

記事

秋季研究発表大会 (化学関係学会連合) 11月15日、中央大 学理工学部後楽園校舎で開催、8会場で研究報告168件、特別 講演5件、内電気化学関係23件。

臨時総会 11月24日、蔵前工業会館で開催。出席者森本会長 外計11名委任状法人会員120通、正会員956通、計1076通。 会長議長となり、次の議案を提案し可決承認された。議案1.定 款一部変更承認の件「現行定款第3章第6条 正会員 この法人の 目的に賛同し会費年額1,500円を納める者、ただし在学中の者 は年額750円とする」とあるのを1,500円を2,000円に750円を 1,000円に変更する」を可決承認した。

編集委員会 (第5回) 11月24日、電気倶楽部で開催。坂井委 員長、小瀬、佐藤、鈴木、妹尾、竹盛各理事、上田、江田、大 戸、黒田、佐治、塩川、塩谷、関根、田川、永井、永山、早川、 平山各委員出席。議事1.会誌原稿状況報告。2.協議事項、審 議の結果原稿掲載可24報を承認、和文会誌33巻2,3,4号、英 文会誌33巻3号を企画した。3.依頼原稿講義シリーズ 気体液 体の精製技術の終了後 No. 33, No. 10より半導体材料関係の 講義を掲載することにした。

電気化学の進歩編集会議 11月24日、電気倶楽部で開催。坂 井委員長、小瀬、佐藤、鈴木、妹尾、竹盛理事、石野、井上、岡 本代前田、小寺、久松、舟木、松野、向坊、山辺、吉田、(執筆 責任者)、上田、江田、大戸、黒田、佐藤、関根、田川、永井、 早川、平山、本多、塩川、塩谷、(連絡委員)出席。議事1.1965 年版電気化学の進歩の編集について経過報告。2.編集方針を討 議して文献収録に重点を置くことにした。3.内容一覧について 討議。4.進歩号編集予算について審議。



支部

関西支部講演会 11月6日、岡山大 学工学部で開催。講演1.電気化学の 領域(京大吉沢四郎氏)2.金属表面技 術のトピックスから(甲南大学川崎元 雄氏)。

関東支部秋季見学会 11月16日、17 日の両日、茨城、福島県地区で開催。第1日日立製作所那珂工 場、同社多賀工場見学。翌17日常磐共同火力発電所、小名浜製 鋼(株)、日本水素工業(株)、小名浜港湾施設を見学参加者50 名。

中部支部腐食防食講演会 (日本材料学会 中部支部外共催) 11月20日、名古屋市東海銀行大池町支店で開催。1.自動車工業 における腐食問題(豊田中研知久健夫氏)2.アルミニウムとそ の合金の腐食(住友軽金属深井誠吉氏)3.航空機における2,3

の表面処理技術(三菱名古屋航空機重石重蔵氏)4.防食設計 (住友化学木島茂氏)5.応力腐食(名大谷南海男氏)

東北、北海道支部メッキおよび表面処理に関する講習会 (金 属表面技術協会関東支部外共催) 11月24日、25日の両日、仙台 商工会議所で開催。第1日大阪府大石田武男氏、上村長兵衛商 店淀川工場谷川貴澄氏、林岡化学吉沢良氏、三進製作所桐沢忠 氏の講義、第2日中央製作所白田仁氏、勝利工業 服部久利氏、 東栄化学柳田和夫氏の講義があった。聴講者70名。

九州支部分析化学討論会 (日本分析化学会、日本化学会およ び各九州支部日本分光学会九州支部共催) 11月25日、26日の 両日、八幡製鉄所教育センターで開催。1.吸光度分析法、2. 電気分析法、3.その他一般分析法、特別講演として1.新金属 の微量不純物の分析(東洋大学平野田蔵氏)が行なわれた。翌 26日は八幡製鉄(株)戸畑製鉄所を見学した。

関東支部、最近における電極反応論的考え方の工業への応用 講習会 11月25~27日、日本電機工業会館で開催。1.電気化学 の発展と展望(北大岡本剛氏)2.最近の電極反応の考え方(北 大前田正雄氏)3.界面動電現象とくに膜現象の問題(東大生研 山辺武郎氏、妹尾孝氏)4.酸化物溶解の電気化学(北大永山政 一氏)5.放射線化学と電気化学(東大向坊隆氏)6.陽極酸化 溶解の金属析出(都立大田島栄氏)7.製錬-製鋼反応、湿式マ 金(東大久松敏弘氏)8.燃料電池の電極反応(東芝中研白鳥一 氏)9.無機水溶液電解-陽極反応(慶大永井隆氏)10.有機電 解-遊離基の電極反応(東工大関根太郎氏)11.溶融塩電解(横 浜国大高橋正雄氏)12. Material Science と電気化学(東大 物性研 牧島泉二氏)参加者129名。

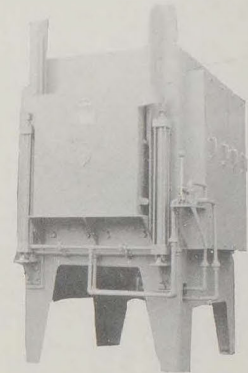
半導体材料に関する最近の諸問題シ ンポジウム (電子材料委員会) 11月14 日、電気倶楽部で開催。講演9件、講 演者丸山光弘、川路昭、白石正通、中 沼尚、三沢昭、加藤健敏、徳山巖、丸 山茂、今井涼夫、上羽乙信の各氏。来聴者102名。

溶融塩委員会 (第28回) 11月20日、21日両日姫路地区で開 催。第1日は富士製鉄(株)広畑製鉄所で行なわれ、研究発表 4件に続き功刀雅長氏の特別講演があった。懇親会は亦種御崎 の八方台荘に会場を設け、和気溢れる雰囲気の中に終結した。 翌21日広畑製鉄所で研究発表2件、特別講演として同所研究所 内田弘氏の新製品 キヤンスバーの紹介。終って製鉄所を見学。 出席者委員36名、実行抄録会委員15名。

電池討論会 (第5回) (一次電池技術委員会、関西支部、日本 化学会、同近畿支部共催) 11月26、27日、大阪科学技術セン ターで開催。第1日講演13件、第2日14件夕刻懇親会を催し た。

躍進するテコランダム電気炉

- 精密な温度制御
- 広い均熱部
- 適正な価格



各種セラミック焼成炉
 各種金属連続熱処理炉
 無酸化雰囲気熱処理炉
 その他各種抵抗炉
 設計製作は……………

東芝電興株式会社

本社 東京都千代田区内幸町2の20(日比谷会館内) TEL (591) 8141
 出張所 大阪・北九州・名古屋・仙台・小国・札幌

長い線でも
 同じ細さに

かき始めも 先端がくずれな
 い 途中でもかき減りが少ない

6H→6B 14硬度 1ダース ¥600



三菱鉛筆

化学関係学協会連合

第10回秋季研究発表大会講演要旨集

1 9 6 4

日 時 11月15日 (日)

場 所 中央大学理工学部

化学関係学協会連合協議会主催

安全工学協会・化学工学協会・紙パルプ技術協会・金属表面技術協会・工業火薬協会・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・日本ゴム協会・日本材料学会・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・日本皮革技術協会・日本分析化学会・日本防錆技術協会・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

学 協 会 連 合

第 10 回 秋 季 研 究 発 表 大 会 会 場 一 覧

会 場		1 1 月 1 5 日 (日)	
中大理工学部 2 号館		午 前	午 後
A 会 場 2 4 0 1 号室	糖類・発酵・食品 顔料・塗料・印刷インキ		
B 会 場 2 4 0 2 号室	無機化学; 酸・アルカリ・肥料・ 無機工業薬品, ヤ金・精練	窯 業	
C 会 場 2 4 1 0 号室	放射化学・原子核化学 物理化学	ケイリン光体・写真・印刷 化学工学	
D 会 場 2 4 2 0 号室	プラスチック・合成繊維 繊維・パルプ, 皮革, 特 1	特 2 高分子物理	
E 会 場 2 4 3 7 号室	高分子化学	特 3	
F 会 場 2 3 0 1 号室	有機化学, 有機合成・医薬・農薬・染料・染色 石炭・タール, 石油・天然ガス	特 4 燃焼	
G 会 場 2 3 0 2 号室	電気化学		
H 会 場 2 3 2 0 号室	分析化学, 特 5	工場廃棄物 防災化学 燃 焼	

特 別 講 演

1. 11時20分 D会場 武井 武 酸化物磁性材料の進歩
2. 13時 D会場 森野米三 分子構造決定法の発展とその物理的意義
3. 15時 E会場 荒井溪吉 化学工業開発のための盲点
4. 14時 F会場 山田俊一 光学活性 α -methyl- α -Amino acid
について
5. 10時30分 H会場 高橋武雄 日本における機器分析法の進歩

秋季研究発表大会座長一覧

会場 時間	A 会場	B 会場	C 会場	D 会場
午前	A01~A05 中村 亦夫	B01~B04 平岡 源造	C01~C04 江田 啓一	D01~D04 松崎 啓
	A06~A08 柴崎 秀雄	B05~B07 鈴木 篁	C05~C08 浜野 裕司	特1 菊池 真一
	A09~A12 橋爪 清	B08~B09 鈴木 篁	C09~C11 入江 春雄	特2 安藤 鋭郎
午後	A13~A15 長谷川 皓一	B10~B13 高橋 健太郎	C12~C13 笹井 明	D05~D08 小野 木重治
	A16~A19 三原 一幸	B14~B17 岸井 賢	C14~C16 東畑 平一郎	D09~D13 高柳 素夫
	A20~A23 吉田 豊彦	B18~B21 浜野 健也		D14~D15 熊野 谿 従
	A20~A23 吉田 豊彦	B22~B24 内川 浩		

会場 時間	E 会場	F 会場	G 会場	H 会場
午前	E01~E04 井上 祥平	F01~F04 中沢 昌	G01~G04 星野 愷	H01~H03 室井 要
	E05~E07 三枝 武夫	F05~F08 吉田 善一	G05~G08 佐伯 雄造	H04~H06 桂 敬
午後	E08~E11 岩倉 義男	F09~F11 神野 博	G09~G14 吉沢 四郎	特5 武藤 義一
	E12~E15 根岸 道治	特4 岩井 浩一	G15~G19 山辺 武郎	H07~H10 田中 誠之
	特3 竹田 政民	F12~F14 板橋 国夫	G20~G23 向 正夫	H11~H14 吉野 論吉
		F15~F17 宮下 功		H15~H19 難波 桂芳

化学関係学協会連合

昭和39年度 第10回 秋季研究発表大会

主催 化学関係学協会連合協議会

日時 11月15日(日) 9時~17時

会場 中央大学理工学部(後楽園校舎)2号館A~H会場
(文京区春日1-13-27)

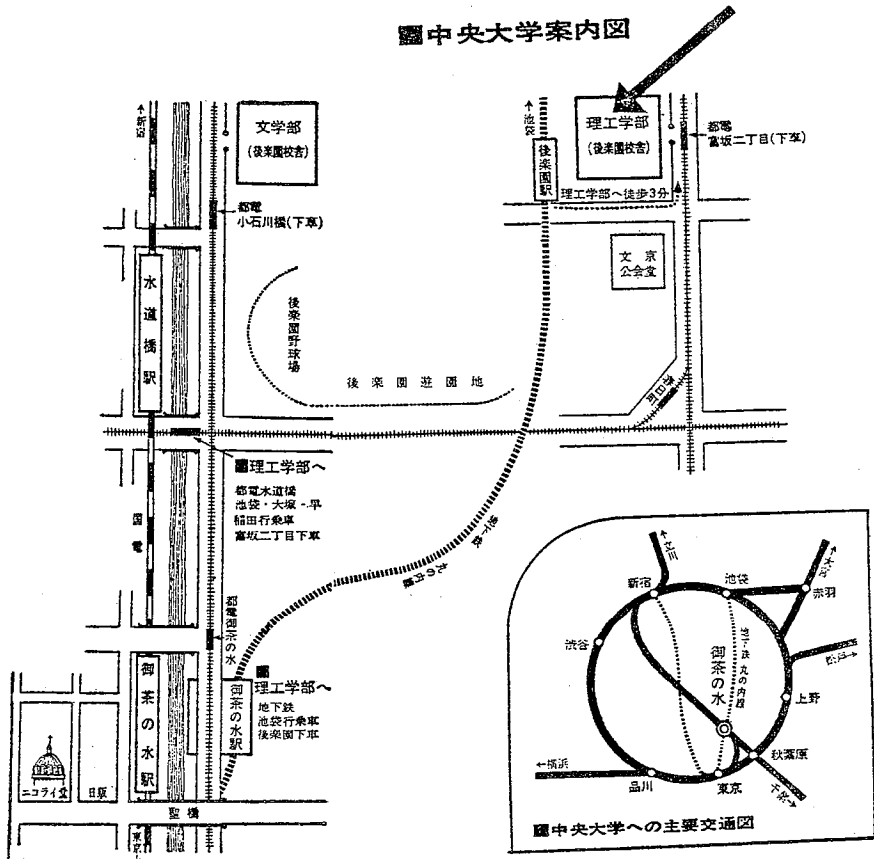
〔交通〕

国電：水道橋駅(東口)下車徒歩15分

都電：春日町(徒歩5分)または富坂二丁目下車

地下鉄：丸の内線 後楽園駅下車(徒歩3分)

中央大学案内図



G 会 場

2302号室

11月15日(日)

— (10時から) —

〔電気化学〕

- G 0 1 強磁性金属薄膜記録体の磁化分布(東工大)○並河 建・牧
野良誓・佐藤 実
- G 0 2 Co 含有 γ - Fe_2O_3 を使用した磁気記録テープ(東京電気化学)
栃原重三・牧野吉明・斎藤史郎
- G 0 3 磁気テープの時効と熱消磁(東工大)○今岡保郎・佐藤 実
・星野 愷
- G 0 4 融解塩を用いた Fe_3O_4 の酸化法(東工大)○今岡保郎・佐藤
実・星野 愷

G 0 5 熔融 NaCl 浴中における一，二価金属塩化物の効果（金材技研）
福島清太郎・○小山田了三・萩原尚男

G 0 6 熔融塩化ベリリウムおよび塩化ベリリウム-塩化ナトリウム系
の導電率（東工大）黒田 正・（青山学院大）○松本 修

G 0 7 アルカリ金属塩化物浴中のニオブと低原子価塩化ニオブとの平
衡電位（金材技研）佐伯雄造・○鈴木 正・八巻信介

G 0 8 低原子価塩化ニオブ-アルカリ金属塩化物系浴の電導度（金材
技研）佐伯雄造・○鈴木 正・八巻信介

—（13時から）—

G 0 9 塩化物熔融塩中の白金のアノードの分極特性（横国大工）
○高橋正雄・勝山吉久

G 1 0 アルカリ浴中における銅の電位挙動に及ぼすキレート化剤の作
用（有機化合物の金属表面化学的研究第2報）（東工大）向 正夫
・佐治 孝・○秋山明胤

G 1 1 Fe-Ni 合金電着用スルファミン酸塩浴の溶液諸特性について
（東工大）○大野 涼・戸田崇文・向 正夫

G 1 2 新しい食塩電解用陽極，酸化コバルト電極の電気化学的特性
（横国大工）○高橋正雄・菅谷幹雄

G 1 3 食塩電解における白金陽極の分極特性（横国大工）○高橋正雄
・弘松隆紀

G 1 4 白金陰極の溶解（慶大工）○小林佑吉・山本博信・永井 隆・
武井 武

G 1 5 Interrupter Method による水素電極反応の研究（京大工）
吉沢四郎・日根文男・○松浦俊二

G 1 6 イオン交換膜式電気透析法による酸の回収（旭硝子研）○西原
瑛・小池鎮夫

G 1 7 イオン交換膜における錯イオンの透過性（第7報）クエン酸共
存下における銅，鉄，亜鉛イオンの分離について（昭和薬科大）
上井一郎・○田中龍夫・野口幸子・榊 節子・小島典子・両角

邦勝・山辺武郎

- G 1 8 ポリエチレンサスペンションに関する電気泳動の研究（慶大工）○岸 富也・菊地 功・永井 隆・武井 武
- G 1 9 セルローズアセテート膜における電気泳動（東大生研）山辺武郎・妹尾 学・○高井信治
- G 2 0 シリコン P N 接合の異常降伏現象（東芝）中村正克
- G 2 1 窒化ケイ素薄膜作製法の検討（電通研）○森尾篤夫・斎藤武雄
- G 2 2 リン酸の電解縮合過程の検討（縮合リン酸の電解製造に関する研究第3報）（東工大）向 正夫・佐治 孝・○桑 宗彦
- G 2 3 二酸化マンガン乾電池の放電生成物（鉄興社中研）○小柴淳治・榎 学

G01 強磁性金属薄膜記録体の磁化分布

(東工大) ○並河 建・牧野良誓・佐藤 實

1. 磁束密度が大きく高保磁力を有するCo-Ni-P系合金電着膜は高密度記録体として有用である¹⁾。これらの電着膜の磁性は膜厚や電着条件、とくに電流密度によって著しく変化する。これはX線分析などの結果から主として電着膜結晶の磁化容易軸の配向性に依存することが知られた²⁾。このような電着膜や蒸着磁性薄膜などのように膜厚がきわめて薄くかつ微小寸法の試料の磁気測定は、従来方法では不十分であるためつぎのような試料振動法による磁化分布測定装置を試作して各種の薄膜試料について磁化パターンを調べた。

2. $6 \times 10 \text{ mm}^2$ の試料を振動軸に平行にとりつけ、これを磁気空隙約0.1 mmに切り開いた再生ヘッドのギャップ間に保持し、最大振幅4 mm、振動数50 c/sで振動させてその出力を検出した。出力電圧は十分低雑音で増幅しミラー積分回路を通して再増幅したものをオシロスコープのY軸に入れ、振動変位は差動トランスで検出してX軸に入れて試料磁性膜の磁化分布曲線のパターンを直視できるように構成した。

3. 磁化容易軸が膜面に平行に発達していると思われる電着膜は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末を塗布した通常の録音テープとほぼ同様のパターンが得られたが、膜面に対し垂直方向に容易軸が配向していると思われる試料の磁化分布曲線はその両端の立ち上り部分において明らかに磁化が反転していることが観察された。

1) 梅本信浩, 佐藤 実, 星野 性, 化学同体学会連合秋研要旨集, p.52 (1963), 2) 佐藤 実, 村田 隆之, 星野 性, 電化31回大会要録, p.107 (1964).

G02 Co含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のデジタル磁気記録テープ

(東電化) ○栃原重三・牧野吉明・齊藤史郎

1. Coを微量含有した粒状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、現在汎用されている針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ よりも比較的高い保磁力が得られるので、高密度記録に好適な磁性材料として注目されている。

本報告は高分解能デジタル磁気テープの製造を目的として、この材料を用いたテープを製造し、諸特性を測定、その得失とくに多数回くり返し使用したときに生ずる出力変化の問題を中心に検討を加えた。

2. まず保磁力が200~500 Oe間を7水準に変化させた磁性粉を使用してテープを製造し、その入出力特性、分解能などを測定した。つぎにその一部で連続約1000回のくり返し再生を行い出力レベルが同時再生出力レベルの約1/2に減衰することを見出した。さらにこの原因がテープ走行のときの摩擦熱によるものと推定し、その確認のため室温で記録された信号が保持温度によって減衰する状態を各保磁力材料、記録波長について測定した。また各種磁性粉の高温における磁化履歴曲線を測定した。

3. その結果、高保磁力の材料を使用することにより、出力、分解能ともに向上することが可能であるが、残留磁束密度、保磁力の温度依存性が大きく、摩擦その他の原因によりテープが高温に達する場合には出力が劣化し問題となることが確認された。しかしこの現象はCoを含有していることのほかにも磁性粒子の形状にも起因しており、粒状の代りに針状のCo含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使用することにより改善できることを明らかにした。

G 03 磁気テープの時効と熱消磁

(東工大) ○今岡保郎・佐藤 実・星野 愷

1. Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 系酸化鉄、およびそれを用いて製造した磁気テープに、時効変化が観測されることをこれまでに報告した。これは磁気テープに一たん録音した信号が、時効のためにどのような影響をうけるかという問題につながっている。本報告はこの問題に対して実験を行ない、時効条件での熱消磁と関連して検討したものである。

2. 磁気テープの中から時効のおこるものとおこらないものを選び出し、時効に先立って200G/s, 1kc/s, 5kc/sの各信号を一定入力で録音した。これらを50, 80°Cの両温度のもとに時効をおこさせて、信号の減衰が時間とともにどのような経過をたどるかを実験した。またこの結果を検討するときの資料とするため、直流による残留磁化の減衰と磁性体の種類(針状, 立方状, 不定形など)による熱消磁の模様を検討した。

3. 時効のおこらない試料(γ - Fe_2O_3 磁気テープなど)では、信号波長が短かくなるにつれて、また記録時のバイアス電流が小さくなるにしたがって、再生出力の減少が大きい傾向がみられる。これに対して時効のおこる試料では、再生出力の減少量が比較的少なく、波長やバイアス電流との関係もはっきりつかめない。また各種磁性体の熱消磁実験からは、形状異方性や結晶異方性の温度依存性に対応すると思われる結果がえられた。

文献 1) 今岡保郎, 電化 32, 502 (1964).

今岡保郎, 佐藤実, 星野愷, 化学関係学協会秋研講演要旨集, p.52 (1963).

G 04 融解塩を用いた Fe_3O_4 の酸化法

(東工大) ○今岡保郎・佐藤 実・星野 愷

1. 磁気記録材料として用いられる γ - Fe_2O_3 は、 Fe_3O_4 を空气中で酸化して製造される。この方法によると、酸化を急速に行なうときには着火し、 γ - Fe_2O_3 がえられずに寄生強磁性を呈する α - Fe_2O_3 になってしまう。したがって徐々に酸化温度まで昇温するよう注意する必要がある。わかれわかれは短時間で Fe_3O_4 より γ - Fe_2O_3 を製する方法として、融解塩を用いることに着目した。本法により得た γ - Fe_2O_3 の諸特性を、従来の空気酸化法で製したものと比較検討した。

2. 融解塩の温度があまり高くなると、 γ - Fe_2O_3 ではなく α - Fe_2O_3 となるので、塩としては硝酸カリウム, 硝酸ナトリウムなど比較的融点でしかも安定なものを用いた。 Fe_3O_4 は針状, 立方状, 不定形状のものなど製法や履歴を異にするものについて実験した。本法では1~数分の間に Fe_3O_4 は γ - Fe_2O_3 となるが、融解塩の固化もまって一度温水中に溶解させ、ついで口過分離する。

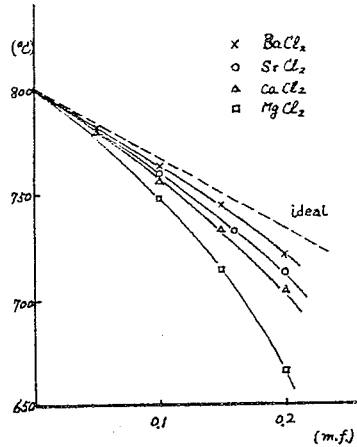
3. 本法によりえた γ - Fe_2O_3 は空気酸化法で製した試料と比較して、磁性に劣るところはない。その一例を右表に示す。

特性 試料	空気酸化法				融解塩($NaNO_3$)法			
	Hc(Oe)	I_r (G)	I_m (G)	I_r/I_m	Hc(Oe)	I_r (G)	I_m (G)	I_r/I_m
A(針状)	297	45.1	90.2	0.500	267	49.0	99.5	0.492
B(立方状)	122	14.3	69.0	0.208	131	18.3	64.8	0.213
C(不定形)	265	40.9	89.4	0.457	224	41.5	88.0	0.464

G05 熔融NaCl浴における一、二価金属塩化物の効果

(金材研) 福島清太郎 萩原尚男 小山田了三

熔融塩浴媒の基礎的性質を検討する目的で最も基本的なNaCl浴について実験した。NaClと0~0.2モル分率の範囲内で添加した一、二価金属塩化物の混合熔融塩の凝固点降下はラウラーファントホッフの式から導びかれた、標準状態と比較して一、二価塩ともそれぞれ系統的なずれを示し、ある程度の考察を加え得ることが出来た。すなわち溶媒NaClの準格子模型を考えると、 Na^+ とおき代る正イオンの自由体積が Na^+ の自由体積より大きい場合は標準状態より下にずれ、小さいときは上にずれる。したがって一価塩では Li^+ は標準状態より下に、 K^+ は上に、また実験範囲内の二価塩(Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})はいずれも標準状態より下に、しかも自由体積の大きさとともなつてずれの度合いが大きくなることが確かめられた。また凝固点降下の実測値を用いて Na^+ の活量を求め、考察の結果との関連を論じた。



G06 熔融塩化ベリリウムおよび熔融塩化ベリリウム-塩化ナトリウム系の導電率

(東工大) 黒田 正・O (青山学院大) 松本 修

1. 熔融塩の導電率を測定することにより、定性的ではあるが熔融状態における塩の性質を知ることが出来る。我々は熔融 $BeCl_2$ および熔融 $BeCl_2-NaCl$ 系の導電率を測定し、熔融状態における性質を考察した。また当量導電率を知る必要から $BeCl_2$ および $BeCl_2-NaCl$ 系の熔融状態における密度も測定した。
2. 導電率は透明石英U字管を用い、白金円板を電極として、横河電機製万能ブリッジを用いて、固液比100%で測定した。密度は石英セル中で塩の所定量を熔融して体積を測定し、あらかじめ求めた重量比から求めた。
3. 密度： $BeCl_2$ の導電率は測定温度範囲で直線関係を示した。熔融 $BeCl_2-NaCl$ 系の密度も温度に対して直線関係を示し、加成性より得られる直線よりやや大きな値を与える。
導電率：熔融 $BeCl_2$ の導電率は他のアルカリ土類金属塩化物のそれに比して著しく低く、熔融状態における分子の会合が予想される。熔融 $BeCl_2-NaCl$ 系の導電率は加成性から得られる直線より $BeCl_2 \cdot NaCl$ および $BeCl_2 \cdot NaCl$ の組成付近で大きな偏倚を示す。このことから熔融状態においても、 $BeCl_2$ と $NaCl$ 間に錯体の生成が予想される。さらに活性化エネルギーを求めると電算の活性化エネルギーの他に錯体の解離の活性化エネルギーが求められた。

G07 アルカリ金属塩化物浴中のニオブと低原子価塩化ニオブとの平衡電位

(金材技研)佐伯雄造・鈴木 正・八巻信介

1. 低原子価塩化ニオブの電解還元の基本となるアルカリ金属塩化物浴中のニオブと低原子価塩化ニオブとの平衡電位を明らかにしようとした。

2. 大気圧のアルゴン雰囲気のもとで、Nb/低原子価塩化ニオブ($NbCl_n$)—アルカリ金属塩化物(MCl)/パイレックスガラス薄膜/AgCl—MCl/Ag系の起電力(E_a)およびAg/AgCl—MCl/ Cl_2 系の起電力(E_b)を測定し、Nb/ $NbCl_n$ —MCl/ Cl_2 系の起電力の近似値($E_a + E_b$)を求めた。MCl浴としては $500^\circ C$ のLiCl—KCl(井晶)系および $650^\circ C$ のLiCl—NaCl—KCl(モル比1:2:2)系を使用した。Nb Cl_n —MCl浴の調製はMCl浴中にニオブを陽極溶解させる方法と、Nb $_3Cl_8$ を直接溶解させるそれとをとりつた。

3. 陽極溶解によるNb Cl_n の組成は最初はほぼNbCl $_{3.2}$ で、その後時間経過とともに次第に変化し、約10hr後はNb $_3Cl_8$ となって安定する。そのさい $E_a + E_b$ もNb Cl_n の組成変化とともに大きくなり、ほぼ安定値になる。Nb $_3Cl_8$ 濃度0.4 mol%以下では $E_a + E_b$ の濃度による変化は大体Henryの法則に従う。また、この $E_a + E_b$ の値は熱力学的諸数値より求めたNb $_3Cl_8$ の分解電圧理論値に比べて、LiCl—NaCl—KCl浴ではほぼ一致し、LiCl—KCl浴ではやや低い。

G08 低原子価塩化ニオブ(Nb $_3Cl_8$)—アルカリ金属塩化物系浴の電導度

(金材技研)佐伯雄造・鈴木 正・八巻信介

1. 低原子価塩化ニオブの電解還元の基本となるNb $_3Cl_8$ —アルカリ金属塩化物系浴の電導度を明らかにしようとした。

2. 1000 C/Sの交流と万能ブリッジにより求めた抵抗値より比電導度を算出した。使用したアルカリ金属塩化物はNaCl, KCl, LiCl—NaCl(モル比1:1), LiCl—KCl(井晶), NaCl—KCl(モル比1:1)およびLiCl—NaCl—KCl(モル比1:2:2)であり、測定した浴のNb $_3Cl_8$ 濃度はNaCl—KClの場合には0~40 wt%, その他の場合には0~30 wt%である。

3. 温度 $700^\circ C$ およびNb $_3Cl_8$ 濃度10 wt%のさいのNb $_3Cl_8$ —LiCl—NaCl, Nb $_3Cl_8$ —LiCl—KCl, Nb $_3Cl_8$ —NaCl—KClおよびNb $_3Cl_8$ —LiCl—NaCl—KCl系浴の比電導度はそれぞれ3.5, 2.2, 2.1および2.1 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ である。いずれの場合も約 $720^\circ C$ 以上では電導度は時間の経過とともに著しく大きくなる値を示したが、これはNb $_3Cl_8$ の不均化反応によるものと考えられる。

G 09 塩化物溶融塩中の白金のアノード分極特性

(横国大工) 〇高橋正雄・勝山吉久

1. 溶融塩中の金属の腐食現象を基礎的に解明するために、すでに Pt, Au, W, Ni, Ag, Cu のアノード分極特性を明らかにした。(電化, 32, 140(1964)) これらはずべて、その金属イオンの Bulk 濃度が零である場合の単純な拡散律速の特性を示している。Pt と W は単純な溶解が可逆的に起こるが、アノード電流密度が次第に上昇していくと、急に溶解が止る、不働態化に似た興味ある特性を示したのでこの点を解明するために、つづいて本研究を行った。

2. LiCl(43.9 wt%) - KCl(英品)溶融塩, 40°C ~ 55°C, アルゴン気流中、白金線を用い、0.6 V・min⁻¹ の電位走査速度の Potentiokinetic 法で X 軸 - Y 軸記録計に分極特性を自記させて行い、条件の規正された再現性のよい測定を迅速に行うことができた。

3. 溶解が止る電位は 40°C ~ 55°C であまり変化しないが、その電流密度は温度の上昇とともに徐々に増し、50°C を越えると急に大きくなる。不働態化領域での溶解電流は小さいが、45°C 以上では急増し周期的な振動がみられる。BaO や ZnO のような O²⁻ の donor の添加は、10⁻⁴ モル分率で効果を現わし、非常に小さい溶解電流で不働態化するようになる。しかし、電位をさらに貴にしていくと、その後二つの大きいアノード電流が過渡的に流れて、溶解は再び止り、塩素発生がこれにつづいて起こる。このような二種以上の白金の酸化状態と、これが白金の塩素電極反応に影響を与えることが明らかにされた。

G 10 有機化合物の金属表面化学的研究(第2報)

— アルカリ浴中における銅の電位挙動におよぼすキレート化剤の作用 —

(東工大) 〇秋山明胤・佐田孝・向正夫

1. 最近、Al の腐食防止に Cu の変色抑制を目的として、ある種のキレート化合物をつくりやすいような有機化合物が注目されているが、それらの作用機構は明らかにされていない。筆者らは、キレート化作用を有するホルマジン化合物をとりあげ、これがアルカリ浴中の Al および Cu 表面におよぼす影響を電位的に観察した結果、とくに Cu の表面に対するキレート化作用の特異性を見出したので、今回は、さらにこの点について詳細な検討をおこなった。

2. 水酸化ナトリウム水溶液中の銅の自然電極電位経時変化を空気および窒素の雰囲気中で測定し、ホルマジン化合物およびカルボキシル基を併ったホルマジン類似物質添加の影響を観察し、とくに Cu 試片の表面に電解法、空気酸化法によって種々の酸化膜を形成させ、これらに対する上記の添加物の作用を考察した。

3. ホルマジン化合物は、アルカリ浴中で酸素の共存する場合にのみ、銅の電位挙動に大きな影響をおよぼすことを確認するとともに、さらにその影響は Cu 表面の酸化状態いかんにかかわらず、そして無酸化銅の生成が優先にある酸化銅面では、電位に反比例した依存していること、そして無酸化銅の生成が優先する、ホルマジン化合物の Cu 表面の電位影響が全く見られないことを知った。これらの事実から、ホルマジン化合物の Cu 表面の電位挙動におよぼす影響は、この物質が Cu₂O(II相) に対して有する独特のキレート化作用に基づくものと考えられ、いくつかの傍証を得ることも出来た。

G11 鉄-ニッケル合金電着用スルファミン酸塩浴の溶液諸特性について (鉄-ニッケル合金電着に関する研究、第4報)

(東工大) 〇大野 潔, 夕田崇文, 向 正夫

1. 前回一定組成のFe-Ni合金を再現性よく電着させる電解液としてスルファミン酸塩浴をとりあげ、その電着試験の結果を報告したが、今回はこの電解液の溶液諸特性を明らかにし、上記目的の電解液としての基礎的知見を得ようとした。

2. 光電光度分光計を用い、スルファミン酸Ni₂をそれぞれ一元系溶液およびこれらを含む多元系溶液について、200~800 mμの波長域で吸光度-波長関係曲線を求め、その比導電率、比重、粘度などの測定を行なって比導電率の加減性その他の溶液諸特性を検討した。

3. 一元系溶液ではpH依存性が認められたいが、二元系において、さらにこれに還元剤、光沢剤を加えた電解液組成においては吸収スペクトル曲線に現われるpH依存性が著しく顕著で、吸収帯の極大値およびその波長域に変化を現わす。すなわち電解液のpHを2.7から1にすると360 mμに現われる吸収帯は消失し、380 mμの吸光度が小さく現われてくる。このことからこれらの吸収帯に参与する溶液構造因子が酸性側では別の錯体を形成するものと推論した。これは電着実験の結果においてみられたpH変化による合金組成偏析に対する一つの手がかりとなる。またスルファミン酸浴ではFe, Niのイオン種が増しても相互作用のため単電値と異なった溶液諸特性を現わし、上記の推論を肯定し得た。

G12 新しい食塩電解用陽極酸化コバルト電極の電気化学的特性

(横国大工) 〇高橋正雄・菅谷幹彦

1. 硝酸コバルトのようなCo⁺⁺溶液中で黒鉛のような不溶性電極を陽極にすると黒色のコバルト酸化物が電着する。適当な条件下では緻密な結晶で密着性のよい二酸化物に近い組成のものがえられる。この酸化コバルト電極の特長は酸素過電圧が小さく、塩素過電圧のとくに小さいことで、黒鉛電極の最も過電圧の小さい種類のそれより、さらに約0.1V小さい。陽分極状態では充分な耐食性が平衡論的に予想されることとともに、新しい食塩電解用陽極としての応用が考えられる。

2. 酸化コバルトの電着電極反応をPotentiokinetic法で検討し、白金線上に電着させた酸化コバルト電極を用いてCo⁺⁺との平衡電位の測定、X線回折法による構造決定を行った。

3. 酸化コバルトの電着反応はpH依存性のある酸素発生に先行する反応で、その分極特性を明らかにした。Co⁺⁺との平衡は $CoO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Co^{++} + 2H_2O$ と推定される、 $a_{Co^{++}}$ 一定で118 mv・pH⁻¹の依存性に近い特性をpH = 1~4の範囲で示している。この起電力測定からCoO₂のケミカルポテンシャル値とその良好な耐食性が平衡論的に推論される。酸素過電圧と塩素過電圧の小さいことを白金、黒鉛、PbO₂のそれと比較して示した。すでに構造の明らかなCoO、Co(OH)₂、Co₂O₃、CoOOH、Co₃O₄の構造と比較して、これらと異なった構造と組成をもつものであることを明らかにした。

G13 食塩電解における白金電極の分極特性

(横国大工) 〇高橋正雄・弘松隆記

1. 最近白金をメッキしたTi電極の食塩電解用陽極としての実用化の試みや燃料電池の電極反応に関連して白金電極での各種電極反応が活発に研究され、とくに白金の表面の酸化状態に結びつけての解明が行われている。本研究は白金の塩素電極反応を電位と電流密度の分極特性から検討したところ、還元状態では可逆性のさわめて良い塩素電極反応を行い、過電圧は小さいが酸化状態では過電圧が大きくなることを認めたので、この関係を明らかにするために行った。

2. 白金線を電極、電解液はNaCl およびKClの0.1Nから飽和までの各濃度でpHを1~10の間に变化させた各種溶液で測定温度は25°C~90°Cである。測定は0.6 V·min⁻¹の電位走査のPotentiokinetic法でX軸-Y軸記録計に自記させて行った。

3. どの濃度温度でも還元状態での分極は非常に小さいが、pHが小さくなると多少量に移るある電位(酸化電位)を越えた状態で塩素と発生させていると、電極は次第に酸化されて過電圧は徐々に大きくなり一定値を示す。白金の塩素電極反応には、その還元状態と酸化状態に対応した二つのTafel線がえられ、約0.5V以上の大きい差異がみられる。酸化状態の電極を還元状態にするには、塩素電極電位より昇るある電位(還元電位)に戻す必要がある、pHが大きくなると昇に移る、著しいpH依存性が還元電位の値にみられた。

G14 白金陰極の溶解

(慶大工) 〇小林佑吉・山本博信・永井 隆・武井 武

白金電極の溶解に関する基礎的研究として、KCN水溶液中における白金極の電気化学的挙動を究明した。

KCN水溶液中における白金極の溶解に関する報文は少なく、しかも、それらはいずれも白金陽極に関するものであり、白金陰極に関する報告はほとんどない。

本研究においては、まず種々濃度のKCN溶液中における白金の分極特性を調べ、次に定電流電解法を用いて、KCN溶液中における白金電極の溶解量を求めた。さらに、白金電極表面の腐食状態を顕微鏡観察によって調べた。なお、交流電解における白金電極の白金溶解量をも調べ、直流の場合と比較した。

その結果、白金はKCN溶液中で陽極とした場合にはあまり溶解しないが、陰極とした場合には、陽極の時に比べて多量の白金が溶解することをみいだした。そこで、白金の陰極挙動に焦点を合せて種々の条件下における溶解を調べ、白金陰極の溶解に関する諸因子を検討した。その結果、KCN濃度、陰極電流密度、白金陰極の表面状態ならびにその履歴などが白金の陰極溶解に影響をおよぼすことがわかった。さらに、これに基づいて、KCN溶液中における白金陰極の溶解機構を考察した。

G15 Interrupter Method による水素電極反応の研究

(京大工) 吉澤四郎, 日根文男, 松浦俊二

1. 近年多くの電気化学的研究に使用されている Current Interrupter を用いて 稀塩酸溶液中の Pt, Pt-black, Ti, Zr, Ta の陰極における水素発生反応の際の Build-up, Decay curve を求め、これを解析して Bockris 等の与えた式が成立するかどうかを検討し過電圧、二重層容量と交換電流密度等を求めることを目的とした。

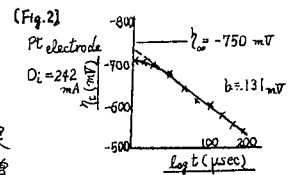
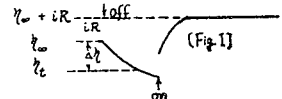
2. トランジスタを用いて小型 Interrupter を電源として、off time 200 μsec, repetition time 20 msec の矩形波を使用して 1mA ~ 500mA の陰極電流を各種金属電極に流し、その Build-up, Decay Curve をシンクロスコープで観測、他方これを並列に結線した電位差計で水素電極を照合電極として電位を測った。

3. 観測した Curve の一例と解析法を [Fig. 1] に示した。特異な場合には 過電圧と時間との関係式は次の如くなる。

During Decay $\frac{dC}{dt} = 0, |\eta_{\text{cool}}| \gg 75 \text{ mV}, |\eta'| > 50 \text{ mV},$

$$|\eta'| > 20 \text{ mV} \quad \eta'_t = \frac{RT}{\beta \lambda F} \ln t - \frac{RT}{\beta \lambda F} \ln \frac{C_{RT}}{\beta \lambda F i_0}$$

この一例として Pt 電極の過電圧を [Fig. 2] に示した。尚 本実験に使用した Interrupter とシンクロスコープは松下電器の寄贈を受けた。



G16 イオン交換膜式電気透析法による酸の回収

(旭硝子研) 西原 瑛・小池鎮夫

1. イオン交換膜式電気透析法によって、廃液から塩酸や硫酸を濃縮回収する場合に、濃縮液中の酸濃度が高くなるに従って、アニオン交換膜を通る H⁺ イオンの輸率が急激に上昇するために、濃縮濃度及び電流効率は一般に低い。講演者らは、酸濃縮用に適するアニオン交換膜について検討し、濃縮濃度及び電流効率の上昇をはかった。

2. 上記硫酸中において、膜を通る各イオンの輸率を測定し、アニオン交換膜の種類、電流密度及び酸濃度と輸率の関係について検討した。また、これらのアニオン交換膜とカチオン交換膜を組み合わせて濃縮試験を行なった。

3. アニオン交換膜を通る H⁺ イオンの輸率は、膜の種類によって相当の差があることが知られた。すなわち、2 規定硫酸中においても、H⁺ イオンの輸率が 30% 以下の膜もある。このような膜を用いれば、高い電流効率で酸を濃縮回収することができる。

G17 イオン交換膜における鉛イオンの透過性 (第7報) フェニ酸存在における銅、鉄、亜鉛イオンの分離について

(昭和薬科大学) 上井一郎 O田中龍夫 野口幸子 山辺武郎

I. 目的 錯化剤としてフェニ酸の存在における Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} のイオン交換膜に対する透過性をしらべ、イオンの分離、精製に資することを企図した。

II. 方法 実験方法は前報と同様、五室の電解槽を用い、次のような3種類の原液の透過性を検討した。(I) 総量 0.05%、フェニ酸： Zn^{2+} = 1:1~4:1 (モル比)、(II) 総量 0.1%、フェニ酸： Zn^{2+} ： Cu^{2+} = 2:1:1~8:1:1、(III) 総量 0.1%、フェニ酸： Zn^{2+} ： Fe^{2+} = 2:1:1~8:1:1、(IV) 総量 0.5%、フェニ酸： Zn^{2+} ： Cu^{2+} ： Fe^{2+} = 3:1:1:1~12:1:1:1

III. 結果 原液(I)の透過に対するpH変化、組成比変化の影響は著しく、とくに組成比1:1~2:1ではpHの高いところでも錯陰イオンとして透過は見られぬが、3:1~4:1では透過が表われ、錯化剤の増加とともに透過量が増加する。原液(II)では、 Cu^{2+} は1:1、pH7で錯陰イオンの透過が見られるが、 Zn^{2+} は3:1でないも見られぬ。原液(III)では、 Fe^{2+} は錯化剤を多量に加えても全てのpH領域で錯陰イオンとしての透過が認められぬ。以上の結果から、原液(IV)を作成して Cu^{2+} の分離を試みれば、3:1:1:1~6:1:1:1において Cu^{2+} の錯陰イオンのみが陽極側へ透過することを確認した。

G18 ポリエチレンサスペンションに関する電気泳動の研究

(慶大工) 岸 富也, 菊地 功, 永井 隆, 武井 武

ポリエチレンサスペンションの電気泳動電着に関する基礎的研究として、水および水-ジオキサン分散媒中のポリエチレン粒子のZ-電位に及ぼす界面活性剤、分散媒の組成の影響等について検討した。

ポリエチレンサスペンションは、ポリエチレンをトリクロロエチレンに溶解し、これを活性剤を含む水中でエマルジョンとし、溶媒のトリクロロエチレンを溜去して得た。この方法によって直径約3μのポリエチレン懸濁粒子を得ることが出来た。界面活性剤としては $C_{18}H_{37}N(CH_3)_2Cl$ カチオン活性剤を用い、分散媒の組成はジオキサン濃度と0~40%とした。Z-電位は粒子の泳動速度と顕微鏡法により測定し、これから求めた。

ポリエチレン粒子のZ-電位は界面活性剤濃度が 10^{-2} ~ $10^{-3}M$ の範囲で最大値ととり、この最大値はジオキサン濃度の増加と共に減少する。得られたZ-電位に Gouy-Chapman の理論を用いて、拡散層の電荷から粒子の表面電荷を求めた。この値から界面活性剤は粒子上に Langmuir 型の吸着をし、ジオキサン濃度の増加によるZ-電位の減少は、界面活性剤の吸着量の減少によるものと推定された。また界面活性剤の飽和吸着断面積は水中で 290 \AA^2 、40%ジオキサン中では 360 \AA^2 であつた。

G19 セルローズ・アセート膜における電気泳動

(東大生研) 山辺武郎, 妹尾 学, 高井信治

1. セルローズ・アセートの微粒子をシート状にしたものは粒子間隔が均一に出来て居て、単位距離当りの電圧が高く出来テリングが少なく加熱等により透明化出来るという点で最近血清蛋白、アイソサイム等にその応用が広がるとして居る。但し無機イオン等についてはあまり知られていないのでこの実験を行った。

2. 実験に使用した試料はアルカリ土類金属、重金属、アミノ酸である。先ずセルローズアセート膜を希酸、希アルカリ及び希アルコールで良く洗浄し純水中に保存する。4x5 cmにあらかじめ切断された片をワックに固定し予備通電器を細管で試料をスポットして定電位で一定時間通電し取出して無機イオンはアリザリン・エタノール、をスプレー後アンモニヤ蒸氣にさらし発色させる。又アミノ酸はニンヒドリン・エタノールをスプレーした後に60°Cに加熱して発色させた。

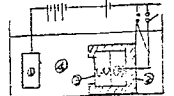
3. 実験の結果セルローズアセートの電気泳動はイオン交換濾紙を用いた電気泳動に見られる様な特殊な結合による移動の阻止は見られずほぼ水溶液の移動度の順に移動した。すなわち、 $Ba > Sr > Ca > Mg$, $Fe > Ni > Co > Cu$ 。但し再現性については口紙に比較して十分良く又、スポットのテリングも少なり。したが、発色も明確に出来た。又単位距離当りの電圧が高く保つ事が出来たので移動速度が大きく短時間で移動が行える。

G20 Si P-N接合の異常降伏現象

(東芝半導体技術部)・中村正克, 安田興光

1. Si拡散P-N接合の異常降伏についてメリスメック、赤外線顕微鏡等による観察を行い、検討した。

2. P型100 Ω cmのSiにリンを拡散してPN接合を作ると、しばしば300~500 μ という逆耐圧のものが見られる。この様な試料の特性を観測するとマイクログラズマに特有なランダムな電流パルスを発生しているものと正常な雪崩降伏と変らない様な特性を示すものと2つに分けられる。異常降伏の観察は図の如くNiSO₄溶液中ウェーパ内の接合に対して逆方向にバイアスし接合の降伏領域でメックする方法で行った。この様に降伏を明確に確認された試料の拡散層を除去し、I層部について同じくメックを行うと全く降伏と同一個所にメックされる。この様な現象は拡散前のシリウェーパについても見られる。この様な抵抗は1~20 Ω cmである。更に降伏を明確に確認された試料にCuのdecorationを施し、赤外線顕微鏡による観察を行うと降伏と同一個所にCuの析出が見られた。その大きさは $\sim 150\mu$ である。又CP-4A溶液によりChem etchを行うと一部の降伏は凹形に蝕孔となり、しかもその様な降伏を觀察すると殆んどがマイクログラズマ特有な電流パルスを発生している。以上のことからSi P-N接合の異常降伏は基体結晶中の不純物分布の不規則による局所的な絶縁破壊であり、又一般にマイクログラズマといわれている現象は結晶中のある種の欠陥に関連性があると思われる。



- Ni: 電極
- ③ 絶縁材料
- 試料 (N, P)
- ... P 層
- N, Si: 基板

G21 窒化ケイ素薄膜作製法の検討

(通研) ○森尾篤夫、齊藤武雄

1. 窒化ケイ素は文献によると誘電率10前後, $\tan \delta 10^{-2} \sim 10^{-3}$ と云われており, もし薄膜化が可能であればコンデンサ用誘電体として充分使用可能である。そこでわれわれは窒化ケイ素薄膜作製の可能性について2,3検討を行なってみた。

2. とりあげた方法は次のとおりである。(1) シリコン板の表面窒化, (2) 四塩化ケイ素の窒素+水素気流中での熱分解, (3) テトラメチルシランの窒素気流中での熱分解, (4) 窒化ケイ素の蒸着。

3. (1)の場合には比較的容易に窒素気流中でシリコン表面を窒化しうるがこれは実用的な方法とは云えない。又(2), (3)の方法も極めて困難である。すなわちこの反応を進めるには少くとも1000°C以上の加熱が必要であるが第一に水分または酸素の混入により SiO_2 が, また第二に使用する基板金属と生成シリコンとの反応によりケイ化物が生成され窒化ケイ素の作製が妨害されやすいからである。たとえば基板金属として Mo , W を用いた場合にもX線回折により調べたところ金属ケイ化物が生成されていた。(4)の蒸着法の場合にても蒸着膜を赤外吸収により調べたところ, 原料の窒化ケイ素と異なり, 蒸着中に分解している可能性がある。したがって前述いづれの方法にても良好な窒化ケイ素薄膜を作製することは困難ではないかと思われる。

G22 縮合リン酸の電解製造に関する研究(第3報)リン酸の電解縮合過程の検討

(東工大) ○桑 卓秀・佐治 考・向 正夫

1. 縮合リン酸(CPA)の電解製造に関するこれまでの研究から, リン酸の電解によって100%の電流効率で脱水縮合が可能なる事実, ならびに原料リン酸の濃度, 温度に依存する縮合反応の特異性を見出したので, この報告では, このCPAの生成機構に對して詳しく検討を加えた。

2. P_2O_5 70~87wt%のCPAを対象として, 陽極に白金, 陰極にハステロイCを用いて電流-陽極電位曲線を測定した。ついでこの結果を基に, 30~200°Cの温度範囲において定電位電解を行なった。またリン酸と類似な酸素酸である硫酸についても同様の実験を行なって, リン酸の場合と比較した。

3. 高濃度リン酸に特有な脱水反応との関連が推定されてゐる飛躍電(3.2V vs. SCE)に電解電位を設定して求めた陽極電流密度は, その対濃度曲線上 P_2O_5 76%付近に極小値を有し, またその対温度曲線上80~130°C付近を境界として顕著な勾配の変化が認められた。前者の濃度はオルト, ピロリン酸の共晶組成に, また後者の温度はリン酸の特有な構造の転移温度にそれぞれ相当する。これらの事実から縮合反応機構がリン酸の液体性(質と定性的関連性を有する事実がさらに明らかにされると同時に, 硫酸の電解反応との比較から, この電解脱水縮合はリン酸に固有な反応であることも確かめられた。

G23 インガン乾電池の放電生成物について

(鉄樂社ヤ研) 小山栄淳治・横 亨

1. インガン乾電池の放電特性は、電池の構造、 Mn 酸化物の電気化学的特性、電解液の種類および濃度更に添加剤など放電における影響の累積結果を考へられた。しるすに従来は上述して、 Mn 酸化物の物理的・化学的特性、電解液の組成などを独立にこりあげ、これらと電池の放電特性との関係が論じられ、放電特性と密接な関係にあると考へられた放電生成物の調査が輕視されて来たようである。ここでは、放電機構を推測する一手法として電池合剤における放電生成物を調査した。

2.3. 数種の市販インガン乾電池をJIS法に従つて放電させ、未放電時と放電後とに於ては合剤を化学分析法、X線分析法にて測定し組成変化を調査した。この結果次のことがわかつた。すなわち放電によつて、

- (i) $Mn(IV)$ は主として $Mn(III)$ に変化する。
- (ii) $100^{\circ}C$ 遊離 H_2O は漸減する。
- (iii) Zn は放電当初急増するがその後の変化率は小さい。
- (iv) 一般に NH_3, Cl の変化率は小さい。
- (v) 放電当初 $Zn(NH_3)_2Cl_2$ が生成し、その後 $H_2Mn_{2-x}O_{4-x}$ が生成してくる。

以上より結果および放電実験の觀察から電池の放電機構の解析を試みた。