

記事

会員移動状況 (昭和 37 年 9 月 2 日~11 月 8 日)

入会 維持会員:東北鉄鋼業(株)西島直巳, 昭と火業工業(株)森 晴

正会員:【東北・北海道支部】結城隆夫(東北金属), 新開良夫(東北大・学), 木村紀美(東北大・学)【関東支部】佐藤昭人(立教大・学), 森 力(神奈川大・学), 林尾一夫(屋井乾電池・群馬), 渋谷 巖(ジャパックス), 永井 弘(横浜国大), 角川正美(早大・学), 福田敏春(東工大), 神山吉二(不ニシ工業), 妹尾 学(東大生研), 新居欣造(東大・学), 清水紀生(日本電気), 増田 弘(横浜国大・学), 松丸雄次(横浜国大・学), 秋山正俊(横浜国大・学), 加藤忠士(横浜国大・学), 鈴木悦郎(横浜国大・学), 砂塚英夫(横浜国大・学), 望月政男(横浜国大・学), 山本良一(横浜国大・学), 安村元夫(横浜国大・学), 山本耕太郎(横浜国大・学), 金城芳雄(横浜国大・学), 郡司直樹(横浜国大・学), 吉田光男(横浜国大・学), 笹沼保英(横浜国大・学), 水地精夫(横浜国大・学), 村田 紘(横浜国大・学), 秋元昌久(横浜国大・学), 安西良矩(横浜国大・学), 池田 澄(横浜国大・学), 伊藤文夫(横浜国大・学), 石井恒司(横浜国大・学), 泉 章也(横浜国大・学), 柿崎征夫(横浜国大・学), 上島淳一(横浜国大・学), 木村知雄(横浜国大・学), 久利孝一(横浜国大・学), 黒岩勝昌(横浜国大・学), 辻田嘉之(横浜国大・学), 新村武雄(横浜国大・学), 高須由明(横浜国大・学), 真鍋元禄(横浜国大・学), 福田邦雄(横浜国大・学), 谷 昭仁(横浜国大・学), 真尾絃一郎(横浜国大・学), 熊代幸伸(横浜国大・学), 辻 利秀(横浜国大・学), 斎藤真在旺(横浜国大・学), 清水武重(横浜国大・学), 星野 寿(横浜国大・学)【中部支部】平井道雄(名工試), 加藤悦朗(名工試), 山村勝美(諏訪精工舎)【関西支部】藤井信吾(姫路工大・学), 井上義一(大阪産業セメント・研), 丸井孝夫(姫路工大・学), 吉川克爾(帝國化工・岡山), 加藤義治(村田製作所), 黒崎政之(マクセル電気), 小関公崇(愛媛大・学)【九州支部】梅本武夫佐(賀大・学), 宇都竜行(鹿児島大), 兼重 正(日本鉱業)

退会 正会員:【北陸支部】橋樑民吾【関東支部】伊賀 武, 吉田 博【関西支部】納谷良一, 酒井 登, 橋詰克男【九州支部】藤井 孝

編集委員会 9月6日(木)15.00 富士アイ会議室にて開催, 舟木委員長, 守永, 佐治, 本多, 春山, 山科 幹事, 青柳, 佐伯, 塩川, 柴崎, 高橋, 田中, 久野, 平井, 松田, 水池, 向, 松田各委員, 井上, 伊藤出席. 議事 1. 事務報告の後, 2. 報文審査を行ない, 3. 12月号編集案を立案, 4. 原稿依頼の件電熱化学委員会から要請された第2回自家発電に関する講演の原稿は青野氏に査読願った後第3回講演の依頼を決定する. 5. 進歩号表紙の件. デザインについて柴崎委員より説明があり, 副題工業物理化学を入れる点は庶務幹事と相談の上決定. 6. 用語委員会としては本会から田島, 早川両氏を推すこと, また幹事会決議による本会内部にも用語委員会を設けることを了承し, 編集委員会から担当幹事として本多幹事を推薦した. 7. 溶融塩特集について, 塩川委員より第31巻中に溶融塩特集を刊行したいとの提案があり, これを了承した.

編集委員会 10月26日(金)15.00 公務員横浜集会所(横浜市中区山手町)にて開催, 出席者舟木委員長, 佐治, 山科,

各幹事, 青柳, 小寺, 佐伯, 塩川, 柴崎, 高橋, 長補, 早川, 水池, 向各委員, 井上, 伊藤・議事 1. 幹事 春山志郎氏渡来につき辞任され, 後任として佐藤氏に委嘱を決議した. 2. 巻頭言執筆依頼件, 3. 総説, 講義執筆依頼の件, 4. 電気化学の進歩号の表紙を決定. 5. ボーランドより英文誌交換申し込みの件を了. 6. 報文審査を行なった.

秋季研究発表大会(化学関係連合) 10月27日(土), 28日の両日, 東大工学部にて開催. 講演件数202件の内, 電気化学部門20件を1号館13号室にて27日午後, 28日午前に行なった. 議長 黒田 正, 向 正夫, 井上英一, 佐藤 実, 山辺武郎の諸氏, 来聴者100名を越えた. 特別講演5件があり, 講演者は東洋高圧 柴田勝太郎, 東大薬 坪井正道, 協和醗酵 木下祝郎, 印刷化学 馬渡 務, 旭電化学工業 寺田善己男の諸氏. なお27日午後6時より学生会館別館にて各学協会関係者の懇親会を行なった.

カーボン氏講演会(本会主催 日本フェロアロイ協会, カーバイド工業会, 特殊製鉄協会共催, 日刊工業新聞後援) 10月30日(水)14.00 東京都産業会館にて開催, 電熱化学委員長青野武雄司会の下に 武井会長あいさつがあり, 大同製鋼(株)中岡章氏の通訳により次の題目にて講述せられ, 終わって多数質問応答があり17時に閉会した. 来聴者150名を越えた. 講演: 最近の製鉄炉大型化の傾向(リン酸炉, 直接還元用合金鉄炉, カーバイド炉, 前処理炉, 6本電極一列配置の炉, 鉍石溶解炉, その他のプロセス) レクトロメルト社 C.B. カールソン氏



委員会

連して)

1. ベリリウムについて(特に高純度に関する) 貴田勝造氏

2. 高純度金属ナトリウムの製造について

(昭和電工) 花岡暉夫氏

一次電池技術委員会(第100回) 6月18日(月) 彦根市郊外, 湖城荘にて開催, 出席者佐々木委員長, 三宅義, 高橋武, 吉沢, 長浦, 林, 石田, 田村, 村川, 熊田, 竹原, 山沢, 芦村, 阪口, 松田, 牧野, 松野, 高橋, 渡辺, 三木, 平井, 米山, 木田, 森川, 坂本, 瓦岡, 林繁, 青木, 押村, 山野, 村山, 池田, 議事, 下記講演を聴講した.

(1) 新しい熱電交換法について(京大工研) 坂口忠雄氏

(2) 欧米の研究事情について(阪大工) 田村英雄氏

2. 電池特集の編集に関して下記 6 氏を世話人として本部編集委員会に協力願うことに決めた. 佐々木熊三, 三宅義造, 牧野三郎, 高橋武彦, 長浦茂男, 平井竹次氏

3. 日本化学会と共催の討論会は主題を「一次電池及び燃料電池」とし, 11月6~8日のうち2日間開催することに決めた.

一次電池技術委員会(第101回) 9月27日(水)13.00 大阪中央電気クラブにて開催. 出席者 佐々木委員長, 三宅義, 高橋武, 吉沢, 長浦, 田村, 塩川, 熊田, 塩田, 林, 竹原, 松田, 大槻, 蛭木, 佐々木和, 松野, 高橋, 三宅, 渡辺, 三木, 泰, 白本, 本田, 古瀬, 松岡, 村山, 瓦岡, 池田, 豊田, 坂本, 青木, 渡辺昭 議事 1. 講演

電池反応の新しい方法 (京大工) 吉沢四郎氏

を聴講した. 2. 本協会が学術用語委員会を設置することに

り, 本委員会より委員推薦を三宅矩丈氏を介して要請があり, 審議の結果これに協力することとし, 高橋武彦委員に委嘱することに決めた. 3. 11月7, 8日両日開催の一次電池および燃料電池討論会の具体的運営方針につき, 高橋武彦委員より説明があり, 了承した.



支部

九州支部・第2回工業物理化学講習会 8月30日(木), 31日の両日生産性本部ゼミナール室(富士ビル)にて開催, 課目, 講師次の通り, 第1日 8月30日(木)有機化学反応の熱力学(九大) 楠浩一郎氏, 坂井 渡氏

第2日 8月31日(金)金属精錬における熱力学(九大) 柳ヶ瀬勉氏, 沢村金好氏, 聴講者62名.

東北北海道支部・講演, 談話の会と見学会 9月28日(金)14.00 秋田市長町 ニューグランド ホテルにて開催, 次の講演を行なった.

1. 二, 三の新金属について(東北大, 選研) 小野健二氏

2. 亜鉛製錬について(三菱金属鉱業) 田川 昇氏

3. 化学肥料工業のすう勢について(東北肥料) 大野数雄氏

講演終了後6時より同ホテルホールにおいて談話, 懇親会を催した. 翌29日(土)8.30 同ホテル前に集合し, 三菱金属鉱業秋田製錬所, 東北肥料秋田工場を見学した.

中部支部・金属戻処理に関する講演会と見学会 10月4日(木)13.00 名古屋駅前 中小企業センターにて開催, 次の講演を行なった.

1. 電子顕微鏡によるアルマイト皮膜の構造(日立製作所 中研) 赤堀 宏氏

2. 電気メッキ(おもに銅, ニッケル, クローム)最近の進歩とその問題点(阪府大) 石田武男氏

3. 最近のコーメッキの進歩(名古屋工業技試) 林 頼一氏

5日名古屋テレビ塔下にて9時集合, 貸切バスにより知立町知立技研工業株式会社に到り, 同社見学の後, 「メッキに関するJISについて」と題し 豊臣工業(株)中島勝氏の講演を聴講した. 終わって三ヶ根山を観光して17時30分名古屋に着した. 参加者40名.

九州支部・腐食防食討論会(第10回)九州支部, 防食専門委員会, 日本化学会他5者共催) 10月13日(土), 14日, 15日の3日間九大工学部防衛教室にて開催, 第1日は研究発表17件, 特別講演として「第2回国際金属不動態シンポジウム」に出席してと題し北大同本剛氏の講演があった. 第2日午前中A, B2会場にて研究発表16件があり, 午後A会場にて討論会を行なった. 講演次の4件に対しそれぞれ討議が行なわれた.

1. 工業用水と腐食(東工試) 重野隼太氏

2. 工業用水による腐食の問題点(日大) 山本洋一氏

3. 工業用水の腐食試験方法(防食技術者協会) 田尻勝紀氏

4. 汚染海水に対する耐食金属材料として海水水質と金属材料腐食との関係について

神戸製鋼(株)長府研 松田正美氏

3日間の来聴者169名. 終わって6時より懇親会を催した. 出席者59名, 第3日はA会場で研究発表5件, 特別講演として「船舶及び各種原動機における腐食上の諸問題」(三菱造船)と森政雄氏が行なわれ, B会場で6件の研究が発表された. なお午後若戸大橋, 関門遊覧を行なった. 参加者37名.

九州支部・ズーマン博士講演会(ポラログラフ学会, 日本分析化学会九州支部共催) 10月19日(金)13.00より九大

学部にて開催, 「最近のポラログラフイーについて」約1時間半にわたり講演があり, 終わって, 質疑応答あり16時閉会した. 来聴者約40名.

北陸支部・地方大会 10月19日(金)20日の両日開催, 第1日金沢大学理学部にて講演会を行なった. 午前中に学術講演13件を終わり, 特別講演を1時半開催せられ, 谷口支部長のあいさつがあり野村幹事司会の旁をとり,

1. 半導体材料の現状(信越化学) 瓜生敬三氏

2. 工学的にみた電解(京大) 吉沢四郎氏

2件を行ない, 後映画上映した. 来聴100名を越えた. 午後6時より石浦町仙室閣において懇親会を催し, 外村幹事のあいさつにより開宴し, なごやかな歓談のうちに8時頃閉会した. 出席者30名. 第2日は粟津駅前10時集合, 同行37名貸切バスにて小松製作所栗津工場, 同小松工場を見学, 大内のアルターザの製作製造, 鍛造, 溶接の工程を見学した. 途中那谷寺を見物し, 昼食休憩した. 3時半小松駅に帰着, 解散した. なお有志者は山代温泉に向かった.

関西支部・ツーマン博士講演会(日本分析化学会, 日本ポラログラフ学会と共催) 10月30日(金)14.00 府大中央図書館にて開催, 「有機ポラログラフイーとハメット」を主題とし約2時間講述された.

関西支部・見学会 10月19日(金)13.00 和歌山駅に集合, 南海バスにて住友金属工業和歌山製造所に13.20到着, 工場見学を行ない, 15.40 同工場発16時和歌山駅に帰着解散した. 参加者50名.

関東支部・秋季見学会(化学関係連合 秋季研究発表大会に続いて開催) 10月29日(月), 30日両日埼玉, 群馬両県下3工場を見学した. 風雨の中を朝8時30分東京駅前に集合, 9時東急観光バスにより同行36名. 雨のためややくくれて熊谷市に着いたのは12時過ぎみ研ビストンリング熊谷工場では昼食の接待を受け真殿研究所長より概要説明があり, 後工場内を巡覧し1時半ここを出発した. 1時間にして渋川市の 関東製鋼に到着

ここでは鉄板, 鉄棒のホットローリング, 鍛造は参加者の目を惹きました. 4時ここを出発して4時半伊香保旅館借手館に到着. 一泊して6時より夕食を共にした. 翌30日は夜来の雨も上がり快晴の見学日和となった. 8時半バスにて出発, 30分で榛毛湖畔に着き休憩1時間, 各自ケーブルカーにて山頂に登り両毛の山々をたては浅間の噴煙を遠く眺望した. ここから高崎を廻って安中東邦亜鉛製錬所に着いたのは正午過ぎ. ここで昼食の接待を受け小池の後, 同所々長村上氏の「10年前にも電気化学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

学

東邦亜鉛安中製錬所見学のスナップ

化学関係学協会連合

# 秋季研究発表大会講演要旨集

1 9 6 2

日時 10月27日(土), 28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・日本印刷学会・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

10月2日現在修正

秋季研究発表大会会場一覧

会場	10月27日(土)		10月28日(日)	
東大工学部	午前	午後	午前	午後
A 会場 1号館 13号室	/	電気化学	分析化学	地球化学 鉱物化学
B 会場 1号館 14号室	/	有機合成	顔料,塗料, インサツインキ	原子核化学 物理化学
C 会場 1号館 15号室	/	無機化学	窯業	
D 会場 2号館 21号室	/	高分子物理 高分子化学	プラスチック,合成繊維, 繊維,パルプ	
E 会場 2号館 25号室	/	有機化学,油脂 生物化学,石炭 タール,燃焼	酸アルカリ,ヤ 金,防災化学, 化学工学	糖類,発酵,食 品,工場廃棄物
F 会場 2号館 26号室	/	特1 特2	/	プラスチック, 合成繊維,高分 子物理,高分子化学
G 会場 2号館 大講堂	/	/	特3	特4 特5 特6

特別会場

- |    |     |     |     |       |                         |
|----|-----|-----|-----|-------|-------------------------|
| 1. | 27日 | 13時 | F会場 | 柴田勝太郎 | わが国の高圧化学工業の展望           |
| 2. | 〃   | 14時 | 〃   | 坪井正道  | アミノ酸光学異性とトリペプチド鎖<br>の構造 |
| 3. | 28日 | 11時 | G会場 | 木下祝郎  | アミノ酸醱酵                  |
| 4. | 〃   | 13時 | 〃   | 馬渡務   | 流動はじめた印刷技術              |
| 5. | 〃   | 14時 | 〃   | 寺田喜巳男 | 動脈硬化と油脂                 |
| 6. | 〃   | 15時 | 〃   | 横山正明  | 磷を含む高分子について             |

化学関係学協会連合

## 昭和37年度 秋季研究発表大会

主催 化学関係学協会連絡委員会

会 期 10月27日(土)～28日(日)

会 場 東京大学工学部(文京区本富士町)

[交通]

学校バス:お茶の水駅南口↔東大, 上野駅↔東大

都電およびその他のバス:東大正門下車

- 備 考 (1) ○印は連名の場合の講演者, ( )内の略号は勤務先を示す。  
(2) 講演時間は討論を含め1件15分。

A 会 場	
工 学 部	
1号館	13号室

10月27日(土)

—(午後1時より)—

(電 気 化 学 )

- A 0 1. 銅の陽極分極に及ぼす固溶金属の影響(秋大鉦)鈴木信一郎  
A 0 2. 亜鉛メッキの電気化学的諸特性(静工試)丸山謙次○柳原 護  
A 0 3. 縮合リン酸製造用耐食材料について(統)(東工大)向 正夫  
○佐治 孝・鷺塚孝俊  
A 0 4. セノタイムよりリットリウム抽出(電気試)○谷井勢市・錦  
織経次郎・佐竹=雄

- A 0 5. 塩化ベリリウムの分解電圧(東工大)黒田 正○松本 修
- A 0 6. 金属陽イオン可逆電極の蓄電池への応用(名工大)○古見信一  
久保利道 坂下仁司
- A 0 7. 焼結式アルカリ蓄電池用セパレーターの研究(松下電器中研)  
○岩城 勉・平井竹次・天野保司
- A 0 8. 銀・亜鉛・アルカリ蓄電池の充放電中のインピーダンス(松下  
電器中研)○小川博通・大平 司・平井竹次・天野保司
- A 0 9. 酸化還元系有機物を用いる電池に関する研究才 2 報(東工大)  
水口 純・○鈴木周一・高橋不二雄・柏谷堅太郎
- A 1 0. 強磁性電着膜の製法と特性(東工大)○梅木信治・佐藤 実・  
星野 愷・佐藤 実・今岡保郎
- A 1 1. 酸化鉄の半導体的特性(東工大)○今岡保郎・佐藤 実・星野  
愷
- A 1 2.  $SiO_2$  薄膜の保護特性(電通研)○森尾篤夫・齊藤武雄・  
西村陽雄・広田昭一
- A 1 3. III-V 族化合物半導体単結晶の電気的特性(I)(東芝電)○中村  
正克・中島正博・三浦政博
- A 1 4. 固態電解質の導電率, 才 8 報 沃化銀-硫化銀系の導電率(名  
大工)高橋武彦・○山本 治
- A 1 5. 無水エチレンジアミン中の電気化学的研究(Indiana 大学)  
W. B. Schaap. ○金 俊容
- A 1 6. クロム明ばん結晶の晶出速度について(京大工)西原清廉○倉  
知三夫
- 10月28日(日)
- (午前9時より)—
- A 1 7. 電解二酸化マンガンの研究(才 1 報)粒度(鉄興社中研)小久  
保源太郎・今井琢也○小柴淳治
- A 1 8. トロピリウムイオンおよびトロポンの電解製造(東工大)水口  
純○大橋 力

- A 1 9. 硫酸-硫酸クロム廃液の電解再生および無水クロム酸の電解的製造(東工大)○水口 純・寺川騏一郎・樋山智親
- A 2 0. イオン交換膜における錯イオンの透過性および酒石酸の存在に於ける  $\text{Fe}^{3+}$  マグネシウムイオン透過性について。(昭和薬大) 上井一郎○田中竜夫・岡本 瞳・金子靖明・鈴木宣子・山辺武郎

(分 析 化 学)

- A 2 1. 有機窒素化合物の分析法, オ4報 次亜塩素酸ナトリウムと  $\alpha$ -ナフトールによる窒素の吸光光度定量法(東工試)○森田弥左エ門・小暮幸全
- A 2 2. メチルチモールブルーによるベリリウム銅合金中の希土類元素の吸光光度定量(電気試)○岡田浩子・金子啓二・後関璋一
- A 2 3. 吸光光度法によるフェロアロイ分析法, オ7報 タンタル(鉄興社中研)今井琢也○南雲信光・弦巻一郎
- A 2 4.  $\text{Mn}$ 系フェライト中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ の定量(東芝)高橋 一・小島 鉄○浅野雅文・木下雅史
- A 2 5. イオン交換樹脂を用いるアルデヒド類の微量検出法(衛生試)辻 章夫
- A 2 6. 各種成型多孔質金属の有機微量元素分析法への応用研究, オ16報 酸素超微量定量法(名市大薬)○今枝一男・木下弥兵衛
- A 2 7. 溶存酸素超自動分析計の試作(その2)(日立研)丹野和夫
- A 2 8. シリカ分析計の試作(日立研)丹野和夫

-(午後1時より)-

- A 2 9. 回転吊下水銀滴電極を用いる交流ポーラログラフイー(九大工)石橋信彦○鎌田隆男・清山哲郎

## A01 銅の陽極分極に及ぼす固溶金属の影響

(秋田大鉱山) 鈴木信一郎

1. 金属の電解精製においては陽極分極を出来るだけ小さくすることが望ましい。金属が合金すればその合金の生成遊離エネルギーに相当するだけ貴になるので陽極分極はそれだけ大きくなるが、この値は一般には僅かである。本研究では電気銅に種々の金属を固溶させてそれらの陽極分極を比較した。

2. 陽極として銅にNi, Zn, Al, Ag及びAuを固溶させたものと、常温では固溶度が少ないので高温から水中急冷してつくったFe, Sb, Mg, P及びAgを含む銅固溶体を使用した。電解液は硫酸性硫酸銅溶液、電解温度25, 40及び55°C、電流密度0.1~5 Amp/dm<sup>2</sup>である。照合電極は硫酸水銀極を使用し、尖端の位置を陽極表面から10及び20mm離れて測定し0に外挿した値をもつて陽極電位とした。尚各陽極についてX線回折を行ない銅結晶格子の変化をしらべた。

3. Ni, Zn及びAlを固溶させた場合は電気銅との差は殆んど認められなかったが、Ag及びAuを固溶させた場合には陽極分極が小さくなる場合が認められた。又水中急冷した強制固溶体にあつてはAgの場合だけ顕著な減少を示したのに対して、SbとPは大きい分極を示した。MgとFeは殆んど差が認められなかった。以上の様な固溶金属の陽極分極に及ぼす影響と銅陽極の結晶格子の変化との関係について考察を行った。

## A02 亜鉛メッキの電気化学的諸特性

(静工試) 丸山謙次 ○柳原護

1. メッキ法として種々の電流波形が発表されているが、亜鉛メッキに対してはいずれもあまり期待すべき効果は得られない。この原因を究明し、あわせてシアン錯塩よりの亜鉛メッキ機構を説明する手がかりを得ようとした。

2. 常法に従い、電流-電圧曲線、加電圧変化による電極電位の変化、及び通電後両極を短絡した際に生ずる逆電流、逆電圧等を測定した。

3. 電流電圧曲線では、1.4V附近において不働態化がみられ、1V附近、4V附近に変曲点が存在する。両極電位は陽極では変化が少く、陰極電位はハーリンク等の文献に示されるものとほぼ一致した曲線が得られるがターフェル式には従わない。逆電流は2P~

30 A/dm<sup>2</sup>の電流密度の場合を除いて電解電流の増加に対して減少の傾向を示し、逆電圧は加電圧4V附近にピークを持つ曲線となる。

このほかいくつかのデータを参考として、亜鉛メッキの特異性について考察する。

## A03 縮合リン酸 製造用 耐食性材料について (続)

(東工大) 向 正夫 ○ 佐治 寿 齋塚孝俊

1 工業用試薬として漸く需要の開発が見込まれている縮合リン酸の量産にさいし、その製造装置や容器に使用できるような耐食性を有する材料の選択は、もっとも吾慮している問題である。前報では、各種ステンレスおよびTi, Zr, Taなどの諸金属材料について本試薬に対する耐食性を検討した結果、Taがもっとも優れた材料であることを認めた。本報では、前報を補足する意味で、2, 3の新たな金属材料を追加供試するとともに、各種の非金属材料についても検討を加えた。

2, 3 市販リン酸に $P_2O_5$ を添加、熟成して調製した $P_2O_5$  72%, 85%の2種の縮合リン酸(100~300°C)中に、各種試片を1~5分浸漬してその重量変化を観察した結果、①金属材料として今回新しく追加したIridium Rの耐食性は、同一系統のHastelloy Bにくらべて意外に悪いことから、この種Ni基合金類において、Ni以外の組成の差異がその耐食性に与える著しい影響を認められた。②Hastelloy Bに対する陽極防食の効果はかなり顕著であるが、なおTaに及ぼさないことが分かった。③非金属材料としてガラスの耐食性はケイ酸分の多いホウ酸ガラスが比較的良好であった。④4フッ化エタレンならびに3フッ化塩化エタレンは200°C以下の縮合リン酸中においてガラスに優る充分な耐食性が見出された。しかし、これらの非金属材料では、その機械的強度や耐熱性、また成型、被覆の加工性などの諸点においてなお検討を必要とする。

## A04 ゼノタイムよりイットリウムの抽出

(専試) ° 谷井 繁市 錦織 経次郎 佐竹 二雄

1 ゼノタイムより稀土を抽出する場合、従来硫酸分解による湿式法が一般に行われてきたがこの種磷酸塩処理は操作が煩雑であり、ゼノタイムを直接塩化すし、さらに処理工程を単純化し、イオン交換樹脂により容易に高純度酸化イットリウムを得る方法の条件を検討した。

2 試料は100~200メッシュに粉砕したゼノタイムに一定量の炭素とデキストリンを水で混和し、空気中350°Cで焼成したものを石英ボートに入れた石英管中で所定温度で塩素ガスにより塩化、排気ガスを分析して塩化課程を調べ、塩化後は稀土塩化物を弱磷酸液で抽出し、稀酸除去し、焼灼して抽出量を測った。又得られた塩化稀土を簡単な分液操作で塩化イオン交換樹脂を充填した硝子製のラムゼイ管に展開し、EDTA-銅液により逐次分離を本出た。

3 ゼノタイムの塩化は700°C近から生成し、温度を750~950°Cに変化した場合高純度抽出時間は短縮される。ゼノタイムでは30分で大部が反応した。炭素の配合比は極低濃度の1.5~2.0%と、塩素流量は100~150 cc/minであった。ゼノタイム60gの場合抽出率90%以上を得た。之れと同様、稀土比3:1とし、0.52 EDTAアミンを0.5%濃度で溶解、その同流速1 cc/cm<sup>2</sup>で流速は70~80°Cで連続変化し、30分程度に0.5%抽出率以上、90%の高純度を得た。

## A05 塩化ベリリウムの分解電圧

(東工大) 黒田 正・松本 修

1.  $\text{BeCl}_2$ の熔融塩電解による金属ベリリウム製造の際に電極間に作用させる電位を $\text{BeCl}_2$ の分解電圧以上にする必要がある。分解電圧を知る一つの方法として熔融塩電池の起電力を測定し、あわせて電解に用いる溶媒系の選択の資料を得ることを目的として本実験を行った。

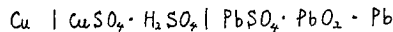
2.  $\text{Be(s)}|\text{BeCl}_2(\text{l})|\text{KCl-LiCl(共晶)}(\text{l})|\text{Cl}_2(\text{g})$ 電池を形成し $\text{BeCl}_2$ 濃度0.2~0.6モル分率の範囲で $410^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ における起電力を測定した。容器にはパイレックスガラスU字管を用いた。陽極は分光分析用カーボンで $\text{Cl}_2$ ガスを飽和させて $\text{Cl}_2$ 電極とした。また陰極にはベリリウム金属を用いた。

3. 電池起電力測定値はそれぞれの組成と温度に対して勾配が負の直線関係を示した。各温度における測定値を $\text{BeCl}_2$ 濃度1モル分率に外挿した値は熱的データから求めた理論分解電圧とほぼ一致した。Nernstの式から求めた値と実測値との間には相当の差がみられるが熱的データから求めた値と外挿値の一致から電池の起電反応は $\text{Be(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{BeCl}_2(\text{l})$ に示されるように2電子反応であると考えられる。測定値は熱力学的平衡反応との対応が示されたのでそれぞれの組成における熱力学的特性値を算出しあわせて熔融塩系の熱力学的考察を試みた。

## A06 金属陽イオン可逆電極の蓄電池への応用 (Cu-PbO<sub>2</sub>蓄電池)

(名工大) 古見信一・久保利道・坂下仁司

1 実用電池の両極には在来陰イオン可逆電極が採用されている。然し貴な金属はその陽イオンがある程度電解液中に存在すれば、 $\text{H}^+$ や種々の卑な金属陽イオンが相当量共存しても、常に優秀な可逆電極として作用する。そこで一つの極は陰イオンに就いて他極は金属板で陽イオンに就いて、それぞれ可逆的に反応する両極をもった蓄電池の構成を考慮して、次の電池を試作して観察した。



2 銅陰極は陽イオン可逆電極としてその可逆性の優秀なために、過酸化鉛陽極は単極電位が大きく陰イオン可逆電極として色々の長所をもつために利用された。

3 この電池の起電力は計算から予期される通り約1.43Vである。電解液が多少酸性で $\text{Cu}^{2+}$ の色を帯びる限りは、陰極は常に銅電量計の両極のように美麗な表面を保ち、充電時に $\text{H}^+$ や他の陽イオンが電着したり放電時に酸化物を生じたりせず、電極や溶液を汚損する懸念はない。長期開放状態で放置しても多量の $\text{SO}_4^{2-}$ が $\text{CuSO}_4$ の成分として溶液中に存在するので、鉛陽極のサルフェーションを抑制する効果は顕著で析出物の還元は軽微である。また充電時陽極からのガスの析出は少く陰極からは発生しない。充電後も長期開放してもガスの析出は陽極に僅かに見られるのみで、自己放電もまた非常に僅小である。このガス析出の少いことと陰極は薄くて加工容易な金属板であるため、軽便で乾電池型への改造にも期待が持たれ、本構成は興味ある蓄電池形式の一つと考えられる。

## A07 凝結式アルカリ蓄電池用セパレータの研究

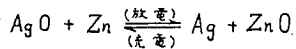
(松下電器中研) ○岩城 勲・平井竹次・天野保司

1. 凝結式アルカリ蓄電池の小型軽量化の目的でセパレータの検討を行なった。セパレータの形としては、膜状のものの方が目的のために最も適していることは明らかである。この場合、①うすくて強度が大、②耐アルカリ性、耐酸化性、③電気抵抗が小、④電極は劣影響を受けない、⑤安価であるなどの性質を満足せねばならないが、現在市販の膜には特に③が満足できない。そこでこれらの条件を満足する膜状セパレータを試作し電池に組み込んでその特性を検討した。
2. 主にポリビニルアルコール (P.V.A.) を主成分として種々変性したものをつくり、ポリアミド繊維布と併用して電池に組込んだ。その電圧、放電容量を調べ、更に充放電サイクルを繰り返して電池の性能および膜の状態を観察し、各種の変性の優劣を判定した。変性の方法としては、アセタール化、他の物質の添加、共重合などがとりあげた。
3. ③については主に電池の電圧を判定し、④⑤は充放電サイクルの結果から判定した結果、P.V.A. にキラミンとホルマリンを添加後熱処理したものの、P.V.A. にポリビニルピロリドンを添加したものが優れていることがわかった。

## A08 銀・亜鉛アルカリ蓄電池の充放電中のインピーダンス

(松下電器中研) ○小川博通・大平 司・平井竹次・天野保司

1. 銀・亜鉛アルカリ蓄電池の充放電における主反応は次式で示すことができる。



これに対し、陽極では  $\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}$ 、陰極では  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnO}$  などの段階的の反応が提示されているが、不明な点も多い。これらの反応機構の解明は、銀・亜鉛アルカリ蓄電池の特性向上に大いに関連性が深い。そこで、充放電中の電池の内部抵抗の変化を陽極および陰極にわけて検討するとともに、それぞれの充放電反応についても考察した。

2. 試作電池の初充電、充電および種々の電流値による放電中ならびにそれぞれの充放電中に回路を開き放置した場合の抵抗成分を低インピーダンスブリッジで測定した。また、Kordeshらによる Sine Wave Pulse Current Tester を使用して測定される開路電圧と抵抗成分との関係についても検討した。

3. 初充電を除けば、充放電中の電池の内部抵抗はそのほとんどが陽極によって支配されている。また、充放電中に電池を開路状態で放置した場合の抵抗成分の変化から、陽極において、 $\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}$  で示される直接反応が起こる可能性が大きいことが推察された。陰極反応については、充放電中の抵抗成分の測定だけでは明確なことは認められなかった。

## A09 酸化還元系有機物を用いる電池に関する研究(才2報)

(東工大資源研) 水口 純・鈴木周一・高橋不二雄・柏谷堅太郎

1. さきに著者は生体内の電子伝達系と電池反応殊にカソード反応から導入することとを試し、酸化還元系有機物としてキノン-ハイドロキノン系と醗素或は、シスチン-システイン系と鉄イオンとを用いて電池を形成せしめ、カソード反応として一応所期の目的を果すことが出来た。今回はキノン-ハイドロキノンの酸化還元系に対して醗素と類似作用を行う化合物を探求し、生体反応を模した新電池反応の実用化の途を拓くことを目的とした。

2. 酸化還元反応を可逆的に行う有機化合物としてハイドロキノンを電池のカソードの減極剤として作用せしめ空気を通導し、醗素に代替し得る化合物を加えて電子伝達系を形成せしめて電池を構成し、定電流放電特性に及ぼす添加剤、pHの影響などを検討した。

3. キノン-ハイドロキノン系に対して醗素(ラツカーゼ)と類似の作用を呈する化合物としては  $\text{CuSO}_4$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合液が空気通導の下で、キノンのみを用いた場合に匹敵する定電流放電特性を示すことが判った。

## A10 強磁性電着膜の製法と特性

(東工大) 梅木信治・今岡保郎・佐藤 実・星野 愷

1. 適当な条件で製造したコバルト-ニッケル-リン合金の電着膜の磁性は、高保磁力で高磁束密度を示す。製造時の電着液の組成、濃度、pH、温度および電流密度などの諸条件と電着膜の特性との関係を調べることを目的として実験を行なった。

2. 電着液はコバルト塩、ニッケル塩、塩化アンモニウムおよび次亜リン酸ナトリウムの混合水溶液を用い、電着基板は厚さ 0.1 mm の銅板を使用した。電着条件として (A)  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  の比、(B)  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  の初濃度、(C) 塩化アンモニウムの添加量、(D) 次亜リン酸ナトリウムの添加量、(E) pH、(F) 温度、(G) カキマセの有無、(H) 電流密度などを因子としてとりあげ、いかにわす水準とし  $L_{22}(3^4)$  型の直交配列表にもとづいて実験を行ない、得られた試料の磁気特性を測定し、保磁力および  $J_r/J_m$  の値について分散分析を実施した。また X線ディフラクターによって電着膜の構造を解析した。

3. 磁気特性の一例を示すと保磁力 950 oersted, 飽和磁化 750 gauss, 残留磁気 570 gauss である。また X線分析の結果電着膜の結晶系は六方であり、(100) および (110) が膜面に対して平行に発達していることがわかった。

## A11 酸化鉄の半導体的特性

(東工大) ○今岡保郎・佐藤 実・星野 愷

1. 磁性材料の原料として用いられる $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の半導体的特性を調べた。高純度の $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は室温において $10^{11-13} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有するが、電導性を増加させるためバナジウムを微量添加しその特性を検討した。

2. 硫酸ア-鉄水溶液とシュウ酸からシュウ酸鉄を沈殿させ、 $500^\circ\text{C}$ で熱分解を行ない $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とする。これにバナジウム含有量が0.1~5.0原子%になるように五酸化バナジウムを添加し、メタアルコールで湿式混合を行なった。 $650^\circ\text{C}$ で仮焼成の後、 $1 \text{ ton/cm}^2$ の圧力で成型し、酸素気流中で $700^\circ\text{C}$ 、10分の焼成を行ない測定用試料を得た。導電率 $\sigma$ および熱起電力 $V_S$ の測定を行なった。 $\sigma$ は $-180 \sim 700^\circ\text{C}$ 、 $V_S$ は $50 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で測定し、 $\sigma$ と $1/T$ 、 $Q/T$ と $T$  ( $Q$ は熱電能)の関係を求めた。

3. バナジウムを含まない $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ はP型であるが、バナジウム添加 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ はN型である。前者は $\log \sigma$ と $1/T$ の関係が直線となり、真性半導体に適用される $\sigma = A \exp(-E/2kT)$ の関係を満たす。勾配から求めた禁制帯の幅は約2.0 eVである。バナジウム含有量の増加にともない導電率は増大する。 $\sigma$ および $Q/T$ の値から移動度 $\mu$ の温度変化を求めると、 $\mu$ は温度とともに上昇し5.0原子%含有試料では活性化エネルギーが約0.2 eVになる。

## A12 $\text{SiO}_2$ 薄膜の保護特性

(電通研) ○森尾篤夫 齊藤武雄 西村陽雄 広田昭一

1. ケイ酸エチルの熱分解による $\text{SiO}_2$ 薄膜の作製法及びその電気特性の若干については既に報告した。然し $\text{SiO}_2$ 薄膜は化学的に極めて安定でありその機械的特性を明らかにすることにより広範囲な応用面が考えられる。 $\tau = T$ 金属板上に $\text{SiO}_2$ 薄膜を作製しその各種特性を検討してみた。

2. 基板金属としてはニッケル鉄銅モリブデンを使用した。 $\text{SiO}_2$ 薄膜はケイ酸エチル蒸気と熱分解する方法により作製し皮膜の厚さ或はその生成速度等を変化せしめた試料につき熱天秤ひっかけ試験機顕微鏡等を用い耐熱耐機械的特性を検討した。

3. 皮膜は熱衝撃には極めて強く $1000^\circ\text{C}$ 程度の温度差の試験には異常はみられなかった。然し初期に瑕を有し強いひずみを加えておくと亀裂を生ずる。大気中に加熱するとピンホールが存在するため $3 \sim 4 \mu$ 程度の厚さに被覆しても徐々に金属板の酸化が行われた。ピンホールは $2 \mu$ 程度の厚さ迄は相当数存在するが $4 \mu$ 程度になると $1 \sim 2 \mu/\text{cm}^2$ 程度に減少する。然しなほ厚くすると皮膜に亀裂が生ずる。金属板に対する附着力は極めて強くマイクロナイフにより0.1%割れを作製する方法によっても100割れ中割れしたものは全くなかった。

# A13

## Ⅱ-V族化合物半導体単結晶の電子的特性 (Ⅱ)

(東京半導体技術部) ○中村正克 中島正博 三輪政博

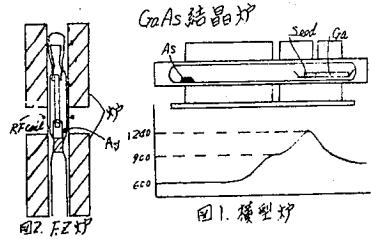
1 Ga- $\text{Si}$ に比して禁止帯幅及び電子移動度の大きいことからⅡ-V族化合物半導体は高温高周波領域で作動可能な半導体材料として注目されていり、今回我々はトランジスタホール素子用としてGaAs、InAs単結晶の試作をい高純度化について検討した。

2 (a)原料メタルの精製 ①Ga(In):真空中500℃~600℃で加熱し揮発性不純物を除去する。②As:不純物大半はSで近められている。従ってこの実験でもSの除去に重点を置いた。即ちPbをAsと共に封管溶解しSをPbSとして除去する。(b)結晶成長 InAsは水平Zone leveling法GaAsは封管Floating Zone法で行った。装置の概略を図1、図2に図示する。

3 (1)水平Zone leveling法: InAs-GaAs共に帯域精製は行われ難く又InAsでは原料メタルの精製により比較的容易に高純度化出来るがGaAsでは石英ボートからのSiの混入が激しく高純度化は困難である。測定結果: ホール移動度

$$\mu_H \approx 26,500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} (\text{InAs}), 4,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} (\text{GaAs})$$

(2) Floating Zone法: 封管法であるが種結晶の回転が出来ず単結晶化が非常に困難ではあるが直至8mm長さ80mmの単結晶化に成功した。ホール移動度  $\mu_H \approx 3,600 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$



# A14

## 固態電解質の導電率 (第8報) 次化銀-硫化銀系の導電率

(名大工) 高橋武彦 ○山本治

1. 固態電解質の導電率について、1~7報迄次化銅、次化銀及びこれらに不純物を混入した系について報告してきた。従来のこれらの電解質は比較的イオン導電性の大きなものでも室温では  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  程度である。本報においては、さらにイオン導電性の大きな電解質を探求する目的で実験を行った。

2. 次化銀-硫化銀系につき、各組成における全導電率 ( $\sigma_t$ ) 及び電子導電率 ( $\sigma_e$ ) とそれらの室温~200℃における温度変化を測定した。測定法は、前報と同様で、 $\sigma_t$ は1000サイクル交流による常法で、また $\sigma_e$ はC Wagnerの分極法を用いた。

3. 演者等の第5報によると硫化銀は、室温において、 $\sigma_t = 2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ なる測定値をえたが電子導電率が90%以上である。しるは硫化銀に次化銀を混入すると、電子導電率が減少しイオン導電率 ( $\sigma_i$ ) は増大する。次化銀30%-硫化銀70%系において、室温で  $\sigma_i = 1 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_e = 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。又、次化銀70%-硫化銀30%系においては、 $\sigma_i = 3 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_e \approx 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ なる値をえた。本測定値より、次化銀70%-硫化銀30%系の電解質を用いれば、室温で内部抵抗10 $\Omega$ 程度の固態電解質電池を作ることが可能なることを示している。

## A15 無水エチレンジアミン中の電気化学的研究

(インジアン大学、米国) O金俊容・W.B.Schaap

1. 目的 非水溶液中の電気化学は次第に注目されてきたが、着者は無水エチレンジアミン溶液中における各種イオンの活量を Debye-Hückel および Onsager の式を用いて計算し、一方実測値と比較した。また同溶液中にて酸・塩基滴定を行い、水溶液中のそれと比較した。最後にポーログラフ法をこの溶液中にて誘導し、実測値と比較した。
2. 方法 酸化還元電位の測定を行うため特殊な電極—多孔・シタターしたステンレス細電極を用いた。対照電極として亜鉛アマルガム・塩化亜鉛電極を用いた。既知量の酸溶液を上記指示電極を持つ槽に入水、特殊に考案したビュレットにより塩基を滴下し、3~5分の間隔において電位を測定した。ポーログラフは Sargent Model XXI を用いた。
3. 結果 Debye-Hückel および Onsager 式における  $D$  に  $12.5 \pm 0.5$ ,  $\chi$  に  $1.54 C_p$  を用い実測値とよく一致を見た。金属イオンの種類によっては酸化還元電位系列が水溶液とことなることがある。有機二塩基性酸の中和滴定を行って水溶液中のそれと比較した。

## A16 フロム明ばん結晶の晶出速度について

(京大工) 西原清麻、O倉知三夫

1. フロム明ばんの製造工程では、硫酸を含む硫酸フロム溶液からの明ばん結晶の晶出速度が遅いために長時日を要し、工業的に不都合な工程となっている。よってこの結晶速度を促進せしめる方法について検討した。
2. i) 微粉砕したアンモニウムフロム明ばん結晶を各種溶液に入れ、30°C に保ってその溶解速度と溶解度を測定した。ii) 硫酸と硫酸フロムとの混合溶液を攪拌しながら 30°C に保ち、明ばん結晶の晶出速度を測定した。iii) 濃厚なフロム明ばん溶液に  $Cr^{2+}$  イオンを添加した場合、各種還元剤を添加した場合および電解還元した場合の各種の条件が明ばん結晶の晶出速度に及ぼす影響について調べた。また溶液中の  $Cr^{2+}$  イオンの挙動についても調べた。
3. アンモニウムフロム明ばん結晶を 30°C において、各種溶液中に溶解する場合、フロム濃度が定常値に達するには 20日内外を要し、その溶解速度は極めて遅い。明ばんの溶解度は純水に対しては 38.1g/l、硫酸 300g/l の溶液では 16.6g/l、1規定硫酸では 34.6g/l となり、溶液の pH 値を 3.0 に調節した場合には 62g/l 以上となる。溶液の pH 値を調節しない場合には、明ばんが溶解するにつれて溶液の pH 値は低下する。  
純粋なフロム明ばんの濃厚溶液を 30°C に保って、明ばん結晶を晶出せしめるとき、その晶出速度は極めて遅く、大部分の結晶が晶出を完了したときの溶液中のフロム濃度は 38.1g/l である。なお溶液の pH 値は結晶の晶出に伴って上昇する。  
純粋なフロム明ばんの濃厚溶液に  $Cr^{2+}$  イオンあるいは  $Cr^{3+}$  イオンを生ずる如き強力な還元剤を添加するか、または電解還元を行えば、明ばん結晶の晶出速度は促進される。その作用は溶液中の全フロム濃度硫酸濃度および水素イオン濃度が高いほど、溶液の加熱時間が短いほど、温度が低いほど大きい。 $Fe^{2+}$  イオンを含む明ばん溶液に  $Cr^{2+}$  イオンを添加した場合には、その晶出速度促進作用は阻害され、 $Fe^{2+}$  イオンが過剰に存在すればその効果は消滅する。

## A17 電解ニ酸化マンガンの研究 (オ工報) 粒度

(鉄興社) 小久保源太郎・今井琢也・小柴淳治

ニ酸化マンガンを乾電池に使用する場合、普通微粉状のものを合剤として用いる。微粉体は粒度が小さいから比表面積が大きい。したがって界面化学現象が強く現われる。これらの現象の基礎となるのは粒度であり、放電性能に大きな影響をおよぼす。

粒度の測定法はいくつもあり、そしてそれぞれ特徴があつてもちゝる粒度の範囲も異なる。このうち粒子全分布を求めるとの方法の一つである普通の沈降分析の直接重量法でニ酸化マンガンの粒度を測定した。

測定対象の試料としては、電解ニ酸化マンガンを使用した。本法はストークスの沈降法則が基本となるので、 $100\mu$ 以下の粒子 $\gamma$ しかも粒球形 $\gamma$ ある $\gamma$ とが必要である。また分散度も問題である。我々は顕微鏡によつて構造粒子の形態を調べ、形態係数の補正を行つて、電解ニ酸化マンガンの粒度測定を行つると同時に粒子の形態をも観察した。

## A13 トロピリウムイオンおよびトロポンの電解的製造

(東工大資源研) 水口 純・大橋 力

1. トロポノイド化学の出発原料であるトロポノ、トロピリウムイオン或はジトロピルエーテル等の製造は簡易かつ好収量で行うために前報に引続いてトロピリデン電解酸化の条件を検討した。

2. 前報の結論に従つて、含水性有機溶媒としてメタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、酢酸を用い、主として実用溶媒の選定と共に液の $\text{pH}$ に着目して、トロピリウムイオン或はトロポノの生成率及び過電解の害の有無について実験的検討を加えた。素焼隔膜電解槽、陰陽両極共に白金、 $\text{DA } 1.25 \sim 2.5 \text{ A/dm}^2$ ,  $20 \sim 40^\circ\text{C}$ , 電圧 $4 \sim 11 \text{ V}$ 。

3. (a) トロピリデンからトロピリウムイオン 一般に含水性有機溶媒の $\text{pH}$ が $1$ 以下で時に銀イオンを共存せしめることが要諦であることを知つた。即ち硫酸銀 $200 \text{ mg/l}$ ,  $1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ メタノール或はエタノール(含水 $20\%$ )を用いてトロピリウムイオン生成率 $80\%$ 以上( $\text{U.V.}$ )で過電解の害なく製造し得ることを確かめた。

(b) トロピリデンからトロポノ (a) 同様の見地から、トロポノ收得の場合には $\text{pH } 4$ 程度が最適であつて、含水 $20\%$ のメタノール或はエタノールを硫酸とピリジン又はピコリンで $\text{pH } 4$ の緩衝液とした電解液を用いることにより、必ずしも銀イオンの存在が無くとも過電解の害なくトロポノを $90\%$ 以上生成することを明らかにした。

このように、前回は $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$  添煤を用いた時のみ好結果が得られた事実に対してKolbe反応のような酸化機構を想像していたが、今回は $\text{pH}$ が最大の支配因子であること並びに銀イオン共存の意味も明らかになり得た。

## A19 硫酸-硫酸クロム酸液の電解再生および無水クロム酸の電解的製造

(東工大資源研) ○水口 純・平川 駿一郎・樋山 智親

1. 無隔膜電解による硫酸-硫酸クロム酸液の電解再生或は無水クロム酸の製造を目的とした。耐蝕性の強い陰極金属を選定すること及び最適硫酸濃度を求めることに重点を置いて上記目的達成の諸条件を検討した。

2. 供試陰極材料:  $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Pb$ , 黒鉛;  $DA$ :  $10 \sim 20 A/dm^2$ ;  $DK$ :  $60 \sim 600 A/dm^2$ ; 電解液:  $H_2SO_4$   $10 \sim 22 N$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$   $0.6 \sim 0.7 mol/l$ ; 温度:  $30 \sim 90^\circ C$

この電解反応について先ず陰極における  $Cr^{6+}$  の還元効率及び陽極における  $Cr^{3+}$  の酸化効率について各別に検討した後本格的無隔膜電解を行い、かつ普通の隔膜電解との比較も行つた。

3. a) 工業的に用い得る陰極材料は上記4種の内の1のみである。他は腐蝕が無視出来なかつたり、 $Cr^{6+}$  の還元効率が大きかつたりして不適。

b)  $Cr^{6+}$  還元効率はこの範囲の  $DK$  では余り大差が認められなかつた。

c)  $Cr^{6+}$  還元効率は硫酸濃度が大きくなる程小さくなる。

d)  $Cr^{3+}$  酸化効率は硫酸濃度が大きくなる程小さく、 $DA$  の小さい程大きい。

以上の結論として、陰極には  $Zr$  と  $DK 300 A/dm^2$  程度で用い、硫酸濃度は  $10 \sim 11 N$  附近、陽極は  $Pb$  と  $DA 10 \sim 20 A/dm^2$  又は以下で用いることにより、電流効率  $35 \sim 65\%$ 、 $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$  の変換率約  $95\%$  の好結果が得られ、同条件の隔膜電解法と略同程度の成果を収めることが出来た。

この液を濃縮して無水クロム酸分と硫酸分とに分別することも済み、概ね所期の目的を果し得た詳細について報告する。

## A20 イオン交換膜に於ける鉛イオンの透過性(予3報) 酒石酸の存在に於ける $Fe^{3+}$ マグネシアイオンの透過性について。

(昭和薬科大学) 上 一 郎・中 田 龍 夫・岡 本 隆・金子 晴 明・鈴木 宣 子・山 辺 武 彰

I 目的 鉛化剤の存在に於ける種々のイオン ( $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) のイオン交換膜に於ける透過性を調べ、イオンの介離、精製に資することとを企図し、先ず、鉛化剤として酒石酸と  $NaCl$  の透過挙動を  $PH$ , 電流密度、濃度、イオン交換膜の種類と変え、検討し、

2 方法 電解槽は5室法で行い、各2枚の陰陽イオン交換膜を交互に並べ、陽極側には  $0.1 N - NaCl$  と、陰極側には  $0.05 N - NaCl$ ,  $0.05 N - HCl$  混合溶液と、中央の増強室には真液(濃度  $0.05 M -$  酒石酸と  $NaCl$ 、又は酒石酸と  $FeCl_3$ 、又は酒石酸と  $MgCl_2$  との組合せ混合溶液)と下方から上方への  $20 ml/min$  の速度で流し續け、交換膜は輪状状樹脂より試作し、その須膜を使用し、1時間電解槽実験を行、其後、濃縮室の試料液につき酒石酸は中和滴定、 $Cl^-$  はホルムルト法、 $Fe^{3+}$  は酸化還元法、 $Mg^{2+}$  は EDTA 法不定量し、

3 結果 酒石酸は明らかな陰イオンとして陰イオン交換膜を通す。附2~8の範囲で酒石酸の透過性は最も大きく、弱塩基イオンに対する酒石酸の選択透過性は電流密度が増すと減少し、中性附近で最小となる。又弱塩基性膜の方が強塩基性膜に比べ酒石酸の透過性が大きくなり、弱酸に対する弱塩基性膜の高い透過性が認められる。酒石酸の共存の下では  $Mg^{2+}$  は強酸性膜を良く透過し、強塩基性膜は透過しない。酒石酸と  $Fe^{3+}$  の場合、 $Fe^{3+}$  は陽イオン交換膜、陰イオン交換膜を介して透過する。酒石酸の濃度を増すと陰イオン交換膜を良く透過する。これは  $Fe^{3+}$  の酒石酸と自電荷を持つ錯イオンを形成するがと思われ、