

棚橋技術賞：藤岡正五、寺沢正太良、吉田誠次、白神 修「水平回転陰極水銀法食塩電解の工業化」
 佐野進歩賞：今岡保郎「強磁性酸化鉄粉末の磁性変化と時効現象」、柴田俊夫「金属不動態被膜の構造と反応性に関する研究」、松田好晴「イオン交換膜を電解質とする水素・酸素燃料電池に関する研究」

7.2 研究発表会 3会場、2日間にわたり124件の研究発表を行なった。

7.3 パネルディスカッション「電極表面における反応過程」、出席者180名。

7.4 懇親会(大隈会館)参加者128名

7.5 見学者(関東支部) 日本原子力研高崎研究所, キリンビル, 西武化学工業, 秩父セメント

8. 秋季研究発表会(化学関係学会連合) 10月9日, 東大教養学部で開催。研究発表100件, うち電気化学関係14件。インフォーマルミーティング「電極反応論的研究の最近の話題」, 特別講演2件。また見学会(関東支部)を10日, 11日茨城, 福島県下において開催。

9. 共催行事

(1) 第4回原子力総合シンポジウム 2月14,15日, 東京
 (2) 第3回理工学における同位元素研究発表会 4月16~21日, 東京

(3) 第17回電気化学国際会議(CITCE) 9月4~13日, 東京, 京都

(4) 第4回ローログラフ国際会議 9月14~17日, 京都

(5) 第4回粉体に関する討論会 10月17日, 名古屋

(6) 第7回電池討論会 11月8~10日, 横浜

(7) 第13回腐食防食討論会 11月15~18日, 松山

10. 学術用語委員会 学術用語集に対する増訂意見書の寄書により学術用語中, 電気化学に関連ありと思われる用語について検討し, 補正意見を文部省に答申した。

11. 広告委員会 各社の協力により本年度会誌毎号2ページ以上製品紹介欄計74ページを掲載した。

12. 東北, 北海道支部

(1) 5月18日 通常総会と講演会 東北大工(仙台)

(2) 9月14,19,20日 北海道国際電気化学セミナー北大工(札幌)

(3) 9月26,27日 アルミニウムについての講演と見学会 新潟商工会議所(新潟)

13. 関東支部

(1) 2月16日 通常総会と見学会 神奈川県工試(横浜)

(2) 4月7,8日 春季見学会 秩父セメント, 西武化学, 原研高崎, キリンビル, 長壽, 三波石産地

(3) 8月17~19日 エレクトロデイクスの工業への応用講習会 東工試(東京)

(4) 10月10,11日 秋季見学会, 羽野化学, 日本水素工業, 小名浜製錬, 東邦亜鉛, 常磐海岸(いわき)

(5) 11月8~10日 第7回電池討論会 横浜国大(横浜)

(6) 11月29日 講演会(東京)

14. 北陸支部

(1) 5月21日 通常総会と講演 富山電気ビル(富山)

(2) 8月13日 夏期見学会 福井精練加工, 永平寺, 東尋坊, 越前松島(福井)

(3) 9月26,27日 アルミニウムについての講演と見学会

新潟商工会議所(新潟)

(4) 10月7,8日 秋季大会おくら桜(直江津)

15. 中部支部

(1) 5月25日 通常総会と講演会, 見学会中部電力研究所(名古屋)

(2) 8月27日 三河地方工場見学会 トビー工業, 小野田セメント(豊橋)

(3) 10月7,8日 浜松地方大会 静岡大工(浜松)

(4) 11月1~4日 研究発表会名古屋市科学館(名古屋)

16. 関西支部

(1) 4月23日 通常総会と見学会 ダイハツ工業池田(大阪)

(2) 9月16日 Prof. Y.K. Delimarsky 講演会 京大薬友会館(京都)

(3) 10月29日 講演会(徳島)

(4) 11月5日 工場見学会 鐘淵化学, キョーマン醬油(高砂)

(5) 11月15~18日 第13回腐食防食討論会 愛媛大工(松山)

17. 九州支部

(1) 2月19日 工場見学会 九州電力, 電気化学工業(大牟田)

(2) 5月7日 通常総会と見学会 九大工(福岡)

(3) 6月18日 工場見学会 セブンアップ飲料, 三菱セメント(小倉)

(4) 7月16日 化学関連6支部合同福岡大会 九大工(福岡)

(5) 7月25~27日 第9回分析化学講習会 九大工(福岡)

(6) 8月26,27日 第6回工業物理化学講習会 九大工(福岡)

(7) 11月4,5日 見学ならびに講演会 チッソ(株)ツッソ館(水俣)

18. 一次電池技術委員会

(1) 2月14日 第122回委員会 健保会館(東京)

(2) 5月13日 第123回委員会 京大薬友会館(京都)

(3) 7月21日 第124回委員会 愛知県中小企業センター(名古屋)

(4) 11月8~10日 第7回電池討論会 横浜国大工(横浜)

19. 防食専門委員会

(1) 11月15~18日 第13回腐食防食討論会 愛媛大工(松山)

20. 高純度金属委員会

(1) 8月29日 第19回研究会 蔵前工業会館(東京)

21. 溶融塩委員会

(1) 2月25,26日 第33回委員会 阪大工(大阪)

(2) 6月3,4日 第34回委員会 京都府立総合資料館(京都)

(3) 9月1日 第35回委員会 京都商工会議所(京都)

(4) 9月16日 Prof. Y.K. Delimarsky 講演会 京大薬友会館(京都)

(5) 11月11,12日 第36回委員会(名古屋)

22. 電子材料委員会

(1) 12月6日 半導体に関する最近の諸問題 シンポジウム 電気倶楽部(東京)

23. 電熱化学委員会

(1) 6月14日 電熱化学特別講演会 電気倶楽部(東京)

(2) 8月26,27日 東海見学会(茨城)

(3) 12月13日 超高温材料に関する特別講演会(東京)

24. 土質化学委員会

(1) 5月24日 地盤注入工法の手引と解説講演会 私学会館(東京)

昭和41年度会計報告

(昭和41年1月1日~41年12月31日)

財産目録
(昭和41年12月31日現在)

資 産		
科 目	内 容	金 額
現金預金	現金手許在高および預金現在高	1,932,171 円
未収入金	会費, 広告掲載料, そのほか	1,947,204
前払金	42年度協会費, 34回大会などの未經過勘定	493,466
立替金	会誌別刷印刷代金など	494,884
有価証券	日本化学工業株式 25,887 株	1,078,077
繰延資金	棚橋賞牌 37 口前払費	407,000
合 計		6,352,802 円
負 債		
科 目	内 容	金 額
前受会費	42年度以降の未經過会費	2,816,494 円
預り金	電力委員会費, そのほか	210,423
前受金	佐野資金	500,000
未払金	製品紹介手数料	43,876
合 計		3,570,793 円
差引純財産		2,782,009 円

貸借対照表
(昭和41年12月31日現在)

借 方		貸 方	
科 目	金 額	科 目	金 額
流動資産	4,867,725 円	流動負債	3,570,793 円
現金預金	1,932,171	前受会費	2,816,494
未収入金	1,947,204	預り金	210,423
前払金	493,466	前受金	500,000
立替金	494,884	未払金	43,876
固定資産	1,078,077 円	基本財産	1,610,370 円
有価証券	1,078,077 円	棚橋基金	1,097,235
繰延資金	407,000 円	海外紹介基金	500,000
棚橋賞牌前払金	407,000	終身会費積立金	13,135
		剰余金	1,171,639 円
		退職給与積立金	108,068
		別途積立金	1,055,340
		繰越剰余金	8,231
合 計	6,352,802 円	合 計	6,352,802 円

通常会計収支計算表
(昭和41年1月1日~41年12月31日)

科 目	実 績	予 算
取 入 の 部	25,920,388 円	5,260,000 円
会 費	14,376,643	13,690,000
特別維持会費	6,530,000	6,820,000
維持会費	2,165,000	2,240,000
正 会 費	4,743,193	4,200,000
英 文 会 費	938,450	430,000
国際会議特別会費	4,550,000	—
会 誌 代	572,637	430,000
進 歩 号 代	710,200	500,000
別刷合本代	189,600	100,000
広告掲載料	2,867,900	2,220,000
大会取入	455,660	340,000
文部省補助金	140,000	90,000
国際会議記念号刊行分担	652,086	—
佐野資金	500,000	500,000
雑 収 入	253,452	270,000
別途積立金繰戻	652,210	510,000
支 出 の 部	25,920,388 円	18,650,000 円
事 務 費	5,306,891	5,260,000
人 件 費	3,356,050	3,510,000
厚生費	196,571	180,000
借 室 費	545,993	410,000
通 信 費	437,978	420,000
交 通 費	317,055	365,000
備 品 費	25,300	—
消 耗 品 費	171,004	180,000
諸 税	5,250	4,600
会費徴収費	229,220	180,000
雑 費	22,470	11,000
会誌発行費	10,297,159	8,380,000
進歩号刊行費	1,868,349	1,670,000
別刷合本刊行費	99,539	100,000
大会講演会費	896,720	600,000
協会賞経費	623,076	600,000
用語委員会費	74,155	50,000
広告委員会費	94,288	60,000
支部交付金	1,020,000	1,020,000
委員会交付金	390,000	390,000
国際会議分担金	4,550,000	—
学 協 会 費	33,600	30,000
会 費 還 元 金	166,700	200,000
製品紹介手数料	310,901	120,000
会 議 費	175,347	160,000
交 際 費	13,663	10,000

・収入の部国際会議記念号刊行分担金は支出の部の会誌発行費中, 国際会議記念号刊行費に充当

第12回化学系学協会連合講演会

講演要旨集

と き 昭和41年10月8日(土)

ところ 東京大学教養学部第5本館

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・石油学会・繊維学会・電気化学協会・日本印刷学会・日本海水学会・日本化学会・日本ゴム協会・日本材料学会・日本写真学会・日本真空化学会・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

化学系学協会連合講演会会場一覧

会 場	10 月 8 日 (土)	
東京大学教養学部 第 5 本館	午 前	午 後
A 会 場 572 号室	顔料・塗料・印刷インキ・色材 討論会	特(1) 工業火薬研究講演会
B 会 場 574 号室	物理化学, 無機化学, 窯業	特(2) 窯業
C 会 場 571 号室	ゴム・ゴム薬品 繊維・パルプ, プラスチック ス・合成繊維, 高分子物理 ・高分子化学	高分子物理・高分子化学
D 会 場 573 号室	電 気 化 学	電気化学 インフォーマルミーティング
E 会 場 592 号室	ケイ光体・写真・印刷	皮革, 工場廃棄物 放射化学・原子核化学 分析化学
F 会 場 591 号室	有機化学, 石油・天然ガス 有機合成・医薬・農薬・染料 染色	放射線化学, 物理化学 油脂・界面活性剤・化学工学 生物化学, 糖類・発酵・食品

特別講演

1. 13 時 A会場 平 田 明 写真乳剤のハロゲン化銀粒子に関する最近の研究
2. 13 時 B会場 清 浦 雷 作 産業公害の諸問題について

座 長 一 覽

会場 時間	A	会場	B	会場	C	会場	場
午	A 01~03	今井丈夫	B 01~03	水口純	C 01~04	浅原照三	
前	04~06	柴山恭一	04~07	林宏	05~08	荻原允隆	
午	07~08	吉田豊彦	08~11	宮崎正蔵			
後	特(1)	本多健一	特(2)	柳沢三郎	09~12	依田直也	
			B 12~14	岸井多敏	13~17	平井英史	
			15~17	佐速水諒			
			18~19				

会場 時間	D	会場	E	会場	F	会場	場
午	D 01~04	岡村朝彦	E 01~03	本多健一	F 01~04	石川延男	
前	05~08	永井隆	04~06	宮川俊夫	05~08	岩倉義男	
午	09~11	向正夫	07~09	小寺嘉秀	09~12	平尾一郎	
後	12~14	高橋正雄	10~12	新堀義夫	13~16	堤繁	
	討	岡本剛	13~15	菅野英二郎	17~20	松本太郎	
			16~18	太田基義	21~24	鶴岡信三	

- C05. 酢酸ビニル・マレイン酸共重合体鹼化物のラクトン化(花王石鹼)○米田義章・服部健一
 C06. *o*-ヒドロキシスチレンの重合物ならびに共重合物のメチロール化および三次元化(織工試)○加藤政雄・鴨川博美
 C07. DMT と EG とのエステル交換反応(日本エステル)○佐々木新吾・加藤尊重・渡辺 貫
 C08. ポリエチレンテレフタレート(日本エステル)大野林蔵・時山安弘○泉谷利弘・吉川勝啓

—(14 時から)—

- C09. アクリロニトリルの配向固相重合(東大工)平井英史○渡部忠義・牧島象二
 C10. チタン酸エステル-有機金属錯体によるジェン重合(東大工)○平木克磨・野口 勇・平井英史・牧島象二
 C11. *P*-ビニル安息香酸グリンジルの重合と反応(東大工)岩倉義男・宇野敬吉・中林宣男○児嶋高和
 C12. オキサゾリドン環を含むポリマーの合成(東大工)岩倉義男・鍋谷愛子・早野総和○栗田恵輔
 C13. *N*-カルボキシアミノ酸無水物の重合(群馬大工短大・東大工)○大屋正尚・宇野敬吉・岩倉義男
 C14. 閉環重縮合(第8報)芳香族ポリエーテルポリオキサジアゾル交互共重合体の合成(東レ基礎研)○堂腰範明・馬場康夫・栗原 優・依田直也
 C15. ケイヒ酸アミドの水素移動重合(東大工)岩倉義男・中林宣男・相良和経・○市倉令文
 C16. *P*'-オキシジ安息香酸からのポリアミド(三菱電機)西崎俊一郎○不可三晃
 C17. ポリ- α -アミノ酸の高温赤外吸収(織工試)○小幡裕子・小川成夫・畠山立子

D会場(第5本館573号室)

—(9時から)—

〔電気化学〕

- D01. 塩基性水溶液中における銅の熱電池腐食(慶大工)○平島 碩・岸 富也・永井 隆・武井 武
 D02. 酸性水溶液中のニッケル溶解反応におけるアノード分極の経時変化(川崎製鉄・北大工)○後藤実成・佐藤教男・岡本 剛
 D03. Fe-Cr合金の不動態化皮膜の電気化学的挙動(東工大)○奥山 優・春山志郎・向 正夫
 D04. 耐熱、耐食性合金の酸溶解(東工大)○中根 堯・佐治 孝・向 正夫
 D05. スズのアルムルガム電解精錬(第2報)(東工大)○小浦延幸・向 正夫
 D06. ロジウム(III)の電気化学的性質(関東学院大工)岡村朝彦
 D07. 電位走査法による白金、パラジウムおよびロジウムの塩素電極反応(横浜国大工)高橋正雄・小田島寿男○田中瑞雄
 D08. 移送方式プラズマトーチによる窒化チタンの生成(青山学院大理工)松本 修
 D09. 電解塩化銀浴の吸収スペクトルに及ぼす塩素圧の影響(名大工)○井関道夫・桐原朝夫
 D10. 溶融塩電気素子(第2報)不動態化白金電極の電気的性質(東大工)向坊 隆○朝倉祝治
 D11. 酸素イオンを含む塩化物溶融塩の中の白金、パラ

ジウムおよびロジウムの不動態化特性(30)(横浜国大工)○神崎 愷・高橋正雄

—(14時から)—

- D12. アルミニウムの精錬—電解溶の密度(芝浦工大)谷内研太郎・佐藤敏彦
 D13. 塩化アルミニウム、塩化アルカリ混合溶融塩の電気化学的研究(第1報)塩化アルミニウム、塩化ナトリウム混合溶融塩の蒸気圧(北大工)○成田敏夫・石川達雄・緑川林造
 D14. 溶融塩におけるチタニウムの電解製錬の基礎的研究-CaCl₂-CaO-TiO₂系の平衡電位の測定(第3報)(北大工)緑川林造○加藤金三

—(15時から)—

インフォーマルミーティング
 電極反応論的研究の最近の話題

(主催 電気化学協会同関東支部) 司会(北大工)岡本 剛

最近、各方面にわたって、電極反応論的方法論による研究がとくに活発となり、皆様の共通のテーマとなりつつあります。第17回国際電気化学会議(東京・京都)での話題なども含め、これらの共通の問題点を中心にくつろいだディスカッションを行ないます。

E会場(第5本館592号室)

—(9時30分から)—

〔ケイ光体・写真・印刷〕

- E01. Cuで活性化したリン酸塩ケイ光体の発光特性(東芝中研)上原康夫○津田信之
 E02. Cuで活性化したリン酸塩ケイ光体の発光中心の構造(東芝中研)上原康夫
 E03. La₂O₃・Sb₂O₃:Euケイ光体(東工試)○関根忠雄・小寺嘉秀
 E04. 多色複製物の特性(千葉大工)○国司竜郎・日置隆一
 E05. 製版用有機感光剤(千葉大工)角田隆弘○山岡亜夫
 E06. 感光性樹脂の不純物分離法(三菱電機)太田基義○山口久美子・橋本雄二郎
 E07. 写真の分光増感作用(第8報)写真用色素の臭化銀および酸化亜鉛に対する吸着(30)(東大生研)菊池真一○谷 忠昭・早水克行・細谷一雄・野瀬武博
 E08. 光固相重合を利用した複写法(三菱製紙)栗田隆治○東原宏和
 E09. 写真現像主薬のロ紙電気泳動(第2報)(東京写真大)○宮川俊夫・阪川武志

—(14時から)—

〔皮革〕

- E10. 皮粉製造(3)精製工程の皮粉性状に及ぼす影響(30)(山崎化学研・東工試・東農工大)○岡村 浩・菅野英二郎・川村 亮
 E11. 皮粉製造(4)精製皮粉の経日変化(山崎化学研・東工試・東農工大)○岡村 浩・菅野英二郎・川村 亮
 E12. 皮粉製造(5)精製皮粉の性状のロット間におけるバラッキ(山崎化学研・東工試・東農工大)○岡村 浩・菅野英二郎・川村 亮

〔工場廃棄物、放射化学・原子核化学、分析化学〕

D 01 塩基性水溶液中における銅の熱電池腐食の研究

(慶大工) ○平島 碩・岸 富也・永井 隆・武井 武

1. 金属の熱電池腐食に関する研究の一環として、アルカリ性水溶液中における銅の熱電池腐食を究明した。

2. まず pH 8 ~ 12 の水溶液中の銅の自然電極電位を、温度 25 ~ 80°C の範囲で測定した。ついで pH 8 緩衝溶液中での銅の自然腐食反応機構を明らかにするために、銅の陰陽分極曲線および腐食速度を測定した。さらに pH 8 溶液を用いた熱電池模型をつくり、熱電池電流と腐食の関係を検討した。すなわち熱電池両極を短絡して、熱電池電流および両極の分極電位を測定し、腐食生成物、腐食量を調べた。

3. 銅の自然電極電位の定常値は高温になる程貴であり、温度による電位変化は pH 8 付近において最大であった。銅の自然腐食の局部アノード反応としては、低温では Cu_2O 、高温では CuO からなる酸化皮膜の生成反応が、また局部カソード反応としては、溶存酸素の還元が推論された。熱電池のアノードとなる低温極の電位は短絡後急激に上昇し、高温極の電位に近づき、熱電池電流はほとんど流れなくなった。またその時流れた熱電池電気量は低温極の面積と共に増加した。熱電池両極の腐食量を各温度の自然腐食量と比較すると、顕著な差は見出されなかった。しかし低温極において Cu_2O が酸化され、これが CuO の皮膜を形成することが認められた。以上の結果から弱アルカリ性水溶液中の銅の熱電池においては、低温極がアノード、高温極がカソードとなり、低温極における CuO の皮膜生成による不働態化が著しく促進されることが明らかになった。

D 02 酸性水溶液中のニッケル溶解反応におけるアノード分極の経時変化

(川崎製鉄・北大工) ○後藤実成・佐藤教男・岡本剛

1. 酸性水溶液中におけるニッケルの溶解機構に関する知見を得ることを目的とし、活性態域及び過不働態域で分極したときの分極挙動の経時変化が、分極電位、分極電流密度、反応電気量、等にとどのような依存性をもつかについて検討した。

2. 1 N H_2SO_4 水溶液 (N_2 流通・攪拌・25°C) 中で、一定の前処理 (エタリー紙 % まで研磨 → 真空中歪取焼鈍 → エタリー紙 % で仕上げ研磨 → 20% H_2SO_4 - 10% HNO_3 水溶液で洗浄 → 再蒸留水で洗浄) を施した純 Ni (99.99%) を定電流条件及び定電位条件下で活性態域及び過不働態域で分極したときの電位または電流の経時変化を直接現像方式の電磁オシログラフで記録した。

3. 定電流分極における電位の経時変化は、初めに増加し、極大点を通過して減少し、定常に漸近する。定電位分極における電流の変化は、逆に、初め減少し、極小点を経て増大して定常に漸近する。この電位または電流の経時変化を、試みに、分極経過時間の対数及び反応電気量の対数に対して整理すると、極大点 (または極小点) を経過後、活性態域の分極では 3 段階、過不働態域の分極では 2 段階に、見かけ上区分することができる。また、各段階はほぼ一定反応電気量にそれぞれ対応している。等反応電気量点に相当する分極電位 ~ 電流は Tafel 関係を満足しており、かつ、Tafel 直線の勾配は反応電気量とともに変化し、ついに定常に漸近する。

D 03 Fe-Cr合金の不働態化皮膜の電気化学的挙動

(東工大) ○奥山 優・春山志郎・向 正夫

1. PH 8.39のホウ酸-ホウ砂酸銜液中でいろいろな組成のFe-Cr合金を定電流陽分極および陰分極したときの電位-時間曲線からFe-Cr合金の不働態化皮膜の性質に関する知見を得るのを目的とする。

2. 各試料はエメリー紙(1500)で研磨し、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で陰極還元しFeのち、 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で陽極酸化をおこなった。この操作を繰返したときの陰分極、陽分極の電位-時間曲線の変化について検討した。電解液はあらかじめ十分精製されFe窒素の気泡を流して脱酸素し、測定中は電解槽にも精製窒素を流して、酸素の影響を最少限度にとどめた。電解液は各測定ごとに交換し、おのおのの液について還元および酸化により溶出した Fe^{2+} の定量分析を行なった。

3. 不働態化したFe-Cr合金を陰分極したときの電位-時間曲線は $-500 \sim -700 \text{ mV}$ (vs. S.C.E.)で変曲を示し、不働態化Feの陰分極電位-時間曲線に現われる変曲とほぼ一致する。また水素発生電位は $-900 \sim -1050 \text{ mV}$ である。熱力学平衡電位からこの電位領域ではCr酸化物は還元を受けないことが予想され、Cr自体を陽分極および陰分極したときの電位-時間曲線からもCrは酸化も還元も受けていないことがわかった。さらに陰分極曲線の水素発生電位に達するまでの通電量と Fe^{2+} の分析値($\text{Fe}^{2+}(\text{固}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{液})$)との比はCr含量が増加するほど減少し、また繰返しが進むにつれて減少する。このことは還元反応はとくにCr含量の多い場合には $\text{Fe}^{2+}(\text{固}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{液})$ よりも $\text{Fe}^{3+}(\text{固}) \rightarrow \text{Fe}(\text{固})$ が優先することによるものと考えられる。

D 04 耐熱、耐食性合金の酸溶解について。

(東工大) ○中根 亮・佐治 孝・向 正夫。

1. 近年、高級耐食性合金の用途拡大とともに、これらの湿式表面加工や、スクラップ資源からの有価金属の回収製錬などを目的とした、高能率な化学的金属溶解法の発見が重要な課題となってきた。この研究は、このような趣旨に基づき、耐熱、耐食性合金の酸溶解に及ぼす酸化剤の作用について検討した。

2. 18-8ステンレスのほか、2種類の耐食性合金(ハステロイ-C、S-816)を用い、これらのHCl中における溶解挙動と、酸濃度、酸化剤の種類、濃度などとの関連を観察し、あわせて、溶解電位(自然電極電位)、分極電位などの測定を行なった。

3. 18-8ステンレスの酸溶解に及ぼす酸化剤の影響は、HCl濃度が(i)1N以下では不働態化を促進し、(ii)1~6Nでは酸濃度には無関係に一定の溶解能を与え、これと酸化剤の当量数との間には、一般に直線関係が成立する。しかるに、(iii)6N以上ではこのような酸化剤依存性が消失し、かわって顕著な酸濃度依存性が現われるなどの諸事実を見出した。一方、ハステロイ-CやS-816などでは、HClの溶解能は酸濃度増加によってほとんど増加しないが、 Cl_2 ガスの吹き込みによってその溶解能は著しく増加する。この Cl_2 ガスの吹き込み効果は、一般に他の耐食性金属に対しても極めて有効であり、それが一定の塩酸濃度以上で出現し、その臨界塩酸濃度は金属の材質によって支配されるなど極めて興味ある事実を知った。これらの現象に対し、自然電極電位などの測定結果を対応させて検討を加えた。

D 05 スズのアマルガム電解精鍊(第2報)スズアマルガム陽極の電解精鍊

(東工大) 〇小浦延幸・向 正夫

1. この研究は生野産Sn鉱石から、アマルガムを利用する電解精鍊によって、純Snの製造とInの分離を行なうことを目的とする。工程系統はアルカリバイ焼、アマルガム電解抽出、Sn電解精鍊、In熔融塩電解を想定しているが、今回は、前報で述べたアマルガム電解抽出によって得られたSnアマルガムを陽極とし、陰極に純Snを電着させる電解精鍊工程と、そのときのInの挙動について報告する。

2. まずSnアマルガムを陽極とする電解精鍊における最適電解液組成、最適電解条件などを見出すため、電流効率、Snの電着状態、電着Snの純度などを検討し、あわせて電位の測定を行なった。また含In、Snアマルガム陽極については、電解前後の電解液および電着Sn中のInの定量分析を行ない、さらに電位測定も行なった。

3. 本工程の電解液としては $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ 系がよく、その最適組成は $0.1M - \text{SnCl}_2 + 0.25N - \text{HCl}$ である。電解条件としては、 D_A は $2.8A/cm^2$ まで許容されるが、 D_K は $0.16A/cm^2$ 前後がよく、浴温は 60°C が適当である。このようにして、陽極電流効率、陰極電流効率ともにほぼ100%、槽電圧70mV以下で、陰極に十分密着性のよい純Snを電着でき、また陽極からHgが溶解することはなかった。陽極アマルガム濃度は飽和溶解度からほぼ0まで電流効率は100%であった。また電位の測定結果は理論値とよく一致した。一方陽極アマルガム中のInは、電解液あるいは電着Sn中には入ってこず、陽極アマルガム中に蓄積すること、またこのInの含有はSnの溶解・電着の電位挙動にはまったく影響しないことなどを確かめた。

D 06 ロジウムの電気化学的性質に関する研究

(関東学院大、工) 岡村朝彦

1. ロジウムは白金金属元素の中でも特に耐食性がすぐれ、特にその耐塩素性は完璧とも云える程であるから、陽極材料として好適であると考えられるが、その電気化学的性質は現在迄殆んど知られて居ない。筆者はロジウム電極開裂の意図の下に各種の電解反応におけるアノード電流電圧曲線、電流効率を測定した。

2. 試料は $2 \times 2 \text{ cm}^2$ のロジウム板を使用し、多くの場合同じ大きさの白金板を同条件で測定して比較検討した。自製のポテンシオスタットを用い、電位規制法により、0.1V間隔に、各点はほぼ10分近く安定化して電流を測定したから、大体定常に近い状態と考えられる。又、各種の電解において電流効率を測定した。

3. 飽和食塩水 (P.H.2-7) (25°C) では0~1V (S.C.E) においてアノード電流は認められず、電流が立ち上りは1.0Vであった。大電流密度 (100 A/dm^2) における分解電圧は工業上特に重要と考えたので注意して白金と比較した結果、不働態化した白金より約0.2V低くこれは少くとも数時間は変化しない。1N H_2SO_4 中ではロジウムの酸素過電圧は白金のそれより稍低く、電流密度が大きくなる程この差は大きくなる。他にNaOH, NaBr, NaClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaIO_3 の液について電圧電流曲線及び電流効率を測定した。電流効率は多くの場合、R.RはPtと似ているが、 $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaClO}_4$ では白金にくらべて収率が劣り、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ では極めて収率が悪かった。

D 07

電位走査法による白金、パラジウムおよびロジニウムの塩素電極反応に関する研究

(横国大・工) 高橋正雄・小田島寿男・○田中瑞雄

1 白金およびパラジウムの塩素過電圧がこれらの表面酸化層の状態ではいかに大きく変化すること、したがって、これらの電極の塩素電極反応について、過電圧のような速度論的パラメーターを明らかにする場合には、これらの酸化層の状態を規定した上で表示しなければ不完全であることをすでに明らかにした。このように、その電極触媒能に対して敏感な影響を与える電極表面酸化層の生成とその移り変わりは、電極電位と時間によっていかに大きく左右される。したがって、電位と時間に対し直線状に走査する電位走査法によって電位-電流曲線を求めれば、電位軸に時間の経過を含めてその現象の全般を概括的に知ることが出来る。電位走査速度を広い範囲に変化させて行い本法の有用性を示した。

2 0.3 mmの線をガラス管に封入した試験電極、1Vあたり5秒から480秒の範囲10段の走査速度の得られる電位設定器とポテンシオスタットを用い、X軸-Y軸記録計により電位(時間)-電流密度の関係を自動記録させて測定を行った。

3 白金については、PtO、PtO₂ およびPtO₃の表面状態に対応する塩素過電圧、パラジウムについては、PdO₂ およびPdO₃ に、ロジニウムについては、Rh₂O₃ およびRhO₂に対応するそれぞれの塩素過電圧が求められ、PtO、PdO₂のそれは小さく触媒能の大きいことを示し、Rh₂O₃、RhO₂、PtO₂、PdO₃の過電圧はやや大きく、PtO₃は非常に大きく触媒能の劣ること、およびこれらの移り変わりを電位走査法が明瞭に示すことが確認された。

D 08 移送方式プラズマトーチによる窒化チタンの生成

(青山学院大・理工) 松本 修

1 従前は移送方式プラズマトーチを用いて、窒素プラズマジェットと金属の反応によって窒化物を生成する研究を行ない、さきにTa₃N₅、Mo₃N₅、W₃N₅を生成した。今回はこれらに引続いて金属チタンと窒素プラズマとの反応による窒化チタンの生成を試みた。

2 反応装置は直流移送方式プラズマトーチ(10kVA)である。陰極は水冷タングステン棒、陽極は水冷銅ルツボでルツボ上に金属を置く。電流60~110A、電圧60~73V、窒素流量1.5~4ℓ/minで窒素プラズマジェットを発生させ、金属チタンに衝撃して窒化チタンを生成した。生成物の確認はX線回折によった。

3 反応の結果、銅ルツボ、銅ルツボ上の水冷銅コイル、反応容器の壁面などに生成物が付着した。また金属表面もかなり重量増加があった。X線回折の結果、生成物はほぼTiNであることが確認された。反応条件の検討のためトーチの特性を調べた。その結果、プラズマジェットに与えられるエネルギーは窒素のイオン化に充分であることが分った。金属表面温度は3000℃に達し、金属チタンは熔融状態となった。金属表面の重量増加は反応時間2分までほぼ急激であるが以後ほとんど増加しなくなり、反応の初期において金属の酸化反応と同様に放物線則が成立する。その他、生成反応における電流および窒素流量の影響を検討した。

D 09

塩素圧による融解塩化銀浴の吸収スペクトルの変化

(名大工) ○井関道夫・桐原朝夫

1. AgCl-KCl系融解塩について、従来おこなってきた塩素圧の電位におよぼす影響を解明する一助として吸収スペクトルの測定をおこなった。

2. 融解塩浴の調製、塩素圧の変化、起電力の測定等は前報と同様で、吸収スペクトルの測定はBeckman型の分光光度計の吸収セル部の配置換をおこなっただけのもので、測定温度 $500^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ ・測定波長 $350\sim 1200\text{m}\mu$ の範囲で測定した。

3. AgClの吸収スペクトルは $530\text{m}\mu$ 、 $600\text{m}\mu$ 、 $900\text{m}\mu$ にピークを持つ吸収がみられる。塩素圧を増加させると、 $600\text{m}\mu$ 附近のピーク高は増大し、塩素圧 $100\sim 200\text{mmHg}$ で最高値に達し、さらに塩素圧が増大すると、ピーク高は逆に減少する。ピーク高が最大になる塩素圧は電位測定の結果から推論した二相共存(状態ははっきりしないが)状態に一致する。ピーク値は塩素圧の増加にしたがい、 $630\sim 590\text{m}\mu$ 間で多少変動する。 530 、 $900\text{m}\mu$ のピークは塩素圧によってほとんど変化しない。浴の濃度を変化(AgCl-KCl 70:30)させるとピーク値は短波長側にずれ $540\text{m}\mu$ 附近のゆるやかなピークになる。塩素圧によるピーク高は、AgCl単体の場合と同様の変化をする。測定温度によってピーク値は、低温では単波長側に、高温では長波長側にわずかに移行する。

以上の結果からAgCl系融解塩浴では、電位_{測定}において推論したように塩素圧によって構造の変化が生じていることがわかった。

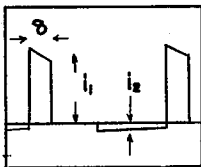
D 10 熔融塩電気素子(第2報)不働態化白金電極の電気的性質

(東大工) 向坊隆○朝倉祝治

(目的) 熔融塩中での白金の陽極不働態化過程における電気的性質を速いくりかえしの信号について調べ、前報¹⁾に続き、高温度電気素子への応用並びに不働態化の機構について検討した。

(実験方法) 熔融塩系にはLiCl-KClの共融物を用い、無水塩化水素で脱水し、融解後真空脱気した。不働態化電極は白金線をガラスに封じ先端を露出させて作り、照合電極には Ag^+/Ag 、 Pt^+/Pt を用いた。測定は乾燥窒素の雰囲気で行い、電気信号はCR発振器、ホテニオスタットより与え、記録はシンクロスコーフによった。

(結果と考察) (i)電位規制下で、矩形波を直流電圧(E_0)に重畳して加えると図のような電流が流れ、ステップ電圧を加えた時の応答²⁾とよく似ていた。この現象は数KC/sまで現われ、 E_0 の増加に伴いは減少し、 i_1/i_2 は増加する。従って E_0 によりパルス中を制御する素子として働く。又 E_0 の大きい状態では、正方向の信号に対してのみパルス電流が流れるから、信号の方向性のデテクターになる。(ii)定電流矩形波を加えると、正方向の電流に対してはステップ電流による不働態化の場合²⁾に似た挙動を示し、負方向に対しては小さい一定の過電圧を示す。(iii)電位規制した三角波を加えると正勾配の変化に対しては電位走査法の場合に似た曲線が得られた。以上の結果は白金の不働態化の機構についてある示唆を与える。



1) 33回電気化学講演会B214 2) 第17C. I. T. C. E 大会B40/

酸素イオンを含む塩化物溶融塩の中の白金、パラジウム
およびロジウムの不働態化特性
(横国大・工) O神崎 愷, 高橋正雄

1 高温の塩化物溶融塩の中でも、わずかな酸素イオンが存在すれば、白金は不働態化し、表面の不働態酸化膜は電位の上昇につれて再溶出と再不働態化を繰返して次第に高次の酸化物となる白金の不働態化特性をすでに明らかにした。本研究は、白金酸化物の溶解度に近い値をもつパラジウムとロジウムについて検討した。

2 試験電極はすべて 0.3 mm 線をガラス管に封じたものを、塩化物溶融塩としては塩化リチウムと塩化カリウムの共晶塩を用い、酸素イオンの調節は酸化バリウムを秤量添加して行った。分極特性は、電位走査法で測定し、1Vあたり5秒から480秒の範囲に10段変化する電位設定器とポテンシオスタットを用い、X軸-Y軸記録計により電位(時間)-電流密度の関係を自動記録して測定した。

3 図1は代表的な不働態化特性(走査速度 1V/120秒)であり、 $[O^{2-}]$ の小さい(酸性)場合をA、 $[O^{2-}]$ のやや大きい(塩基性)の場合をBに示した。AではPt, Pd, Rhともに拡散支配の単純なアノード溶解反応による大きなアノード電流のうちに不働態化し、そのピークの電流はPdが特に大きい(Pdの電流目盛は5倍)。不働態化したのちの保持電流もPdは大きく、Rhもやや大きい。 $[O^{2-}]$ を増加させた場合のBでは、Pdは変化なく大きい溶出と保持の電流を示すが、PtとRhは非常に小さい溶出で不働態化し、いちじるしい O^{2-} 効果を示している。すでに報告したように、初期不働態化のうちPtは電位の上昇につれて3個、4個と酸化物イオンとしての再溶出と再不働態化を繰返すがRhにも同様な特性がみられる。塩素発生の上電圧はPtは大きいRhとPdは小さい。電位-p O^{2-} 図の酸化物不溶領域におかれた金属は不働態化するに必要な条件を備えているが、実際の不働態化を起すには、これに加えてそれに酸化膜の密着性や緻密性などの条件を必要とするのは水溶液系と同様で、Pt, Rh, Pd酸化物の差異が示されている。

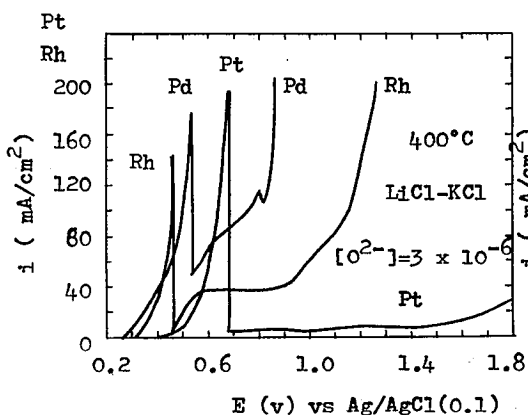


図1A. Pt, Pd, Rhの不働態化特性
 $[O^{2-}] = 3 \times 10^{-6}$ イオン分率

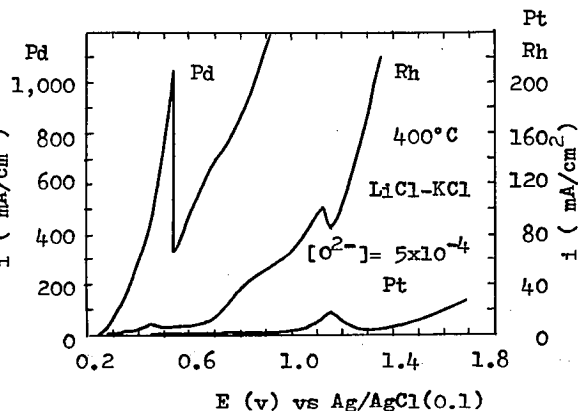


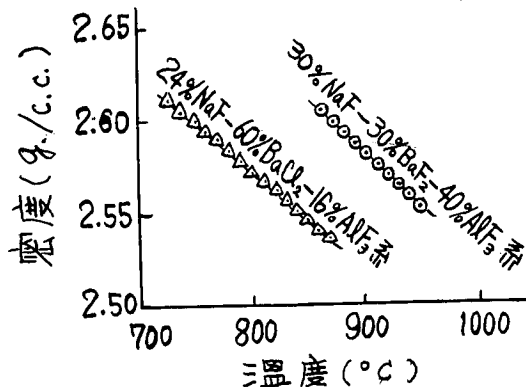
図1B. Pt, Pd, Rhの不働態化特性
 $[O^{2-}] = 5 \times 10^{-5}$ イオン分率

D 12

アルミニウムの精錬に関する研究 — 電解浴の密度について

(芝浦工大) O谷内研太郎・佐藤敏彦

1. アルミニウムの精錬法には三層法としての Hoopes 法および Gadeau 法がある。前者の電解浴は AlF_3 30~38%, BaF_2 30~38%, NaF 25~30% の組成範囲が用いられ、その融点は $800\sim 900^\circ C$ であり、後者は AlF_3 23%, $BaCl_2$ 60%, NaF 13% という組成が標準であつて、この付近では融点が $700\sim 750^\circ C$ という範囲が可成り広く存在する。前者はこのような電解精製に使用できる比較的低温の範囲についてその密度を測定した。



2. 白金のつぼに種々の組成のこれら混合塩約 80g を入れて電気炉で加熱溶融し、直径 10mm の白金球を沈めてこれを細い白金線で直示天秤に吊し、密度の変化を測定した。
3. 測定結果の一例を示すと右図のようで、密度は大体 2.5~2.9 (g./c.c.) の範囲にあり、両者とも Ba 塩の増加とともに密度は増大する。BaF₂ を含む系の方が BaCl₂ を含む Gadeau 浴の密度よりも大きく、従つて三層法の精製アルミニウム陰極とアルミニウム銅合金陽極の比重の中間の値をもつ組成範囲がせまい。

D 13

塩化アルミニウム塩化アルカリ混合溶融塩の電気化学的研究 (オ1報)

塩化アルミニウム塩化ナトリウム混合溶融塩の蒸気圧について

(北大工) O成田敏夫・石川達雄・緑川林造

1. 目的. $AlCl_3 \sim NaCl$ 系の蒸気圧に関する従来の文献値は、溶融塩の微量水分による分解、或いは昇華性のため、同一組成の系に対して異なる値が報告され、蒸気圧の組成依存性、温度依存性も極く限られた範囲しか検討されてない。演者は、特に共存不純物の影響を考慮して、上記のような溶融塩系に対する広範囲組成、温度域で可能な蒸気圧測定法を開発した。本報においては、測定手法の主たる特長を述べると共に、測定結果における従来値の位置づけを行う。更に、各種組成の蒸気圧から、種々なる温度における溶融塩組成成分の含量について言及する。

2. 方法. 実験に供した溶融塩試料はすべて、測定容器内、真空条件下で、金属アルミニウムより精製したものである。測定法の原理は水銀を用いた静的間接法であつて、残存気体の除去を実験中連続的に行うことが出来る。なお、測定容器の温度は、シリコンオイル浴にて、 $\pm 0.5^\circ C$ 以内で制御した。

3. 結果. 上記方法により、最終的には再現性のある可逆的蒸気圧の温度依存性を得た。共晶組成 ($AlCl_3$ 62%) より $AlCl_3$ と過剰に含む場合、昇温に際し、固体が共存する温度領域で、蒸気圧は純 $AlCl_3$ のそれ (昇華圧) に一致する。これに対し、共晶組成より $NaCl$ と過剰に含む場合この現象は認められない。これらの蒸気圧挙動は平衡相状態図と関連づけられる。即ち、共晶組成を境として蒸気圧の急激な変化が認められた。なお、気相中における Na 化合物による蒸気圧は化学分析の結果、本実験の温度範囲 ($100^\circ C \sim 250^\circ C$) では無視しうることが判明した。

D 14 溶融塩におけるチタニウムの電解製錬に関する基礎的研究-(才3報)-

CaCl₂-CaO-TiO₂系の平衡電位の測定について

(北大工) 緑川林造, O加藤金三

1. 目的. 前報までの実験の結果, CaCl₂~TiO₂系の電解反応生成物につき, 以下のものが見出される。炭素陽極反応 i) CO, ii) CO₂, iii) O₂, iv) Cl₂ タングステン陰極反応 i) H₂, ii) Ti, iii) Ca. とし、CaCl₂溶融塩中のTiO₂およびTiOの分解電圧を、各極の分極特性から推定することは困難を伴う。本報においては、上記の反応生成物間を平衡電池を形成させ、共存不純物を含めた反応関与物質の分解電圧を明らかにすると共に、平衡論の立場から先に得られた分極特性の意義づけを意図したものである。

2. 方法. 実験に用いた電解槽は、長さ6.6mm、径25mmの石英容器、溶融塩用Al₂O₃製ルツボをのびに、電極類およびガス導入口等を附したパイロックス製水冷キャップから成る。気体成分の混入をさけるべく、陽極室(C電極)は陰極室(TiおよびCa電極)と1mmの細孔で隔離してある。なお溶融塩の比重より小なるCa電極の場合には、石英管内に浮上させる方法(W導線)を採用した。

3. 結果. Ti/CaCl₂ + TiO₂//CaCl₂ + TiO, CO/C なる電池の起電力は、通常に分極特性から推定されるTiO₂の分解電圧(2.2V)より著しく低くなり、むしろカーボンルツボ陽極を用いた分解電圧(約0.5V)と略一致することが判明した。

電池の起電力を基にして分解電圧の内容を平衡論的に検討する。