

昭和42年度会務事業報告

(昭和42年1月~12月)

1. 会員異動

Table with 4 columns: Year, Special Maintaining Members, Maintaining Members, and Regular Members. Rows show data for 41st year end, 42nd year middle, and annual totals.

2. 会合数 大会1回, 通常総会1回, 研究発表会2回, 見学会2回, 共催行事7回, 理事会5回, 評議員会1回, 役員選考委員会2回, 協会賞選考委員会1回, 編集委員会4回, 学術用語委員会1回, 広告委員会4回, 拡大委員会2回, 企画委員会2回.

3. 役員改選 昭和43年度役員候補選考委員会において43年1月25日最終候補者を決定.

4. 役員委嘱 本年度中に次の委員を委嘱した.

4.1 編集委員

○委員長 吉沢四郎(京大)
○委員 井上勝也(八幡製鉄), 今井琢也(鉄興社), 小沢昭弥(ユニオンカーバイド), 小田伸彰(日本曹達), 小瀬 豊(鉄道技研), 嘉村祐一(青山学院大), 塩川二郎(阪大), 鈴木周一(東工大), 清山哲郎(九大), 高橋武彦(名大), 高橋正雄(横浜国大), 高村 勉(東京芝浦電気), 外島 忍(東北大), 倉 忠夫(阪府大), 増子 昇(東大), 松浦二郎(東大), 松倉保夫(日本電気), 山中義雄(信越化学工業)

4.2 学術用語委員

○委員長 早川保昌(青山学院大)
○委員 岡本 剛(北大), 長船広衛(日本電気), 織田健一(電力中研), 菊池真一(東大), 坂井 渡(九大), 佐藤 実(東工大), 杉野喜一郎(東工大), 鈴木 篁(神奈川工試), 関根太郎(東工大), 田島 栄(都立大), 高橋武彦(名大), 友成忠雄(横浜国大), 永山政一(北大), 舟木好右衛門(東工大), 本多健一(東大), 向坊 隆(東大), 吉沢四郎(京大)

○幹事 鈴木周一(東工大)

4.3 広告委員

○委員長 北川二郎(日本軽金属総研)
○委員 井上 勇(早大), 石川敏功(日本カーボン), 石原鉄之助(旭化成工業), 茨城正美(三菱電機), 河村和孝(金材研), 木塚健三(古河電気工業), 小林稜太郎(日本軽金属), 沢井信次郎(電気化学工業), 田中孝一(東京電気化学工業), 田中外喜男(国際電気), 筒井清二(東亜電波工業), 寺田三良平(日立製作所), 鳥越貞介(千代田化工建設), 長島孝一(東京芝浦電気), 中村六一郎(鉄興社), 古川清房(昭和電工), 堀内 信(旭硝子), 宗像利勝(日本化学工業), 安井正太郎(三菱化成工業)

4.4 学協会連絡委員 馬場直良(都立大)
4.5 防災化学委員 井上 勇(早大)
4.6 原子力シンポジウム連絡委員 河村和孝(金材研)
4.7 第35回大会担当理事 小寺嘉秀(東工試)

4.8 拡大委員会

○委員長 植村四郎(旭硝子)
○委員 浮橋 寛(旭硝子), 江橋常胤(東電), 小寺嘉秀(東工試), 関根太郎(東工大), 長浦茂男(阪大), 向 正夫(東工大)

4.9 企画委員会

○委員長 村井資長(早大)
○委員 石川敏功(日本カーボン), 北田 輝(旭化成), 小寺嘉秀(東工試), 笛木和雄(東大), 福永富雄(鶴見曹達), 松浦二郎(東大), 三浦勇之助(東芝), 水之江正規(東京工大)

4.10 表彰委員会

○委員長 外村徳三(広島経済大)
○委員 井上 勇(早大), 井上寿雄(日立製作), 小寺嘉秀(東工試), 守永健一(立教大)

4.11 協会賞選考委員会

○委員長 外村徳三(広島経済大)
○委員 秋山弘太郎(日本冶金), 井上嘉龜(神戸大), 長船広衛(日本電気), 河根 誠(帝國化工), 北田 輝(旭化成), 坂井 渡(九大), 高橋武彦(名大), 塚越市郎(揖斐川電気), 中 俊一(住友金属鉱山), 福田雅太郎(松下電器), 松下幸雄(東大), 三好千八(徳山曹達), 向 正夫(東工大), 百田恒夫(電試), 森岡 進(東北大), 横山辰雄(富山大), 吉沢四郎(京大), 和田益雄(三菱江戸川)

○担当理事 井上寿雄(日立製作), 守永健一(立教大)

4.12 役員選考小委員会

○委員長 北川二郎(日本軽金属総研)
○委員 井上 勇(早大), 小寺嘉秀(東工試), 北田 輝(旭化成), 石川敏功(日本カーボン), 井上寿雄(日立製作), 笛木和雄(東大)

5. 会誌発行

和文会誌発行回数 12回 (35巻1号~35巻12号), 発行部数 48,000部, 総ページ1,172ページ(本文902ページ, 製品紹介80ページ, 広吉124ページ, 総目次6ページ, 会告60ページ), 英文会誌(Journal of the Electrochemical Society of Japan)発行回数5回 (Vol. 34, No. 3~Vol. 35, No. 3), 発行部数4,000部, 総ページ302ページ(本文292ページ, 総目次10ページ), 本誌発行に際しては昭和42年度文部省研究成果刊行補助金16万円を受けた.

6. 通常総会 1月27日, 蔵前工業会館・出席者21名, 委任状1,507通, 議案(1)昭和41年度事業報告, (2)同決算報告, (3)昭和42年度改選役員案, (4)同事業計画案, (5)同予算案の承認.

7. 第34回大会 3月28日~30日, 青山学院大学理工学部において開催.

7.1 電気化学協会各賞贈呈 北川選考委員長から審査報告があり, 岡会長から次の受賞者に賞状, 記念品を贈呈, なお同賞受賞者の記念講演を行なった. 参加者210名.

棚橋論文賞: 渡辺信洋(京大) 「炭素電極の陽極反応に関する研究」
佐野進歩賞:

城上 保(東芝) 「燃料電池用パラジウム膜水素電極に関する研究」

松崎綱子(金材研) 「二, 三の金属塩化物の製造, 物性とその還元および分解に関する研究」

山本 治(名大) 「固体電解質の研究」

7.2 学術講演会 4会場, 2日間にわたり156件の研究発表を行なった. 参加者611名.

7.3 パネルディスカッション 「電解過程の合理化, 最適化」出席者178名.

7.4 インフォーマルミーティング(第2回) 「最近の電気化学測定法と基準電極に関する問題点」参加者159名.

7.5 見学会(関東支部共催) 日本電子昭島, 国際電気羽村参加者47名.

7.6 懇親会(ニューオータニ) 参加者100名.

7.7 談話会 参加者210名.

8. 秋季研究発表会(化学関係学協会連合) 10月11~14日, 岡山工大で開催, 研究発表298件, うち電気化学関係22件.

8. 第3回インフォーマルミーティング 「溶融塩系電気化学計測の基礎的問題点とその考え方」11月17日, 横浜国大で開催.

10. 共催行事

- (1) 第7回防災化学研究発表会 1月24日(東京)
(2) 第5回原子力総合シンポジウム 2月14,15日(東京)
(3) 第4回理工学における同位元素研究発表会 4月18~20日(東京)
(4) 電子顕微鏡像の解釈とその応用セミナー 5月19, 20日(大阪)
(5) X線, 電子線および中性子線の回折とその応用セミナー 6月9,10日(東京)
(6) 第6回防食防食に関する講習会 8月22~26日(宝塚)
(7) '67 セラミックスフェア 9月7~13日(東京)
(8) 第5回粉体に関する討論会 10月18~20日(池田)
(9) 防錆技術に関する討論会 10月18~20日(東京)
(10) 第13回ボラログラフ討論会 11月1~3日(大阪)

11. 学術用語委員会 学術用語集に対する増訂意見集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.

12. 広告委員会 各社の協力により製品紹介欄計80ページを掲載した.

13. 拡大委員会 会員の増加を目的とし, それに対する方法を検討し, 正会員270名の増加をみた.

14. 企画委員会 事業の内容を再検討し, 長期間の企画をはかった.

15. アメリカ連絡事務所 英文会誌の国外における購読者の増加をはかるため同所を設置, 国内の事情を紹介するため News Letter を10回刊行した.

16. 東北北海道支部

- (1) 2月9日 総会と講演会 東北工大(仙台)
(2) 11月24日 見学会 三菱金属鉱業細倉(細倉)
(3) 12月9日 講演会 東北工大(仙台)

17. 関東支部

- (1) 2月13日 総会と見学会, 映画会 住友金属鉱山中研(市川)
(2) 3月30日 春季見学会 日本電子, 国際電気(昭島)

(3) 7月11~13日 工業技術者のための電気化学講習会 東工試(東京)

(4) 10月20日 見学会 野村総合研(鎌倉)

(5) 10月25~27日 第14回防食防食討論会(箱根)

(6) 10月17,18日 第1回溶融塩化学討論会 横浜国大(横浜)

18. 北陸支部

- (1) 4月28日 総会と講演会(富山)
(2) 8月11,12日 見学会 富士電機, オリンパス光学(松本)

(3) 10月13,14日 秋季大会 福井大(福井)

19. 中部支部

- (1) 1月27日 第17回研究談話会 愛知県中小企業センター(名古屋)
(2) 1月28日 映画会(静岡)
(3) 2月17日 総会と講演, 見学会, 名古屋科学館(名古屋)

(4) 6月2日 金属表面処理講演会(名古屋)

(5) 8月11,12日 見学会 富士電機, オリンパス光学(松本)

(6) 8月25日 見学会 本多技研, 日本硝子繊維(鈴鹿)

20. 関西支部

- (1) 1月30日 総会と見学会 菊正宗造酒(神戸)
(2) 3月20日 防食設計と防食管理講演会 京大工(京都)

(3) 5月16,17日 高温電気化学-理論と技術の工業への応用を主題とした第11回電気化学セミナー 京都楽友会館(京都)

(4) 6月24日 見学会 堺共同火力, 大阪瓦斯堺(堺)

(5) 10月21日 電気化学講演会 広島大(広島)

(6) 11月8~10日 第8回電池討論会 京都都会館(京都)

21. 九州支部

- (1) 2月4日 総会と見学会 九大, 福岡製紙, 西日本新聞(福岡)
(2) 5月13日 講演と見学会 九工試(鳥栖)

(3) 7月15日 化学関連7支部合同福岡大会 九大薬(福岡)

(4) 7月26~28日 第10回分析化学講習会 九大薬(福岡)

(5) 9月1,2日 第7回工業物理化学講習会 九大工(福岡)

(6) 9月8日 国際溶融塩化学九州講演会 九大(福岡)

(7) 10月6日~12月9日 反応工学基礎講習会 九大(福岡)

(8) 10月28日 触媒講演会 九大(福岡)

(9) 11月25,26日 見学, 講演会, 鉄興社, 日向製練(日向)

(10) 12月9日 講演会 九大工(福岡)

22. 一次電池技術委員会

- (1) 2月10日 第127回委員会 名古屋ホテル(名古屋)
(2) 4月28日 第128回委員会 東芝芝生荘(熱海)

日本化学会中国四国大会および  
化学関係学協会連合大会

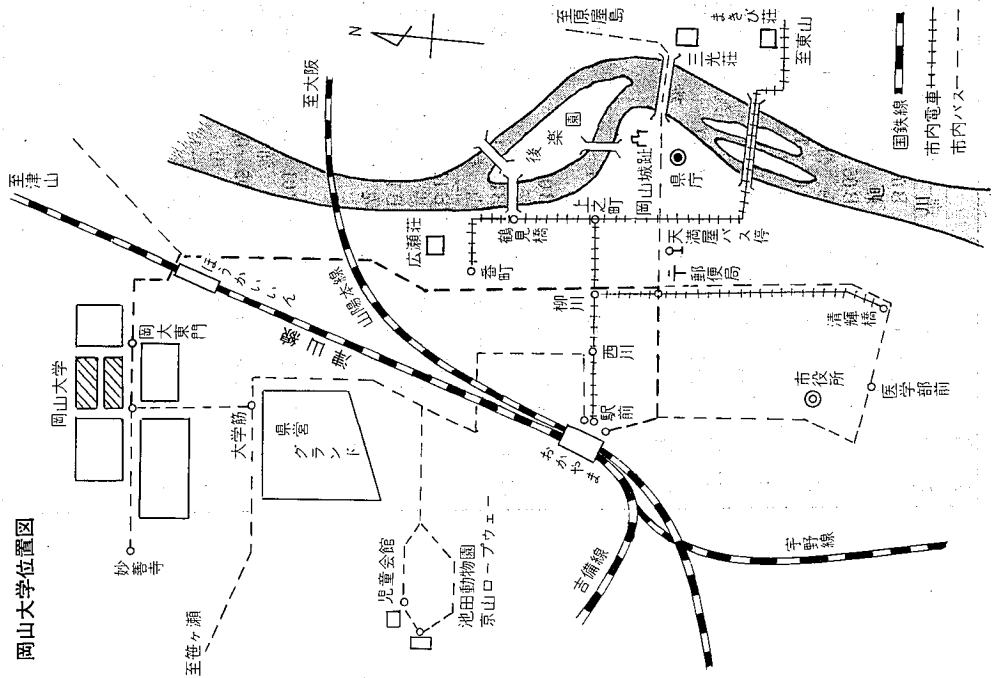
# 講演予稿集

1967年10月11～14日  
(於岡山大学理学部・工学部)

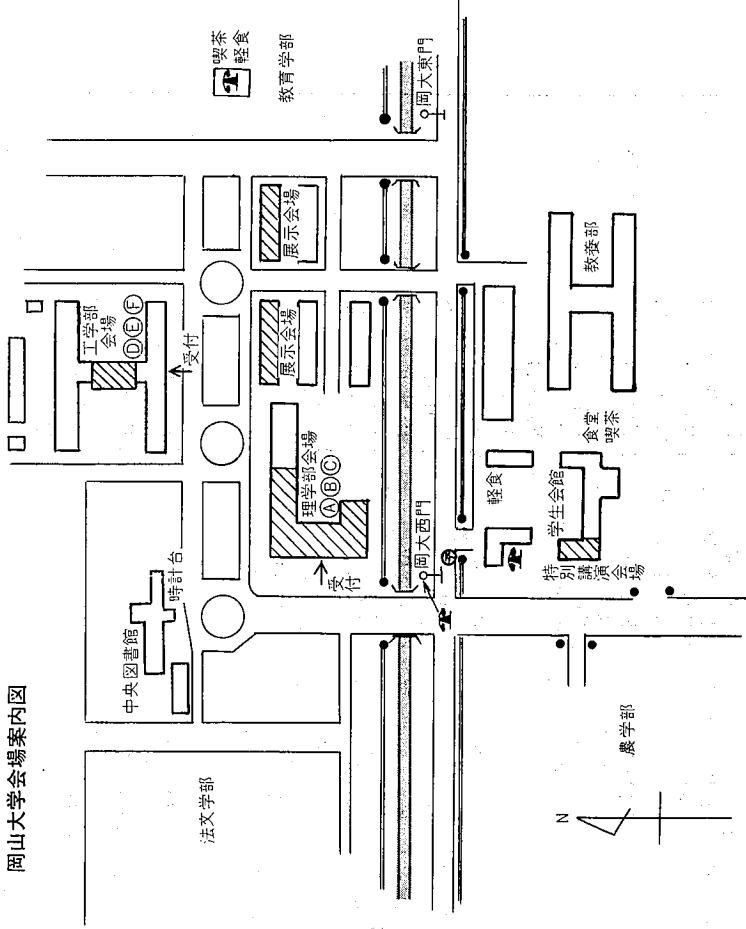
日 本 化 学 会  
化学関係学協会連合協議会

# 会場案内図

岡山大学位置図



岡山大学会場案内図



**〔交通案内〕**

国鉄：津山線法界院駅下車  
 バス（岡山電気軌道）：①国鉄岡山駅から妙善寺行で約20分，岡山大学東門まなほは西門下車，②国鉄岡山駅から笹ヶ瀬行で約15分，大学筋下車，歩3分

座 長 一 覧

会場名	A	B	C	D	E	F	特別講演	
教室名	理 一 会 議 室	理 一 第 1 講 義 室	理 一 第 2 講 義 室	工 一 第 2 講 義 室	工 一 第 3 講 義 室	工 一 大 講 義 室	学 生 会 館 ホール	
10 月	1 A01~03 山本勇 1 A04~06 津田覚 1 A07~09 鎌田仁	1 B01~04 桑田弘 1 B05~08 西村範生 1 B09~12 村上一郎	1 C01~04 平井竹次 1 C05~09 高嶋四郎 1 C10~13 佐藤実	1 D01~04 武田晃 1 D05~08 米沢貞次郎 1 D09~12 緑川沆	1 E01~04 森分俊夫 1 E05~08 根来健二 1 E09~12 石川延男	1 F01~04 中保次郎 1 F05~08 灰佐雅夫 1 F09~12 望月隆仁	尾上典三	
11 日	1 A10~1 A13 吉野隆 1 A14~17 桐荣二	1 B13~16 榎宣田久男 1 B17~21 柴晴雄	1 C14~17 緑川林造 1 C18~22 早川保昌	1 D13~16 山口八郎 1 D17~20 松田勗	1 E13~16 水口純 1 E17~19 菅野英二	1 F13~16 高尾沢徹一郎 1 F17~19 大柳康治 1 F20~23 尾山外茂男	尾上典三	
12 日	2 A01~03 浮田純二 2 A04~06 中西正城 2 A07~09 早野茂夫	2 B01~04 神野博 2 B05~07 安永達也 2 B08~10 山村等	2 C01~04 高橋克明 2 C05~09 土橋正二 2 C10~13 田賀井秀夫	2 D01~04 増村光雄 2 D05~08 堤繁 2 D09~13 浅原照三	2 E01~03 松浦多 2 E04~07 迫田直 2 E07~10 高橋照 2 E11 藤礼	2 F01~03 田重夫 2 F04~07 竹村富久男 2 F08~11 大河原信	長谷川繁夫	
13 日	2 A10~13 本多健一 2 A14~17 今井日出夫	2 B11~14 井本立也 2 B15~18 佐々木和夫	2 C14~17 小出重道 2 C18~22 天笠道雄	2 D14~18 横尾晃男 2 D19~22 岩倉義	2 E14~16 須賀正夫 2 E17~19 須沢利郎	2 F12~15 太田志甫 2 F16~19 菊池康男	3 F01~04 今井清和 3 F05~08 岡太昭 3 F09~12 須賀操平	吉福 沢井 四郎 二
午後	3 A01~05 中基邦夫 3 A06~10 小林正光	3 B01~04 三浦政治 3 B05~08 福田洋 3 B09~11 菟原逸朗	3 C01~03 榎田四郎 3 C04~06 金沢孝典 3 C07~09 中根正 3 C10~13 小林悦郎	3 D01~05 萩谷彬 3 D06~09 花房昭静 3 D10~13 福井慈二				

# 日本化学会中国四国大会および

## 化学関係学協会連合大会

日時 10月11日(水)~14日(土)  
会場 岡山大学理学部・工学部(岡山市津島)  
[交通] 岡山駅から市内バス妙善寺行で岡山  
大西門前下車, または津山線法界院駅下車

日程 11日: 研究発表・特別講演  
12日: 研究発表・特別講演・懇親会  
13日: 研究発表・特別講演  
14日: 見学会(鷺羽山・川崎製鉄水島製鉄所)

特別講演(各1時間, 学生会館ホールで)

11日(13時20分から) 座長 尾上典三

(1) 石油化学企業における諸問題について(旭化成)  
若狭良一

12日(13時20分から) 座長 長谷川繁夫

(2) 物理化学者から見た発ガンの問題(東北大理)  
安積 宏

13日(13時20分から) 座長 吉沢四郎

(3) 希土類元素の分離と応用(阪大工) 塩川二郎  
(14時30分から) 座長 福井憲二

(4) 錯体触媒に関する最近の動向(東大工) 御園生 晃  
(注1) つぎのプログラム中, ○は連名の場合の講演者,  
( )内の略称は研究の行なわれた場所, 講演時間  
は1件12分, 討論3分の計15分間。

(注2) 座長名は現在依頼中のものなので, 確定したも  
のは当日会場で頒布する予稿集に掲載する(8月  
5日現在)。

研究発表(講演12分, 討論3分)

A 会 場  
——(理学会会議室)——

10月11日 —(9時30分から)—  
座長 山本勇麓

1A01. NMRによるクレゾール異性体の定量分析(日大  
理工) ○鈴木庸一・穴沢一郎・和井内 徹

1A02. 非分散型紫外線ガス分析計による微量のホスフィン,  
三塩化リンおよび臭素の定量法(東工試・日本酸  
素) ○鴻巣久雄・秦 裕一

1A03. 非分散型紫外線ガス分析計による微量の一酸化窒  
素の定量法(日本酸素・東工試) ○秦 裕一・鴻巣久雄  
座長 津田 覚

1A04. 固体質量分析法による鉄鋼中の極微量元素分析法  
(第1報) 測定条件の検討(八幡鉄東京研) 神森大彦  
○山口直治・鈴木良一

1A05. イオン化による微量成分の定量法(東工試) ○工  
藤俱令・堀内由紀彦

1A06. 中性子放射化分析法による酸化鉄および関連材料  
中の微量ナトリウムの定量(広島大理) 山本勇麓○熊  
丸尚宏・林 康久

座長 鎌田 仁

1A07. 酸化チタン中の各種不純物の分光定量法(I) 不  
純物元素の蒸発気化曲線の担体による変化(阪大工)  
○松本 昭・山本克弘・塩川二郎

1A08. 原子吸光分析における噴霧室の加熱の効果(II)

数種金属についての比較検討(立教大理) 中埜邦夫○  
高田健夫

1A09. 原子吸光法による陰イオンの定量(第6報) 鉄光  
源によるヨウ素の定量(広島大理) 山本勇麓○熊丸尚  
宏・大谷 譲・松下 駿

—(15時から)—

座長 吉野 隆

1A10. 吸光度法による貝肉および貝がら中のクロムの  
定量(姫路工大) ○永広 徹・上杉勝弥・石原良雄・  
村上敏治

1A11. スルファートピスマス(III) 錯体の生成定数と紫  
外吸収スペクトル(広島大理・岡山大理) 山本勇麓  
○重富康正

1A12. ジピクリルアミンおよびその類似化合物によるアル  
カリ金属の分析(岡山大教養) ○岩知道正・桐栄恭二

1A13. 金属キレート陽イオンによる陰イオンの溶媒抽出  
(続報) 1,10-フェナントロリン-鉄(II) によるサ  
リチル酸の定量(広島大理) 山本勇麓・熊丸尚宏○林  
康久・大槌光枝

座長 桐栄恭二

1A14. スルホフタレン系キレート指示薬の分離と精製—  
グリシンチモールブルーとセミメチルチモールブルー  
(山口大工) 吉野 隆○桑野忠純・今田晴三・中野 茂  
・岩佐勝哉

1A15. メチルチモールブルーおよびセミメチルチモール  
ブルーの解離平衡(山口大工) 吉野 隆○今田晴三・  
桑野忠純・岩佐勝哉

1A16. メチルチモールブルーとアルカリ土類金属キレ  
ート(山口大工) 吉野 隆○今田晴三・桑野忠純

1A17. セミキシレノールオレンジ-トリウムキレート(山  
口大工) 吉野 隆○岡崎弘志・桑野忠純・今田晴三

10月12日 —(9時3分)から)—

座長 浮田純二

2A01. 中止

2A02. 金属FTA(2-フロイルトリフルオロアセトン)  
キレート化合物のガスクロマトグラフィー(第4報)  
(名工大) 道野鶴松○藤田武敏

2A03. セレンのガスクロマトグラフィー(岡山大理) ○  
今川建夫・桐栄恭二・白石勝造

座長 中西正城

2A04. 毛管分析法による, 水溶液中におけるHexylとアル  
カリ金属の相互作用(岡山大理) 桐栄恭二・岩知道  
正○佐野和明

2A05. 各種豆類の少糖類の定量(香川大農) ○川村信一  
郎・笠井 忠・田主澄三

2A06. 中止

座長 早野茂夫

2A07. 芳香族ニトロソ化合物の呈色反応と薄層クロマト  
グラフィー(阪府工奨) 安田研爾・中嶋恭三

2A08. タンニンおよび多価フェノールの薄層クロマトグ

ラフィー(近畿大工)○中本律子・窪田典子・木ト光夫  
2A09. ジチオカルバミン酸キレート薄膜クロマトグラ  
フィー(その3)(近畿大工)木ト光夫

—(15時から)—

座長 本多健一

- 2A10. 光ポーラログラフィー(第1報)鉄(Ⅲ)オキサ  
レート錯体(広島大教養)○山下和男・今井日出夫  
2A11. 発振法による電極反応速度の解析(第1報)(広  
島大教養)○田中琢磨・今井日出夫  
2A12. 矩形波ポーラログラフにおけるエーテルのテンサ  
メトリー波(香川大農)○福井義明・桑山和夫  
2A13. ヒドロキノン-スルフェート系のクロノポテンシ  
オメトリー(広島大工)○岩田 昭・今井 弘・佐々  
木和夫・柴 晴雄・

座長 今井日出夫

- 2A14. 電流滴定法によるホルマリン中ホルムアルデヒド  
の銀滴定(阪府大工・徳島大工短大)武者宗一郎○池  
田早苗  
2A15. ポーラログラフによる写真用色素の $\pi$ 電子エネル  
ギー準位(東大生研)○本多健一・谷 忠昭・河村恭  
子・菊池真一  
2A16. コンデンサ型高周波滴定装置の感度域を濃厚部分  
へ移動させる一方法(立教大理)○中埜邦夫・小宮元  
也・牧野明子  
2A17. 自動電流滴定の試み—電位差滴定との比較(徳島  
大工短大)西田義郎○池田早苗

10月13日 —(9時15分から)—

座長 中埜邦夫

- 3A01. 溶接棒フラックス中のフッ素の迅速分析方法(八  
幡溶接棒習志野)渡辺竹春○小熊忠次  
3A02. ベンゼン抽出滴定法によるイオウの定量(横浜国  
大教育)並木 博・杉山承子  
3A03. スルホナゾⅢによる硫酸根の容量分析法(岡山大  
理)桐栄恭二○小葉竹敏子・柚木英二  
3A04. 連続キレート滴定の溶液化学的考察(大蔵省関税  
中央分析所)天満照郎  
3A05.  $\epsilon$ -カプロラクタムの過マンガン酸消費値(PM値)  
(住友化新居浜)近藤礼一・白石達夫○武井耀一

座長 小林正光

- 3A06. サブリマトグラフによる芳香族炭化水素の分離分  
析(続報)(岡山理大)江見浩一・重富康正・山本修  
三○吉積邦男  
3A07. 断熱型滴定曲線を与える熱交換方式温度滴定(お  
茶の水女大理)中西正城  
3A08.  $\alpha$ メチルスチレン中のポリマーの定量法(三井石  
化岩国大竹)○三輪玄修・富永普経  
3A09. 同一種炭群における燃料比の算定法(日大工)○  
岩田芳夫・高田一生  
3A10. アクリル酸系樹脂の熱分解特性(三菱電機中研)  
太田基義・矢田俊雄○橋本雄二郎

B 会 場

(理学部第1講義室)

10月11日 —(9時から)—

座長 桑田 弘

- 1B01. トリチアンの赤外線吸収スペクトルと基準振動の  
計算(広島大理)大作 勝・村田 弘

1B02. ウロトロピンとそのハロゲン付加化合物の振動ス  
ペクトルと基準振動の計算(高松高専・広島大理)○  
中村茂昭・城 雄二・村田 弘・禰宜田久男

1B03. ルチル結晶の基準振動の計算(広島大理)○飯石  
一明・城 雄二・村田 弘・梅垣嘉治

1B04. ジフッ化メチルホウ素の基準振動(阪市工研)○  
吉井善弘・頓行 宏・清水一宏

座長 西村範生

1B05. 安息香酸およびその $\alpha$ -置換体とピペリジンのと  
固体錯体の生成とその赤外線吸収スペクトル(岡山大  
理)○柏野節夫・楠 幸子・兼井啓子・長谷川繁夫

1B06. オリゴフェニルの赤外線吸収スペクトル(広島大  
工)桑田 弘

1B07. 三臭化アンチモンとその分子錯体における  $^{81}\text{Br}$   
と  $^{125}\text{Sb}$  の核四重極共鳴(広島大理)奥田 勉○寺尾  
博充・禰宜田久男

1B08. 回転座標系におけるヨウ化テトラメチルアンモニ  
ウムの核磁気緩和(広島大教養・広島大理)下村健次  
○児玉皓雄・平川忠司・禰宜田久男

座長 村上一郎

1B09. 鉄-スズ合金における  $^{57}\text{Fe}$  および  $^{119}\text{Sn}$  によるメ  
スバウアー効果(広島大理)市坂純雄○酒井 宏・禰  
宜田久男

1B10. 四塩化スズと芳香族化合物の分子錯体における  
 $^{119}\text{Sn}$  によるメスバウアー効果(島根大文理・広島大  
理)○三島満雄・市坂純雄・禰宜田久男

1B11. 二, 三の有機溶媒の超低周波領域における誘電分  
散(島根大教育)高野千石

1B12. 1-アミノアントラキノンの結晶構造(阪大教養)  
○小林初江・小川和英

—(15時から)—

座長 禰宜田久男

1B13. 含酸素化合物の真空紫外吸収スペクトル(東大工)  
○二瓶好正・鈴木 勝・鎌田 仁

1B14. モノハロゲン化アントラセンの紫外可視吸収スペ  
クトル(玉川大工・早大理工)○大野勲夫・井口 肇

1B15. ZnS:Pb ケイ光体の発光スペクトルと発光機構  
(東芝中研)○上原康夫・津田信之

1B16. カルボキシル基を有するメロシアン色素の酸化  
亜鉛に対する吸着状態(三菱製紙京都)東原宏和

座長 柴 晴雄

1B17. 感光性樹脂の感光機構(第8報)トランスおよび  
シスケイ皮酸のケイ・リン光スペクトル(東大生研)  
○中村賢市郎・菊池真一・広橋正房

1B18. 感光性樹脂の感光機構(第9報)ポリケイ皮酸ビ  
ニルの熱架橋反応(東大生研)○中村賢市郎・坂田俊  
文・菊池真一・大内義弘

1B19. 写真の分光増感作用(第15報)ハロゲン化銀に  
吸着した色素のケイ光の消光(東大生研)○谷 忠昭  
・菊池真一・関口 徹

1B20. 写真の分光増感作用(第16報)写真用色素の減  
感作用と現象抑制作用(東大生研)○谷 忠昭・菊池  
真一・岡田宏一郎

1B21. ハイドロキノンの交通波に及ぼす亜硫酸ナトリウ  
ムの影響(神奈川大工)浜野裕司○新井五郎・白井靖男  
10月12日 —(9時15分から)—

座長 神野 博

- 2B01. 五酸化バナジウム触媒の研究 (神戸大理) ○加藤昌靖・菟原逸朗  
 2B02. 水素交換反応に対する各種金属触媒能(神戸大理) ○麦野 裕・岸本昇三・菟原逸朗  
 2B03. プロピレンのアンモ酸化反応 (阪市大工) 井本立也・原納淑郎○三宅暲司郎・阪本 浩  
 2B04. ベントナイトと 2, 3 の脂肪族アミンの反応 (名工技試) ○高木弘義・林 宏

座長 安永達也

- 2B05. 炭酸鉛の熱分解速度 (愛媛大工) ○古茂田瞭三・西 泰英・鹿野松太郎  
 2B06. イソブテンの熱分解によるプロパジエンおよびプロピンの生成 (横浜国大工) 宮崎純一  
 2B07. 気体の燃焼から爆発への転移過程における発光スペクトルの測定 (広島大理) 山村 等○斉藤 昊・樋高義昭・数田俊之

座長 山村 等

- 2B08. 拡散炎モデルにおけるススの生成 (京大工) 松村雄次○神野 博・功刀雅長  
 2B09. DPPH とヒドロキノンの反応速度論的研究 (岡山大理) ○横山典好・西村範生・長谷川繁夫  
 2B10. 温度跳躍法による色素の会合解離反応速度 (広島大理) ○安永達也・西河貞捷  
 —(15 時から)—

座長 井本立也

- 2B11. 塩の水とおよび脱水過程におけるトリチウムの同位体効果 (広島大理) 福宜田久男・平賀一弘○田中春彦・村上謙一  
 2B12. シュウ酸カリウムの転移 (岡山大理) ○東山達夫・長谷川繁夫  
 2B13. 酸化鉄粉末記録体の配向性 (東工大工) ○並河建・佐藤 実・星野 愷  
 2B14.  $\gamma$ -FeOOH の脱水による  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁性 (東工大工) ○檜森広明・今岡保郎・佐藤 実・星野 愷

座長 佐々木和夫

- 2B15. 有機混合溶媒系の比体積に見られる分子間相互作用 (島根大教育) 山本 章・高野千石  
 2B16. 水溶液中の Bolaform 電解質の拡散係数 (第3報) (織工試) ○上平 恒・上平初穂  
 2B17. コバルトセンを交換基とする陰イオン交換体のイオン交換特性 (東工大理) ○見城忠男・伊藤卓爾  
 2B18. 天秤の等速度運動を利用した動的付着量の測定法 (津山高専) 谷岡 守

10月13日 —(9時から)—

座長 三浦政治

- 3B01. 固体-液体界面における電荷の起源 (岡山理大・岡山大理) 橋高茂治・森本哲雄  
 3B02. 金属酸化物表面の親水性 (岡山大理) ○長尾真彦・森本哲雄  
 3B03. 流動法による溶液からの吸着熱 (Ⅲ)  $\pi$ -電子とシラノール基との相互作用 (岡山大理) 直野博光○荒木和子・森本哲雄  
 3B04. 流動法による溶液からの吸着熱 (Ⅳ) アルミナへの極性溶質の吸着熱 (岡山大理) ○直野博光・荒木和子・岡本史子・森本哲雄

座長 福田 洋

- 3B05. 金属酸化物表面の赤外吸収 (岡山大理) ○今井淳

一郎・森本哲雄

- 3B06. 非水分散系の界面電気化学的研究 (日本ペイント研) ○大藪権昭・江口紀子  
 3B07. 固体表面に吸着した分子の電子スペクトルとESR (I) アクリジン化合物 (広島大理・山口大文理) 三浦政治○宮原順子・久保田幸雄  
 3B08. 界面活性剤水溶液の表面張力の経時変化 (広島大福山・広島大理) 藤井清子・西浦紘子○三浦政治

座長 菟原逸朗

- 3B09. 顕微鏡電気泳動法による粉体粒子の移動度 (広島女大・広島大理) ○福田 洋・三浦政治  
 3B10. 核酸と色素との相互作用—流動二色法による研究 (山口大文理・広島大理) ○久保田幸雄・藤崎雄雄・山本浩一・三浦政治  
 3B11. TiO<sub>2</sub> の光電極反応 (東大生 研) ○藤嶋 昭・本多健一・菊池真一

C 会 場  
 (理学部第2講義室)

10月11日 —(9時から)—

座長 平井竹次

- 1C01. 電解加工における電極現象 (第1報) NaCl 溶液中における軟鋼の定電位分極曲線 (機械試) ○近森邦夫・伊東祐光  
 1C02. 濃厚溶液中における不銹鋼の不働態化特性 (北大工) ○岡崎 陸・石川達雄・緑川林造  
 1C03. アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤としてのトロロン誘導体 (青山学院大理工) 三原紘子・早川保昌  
 1C04. 超音波利用の腐食試験(その3) (海上電機) 白石 武

座長 高嶋四郎

- 1C05. 中止  
 1C06. アルミニウムの精製 (第4報) NaF-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> 系溶融塩の密度 (芝浦工大) ○谷内研太郎・佐藤敏彦・中村みや子  
 1C07. アルミニウムの精製 (第5報) NaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> 系溶融塩の融点と密度 (芝浦工大) ○谷内研太郎・佐藤敏彦・中村みや子  
 1C08. アルミニウムの精製 (第6報) NaF-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> 系溶融塩の電気伝導度 (芝浦工大) 谷内研太郎○佐藤敏彦  
 1C09. AlCl<sub>3</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>O 系溶液で電導に参与しているイオン種 (北大工) ○土橋倫男・緑川林造・石川達雄

座長 佐藤 実

- 1C10. 硫酸鉄水溶液からの電解鉄製造に関する研究 (第1報) 硫酸第一鉄溶液の不溶性陽極および陰イオン交換膜による二室電解 (東洋製罐・東洋鋼板総研) 近藤嘉一・福永博之  
 1C11. 硫酸鉄水溶液からの電解鉄製造に関する研究 (第2報) 陰イオン交換膜を用いた三室および四室による硫酸第一鉄溶液の電解 (東洋製罐・東洋鋼板総研) 近藤嘉一・福永博之  
 1C12. 窒素プラズマジェットによる酸化チタンの窒化(青山学院大理工) 松本 修○白戸義章  
 1C13. 放射線化学と放電化学との比較 (第10報) 無声放電による水の分解生成物と放電間隙および放電電流との関係 (広島大工) ○横畑 明・原組勝幸・津田 覚

—(15時から)—

座長 緑川林造

- 1C14. ロジウムの電気化学的性質(第3報) (関東学院大工) 岡村朝彦
- 1C15. 水素化ホウ素ナトリウムによる金属ホウ化物の生成反応 (岡山大工) 平井竹次○紀平共生・高橋克明
- 1C16. コバルト系電着薄膜の磁性 (東工大工) 竹田勇吉  
○秋本靖匡・佐藤 実
- 1C17. 二酸化マンガン放電機構 (富士電気化学) ○若田勝一・篠田建一・土田 敬

座長 早川保昌

- 1C18. イオン交換膜(第30報) ビニロン膜に対するカリウムイオンとマグネシウムイオンの選択透過性(姫路工大) ○白子忠男・太中利幸・高嶋四郎
- 1C19. イオン交換膜(第31報) 塩酸エチレンジアミンの加水分解(姫路工大) ○安積敬嗣・志方 徹・高嶋四郎
- 1C20. ベンゼンおよびアルキルベンゼンの電解還元(東大工) 御園生晃・長 哲郎・○山岸敬道・児玉照幸
- 1C21. アクリルアミドの陽極重合(京大工) 吉沢四郎・田里伊佐雄○数原 学
- 1C22. 水銀陰極分解による亜鉛の電解採取(九大工) 伊藤 尚・東 敬○後藤 裕

10月12日

—(9時から)—

座長 高橋克明

- 2C01. Se-As系ガラスの高温・硬さ(防衛庁技研) 内田芳郎
- 2C02.  $m\text{AS}_2\text{S}_3 \cdot n\text{Sb}_2\text{S}_3$  pseudo binary system glassの構造(神戸大理) ○河本洋二・土橋正二
- 2C03. 2成分系ホウ酸塩ガラスにおけるカチオンのホウ酸網目きしめと熱膨張低下機構(都立大工) 金沢孝文
- 2C04. アルカリハライドを溶解したアルカリケイ酸ガラスの光化学(立命館大理工) 松田二郎○田中良一

座長 土橋正二

- 2C05. メタリン酸ナトリウムと酸化アルミニウムとの溶融生成物(上智大理工) ○岸岡 昭・天笠道雄
- 2C06. スラッグガラスの粘性(名工大・宇部興産) 福尾券一○引地康夫・大高 聡
- 2C07. 紫外線によるガラス中の応力発生に及ぼす中性子線照射の影響(東芝) ○大岡一夫・岸井 貫
- 2C08.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの交流導電率(岡山大工) 高橋克明・平井竹次○三浦嘉也
- 2C09. 静止白金極による熔融ガラスのボルタメトリー(岡山大工) 高橋克明○平井竹次・藤本正彦

座長 田賀井秀夫

- 2C10. 高温におけるガラス成分の揮発現象(第5報) 鉛ガラス成分揮発現象の動力学的検討(岡山大工) 高橋克明○吉尾哲夫
- 2C11. ホウケイ酸ガラスの揮発(第3報) 揮発に及ぼす各種金属酸化物添加の影響(東芝中研) 新保 俊
- 2C12. Ca-aluminateの初期水和に及ぼす添加剤の影響(成蹊大工) 小出重明○岡田圭子
- 2C13. カドミウム・セレン赤顔料の熱変化(阪市工研) ○赤木三郎・菊野征一

—(15時から)—

座長 小出重明

- 2C14. アルミナとアルカリ土類金属酸化物との反応—3

MO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (東工大・日本セメント) 田賀井秀夫○井関孝善・佐伯威夫・鴻巣敏郎

- 2C15. 酸化鉄中へのマグネシアの拡散(東工大) 田賀井秀夫○井関孝善
- 2C16. チタン酸バリウム半導体磁器の表面酸化(電通研茨城) ○西村陽雄・荒井俊夫
- 2C17. 金属イオンを交換したリン酸ジルコニルの焼結(上智大理工) ○木下真喜雄・天笠道雄

座長 天笠道雄

- 2C18. ジルコニア系統結体(第1報)(名工技試) ○山内史朗・尾崎俊郎・松本秀夫
- 2C19. ジルコニア系統結体(第2報)(名工技試) ○山内史朗・西山五郎・松本秀夫
- 2C20. プラズマフレームによる窒化物の合成(第2報)(成蹊大工) 小出重明・岡田圭子○林 雄一郎
- 2C21. AlN-Al系の窒化反応焼結における試料形状ならびに配合組成の影響(東芝中研) 松尾重友・松木義明○米屋勝利・鹿内 聡
- 2C22. 窒化アルミニウムの焼結(東芝中研) 米屋勝利

10月13日 —(9時から)—

座長 植田四郎

- 3C01. リン酸三石灰—レナニット系状態図(中央大理工) ○松野清一・宮橋敏機・安藤淳平
- 3C02. 水酸アパタイトの加熱変化(都立大工) 金沢孝文○井上茂樹
- 3C03. ウルトラ領域縮小リン酸塩(3) アルミニウム塩(神戸大教養) 本岡 達○柴田善三郎・小林正光

座長 金沢孝文

- 3C04.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-(\text{NaPO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の相図から見た各塩の分離精製(東工試) ○小林悦郎・秋元佐起子
- 3C05. ピロ亜リン酸塩の加水分解(千葉大工) 植田四郎○佐々木義典
- 3C06. リン酸二水素ウラニルの加熱による変化(九大理) ○加茂陸和・大橋 茂

座長 中根正典

- 3C07. 気相流通反応による無機酸の合成(千葉大工) ○植田四郎・佐々木義典
- 3C08. 高濃度アルカリ水溶液による炭酸ガスの吸収(日立造船技研・京大工) ○紙野康美・宮地正明・吉沢四郎・日根文男
- 3C09. α型半水セッコウ中の各種セッコウの検出感度(四国工技試) ○宮崎秀甫・松岡 敏

座長 小林悦郎

- 3C10. 硝酸第2セリウムアンモニウムによるセリウムの精製(阪工技試) ○石井英一・三宅義造
- 3C11. 亜酸化銅の製造(第3報)(四国工技試・東工大資源研) ○菅坡和彦・水口 純・藤井綾子
- 3C12. 塩化ヒ素(Ⅲ)の各種精製法における微量スズの挙動(阪工技試) ○中根正典・三宅義造
- 3C13. Mg-Te系金属間化合物(I)  $\text{MgTe}_2$ の生成(慶大工) 柳沢三郎○田代光彦・安西修一郎・橋本芳一

—D 会 場—

(工学部第2講義室)

10月11日

—(9時から)—

座長 武田 晃

- 1D01. アセト酢酸エステルのメチル化(理研) ○赤野牧子

# C 会 場

電解加工法は金属のアノード溶解現象を利用した新しい加工法である。その電極現象に関する知見を得ることおよびより良い加工方法を開発することを本研究の目的とする。現在、加工液としては数10%の濃度の塩化ナトリウム水溶液が用いられているので、今回はその溶液中における軟鋼の定電位分極曲線を種々の条件のもとで測定した。

**実験方法** 測定回路を図1に示す。試験片の形状は5φ×7mmの円柱形(露出面積1.3cm<sup>2</sup>)で、その底面より約0.5mm下方にプローブの先端が位置する。対極は内径10mm、高さ20mmの円筒形をした白金黒付白金板で、試験片を取り巻く位置にある。ポテンシヨスタットのW, R, C端子はそれぞれ試験片、照合電極、対極の接続端子である。最初は電位を上昇方向に走査し、以後下降上昇を繰り返して合計12本の分極曲線をXYレコーダに記録する。標準の実験条件は塩化ナトリウム水溶液の濃度100g/l、温度40°C、電位走査速度0.2V/sである。

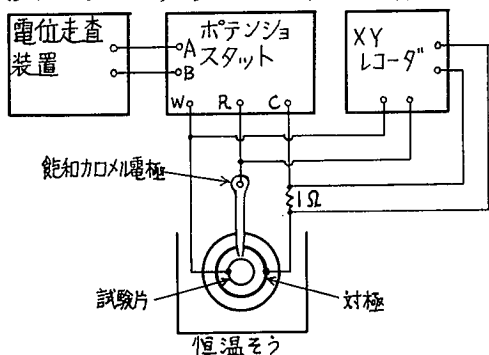


図1 測定回路

**実験結果** 図2に標準の実験条件における軟鋼の定電位分極曲線を示す。電位上昇の場合、分極曲線をA (-1.0V以下)、B (-1.0~-0.4V)およびC (-0.4V以上)の領域に分けて考えることができる。Aは水素発生のカソード反応の領域である。Bは鉄の活性溶解領域で、-0.4V付近でFlade電位に相当すると見られる電流の極小値が存在する。しかしCl<sup>-</sup>イオンの不働態被膜破壊作用のためC領域においては鉄の溶解反応が急速に進行する。B領域の山は走査回数を重ねるにつれて低くなる。電位下降の場合も同様にD (-0.4V以上)、E (-0.4~-0.7V)およびF (-0.7V以下)の領域に大別される。F領域はA領域と異なり、被膜の還元反応が水素発生反応に先行すると考えられる。F領域では、走査回数を重ねるとまた走査速度が大きいと大きな電流値を示す。

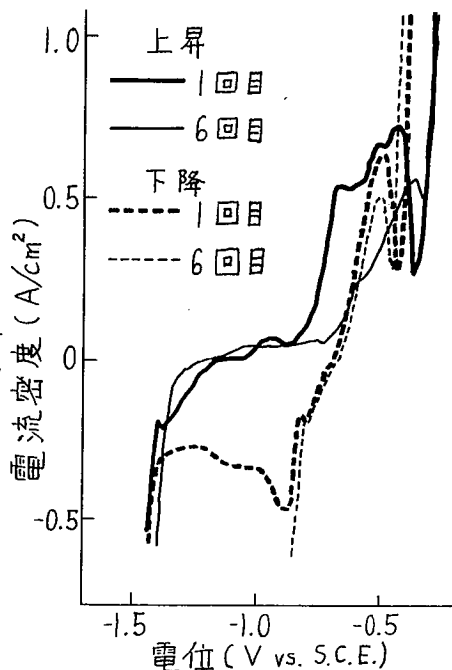


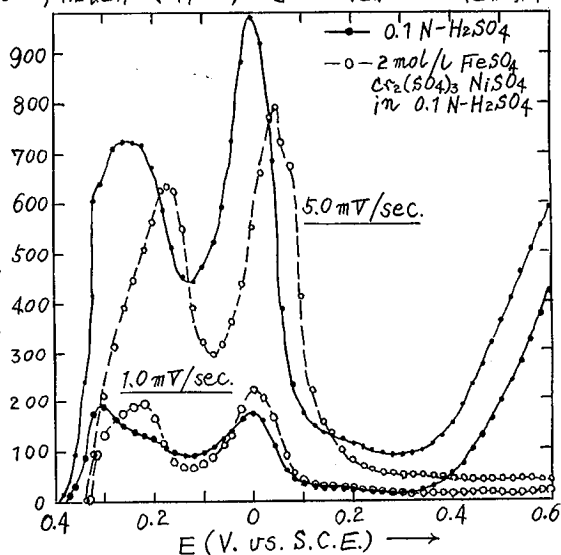
図2 標準実験条件における定電位分極曲線

(北九工学部) ○岡崎 睦 石川 蓮雄 緑川 林造

(1)目的 金属の不働態化過程の機構に肉しては、従来の研究の結果から、まずその金属のアノード溶解が起り、金属近傍に金属塩の濃厚層が形成されること知られている。しかし、金属塩の濃厚溶液中での金属の不働態化特性の研究報告は比較的少ない。そこで不銹鋼の不働態化特性に及ぼす溶解生成物の影響を調べるために、0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液およびこれに不銹鋼組成と同じ割合で、各硫酸塩を飽和させた濃厚溶液中において、定電位装置を用いた電位掃引法(10<sup>-1</sup>~10<sup>3</sup>mV/sec)により、304型不銹鋼の非定常アノード分極特性を測定した。

(2)方法 不銹鋼組成と同じ割合の混合硫酸塩溶液の濃度は、2mol/Lである。アノード分極曲線の測定に先立ち、約30hrの予備電解を行って、溶液中の酸化剤および空気によって酸化された金属塩を還元した。アノード分極曲線の測定に際しては、あらかじめ、電極試片の表面状態を一定にするため、試片の電極電位を-400mVに30分間設定した。なお、測定はすべて、50℃、H<sub>2</sub>飽和で行い、電位は飽和甘汞電極照合である。

(3)結果 測定結果の代表的な例を図に示す。濃厚溶液中でのアノード分極曲線を0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中でのそれと比較すると、濃厚溶液中でもアノード電流の2つのピークが現われる。電位掃引速度を大きくするに連れて、両者とも2つのピークの値は増大し、第1のピークの電位は一般に濃厚溶液中の方が早であるが、第2のそれはほとんど変わらない。以前著者等は、0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>および0.1N-HClO<sub>4</sub>溶液中での304型不銹鋼の非定常アノード分極特性を測定し、第1のピークの電気量は、電位掃引速度



および共存するアニオンに依存するが、第2のそれはそれらに依存しないことを見出した。本研究の結果では、濃厚溶液においても同様の結果が見出されたが、0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中の第1のピークの電気量を比較すると、両者の間で明確な差違は認められず、電位掃引速度が大きい場合、濃厚溶液の方が若干電気量は少なくなった。

次に活性域の電位に設定した際の電流の時間的变化を追跡した結果、0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液では、log i ~ log tは直線的に減少するが、濃厚溶液中ではそれは放物線状に低下すること認められた。以上の結果から、濃厚溶液中では、活性域において、腐食生成物の沖合いへの移動が遅く、電極近傍に蓄積され易いから、電位掃引速度が大きい場合には、それが電気量に及ぼす影響は小さくなるものと解釈した。

1 C 03 アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤としてのトロポロン類について

(青山学院大学工学部) ○三原絃子・早川保昌

水溶液中における金属の腐食がある種の有機物を添加することによって抑制されることがある。その抑制機構に関しては従来金属表面に有機物が物理吸着または化学吸着されるからだという説があったが、抑制剤としてキレート化剤を使った場合には、金属の表面にキレート被膜を生成して腐食を抑制する場合があることがこれまでの諸実験で明らかにされてきつつある。すなわち水に不溶の金属キレートが生成された場合には腐食は抑制され、その結果金属の自然電極電位が貴方向に移行し、腐食電流密度が減少する。又水溶性キレートが生成された場合にはかえって腐食は促進される傾向を示している。今回はキレート化剤としてトロポロン及びその誘導体を用いて、アルカリ性における金属アルミニウムの腐食がキレート化剤添加による金属キレート生成の結果抑制されるものであるかどうかについて検討した。

使用したキレート化剤はトロポロン、5-ニトロトロポロン、5-ニトロソトロポロン、5-フェニルアゾトロポロン、5-(3-スルホ)フェニルアゾトロポロンなどで自製したものである(表1) 実験は金属アルミニウムの自然電極電位及び分極特性を既報同様に測定した。浴のPHは9.0, 10.5, 12.0でNaOHの水溶液に各キレート化剤を加えたものである。

No.	キレート化剤	mp.(°C)	
	名称	文献値	測定値
1	トロポロン	49~51	50
2	5-ニトロトロポロン	184	191
3	5-ニトロソトロポロン	180(dec)	175~180
4	5-フェニルアゾトロポロン	160~161	159.5
4'	5-(3-スルホ)フェニルアゾトロポロン	—	>260

金属アルミニウムはアルカリによる腐食がはげしいので測定したもののうちPH12.0の如き苛酷な条件下では電極面の溶解が著しくて、添加したキレート化剤の影響は全く認められない。PH10.5に於ては多少とも影響がみられるが特にアゾ基の入ったトロポロンは電位の貴方向への移行が認められ、腐食電流密度も小さくなっている。一方同じ構造でスルホン酸基の入ったものでは逆に電位は卑方向に移行し腐食電流値も大きくなっている。これはスルホン酸基のないものではできたキレートは不溶性であり、スルホン酸基のあるものはその親水基のためにできたキレートが水溶性であるためと考えられる。PH9.0になるとこの傾向は著しくなり、No.4またはNo.4'ではそれぞれ腐食を抑制または促進しており、その他のものもNo.4程度顕著ではないがそれぞれ効果を示している。試料アルミニウムの表面はPH12.0では添加、無添加にかかわらずはげしく腐食されている。PH10.5, 9.0では貴方向への電位の移行が著しいものでは着色被膜が認められるし、一方腐食促進の傾向を示しているものでは被膜は全く見られないばかりでなく無添加の場合よりも著しく腐食されている。

これらの実験結果からトロポロン類のうちのあるものはかなりの程度にアルミニウムの腐食を抑制しうること、またその抑制機構はアルミニウムとの金属キレートを生成するためであると考えられる。

(海上電機)

白石武

1 本報告(注1) 2(注2)に引続き本報は周波数以外の条件各種による結果を報告する。

2 周波数, パワーは前報迄と同様であつて, 29k.c, 100k.c, 400k.c, にて約 100W乃至150W(入力) 処理方法条件とし金属の種類, 処理液の種類について次項の通りである。

3 この研究のシリーズは鉱油が超音波作用によつて引火点の降下することにより始まつた。即ち要約するとトリプラー冷却油の鉱油が, 異常に引火点降下を現はしたので, その原因を調べ混在する金属, 空気の影響によるものが実験によつて明らかになつた。その後別個に液体を容器に入れ金属片を挿入し超音波作用を加えた時にどの様な現象が起るかを調べている。その現象の1つとして, 液中に超音波作用により容器を構成する物質及び挿入した金属の少量が微少片又は粉末となつて液体中に混入する。この現象は金属の腐蝕と連がる, 又液体に化学作用を起す触媒ともなるものと考えられる。超音波作用によつて物質が削られること, 又は剥離されることは, 超音波作用の強い時は勿論であるが気体の発生が起る際に顕著である。又発表者は, 同時に無声放電が並用される時に金属のコロイドが生成するものである(特許12/961号)。又その後電極の形について研究している。

A 金属材料と超音波周波数の関係

50k.c以下では, 銅又は銅合金が削り取られる, 50k.c以上100k.cの範囲では鉄が削り取りやすい, 更に100k.c以上ではAl類が削り取りやすい。

この際超音波のエネルギーは入力側で測定したが, 海上電機法(口頭で説明予定)をも並用している。

B 液体の種類と金属の種類超音波周波数の関係

B-1 金属の種類として銅, 銅合金とすると, 腐蝕の大きさ, 大→小さい液の順序に示すと下記の通り

- ① 水液 PH 4.0以下
- ↓
- 植物油 PH 4.0 以上
- 水 PH 7.0
- 鉱油 PH 5.0
- 動物油 PH 4.0
- ↓
- ② 植物油 PH 4.0~6.0

B-2 金属の種類 鉄。腐蝕についてB-1と同じ順序に並べると同じ傾向を示すが鉄は超音波のキャビテーションの起る点から少し小さくなる, 更に超音波作用が甚だしく強力になるとその点から急に腐蝕量が甚だしく激しくなる

③ 金属の種類 銅, Alについてキャビテーションの影響が大きい。

(注1, 注2, 電気化学協会第32回大会, 今年34回大会発表)

電気学会昭和41年北陸支部大会発表

化学国連7学会昭和42年7月福岡支部発表

以上

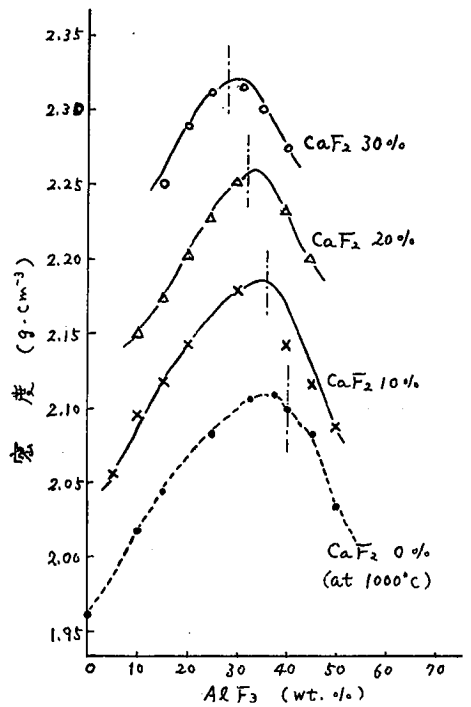
1. 高純度アルミニウムを得るために種々の精製法が提案されているが、現在は三層式溶融塩電解法のみが実際に採業されている。これらの電解浴としてはNaF-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系(Hoopes浴), NaF-BaCl<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系(Gadeau浴)およびNaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系(Hurter浴, 住友浴)などの各種混合溶融塩が用いられている。演者の一人, 谷内はNaF-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系およびNaF-BaCl<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系各溶融塩の融点や密度を測定して既に報告した。Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-CaF<sub>2</sub>系溶融塩についてはアルミニウム製錬の立場から種々の報告がなされているが、本報告においてはNaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>四元系精製電解浴に対する基礎研究という観点から本三元系溶融塩の密度について検討した。

2. 溶融塩の密度測定はアルキメデスの原理による白金「沈み」を用いる方法によって行なった。

3. 右図はNaF-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系溶融塩の950°Cにおける密度を示したものである。図の各曲線上の縦軸に沿って示した鎖線は氷晶石組成(重量比でNaF:AlF<sub>3</sub>=3:2)に相当するところである。CaF<sub>2</sub>含有量の増加にしたがって密度は増大している。また, CaF<sub>2</sub>添加量が一定の場合, NaF-AlF<sub>3</sub>二元系におけると同様に氷晶石組成附近に密度の極大値が認められるが, CaF<sub>2</sub>添加量が多くなるにしたがって極大密度を示す組成がAlF<sub>3</sub>の多い方へ移動する傾向がみられる。このような事実を考察する意味で, 密度の加減性について検討し, さらに急冷凝固試料のX線回折を行なった。密度の加減性は(i) NaF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>が互いに反応しない場合, (ii) Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>が生成すれば, CaF<sub>2</sub>は単なる希釈剤の場合, (iii) 化合物NaCaAlF<sub>6</sub>が生成される場合の諸モデルについて検討した。この場合, 計算密度は次式によって求めた。

$$d = 100 / \left\{ \frac{\text{成分Aのwt.}\%}{\text{成分Aの密度}} + \frac{\text{成分Bのwt.}\%}{\text{成分Bの密度}} + \frac{\text{成分Cのwt.}\%}{\text{成分Cの密度}} \right\}$$

一方, X線回折の結果これらフッ化物混合溶融塩試料の回折図には未知化合物のピークが認められた。



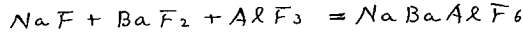
オ1図 NaF-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系溶融塩の950°Cにおける密度

NaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系溶融塩の融点と密度について  
(芝浦工大) 谷内研太郎・佐藤敏彦・中村みやこ

1. NaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系溶融塩はアルミニウム電解精製におけるHurter浴(NaF 18%, CaF<sub>2</sub> 16%, BaF<sub>2</sub> 18%, AlF<sub>3</sub> 48%)や佐友浴(NaF 10%, CaF<sub>2</sub> 13.6%, BaF<sub>2</sub> 35%, AlF<sub>3</sub> 41.4%)として知られている。これら電解浴の融点や密度については既に報告されているが, NaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系溶融塩の広い組成範囲にわたって融点や密度を測定することは工業的にも, また基礎的研究としても有意義である。

2. 密度の測定は前報で報告したのと同じ方法によった。また熱分析およびX線回折は通常の方法にしたがった。

3. CaF<sub>2</sub>含有量を10%, 15%および20% (何れもwt.%)と一定にして, NaF, BaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>の割合を種々変化させて密度を測定した。実験結果の一例として, CaF<sub>2</sub> 10%を含む場合のNaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>四元系溶融塩の950°Cにおける密度を右図に示す。図の横軸はNaF-AlF<sub>3</sub>添加量をAlF<sub>3</sub>の%で示したものであり, BaF<sub>2</sub>含有量は各曲線の標に記入してある。また縦軸は密度を示し, 縦軸に沿って示した鎖線は氷晶石組成に相当する。BaF<sub>2</sub>添加量の増加にしたがって密度は大きくなっている。またBaF<sub>2</sub>添加量が一定の場合は氷晶石組成付近に密度の極大が認められ, BaF<sub>2</sub>の割合が多くなるにしたがって密度の極大点はAlF<sub>3</sub>の多い方へ移る傾向がみられる。前報と同様に, 密度の加成性を検討し, 急冷凝固試料のX線回折を行なった。NaF, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>各1モルの混合塩試料のX線回折の結果, 次式のような反応によるNaBaAlF<sub>6</sub>という化合物の生成が考えられた。



なお, 著者谷内の研究によるとNaF-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>三元系溶融塩においてもこの化合物のピークが認められた。他方, 本溶融塩系の融点についてはNaFが少なく, BaF<sub>2</sub>やAlF<sub>3</sub>の多い組成範囲と, AlF<sub>3</sub>が少なく, NaFとBaF<sub>2</sub>とがほぼ等しい組成範囲の2ヶ所に比較的の融点の領域が認められた。

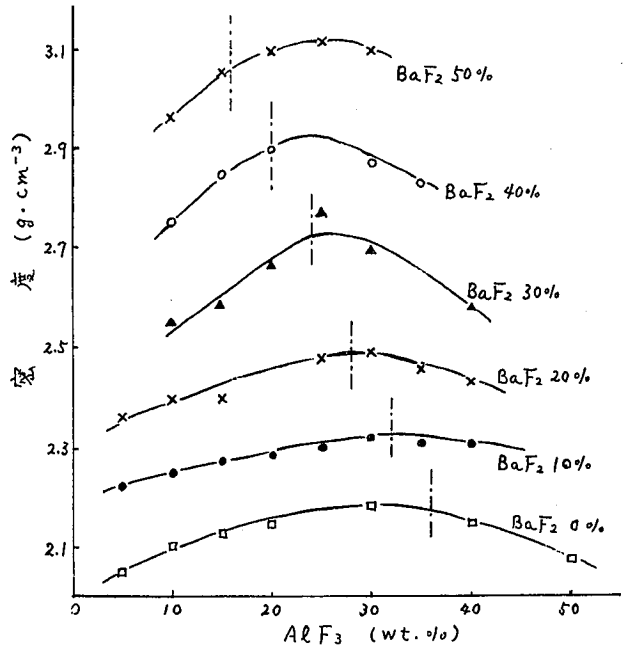
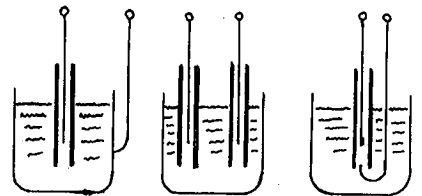


Fig. 1. Density of NaF-CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> system at 950°C for CaF<sub>2</sub> 10% composition.

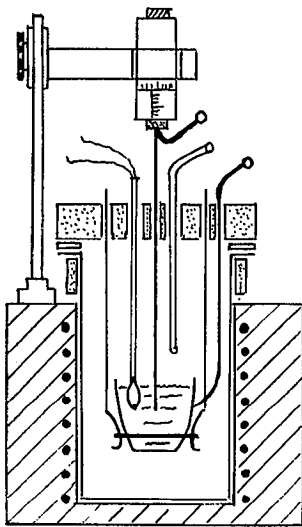
1. NaF-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系熔融塩はアルミニウム電解精製における Hoopes 浴として知られている。漁者らの一人、谷内は本熔融塩系の融点について既に報告している。また、その密度については昨年度の本連合大会で発表した。今回はその電気伝導度について検討する。

2. 電気伝導度の測定は横河電機製万能ブリッジ、日星電波製作周波数振器、横河-ヒューレット・パッカート製可変コンデンサーおよび選択増幅器を組合せて行なった。

3. 最初に、電気伝導度測定セルを決定するために一連の予備実験を行なった。まず、セル定数の大きいセルを見出す目的でアルミナ管、マグネシヤ管、ジルコニヤ管などを用いてオ1図に示すような種々のセルを組立てた。KCl標準溶液を用いてセル定数を求めたところ、数百 cm<sup>-1</sup> の値が得られた。しかしフッ化系熔融塩ではいずれも管が腐蝕されて測定ができなかった。窒化ホウ素はフッ化物熔融塩に対して耐蝕性があると報告されているので、窒化ホウ素管についても実験してみたが、材質が多孔性のため不規則な経時変化を示し、正確なセル定数を求めることができなかった。以上の予備実験の結果、白金黒メッキした白金棒と白金ルツボより成るセルを用いて電気伝導度を測定した。セルの概略をオ2図に示す。白金ルツボ中で所定の混合フッ化物が溶融した後、白金棒を2mm ずつ浸漬させて電気抵抗を測定した。測定周波数は0.5~10.0 KCであった。初めに、ある浸漬深さでの各周波数について抵抗を測定し、この結果を(抵抗) - 1/√(周波数)のグラフにプロットし、その直線部分を無限大周波数に外挿した。このことにより余剰抵抗を除去した。つぎに、さらに電極を深く浸漬して、前回と同様、各周波数で抵抗を測定した。これら無限大周波数の抵抗値をそれぞれの浸漬深さのセル定数に対してプロットすると、その直線の勾配の逆数が熔融塩の比電気伝導度になる。上記の方法で測定した結果、人工氷晶石の100°Cにおける比電気伝導度は2.87 ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>であった。またNaF-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>系熔融塩の比電気伝導度は40~1.5 ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>であった。



オ1図 毛細管による電気伝導度測定セル



オ2図 白金棒-白金ルツボによる電導度セル

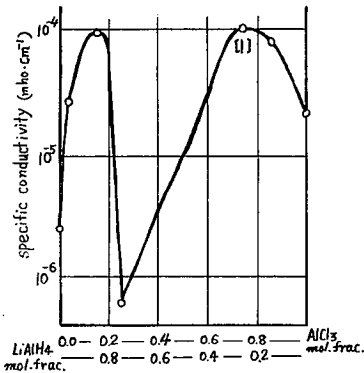
(北大工) ○土橋倫男・緑川林造・石川達雄

1. 目的: Brenner等により開発されたハイドライド(AlCl<sub>3</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>O)系溶液からのAlの電析の際、析出するAlの量が溶液中のAlCl<sub>3</sub>の量に依存する事が知られている。この現因を究明するためには、このハイドライド溶液におけるAlの溶解および析出機構を明らかにする必要がある。しかるに、この溶液におけるイオンの形態も未だ充分明らかにされていない。Evans等及び林等は電導度測定の結果から、この液中に生成するイオンの形態を推定しているが、不幸にして結果は一致していない。そこで著者等は、電導度測定、輸率測定、並びに紫外線吸収スペクトル測定により、溶液中のイオンの形態に關する若干の考察を試みた。

2. 方法: 1)電導度測定, LiAlH<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>O 溶液(又は AlCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O 溶液)を用い, AlCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O 溶液(又は LiAlH<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>O 溶液)を滴定し各添加量における電導度を測定した。2)輸率、測定には陽極室と陰極室を円塔状濾紙により分離したセルを用い、電極には高純度Alスパイラル線を使用した。各イオンの分析法は常法を用いた。3)紫外線吸収スペクトル、測定には1700Å~4000Åの波長範囲を、装置としてはダブルビーム分光光度計を用いた。

3. 測定結果: 1)電導度測定、Et<sub>2</sub>O 溶液中における LiAlH<sub>4</sub>と AlCl<sub>3</sub> のモル比と電導度の關係を图示した。この結果、LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> のモル比が小さい部分では林の報告に比較的一致している。又、曲線のピークではモル比 LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> が 1 と 2 となっている。又、モル比が 2 の處でその電導度の値から推定して、分子状化合物が生成するものと考えられる。2)輸率、各イオンの中間室を中心にした両電極室下の移動を調べた結果、Al、Liは陽極室で減少、陰極室で増加、Clは陰極室で減少、陽極室で増加することを認めた。又、Hは両極室での増減は認められなかった。

これらの結果から各イオンの輸率を算出すると、Al<sup>+</sup>=0.243, Cl<sup>-</sup>=0.035, Li<sup>+</sup>=0.006であった。3)紫外線吸収スペクトル分析、AlCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O 及び LiAlH<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>O 溶液の特性吸収波長と電導度測定の際におけるピーク(I)の組成の溶液の特性吸収波長とは異なっている。



4. 考察、以上の結果を考察すると次のようになる。1)このLiAlH<sub>4</sub>とAlCl<sub>3</sub>の混合溶液中にはLi-AlH<sub>4</sub>及びAlCl<sub>3</sub>単独エーテル溶液中におけるイオン種とは異なる新しい錯イオンが推定される。2)錯イオンの構成元素は主にAl, ClであってAl<sup>m+</sup>Cl<sub>n<sup>-</sup>(m-n)</sub>の様な組成と推定される。3)輸率の測定結果からAlを含む錯イオンは正の電価を、Clを含むものは負の電価を有するものが存在しなければならぬ。4)著者等の組成領域では輸率及び紫外線吸収スペクトルの測定からは従来提案されたAlH<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンの存在は認め難い。

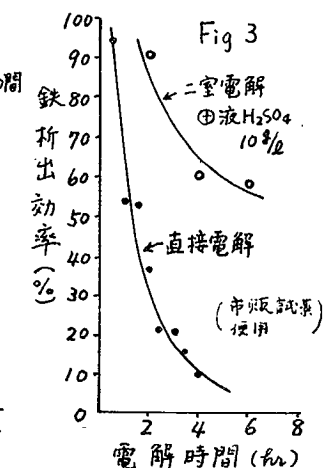
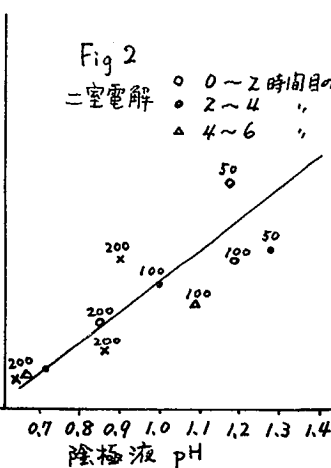
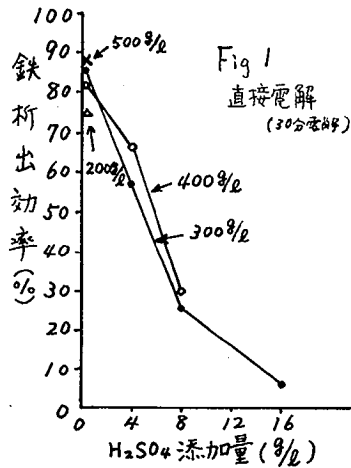
硫酸鉄水溶液からの電解鉄製造に関する研究(第1報) 硫酸第一鉄溶液の不溶性陽極および陰イオン交換膜による二室電解  
(東洋製鉄東洋鋼鉄研究所) ○近藤亮一・福永博之

目的. 元素電解鉄の製造は, 電解液として硫酸第一鉄水溶液を主溶液とし, アノードに電解すべき鉄を用いる電解精製法である。本研究においては, 鋼板製造時に酸洗液から造られる硫酸第一鉄を有効に利用するという見地から, 不溶性陽極を使用し硫酸第一鉄水溶液から電解鉄を製造することに目的とした。遊離硫酸を分解し鉄析出効率を向上させるために陰イオン交換膜を使用した二室電解をふまえて, 電解条件と鉄析出効率の関係を探った。

実験方法. 試料は硫酸酸洗液から分離析出された硫酸第一鉄をもちい, 一部は市販試薬を使用した。電源はシリコン整流器を使用し, 陽極は鉛アンゲモン板, 陰極は軟鋼板または銅板を使用した。電解槽はアクリル樹脂製角型を用い, 陰イオン交換膜はスクリオンA100を使用した。

実験結果. 不溶性陽極を使用した直接電解では, 最初の30分間の電解で鉄析出効率は92%を示すが, 3時間電解継続後30分間の効率は僅かに14%にまで低下してしまう。Fig.1に硫酸第一鉄水溶液に硫酸を添加した場合の添加硫酸量と鉄析出効率の関係を示す。少量の遊離硫酸の増加は鉄析出効率を著しく低下せしめる。電流密度・温度等も影響をおよぼすが決定的要因にはない。

陰イオン交換膜を使用した二室電解においては, 陰極室に硫酸第一鉄水溶液を, 陽極室に硫酸溶液の濃度を変えたものをいれて電解をおこなった。この場合, 陽極室に使用する硫酸溶液濃度が鉄析出効率に影響をおよぼす。これは陽極室硫酸濃度が高い程, 電解中の陰極液pH値が低下し, このために鉄析出効率が低下するものと考えられる。陰極液pH値と鉄効率の関係はFig.2に示す。Fig.3に示す様に電解継続により, 二室電解の場合も, 鉄析出効率は次第に低下していく。直接電解の場合と比較すると, 電解継続による効率的低下度合いは少なく, 相当の効果が認められる。

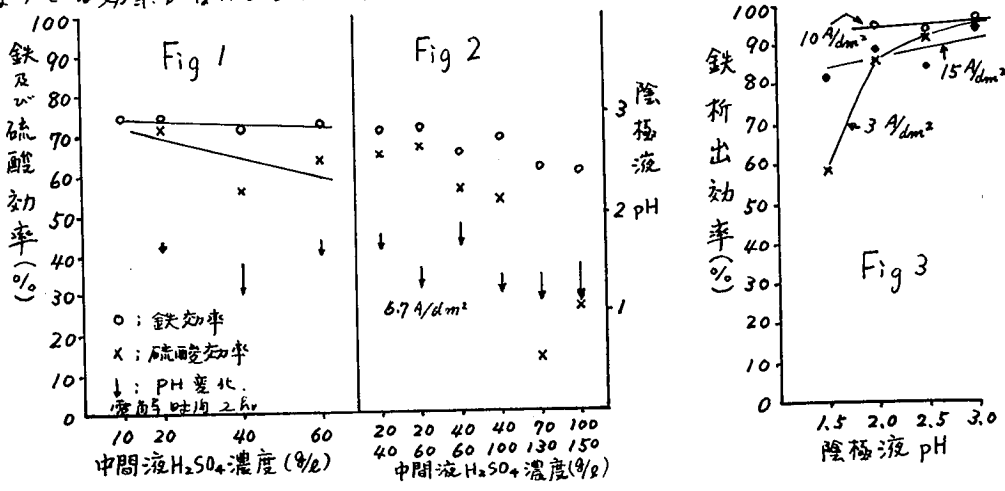


硫酸鉄水溶液からの電解鉄製造に関する研究(第2報)陰イオン交換膜を用いた三室および四室による硫酸第一鉄溶液の電解  
(東洋製鉄東洋鋼板総研) ○近藤嘉一・橋本博之

目的 第一報に、陰イオン交換膜を使用した二室電解の結果、鉄析出効率は可成り向上するが、電解の継続と共に効率は次第に低下し、陽極室の硫酸濃度を、100 g/l 或いは200 g/l と高くした場合に、鉄の析出効率は2時間電解で、20~40%に過ぎないことを示した。鉄析出の高い効率でこなわせ、且つ陽極室に分離生成される硫酸を100~200 g/l とした比較的高濃度にするためには、更に陰イオン交換膜を多くした三室又は四室電解の方がより効果的であると考えられる。三室、四室電解による鉄および硫酸の効率などの傾向を調べることを目的とした。

実験方法 試料硫酸鉄は、酸洗廃液から分離析出させた硫酸第一鉄・7水塩を使用した。これは市販試薬と比較して遊離硫酸を多く含むため、水溶液とした場合のpH値は低い値を示す。電解槽はアクリル樹脂製角型であり、陰イオン交換膜、スクリオンA100を使用して三室又は四室とした。中間室の中は10mmとこの室には、三室電解の場合、濃度10~60 g/l の稀硫酸を、四室電解の場合には、陰極室側には20~100 g/l、陽極室側には40~150 g/l の硫酸水溶液を循環させた。陽極室硫酸濃度は100~200 g/l、陰極室は硫酸第一鉄水溶液40 g/l または60 g/l を使用し、温度47~55℃、電流密度は3~15 A/dm<sup>2</sup>である。

実験結果 Fig. 1 に三室電解の結果を示した。中間室稀硫酸溶液濃度が低い方が鉄析出効率、硫酸回収率が良く、中間室濃度が高くなるにつれて効率は悪化する。四室電解の結果はFig. 2に示す様に、やはり中間室の濃度が低い方が良いことがわかる。鉄の析出効率は三室電解の時の75%が最も良く四室電解にしては向上しない。また、硫酸の回収率も同様で、三室電解、四室電解共大差なく、70%程度の回収率が得られる。Fig. 3には三室電解における陰極液pH値と鉄析出効率の関係を示した。以上から陰イオン交換膜の効果は三室電解にあり、それ以上の多室電解を行なっても効果がないことがわかる。



(青山学院大・理工)松本 修・〇白戸義章

1 演者らはさきに窒素プラズマジェットと酸化アルミニウム-黒鉛混合焼結ペレットとの反応を行ない窒化アルミニウムを生成し、生成反応条件を検討した。今回は同様の方法により二酸化チタンと窒素プラズマジェットの反応による窒化チタンの生成を試みた。

2 反応装置としては直流移送方式プラズマトーチ(出力10KW)を用いた。陰極はタングステン棒、陽極は黒鉛ルツボである。反応試料は二酸化チタン(ルチル)と黒鉛粉末を所定の割合に混合、加圧成型し約1100°Cで焼結して得た混合ペレットであり、これをルツボ上に置く。電流50~100A、電圧90~50V、窒素流量1.5~4 l/minの条件で窒素プラズマジェットを発生させ、二酸化チタン-炭素混合ペレットを所定の時間衝撃して窒化チタンを生成した。生成物の確認はX線回折および化学分析によった。

3 反応の結果、黒鉛ルツボ上に金属光沢のある固形生成物が得られた。生成物はX線回折の結果主としてTiNであり、反応条件によってはTiCを含むことが確認された。プラズマトーチの特性の測定の結果、発生した窒素プラズマジェットに与えられたエネルギーは窒素分子の解離に充分であり、窒素の励起エネルギーを考慮すれば窒素原子のイオン化もかなり進んでいると推定される。したがって得られた窒素プラズマジェット中にはNおよびN<sup>+</sup>の存在が考えられる。窒素プラズマジェットが衝撃して反応の進行しているペレット上の温度は約2500°Cに達し、二酸化チタンは熔融状態にあり、これと炭素との反応によって酸素不足の酸化物の生成が推測され、これと窒素プラズマジェットの反応によりTiNの生成がなされるであろう。反応におよぼす種々の反応条件(C/TiO<sub>2</sub>, 電流, 窒素流量, 反応時間)の影響を検討した。なお反応の程度を示す一つの尺度として、Ti変換率=生成TiN中のTiの量/試料ペレット中のTiの量×100(%)を用いた。C/TiO<sub>2</sub>を変化させて行なった実験においてはC/TiO<sub>2</sub>=25においてTi変換率は最大となり、C/TiO<sub>2</sub>≥3においてはTi変換率は著しく減少する。またX線回折の結果、C/TiO<sub>2</sub>≤25においては生成物はほぼTiNのみであるが、C/TiO<sub>2</sub>≥3においてはTiCが著しく増加してくる。電流を変化させて行なった実験においては電流70~80AにおいてTi変換率は極小値を示す。X線回折図を見ると電流の増加にもなってTiNの結晶が整ってくる傾向が認められた。窒素流量を変化させると窒素流量の増加にもなってTi変換率の減少する傾向が認められた。反応時間を変化させると、反応時間の増加にもなってTi変換率の増加する傾向が認められるが反応時間が60秒を越えると増加の割合が減少してくる。X線回折の結果、反応時間の増加にもなってTiNの回折線が認められその結晶性も整ってくる傾向にある。以上の結果および熱力学的考察の結果からTiNの生成反応としてはTiO<sub>2</sub>+2C+N→TiN+2COが主反応であると考えられる。

—無声放電による水の分解生成物と放電間隙および放電電流との関係—

(広島大工) ○横畑 明・原紺勝幸・津田 覚

1 水溶液の無声放電反応を放射線化学の見地より研究した結果、これまで inert gas を雰囲気とした場合の放電反応は high LET, イオン化粒子線とはほぼ同様の反応を示すことが多くの反応系について立証され、反応の主体は放電雰囲気中に生じた slow electron による水の radiolysis であると結論した。<sup>1)</sup>今回は放電の条件(放電間隙および電流)を変化させることにより、水溶液中に生ずる radical (H, OH) および分子生成物 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) などのように影響をうけるかについて研究した。

2 放電器は間隙可変型のものを作成し<sup>(1)</sup>間隙 5mm ~ 9mm, 放電電流 0.1 ~ 0.5mA の範囲で比較研究を行なった。電流測定回路は Fig. 2 に示す。radical 収率は 2 × 10<sup>-2</sup> M FeSO<sub>4</sub> - 0.8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系および 5 × 10<sup>-3</sup> M FeSO<sub>4</sub> + 2.5 × 10<sup>-2</sup> M CuSO<sub>4</sub> 系について鉄イオン酸化反応から求めた。放電雰囲気は Ar, 放電はか又流動下で行なった。

3 過酸化水素の生成 — 0.8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液の放電により水中に生ずる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成量を Fig. 3 に示す。放電時間と生成量との間にはよい直線性が認められた。放電間隙が広くなるにつれて H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の収率は漸増する。Fig. 4 は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成量と放電電流との関係を示す。Fe<sup>2+</sup> の生成 — (a) 2 × 10<sup>-2</sup> M FeSO<sub>4</sub> - 0.8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液では放電によって鉄の酸化反応が認められる。この系は放射線化学において化学線量計として用いられており、放電化学においても、すでに吸収 energy の測定に適用しうることと認められている。<sup>2)</sup> Fe<sup>3+</sup> 生成量は間隙が広くなると漸減する。この際の反応機構は次のように示される。H<sub>2</sub>O → H, OH, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — ① H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> + OH + OH — ② OH + Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> + OH<sup>-</sup> — ③, H + H<sup>+</sup> + Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub> — ④ 従って Fe<sup>3+</sup> の収率は GFe<sup>3+</sup> = 2GH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4OH - 4H — ⑤ で示される。この結果は間隙が広くなると radical H, OH が減少することを意味する。

(b) 5 × 10<sup>-3</sup> M FeSO<sub>4</sub> + 2.5 × 10<sup>-2</sup> M CuSO<sub>4</sub> - 0.8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液でもまた放電によって鉄の酸化反応が起る。反応機構は次のように示される。H<sub>2</sub>O → H, OH, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — ① Fe<sup>2+</sup> + OH → Fe<sup>3+</sup> + OH<sup>-</sup> — ②, Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → Fe<sup>3+</sup> + OH + OH<sup>-</sup> — ③, Fe<sup>2+</sup> + OH → Fe<sup>3+</sup> + OH<sup>-</sup> — ④, Cu<sup>2+</sup> + H → Cu<sup>+</sup> + H<sup>+</sup> — ⑤, Cu<sup>+</sup> + Fe<sup>3+</sup> → Cu<sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup> — ⑥ 従って Fe<sup>3+</sup> の収率は GFe<sup>3+</sup> = 2GH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4OH - 4H — ⑦ で示される。実験結果は間隙が広くなると GFe<sup>3+</sup> の漸減がみられた。これらの結果を放射線化学的に検討し、次のような結論を得た。①放電間隙が広くなるにつれて放電の局所化の傾向が強まり spur が水面に密着して生ずる結果 radical recombination が激しくなる。そのため間隙の広がりと共に見掛け上の LET (linear energy transfer) が増大する。

②. 電流が増大しても LET 値には大きな影響をおよぼさない。

文献 1). A. Yokohata and S. Tsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 46, 53, 1636 (1966), 40, 294, 1339 (1967).

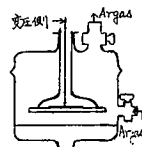


Fig. 1 放電反応器

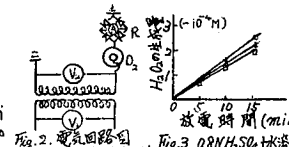


Fig. 2 電流測定回路  
V<sub>1</sub> 電圧計 V<sub>2</sub> 静電電圧計  
A 電流計 T 変トランス  
R 整流器 O<sub>2</sub> 放電管

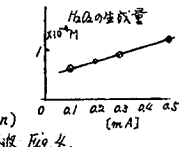


Fig. 3 0.8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成量と放電時間の関係 (雰囲気中電流 0.5mA) 放電間隙 5mm ~ 9mm

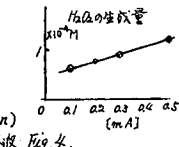


Fig. 4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成と電流との関係

ロジウムの陽極的性質について主要なものは、第1報、第2報において報告したが、本報告では之についてコルベ反応におけるロジウム陽極の挙動について述べ、更に電着したロジウムの性質について報告する。

1) コルベ反応: ロジウム板、白金板を陽極とし、白金網を陰極として第1報に述べた方法により、甘汞電極を参照極として、 $0/V$ 毎にポテンシャルステップ法により陽極電位、電流を測定した。溶液は4N水溶液(溶液1L中氷醋酸、 $2\text{ mol}$ 、醋酸ナトリウム $2\text{ mol}$ )を使用した。又電解の際陽極より発生するガスを捕集し、ガスクロマトグラフにより分析し、発生ガス中の $O_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $C_2H_6$ を測定した。

アノード分極曲線の測定結果、白金に比べてロジウムは酸素過電圧がやや低い為に分極曲線の立ち上りが早く、同じ電位で白金よりも電流密度が大きい。然し電位が上昇するにつれこの差は段々少くなる。

アノード電位	1.9V	2.0V	2.1V	2.2V	2.3V	S.C.E.
RR	1.3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	3.1	6.0	9.1	10.7	
Pt	0.3	0.7	1.8	5.0	8.0	

陽極発生ガスの分析結果は電流密度 $10\% \text{ cm}^2$ 及び $5\% \text{ cm}^2$ において $CO_2/CH_4 + C_2H_6$ の比はほぼ之に等しくコルベ反応が完全に行われていることを示しているが電流効率もPtに比べて稍々低く、これは酸素発生量が多い為である。

2) 電着ロジウムの性質: ロジウムを電極として実用化する為には経済的関係からどうしても薄膜として使用する以外に方法がない。この観点より、先ず電着したロジウムの性質を究明する必要にせまられた。ロジウムメッキ液は通常の硫酸浴(RRとして5%を含む)を使用し、下地としてニッケル板を使用した。陰極電流密度は $0.5 \sim 1\% \text{ cm}^2$ 、 $10 \sim 20$ 分間電着した。電着ロジウムは内部歪を含み、それが多くなると場合キレツの原因と考えられる故その焼鈍温度を知る為に $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度に加熱、X線的方法を用い内部歪が除去される温度を推定した。

測定法: Ni板上に上述の様にしてロジウムを約 $1\mu$ の厚さに電着し、後に硝酸にNiを溶解し、ロジウムを残した。之を乳鉢中に粉砕し、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$  30分加熱(真空中)し、ガラス板上に附着させCu示性線を用い各反射線毎に半値中W%の変化其の他を測定した。

測定結果: (420)(331)の如き面指数の大きい面ほど熱処理の影響が顕著に見られた。500附近より焼鈍が開始され、 $700^\circ\text{C}$  30分の加熱にほぼ焼鈍されるが、完全に結晶粒中のミクロストレスが除去されるのは $1000^\circ\text{C}$ と推定された。

(420)におけるW%の熱処理による変化

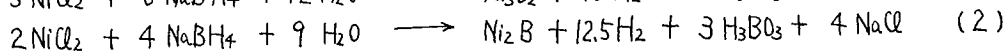
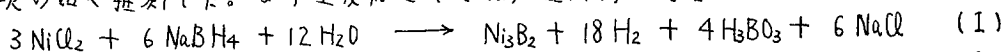
熱処理	なし	$500^\circ$	$600^\circ$	$700^\circ$	$900^\circ$	$1000^\circ$
$W\% (420)$	3.4	1.4	1.2	0.4	0.4	0.3

(岡山大工) 平井竹次・〇紀平共生・高橋克明

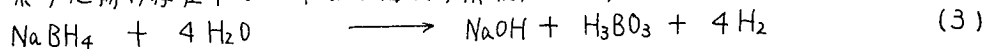
1 常温で塩を  $\text{NaBH}_4$  と液相反応させる *Schlesinger* 法で、金属あるいは金属ホウ化物の微粉末が得られ、ニッケル塩・コバルト塩ではホウ化物ができることはよく知られている。しかしその全反応さらに素反応については未だ不明な点が多く、ここでは2でのべる諸方法からその機構を推察することを試みた。

2 水上捕集法による発生水素量の定量、pH変化特に記録計を併用してのpHの過渡特性の測定、生成ホウ化物の加熱に伴う変化をX線回折法によって調べ、さらに各成分の電気陰性度から生成物の安定性や中間生成物の存在を仮定し反応機構を推論した。

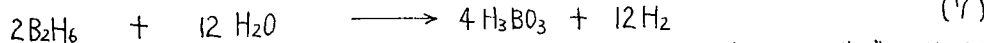
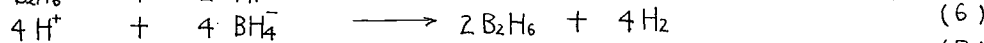
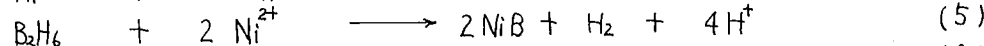
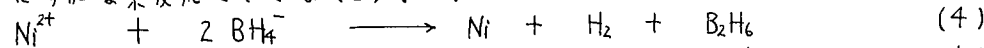
3 まず水素発生量は  $\text{NiCl}_2$  と  $\text{NaBH}_4$  のモル比がほぼ1:2の点で変化し、それまでは  $\text{NaBH}_4$  1モルにつき3モル以上それ以後は、ほぼ4モルとなり、またホウ化物の生成はこの点で終了し、塩の色は消失する。次にpH変化もこの点の両側で異なり、この点より前では  $\text{NaBH}_4$  の添加ごとに急激なpH低下から再び上昇し、丁度  $\text{H}^+$  が中間生成物である逐次反応の形態を示した。しかしこの点以後ではpHは上昇するのみで約10に近づいてゆく。次に化学分析結果は、いずれも従来値  $\text{M}_2\text{B}$  の組成と異なりむしろ  $\text{M}_3\text{B}_2$  の組成に近く、これに  $\text{H}_2$  が付加しており、その  $x$  の値はニッケルで1.5、コバルトで2であった。生成したままのホウ化物のX線回折像は、ほぼ非晶質であったが、加熱した場合ニッケルでは  $300^\circ\text{C}$  より  $\text{Ni}$  のピークを認め、 $500\sim 600^\circ\text{C}$  より  $\text{NiO}$  を認めた。一方コバルトではこのような金属コバルトを認めずかなり測定が困難であった。最後に  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{BH}_4^-$  などの電気陰性度を検討した結果からは、金属イオンまたは  $\text{H}^+$  と  $\text{BH}_4^-$  とのイオン反応を考え、生成物の安定性から中間化合物として  $\text{B}_2\text{H}_6$  の生成分解さらに、 $\text{B}_2\text{H}_6$  の介入による  $\text{H}^+$  の増加、減少の逐次過程などを推定し、全反応ならびに素反応を次の如く推測した。まず全反応としては、生成物の  $\text{Ni}_3\text{B}_2$  および  $\text{Ni}_2\text{B}$  の夫々に対し



またホウ化物の存在下での単なる加水分解反応では、

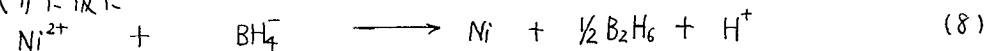


つぎに可能な素反応としては(1)式に対し



のような競合過程を含む後続反応を考えることができる。一方  $\text{Ni}_2\text{B}$  の生成では、(4)

の代りに仮に



を考えることもできる。

(東工大工) 竹田勇吉・秋本靖匡・佐藤 實

1 高密度磁気記録体として有用な Co-Ni-P 系電着珪膜の磁性と構造との関係を明らかにするため、これまでに Co 単独膜, Co-Ni 系などの合金電着珪膜の磁性と生成条件などについて検討を加えてきたが, 今回は Co-P 系合金珪膜を中心としてコバルト系電着膜の磁性について調べた結果を報告する。

2 電着膜の下地材としては 0.1 mm 厚の圧延銅板を用い, バフ研磨したのち表面処理を施したものと銅板をエッチングしてその上に銅を電着したものとを双方を使用した。電解浴は硫酸塩の単純浴を用い, Co-P 系の電着浴には次亜リン酸ソーダを加えた。pH は 2.9, 浴温度は 17°C, 30°C の二種, 電流密度は 0.1 A/dm<sup>2</sup>, 1.0 A/dm<sup>2</sup> を用いた。電着膜の磁性測定は 50 c/s の直視装置と銜歪検流計による引抜き法を併用して行なった。

3 磁気特性の実験結果としては, まず膜厚-保磁力の関係は Co-Ni 系の大部分は膜厚が小さくなると保磁力増大し, とくに 1000 Å 以下においては急激な増加を示している。また Co-Ni 系の Ni rich 側では膜がかなり薄くなると保磁力が減少する傾向を示した。これに対して Co-P 系では膜厚が大となるにしたがい保磁力も増加するのが見られた。Co-Ni, Co-P 系の組成と保磁力に関しては Co-Ni 系の場合, Ni 含有率約 30% 付近で保磁力極大を示し, 70~80% 付近で極小を示すような傾向が得られた。Co-P 系ではリンがごくわずかでも添加されると保磁力が急増し, リンの添加量の増加とともに Co-Ni 系に比して格段に大きな保磁力の値を示した。またこれらの磁性膜に熱処理を施すと (500°C, 1 hr) Co-Ni 系では膜の組成比にはあまり依存しない保磁力値を示すようになり, 極大, 極小値の傾向もかなり緩和された。Co-P 系では同様の熱処理を行っても保磁力が急激に減少し, 電解浴中のリンの添加量にはほとんど関係のないような一定値を示すことがわかった。

このような各種磁性膜の構造と物性について検討するために X 線回折および電子顕微鏡を用いて観察し, また FMR による考察も加えた。X 線回折の結果より Co の電着膜は 5,000 Å 以下の膜厚では下地材の銅の影響が見られたが, 10,000 Å になると α-Co の六方晶系の成長が顕著に表われた。そしてその C 軸は膜面に平行に発達し, C 軸の膜面内での配向性は見られなかった。

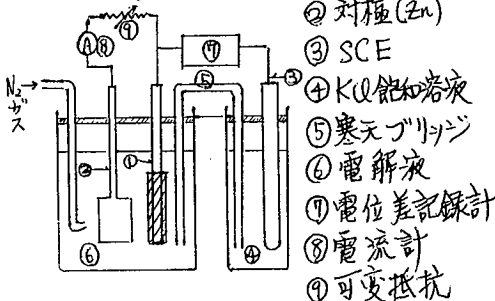
Co-Ni 系の膜においては Ni 含有量 24% 付近から ニッケルの線が表われ, 70% Ni 付近まで混晶状態を示していることがわかった。さらにこの場合下地材の銅の影響は膜厚の薄いものほど著しいものと考え, 下地面のレプリカを電子顕微鏡で観察するとともに, 電着による膜の成長過程も Co, Co-Ni, Co-P のそれぞれの場合における相異について観察し, 膜厚 1,000 Å 以下では下地の影響がとくに顕著であることを知った。

(富士電化研) ○若田勝一・篠田健一・土田敬

電解二酸化マンガンの未処理試料と100℃~400℃加熱処理試料の主としてH<sub>2</sub>O-ZnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl電解液中での放電特性の相違を、物性の相違及びMn<sup>2+</sup>イオン溶出量の相違と関連して説明を試みた。同時にH<sub>2</sub>O-ZnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl電解液におけるZnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl及びpHが不均一化反応に与える影響についても併せて研究し、二酸化マンガンの放電機構の解明を試みた。放電試験は図1のような装置で試験極と対極Zn板の間に可変抵抗を設置し、手で制御して定電流を流し、試験極のSCEに対する電位変化を記録することにより行った。図2に示すように100℃~400℃加熱処理二酸化マンガンは未処理のものに比して初期放電過電圧が大きく、中性の電解液で拡散のよい状態では極端な急放電でない場合には、未処理二酸化マンガンの放電曲線が平坦である。放電におけるMn<sup>2+</sup>イオン溶出量は前者の方が後者に比して放電初期及び中期では大きく、後期においてほぼ同量となる。

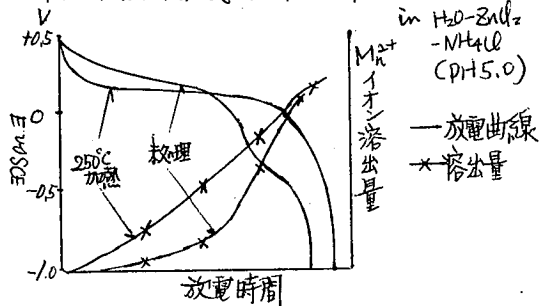
二酸化マンガンは100℃~400℃での加熱により粒子中の結合水が脱離し、それにつれて結晶形が次第に発達し比抵抗が減少する。MnOOHの比抵抗はMnO<sub>2</sub>に比してきわめて大きく、放電における電子伝導を阻害し、MnO<sub>2</sub>の放電利用率を減少させる。H<sub>2</sub>O-ZnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl電解液においてNH<sub>4</sub>ClはMnOOHの分解を促進し、ZnCl<sub>2</sub>は抑制する。ZnCl<sub>2</sub>濃厚な電解液中での放電では放電後期の放電曲線の平坦な領域での伸びが小さく、NH<sub>4</sub>Cl濃厚電解液中では放電容量が増大する。電解液のpHの小さい程放電におけるMn<sup>2+</sup>イオンの溶出量は大きく、濃厚H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中では放電曲線がきわめて平坦になり、Mn<sup>2+</sup>イオン溶出量は放電容量に対して一次関係となる。これらのことから二酸化マンガンの放電においては放電生成物と考えられるMnOOHの固相あるいは液相への拡散が律速段階であり、100℃~400℃加熱処理二酸化マンガンは放電生成物の固相内拡散抵抗が大きく、放電生成物の逸散は主として液相へのMn<sup>2+</sup>イオンとしての拡散が主であることが考えられる。放電初期では放電生成物の逸散は主として固相内拡散であり、放電後期においては二酸化マンガン粒子内部での低級酸化物の堆積量が大きいため、固相内拡散抵抗が大きくなり、反応生成物の逸散は主として不均一化反応と放電による液相への拡散で行われると考えられる。

図1 実験装置



- ① 試験極
- ② 対極(Zn)
- ③ SCE
- ④ KCl飽和溶液
- ⑤ 寒元ブリッジ
- ⑥ 電解液
- ⑦ 電位差記録計
- ⑧ 電流計
- ⑨ 可変抵抗

図2 MnO<sub>2</sub>定電流放電曲線とMn<sup>2+</sup>溶出量

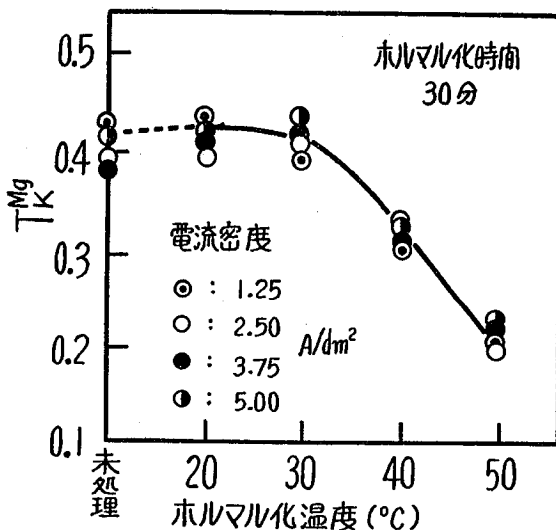


10 18 イオン交換膜に関する研究(才30報) ビニロン膜に対する  
カリウムイオンとマグネシウムイオンの選択透過性  
(姫路工大) 白子忠男, 太中利幸, 高嶋四郎

1. さきに、ビニロン膜が、陰イオン交換膜でめられるような、塩素イオンと硫酸イオンの透過性に大きな差を生じ、さらにホルマル化度を進めるとその差は一層大きくなることを知った。一般に、イオン交換膜の選択透過性は、膜の分離係数と膜中移動度比によつて決まるが、交換基を持たないビニロン膜では、緻密さが膜中移動度比に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。そこで本報では、ビニロン膜の陽イオン選択透過性を比較する目的で、カリウムイオンとマグネシウムイオンの選択透過性をしらべ、ホルマル化による影響を検討した。

2. 装置は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に並べた7室電解槽で、中央の濃縮室(試料室)に接する陽極側の膜をビニロン膜とした。濃縮室にはあらかじめ0.2Nの硝酸ナトリウム溶液を満たしておき、原液室には約0.67Nの塩化マグネシウムと約0.33Nの塩化カリウムの混合溶液を流し、電流密度1.25~5.0 A/dm<sup>2</sup> 通電時間30~120分で、いずれの場合にも通電量が一定になるようにして電解濃縮を行ない、ビニロン膜を通過して試料室に濃縮されたマグネシウムイオンとカリウムイオンの量を測定し、それぞれの輸率を求めてビニロン膜の選択透過係数( $T_{Mg}^{Mg}$ )を算出した。ビニロン膜は、市販のポパール薄膜およびそれをホルマル化(浴組成ホルマリン50g/l, 硫酸ナトリウム200g/l, 硫酸200g/l)したものをを用いた。

3. その結果、ビニロン膜の陽イオン輸率は、未処理膜では約0.35であるが、ホルマル化度が上がるとやや低下し、50℃で30分ホルマル化した膜では約0.21である。いずれの場合にも、電流密度の影響はあまり顕著でない。図は、未処理膜および種々の温度で30分間ホルマル化した各膜について、それぞれ同一条件下で、カリウムイオンに対するマグネシウムイオンの選択透過係数を求めたものである。



$T_{Mg}^{K}$  の値は、未処理膜では 0.38~0.43 であり、ホルマル化温度が 30℃ 以下の場合にはあまり変化がみられないが、40℃ の膜では 0.30~0.33 に下がり、さらに 50℃ の膜においては 0.20~0.24 に低下する。なお、電流密度の影響は小さい。以上のようになり、ビニロン膜はカリウムイオンに比べてマグネシウムイオンを通し難く、ホルマル化度が進むと架橋度が上がり、マグネシウムイオンの透過性がさらに妨害されるものと考えられる。このことは、さきの陰イオンの場合と類似し興味深い。

## 塩酸エチレンジアミンの加水分解

(姫路工大) ○安積敬嗣, 志方 徹, 高嶋四郎

1. ニ塩化エチレンとアンモニアから塩酸エチレンジアミンがとれるが、これからエチレンジアミンを製造するには加水分解が必要である。さきに著者は、イオン交換膜を隔膜として塩酸エチレンジアミン溶液の加水分解を行なった結果、加水分解により陰極室に生成する遊離のエチレンジアミンの電流効率は非常に良好であり、塩素イオンの含有率も非常に少ないことを知った。

そこで本報では、塩酸エチレンジアミンの加水分解を連続的に行ない、得られる生成液の濃度および電流効率の測定を行なった。

2. 実験には、陽極室を陰イオン交換膜で、陰極室を陽イオン交換膜で仕切った三室の電解槽を用い、その有効面積は  $0.5 \text{ dm}^2$ 、膜間隔は  $1.3 \text{ cm}$  のものを使用した。中央の原液室には約  $0.5 \text{ M}$  の塩酸エチレンジアミン溶液を毎分約  $800 \text{ ml}$  の流量で循環させ、陽極室には  $0.5 \text{ M}$  の塩化ナトリウム溶液を毎分約  $200 \text{ ml}$  の流量で循環させておき、陰極室にはうすいエチレンジアミン溶液を入れ、 $1 \sim 4 \text{ A/dm}^2$  の電流密度で通電した。なお、温度はすべて室温で行なった。

通電すると、原液室のエチレンジアミンイオンは陽イオン交換膜を通過して陰極室に移動し、陰極で放電して遊離のエチレンジアミンとなるわけであるが、陽イオン交換膜を通るエチレンジアミンイオンは水和水を伴って移動する。したがって、陰極室の流量は通電により次第に増加する。増加した液は溢流するようにしておき、この溢流液の流量および濃度が一定になるまで通電を続け、このときの生成液の濃度と量とから電流効率を算出した。

3. 単位時間に生成する流量は電流密度の増加とともに直線的に増加し、その濃度はわずかに増加する傾向が認められた。この傾向はイオン交換膜を用いる電解濃縮と全く類似しているが、生成液の濃度は相当に高く、 $4 \text{ A/dm}^2$  では  $4.4 \text{ M}$ 、 $1 \text{ A/dm}^2$  では  $3.3 \text{ M}$  の濃度を示した。これは普通の電解濃縮では陽イオンも陰イオンも水和水を伴って濃縮されるが、電極室での濃縮は一方のイオンに伴う水和水の移動のみであるから、当然高濃度の電解液が得られるものと考えられる。そして、電流密度が増すとイオンの移動量が増すために、生成流量は電流密度に大体比例して増加することが予想される。それ故に、単位電流量当りの生成流量はあまり変わらないはずである。しかし、低電流密度に存在に従って、イオン交換膜の両側の液の濃度差による拡散水量の影響が大きくなるために、生成液の濃度が低下するものと考えられる。また、電流効率は大体  $80\%$  以上を示し、生成した遊離のエチレンジアミンが陽イオン交換膜から拡散により失われる量はあまり大きくないものと考えられる。

以上の結果より、塩酸エチレンジアミンの加水分解濃縮にイオン交換膜は工業的にも有効に利用できると推察される。

(東大工) 御園生 晃・長 哲郎・○山岸敬道・児玉照幸

1. 当研究室においてはナフタリン及びその誘導体の有機溶媒中における直接電解還元を行ない、非共役ジエンを選択率よく収得、又反応機構についての知見を得た。本研究はさらにベンゼン及びアルキルベンゼンの電解還元による非共役ジエン合成を試みると共に、その反応機構とくに電子移行についての知見を得ることを目的とした。 2. 反応は溶媒として、各種エーテルやアセトニトリルを用い、水銀、白金と各々陰極、陽極とし、テトラ- $\mu$ -ブチルアンモニウムブロミドを支持塩、プロトン供与体として水を添加した系で定電位電解を行なった。又ポ-ラログラフイーにより電子移行とナフタリンなどの場合と比較した。

3. ナフタリンの電解還元ではアセトニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒系において、高電流効率かつ高選択率で非共役ジエンが得られ、ベンゼン及びアルキルベンゼンではジエチレングリコールジメチルエーテル(DEGDME)の系においてかなり高い電流効率で非共役ジエンが得られ、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランの系でも生成した。しかしアセトニトリルの系では生成しなかった。下表に示すようにモノエンの生成は少なく非共役ジエンから共役ジエンへの異性化は殆んど起きていない。支持塩濃度を変えた場合、或る範囲内では濃度が高くなると非共役ジエンの生成が大となり、ベンゼンの還元において支持塩濃度0.62 mol/lの場合、電流効率73.6%で1,4-シクロヘキサジエンが得られた。又一系列の反応において (conversion が大きくない場合) 一般に

被還元物	電流効率 $\eta$ (%)		
	非共役ジエン	共役ジエン	モノエン
ベンゼン	66.1	—	5.1
トルエン	55.2	—	5.8
p-キシレン	39.5	—	4.7
m-キシレン	35.0	—	3.1

溶媒 DEGDME 被還元物濃度 0.83 mol/l

電流密度が高い程、電流効率が高くなる傾向が認められた。水濃度の影響はナフタリンの場合よりも大きく、濃度約 20 vol% 以上では電流密度の増加にもかかわらず、電流密度は大巾に低下した。ベンゼンとナフタリンのポ-ラログラフイーの半波電位の差は、電子親和力の差から約 0.9V 程度と推算されるが、DEGDME-水-( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>NBr 系でのポ-ラログラフイーでは、アシトラセン、ナフタリンがプラトーを示すのに対し、ベンゼンの場合はプラトーがなく、かつ同じ電流値に対する電位の差が 0.53V であり 0.9V より小さい。又マクロ電解においてもベンゼンの反応はナフタリンの場合よりも約 0.4V 負の電位で起る。このことからベンゼンの還元においては、電子は電極から直接ベンゼンに移るのではなく、一度溶媒中に出て溶媒和電子となり、この電子により還元が行なわれると考えられる

	$-E_{1/2}$ (対水銀池)	$\Delta E_{1/2}$	$-E_{1/2}$ (対水銀池) <sup>*1</sup>	$\Delta E_{1/2}$
アントラセン	1.85		2.00	
ナフタリン	2.40	0.55	2.51	0.51
ベンゼン	(2.93)	0.53		

\*1 メチルセロソルブ中. I. Bergman, Trans. Faraday Soc., 50, 824 (1954)

(京大工) 吉澤四郎・田里伊佐雄・〇教原 学

1 電解重合は、電極反応におけるイオンやラジカルの挙動を知る上にもまた重合開始の一手法としても興味深い。しかしコルベ反応による陽極重合に関する詳しい研究は未だ見当らない。本研究では、従来重合が起こることが明らかになっている  $VAc$ ,  $MMA$ , およびアクリル酸の他にアクリルアミドも重合することを明らかにし、あわせて  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  も共存せしめ、陽極でのレドックス重合の可能性を検討した。

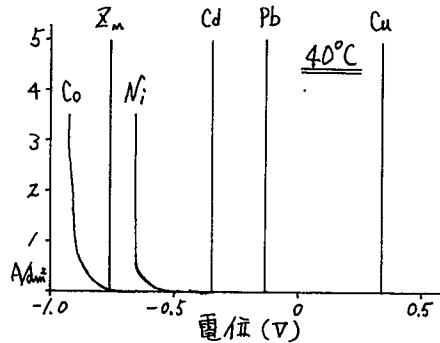
2 電解セルはガラスフィルター付きH型セルを用いた。各室の容量はそれぞれ約150 ml である。陽極には白金 ( $3 \times 3$  cm) または金 ( $2.5 \times 2.5$  cm) を用い、陰極には白金 ( $3 \times 3$  cm) またはニッケル ( $3 \times 3$  cm) を用いた。電解液は酢酸および酢酸カリウムを等モル水に溶して2N酢酸-酢酸塩水溶液を調製した。陽極室に精製したアクリルアミドモノマーを入れ、窒素置換後氷浴中で攪拌しながら定電流電解を行なった。電解後メタノールを加え生成物を分離乾燥し、秤量した。

3 陽極、陰極とも白金を用い、電解液100 ml とモノマー20gを陽極室に入れ、 $250$  mA ( $1.39$  A/dm<sup>2</sup>) で4時間電解すると約1.5gの生成物を得る。生成物はIR, キエルダール法, 酸定量によりアクリルアミドの重合体であることを確認した。生成物の極限粘度は0.1~0.3であり、これはアクリルアミドのポリマーあるいはオリゴマーであると思われる。生成量は電解時間とモノマー濃度に比例し、電流密度には変った依存性を示した。また電解液濃度には0.5~4Nの間で少し依存した。次に常法に従って、白金陽極の電流電位曲線を、モノマーを添加した場合としない場合について測定した。この結果、モノマー添加により電流電位曲線が変ること観察された。これは、電解液濃度が低い場合、電位の低い領域で特に著しかった。しかし直接にモノマーが電極と電子授受を有する可能性は小さいと思われる。ラジカル重合禁止剤を添加すると重合は起らなかつた。金電極を用いた場合も重合しなかつた。以上の結果から、アクリルアミドの重合はラジカル重合であり、開始ラジカルとして  $CH_3COO\cdot$ ,  $\cdot CH_3$  あるいは  $\cdot OH$  が考えられる。しかしどちらであるかは目下判断はつげにくい。

電解液100 mlに  $Fe(SO_4)_3$  を100 mgとアクリルアミドを10g加えて陽極室液とし、白金陽極を用いて500 mA ( $2.78$  A/dm<sup>2</sup>) で1時間電解すると極めて粘度の高いポリマーを約3.5g得た。このポリマーはIRその他からポリアクリルアミドであることを確認した。粘度平均分子量は約100万であった。この場合もラジカル重合禁止剤を入れておくと重合は抑制された。  $Ce(SO_4)_2$  添加の場合も著しく重合が促進された。なお  $FeCl_3$  添加の場合も重合は起さなかつた。これらの陽極での重合機構はラジカル重合であり、レドックス反応における  $\cdot OH$  による重合であると思われる。以上の結果は酸素発生等がある程度抑制された条件下では陽極でもレドックス反応により重合がうまく進むことを示しており、 $Fe^{3+}$  が一般に重合禁止剤に用いられることを考えると興味深いことである。

(九大工) 伊藤 尚・東 敬・後藤 祐

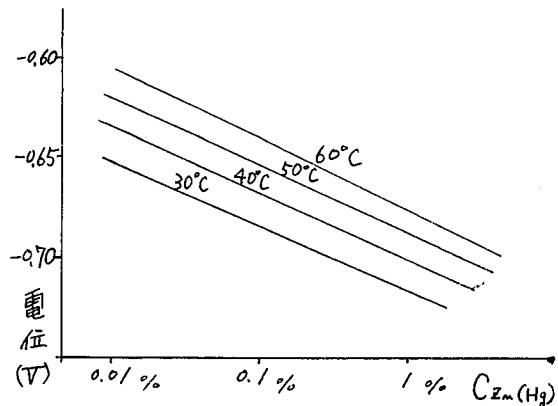
普通一般に行なわれてゐるZn電解採取は、溶液を徹底的に行なわねばならぬ。  
この操作を省くために水銀陰極分解を使用した場合、不純物状のZnが析出を示す  
が、又、Zn採取の電流効率ほどの程度であるかについて検討を加えた。



まず最初に、各金属アマルガムの分極曲線が肉題になる。結果としては左図にある  
ような、Zn, Cd, Pb, Cuアマルガムの分極は数mA  
(電流密度  $5A/dm^2$ ) であるのに対し、Co  
アマルガムは、大きな分極を示した。この  
傾向は各温度においでも、変化がなかった。  
従つてZn, Cd, Pb, Cuアマルガムは、分極の突  
からは余り肉題にならぬ。

次にZn, Cd, Pb, Cuアマルガムの濃度と平衡電  
位の関係を取り上げ、実験を試みた。

結果としては、右図に示すように、  
アマルガム中の金属濃度  $C_m(Hg)$  の対数  
と、平衡電位が、ほぼ直線関係にあ  
り、その斜率は各金属アマルガム同  
士の電位と比較して小さい。従つて、  
Znアマルガムがかなり低い濃度にな  
つて、他金属アマルガムの平衡電  
位に付違ひない。これと逆に溶液の  
イオン濃度と平衡電位の関係におい  
ては、イオン濃度の対数が減少する  
に従ひ、電位が昇つてくる。しかし、



Znアマルガムと同じ電位になるのは、 $Cd^{2+}$ が  $10^{-2}M$  以下である。このような事から、Zn  
を含むアマルガムを陽極溶解して、Zn以外の金属は殆んど溶出しないう事が予想さ  
れる。

Znアマルガムを陽極とした時の電流効率に対するpH、温度、不純物の影響につ  
いては、pHが大きくなるにつれて電流効率は良くなる。しかし、pH2.0以上にならば、  
陰極析出物がスポンジ状になる。温度  $30^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$  では75%前後の電流効率を示したが、  
 $60^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$  においては70%~80%の電流効率しか示さなかった。Znアマルガム中に各金属  
を添加し陽極溶解した場合、電流効率は必ず95%以上を示した。又この時、陰  
極析出物は、Pb, Cuがトレース程度(発光分光分析)に検出されたが、99.99%Znと比  
較して、ほぼ差がなかった。