)

京大工 吉沢四郎, 日根文男, 竹原善一郎, °金谷泰宏

座長 石野 俊夫

B211 多孔性ニッケル水素電極の分極特性 (15)

三菱電機 °松岡宏昌, 秦 卓也, 立原芳彦

B212 燃料電池 (第4報)

二重多孔性ニッケル電極の製法と酸素電極としての分極特性 (15)

名大工 高橋武彦, °伊藤 要, 川合 治

B213 燃料電池 (第5報) 融解アルカリ炭酸塩中での水素電極の分極特性 (15)

名大工 高橋武彦, °小沢昭彌, 岩井禮典

B214 炭素質水素・酸素燃料電池の研究 (第1報)

酸素極の特性に影響する諸因子について (15)

東工試 °三宅義造, 佃 一利, 荻野 勲

座 長 舟 木 好右衛門

B215 樹脂中に分散せる炭素黒の挙動 (15)

富士電気化学 小林成彬, °山岸市治

B216 焼時型固体タンタルコンデンサの研究 (第3報)

硝酸マンガンの熱分解ならびに再化成について (15)

新潟大工 °井上寿雄, 大久保昌男

B217 Ferrous Hydroxideの電解酸化 (第3報) (15)

慶大工 武井 武, °尾島輝彦

B218 フェライト原料としての酸化鉄の製造に関する研究 (15)

東京電気化学 山崎貞一, °稻垣 誠

東工大資源 宮沢照佳, 石河 堯

座 長 黒 田 正

B219 DEHPAによるウランの抽出機構 (15)

東工試 佐藤太一, °後藤藤太郎

B220 脂肪族アミンによるウランの抽出 (15)

東工試 佐藤太一, °渡辺 泰

B221 Vapor phasedechlorination によるZrとHfの分離に関する研究 (15)

東工大資源 舟木好右衛門, °内村孝太郎

A101 いわゆるイオン化についての考察

日大理工 山本 洋一

原子あるいは原子団が、陽電気をあらわし、陰電気をおびることをイオン化といい、金属原子は陰電気の電子を失なつて陽イオンとなり、非金属原子および原子団は電子に結びついて陰イオンとなるといわれる。けれども、電子なるものが原子の中にあるというのは仮定である。

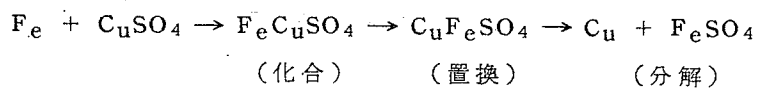
電気分解現象において、陽極となる金属体表面の金属原子は電子を失なつて陽イオンとなつて液中に入りこみ、液中の陽イオンを陰極に金属原子として析出させるとみとめられている。けれども、可溶性陽極のいわゆるイオン化は、電解質の金属原子が回路の金属体を通じて陰極に質量単位移行したときに、分解して陽極表面に残る非金属原子または原子団が、陽極表面の金属原子と結びついて可溶性の金属化合物をつくるため、いわゆる電子は回路の金属体を通じて陰極へと質量単位移行する金属原子に加わつたエネルギー粒子 h の一定数である。

電気分解現象は電流の作用ではなく、電解質が分解するので、回路の金属体に電流が生じるのであつて、電気分解をおこさせる原動力は、浴電圧として測定される両極間のエネルギー粒子 h の集中差である。

陽極とした金属体表面に安定なる化合物薄層があつて、このために溶解しなければ、陽極金属体のいわゆるイオン化はない。この場合において化合物薄層を通じての金属原子の質量単位移行で、電気分解がおこれば電流が生じる。この電気分解をおこさせる浴電圧が、いわゆる分解電圧である。

金属体の金属原子が、電解質分子中の金属または水素の原子よりも、含むエネルギー粒子 h の数の大なる場合（いわゆるイオン化傾向大）は、単なる浸漬状態で、金属体の溶解がおこり、電解質中の金属または水素の原子の置換析出がある。このことを置換反応といい、この置換をイオン化傾向の大小で説明するが、実は化合と分解によつて可溶性金属化合物を生じ

ることによる金属体の溶解と見るのが本当である。たとえば



のごとくである。

いわゆる金属体のイオン化は、金属体の溶解の化学反応であつて、電離説とか電子の存在を考えることの必要はない。なお、放射線や放射線による原子または原子団のイオン化も、加わるエネルギー粒子 h の数の増減によることであつて、電気の正体も万物万象の根元としてのエネルギー粒子 h というわけである。

A102 X線回折による銀鏡粒子の観察

東工試 滝口利通, 浅田栄一

目 的

不導体メッキ下地などに電導性をあたえるために、銀鏡反応が用いられる。これはメッキの仕上りに対して重大な因子となつている操作であるにもかかわらず、これについての研究は余り見受けられない。したがつて演者らはこの銀鏡粒子の粒度測定を行うためX線回折を行つたところ、回折図形に異常が観察された。

この研究ではこの回折強度異常の解明と粒度測定法についての検討を行うことを目的としている。

方 法

銀鏡反応は有機還元剤として、ロッシェル塩、ホルマリン、硫酸ヒドラジンなどを用い銀鏡液は一般に使用されている硝酸銀のアンモニア錯塩溶液を用いた。還元時間は15分~45分で三段階に変えた。生成した銀鏡粒子は、X線回折および電子顕微鏡で観察を行い、さらに次のような処理を行つた試料と比較して検討した。

- i) 上記銀鏡粒子を真空中で100~250℃に加熱したもの数種
- ii) 電着銀およびこれを研磨して歪をあたえたもの
- iii) 銅鏡粒子および電解による鉄微粒子

結 果

還元生成した銀粒子のX線図形では、とくに(200)面の回折線の半価巾が広く、他の面に対する強度比も弱い。加熱処理を行つたものは、100℃ 1~2時間で正常な強度比となり、半価巾も約 $1/2$ となる。この間(111)面などの半価巾はあまり変化せず、また電子顕微鏡による粒度(約500~600Å)にも大きな差がみとめられなかつた。これらの事実からBarrettなどの方法にしたがい、積層欠陥の存在が結論されている。

これらの異常を，電着銀に研磨して与えた歪，銅鏡粒子などと比較しているが銀鏡粒子の場合がとくに顕著である。

A103 ポーラログラフ法による金属錯イオンの電極反応に関する研究
—亜鉛—酒石酸錯イオンについて—

東工試 綾部祐三, 松田博明

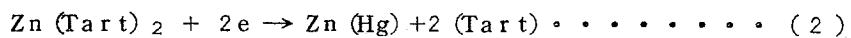
本報告は直流ポーラログラフ法により亜鉛の酒石酸錯イオンの電極反応機構を明かにするのを目的とした。一般に金属錯塩は溶液中では逐次解離して2種以上の錯塩が同時に存在すると考えられる。前回の報告では、これら錯塩中1種類のみ電極に於て放電する場合があったが、今回はそれぞれ異った濃度で2種以上の錯イオンが同時に放電する場合と考えられる。この場合、それぞれの錯イオンの放電反応の移動係数 α が同じ(この実験の場合 0.22 ± 0.02)ならば、酒石酸の濃度によるポーラログラフ波の電位の変化より、溶液中に於ける亜鉛に対する酒石酸イオンの配位数、これら錯イオンの逐次解離定数、放電反応に関与する錯イオンの種類及びその電極反応速度定数が求められる。

装置は柳本PEL-IV型(写真式)を使用し、酒石酸はカリ塩として $0.1 \sim 1.5 \text{ Mol/l}$ 、支持塩は塩化カリ 1.3 Mol/l を酒石酸各濃度に対し一定に加えた。又電解液のPHは 6.9 ± 0.1 に一定した。

限界電流値は酒石酸イオンの濃度が大きくなるに従って小さくなるが、酒石酸カリ $0.1, 0.8, 1.3 \text{ Mol/l}$ 各濃度に於て水銀柱の高さを変えた場合の波高の変化を調べた結果、限界電流は拡散支配であると考えられる。又、限界電流値は電解液の粘度の平方根に逆比例するので、酒石酸濃度の増加による限界電流値の減少は拡散定数の変化のためと思われる。

得られた結果は次の通りである。即ち亜鉛単イオンの可逆的半波電位を飽和甘汞電極電位に対して -0.993 Volt と採り、亜鉛—酒石酸錯イオンの逐次解離定数を $\overline{K}_1, \overline{K}_2, \overline{K}_3, \overline{K}_4$ とすれば $\overline{K}_1=2.94 \times 10^{-3}, \overline{K}_2=0.213, \overline{K}_3=0.356, \overline{K}_4=1.73$ が得られる。又放電反応に関与する錯イオンは

Zn (Tart) ₀, 及び Zn (Tart) ₂ であつて, 放電反応はそれぞれ次式で表わされる。



(1), (2)式の反応の標準電位に於ける反応速度定数はそれぞれ $(k_G)_0 = 4.1 \times 10^{-2}$, $(k_G)_2 = 1.3 \times 10^{-3}$ となる。

A 104 有機電極反応の本質に関する一研究

東 工 大

杉野喜一郎，大戸敬二郎，市川英一

有機電極反応は通常は無機イオンの示す電極反応に比し複雑であり，その形式亦種々雑多でこれを解析した例は極めて少ない。たゞ近年ポーラログラフイーの発展に伴いポーラログラフイストの中に P. J. Elving の如くこの問題に興味を持ち解析を試みるものがあり，水銀陰極における還元反応は或程度明らかにされた。その結果明瞭なポーラログラフ波を与える有機陰極反応は無機イオンのそれと同じく電子授受反応であると考えられている。筆者等のこの研究は取扱つた化合物が特殊なものではあるが，研究中に有機電極反応の核心に触れるような 2～3 の事実を見出したのでそれをお話し，今後更に代表的な有機電極反応を取扱う事によりそれら真相を一つ一つ明らかにしたいと考えている。

筆者等は先に一種のニトリルであるシアナミドの電解還元を行って興味ある現象を見出したが，(J. Electrochem. Soc., 104, 160 (1957); 105, 598 (1958)) それに引続き筆者の二人(大戸，市川)は杉野が先に行つたジシアンジアミドの還元を同じ観点から再検討した。その結果この化合物も一種の N-CN 型ニトリルであるので，水銀，鉛等通常の陰極で容易に還元を受け 4 H 附加化合物を与えるが，ポーラロ波を与えない。これに対しパラジウム黒極のような接触能を有する極では定量的電流能率で還元を受け，先ず 2 H 附加化合物を与える。そこで各の陰極反応を定電位電解法により解析した所，当然のことながらパラジウム極では -0.10v ，水銀，鉛極では夫々 -1.05v ， -1.12v で還元反応が進行している事が分り，同じ化合物の電極反応でも電極により約 1.0v の差がある事が分つた。そしてパラジウム極の場合は明らかに $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$ が電極反応で $\text{Pd}-\text{H}$ により有機物が還元されていると考えられるに反し，水銀極の場合は決定的ではない

が電子の直接授受によるものと考えた方がよいように思われる。即ち従来可成りあいまいであった有機陰極反応が $H^+ + e \rightarrow H$, $R + H \rightarrow RH$ と $R + e \rightarrow R^-$, $R^- + H^+ \rightarrow RH$ のいづれであるかの問題に一步進み, 同一化合物につき二種の反応が別々に進行し得ることを示したと云えよう。

A 105 界面電気の研究 (第29報)
微分容量と吸着動力学

京大化研 上田静男, 渡辺 昌, 辻 福寿

滴水銀電極の水銀滴成長過程における微分容量測定を次の条件の下に行つた。

(1) 測定回路はインピーダンスブリッジ (2) バイアス電圧は+0.5 v ~ -1.5 v (3) 水銀滴下電極の水銀滴下直後より容量測定迄の時間 (以下之を τ と呼ぶ) は0.4, 0.7, 1.0, 1.8, 2.8 秒 (4) 試料 無関係塩は1 N の Na_2SO_4 , 使用界面活性剤はラウリールアルコール・エチレンオキサイド共重合物 (L.A.(et.O)₂₅) 又は SDS $10^{-5} \sim 10^{-3}\text{M}$ を用う。

測定の結果 L.A.(et.O)₂₅ において陽極側では0.5~0.25 v 近辺で50~170 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 又は陰極側では-1.5 v 近辺で25~50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ の脱着極大が見られる。SDS の場合も同一傾向にある。しかし L.A.(et.O)₂₅, SDS が電極面に単分子層を形成する程度の濃度では脱着曲線の内側に, 即ち陽極側では0.75 v 近辺に, 又陰極側では-1.5 v 近辺に於て, 測定回路の陰極線オッシログラフ像にインピーダンス変調に相当する複雑な変化が見られ, これは τ などと密接な関係があることがわかつた。これを滴水銀電極全容量- τ 曲線と比較することにより次の様な定性的結論に達した。

斯様な実験の場合電極面への無機イオンの吸着は 10^{-6} 秒位で完結すると考えられ, 従つて最初は水銀滴表面の増大につれ界面容量は直線的に増大するも1 cm^2 当りの容量は一定である。しかし一定時間に達すると L.A.(et.O)₂₅ が吸着され始めるため水銀滴界面電気容量の増大速度は変り殊に水銀滴1 cm^2 当りの電気容量は減少を来す。而してこの現象は, τ , バイアス電圧, 界面活性剤濃度に相互関連性をもつものである。

これらの点について詳細な説明を加える。

A106 金属キレート化合物の酸素還元 電位に及ぼす影響について

熊大薬 安河内一夫，工藤 章
北久保浩次，占部則明

コバルト-アリザリンキレート化合物は空気中に放置しておくると変色するが，この現象は化合物に酸素が影響するためであろうと考えられた。しかしこの化合物は純粋な結晶としては得られず，固体のX線回折法による酸素の影響については検討できないので，ポーラログラフ法によつて酸素還元波の半波電位と波高を測定し，溶液中での酸素と金属キレート化合物との関係を検討した。

まず，コバルト-アリザリンのキレート化合物生成に当って，金属とキレート化剤の混合比によって生成物の構造および生成量が異なることが考えられるので，生成物の構造の違いによる酸素との結合関係を追求するために，コバルトとアリザリンの混合比を金属過剰の場合からキレート化剤過剰の場合まで7区分して，各々の混合比の生成物を含む溶液について酸素の還元波を測定した。その結果，金属過剰の混合比による生成物を含む液の酸素波は波高が大きく還元電位が陰にずれないが，キレート化剤過剰の場合は波高が小さく還元電位が陰にずれることが認められた。このことから生成した金属キレート化合物の構造や酸素との関係が異なることは推察される。

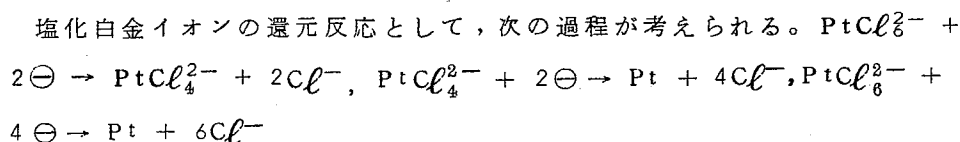
次に各混合比の場合の生成物について酸素とその構造との関係を検討するために，キレート化剤過剰の混合比でコバルト-アリザリンキレート化合物を生成し，生成物のうちで最も簡単にメタノールで抽出された単一化合物について，再び酸素波の測定を行ない時間，水銀圧，温度，アルコール濃度，緩衝液等の影響についても検討した。その結果，酸素波はキレ-

ト化合物の濃度が非常に小さい場合は遊離酸素の還元波と同一であるが、濃度が大になると波高が減少すると共に電位は陰にずれる傾向を示し、遊離酸素の還元電位 -0.12V に対してキレート化合物を含有する場合は -0.3V 程度を示した。これは溶液中で遊離の状態に存在している酸素が金属キレート化合物が溶解してくると、これと結合するためであろうと推察される。また測定条件による酸素還元波の変化は、アルコール濃度が大きい程波高が高く、キレート化合物の濃度が大きい程波高が小さい。また強アルカリ性緩衝液中での酸素還元波は極少現象を示す。以上の結果から酸素の還元電位が陰にずれる場合は、その結合形式はまだ論じられないが、溶液中で金属キレート化合物と酸素と結合しているということは確認できた。

A107 白金族の電気化学(第3報)

—塩化白金酸の陰極還元—

慶大工 山本博信, 武井 武



しかし, これらの反応の E° は互にかなり近接した値を有するので, これらの過程が段階的に進行するかどうか疑問の余地がある。

これらの過程を調べるために, 演者らは, まず塩化白金酸についてその分極過程を調べ, 次いでポーラログラフ的に陰極還元の状況を観察した。

これまでに, 分極曲線の研究として, Stellingらの報文, ポーラログラフ的な研究として, 水銀電極を用いた数多くの報文, 微小白金電極を用いたLyalikovの報文などが見られる。白金極を用いる場合には, 水銀極による場合の如く, 白金イオンは化学的還元を蒙る不都合がないので, 塩化白金酸それ自体のまま使用出来る利点がある。

実験では, まず塩化白金酸溶液を白金極を用いて電解し, 両極の分極過程を調べた。その結果, 陰極では4つの電位急変点を持つた過程が観察された。これらの過程は, それぞれ上記反応を主反応とする過程および水素発生に相当するものと推定される。

次いで, これらの還元過程をより明確にする目的で, ポーラログラフ法を適用した。陰極には微小白金極を用い, NaCl を主支持塩とし, 白金濃度 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{M/l}$ について行つた。ポーラログラムの形は, 極の表面状態により影響を受けるが, 3つの波が現れることが認められた。オ1波は白金の還元波と見做せる, そしてその波高は白金濃度と直線関係にあることを認めた。オ2波は白金濃度約 $6 \times 10^{-4} \text{M/l}$ 以上にのみ認められ, しかも白金濃度ならびに水素イオン濃度に大きく影響されない。オ3波は, 水

水イオン濃度に極めてよく支配され、白金イオン不在の場合にも酸の添加によって現れる。その波高は極の表面状態により影響を受けやすいが、水素イオン濃度とほぼ直線関係にあることを認めた。それ故、才る波は水素の触媒波と思われる。

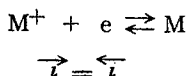
白金波と見做せる才1波について E vs. $\log i / (i_d - i)$ 関係を求めるとその勾配は、上記白金の可逆的酸化還元反応に相当する値のいずれよりも大きな値が得られたので、こゝに得られた波は、上記反応過程が連続して起るところの不可逆波と推察される。

以上の如く、分極過程から推察した白金の還元機構をポーラログラフにより個々に分離して解析することは困難であった。しかしポーラログラフは白金定量の一助となることを認めた。

A 108 電気化学平衡の一考察

東北大工 外島 忍

通常の電気化電平衡においては



において静平衡を考えるが、この平衡に到達するまでの経過については経験的な情報があるのみで理論的な取扱がないようである。

演者はMとM⁺とが接触し始めてから自由エネルギーの変化と電気二重層の電位差の2者が駆動力となって \vec{i} または \overleftarrow{i} があらわれ、このフラックスと駆動力の積和、すなわちEntropy Productionが極小になるように動平衡に移行すると考え、動平衡点を見出した。

動平衡点においてはPhenomenological coefficientをLとするとき、 $L_{ij} \gg L_{ii}, L_{jj}$ の関係がみたされれば静的平衡についてのNernstの式に近似される。

つぎにこのLの物理像について以下の仮説を提案したい。動的平衡と静的平衡相互間の推移過程においてある瞬時の速度をxとし、そのxなる速度が出現する確率をp(x)とすると

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx = i_0^2$$

と考える。ここで i_0 は交換電流密度である。これを情報理論においてr. m. s. が与えられた場合の最大エントロピーをもつ分布の導出に利用すれば、エントロピーH

$$H = - \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \log p(x) dx$$

が $\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx = 1$ の条件下で最大になる条件は $x : N(0, i_0^2)$ であり

その時の最大エントロピー H_{\max} は

$$H_{\max} = \log \sqrt{2\pi} i_0 + \alpha$$

単純な二，三の電気化学平衡の例について標準交換電流密度とエントロピー変化とをプロットすれば直線関係が得られた。

A109 固態電解質の導電度(第3報)

—ハロゲン化銅の電子電導とイオン電導—

名大工 高橋武彦, 川合 治

固態電解質の導電度について研究するためにも, また固態電解質の応用面としての固態電解質電池の研究上でも重要とされるイオン電導と電子電導の混合電導についての研究を前報(1960, 10-26 電化秋季大会)に引き続き行つた。固態電解質は一般に完全なイオン電導と思われているものも低温になれば電子電導が混入し, また完全な電子電導と思われるものでも高温になればイオン電導が混入してくる傾向がある。これが導電度測定において問題になる。また固態電解質電池における固態電解質はできるだけ電子電導の少ないものが好ましい。これらの観点より考えれば, 詳細にイオン, 電子混合電導について検討を試みる必要がある。本報において用いた固態電解質は, 塩化銅, 臭化銅, 沃化銅なる一連のハロゲン化銅である。測定法は前報で報告したC.WagnerのPolarization法を用いた。Cu|CuX|GraphiteなるCellを用いて, このCellに電流を流し, その際の電流電圧曲線より次式を用いて, 電子電導を計出する。

$$I = \sigma \left(\frac{RT}{FL} \right) \left(\exp \frac{EF}{RT} - 1 \right) \quad (1)$$

σ : 電子導電度, R : ガス定数, L : CuXの厚さ, E : 電圧, I : 電流, T : 絶対温度, F : ファラデー定数。

(1)式は高温ではよく満足されるが, 低温になると成立しなく, ついにはオームの法則 $I = \frac{\sigma}{L} E$ なる関係になる。(1)式も成立しなく, かつオームの法則も成立しない温度範囲があることが我々の測定でわかつた。この温度範囲について検討を試みた結果, $I = \sigma \left(\frac{RT}{KFL} \right) \left(\exp \frac{KEF}{RT} - 1 \right)$ (2) なる関係が, 沃化銅の場合比較的よく一致することがわかつた。 K は温度により一定な1より小なる値である。本報においては塩化銅, 臭化銅, 沃化銅+沃化カドミウムについて K の値を求めてみた。沃化銅単独では250

°C以上でKの値は1であるが、200°C以下では1より小となった。沃化銅に沃化カドミウムを加えたものは170°CまでKは1であり、140°Cで1より小となつた。臭化銅では170°C以下で1より小となり、塩化銅では150°Cで1より小となった。これらの結果はTubandt等が測定したハロゲン化銅のイオン電導の傾向即ち塩化銅が比較的低温までイオン電導を示し、臭化銅、沃化銅の順にイオン電導を示す温度が上昇している傾向とよく一致している。また沃化銅に沃化カドミウムを混入したものは低温までイオン電導がしめる割合が大きいと思われることから、以上の結果は妥当と思われる。Kの値が小さくなることはイオン電導のしめる割合が小さくなることを意味する。

A110 固態電解質の導電度 (第4報)

— 固態電解質中のイオンの拡散について —

名大工 高橋武彦, 川合 治

固態電解質中のイオンの拡散はアルカリハライド, ハロゲン化銀等完全なイオン電導物質についてはすでに多くの報文がみられるが, イオン, 電子の混合電導をするものについてはほとんど報文がみられない。筆者等は従来よりイオン, 電子混合電導について特にその両者を分離し測定してきたが, 固態電解質中のイオンの拡散状態に対する一つの知見がえられたので報告する。測定に用いた電解質は沃化銅である。測定法は, $\text{Cu}|\text{CuI}|\text{Graphite}$ なるCellに直流を通し分極を生じせしめて, この分極の変化のしかたを追跡した。上記のCellに通電すると分解電圧以下においてはCuI中の Cu^+ が陰極に移動し陽極をGraphiteとすれば陽極で Cu^+ が供給されない為 Cu^+ の濃度勾配が生じそのための Cu^+ の拡散とバランスを保って平衡状態になる。本報においては通電を止めてからの動行について注目した。通電を止めても両極間電位差がありこれが時間と共に変化していく。この変化の様子を自動記録電位差計で記録し解析を行った。通電後の電位はイオンの偏在による濃淡分極による電位差とし, (1)式の関係があるとした。

$$E_p = RT/F \ln C/C_0 \quad - (1)$$

E_p : 濃淡電位差, C : 電極近辺の Cu^+ の濃度

C_0 : 拡散層外の Cu^+ の濃度。(1)式の微分とNernstの拡散式とを用いて次式をえた。

$$D_k = \delta \cdot \frac{dE_p}{dt} \exp \left(\frac{E_p^0 F}{RT} \right) / \frac{RT}{F} (1 - \exp \left(\frac{E_p^0 F}{RT} \right))^{-2} \quad - (2)$$

D_k : 拡散定数 δ : 拡散層の厚さ (2)式とEinsteinの式即ち

$\sigma/D_k = Ne^2/kT$ より δ の値及び D_k について検討した。測定値として

300℃ において $E_p = 86 \text{ mV}$ $K_D = 3.6 \times 10^{-4} \times \delta$, 350℃ において $E_p = 120 \text{ mV}$ $K_D = 1.6 \times 10^{-3} \times \delta$ なる値をえた。又筆者等は沃化銅のイオン導電度として 300℃ で 4.7×10^{-4} , 350℃ で 3.7×10^{-3} なる値をえたがこの値を用いて δ を算出した。その値とし 300℃ で約 $4.7 \times 10^{-4} \text{ cm}$, 350℃ で $2.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$ をえた。

A111 イオン交換紙電気泳動 の研究

東大生研 山辺武郎・妹尾 学・高井信治

目的。イオン交換樹脂微粉末を沓紙中にすきこんでつくったイオン交換紙による電気泳動においては、泳動現象にたいし、イオン交換による捕集及び溶離効果が寄与すると思われる。この立場から無機イオン及びアミノ酸のイオン交換紙電気泳動を検討した。

方法。装置は東洋沓紙製の沓紙電気泳動装置を用い、定電圧(200~1000V)のもとで一定時間通電し、イオン交換紙上で適当な方法で発色せしめ移動距離を実測し、移動度 u ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{hr}$) を算出した。

イオン交換紙は Amberlite SA-2 (強酸性), WA-2 (弱酸性), SB-2 (強塩基性), WB-2 (弱塩基性) を、酸、アルカリ及びメタノールで前処理した後用いた。また比較のため通常の沓紙として東洋沓紙 No. 50 を用いた。

無機イオンとして Mg, Ca, Sr, Ba, 支持液として 0.05N HCl, NaCl, NaOH を用い、アリザリン-アンモニアで発色せしめた。アミノ酸としてグリシン, グルタミン酸, リジンを酢酸-酢酸ナトリウム中で用い、ニンヒドリンで発色せしめた。

結果。イオン交換紙を用いる場合、沓紙にくらべ一般に移動は遅いが、明瞭でテイリングが少く、またイオンによる移動度の差が顕著である。

SA-2 ではイオンが強く捕集され移動が著るしく遅くなりとくに溶離しにくいイオンのときに著るしい。例えば無限希釈におけるイオンの移動度は $\text{Ba} > \text{Sr} = \text{Ca} > \text{Mg}$ の順で沓紙上の移動度の順と一致する。しかし SA-2 では $\text{Sr} = \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ba}$ ($u(\text{Ca}) = 0.12$, $u(\text{Ba}) = 0.01$) で Ba が著るしく遅速され、このことは Ba が強酸性イオン交換体にクローンの力以外の強い結合で捕集され溶離しにくい事実と一致する。

またアミノ酸も酸性媒質でリジンが最も遅くなり [u (グリシン) = 0.04, u (グルタミン酸) = 0.03, u (リジン) = 0] 沓紙のときのリジン > グリシン > グルタミン酸と異なる移動度を示す。WA-2 は酸性で用いると沓紙と類似の挙動を示すが、これは交換基が働いていないためと思われる。

イオン交換紙電気泳動はこのようにイオンの分離に実用的な価値をもつ上にイオン交換膜中のイオンの移動挙動と関連をもつ点で興味がある。

A201 極性の小さい溶媒中における 三塩化リンと銅粉との反応

東工試 中川雅直, 氏家誠一

1. 目的 本報告は半導体用ハロゲン化シランの精製に関する基礎的検討結果である。従来四塩化ケイ素を精製するためにその沸点で銅粉処理が行われているが、その効果は明らかにされていない。特に SiCl_4 中のリン分と Cu 粉との反応についてはほとんど報告がない。本研究では先ず極性の小さい溶媒中に PCl_3 を溶解し、その中に Cu 粉を投入して加熱、反応させ、溶媒中から P 分の除去効果を調べた。ついで PCl_3 と共に SiCl_4 が共存する場合について同様な効果を調べ、その結果について考察した。

2. 方法 溶媒には CCl_4 および $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (テトラクロロエタン) を用いた。これら溶媒 50 c.c. 中に PCl_3 0.5 c.c. を溶解し、あるいはその PCl_3 溶液にさらに SiCl_4 5 c.c. を加えたものをつくり、これに Cu 粉 20 g を添加した後加熱、反応せしめ、反応終了後その上澄をとり、P および Cl 分を NaOH による滴定によって定量し、P および Cl の除去率、ならびに Cl/P の比について調べた。なお反応温度は室温 57, 80, 100 および 120°C、反応時間は $1/4$, $1/2$, 1, 3, 5 および 10 hr とし、反応は還流冷却器を附したフラスコ中で行わせた。

3. 結果 PCl_3 は室温においてもある程度 Cu 粉と反応して溶液中の P 分は減少し、反応温度が高くなると共に次第に P の除去効果が良くなる。そして溶液中の Cl/P の値は PCl_3 におけるその値よりも小さくなり、 PCl_3 は Cu によって還元されているものと考えられる。反応温度が 100°C 以下の時はその Cl/P の値は反応温度および反応時間には余り関係がなく 2.3~2.6 の値をとることが知られた。この結果から PCl_3 が還元されて低級塩化物となり、それが Cu あるいは Cu からの反応生成物と反応して溶液中から P が除去されることが考えられた。また PCl_3 溶液に SiCl_4

を加えたもののCu粉処理の結果、 SiCl_4 は低温ではPの除去効果を著しく阻害することが判った。この現象は SiCl_4 がCu粉に吸着されるためと考えられ、したがって SiCl_4 中の PCl_3 をCuで除去するには SiCl_4 の沸点より高温で処理する必要があると考えられる。

A202 アルミン酸ソーダ溶液の加水分解により析出するアルミナ水和物について

東工試 佐藤太一

1. 目的

演者は化学関係学協会連合秋季研究発表大会（1960年10月19日）において、アルミン酸ソーダ溶液の加水分解による析出結晶の検討結果から分解機構について二、三の考察を行った。それゆえ本報告では、さらに種々の分解条件により析出するアルミナ水和物の組成を調べ、その析出機構を検討した結果につき発表する。

2. 実験

アルカリ濃度、モル比 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$)、種子量、種子の種類、分解時間、分解温度などの分解条件を変化させて、アルミン酸ソーダ溶液の加水分解を行った。そしてその析出結晶に対しX線回析および赤外線吸収スペクトル実験を行った。

3. 結果

析出するアルミナ水和物は分解条件の相違により影響を受けるが、特にその影響はモル比および分解温度の相違により著しい。すなわち普通のバイヤー法の分解条件ではHydrargilliteが生成するが、モル比が小さくなるとBayeriteが生成しやすくなり、分解温度が低い場合には少量のBayerite が共存してくる。またアルカリ濃度はアルミン酸ソーダ溶液の安定性に密接な関係を有するので、析出するアルミナ水和物に大きな影響を及ぼすものと考えられる。他方種子の種類および種子量は析出結晶の性状に著しい影響を及ぼすが、結晶組成自体にはそれほど大きな変化を及ぼさないことが明らかとなった。

よって以上の結果を基にして、アルミン酸ソーダ溶液の加水分解によるアルミナ水和物の析出機構を論ずる。

A203 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(その2)—

九大工 石橋信彦, 松川一利, 坂井 渡
入江富士男
九大生産研 清山哲郎

目的, イオン交換体の誘電的性質は, イオン交換平衡, 電導性等と深い関係にあるに拘らず, これまで殆んど検討されていないので各種のイオン交換樹脂についてこれを測定する。この結果は通常の高分子誘電体における伝導損失の機構の解明にも役立つと考えられる。

方法, 第1報では測定の容易さから, 陽イオン交換膜 Amberplex C-1 を試料としたが, この樹脂膜は可塑剤を加えて作った所謂不均一膜で構造が明確でなく, 又脱水によって含水率を変える際に, 膜内に空隙の生成も懸念されるので, 今回はメタアクリル酸とエチレングリコールジメタアクリレート(架橋剤)を共重合させて作った均一膜について測定した。この膜は, 10%の架橋剤を含むメタアクリル酸の水溶液を硝子板間にはさみ, 80°Cで重合させて作った。そして膜のカルボキシル基の5%, 10%をNaOHで中和したNa型膜及び, 完全H型膜, Ca型膜をデシケータ中で若干脱水し試料とした。誘電率の測定装置は安藤電機KK製相互誘導ブリッジで, 測定周波数範囲及び温度は, 30C/S¹ ~ 1MC/S¹, 及び20°Cである。

結果, 複素誘電率の実数部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' はいずれの膜についても含水率大なる程大であり, 又概して周波数 f が小なる程大きい。周波数による変化は含水率大なる程著しい。導電率 σ は f によって著しく変化するが, 同一含水率の膜についてはほぼ $\log \sigma = a + b \log f$ の式が成立する。

(a, b は定数, a : 含水率大なる程大) 5%及び10%Na⁺を交換させたNa型膜を同一含水量(3.9%)について比較すると $\epsilon'_{10}/\epsilon'_5 \approx 1.3 \sim 1.4$ で, 周波数と共に僅かに減少の傾向がある。一方 $\epsilon''_{10}/\epsilon''_5$ は 5 ~ 2 の $\sim 2.5 \sim$

範囲の値であるが、 $f = 1 \text{ KC}$ 以上では大体一定でイオン含量の比の2となっている。

ϵ' と ϵ'' の関係を調べるとNa型膜については、含水率4%以上ではCole - Coleの円弧則に従わず、 ϵ' と共に ϵ'' は増大する。低含水率のCa膜及びH膜の $\epsilon' \sim \epsilon''$ はCole - Coleの円弧則をほぼ満足し円弧の一部を形成する。以上の結果をイオンの水和度、交換基との相互作用と関連して報告する。

A204 混合電解質水溶液の電気伝導度 及粘度，特に塩化リシウム，グリ シン及尿素混合水溶液について

金沢大理 岡本克昶，外村徳三

塩化リシウムとグリシン，塩化リシウムと尿素の混合水溶液の電気伝導度及粘度を25℃で0.05から0.25Mの濃度範囲で測定した。

その結果は前大会で報告した塩化カリとグリシン，塩化カリと尿素の場合にくらべて著しい差異があることが明かとなった。即ち，塩化カリの場合には混合水溶液は濃度が大となるに従ってその比粘度は小さくなってゆくのに反して塩化リシウム混合水溶液の場合は大きくなって行く。又塩化カリ混合水溶液の場合には電気伝導度の大きくなりかたが小で，所謂 *retarding effect* が濃度と共に大きくなることが明かにせられた。之に反して塩化リシウム混合水溶液の場合には濃度の大なるに従って *retarding effect* が小さくなることが明かにせられた。これ等の事実に基づいてイオンの大きさと水和に関係をつけて説明を試みた結果について報告する。

A205 有機二成分系の相互作用の誘電的研究(第4報)

— α —及び β —ナフトールとCONH結合を有する物質との相互作用—

金沢大理

丸芳十郎, 沖田晃一, 須原正彦, 外村徳三

以前フェノールとCONH結合を有する分子との相互作用を誘電率の組成に対する変化より研究した。⁽¹⁾ その結果アミド分子とアニリド分子の場合で相互作用に差のある事を見出した。次いでレゾルシン, カテコールの一分子中に水酸基二つを有する分子についても同様の測定を行い⁽²⁾, 両者における差異をカテコール分子中の水素結合によるものと考えた。今回は之等の研究を更に拡張し, 水酸基の位置のちがいによる相互作用の差異を明らかにしようと考えた。

測定の方法は之まで同様 0.1mol/l 濃度のジオキサン溶液の種々の組成に対する誘電率を 20°C で求めた。

結果の一例をあげると組成対誘電率曲線は α -ナフトール—アセトアミド系では 1 : 1 又は 1 : 2 に折点を有する二直線であらわされるのに反し β -ナフトール系では上方に僅か凸の様に变化する曲線で示される。この事は前者の場合には上記の組成での分子間化合物の生成の可能性を示し, 後者ではこのような相互作用のおこらぬ事を示す。更にアセトアニリドを含む系についての結果との比較は以前フェノールに対して報じた結果とほぼ同様な結論がえられた。尚 α -, β -ナフトールに於ける差は紫外スペクトルのシフトの面よりも検討中である。

(1) 外村, 丸芳, 炭, 電化 28, 330 (1960)

(2) 丸芳, 須原, 外村, 電化 投稿中

A 206 二酸化マンガンの電解 還元反応

北大工

岡本 剛, 小林晴夫, 林 康雄, 佐藤教男

目的：二酸化マンガンの電解還元反応に関する研究は数多く報告されているが，この反応の反応速度と電極電位との関係（分極曲線）を測定した例は比較的少く，その結果も測定者によってまちまちである。電解還元反応を速度論的立場から検討する場合に，この反応の分極曲線の測定結果は基本的資料となるものである。そこで本報においては再現性の良い分極曲線の測定を行い，これをもとにして二酸化マンガンの電解還元反応に関する知見を得ようと試みた。

方法：試料は白金板上に硫酸マンガン溶液中で二酸化マンガンを電着させて作った。二酸化マンガンの電解還元には定電流分極装置ならびに定電位分極装置を用い，一定カソード電流下における分極電位ならびに一定電位下におけるカソード電流値を測定した。試験溶液には 5 mol/l の NH_4Cl を主成分とした $\text{pH} 4 \sim 8$ の溶液を使用した。電解槽は試料室と対極室とが分離されており，試料室は密閉型ガラス容器である。測定に先立ち，溶液は減圧脱ガス処理を行った後窒素ガスを飽和させ，測定はすべて純窒素飽和条件下で行った。

結果：電着したまゝの MnO_2 試料を一定電流で電解還元すると，その際の電位の時間的変化は極めて不規則であって再現性に乏しい。しかしながら，電着試料を試験溶液中で $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$ 間の変態電位より僅かに貴な一定電位において長時間 aging 処理を行った試料は極めて再現性の良い分極電位一時間曲線を示した。この電位一時間曲線には一定電解電流条件下においてほぼ一定分極電位で反応の進行する定常状態が認められる。この定常状態は定電位条件下における電解電流の時間的変化においても認められる。この定常状態における分極電位と電解電流との関係から，再現性

良い分極曲線を測定することが出来た。静止溶液中におけるこの分極曲線は、Tafel の関係を満足し、PH4~8 の範囲内では溶液の PH に依存せずほぼ一定する。この Tafel 直線の傾きは $b \doteq 0.15$ である。この分極曲線は溶液の攪拌条件によって変化する。この種の速度論的測定結果から二酸化マンガンの電解還元反応の機構を考察した。

A207 水溶液中における二酸化マンガン電極の電位について

北大工 岡本 剛, 佐藤教男

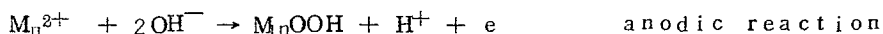
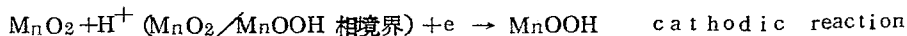
目的：水溶液中における二酸化マンガン電極の電位の実測値は二酸化マンガンの種類あるいは処理条件などによって大巾に変化する。この原因について従来から数多くの研究が行われてきたが、未だに十分明らかにされていない現状にある。従来から二酸化マンガン電極の電位を次のような関係で示そうとする試みがある。

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{T} \ln \frac{\text{mol\% MnO}_2}{\text{mol\% MnOOH}}$$

この関係式は $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{MnOOH}$ の平衡電位を示す理論式ではないけれど、しばしばこの反応の平衡電位として誤って用いられている場合がある。本報においてはこの種の二酸化マンガン電極の電位に関する混乱を整理する目的で熱力学的立場から二酸化マンガン電極の電位についての詳細な検討を行った。

方法：二酸化マンガン電極は、溶液内イオンから成る単純な酸化還元系に浸漬された白金極のような単相電極と異り、金属（電導体極）、二酸化マンガンおよび溶液、更に時には低級酸化物 MnOOH あるいは $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 等のいくつかの相を有する多相電極である。本報ではこのような多相電極系における電気化学的取扱いを適用して各相境界および各相内における電位差を求め、総括的に二酸化マンガン電極の電位を検討した。

結果：酸性水溶液中に浸漬した二酸化マンガンの電位は次の2つの電極反応の混合電位 (mixed potential) を示す。



この局部電池の原動力は若し溶液内 H^+ イオンと MnOOH 相内 H^+ イオン

とが平衡状態にあれば disproportionation reaction $MnO_2 + Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow 2MnOOH$ の親和力 $A(dis)$ であらわされる。電極が $MnO_2/MnOOH$ / 溶液の配列をとる場合には $MnOOH$ 相内に $A(dis)$ に相当する不可逆的なポテンシャル差が生ずる。この不可逆的なポテンシャル差は $MnOOH$ 内の電位差ならびに H^+ イオン活量の不均一不可逆的勾配によって分担される。二酸化マンガン電極の電位は溶液内の Mn^{2+} および H^+ イオン活量のほかに $MnOOH$ 相内の MnO_2 に接した部分の H^+ イオン活量によっても大巾に変化する。

A208 白金上への水銀の析出および溶解

九大工 三根剛四郎, 坂井 渡
九大生研 清山哲郎

異種金属上への金属析出の一つとして、白金上への水銀の析出については種々の報告があるが、それらは析出に際しての過電圧がおもになっている。演者は水銀の析出状態および溶解機構に関する知見を得る目的で、オシログラフィック・スラップ・ポーライザを用いて、0.01~60秒の範囲にわたって、析出、溶解の過程を、極の示す電位変化の上から追求した結果を報告する。

3規定硝酸に硝酸第一水銀を0.65規定に溶かした電解液中の白金線の電位を、同じ液中の水銀に対して測定した。実験は25℃でチッ素吹込みのもとに行なった。

白金極をあらかじめ種々の条件でアノードおよびカソードとして分極処理したものについて比較実験した結果、アノード処理したものでは水銀析出に際しての過電圧が大きく、また析出後開路状態での水銀の溶解速度が小さく（これをかりに不活性と呼ぶ）、カソード処理したものではその逆（活性）の傾向を示した。不活性の極の上に電析した水銀の溶解速度は、通過電気量から計算した析出量が、白金上の単原子層に相当するよりも小さな場合から、その100倍以上まではほぼ同一であった。活性の極では、水銀の電析量が大きくなるとその溶解速度が低下した。それらの溶解速度はいずれも、同じ電解液中に水銀だけを置いた場合の溶解速度よりもはるかに大きい。

種々の金属上へ水銀が電析する場合の過電圧は、素地の金属が水銀に濡れにくいものでは高く、濡れ易いもので低いことはすでに知られているが、本実験の不活性は前者に、活性は後者に相当するものと思われる。上のよ

うな電極条件や析出量による水銀の溶解速度の変化は析出水銀の状態やその粒子の大きさとも関係し事情が複雑であるが、得られた結果の範囲内で検討して見たい。

A209 電極反応と有機添加剤 (第1報)

—硫酸第一スズ浴からのスズ電着に及ぼす界面活性剤及びハロゲンイオンの影響—

名大工 間瀬俊三, 小沢昭彌, 高橋武彦

非イオン界面活性剤である一連のプルロニックが、硫酸第一スズ浴からのスズの電着に及ぼす影響及びハロゲンイオンの影響についてハルセル試験及びコミュテーターによるスズの析出過電圧を測定し、その作用機構を解明せんと努めた。

1 M H_2SO_4 中に 0.5 M $SnSO_4$ を含む浴について 0.01 及び 0.1 % のプルロニックを添加剤として加え、又更にハロゲンイオンを加えた場合についてハルセル試験を行なった。同時に各プルロニックを含む浴及びこれに少量の KI , KBr , KCl , KF が共存する場合について、スズの析出過電圧を測定し、各プルロニックと電着面の状態及び分極曲線との関係を比較した。

又スズの濃度及び温度と活性剤の濃度との関係についても測定した。ハロゲンイオンが共存する場合についても上と同様におこなった。過電圧の測定に使用したコミュテーターは 100 MA ~ 1A 6 レンヂ、スイッチングに要する時間 μsec 以下のものである。

この結果としてプルロニックは硫酸第一スズ浴の添加剤としては 0.5 % 以上の濃度ではほぼ全範囲にわたって有効であり、半光沢の電着を与えるが分子中の親水基の割合の大きいものは好ましくない。その分極曲線は実験した 14 種類のプルロニックのすべてについて似た曲線を示し、ある電流密度で分極が急変する。微量のハロゲンイオンはプルロニックの添加剤としての作用を妨げると同時に電着面を粗くし、その強さは $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ でその各々の間の差は約 10 倍である。

A210 電極反応と有機添加剤 (第2報) 一滴下水銀電極における錫イオンの還元に及 ぼす界面活性剤及びハロゲンイオンの影響

名大工 小沢昭彌, 西口元三, 高橋武彦

硫酸第1錫浴からの錫電着の添加剤として非イオン界面活性剤(プルロニック, トライトンX-100)が有効であり, 又その浴に共存する微量のハロゲンイオンが, 錫の電着状態や錫析出の過電圧に著しい影響があることが明らかになったので, その作用機構を解明する目的で, それら添加剤の滴下水銀電極での錫イオンの還元に及ぼす影響を実験した。

1 N H₂SO₄ 中に約 0.01 M SnSO₄ を含む溶液のポーログラムを基準として, その溶液に 0.003~0.02% の色々な種類プルロニック(分子量 1000~5000, ポリオキシプロピレンの疎水基とポリオキシエチレンの親水基の割合が色々と変化したもの)を加えたときのポーログラムとを比較した。又プルロニックを加えた中へ更に KI, KBr, KCl, KF等を 0.0009~0.1 M 加えたときのポーログラムもとった。これと同時に電気毛管曲線を夫々の溶液につき測定して, 水銀と溶液界面の電気二重層の構造と錫イオンの還元電位との関係をしらべる助けとした。

主な結果は次の如くである。プルロニック及びトライトンX-100を加えると錫イオンの還元波が非可逆的となり, 半波電位はより負電位にずれる。けれども波高には殆んど影響がない。プルロニックの添加量を次第に増すと半波電位のずれは次第に大きくなるが 0.01% 以上では一定値に達する。同じ分子量では疎水基の大きい方が影響が大きい。又同じ大きさの疎水基をもつものでは, 親水基の小さい程, 影響は大きい。ハロゲンイオンが界面活性剤と共存するときは, そのハロゲンイオンの量が多くなるにつれて, 界面活性剤の影響が次第になくなる。つまり界面活性剤によって非可逆的になった錫イオンの波が, ハロゲンイオンの存在で再び可逆的に

なる傾向がある。このハロゲンイオンの影響の大きさの順は $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ である。電気毛管曲線は界面活性剤の存在で負電位の部分に大きな差が現れ、ハロゲンイオンの存在でやや回復する。プルロニックは H_2SO_4 中での錫イオンの還元に大きな影響を及ぼすが $HClO_4$ 中では殆んど影響しない。

A 211 クロム電解における陰極 反応について

京大工 西原清廉, 近藤良夫, 倉知三夫

金属クロムの電気化学的性質は、標準単極電位の序列では、鉄と亜鉛との間に位し、イオン化傾向はかなり大きいものである。従って適当なPH値の許で、電流密度が高い時に、水素過電圧と金属クロムの析出過電圧との差を利用して始めて電解析出が出来る。この点は金属亜鉛や金属マンガンの電解析出とよく似ている。しかし、現在工業的に行なわれているアンモニウム・クロム明シの水溶液電解において、金属クロムが如何なる機構で析出するか未だ不明の点が多く、その究明は金属クロムの電解製造工業にとって重要な問題である。

よって本研究においてはアンモニウム・クロム明シ水溶液を陰極液として、陰極室内で起る主要な反応、 $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$ 、 $\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$ 、 $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 \uparrow$ 等の電流効率が電流密度やPH値によってどのように変化するかを測定し、金属クロムの電解析出機構解明の一資料を得んとした。

電解条件として、陰極液の全クロム濃度を 50 g/l 硫酸濃度 300 g/l および電解液温度を 55°C にえらび、電流密度を $2, 4, 6, 8, 10$, および 12 A/dm^2 と定めて、各種のPH値において、銅の陰極板を用い、アルミナ素焼隔膜中において、1時間電解した場合の陰極における金属クロムの析出電流効率 (a_{Cr^0})、2価のクロム・イオン生成の電流効率 ($a_{\text{Cr}^{2+}}$) および水素ガス発生の電流効率 (a_{H_2}) について測定を行なった。その結果をまとめると

1° 金属クロムが陰極に析出せぬ条件においては、陰極液のPH値が高くなると、 $a_{\text{Cr}^{2+}}$ は増加し、 a_{H_2} は低下する。しかしいずれの電流密度ならびにPH値においても、 $a_{\text{Cr}^{2+}} + a_{\text{H}_2} \doteq 100\%$ となる。

2° 金属クロムが析出し始めると同時に $a_{Cr^{2+}}$ が低下し始め、同時またはそれより少し遅れて a_{H_2} が再び上昇し始める。

金属クロムが析出する状態においては、 $Sa_{Cr} + a_{Cr^{2+}} + a_{H_2} \doteq 100\%$ である。

3° a_{H_2} が100%となるPH値においては、クロムはすべて水酸化物として沈澱している。

以上の如く、すべてのPH値ならびに電流密度を通じて、金属クロムの析出の電流効率、2価のクロムの生成の電流効率および水素ガス発生の電流効率の総和はすべて100%であるので、クロム・アンモニウム明液を電解する場合、陰極での電解反応は、金属クロムの析出、2価のクロムイオンの生成ならびに水素ガス発生の三つの反応のみが行なわれていることが明らかになった。

A212 アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤の研究(第3報)

埼玉大文理

早川保昌, 堀口克子, 萩生田晏汎

有機物腐食抑制剤の酸性浴における作用機構について, C. A. Mann¹⁾ は, 抑制剤が酸と塩を生成し $R-NH_2 \cdot HX \rightarrow R-NH_3^+ + X^-$ のように陽イオンを生じ, これが金属面の負荷電部分に吸着して金属を覆うため H^+ の放電ができず, 溶解が阻止されるとした。これに対し N. Hackermann 等²⁾ は, $R-NH_2-Fe$ のように化学的吸着をする場合があるとしている。

我々はさきに, アルミニウムに対して O -ヒドロオキシアゾ化合物³⁾ や O -ヒドロオキノリン誘導体⁴⁾ がアルカリ性浴においてのみ腐食抑制作用を示すことを見出した。またこれら O -ヒドロオキシ基を有する有機物がアルミニウム表面にアルミニウムとのキレート化合物被膜を作るため腐食を抑制するのだと結論した。今回は O -アミノフェノール, O -アミノチオフェノールおよび比較のためにトルイジンを用いて, それらのアルミニウムに対する腐食抑制作用を調べる実験を行った。

自然電極電位の経時変化 装置は既報^{3)~4)}と同じものを使用した。測定した自然電極電位の例を第1表に示す。中性浴では添加剤による影響はほとんどみられないが, キレートをつくり易い条件である $PH 11$ 前後の浴では, O -アミノフェノール, O -アミノチオフェノールの添加により, 電位は著しく貴方向に移行している。

分極曲線 装置は既報^{3)~4)}と同じものを使用した。分極曲線から Tafel 図により求めた腐食電流値の測定例を第1表に示す。中性浴では添加剤による影響はほとんどみられない。 $PH 11$ 前後の浴では O -トルイジンの添加ではむしろ腐食電流値は大となっているが, O -アミノフェノール O -アミノチオフェノールの添加により腐食電流値が著しく小となってい

る。

O-アミノフェノールを添加した浴に浸漬したアルミニウム板は、暗黄色の被膜で覆われるのがはっきり見られる。以上の結果から、O-アミノフェノール、O-アミノチオフェノールは、キーレイトの被膜をつくることによりアルミニウムに対して腐食抑制作用を示すものであると結論した。

第 1 表

浴		添 加 剤		自然電極電位(V)			腐食電流 密 度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
浴 組 成	PH	物 質	添加量 (wt%)	1 hr 後	2 hr 後	3 hr 後	
$\frac{\text{N}}{20}$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\frac{\text{N}}{10}$ -HCl	8.7	なし	---	-0.30	-0.32	-0.32	37.5
		O-アミノフェノール	0.05	-0.32	-0.34	-0.34	40.0
		O-トルイジン	0.05	-0.32	-0.31	-0.31	38.5
$\frac{\text{N}}{100}$ -NaOH	11.8	なし	---	-1.15	-1.14	---	287
		O-アミノフェノール	0.05	-1.12	-1.07	-1.06	192
		O-トルイジン	0.05	-1.21	-1.20	-1.19	320
$\frac{\text{N}}{5}$ -NaOH 50%アルコール	11.0	なし	---	-1.32	-1.32	---	225
		O-アミチオフェノール	0.05	-0.77	-0.58	-0.49	7

文 献

- 1) C.A.Mann, Trans. Electrochem. Soc., 69, 115 (1936)
- 2) N.Hackerman, Ind. Eng. Chem., 39, 910 (1947); *ibid.*, 46, 523 (1954); J. Electrochem. Soc., 105, 191 (1958)
- 3) 早川保昌, 井田都夫, 電気化学, 26, 643 (1958)
- 4) 早川保昌, 三田村孝, 金子智, 電気化学, 29, 39 (1960)

A213, A214 金属の腐食と有機物の吸着(その1,その2)

阪市大工 長浦茂男, 村川享男, 大橋邦夫

目的：有機物の電極表面での電気化学現象には大別して次の3つがある。(1)吸着・脱着，(2)可逆的酸化還元，(3)電解酸化および還元。著者らは有機物の電気化学反応をこの3つの分野において総合的に研究しようと思う。電解酸化および還元は極めて複雑な界面現象が予想されるので，まず電極面への吸着が支配的要素となるインヒビターについて基礎的研究を行う。

(その1)においては主として溶解する電極を対象とし，「交流インピーダンス測定によるインヒビターの研究」と題して従来手がけた酸による鉄の腐食と各種インヒビターの吸着の関係について，自然浸漬状態での防食効果を分類し防食の機構を推定する。(その2)においては非溶解性の白金電極面上の直流分極下での各種インヒビターのインピーダンス変化の相違からその吸着効果および電気化学反応の差異を分類する。

(その1)：インヒビターが金属に吸着してその腐食を抑制する場合は，直列等価回路で表わした金属表面の交流インピーダンスについて，分極抵抗の増大，分極容量の減少が起ることはすでに報告した。本報では硫酸および塩酸中に浸した鉄板に対して，チオ尿素・キノリン・ジメチルアニリン・ジエチルアニリンなどの有機インヒビターを加え，そのときの腐食量および交流インピーダンス変化を測定した。硫酸と塩酸の2つの酸を使用したのは Cl^- イオンと SO_4^{2-} イオンによってインヒビターの効果が異なるからである。

腐食減量・分極抵抗・分極容量のいずれの値から判定してもジメチルアニリン，ジエチルアニリン，キノリンは硫酸中ではほとんど効果がなく，塩酸中ではインヒビターとして役立つ。チオ尿素はいずれの場合も効力もつが，添加量によっていちじるしく影響を受け，腐食促進剤ともなる。

用いたインヒビターの効力をまず鉄板の $2N-HCl$ 中での腐食試験から順位をつけ、それを分極抵抗および分極容量の測定値と比較したところ、防食力の優れたものはインヒビターの添加による抵抗の増大、容量の減少もいちじるしく、その変化量の大小はキノリンを除いて腐食試験の結果とはほぼ一致した。しかし比較のために白金について、インヒビターの添加に基づくインピーダンス変化を調べた結果は、鉄の場合と較べてその順位がかなり相異した。

上記の実験はいずれも $1K$ cycle の交流によって測定したが、つぎにそれぞれの場合の周波数効果を測定した。その結果、鉄あるいは白金について、 $250 \sim 2500$ cycle の範囲では $1/C - \log f$, R^{-1}/f の関係は直線性を示し、いわゆる皮膜型と名づけられる周波数特性をもち、それぞれのインヒビターによって直線の傾斜を異にする。

これらの実験結果から考察すれば、インヒビターの金属に対する作用は吸着によるものと金属表面に皮膜を形成するものとが考えられる。

(その2) : H_2SO_4 , HCl 中で主として pt 電極の直流分極電位を変化しながら、(その1) で用いた有機物の示すインピーダンス特性を調べた。インピーダンスの測定方法は従来発表したものと同じである。まず交流パルボルの示す電解槽電圧からインピーダンス(Z)を求め、オシロスコープの画面に現われる楕円から、電解電流と発振器電圧の位相差 ϕ を求め、 Z を resistance 成分(R)と capacitance 成分(G)に分解した。

得られた主な結果を要約すれば次の通りである。

(1) H_2SO_4 中の有機物の特性：キノリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリンの添加は $Pt-H_2SO_4$ の特性とほとんど変らない。したがってこれらの Pt への吸着効果は無視できる。ゼラチンの添加は Pt の酸素吸着状態附近でとくに影響があり、全般的に Z を増大することから、この電位域での吸着が著しい。またチオ尿素は比較的低電位側に、 $Pt-H_2SO_4$ 系に認められない特異吸着による Z の山が認められ、 Pt の酸素過電圧域では電解酸化されるようである。この特異吸着は既に黄血および赤血塩の硫酸系において報告した Pt の表面状態の変化と類似の現象である。

(2) HCl中の有機物の特性： H_2SO_4 中で得られた特性はHCl中では著しく変化する。特に高電位側ではいずれもPt-HClの山がかなり変化し、塩素発生電位に至ってインピーダンスが非常に増大して不溶性皮膜型を示すものと、Pt-HClの特性に類似したZ減少型を示すものがある。その特性は(その1)で推論したように、a) チオ尿素 b) キノリン c) アニリン、ジメチル・アニリン、ジエチル・アニリンの三つに分類できる。これを詳しく検討するとa) 属はPtの低電位で吸着が起り易く、b) 属はPtの塩素過電圧の初期において選択吸着が起り、c) 属は塩素化されて、インピーダンスの大きい膜となり表面を覆うものと考えられる。

これと平行に、Fe-HCl系に各種の有機物を添加した場合のインピーダンス特性を求め、鉄の腐食と有機物の防食効果との関係について(その1)との関連性を述べる。

A215 重合リン酸塩の防食作用 について

東工大 向 正夫, 佐治 孝
リン化学工業KK 植田四郎, 福井資益

目的：メタリン酸塩 (Phosphate glass) が水処理系装置材料の防食剤として有効な事実は従来も知られており，これに関する Uhlig そのほかの研究もあるが，その作用効果は一般に複雑であって，これに影響を及ぼす諸因子も未だ十分に明らかにされていない。

本報告ではこのメタリン酸を中心とし，そのほか市販の重合リン酸塩類について，その軟鋼に対する防食作用を観察し，本試薬を防食剤として適用するさいに必要な知見を得ようとした。

方法：重合リン酸塩としては市販のヘキサメタリン酸ナトリウムのほか，ピロリン酸ナトリウム，ピロリン酸カリウム，トリポリリン酸ナトリウム，トリポリリン酸カリウム，テトラポリリン酸ナトリウムを供試した。これら試薬を添加した常温水溶液中における軟鋼試片の腐食量と，食塩水攪拌の有無，その食塩濃度水素イオン濃度および重合リン酸塩の添加量などの諸因子との関係を観察した。またヘキサメタリン酸塩の防食作用は腐食媒質中に共存するカルシウムイオンによって促進されると言われているので，この点についても併せて検討を加えた。腐食量としては，食塩水中の溶出鉄イオン量をロダンカリによる比色定量法によって求めた値を用いたが，同時に腐食電位の測定をも併せて実施した。

結果 (1)ヘキサメタリン酸塩の防食作用は，腐食液が静止状態にある場合より，空気攪拌の状態において，また Ca^{++} の共存のもとでとくに良好であった。しかし食塩水濃度が 0.1% 以上では著しいその効果の減退が認められた。

(2)重合リン酸塩の種類による防食効果の差異に関しては，ヘキサメタリ

ン酸塩が最もすぐれていたが、直鎖状重合塩相互の間では一般に重合度の大きな重合塩ほどその防食効果はすぐれている事実は見出された。またカリウム塩とナトリウム塩とを比較すると前者の方が幾分良好であった。

(3) 重合リン酸の添加量は10~100 ppmの範囲内において最適添加量が存在すること、また腐食液のPHは6~9が適当であるが、 Ca^{++} が共存する場合にはそのPH依存性は小さくなることが判明した。

(4) 防食効果のすぐれた重合リン酸塩を添加した食塩水中の軟鋼ほどその腐食電位は経時的に貴電位に偏倚する傾向が見出された。

A216 特殊重合リン酸塩の防食 作用について

東工大 向 正夫, 佐治 孝
リン化学工業KK 植田四郎, 清水 勲

目的：前報告ではヘキサメタリン酸塩の防食効果は、 Ca イオンの共存において著しく改善される事実が確かめられたが、 Ca 自体を組成として含むヘキサメタリン酸ナトリウムカルシウムのような特殊な重合リン酸塩も同様にすぐれた防食作用をもつと言われている。そこで本報告ではこのヘキサメタリン酸塩にカルシウムおよびそのほかの二、三の二価金属を配合した特殊な組成を有する重合リン酸塩を対象として、その防食作用の有無を検討した。

方法： $\text{Ca}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ の塩化物ならびに $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ の混合物を加熱反応せしめてのち、市販のヘキサメタ無水塩の所定量を加えて電気炉中で焼成し、 $\text{Na}_2\text{PO}_3/\text{Me}(\text{PO}_3)_2$ のモル比が大凡 $10/5$ ないし $10/0.5$ となるよう特殊重合リン酸塩を調製した。ついでこれらを添加した食塩水中における軟鋼の腐食量を前報と全く同じ方法で実測してその防食効果を観察し、併せて腐食試片の電位測定を実施した。なお比較のため上記金属の一部については、これを金属イオンとして腐食液中に含ませた場合についても同様の実験を行なった。

結果：(1) これら特殊重合リン酸塩の防食作用は配合金属の種類によって一様でないが、比較的效果の認められたものは $\text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}$ 含有塩であり、一方 Fe, Cu 含有塩ではその防食効果を見出し得なかった。

(2) 同一の試料については、その組成モル比が防食効果に及ぼす影響を認め得たが、焼成温度、焼成時間および冷却方式などの製造条件の差異に基づく影響は顕著にこれを検知し得なかった。

(3) 本試薬の防食効果は概してその含有金属を金属イオンの形で別箇に腐食液中に添加した場合にくらべて劣る傾向が認められた。

A217 熱電池腐食の基礎的研究

(第2報)

—熱液間起電力について—

慶大工 岸 富也, 武井 武

第1報に於て、塩化銀電極—塩化物水溶液系の熱電池、特に電解質水溶液として、一価の各種塩化物及びそれらの混合水溶液からなる熱電池について、熱液間起電力を求めた。そして、これに不可逆過程の熱力学を用いて、各々の輸送のエントロピーの相対値を求めた。その結果として、各々のイオンの輸送のエントロピーの相対値は約1N程度以下の濃度ではほぼ一定の値を示し、又混合塩水溶液に対しても、他のイオンの存在に影響される事が少ないことを見出した。

そこで、演者等は、次にこの事をより一般的に確かめるために、陽イオン価の異った種々の塩化物を用いて、同様な実験を行った。即ち、1価の塩化物として、塩酸、塩化カリウム、2価として、塩化バリウム、3価としては、塩化アルミニウム、等を用い、各々の混合水溶液について、それらの熱液間起電力を測定した。そして次の様な結果を得た。熱液間起電力の温度勾配は水溶液の組成と共に単調に変化する。又熱液間起電力の温度勾配を混合水溶液中の或一つのイオンの輸率に対し図示すると、直線関係が得られる。そこでこれら熱液間起電力の温度勾配の値を各々比較して、各々の輸送のエントロピーを求めた。即ち、熱液間起電力に不可逆過程の熱力学を用い、25℃に於ける塩化リチウム(0.1N)との相対値として各々の輸送のエントロピーを求めた。又一方、混合塩水溶液に於ては、その熱液間起電力とイオンの輸率との直線関係に、各イオンの輸率関係を用いて、混合溶液中の各々の輸送のエントロピーを求めた。これらの値は単独塩水溶液から求めた値とかなり良く一致している。

以上の様に、第1報で述べた、輸送のエントロピーの相対値は約1N以下の濃度で一定であり、且つ他のイオンの存在にあまり影響されないと云う事が、3価及び2価のイオンの場合にも認められた。

A218 熱電池腐食の基礎的研究

(第3報)

—銅—硫酸銅系熱電池腐食—

慶大工 永井 隆，武井 武

溶液と接している金属の温度が局部的に異なると、熱電池が形成されて、自然腐食の外に熱電池腐食が起る。この熱電池腐食は自然腐食と重畳して起るので、その実験的解析が比較的困難であるため、工業的にも重要な問題であるにもかかわらず、その研究は少ない。また従来報告されている研究も、熱電池電流を測定し、その値から計算によって腐食量を推定するに止まっている。そこで演者等は比較的平衡になり易い系である銅—硫酸銅（硫酸酸性）系電極を2つ組合せて各種熱電池を作り、その熱起電力、通電時の起電力、熱電流、通電時の腐食量等を測定し、熱電池腐食の機構を検討した。

使用した熱電池は大別すると次の2種類である。第1の電池は硫酸銅溶液を満した容器中に銅を挿入した2つの単極を連液管で連結して、それぞれを所定の温度に保ち温度差を与えたもの。第2の電池は冷却水で低温極とした銅製円筒容器に銅液を満し、これに水蒸気を通じた加熱銅パイプを高温極として挿入したものである。

まず第1の熱電池を用いて予備実験を行ない、温度差と熱起電力、熱電流等との間には直線関係があること、ならびに連結部を除けば比較的平衡状態に近いこと等を認めた。

これらの結果に基づいて実験条件を決め、第1の熱電池の腐食量を銅極の重量減から求めた。この腐食減量中には自然腐食によるものがかなりの割合含まれているが、短絡時の低温極（アノード）の腐食量は開路時のそれよりも多い。この差は熱電池腐食に起因すると考えられるが、その値は熱電流から計算される銅量と必しも一致しない。

この点を確かめるために、第2の熱電池を用いて、熱電流、両極の重量変

化等を調べた。その結果注目すべき事実は、第1に低温極はアノードであるにもかかわらず、その重量を増すことである。このことは熱電流からアノードの腐食減量を計算推定することが、必しも正しくないことを示している。第2に高温、低温いずれの極の表面にも、比較的高温部分に局部的に銅が析出していることである。この事実から熱電池を構成する高温、低温両極の表面に、それぞれ局部熱電池が形成されていることが推定出来る。

以上の結果から、熱電池腐食は複雑な機構を有し、熱電流から直接その腐食量を求めることは適当でなく、局部熱電池腐食、その他の反応を考慮に入れなければならないという結論に達した。

A219 溶融塩電解における金属析出と過電圧 (IV)

— 遷移係数 (Transfer Coefficient) について —

名工試 桐原朝夫

目的：I, II報において、AgCl-KCl [70-30モル]系からの銀の電解析出、溶出に対して埋め込み型の照合電極 (Nanisの電極) を用いた測定結果から次のような結果を得た。

イオンの補給が十分であるような一般の電解濃度において単純なイオンからなる融解塩からの金属析出の測定過電圧 η_{pc} (オーミックの過電圧を除いたもの) と電流密度 J_c の関係は

$$J_c = J_0 \{ \exp(-\alpha n \eta_{pc} F / RT) - \exp(\beta n \eta_{pc} F / RT) \}$$

J_0 : 交換係数 α, β : 過電圧係数 > 1

となり、電極反応を律速とする一般式で次のようにあらわされる。

$$J_c = J_0 \{ \exp(-nA \eta F / RT) - \exp(n(1-A) \eta F / RT) \} \quad (1)$$

$A = \alpha / \alpha + \beta$: 遷移係数

また溶出電流に対しては

$$J_A = J_0 \{ \exp(nA \eta F / RT) - \exp(-n(1-A) \eta F / RT) \} \quad (2)$$

となり、(1)式のなりたつ場合従来述べられているように陽極反応が同一式では表されない。本報においてはこの遷移係数に対する検討について述べる。

方法	結果	AgCl-KCl [70-30] 系について				
	温度 °C	α	β	A	1-A	J_0
陰極	400	13.8	2.90	0.322	0.678	4.80
	450	12.0	2.64	0.314	0.686	45.8
陽極	400	2.05	4.32	0.320	0.680	48.0

の諸定数を表に示す。従来遷移係数は温度に無関係と考えられているが温度変化を示している。E. Mattson らは $1N ZnSO_4$ 浴か

らの Z_n の析出に対して遷移係数 $\alpha = 0.250$ (150°C) が温度の上昇と共に減少する結果を得ている。

定常状態の遷移係数を次のごとく導いた。 $M^+ + e \rightleftharpoons M$ なる全反応の律速過程として析出の場合 $PM^+ \rightarrow PM_{AC}^+$ (または PM_{AC}) (3), 溶出の場合 $PM \rightarrow PM_{AC}^+$ (PM_{AC}) (4) を考える。すなわち p 個の活性化イオンまたは原子の生成が律速で溶出の場合 (3) の逆反応ではなく (4) が律速となる。活量を a ; k_c, k_a は析出溶出の速度定数とし $\eta = 0$ の値には 0 を付してあらわすと, $nF\eta/RT = p RT \ln \frac{a_{H^+} a_{M_{AC}^+}}{a_{M^+} a_{M_0}}$ $a_{M_{AC}^+} = a_{M^+} \exp(-nA\eta F/RT)$, $A = \frac{1}{p}$ (5) 一方 η のもとで定常状態にあるから $a_{M_{AC}^+} K_{oc}/k_a = \exp(-n\eta F/RT)$ (6) が導びかれ $J_c = i_c - i_a = nF a_{M_{AC}^+} k_{oc} - k_a$ から (5) (6) により $J_c = nF a_{M_0}^+ k_{oc} \{ \exp(-nA\eta F/RT) - \exp n(1-A)\eta F/RT \}$ (7) となる。溶出反応は (4) 式が律速とすると同様に (2) 式が導びかれる。(3) の逆反応が律速とすると (7) 式と同一の式となる。 $p = 3$ とすると $A = 0.33$ となり AgCl-KCl [70-30] 系の場合 Ag^+ または Ag が平均 3 個ずつ反応し, 温度の上昇と共に 3 個以上反応するものが増えていると考えられる。

A220 熔融塩浴中のAl陽極酸化による α ・アルミナ被膜の電気的実用化研究(その1)

タツタ電線 安田利孝, 浜口八郎
都立大工 田島 栄

1. 緒言

Al の新しい陽極酸化法として, Al を重硫酸塩の熔融体中で陽極酸化すれば, 陽極 Al 表面に α ・アルミナ被膜が出来る⁽¹⁾⁽²⁾。これは, 従来広く行われている水溶液中での Al 陽極酸化による γ ・アルミナ被膜に較べて, 化学的, 機械的に極めて強靱であり, Al や γ ・アルミナを侵す如何なる薬品にも侵されず, 高速度鋼をも研磨出来る程の硬度と耐磨耗性を有し, 且つ, 絶縁体としての電気特性も優れている。

重硫酸塩の熔融体中での Al 陽極酸化による化成被膜が, α ・アルミナを主体とするものであることは, X線廻析等で確認できるが, 筆者等は, 其の化学的, 機械的, 電気的性質を利用して, α ・アルミナ被膜の電気的実用化研究を行ったので, 其の中で, 実用の見通し有るものを二, 三紹介する。

2. 研究の内容

(A) 小型蓄電器

α ・アルミナ被膜は, 白色艶消しの被膜で, 化成電流密度, 化成液の組成, 化成温度, 化成時間等により被膜の厚さおよび性質が異なるが数 μ から十数 μ の厚さのものを化成すれば, これが丁度セラミックの如き電気特性を有し, 且つ機械的にも強いので, 真空蒸着により対向電極およびリードを直接接続し, 防湿外被を施しても, 短絡および耐電圧不良を生じないので通信機用小型蓄電器を作り得る。

この場合, エッチング等により Al 電極の実効面積を増大して置けば, 非常に小型化出来るので, 現在製造されているセラミック蓄電器より小型

化し得る。使用電圧100V,容量200 pF程度の単体を試作した結果,大
 体表1の如き特性を示している。電気特性を詳しく調べると,水溶液によ
 る γ -アルミナ被膜と異り,この場合には, α -アルミナ結晶が直接Al
 地金に附着している様に推測される。

田 固体 α -アルミナ電解蓄電器

α -アルミナ被膜の表面に二酸化マンガンの半導体層を作り,其の上
 を炭素層で仕上げ,炭素層に陰極金属とリードを接続すれば固体 α -アル
 ミナ電解蓄電器が出来る。化成条件および二酸化マンガンの生成方法に
 より特性が異なるが,現在までに試作した単体の特性は,図1,図2に示す
 如きものである。

〇 耐熱電線

α -アルミナ被膜は小さな粒状結晶が石垣の様に並んでいるので,細い
 Al線に被覆すれば相当の可撓性があり,軽量,耐熱性のマグネットワイ
 ヤーが出来る。

3. 結言

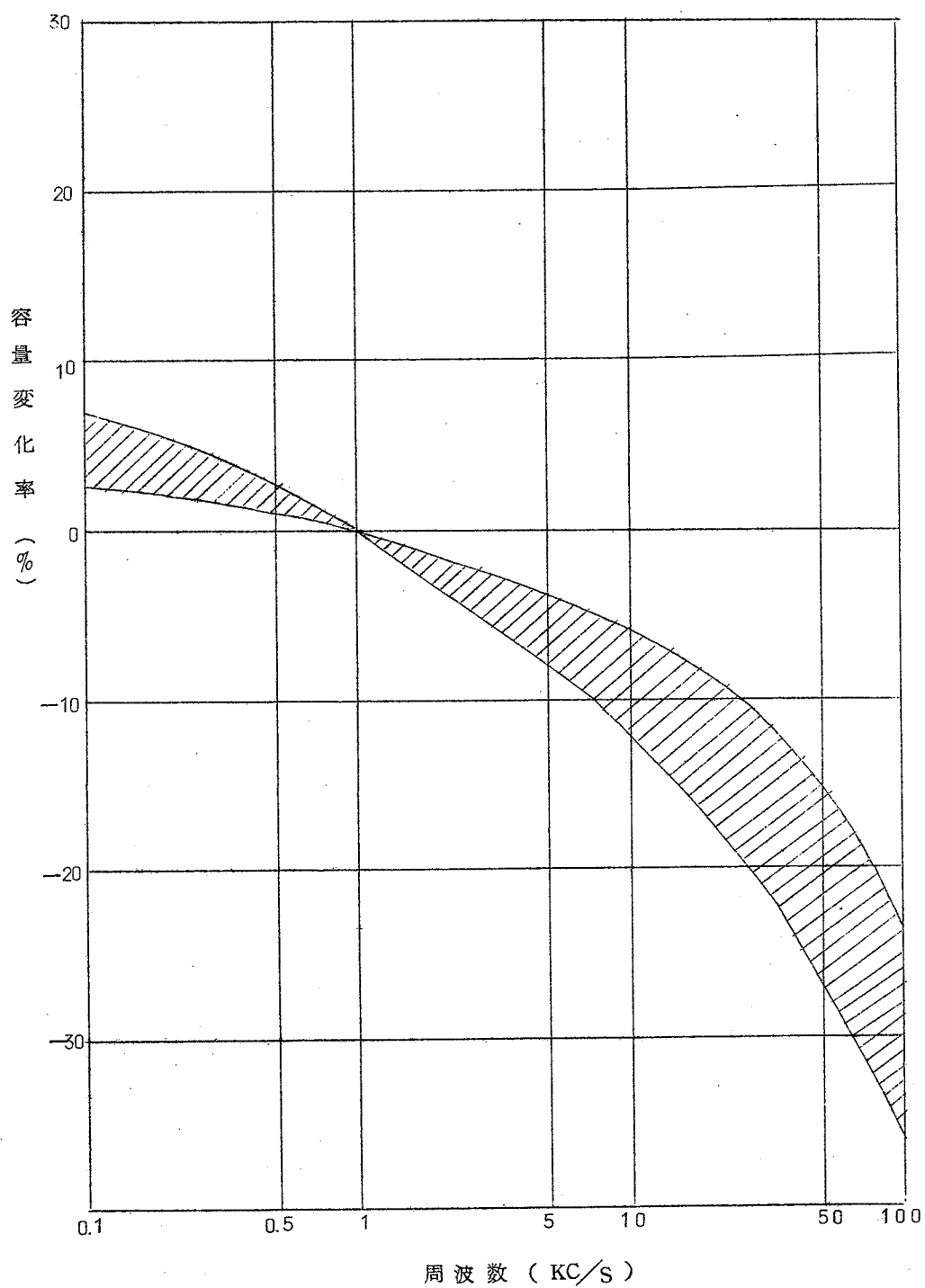
現在までの研究で,上記の α -アルミナ被膜が,蓄電器,電線等に利用
 出来る見通しがついた。

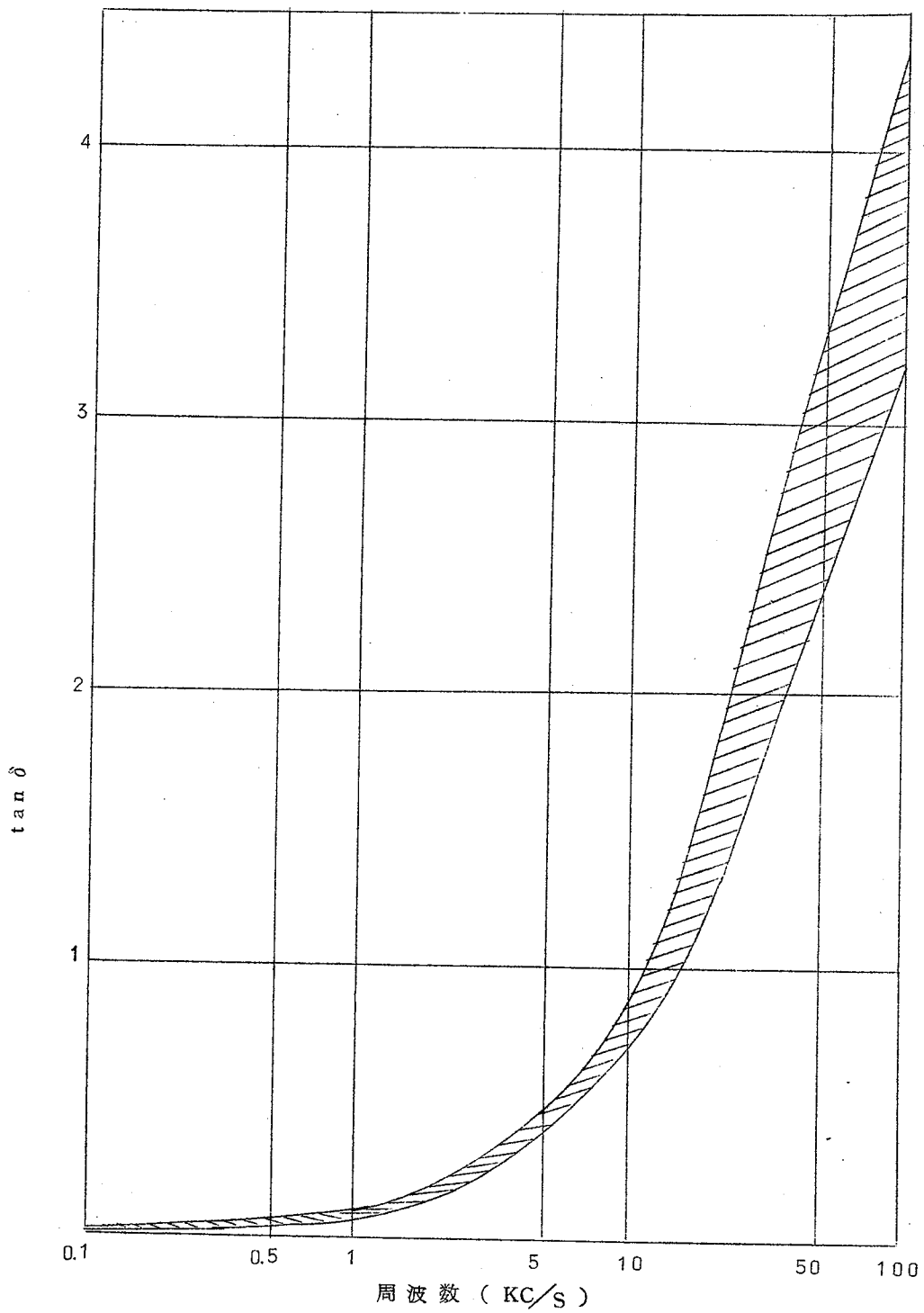
表 1

Q	1,000以上
静電容量周 波数特性	セラミック蓄電器,マイカ蓄電器と略等しく,10KC- 10MCの範囲でほとんど変化なし
静電容量温 度特性	セラミック蓄電器,マイカ蓄電器と略等しい

参考文献

- (1) 田島: 防食技術基礎理論講習会テキスト Feb. 9~10 (1960)
- (2) S. TAJIMA, M. SODA, T. MORI and N. BABA: ELECTRO-
CHIMICA ACTA (London), 4, 205~216 (1959)





A 221 示差熱分析による $\text{ThCl}_4 - \text{LiCl}$, $\text{ThCl}_4 - \text{NaCl}$, $\text{ThCl}_4 - \text{KCl}$ 二成 分系平衡状態図

電試 谷井 勢市

熔融塩電解において浴組成の決定は電解を能率よく遂行するために重要である。Th の電解精錬において、浴は通常3元乃至4元浴が用いられるがその基本的な浴状態を知るために ThCl_4 とアルカリハライドによる二成分系の平衡状態図を示差熱分析によって求めた。

使用した ThCl_4 は Si, Al 等を僅かに含む分光分析的純度の無水 ThCl_4 結晶粒を用い、その他の試薬は JIS 特級を一度熔融して用いた。LiCl のみは無水のものを用いず LiCl 含水塩を NH_4Cl で脱水後熔融して用いた。試料は毎回 15~20g を 0.1g まで正確に秤量し各成分を配合した ThCl_4 , LiCl は吸湿性高きため特にポリエチレン容器内で取扱い吸湿を防いだ。中性体には予め石英容器中に溶解した等量の BaCl_2 を用い、夫々を密閉容器中に置かれた黒鉛円柱内に収め、乾燥アルゴンを通じつつ比較的低温で測定試料のみを迅速に溶解し浴を充分攪拌した後、石英保ゴ管付 PR 熱電対を挿入し、温度下降速度 2~5℃ 毎分で測定した。計器は指示熱電温度計で、使用した PR と共に Ag, Al, Zn, Pb の各定点によって補正したものを用い、示差熱用には感度 10^{-7}V 程度の反照型検流計を使用した。

熱分析の結果は $\text{ThCl}_4 - \text{LiCl}$ 系については、
 Li_4ThCl_8 及び Li_2ThCl_6 の二つの複塩が存在し、 Li_4ThCl_8 は包晶反応によって生じたものである。包晶温度は 452℃、 $\text{Li}_4\text{ThCl}_8 - \text{Li}_2\text{ThCl}_6$ の共晶点は 31 mol%, 412℃、 $\text{Li}_2\text{ThCl}_6 - \text{ThCl}_4$ の共晶点は 37 mol%, 417℃ であった。

$\text{ThCl}_4 - \text{NaCl}$ 系については Na_2ThCl_6 なる複塩が存在し $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{ThCl}_6$ の共晶点は 28 mol%, 366℃、 $\text{Na}_2\text{ThCl}_6 - \text{ThCl}_4$ の共晶点

は 44 mol%, 397°C であった。

ThCl₄ - KCl 系については NaCl の場合と同様に K₂ThCl₆ なる複塩が存在する。KCl - K₂ThCl₆ の共晶点は 18 mol%, 622°C, K₂ThCl₆ - ThCl₄ の共晶点は 52 mol%, 432°C であった。

A222 銅の電析における結晶の成長について(第2報) —転位におけるラセンの生長—

電通研 前田正雄, 小川忠政

硫酸銅溶液より銅カソードへの銅の析出に関する研究は、従来極めて多数あるが、最近では Fischer が $[100]$ 面を表面に平行とする多結晶銅へ銅を電析せしめ、電流密度が小さい範囲ではピラミッド型の、大電流密度の下ではサイコロ型の結晶生長が見られることを報告している。さらにかなり大電流密度をパルス的に印加した場合には四角形のラセン的生長が見られることを述べている。この現象に対する定性的な説明は既に前報において報告した。

本報告では、市販の多結晶銅上に硫酸銅溶液から直流の条件下で生成するラセン的生長について報告する。硫酸銅 $1\text{N} \sim 0.5\text{N}$ の範囲では、 $\sim 5\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流領域においてのみ三角形のラセンが見られた。銅は面心立方型であるから、 $[111]$ 面において原子密度は最大であり、したがって法線方向の生長速度はこの面が最小である。かなり厚く生長した電析層中には、 $[111]$ 面が多く残存すると考えられる。このような面に垂直なバーガスベクトルを持つラセン転位の周囲に、三角形のラセン的生長がみられるものと考えられる。電流密度が大きい場合には個々の結晶核は大きく生成し得ないので、このような現象は見られない。

逆巻きの二つのラセンが合一して階段状生長の見られる場合、その他種々の条件下で生成した結晶の形状を電子顕微鏡で観察した結果をスライドを用いて報告する。

B101 低速度録音用磁性材料

東京電気化学工業

並河 守・今岡保郎・横山祥司

磁気録音方式の最近の傾向の一つとして、低速度録音があげられる。すなわち従来の録音体に比べて、単位長さまたは単位面積あたりにもっと多くの信号を記録しようとするものである。

そのためには、記録体と録音再生ヘッドとの相対速度を小さくすることがまず考えられる。しかし、相対速度を小さくすると高域周波数で記録された信号波長の磁性体上の長さが短くなり、自己減磁作用が大きく特性が急激に劣化する。これを救うための一方法として、抗磁力の大きな磁性体を用いてみた。

われわれは抗磁力の大きな磁性材料として、コバルト・フェライト系粉末を用いた。コバルト・フェライトは従来永久磁石用材料として用いられてきたが、これを0.1 μ 程度の大きさの粉末とし、塗料中に分散させダイアセテート・ベース上に塗布して、磁気録音テープを試作した。

これを用いて相対速度が小さくなった場合の特性を、従来から用いられている γ - Fe_2O_3 および Fe_3O_4 の磁性粉末を用いた磁気録音テープと比較した。

測定に使用した録音速度は4.75 cm/s以下で行なった。その結果、試作テープは3,000%以上の周波数領域において、出力の減衰がわずかで良好な周波数特性を示すことが判明した。この測定値と使用材料の磁気履歴曲線との対応を考察した。

B102 磁気録音シートの磁気印刷 法に関する研究(第8報)

—磁気録音用マスター・シートの磁性と印刷特性—

東 工 大 佐藤 実
東京電気化学工業 牧野良誓

あらかじめ音声信号を録音した1枚のマスター・シートから磁気印刷法によつて多量の複製シートをうるためには、マスター・シートの録音信号が印刷磁界によってできるだけ減磁されにくいことが必要である。一般に抗磁力の大きな材料ほど減磁されにくいだが、たんに抗磁力が大きいだけでは、何回もくり返して使用するたびに信号が少しずつ減衰して行く不安定な材料もある。また複製シートの信号再生出力が大きいためには、原録音を付与するマスター・シートの再生出力ができるだけ大きいこと、すなわち録音感度が高いことが必要である。マスター・シートに要求されるこれら2つの条件には相反する傾向があり、この点においては通常の磁気録音材料とは異なった特性が必要である。

われわれはマスター・シートとしてマグネタイトおよびコバルト・フェライト系の粉末材料によって調製した録音シートを用いて実験を行ない、これらの材料の磁性と磁気印刷特性との関連性について考察を加えた。その結果、印刷磁界によるマスター・シートの信号減衰特性が、そのシートの磁気履歴曲線の第2象限の減磁曲線の形と密接な関係があることがわかった。この形を表示するために減磁曲線の「角形比」を意味する係数(R_r)を仮定し、マスター・シートの抗磁力および履歴曲線の、とくに第2象限の形と信号の減衰特性、録音感度、安定性などについて検討を行なった。ここで残留磁化の強さを I_r 、抗磁力の半分の大きさの減磁界における残留磁化の強さを $I(\frac{H_c}{2})$ として、減磁曲線の角形性を示す係数を次式で表わすことにする。

$$R_r = 2I(\frac{H_c}{2})/I_r - 1$$

その結果磁気印刷用マスター・シートとしては、相手となるプリント・シートの種類にもよるが、現在磁気録音材料としてもっとも広く使用されている γ - Fe_2O_3 を磁性材料とするプリント・シートを用いた場合には、マスター・シートの抗磁力は400 (Oe)程度でもよく、履歴曲線が角形をしているものほど録音感度が高く、印刷磁界による減衰が少なく、しかも耐久性が良好でマスター・シート用の材料として好適であることがわかった。

B103 電子写真の液体现像法に関する基礎的研究

東 工 大

井上英一・鈴木俊一・高橋賢次・小門 宏

周知のように顔料微粒子を絶縁性液体中に分散させると帯電する。この液中に電子写真あるいは電子印刷の静電潜像面を浸すと、粒子が静電吸着し現像される。この方法を液体现像法と呼び、近時大いに注目されているが、その基礎的諸性状については殆んど明らかにされていない。著者らはこの問題を明らかにする試みとして二三の簡単な分散系について、帯電表面への粒子吸着の模様を調べ若干の知見を得た。

帯電板としてはクロム鍍金を施したガラス板上にVYHH（塩ビ、醋ビの共重合物）を塗布した絶縁膜にコロナ放電で正又は負に帯電させたものを用いた。分散系としてリグロイン中にカーボン黒、フタロシアニンプルー、ハンザイエローをそれぞれ分散させた組み合わせを選んで、表面電位、浸積時間、顔料濃度、添加水分量などと粒子の吸着量、吸着速度などの関係を調べた。顔料吸着量は定光源よりの透過光を測定しオプティカルデンシティとして相対的に求めた。

浸積時間と吸着量の特性は一般的に初期においてほぼ直線的に立上り、後徐々に飽和する形をとるが、著者らは特に初期速度と飽和量に注目することにした。

カーボン黒については顔料濃度（0.05重量%）の時、初期吸着速度は表面電位（0～200V）に比例し、また表面電位一定（200V）の時、顔料濃度と初期吸着速度の間にも比例関係が見出された。このことは帯電極性の正、負にも関係なく、他の顔料についてもほぼ観察できた。少量の水分の添加は吸着性状に殆ど影響を与えない。

B104 電解ソウの化学工学的研究
(第1報)
—混合特性(残余濃度曲線)について—

新潟大工

小島 薫, 皆川 勉, 松井英男, 井上寿雄

1. 工業的電解製造条件は一般的に電解ソウの物理的特性と電極反応特性とが複雑に組合さったものである。電解生成物を効率よく生産するためには電極反応特性のみならず、ソウの物理的特性についても十分な解明がなされなければならないと考えられる。電極反応に関与する物質が極板表面に到達したり表面から離脱する過程はソウ内液の混合度合が重要な因子となる。又ソウ内に供給された液が電極反応にどの程度有効に利用されて排出されるかも混合特性に密接な関係がある。本報告は最も簡単な系として2枚の垂直型電極、角型ソウ、液流通式について供給液濃度に階段状変化をあたえたさいの出口液濃度の変化即ち残余濃度曲線の測定から混合特性について検討を行った。

2. 角型ソウ(18.4×18.3×18.2 cm)に銅板電極(11.6×20×0.2 cm)2枚を垂直に固定配置する。極間の底部に固定した多孔管から定流速(0~8.4 l/min)で空気吹込みを行いつつ1規定硫酸を定速度(0~0.5 l/min)で流す。ソウ内液のホールドアップは6.19 l, 滞留時間12分以上で温度は室温である。定常状態に達したのち同速度の水流に切換え、ソウ出口液の硫産濃度を中和滴定によって決定する。

3. 結果の一例を液流速0.29 l/minについて示す。(図1, 2)。

図中1は空気吹込量0, 2は7.25 l/minのばあいである。図1では横軸は滞留時間 θ に対する任意の経過時間の比, タテ軸はソウ内液の初期濃度 C_0 に対する任意時間後の濃度 C の比の対数をとったものである。空気吹込量0のばあいには濃度 C は初期に急減するがその後の減少率は小で液吹抜けの存在を示している。吹込量7.25 l/minにおいては単一完全混合

ソウとしての理論曲線 $C/C_0 = e^{-t/\theta}$ に近似した関係を示す。濃度減少が
あらわれるまでの時間即ちムダ時間は t/θ 0.014~0.015である。図2に
初期における C/C_0 対 t/θ の関係を示した。

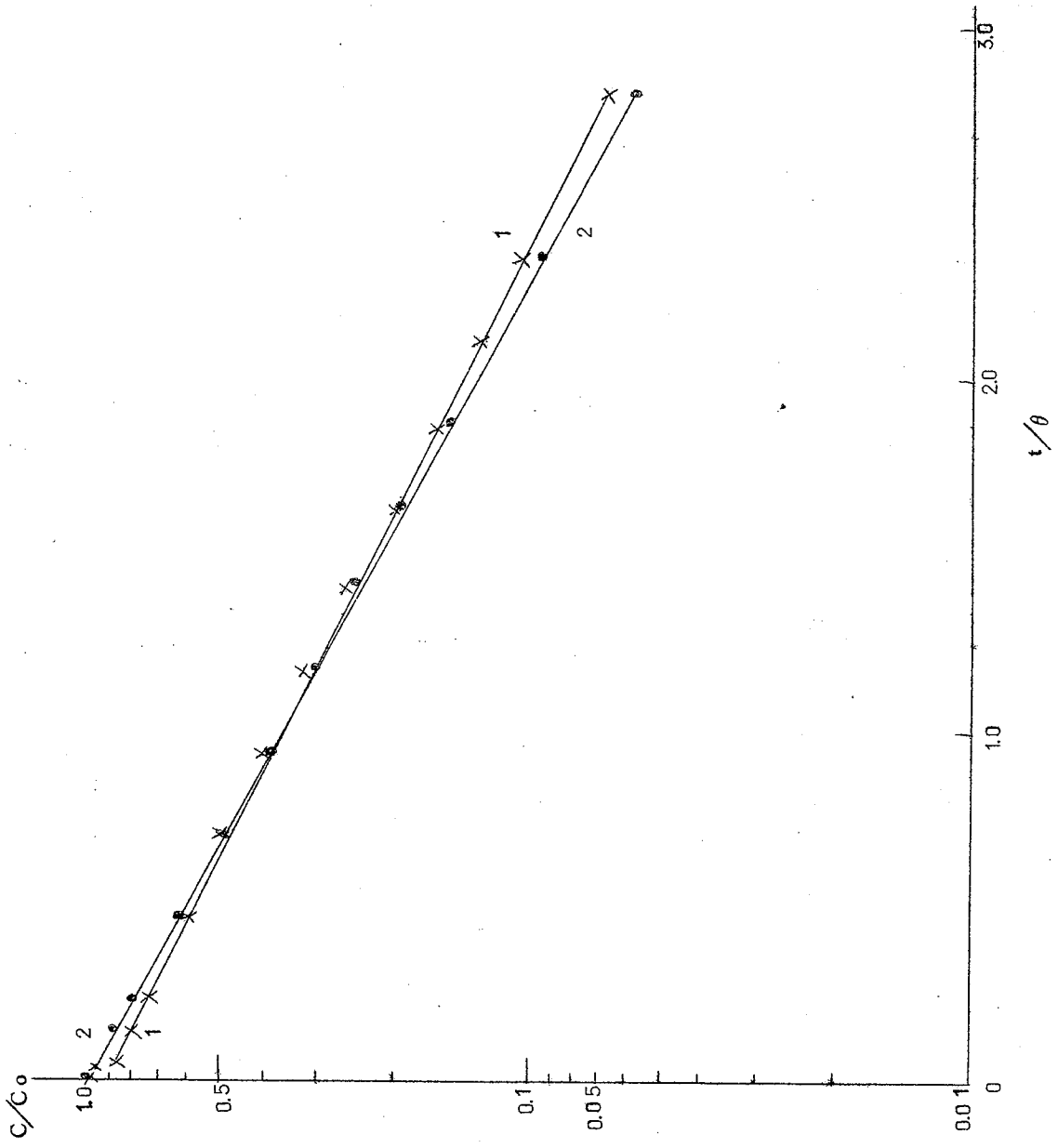
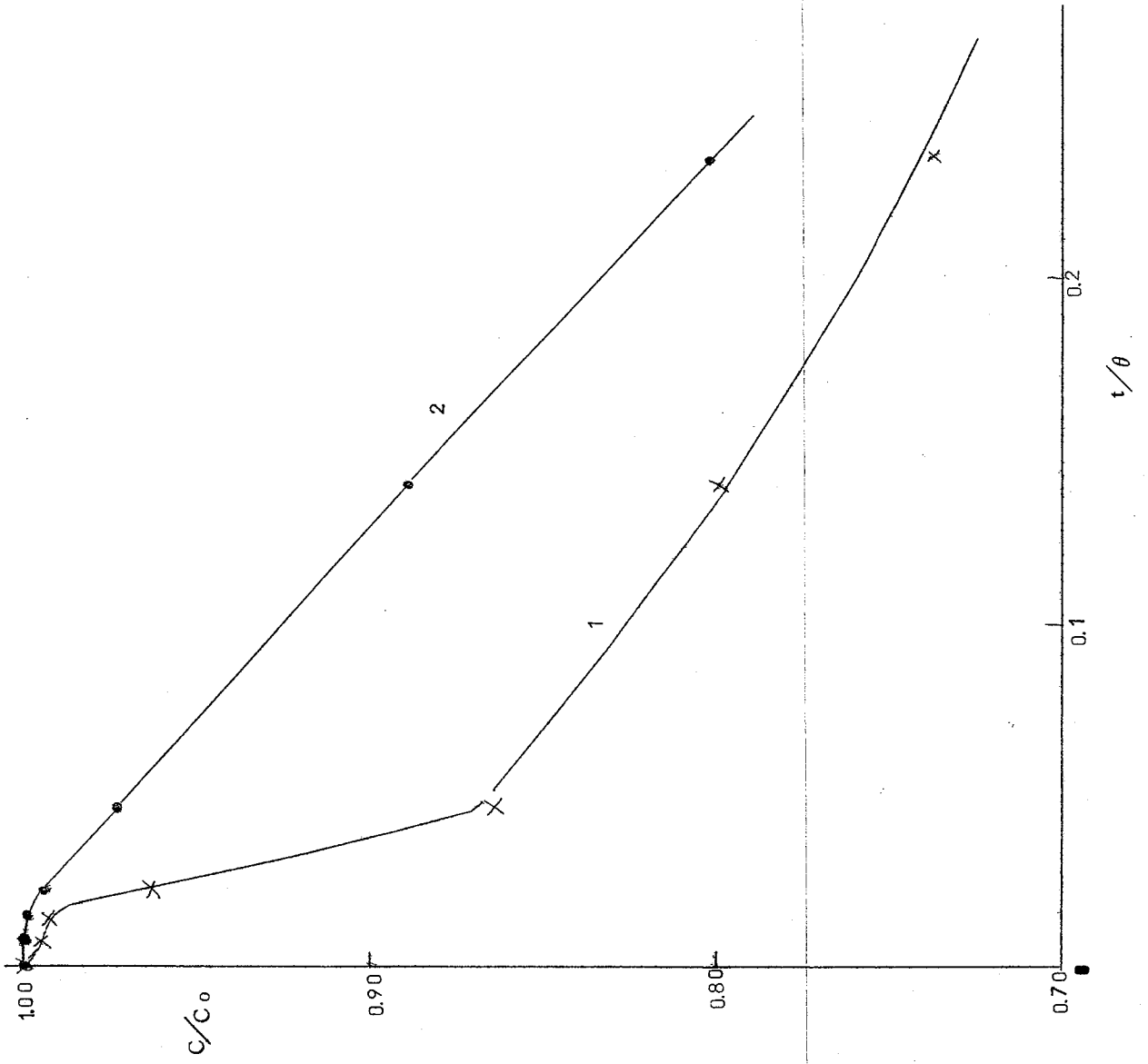


图 1



2682

B105 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

松野武雄・鈴木千秋
鈴木 脩・福永富雄

隔膜法食塩電解において電解液中に微量（数 mg/l）のコバルトイオンが存在すると、陽極黒鉛の消耗量の減少や消費電力の低下がみられる。昨年にひきつゞき、今回は現場試験（Allen - Moore KML 型電槽，6ヶ月運転）の結果と、市販の薬品から作った食塩水に Na_2SO_4 を 20 g/l 添加した場合実験室的に得られた結果とを報告する。

現場試験によると、通電電流 1700 Amp. 70~80℃ で 173日間 運転した結果の陽極消耗量，陽極電位，陽極ガス組成は次表のようになった。

CoCl ₂ 添加量	黒鉛消耗量*(g/KAh)	陽極電位**(V)	ガス分析値 (Vol%)		
			Cl ₂	CO ₂	O ₂
60 g/Week	4.45	1.226	98.10	0.23	1.40
40 g/Week	5.70	1.249	98.42	0.56	0.89
40 g/4days	5.19	1.274	98.43	0.60	0.90
20 g/day	5.19	1.226	94.00	0.84	3.72
ナ シ	5.30	1.349	99.80	0.09	0.11
30 g/day	3.37	1.232	98.50	0.44	0.44
ナ シ	4.72	1.275	99.81	0.11	0.06

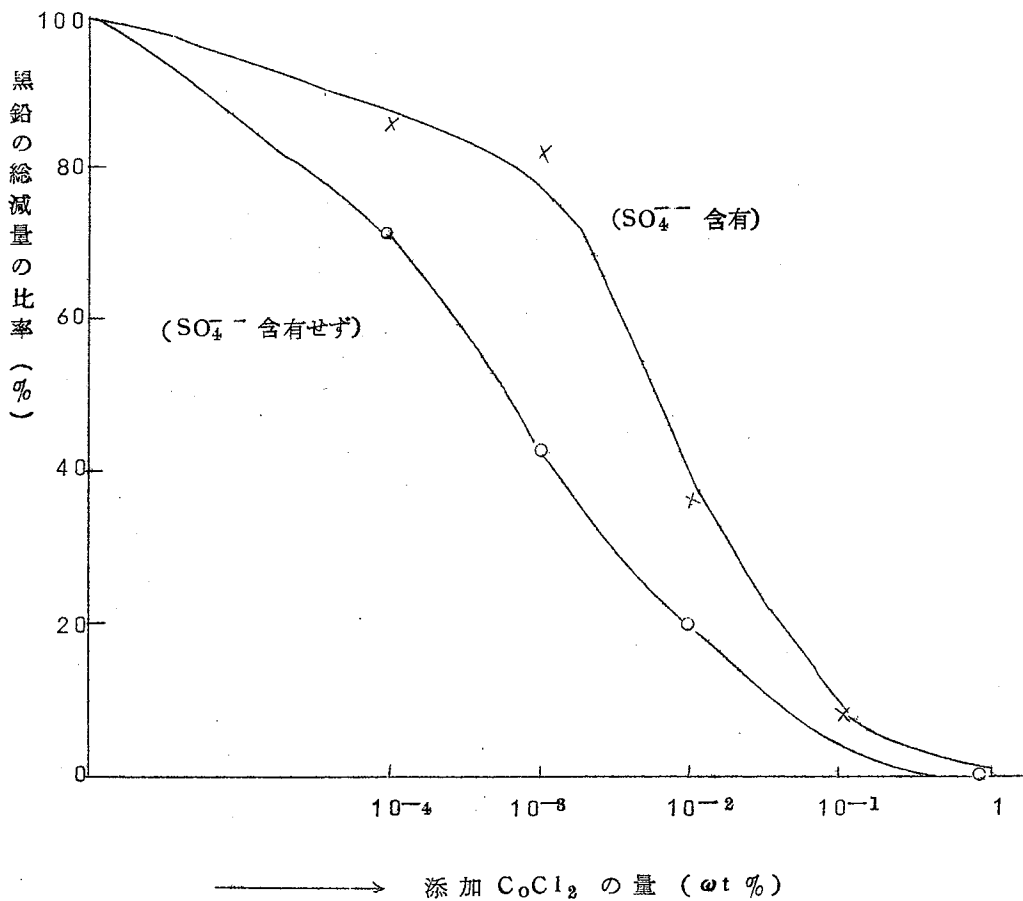
* 全通電量は 7,200 KAh. 但し下の 2つは 6223 KAh

** 対飽和甘汞の値

これからみて、Co⁺⁺の添加によって、陽極電位の低下，黒鉛消耗量の減少がみられる。しかしガス組成，電流効率なでに劣る点が認められた。

容量 650 cc 程度の小型電槽を作り，実験室的スケールで行った実験結

果 { 温度 60°C , $6\text{A}/\text{dm}^2$, Na_2SO_4 $20\text{g}/\ell$ をふくむブライソ (NaCl $290\text{g}/\ell$) } 中, 黒鉛消耗量はつぎのようになった。



この結果からみて, SO_4^{2-} の共存は Co^{++} の効果を抑制する。この他, 陽極電位, Co の物質収支についてもものべる。

B106 無隔膜電解酸化に関する研究
(第1報)
—クロム—硫酸廃液の電解再生—

東工大資源研

水口 純・松田武男・蛭間 一
大橋 力

取 消

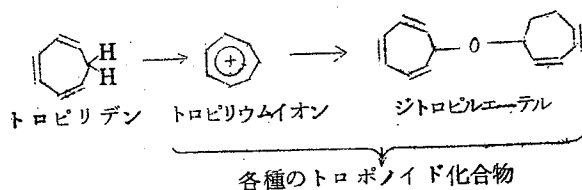
B107 トロピリデンの電解酸化 (中間報告)

東工大資源研

水口 純・松林忠男・植谷慶雄・柏谷堅太郎

炭素，水素より成る7員環を主体とするトロポノイドの化学はベンゼン環を主体とするベンゼノイド化学とは別天地で最近目覚しく発展しつつある。

トロポノイド誘導体の出発原料であるトロピリデンは主としてシクロペンタジエントとアセチレンとから合成され比較的廉価に大量供給されているが，その次の階梯であるトロピリウムイオン或はジトロピルエーテル等の出発原料は今日迄化学的手法によっては操作が煩雑で収率も極めて低く，トロポノイド化学の研究に対して見逃し得ない隘路となっている。



演者等は電気化学的にトロピリデンの酸化を企だて，予備実験的に各種の水溶液酸化を試みたが，いずれも所期の目的を果す見込みが立たなかった。

そして偶々，酢酸-酢酸ソーダを溶媒とする非水溶液に近い電解を行った所，トロピリデンに対して50~60%の収量を以て，或種の析出物を得た。

即ち $\text{CH}_3\text{COOH} 150 \text{ cc}$ ， $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} 10 \text{ g}$ ，トロピリデン 2 g の溶液を無隔膜で， 24 cm^2 の白金を両極に用い（間隔 5 mm）， $10^\circ \sim 30^\circ \text{C}$ ， 0.83 A/dm^2 ，で陽極からは全く気泡を発生せずに電解は進行し， 6 Fr/mol 位の通電を行うと黄白色の軽い沈澱が析出して来る。この析出物は極めて

特異な性質を有し、析出したものを空気に触れないように手早く処理すれば、 $C:H=1:1$ で酸素を含まない元素分析値を有し、ベンゼン、クロロホルム、酢酸エチルエステル、ジオキサン等の溶媒に溶解し、分子量は大約700程度を示すが、このものは次第に空気中の酸素を吸収して、遂に、あらゆる溶媒に不溶な、 $C:H:O=1:1:0.37$ のような組成の赤外スペクトルの一定した安定な化合物となってしまう。

これらの実験結果について報告し、諸賢の有力な御助言を得たく、敢えて中間報告を行う次第である。

B108 水銀法食塩電解における不
純物の影響
—二種不純物の協力効果—

山梨大工 本尾 哲

水銀法食塩電解において、二種の不純物金属イオンの共存によって、各各単独に存在する場合の水素発生の含量よりも、はるかに大量の水素発生が促される場合がある。Mg-Fe Ca-Fe についてはウォーカー等が又 V-Fe, V-As, V-Cu についてはアンゲル等が報告している。著者は如何なる組合わせが顕著な協力効果をあらわすかと言う点を明らかにする目的をもって本研究を行った。

協力効果の試験は電解電位、水素発生量の対時変化を調べることによつてなした。実験に供した不純物は Mg, V, Cr, Ni, Cu, Co, Fe. である。

V-Cr, V-Ni, V-Cu, V-Co, V-Fe, Mg-Cr, Mg-Fe, Mg-Ni, Mg-Co, Mg-Fe, の組合わせは顕著な協力効果を生ずるが, Fe, Ni, Cr, Co, Cu 相互の組合わせは協力効果はない。又 V-Mg の組合わせは却つて単独にある場合よりも水素発生をおくらせる。

V-Cu の組合わせに対しては、水銀塩の添加が、銅の共存の効果を抑制するが、他の組合せに対しては抑制効果はない。

バナヂン単独の場合に見られる電位卑化現象は Cr, Ni, Co, Fe, Cu, の共存によつて打消される傾向をもつが、Mg の共存によつては却つて卑化期間が長くなる。

顕著な協力効果をあらわす組合せは、上述の結果によると、不純物自体の還元反応によつて、水銀陰極上に薄膜を生成する金属イオンと金属状態にまで還元されるイオンとの組合わせに見出される。水酸化物薄膜を生成する金属イオンの共存には水素発生の抑制効果をもつ場合があり、金属状態にまで還元される金属イオンの共存によつては顕著な協力効果はあらわれない。

これらの結果から，顕著な協力効果は析出した金属が水酸化物薄膜の存在によって沿面移動によって凝集することを妨げられ，陰極全面に分散されることから生ずると考える事が出来る。

B109 多孔性電極に関する研究
 (第3報)
 —非定常状態に関する一般式—

新潟大工 井上寿雄

準定常状態に関する問題は前報で取扱った。本報告ではさらに、多孔性電極の充放電時に対する電位分布を求める。第1報で表わした多孔性電極に対する等価回路模型では電信方程式は次式で示される。この求解は一般的

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = C\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + 2Si_0\rho \sinh \frac{\varphi}{b} \quad (1)$$

には数学的に困難がある。さて、分極電流が小さくて、 $\sinh \frac{\varphi}{b} \approx \frac{\varphi}{b}$ と仮定できれば、(1)式はつぎのようになる。

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = C\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + 2Si_0\rho \frac{\varphi}{b} \quad (2)$$

さて、 $C\rho \equiv a^2 \frac{2i_0}{C'b} \equiv \alpha$ ($C'S \equiv C$)とおけば(2)式はつぎ

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = a^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \alpha a^2 \varphi \quad (2')$$

のようになる。ここに C' は単位表面積当りの電気二重層の容量、いま変数変換を行うため、 $\psi \equiv \varphi \exp(\alpha t)$ を導入すれば

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = a^2 \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (3) \quad \text{となる。この式は一次元の波動方程式と同型である。}$$

(A) 充電時における様相

境界並びに初期条件 $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{(0,t)} = -\rho I$, $\varphi(x,t) = 0$ は(3)式の下

では $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{(0,t)} = -\rho I \cdot \exp(\alpha t)$, $\psi(x,0) = 0$ となる。この条件

下では(3)式の解はつぎのようになる。

$$\psi(x,t) = I_0 \frac{\rho a}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{\exp(\alpha \tau)}{\sqrt{t-\tau}} \exp(-x^2/4a^2(t-\tau)) d\tau \quad (4)$$

これからの取扱いを簡単化するため、対象を半無限電極に限定する。この前提はすでに第2報で明かにしたように、多孔性電極でその厚さが $\sqrt{b/2i_0S\rho}$ の数倍であれば、実際的には半無限電極と見做して差支えない。 $\psi \rightarrow \varphi$ へ置き戻すに、 $x=0$ に対して次式を得る。

$$\varphi(0,t) = I_0 \frac{\rho a}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha t) \int_0^t \frac{\exp(\alpha \tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (5)$$

積分して最終的には次式をうる。

$$\varphi(0,t) = I_0 \sqrt{\frac{\rho}{\alpha C}} \Phi(\sqrt{\alpha t}) \quad (6)$$

ただし、 $\Phi(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-y^2) dy$ の誤差積分の型で表わした。 t

$\rightarrow \infty$ とすれば、(6)式は第1報で示した $\varphi(0,t) = I \sqrt{\frac{\rho b}{2Si_0}}$ になる。

(B) 放電時における様相

境界並びに初期条件 $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{(0,t)} = 0$, $\varphi(x,0) = \varphi_0 \exp\left(\frac{-x}{\sqrt{\frac{b}{2Si_0\rho}}}\right)$ であ

り、(A)と同様な取扱いで電信方程式の解を求めれば次式をうる。

$$\varphi(x,t) = \varphi_0 \sqrt{\frac{C\rho}{\pi t}} \exp(-\alpha t) \int_0^x \exp\left(\frac{-x^2}{4a^2 t}\right) \exp\left(\frac{-x}{\sqrt{\frac{b}{2Si_0\rho}}}\right) dx \quad (7)$$

$x \rightarrow 0$ から $x \rightarrow \infty$ まで積分すれば次式をうる。

$$\varphi(0,t) = \varphi_0 \exp(-2\alpha t) [1 - \Phi(\sqrt{\alpha t})] \quad (8)$$

B110 多孔性電極に関する研究
(第4報)
—交流に対する表式ならびに特定問題への適用—

新潟大工 井上寿雄

前報に引き続いて、或範囲の高周波における電位分布を考える。さらに、これら非定常状態の誘導式より特定問題として、多孔性電極の比表面積の評価を行ってみる。

(C) イオン放電の電流が電気二重層の充放電電流に比べて無視できる充分高い周波数における様相

ベクトル法で解く、与条件の下では、オームの法則は次式で表わされる。ただし、 \mathcal{J} 、 $\vec{\phi}$ はそれぞれ電流とポテンシャルのベクトル表示、 ω は分極

$$\frac{d\vec{\phi}}{dx} = -\rho\mathcal{J} \quad (9) \quad \frac{d\mathcal{J}}{dx} = -j\omega C\vec{\phi} \quad (10)$$

電流の角速度、 j は虚数単位、(9)、(10)式より $\frac{d^2\vec{\phi}}{dx^2} - k^2\vec{\phi} = 0$ (11)

ただし、 $k^2 \equiv j\omega C\rho$ (11)式の解は

$$\vec{\phi} = A \exp(-kx) \quad (12)$$

限界条件 $x=0$ では指数項は1である。したがって、定数Aは多孔性電極の外表面のポテンシャル(ベクトル)の大きさを表わす。すなわち

$$\vec{\phi} = \vec{\phi}_0 \exp(-kx) \quad (13)$$

この式を x に関して微分し、(9)式の導関数と置換すれば

$$\vec{\phi}_0 = \mathcal{J} \frac{\rho}{k} \exp(kx) = \mathcal{J}_0 \frac{\rho}{k} = \mathcal{J}_0 \sqrt{\frac{\rho}{2\omega C}} (1-j) \quad (14)$$

これよりつぎの点が誘導できる。

(i) ベクトルの絶対値は $\phi_0 = I \sqrt{\frac{\rho}{\omega C}} \exp(kx) \quad (15)$

(ii) 多孔性電極の外表面では $\phi_0 = I_0 \sqrt{\frac{\rho}{\omega C}} \quad (16)$

(iii) そのポテンシャルは分極電流より $\pi/4$ だけ位相が遅れる。

(D) 多孔性電極の比表面積の評価

(i) 充電曲線による評価 多孔性電極の充電曲線で初めの部分のみを検討の対象とすれば、(6)式は単純化されて、 φ_0 と t とは単純な抛物線関係

係 $\varphi_0 = 2 I_0 \sqrt{\frac{\rho}{\pi C}} t$ が得られる。これより次式をうる。

$$C = \frac{4}{\pi} I_0^2 \rho \frac{t}{\varphi_0^2} \cdot 10^6 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad (17)$$

(ii) 交流法による評価 (16)式の根の数値は多孔性電極のインピーダンスに等しい。すなわち

$$Z = \sqrt{\frac{\rho}{\omega C}} \quad (18)$$

$$\text{これより } C = \frac{\rho}{\omega Z^2} \cdot 10^6 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad (19)$$

充電曲線或いは交流法においてそれぞれ (17), (19)式の所要の値を求め、多孔性電極の電気容量を誘導できる。比容量を陽極に対し $C'_a = 36 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ と評価すれば比表面積を誘導することができる。陰極過程の比容量を $C'_c = 18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ とすれば同様に求めうる。

B111 芒硝電解に関する研究(第4報)
—電流密度上昇に関する研究—

京大工 岡田辰三・吉沢四郎
鐘 紡 原 弘道・安藤 聰・木村 功

1500A 縦型廻転式水銀法電解槽を使用して電流密度 $12\text{A}/\text{dm}^2$ で芒硝電解を行い、生成硫酸濃度 $230\sim 250\text{g}/\ell$ の下に槽電圧 $4.4\sim 4.6\text{V}$ 、電流効率 $92\sim 95\%$ の結果を得たが、経済性からすれば更に電流密度を上昇せしめることが望ましい。このため電流密度を $30\text{A}/\text{dm}^2$ に上昇せしめ、且低電圧を維持するために、隔膜、陰極、陽極に対して検討を加え、その結果

- (1) 隔膜に関しては電流密度を上昇せしめる程、その厚み、従って電気抵抗を減少せしめるように調節して使用すれば、隔膜にかかる電気抵抗増加分を或る程度補償することが出来た。隔膜はガラス繊維布を介して陽極と密着せしめて使用の方が電圧を低く維持出来る。
- (2) 陽極の在り方を検討し、陽極に適当な孔径の孔 ($3\sim 5\text{mm}\cdot\phi$ の孔) を適当な穿孔度 ($6\sim 15\%$) であけ、更に補助極板 (穿孔したもの) を使用すると電圧を低下せしめることがわかった。
- (3) 陰極の在り方を検討し、従来のこの電解槽に常用されていたドラム方式によるよりも改良したホイール方式にした方が槽電圧の低下を期せられると共に、廻転数の増大化が計られること、水銀量の節約が出来ること、電解面積の増大すること等の利点を生み出すことが出来た。

以上の結果、電流密度 $30\text{A}/\text{dm}^2$ で電解を行っても、本研究で見出した新陽極の消耗量 $2\sim 3\text{mg}/\text{A}\cdot\text{H}$ のもとに、槽電圧 5V 以下、電流効率 $90\sim 95\%$ で硫酸濃度 $200\sim 250\text{g}/\ell$ のものを製造することが出来た。

B112 芒硝電解による過硫酸塩製造 に関する研究(その3) — 滷隔膜法電解に対する考察 —

京大工

吉沢四郎・日根文男・山下正通

目的 前報において、レーヨン副生芒硝廃液処理の研究の一環として、水平型回転陰極式水銀電解法により、過硫酸塩およびカセイソーダを製造した。その際、陽極液、陰極液は別々に循環していわゆるカスケード方式を採った。本報においては、主として滷隔膜方式の電解によって過硫酸塩の製造が可能か否かを調べてみた。

方法 電解槽は前報の水平型回転陰極式水銀法電解槽の一部を改良して用いた。すなわち、理論計算により滷隔膜方式にした場合、陰極液を陰極室から陽極室に透過する液量がカスケード方式の場合の8.7倍にする必要があり、透過係数の限られた素焼隔膜を用いる以上液頭差のみにては所望の液透過量が得られず、従って、陽極室を密閉式にし、陽極液を吸引することにより電解を行った。また、前報における陰極電流効率、液透過量、電流密度との理論関係曲線より電流密度を下げた場合に電流効率が上昇することが明らかとなっていたので、隔膜の有効面積を種々変化してその影響を調べてみた。電極電位は前報と同様電子管自動平衡計器に記録した。

結果 過硫酸塩製造に対しては、滷隔膜方式の電解は適さないことがわかった。すなわち、陽極室の最適硫酸濃度を維持するためには芒硝分解率の関係上極めて困難であり、陽極電流効率が著しく低下することがわかった。また、陽極電流密度を下げることなく、隔膜の有効面積を上げその電流密度を下げ陰極の電流効率を上昇しうることがわかった。しかし、ガスの影響が大きくなるので抵抗過電圧も上昇する。このことは、電解槽を堅型にすることにより解決されうるものと考えられる。

B201 注水電池の陽極板の一製造法

芝浦工大 大谷泰通
日大理 戸口一男
和光電池 山田健策

高層気象観測用の電源などに使用せられている注水電池はVinalのPrimary BatteriesにもWater-activated batteriesとして記載せられているが、注水電池に要求せられている条件はいろいろあって安価なことは別としても気象庁などで発表せられている仕様書の具備条件には(1)構造(2)全重量(3)陰極板および陽極板の大きさ(4)導線やコンセント(5)電池収容箱の寸法(6)性能として無負荷電圧、最低使用電圧継続による、最低使用電圧に立上る時間、最高使用電圧、使用電流等(7)製作後3ヶ月に於ける継続時間の減少率、など多くの特殊条件がある。

その製作上従来研究の対称となった点が多いが私共の方ではその中の一つとして塩化第一銅を銅の陽極基板に密着する陽極板の製造法について研究を進めた、この粘着性無き塩化第一銅の粉末を無水状態で陽極に固着させ且つ少し位の振動衝撃にたえしめることと注水前即ち保存中吸湿性の大きいこの塩化第一銅が吸湿によって電池が自ら消耗劣化し難いことを研究の目的とした。本報告はその結果の一部である。

B202 焼結式アルカリ蓄電池に関する研究(第6報)
—溶融塩含浸法により製造せる焼結式アルカリ蓄電池陰極板—

立命館大理工 山下大二郎・山本善史

従来の真空含浸法は操作が複雑で長時間を要するため、これを改良する事を目的として筆者等は先に溶融塩含浸法の中、浸漬法による陰極板(電気化学協会第27回大会)及び投入法による陽極板(日本化学会広島大会昭和35年11月)について報告したが、今回は投入法による陰極板について報告する。

その方法の概略は次の通りである。

(I)カドミウムのみの場合

- 1) 焼結極板基板を 240°C にて空気中で数分間加熱
- 2) これをすばやく $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ にて溶融せる硝酸カドミウム中に投入する。
- 3) 再び 240°C にて $30\sim 40$ 分加熱
- 4) 同様の操作を数回繰返す。
- 5) これを 300°C 附近で水素気流中にて加熱
- 6) 80°C の25% KOH中に浸漬
- 7) 水洗(乾燥)後化成充放電

(II)カドミウムに鉄を加える場合

鉄は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いたがこれは浸漬法では基板が著しく腐蝕されるので、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ との混合溶融塩を $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ に保ち(I)と同様に投入含浸を行った。

尚(I)の操作を一層簡単にするために、5)、6)の代わりに電解法をも同時に検討した。

その実験項目は次の如くである。(カドミウムに鉄を混合せる場合について)

a) 溶融塩温度 60℃ 投入

b) " " 100℃ 投入

c) 60℃及100℃ 投入に於てホ) の代わりに 25% KOH 中で電解。

d) c) に於て 25% KOH 中に加熱極板を投入後電解

等であるが a) ~ d) の中 d) によるものが最も良好であると思われ、鉄を混合せる場合は鉄含有率 10% 以上では可成り容量が低下する。

B203 鉛蓄電池陰極板のサルフェーションとその再生機構

岐阜大工 立木正泰・上野康定・川瀬哲成

従来鉛蓄電池陰極板のサルフェーションについてはかなり研究されている。しかし活物質が複雑でもろく的確な研究方法が少ないので、いまだサルフェーションの本質的解明はなされていない。よって本実験では諸種陰極板を埋込み樹脂中に固着させ、サルフェーションを起こした硫酸塩が極板中でどのような形状および分布状態で存在しているかを観察してサルフェーションの現象を解析した。

実験方法

新品およびサルフェーションを起こした諸種陰極板を、そのままの状態、異なった条件で充電または放電を行なった状態、および炭酸ナトリウム溶液浸漬による回復法を施した状態でそれぞれ埋込み樹脂中に固着し研磨後極板中の硫酸鉛と海綿状鉛の形状および分布状態について金属顕微鏡による観察を行なった。

また再生機構を知るための比較実験として、鉛試片上に作られた硫酸塩が、炭酸ナトリウム溶液への浸漬でどのように変化するかを電子顕微鏡によって観察した。

実験結果

1. 新しい陰極板は活物質全体が一様に細かい海綿状鉛からなっていた。
2. サルフェーションを起こした陰極板は次のように大別された。
 - (A) 海綿状鉛中に硫酸鉛のかなり大きな集塊がブロック状に存在している。
 - (B) 鉛活物質が針状化して網目様の構造をとりその間に硫酸鉛が散在している。
 - (C) 鉛活物質がほとんど硫酸鉛になりその間に鉛粒子が点在している。
 - (D) 鉛活物質が収縮して大きな鉛粒子が出来ている。

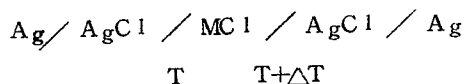
3. 鉛試片上の硫酸鉛は炭酸ナトリウム溶液への浸漬によって龜裂が入り微細な粒子に分割された。

B204 熱電池の研究(第3報)

—初期起電力について—

阪市大工 長浦茂男・佐々木和夫

熱電池起電力の測定は、電解質に関する不可逆熱力学理論を実験的にチェックする目的に有用な一手段である。数年来、我々の研究室では



で代表される型の熱電池について広汎な研究を続けてきた。一連の実験事実についてはそのつど発表してきたが、このたび一連の研究を完結したので、綜括的な検討の結果を発表する。

熱電池の起電力には初期起電力と定常起電力の二つがある。このうち初期起電力については、電極や電解質の種類、平均温度等の影響について検討し既に発表した。本報では電解質濃度との関係を考察してみる。初期起電力に対する理論式を適当に変形してそのうちの不可逆効果を記述する項(熱拡散電位)の濃度依存性をしらべると、熱拡散電位は1 M乃至0.001 Mの濃度範囲で実質的に恒定であると云う結果が得られる。初期起電力の測定値のみについて論ずる限り、この結果を否定すべき根拠は見あたらないし、従来この見解をとっている研究者も少なくない。併し、後報で述べる、もっと直接的な方法による測定結果では、熱拡散電位が明らかに濃度に著しく依存することが認められ、我々はまだこの矛盾を説明し得てはいないが、初期起電力の取り扱いに何らかの欠陥があるものと考えられるので、一層慎重、詳細な研究が必要である。

従来の測定値では、銀/ヨ一化銀/ヨ一化水素酸の系での初期起電力はあいまいであった。電極の種類の違いによる初期起電力の違いは可逆電極反応のエントロピー差のみとみなし得るとする前報の結論を応用することによって、この系の初期起電力を推定すると、

$$(d\varphi^0/dT) = 168 \pm 5 \mu V/^\circ C$$

の値が得られる。この値の妥当性は続報で述べる。

混合電解液を用いた熱電池の初期起電力は成分イオンの輸率と直線関係にあることが理論から予測される。

Soret 効果に異常のあることの知られている HCl - NaCl 混合系で実験した結果は上の予測に一致する。この結果については後報（第 5 報）で引用する。

B 205 熱電池の研究(第4報) —恒温電池との比較—

阪市大工 長浦茂男・佐々木和夫

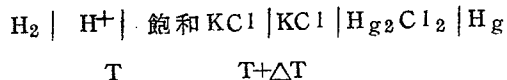
熱電池起電力の理論式は、可逆項(単極電位の温度係数)と不可逆項の和の形で表わされるが夫々の量的な寄与の程度は実測にもとづいて検討されなくてはならない。前報の、熱拡散電位の濃度依存性に関する問題もこうした検討から解決できるものと考えらる。

本報では、初期起電力に関する考察の総括として恒温電池との比較を論ずる。

可逆単極電位がNHEとの相対値であるように、その温度係数もNHEの電位の温度係数を零と仮定したときの相対値をもって論ずるのが普通である。

熱電池の初期起電力を利用すれば、少くとも原理的には、単極電位の温度係数を絶対的に求め得る利点がある。

これが実現すれば、水和したイオンのエントロピー値をも絶対的に定められることになる。併し、実験的知識が不十分な現状では、この方法にも何らかの仮定を必要とするのが常であった。最近De Bethune等は、



の如き熱電池の起電力では不可逆効果が無視できるものとして水素電極電位の温度係数を求め、それから多数の電極の電位の温度係数を計算しているが、これは彼等が云うほど信頼できる結果とはみなし難い。

恒温電池との比較で論ずる場合、現状で正しく云えることは、『共通な電解質を用いて可逆電池を構成し得る二種の電極の夫々について組み立てた二つの熱電池の初期起電力の差は、初めの可逆電池の起電力の温度係数に等しい』と云うことだけである。

又，前報で推定した沃化水素酸系の初期起電力が妥当なものであることを上述の考察を適用して立証する。

B206 熱電池の研究 (第5報)
 —HCl, HCl-NaCl 混合系の
 Soret 効果—

阪市大工 長浦茂男・佐々木和夫

熱電池の電解質水溶液内では熱拡散現象が生ずる。従って、熱拡散効果を独立に測定することは、熱電池の初期起電力から得られた結果を検討する上にも重要である。

電解質水溶液の Soret 効果に関する研究は古くから数多く行なわれているが、塩酸に関しては測定例も少なく得られた結果は余り信用できない。

本報では、1 M ~ 0.01 M の濃度範囲にわたって HCl の Soret 係数を測定し、更に、混合比を各種にした塩酸食塩混合水溶液について同様な測定を行なった。

測定に用いた装置は、De Groot が用いたと同じ連続式分離装置で、これは気体に用いる Clusius Dickel の装置と原理的に同じものである。分離の測定は Fajans 法による沈澱滴定と、中和滴定とを併用した。測定の平均温度は約 40℃、温度差も又 40℃ とした。

塩酸水溶液についての測定結果は次表に示す通りである。

濃度	0.01	0.025	0.05	0.1	0.16	0.25	0.355	0.5	0.71	1.0 ^M
— $\sigma \times 10^3$	10.6	8.01	6.21	5.44	5.06	5.28	5.50	6.16	6.50	5.84

この結果によれば Soret 係数 σ は、濃度と単調な関係になく、0.5 M 附近に極大を作り、0.1 M 附近に極少を作る。これは先きに広田が行なった半定量的な研究の結果と一致する。又、この結果から輸送熱を計算すると著るしい濃度依存性のあることが示される。他の塩類に関する既往の測定結果でも、Soret 係数 (従って輸送熱も) は濃度によって著しく影響されることが知られているから、初期起電力について得られた結論とは相反することになる。

食塩—塩酸混合水溶液では、夫々の単一水溶液の場合著しく異なった分離をなすことが知られている。この系についても新たな測定を行なった。

B207 熱電池の研究 (第6報)

一定常起電力について

阪市大工

長浦茂男・佐々木和夫

熱電池の起電力は熱拡散の進行に伴って経時的に変化し、熱拡散の定常状態に於て起電力も又定常値を示す。これを以下には定常起電力と呼ぶことにする。

定常起電力を測定すれば、輸送熱を直接決定することができ、前報で述べた Soret 効果の測定値と比較することによって、不可逆熱力学理論の実験的チェックとすることができる。

併し実験上の困難のために、実際にこれが成功した例は少なく、僅かに我々の研究と Agar 等の研究があるにすぎない。

熱拡散によるイオンの移動を起電力の変化を測定することによって直接追跡しようとするのであるから測定容器は初期起電力用のそれとは全く異なったものである。

先きに、この測定に関する報報を発表したときには、円筒状のセルを用いたが、その後改良して直径 10cm、深さ約 1 cm の偏平なガラス円筒の上下に温度差を与え、水平に平行する二本の銀/塩化銀電極を挿入して測定することとした。電解液には塩酸水溶液を用い、0.1 M 乃至 0.001 M の範囲で測定した。

実験開始後、各時刻における起電力を測定し時間に対して図示すると単調な exponential 曲線を作り遂に定常値に達する。この測定値を Fick の方程式の近似解と比較すると極めて良い一致がみられ、観測した起電力の変化が熱拡散に原因するものであることはあきらかである。

定常起電力から初期起電力をさし引いた差額は、理論上塩酸の輸送熱を与えるものである。定常電位から求めた輸送熱は、先きに Soret 係数から求めた輸送熱と同様な傾向の濃度依存性を示す。但し、この方法で求めた値は、Soret 係数からの値より僅かに下回わる。

B208 燃料電池に関する研究
(第1報)

—アニオン交換膜燃料電池に関する予備実験—

阪 大 工

石野俊夫・田村英雄・塩川二郎・松田好晴

燃料電池に関する研究を始めるに当たり、先ずイオン交換膜燃料電池を取り上げた。本研究においては、アニオン交換膜燃料電池を試作し、その性能につき試験を行い、今後の研究を如何に展開すべきかを考察した。

試作したイオン交換膜燃料電池は、アニオン交換膜を電解質とし、それを挿んで両側から電極を押し当てる型式のものである。燃料ガスには H_2 、酸化剤には O_2 を使用し、その圧力は5 cm. H_2O 又はそれ以下であり、両方の圧力は同一になるようにした。操作温度は常温である。

研究の対象として電極の構成材をとり上げ両極の各種組合せが電池の性能に及ぼす効果を調査した。電極として用いた材料は、ニッケル、銅、白金などの金属網、焼結金属極などである。

上記の各種型式の電池について開路電圧を測定した後その放電特性につき測定した。

以上イオン交換膜燃料電池の予備実験の結果を報告する。

B209 低温型水素-酸素燃料電池 の研究(第1報)

—酸素電極に関する研究(その1)—

日本電池 牧野三郎・加藤 修・武島源二

目 的

燃料電池は(1)低温型(2)中温型(3)高温型に大別され、更に燃料ガスの種類電極の組成によって細別されている。低温型は主として移動用及び補助電源用に、中温及び高温型は動力用である。燃料電池は数年前から将来性が再認識され、世界各国の研究の対象となり、就中米国がその中心である。昨年⁽¹⁾の発表によると燃料電池を動力用として工業化することは現在予想出来ないが、それ以外の用途に対しては既に試験品で成功して工業化は5ヶ年以内に実現すると云われている。従って現段階では低温型燃料電池の工業化が近いものと考えられる。我社は主として据置用電源を目的に低温型水素-酸素燃料電池の内、炭素体を両極に使用するものについて研究を行う事とした。炭素体を使用する低温型水素-酸素燃料電池に関しては、米国 National Carbon Co. が最も古くから研究を行い、多くの報告を發表している。1959年の13th Annual Power Source Conferenceで G.E. Evans は第1図及び第2図を、又1960年 K. Kordesch は最近の状況を發表している。

第1図から電池の放電電圧は殆ど酸素電極が支配している事がわかる。従って水素-酸素燃料電池の研究は酸素電極の研究が主体である。本報は酸素電極について2.3の実験結果を報告するものである。

方 法

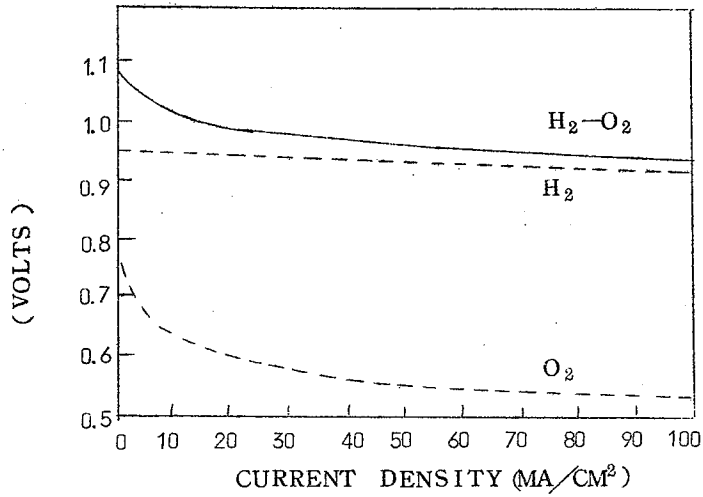
酸素電極として焼成極について(1)触媒の種類とその含有率及び(2)半透膜の種類とその濃度について第3図の構造の酸素電極を製作し、電解液は1.2N. KOH, 陰極にZnを用いて、第4図の構造の電池を組立てて電気的特性との関係を測定した。温度は50℃±1℃, 酸素はポンペから供給した。

結 果

- (1) 試作電池の酸素電極はほぼ満足な特性を持っていた。
- (2) 触媒はI属^bのCu, Ag が効果ある事は文献の通りである。
- (3) 半透膜は従来の空気電池用炭素陽極に使用するパラフィンは適当でなく、ポリエチレン、スチロール等の強耐アルカリ性のもので高濃度が必要である。

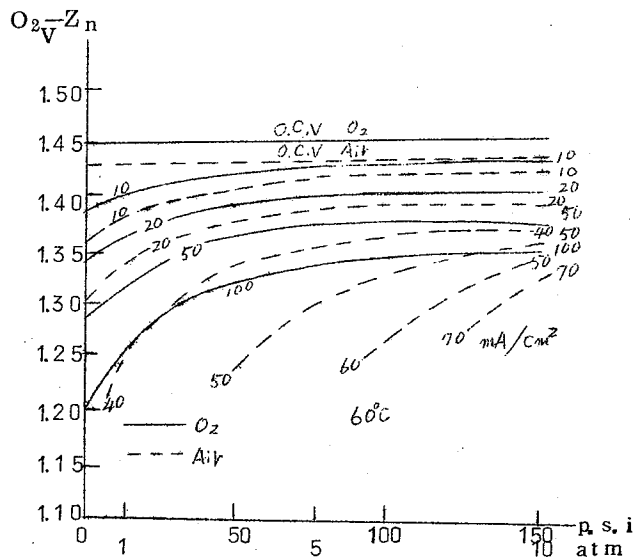
文 献

- (1) H. A. Liebhafsky, L. W. Niedrach; J. Franklin Ins. 269., 257 (1960)
- (2) K. Kordes ch; Ind. Eng. Chem., 53, 296 (1960)



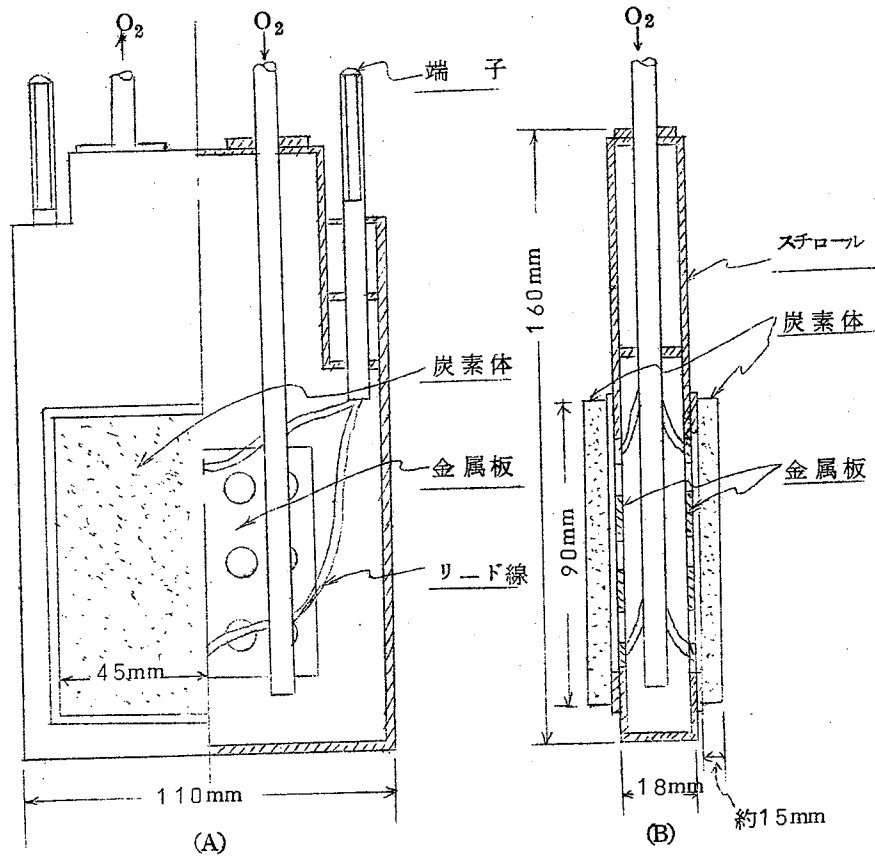
第 1 図

電流密度と放電々圧との関係 (大気圧 55°C)

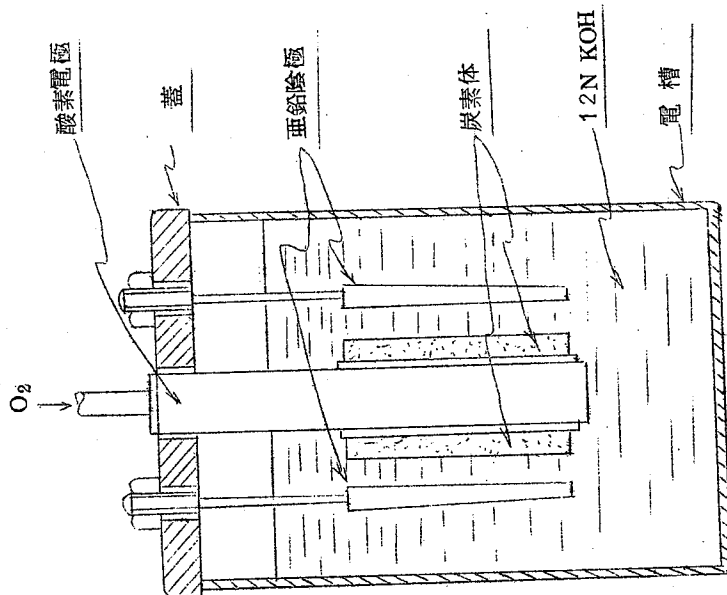


第 2 図

空気及びO₂を減極剤とした陽極特性の比較



第 3 図 酸素電極の構造



第 4 図 電池の構造

B210 塩素水素燃料電池に関する研究(第2報)

— 水素のイオン化過電圧 —

京大工

吉沢四郎・日根文男・竹原善一郎・金谷泰宏

目的：従来行われている工業的な塩酸の製造方法，すなわち，塩素と水素を直接燃焼させて塩酸を得る方法は多量の熱エネルギーの損失を伴っている。そこで我々は，塩素と水素を燃料電池に組み，塩酸生成の際のエネルギーはこれを電気エネルギーとして回収し，もって食塩電解の電力の一部として還元することを考えた。前報では炭素電極上での塩素のイオン化過電圧について報告したので，本報では水素のイオン化過電圧について報告する。

方法：水素電極としては，円筒状黒鉛の先端に取付けた多孔質炭素電極（面積 5 cm^2 ，厚さ 1.3 cm ）を使用し，これに白金黒等の触媒を添加した。電極面以外はポリスチレンを塗布して絶縁した。対極には炭素棒，照合電極としては 3.3 N KCl 甘汞電極を使用した。電解液としては種々の濃度の塩酸を使用し，電位の測定にはルギン毛管を用い，真空管電位差計を使用した。又，過渡現象の測定には，ブラウン管オッシロスコープを使用した。

結果：電極材料としては多孔質炭素のみでは水素平衡電位を全く示さないもので，これに白金，白金黒，パラジウム等を加える必要があった。珪素鉄（ブロックおよび焼結体とも）は水素平衡電位を示すことが認められたが，耐食性の面で問題がある。

水素の圧力（或いは流量）の影響としては，触媒としての白金黒の量にも関係するが，一般に塩素の場合に比べて，より大きい流速を与えなければ電位が一定値に達しない。

温度は，塩酸濃度の如何を問わず，高温である程過電圧は低下した。塩酸濃度の因子については，塩素のイオン化の場合と同様に，過電圧が

最小になる Optimum 濃度 (8 N 附近) があることが分った。電導度も 6N 付近が最良である。余り濃い濃度では、過電圧が大きくなると同時に、白金黒の溶解が起って益々過電圧が大きくなる。

触媒としての白金黒の量と過電圧との関係については、過電圧は白金黒の量に著しく影響され、その増加と共に、一定電位に達するに要する時間および過電圧の値は減少する。

窒素を混合して水素の分圧を下げると、過電圧の増加が見られた。

B211 多孔性ニッケル水素電極 の分極特性

三菱電機(株)研究所

松岡宏昌・秦 卓也・立原芳彦

多孔性のニッケルを電極として、その一方の面を電解液 (KOH soln.) に接し、裏面から一定圧力で水素を供給しながら分極特性を測定した。試料は直径約 16 mm, 厚さ 2 ~ 3 mm の円板で、電解槽は四弗化エチレン樹脂で出来ている。

先づ電位の時間による変化を外部電流を流さない状態で測定した。浸漬直後に約 -0.6 V (v. s. 3.3 NCE) を示し、初め早い速度 ($0.07 \sim 0.1\text{ V/H}$) で変化し、中程で速度は低下し ($0.04 \sim 0.06\text{ V/H}$) 更に最後に急速に低下し、平衡に達した。平衡時の電位は 25% KOH 水溶液中で $-1.140 \pm 0.005\text{ V}$ (v. s. 3.3 NCE) であった。平衡に達する迄に要する時間は 4 ~ 8 時間である。

充分平衡に達せしめた後に、rapid method 及び slow method により活性化分極及び濃度分極を測定した。この結果、活性化分極はきわめて小さいが、濃度分極が意外に大きく、放電特性はこの濃度分極によって支配されることがわかった。種々の条件で作った電極について活性化分極及び濃度分極を測定し、その結果を比較した。

B212 燃料電池(第4報)

—二重多孔性ニッケル電極の製法と 酸素電極としての分極特性—

名大工 高橋武彦・伊藤 要・川合 治

1. 目的 低温用燃料電池の電極としては炭素電極又はニッケル電極が使用されている。ニッケル電極は炭素電極に比較して分極特性はやや悪いが、機械的に丈夫なこと、比較的高温に耐えること等の特徴を有している。従って Bacon 及び Justi 等は H_2-O_2 燃料電池の電極として焼結ニッケル電極を使用した。然しこれらの電極の製法の詳細については明かでなく、又その特性は必ずしも満足すべきものとは云えない。従って二重多孔性の焼結ニッケル電極の製法及び低温では比較的分極の大きい酸素極について、その分極特性、殊に添加物の影響について検討した。

2. 実験 二重多孔性電極の製法：先づカーボニル Ni を使用して多孔性の小円板を作った。これにはカーボニル Ni (B) にナフタリンの粉末を混合して加圧成形し、 N_2 気流中で $850 \sim 1000^\circ C$ で焼成した。このものに fine layer を着けるにはカーボニル Ni (A) のアルコール懸濁液から吸引させてつけ、再び N_2 気流中 $800 \sim 950^\circ C$ で焼成した。かくして得られた二重多孔性のニッケル粉末焼結体を適当なポリエチレンのパイプにはめこみ試験電極とした〔I〕。次に Ag を含有する電極はカーボニル Ni に予め Ag_2CO_3 を混合し以下前述の方法により調製した〔II〕。又 $Ca(NO_3)_2$ 、 $AgNO_3$ 、 $HANCl_4$ の水溶液にニッケル電極〔I〕を浸漬して金属 Cu, Ag, Au を析出させた電極も調製した〔III, IV, V〕。

分極特性の測定：電解液は 10% KOH を使用し試験電極と同じものを照合電極として常法により測定した。

3. 結果 上記各電極の酸素極としての分極特性は次表の如くなった。

表1 酸素極に於ける分極電圧 (at 60°C)

電極 電流密度	I	II	III	IV	V
20mA/cm ²	0.35	0.20	0.13	0.17	0.14 (volt)
40	0.55	0.29	0.16	0.24	0.18
60	0.64	0.37	0.20	0.37	0.24

この結果からNiのみの電極(I)は二重多孔性にしてもかなり大きな分極を示す。然るにCu, Ag, Auを含有する電極〔II, III, IV, V〕では分極がかなり小さくなり、殊にCu, Auの場合に著しい。このことは著者等により初めて見出された。40°Cに於ける分極の測定結果は上表よりやや大きい値を示すが傾向は類似している。以上の結果より二重多孔性ニッケル焼結体を基体とした電極を低温用燃料電池の酸素極として実用化し得る可能性を見出した。

B213 燃料電池 (第5報)
—融解アルカリ炭酸塩中での水素電極
の分極特性—

名大工 高橋武彦・小沢昭彌・岩井禮典

高温燃料電池の H_2 電極の分極特性を、Ag, Ni, Pt等の電極で測定して、燃料電池を試作する基礎データを得ることを目的とした。

$Na_2CO_3, K_2CO_3, Li_2CO_3$ の混合融解塩を電解液とし、Ag, Ni, Pt等の矩形の板 (1×5 cm)、及び Pt 線をジグザグに折りまげた電極を用いて、 $500 \sim 800^\circ C$ で分極特性を測定した。補助電極は $Ag / (CO_2 + O_2)$ を用いた。電極間の抵抗を測定して IR 降下の補正をして活性化分極を求めた。又融解塩の多孔性電極への浸み上りの程度を測定するために、くさび形にあわせた2枚の鉄板の間への融解塩の浸み上りの高さを $500 \sim 800^\circ C$ で測定した。

主な結果は次の如くである。 1×5 cm の板電極で $800^\circ C$ で純 H_2 を通し測定したときは、0.3 ボルトの分極値に対する電流値は Ni 板では、1.8 mA, Ag 板で 1.05 mA, Pt 板で 4.5 mA であった。このような単純な Ni 板でもかなりの電流が得られる点は注目に値する。Pt 板に白金黒をつけたときは、 $500 \sim 600^\circ C$ では、単なる白金板よりも著しく分極が小さくなるが $800^\circ C$ では白金黒は白色になり活性は認められなかった。白金線のジグザグ電極では 0.3 ボルトの分極で $30 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ をとることができた。融解塩のしみ上りの傾向は高温な程少ないが、水溶液にくらべるとかなり強いことを知った。

電極反応は $CO_3^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$ と考えられる。従って H_2 中に CO_2 や H_2O を混入すると電極電位は低下する。このことも実験的に確かめられた。副反応としては $2CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + O_2 + 4e$ 及び $Ni \rightarrow Ni^{++} + 2e$ 等が考えられるが後者は補助電極に対して -0.8 ボルト位でかなり可逆的に起るので注意を要する。

B214 炭素質水素・酸素燃料電池 の研究(第1報)

—酸素極の特性に影響する諸因子について—

大工試 三宅義造・佃 一利・萩野 勲

炭素質水素・酸素燃料電池は低温に於ても作動し構造も簡単で、今のところ最も有望と考えられているものの一つである。この電池については Kordesch 等によって紹介されているが、実際の製造技術に関することは、あまり公表されていない様である。又このうち酸素極については従来の空気湿電池と同じ原理によるもので多くの研究があるが、使用電流密度は数 mA/cm² 程度で、燃料電池としては、その 10 倍以上が要求される。今回は先づ酸素極について、考えられる種々の因子と放電特性との関係を知るために行った実験結果を報告する。

電極は製作の簡易及び実験の再現性を考えて、フ活性炭と黒塩を樹脂で混練したものを加圧成型する樹脂成型法により製作した。直径 4 cm の円板上電極をガスの出入口を設けた箱の一面に張りつけ、これを苛性カリ水溶液中に浸漬し、対極として白金板を用いて外部電源によりカソード的に分極し、酸化水銀電極を照合電極として電流-電位曲線を作成した。

実験条件を適当に選べば再現性のある分極曲線が得られる。高電流密度で使用するためオーム抵抗による電圧の低下が大きいので、電極製作にあたり特に端子の取り付け法に留意する必要がある。分極曲線に IR の補正をすると E と log I が直線になり、直線に折れ目が出る。電解液の濃度が大きい程電位は低く、又 OH⁻ によると思われる濃度分極が大きく現われる。温度が高くなる程特性は向上するが、低濃度の電解液ではその変化は少い。80℃ 以上になると現在の電極では電解液に耐えない。ある程度以上に電極を厚くしたり、酸素の流速を少くすると特性は低下する。空気を使用すると特性は低下する。炭素のフ活方法によって放電特性は大きく変化する。

以上のうち最も問題となるのは炭素の活化及び添加触媒であって、演者等の研究室では現在のところ60℃，酸化水銀極基準-0.2Vで約60 mA/cm²の電流密度が得られている。

B215 樹脂中に分散せる炭素黒 の挙動

富士電気化学

小林成彬・山岸市治

1. 目的

B-T型抵抗器の諸特性は、抵抗皮膜中に於ける炭素黒粒子の分散凝集状態により影響され、且又、炭素黒の分散性は分散媒たる樹脂質塗料、導電質たる炭素黒、両者の配合割合、樹脂質の粘度、及び塗膜の乾燥条件により著しく左右される。こゝでは抵抗皮膜内部の炭素黒の分散凝集状態を光学顕微鏡で観察せる結果極めて興味ある事実を見出したので報告する。

2. 実験方法

一定量の乾燥せる炭素黒に、予め、不揮発分を測定せる塗料を、炭素黒1に対し塗料不揮発分5の割合になる如く秤量し、炭素黒に除々に塗料を加え乍ら充分攪拌し炭素黒をほぐす。此の操作を塗料が規定量になる迄続け、然る後塗料により定まった溶媒を加え、分散層の粘度を50~60 c.p.に調節する。此の間攪拌は続行し略均一な分散相とせる後静置して気泡を除く。次に乾燥せる硝子薄板上に懸濁液を滴下し、硝子棒で平らに延ばし数ミクロンの一様な薄膜とする。此の試料につき90~600倍の倍率で透過光法により顕微鏡観察を行なった。

3. 実験結果 (スライド参照)

塗料としてベークライトワニス (n-ブタノール溶媒を使用) を用い、13種類の炭素黒の分散性を観察せる結果は夫々異なり、比較的分散性の良好なアセチレンブラック、Seast 116, Kosmos 15A, Vulcan 3, Excelsior Black 等は網状組織が認められ、粗大な団粒が随所に認められるWitco Black, Neospectrd Mark I 等は網状組織が認められない。又一定の炭素黒 (アセチレンブラック) を用いた場合、塗料により可成り著しい相異が認められ、シリコン系、フタル酸ワニス系、メラミ

ン系，エボン系塗料に於ては分散性は悪く，ベークライトワニス系が良好な分散性を示し，網状組織の発生が認められる。此の網状組織の発生は，塗料と炭素黒の配合比が適当な場合に特に明瞭に認められ，塗料の少ない場合には認め難い。又，網状組織は塗膜の乾燥条件により異なり，乾燥不十分な塗膜を強制乾燥（120℃～150℃）すると，微細化される傾向がある。又，同一塗料，同一粘度，同一炭素黒を用いても炭素黒の熱処理（800℃～1100℃，4hr）条件により組織の形状は異なり，特に組織の発現する塗料樹脂質の割合が異なる。此の様な網状組織の発生に関しては，Bartell 及び Loo¹⁾，小栗氏等²⁾が或る種の顔料，及び，トロロアオイ粘液に於て認めているが，その発生機構に於て聊か異なるものと思われる。

文 献

- 1) F. E. Bartell and M. Van Loo; I. E. C., 21, 925 (1925)
- 2) 小栗，苔米地 ; 工化, 46, 146 (1943)
野津，鳥潟，金子，富田 ; 工化, 58, 227 (1955)

十
三
外

B216 焼結型固体タンタルコ
ンデンサの研究(第3報)
—硝酸マンガンの熱分解ならびに再化成について—

新潟大工 井上寿雄・大久保昌男

比重1.2~1.18程度の国産ペレットを湿式化成する。化成条件としては、低電圧用 (<10W.V.) コンデンサ製造では0.01N 硫酸液、常温化成を行う。また、通常級 (35W.V.) コンデンサ製造は酢酸アンモン溶液、約70℃ 化成を用いた。陽極化成後、ペレットに硝酸マンガンを減圧含浸させ、ついで熱分解で二酸化マンガンを析出させた。これについて炉内温度を105℃~300℃、炉内保持時間を120分~1分間とした際に、それぞれの条件と漏洩電流との関連を得た。ついで、再化成電圧、再化成の回数と漏洩電流との関連を求めた。

これらに関しては恐らく、各メーカーでは多く求められていると思われるが、特に国産ペレットについてのデータは発表されていない。

B217 Ferrous Hydroxide の 電解酸化 (第3報)

慶大工 尾島輝彦・武井 武

さきに本研究等 FeSO₄ 水溶液に NaOH, NH₄OH を加えて Fe(OH)₂ を沈澱させ、弱アルカリ性で電解酸化すると γ -FeOOH が得られることを報告した。この FeSO₄ 水溶液に Mn²⁺, Ni²⁺ 等の金属イオンを配合し、アルカリを加えて得られる沈澱を電解酸化すると、これら金属イオンを固溶した γ -FeOOH が得られることが判った。そのさい固溶の状況、得られた固溶体の磁氣的性質、化学的性質は配合した金属イオンの種類、酸化時の状態によりそれぞれ異なる。

演者等は FeSO₄ 水溶液に Mn²⁺, Ni²⁺ 等の金属イオンを配合し、廻転鉄陽極を使用して懸濁液を攪拌しながら電解酸化した。電流密度は 0.2A/dm² 程度の低い電流密度でゆっくり酸化した。金属イオンを含む試料の固溶の状況、固溶体の性質を明らかにするために X 線解析、熱磁気天秤による測定、化学分析等を行った。

Mn²⁺ を配合した場合 γ -FeOOH (Orthorhombic) の格子定数 a₀, c₀ は $\frac{MnSO_4}{FeSO_4}$ のモル比が 0.02 程度までは直線的に Mn²⁺ の配合量の増加につれて少し減小した。b₀ は Mn²⁺ の配合量の増加とともに顕著に大きくなり $\frac{MnSO_4}{FeSO_4}$ のモル比が 0.02 程度までは直線的に増加している。この結果により Mn²⁺ の固溶限はこの程度であろうと考えられる。Mn²⁺ の配合比が増加するといずれの廻析線も次第にブロードとなり、 $\frac{MnSO_4}{FeSO_4}$ のモル比が 0.06 よりも大きくなると殆んど非晶質状態になる。

Ni²⁺ を配合した場合 b₀, c₀ については Mn²⁺ の場合と似た結果が得られたが、a₀ は Ni²⁺ の配合量の増加にもなって増加した。この場合も Ni²⁺ の配合量が増すにつれて次第に非晶質になる。アルカリに NaOH を使用すると Ni²⁺ の配合比 $\frac{NiSO_4}{FeSO_4}$ が 0.05 附近で γ -FeOOH の廻析線
~110~

は消失した。 Mn^{2+} , Ni^{2+} 等の金属イオンを含んだ γ -FeOOH の格子定数 a_0 , b_0 , c_0 は酸化時の状態例えば温度, 酸化速度等によっても変化する。

加熱脱水後生ずる磁化の強さは Mn^{2+} を配合した場合も Ni^{2+} を配合した場合も配合量が多くなるにつれて減少し, X線で非晶質であったものは $300^\circ C$ 程度の加熱では強磁性を示さない。以上のように Mn^{2+} , Ni^{2+} 等の金属イオンを γ -FeOOH 作製の際に配合するとその格子定数, 特に b_0 が顕著に変化することからこれらイオンが固溶していることは確かであると考えられる。このような固溶の機構について検討する。

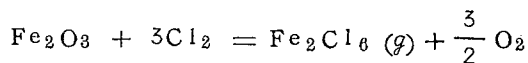
B218 フェライト原料としての酸化鉄の製造に関する研究

東京電気化学中研
東工大資源研

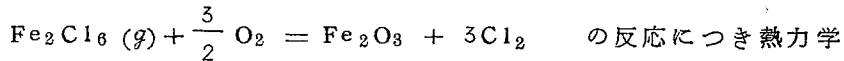
山崎貞一・稲垣 誠
宮沢照佳・石川 堯

1. 目的 フェライト原料としての金属酸化物は(1)高純度であること、(2)微粒子であることが要求されている。従来、用いられている酸化鉄は一般に湿式法により硫酸鉄硝酸鉄などをつくり、これを再結晶することにより純度をあげ、焙焼、粉碎して微粒子としている。本研究人らはこれらと全く異なる酸化鉄製法を提案する。すなわち酸化鉄原料を塩素化して無水塩化鉄とし、これを再昇華することにより純度をあげ(純化工程)、ついで気相酸素分解によって微粒子の酸化鉄を製造(微粒化工程)しようとするものである。

2. 方法 まず、原料鉄の塩素化については



$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6 (g) + 3\text{CO}$ などの関連する諸反応につき、また塩化鉄の酸素分解については



考察を行い、ついでやや大規模な装置によりパイライトシンダーなどを原料として塩素化実験を行った。気相酸素分解については外熱法、予熱法、および内熱法について比較検討し、製造工程の概略について考察した。

3. 結果 反応の熱力学的考察では酸化鉄の塩素化も他の金属酸化物同様、反応系に炭素を加えることにより十分低温で反応させ得ることを明らかにし、実験によって立証した。つぎに酸素分解工程については分解温度約300~900℃の範囲で実験を行い、外熱法よりも内熱法の方がすぐれていること、分解に用いるガスは酸素ガスより空気を使用した方がより微細な粒子の得られることなどを生成酸化鉄の電子顕微鏡、X線廻析、比重測定結果などから明らかにした。

B219 DEHPAによるウランの抽出機構

東工試 佐藤太一・後藤藤太郎

1. 目的

発表者らは中性および酸性有機リン化合物系溶剤によるウラン，トリウム等の抽出研究を行っている。そして化学関係学協会連合秋季研究発表大会（1960年10月19日）および第2回原子力研究総合発表会（1961年2月18日）において酸性有機リン化合物系溶剤のうちDEHPA { di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid } によるウランの抽出結果の一部を発表した。それゆえ本報告ではこれらの知見を基にして，平衡論的および構造論的見地よりDEHPAによるウランの抽出機構を検討する。

2. 実験

燈油を希釈剤としたDEHPA溶液により，硫酸および硝酸酸性水溶液からのウランの抽出を行った。そして酸濃度，DEHPA濃度，ウラン濃度，抽出温度，TBP存在の影響および分配平衡後の有機相中の酸性度の変化などを調べた。他方赤外線吸収スペクトルによりウランの抽出状態を検討した。

3. 結果

DEHPAによるウランの抽出効果は，硫酸溶液の場合硫酸濃度の増加により著しく減少する。ところが硝酸溶液の場合には硝酸濃度が3M以内では，硫酸溶液の場合と同様に酸濃度が増加するに従って分配係数は減少し，3Mで極小値を示す。しかし硝酸濃度が3M以上に増加すると，TBP抽出の場合と同様な傾向を見せ，分配係数は逆に増加し6Mで極大値を示し，さらに硝酸濃度が増加すると分配係数は減少する。また有機相中の酸性度は，硫酸溶液抽出の場合硫酸濃度の変化によりあまり影響をうけないが，硝酸溶液の場合はTBPによる抽出の場合と類似の傾向（特に6M附近が

著しい)を示すことがわかった。

他方分配平衡後の赤外線吸収スペクトルからはいずれの場合もウラニルと配位したP→Oの吸収が認められた。

それゆえDEHPAによるウランの抽出作用は H^+ によるイオン交換性の抽出と、P→Oの配位結合形成による抽出の両作用が存在し、酸濃度の低い場合は前者の作用が、濃度の高い場合には後者の作用が強く現われるものと思われる。そしてこれらの結果から、DEHPAによるウランの抽出機構を論ずる。

1. 発
を系
2月
した
よひ
2.
級
実
お
に
3.
に
で
出
し
ま
い

B220 脂肪族アミンによるウランの抽出

東工試 佐藤太一・渡辺 泰

1. 目的

発表者らは種々のアミン系溶剤によるウラン，トリウム等の抽出の問題を系統的に研究している。そして第2回原子力研究総合発表会（1961年2月18日）において二，三の脂肪族アミンによるウランの抽出結果を発表した。本発表ではさらにそれに引続き，種々の脂肪族アミンによる硫酸および硝酸溶液中のウランの抽出実験を行なった結果につき報告する。

2. 実験

ベンゼン，クロロホルム，燈油などにより適当に希釈した種々の1～3級脂肪族アミン溶液により，硫酸および硝酸酸性溶液からのウランの抽出実験を行った。そして酸濃度，アミン濃度，ウラン濃度，抽出温度の影響および有機相中の酸性度の変化などを調べた。他方赤外線吸収スペクトルによりウランの抽出状態を検討した。

3. 結果

脂肪族アミンによる硫酸溶液からのウランの抽出効果は硫酸濃度の増加により著しく減少するが，それぞれの抽出能力は1級>2級>3級のものであることが明らかとなった。しかし1級のアミンは単一の希釈剤では抽出時に第3相が形成され易い（この傾向は分子が大きいアミンの方が著しいので，アミルアルコールなどの高級アルコールを添加した混合系を希釈剤としなければならない。そして高級アルコール添加の影響は硫酸濃度の薄い場合に大きく現われる。一方3級アミンのウランの抽出能力は，単純なる3級アミンでは炭素数の多い方が大きく，メチル基の附加は抽出能力を増大させるものと思われる。なお硫酸溶液からのウランの抽出の場合，有機相中の酸性度は水溶液中の硫酸濃度の増加によりほぼ平衡値に達するこ

とが認められた。

これに対し脂肪族アミンによる硝酸溶液からのウランの抽出は硫酸溶液の場合と異なった抽出効果を示す。すなわち硝酸濃度の低い場合はウランの抽出効果はあまりよくないが、硝酸濃度の増加に従って分配係数は大となり6 M附近で極大値を示し、さらに硝酸濃度が増加すると分配係数は減少する。そして有機相中の酸性度は水溶液中の硝酸濃度の増加により次第に大となることがわかった。

さらに以上の分配平衡の結果と、赤外線吸収スペクトル実験の結果とより、脂肪族アミンによるウランの抽出機構を論ずる。

度溶液
ラン
大と
は減
次第

とよ

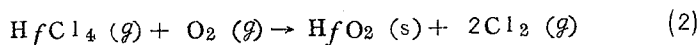
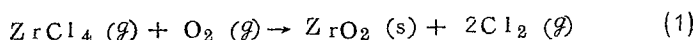
B221 Vapor phase dechlorination による Zr と Hf の分離に関する研究

東工大資源研

舟木好右衛門・内村孝太郎

1. 目的

Zr と Hf の分離法の一つとして, Vapor phase dechlorination と云われる方法がある。これはつぎの二つの反応,



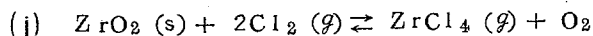
において, 反応度合の相違によって, 分離を行なう方法である。演者らはこれら二つの反応につき, 平衡論的立場および速度論的立場から, 詳細に検討を加え, この方法による分離法を吟味した。

2. 方法

(1), (2) の反応の平衡測定は, 純 ZrO_2 または HfO_2 に塩素ガスを通じて, 生成する ZrCl_4 または HfCl_4 を測定するいわゆる流動法によって行なった。

また(1), (2)の反応の反応速度の測定は, 透明石英製スプリングマンメーター中に, ZrCl_4 または HfCl_4 と O_2 とを入れ, 一定温度で, 一定時間加熱して, 反応した ZrCl_4 または, HfCl_4 の量を測定し, 反応速度定数, および活性化エネルギーを求めた。さらにえられた反応速度定数を用いて, ZrCl_4 中に3%の HfCl_4 を混入する場合, いろいろの条件で Vapor phase dechlorination を行なった場合の分離の度合を計算した。

3. 結果



に対する $\Delta G_{\text{Zr}}^{\circ}$ は

$$\Delta G_{Zr}^{\circ} = 54.3 \times 10^3 - 15.82 T$$

と表わされる。この測定値は、B. Prakash, C. V. Sundaran や, J. W. Evans らの計算値とかなりよく一致している。

一方 $HfO_2 (s) + 2Cl_2 (g) \rightleftharpoons HfCl_4 (g) + O_2$
 に対しては、

$$\Delta G_{Hf}^{\circ} = 51.5 \times 10^3 - 14.85 T$$

がえられた。この値は、B. Prakash, C. V. Sundaran や, J. W. Evans らの計算値とは非常に相異している。この原因は計算に用いられた $HfCl_4 (s)$ の生成熱の値が不正確なことにもよる。演者らの測定による ΔG_{Zr}° と ΔG_{Hf}° とは非常に近い値を有している。したがって、上の反応(1), (2)を平衡させるときは、反応の進行度にはほとんど差違が認められないことになり、B. Prakash, C. V. Sundaran らの結論と全く相反する。

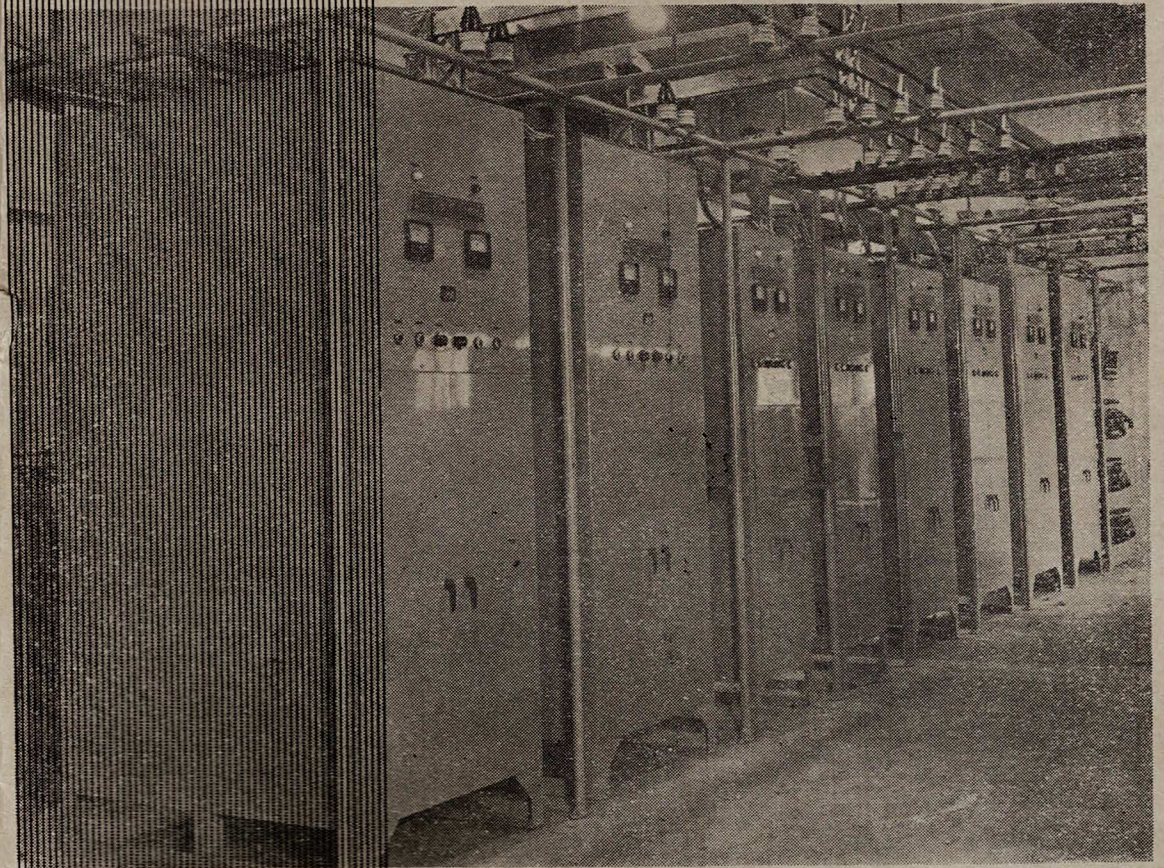
(ii) 反応(1), (2)に対する反応速度定数 k ($\text{mmHg}^{-1}, \text{hr}^{-1}$)は、おのおの

$$\log k_{Zr} = - \frac{5.3}{T} \times 10^3 + 4.25$$

$$\log k_{Hf} = - \frac{4.1}{T} \times 10^3 + 2.9$$

と表わされる。以上の値を用いて、 $ZrCl_4$ 中に3%の $HfCl_4$ が含まれている場合に対し、反応温度および反応時間をいろいろ変えた場合の生成 ZrO_2 中に含まれる HfO_2 の量を計算し、かなり有効な分離ができることを示した。

整流器



Toho

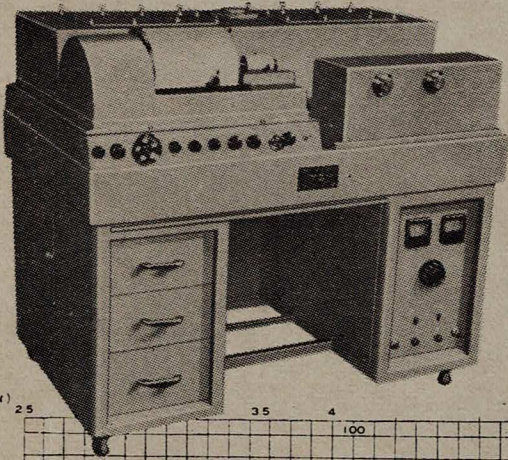
電	解	用
電	鍍	用
制	器	用
各	調	用
直	溶	用
	接	
	流	
	電	
	源	

東邦産研電気株式会社

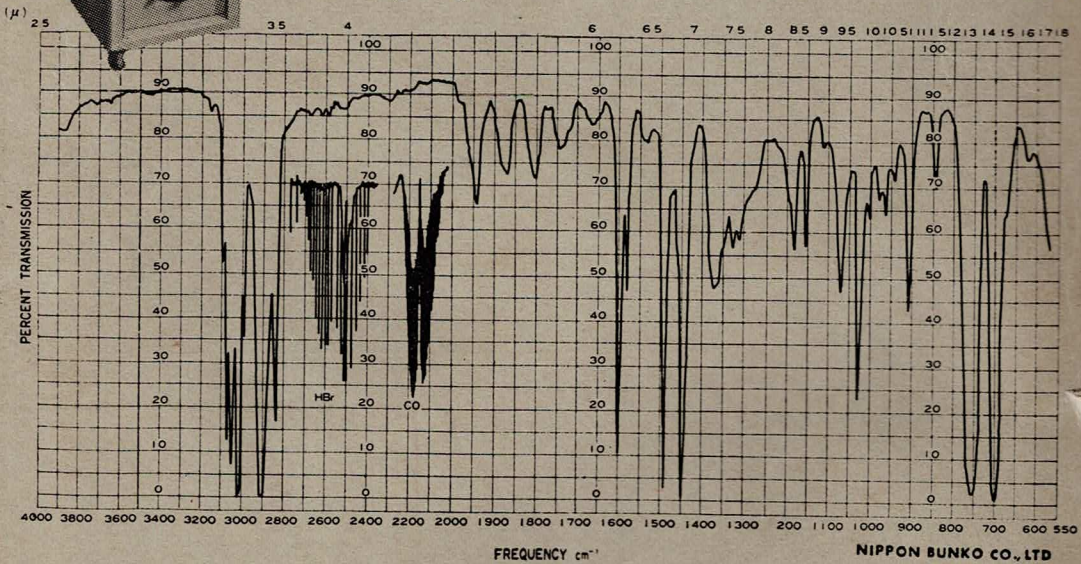
本社・工場 埼玉県北足立郡新座町北野133 (電)新座31-32
 東京事務所 東京都豊島区池袋東1丁目11(大和ビル) (電)971-1959 8992

日本分光 DS-401G型

回折格子赤外分光光度計



カタログ贈呈



サイズ 全高 104.6cm, 巾 122.6cm, 奥行75cm, 重量
約 380kg

- 性能 (1)波数範囲: 4000~550 cm^{-1}
 (2)精度: (a)波数 1次, 2次, 1 cm^{-1}
 3次, 4次, 2 cm^{-1}
 (b)透過度 100~95% $\pm 1\%$
 95~10% $\pm 0.3\%$
 10~0% $\pm 1\%$
 (3)再現性: (a)波数 0.5 cm^{-1}
 (b)透過度 0.3%

- (4)分解能: 0.25 cm^{-1}
 (5)波数駆動速度: 約 300 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ ~10 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ 迄連続可変
 (6)記録紙: (a)波数軸 1次, 2次, 17mm/100 cm^{-1}
 3次, 4次, 8.5mm/100 cm^{-1}
 $\times 2. \times 4. \times 8. \times 16.$ 送り可能
 (b)透過度軸. フルスケール 180 mm

日本分光工業株式会社

東京都板橋区板橋町 6-3309
 TEL 東京 (961) 1177-1806