

第44回大会

讲演要旨集

讲演要旨集

电气化学协会第44回大会

1977, 福冈

54.24083
168(44)

54.24083
168(42)
C.2

電気化学協会第44回大会

講演要旨集

昭和52年4月29日(金), 30日(土), 5月1日(日)

九州大学工学部(福岡市東区箱崎6-10-1)

(24612/52) 24612/25



I 工業物理化学

- 固体化学……………〈C〉
- 界面物理化学……………〈D〉
- エネルギー化学……………〈D〉

II 電気化学—基礎

- 電解質……………〈A〉
- 電気化学反応……………〈A〉
- 電気化学測定・分析……………〈D〉
- 有機電気化学……………〈A〉
- 生物電気化学……………〈A〉

III 電気化学—応用

- 電池……………〈D〉
- 腐食・防食……………〈B〉
- 表面処理……………〈B〉
- 工業電解……………〈C〉

- 電極……………〈B〉
- 高温化学・溶融塩……………〈C〉
- 環境化学……………〈B〉

IV 材料—製造とその

- 電子材料……………〈C〉
- 金属・非金属材料……………〈C〉

江苏工业学院图书馆
藏书章

学 術 講 演 会 座 長

(敬称略)

講 演 番 号		A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場
第 1 日 4月29日(金)	101	占 部 則 明 (9:30~10:15)	林 忠 夫 (9:30~10:15)	塩 川 二 郎 (9:30~10:30)	朝 倉 祝 治 (9:30~10:15)
	102				
	103				
	104	千 田 貢	東 敬		黒 川 洋 一
	105	(10:20~11:05)	(10:20~11:05)	笛 木 和 雄 (10:35~11:20)	(10:20~11:05)
	106				
	107	米 山 宏	田 里 伊佐雄	柳 橋 哲 夫 (11:25~12:10)	佐々木 和 夫 (11:10~12:10)
	108	(11:10~12:10)	(11:10~12:10)		
	109				
	110				
	111	永 井 隆	細 川 邦 典 (13:20~14:05)	松 本 修 (13:20~14:05)	山 下 大 二 郎 (13:20~14:05)
	112	(13:20~14:20)			
	113		永 松 政 俊 (14:10~15:10)	加 藤 正 義 (14:10~14:55)	伊 藤 要 (14:10~14:55)
	114	本 尾 哲		酒 井 義 郎 (15:00~15:45)	小 浦 延 幸 (15:00~15:45)
	115	(14:25~15:25)			
第 2 日 4月30日(土)	116			中 西 和 美 (15:50~16:50)	伊 藤 靖 彦 (15:50~16:50)
	117	松 田 秋 八 (15:30~16:30)			
	118				
	119				
	120				
	121				
	122				
	123				
	211	外 島 忍 (13:20~14:20)	永 山 政 一 (13:20~14:20)	渡 辺 信 淳 (13:20~14:20)	小 沢 昭 彌 (13:20~14:20)
	212				
	213				
	214	長 哲 郎	坂 本 芳 一 (14:25~15:25)	加 藤 昭 夫 (14:25~15:10)	竹 原 善 一 郎 (14:25~15:25)
	215	(14:25~15:25)			
	216			高 橋 正 雄 (15:15~16:30)	樋 口 俊 一 (15:30~16:30)
	217	梶 章	大 谷 南 海 男 (15:30~16:45)		
	218	(15:30~16:30)			
	219				
	220				
	221				
	222				
	223				
第 8 日 5月 1 日(日)	301	山 下 正 通 (9:30~10:15)	明 石 和 夫 (9:30~10:30)	近 藤 良 夫 (9:30~10:45)	高 木 修 (9:30~10:30)
	302				
	303				
	304	関 根 太 郎			上 野 康 定 (10:35~11:20)
	305	(10:20~11:05)	石 川 達 雄 (10:35~11:35)	増 子 昇 (10:50~12:10)	高 橋 祥 夫 (11:25~12:10)
	306				
	307	久 野 武 夫 (11:10~12:10)	片 桐 晃 (11:40~12:10)		
	308				
	309				
	310	松 田 好 晴 (13:20~14:05)	鈴 木 喬 (13:20~14:05)	山 川 宏 二 (13:20~13:50)	土 器 屋 正 之 (13:20~14:05)
	311	(13:20~14:05)			
	312		村 林 直 行 (14:10~14:55)	児 島 弘 直 (13:55~14:55)	小 野 修 一 郎 (14:10~15:10)
	313	鈴 木 周 一 (14:10~14:55)			
	314	(14:10~14:55)			
	315	安 河 内 一 夫 (15:00~15:30)	山 本 秀 夫 (15:00~16:00)	鈎 三 郎 (15:00~15:45)	
	316				
	317				
	318				
	319				
	320				

14.54088
168-40
C.2

電気化学協会第44回大会

講演要旨集

昭和52年 4月29日(金), 30日(土), 5月1日(日)

九州大学工学部(福岡市東区箱崎6-10-1)



I 工業物理化学

固体化学……………〈C〉

界面物理化学……………〈D〉

エネルギー化学……………〈D〉

II 電気化学—基礎

電解質……………〈A〉

電気化学反応……………〈A〉

電気化学測定・分析……………〈D〉

有機電気化学……………〈A〉

生物電気化学……………〈A〉

III 電気化学—応用

電池……………〈D〉

腐食・防食……………〈B〉

表面処理……………〈B〉

工業電解……………〈C〉

電析……………〈B〉

高温化学・熔融塩……………〈C〉

環境化学……………〈B〉

IV 材料—製造とその特性

電子材料……………〈C〉

金属・非金属材料……………〈C〉

電気化学協会第44回大会

と き：1977年4月29日(金)～5月1日(日)

	A 会 場 (防音103講義室)	B 会 場 (防音203講義室)
第 1 日 4月29日(金) 9:30～16:50	電 解 質 A101～A106 電気化学反応 A107～A122	電 析 B101～B117 電析の機構,形態総合討論
第 2 日 4月30日(土) 13:20～16:50	電気化学反応 A211～A222	腐食, 防食 B211～B223
第 3 日 5月1日(日) 9:30～16:00	有機電気化学 A301～A316 生物電気化学 A317, A318	腐食, 防食 B301～B304 表面処理 B305～B308 環境化学 B309～B320

A 会 場	B 会 場
第 1 日	第 1 日
[電 解 質] 座長 占部 則明 (9:30～10:15) A101. 電解質水溶液におけるイオンの輸送係数 九大 君塚英夫 A102. 各種溶媒中における R^+/R^+ 酸化還元系の標準電位と溶媒間移動活動量係数の決定 京大農 角谷忠昭, 森広義和, 千田 貢 立命館大理工 高橋玲爾, 松本浩一 A103. ポーラログラフ挙動におよぼす溶媒組成の影響 近畿大理工 沢田恵夫, 久多良木雄一 座長 千田 貢 (10:20～11:05) A104. メチルセルソルブ中の Li^+ および Al^{3+} 錯イオンのポーラログラフ的検討 熊本大工 占部則明, 森 和敏, 本坊寿吉 A105. 水・アセトニトリル混合溶媒中での銀塩および銅(I)塩の導電率測定 埼玉大理 守永健一, 宮地 精, 滝沢 登 A106. EDTAおよびHEDTAとPb(II)およびCd(II)イオンとの錯形成反応 東工大総合理工 小山 昇, 松田博明, 大滝仁志 [電 気 化 学 反 応] 座長 米 山 宏 (11:10～12:10) A107. 五酸化バナジウムの電極挙動(9) 慶大工 飯田真理子, 磯野光伸, 岸 富也, 永井 隆 A108. 五酸化バナジウムの電極挙動(10) 慶大工 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆 A109. 鉄-ニッケルフェライト電極のアノード挙動(II) 慶大工 清水 哲, 岸 富也, 永井 隆	[電 析] 座長 林 忠夫 (9:30～10:15) B101. 分散メッキにおける粒子の荷電と共析との関係 岡山大工 田里伊佐雄, 平井竹次 B102. 電解共析法によるニッケル・アルミナ分散複合材料 東大生研 増子 昇, 虫明克彦, 牛田博克 B103. 陰極還元による水和モリブデン酸化物生成過程 九大工 東 敬, 福島久哲 座長 東 敬 (10:20～11:05) B104. 水素化物浴からのAl-Mg合金の電析 佐賀大理工 芳尾真幸, 中村博吉 野口英行, 永松政俊 B105. ホルムアミドへギ酸, 酢酸アンモニウム系のメッキ浴としての可能性 山梨大工 鈴木 喬 初鹿敏明, 橘田保之, 早川保昌 B106. 臭化アルミニウム-N, Nジメチルアニリン-エチルベンゼン系からのアルミニウムの電析 徳島大工 寺沢敏夫, 佐野 募, 松井 弘 久野武夫, 九大工 石橋信彦 座長 田里伊佐雄 (11:10～12:10) B107. バルブメタルへの電着を応用する電量計素子 松下電器材料研, 中研 関戸 聡, 有田友彦 B108. ニッケル酒石酸アンミン錯体からのニッケルの電析 阪府大工 松岡政夫 三木知巳, 大和 茂, 林 忠夫 B109. 3価のクロム塩を用いるCo-Cr合金の電着 阪府大工 古川直治, 林 忠夫 B110. ニッケルの電析, 溶解 東工大工 ティウ・チュン・ハン, 春山志郎

学術講演会プログラム

ところ：九州大学工学部（福岡市東区箱崎6-10-1）

C 会場 (防音202講義室)	D 会場 (防音101講義室)	談話室 (防音102講義室)
固体化学 C101~C116 電子材料 C117~C123	界面物理化学 D101~D103 電気化学測定法, 電気分析化学 D104~D113 電池 D114~D123	9:30~16:30
金属・非金属材料 C211~C217 工業電解 C218~C222	電池 D211~D222	13:00~16:30
工業電解 C301~C312 高温化学, 熔融塩 C313~C319	電池 D301~D310 エネルギー化学 D311~D317	9:30~15:30

C 会場	D 会場
4月29日(金)	
〔固体化学〕 座長 塩川 二郎 (9:30~10:30) C101. Ag_2OとNOの反応 長崎大工 °古川博志, 岩本正和, 鹿川修一 C102. Fe^{2+}の空気酸化に対する$\text{Fe}(\text{OH})_3$の触媒能の熱成による変化 北大工 °田村紘基, 永山政一 C103. 金属酸化物表面の配位化学的研究(第1報)金属酸化物表面上の水酸基とZnCl_2との脱塩化水素反応 九大工 °加地隆男, 山添 昇, 清山哲郎 C104. 銅(I)イオン導電性固体電解質の研究: 臭化第一銅-トリスジアミンニッケル錯塩系 東理大工 °桑野 潤, °中瀬博孝 住 宏夫, 加藤正義 座長 笛木 和 雄 (10:35~11:20) C105. $\text{Na} \cdot \beta$-アルミナ焼結体の$\text{Ag} \cdot \beta$-アルミナ化 豊田中研 °松井 昇, 二宮 清, 知久健夫 C106. 高イオン導電性ガラス: $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$系 東理大工 °桑野 潤, 加藤礼子, 加藤正義 C107. 安定化ジルコニアを用いる可燃性ガスセンサの試作 九大工 °清水文子, 滝田祐作 山添 昇, 清山哲郎 座長 柳 橋 哲 夫 (11:25~12:10) C108. 逆フルオライト型Li化合物のイオン導電性 日立中研 °大林秀仁, 吉田基子, 工藤徹一 C109. 酸化ニオブをベースとした2, 3の酸化物固溶体の電気伝導性 大工試 °高島正之, 三宅義造 C110. 固溶体$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$)の磁性と導電性 阪大工 °酒井貴明, 足立吟也 塩川二郎 阪齒大 新池 孜	〔界面物理化学〕 座長 朝倉 祝 治 (9:30~10:15) D101. 高分子電解質複合体の生成 東北大工 中西幸雄, °黒川洋一, 油井敬夫 D102. 高分子電解質複合体の特性(吸着, 膜透過) 東北大工 中西幸雄, °黒川洋一, 油井敬夫 D103. カーボンブラックのζ-電位に及ぼすハロゲンイオンの影響 宇部工専 °村田哲雄, 今川 博 山口大工 松田好晴 〔電気化学測定法, 電気分析化学〕 座長 黒川 洋 一 (10:20~11:05) D104. ナタノセンの電解還元 広島大工 °木谷 皓 橋本 昇, 浜村秀樹, 佐々木和夫 D105. 第二高調波交流ポーログラフによる有機物の滴水銀電極への吸着の研究 高知大教育 沢本博道 D106. ホログラフィー干渉法とポテンシャルステップ電解法の併用による電極界面応力変化の測定 同志社大工 °前田修一, 山下正通 座長 佐々木 和 夫 (11:10~12:10) D107. 白金極上の微量電析銅の電気化学的挙動 早大理工 逢坂哲弥, 安西賢二, °横田昌明, 吉田 忠 D108. 新しいダブルクロスタティックパルス法による後続化学反応速度の測定 東工大工 °溝田春夫, 青柳 茂 D109. N I Cを用いた定電流分極装置 横浜国大工 朝倉祝治 D110. β-アルミナを用いたナトリウム蒸気圧検出法 東芝総研 °滝川 修, 今井淳夫, 原田光雄, 根井弘道

33998

A 会 場	B 会 場
A110. 塩化カリウム溶液中の白金族電極の電位構成 北大触研 °能登谷玲子 モスクワ大 O. A. Petrii, A. N. Frumkin 座長 永井 隆 (13:20~14:20) A111. 定電圧過渡現象によるタンタル陽極酸化皮膜の 評価法 東理大工 °加藤正義 日本ケミコン 工藤忠人 A112. 酸化ルテニウム電極における $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}$ $(\text{CN})_6^{4-}$ の酸化還元電位 京大工 °小久見善八 ブリッツ・ハーバー研 H・ゲリッシャー K・ドボルホフナー A113. 逐次反応の過電圧過渡曲線に及ぼす速度論的パ ラメータの影響—Simulationによる考察— 北大触研 °横山隆允, 延与三知夫 A114. $\text{Ti}-\text{Hg}/\text{Ti}(\text{I})$系の電極反応速度パラメータの 問題点 東工大工 °菅 耕作, 安宅龍明 高木 修, 青柳 茂 座長 本尾 哲 (14:25~15:25) A115. 高過電圧領域におけるニッケル電極上の水素生 成の kinetics 北大触研 °大森唯義, 松田秋八 A116. 硫酸溶液中におけるチタン—水素電極反応の電 子移動過程の速度 北大触研 松田秋八 大森唯義, 国松敬二, 製科研 °岡田達弘 A117. 水素電極の電子移動素反応速度に及ぼす表面電 位の効果の理論 北大触研 松田秋八 A118. n型酸化チタン電極の metal ad-atom によ る表面修飾 三洋電機中研 °村上修三 阪大工 米山 宏, 田村英雄 座長 松田 秋八 (15:30~16:30) A119. 電着金属によるp型GaP電極のスペクトル応 答の改質 阪大工 真弓周一, °米山 宏, 田村英雄 A120. 金属酸化物の電極触媒作用—酸素還元における σ^*バンドの役割— 阪大工 °松本泰道, 米山 宏, 田村英雄 A121. イリジウム表面における各種ad-atomの占有 サイト数 山梨大工 古屋長一, °本尾 哲 A122. 白金電極上におけるエチレン還元に対するad- atomの効果 山梨大工 古屋長一, °本尾 哲	座長 細川 邦典 (13:20~14:05) B111. 銅の電析機構に関する研究 京大工 吉沢四郎, °吉武 優, 山川宏二 B112. 銅の電析形態に関する研究 京大工 吉沢四郎, °吉武 優, 山川宏二 B113. パルス電解法による硫酸銅浴からの銅電析 阪府大工 °横井昌幸, 林 忠夫 座長 永松政俊 (14:10~15:10) B114. 塩化亜鉛水溶液からの亜鉛の電解採取 東大生研 °増子 昇 ベルメレック電極 牧野 修, 佐藤 仁 B115. ジンケート浴からのZn電析に及ぼす添加剤の 効果の検討 九工大 °細川邦典, 津留 豊 B116. 銅上への異種金属電析におけるエピタキシャル 成長に関する考察 九工大 山添 昇, 清山哲郎 新日鉄 °伊藤 毅 B117. 鉛およびタリウム酸化物のアノード析出挙動の 電気化学的検討 阪府大工 °福本幸男, 中村寛司, 林 忠夫 [第2回電析の機構と形態に関する総合討論] (15:15~16:50) 1. 第1回電析シンポジウム総合討論のまとめ 2. 電析・溶解のモデル 3. 電析における電流—電位曲線, 定電流あるいは 定電位過渡応答ならびにファラデー・インピー ダンスの意味 4. 電析形態をきめる因子

第 2 日

〔 電 気 化 学 反 応 〕	〔 腐 食 , 防 食 〕
座長 外島 忍 (13:20~14:20) A211. ローダミン化学修飾電極の光電極反応 東北大薬 藤平正道, 大石範子, °長 哲郎 A212. 化学修飾電極による立体選択的電極反応 東北大薬 長 哲郎, °末永智一, 藤平正道 A213. グラシーカーボン電極の化学修飾 東北大薬 °藤平正道, 田村明子, 長 哲郎 A214. TiO_2 (Rutile)電極上での光電流と色素増感	座長 永山 政一 (13:20~14:20) B211. 回転電極による軟鋼腐食に及ぼすDOの影響の 検討 東芝総研 °鈴木雅行, 松平光男, 佐藤祐一 B212. Fe-Nb合金の陽極挙動 小山高専 °奥山 優 モントリオール大 D. L. Piron B213. 分極抵抗法によるアルミニウムの腐食の検討 横浜国大工 朝倉祝治, °石橋喜孝 B214. 有機酸媒中でのアルミニウムの孔食(Ⅱ)

C 会 場	D 会 場
座長 松 本 修 (13:20~14:05) C111. アルミニウムフェライトのノンストイキオメトリー 東大工 山内 繁, °中村彰夫 笛木和雄, 向坊 隆 C112. 固体電解質セルを利用した液体硫黄-硫化銀界面反応の速度論的研究 東大工 水崎純一郎 °佐々木淳, 笛木和雄, 向坊 隆 C113. TaS₂ 層間への金属酸化物の挿入反応 九大工 °斉藤義明, 牧野正明, 山添 昇, 清山哲郎 座長 加藤正義 (14:10~14:55) C114. フッ化炭素の熱分解(I) フッ素化過程におけるフッ化炭素の性質および熱分解 山形大教養 °伊藤太郎 山形大理 柳橋哲夫, 鈴木善美 C115. フッ化炭素の熱分解(II) 大気中における分解 山形大教養 °伊藤太郎, 山形大理 柳橋哲夫 日本電子 長沢允子 C116. 高周波グロー放電を用いた遷移金属の炭化 青山学院大理工 °小沼光晴, 松本 修 〔電 子 材 料〕 座長 酒井義郎 (15:00~15:45) C117. イオンブレーティング ZnO 膜の生成 横浜国大工 °中西和美, 中村智恵, 山田大十 C118. Ge 薄膜における酸化層と表面特性 横浜国大工 °中西和美, 山田大十 C119. ガスセンサー材料金属酸化物への酸素及び水蒸気の吸着 九大工 °湖上 循, 滝田祐作 山添 昇, 清山哲郎 座長 中西和美 (15:50~16:50) C120. Al のアノード酸化皮膜の高電界伝導について 愛媛大工 °岡田元次, 定岡芳彦, 酒井義郎 C121. ビオラントロン蒸着膜におけるスイッチング現象 愛媛大工 °定岡芳彦, 岡田元次, 酒井義郎 C122. 銅フタロシアニン蒸着膜におけるスイッチング現象 愛媛大工 °定岡芳彦, 岡田元次, 酒井義郎 C123. 液体素子の開発 福岡工大 °大崎知恵 福本則夫, 兵頭隆定, 平野圭二	〔電 池〕 座長 山下大二郎 (13:20~14:05) D111. 固体膜鉛イオン選択性電極の応答性と感応物質の物性 名工大 伊藤 要, °松田憲夫, 前田哲治 飯田貴也, 池田章一郎, 中川元吉 D112. 液膜型 Cr(VI) イオン電極の開発 福岡工大 大崎知恵 D113. 銅イオン電極における配位子妨害除去緩衝液 九大工 °城 昭典, 橋爪隆生, 石橋信彦 座長 伊藤 要 (14:10~14:55) D114. プロトン型均一固相酸化還元系の確認とその標準電位 ユニオンカーバイド・パーマ研 小沢昭弥 D115. 多孔性電解 MnO₂ の電極電位の測定 ユニオンカーバイド・パーマ研 小沢昭弥 D116. 二酸化マンガンの表面層の加熱平衡について ユニオンカーバイド・パーマ研 小沢昭弥 座長 小 浦 延 幸 (15:00~15:45) D117. アルカリ水溶液中での水酸化酸化ニッケルの分極特性 山形大工 °松木健三, 佐藤 誠 D118. アルカリ蓄電池のガス発生及び吸収特性 東芝総研 °上野三司, 城上 保 D119. ニッケル・カドミウム蓄電池の焼結式正極板の性能に及ぼす電解液濃度の影響 日本電池 °安田秀雄, 岩井克爾, 安東康二 座長 伊藤靖彦 (15:50~16:50) D120. 銀電極に及ぼす各種金属添加物の影響 立命館大理工 °山本善史, 山下大二郎 D121. 鉄電極に及ぼす水素イオンの影響 立命館大理工 °山下大二郎, 山本善史 増瀬健二, 吉田 博 D122. 高温アルカリ溶液における亜鉛の溶出反応機構 横浜国大工 山下嗣人, °平田純一, 鶴岡 武 D123. 高温アルカリ溶液中亜鉛の不動態皮膜の性質 横浜国大工 山下嗣人, °柚賀正光, 鶴岡 武

4 月 30 日 (土)

〔金属・非金属材料〕	〔電 池〕
座長 渡辺信淳 (13:20~14:20) C211. 鉄材上への炭化チタンの超音波気相析出 名大工 高橋武彦, °伊藤秀章 C212. 三塩化チタンからのケイ化チタンの合成 埼玉大工 °三田村 孝, 室岡裕之, 森 忠芸 C213. 気相反応による炭化バナジウムの析出 千葉工大 峯岸知弘, °寺島慶一, 大岩忠雄 C214. 気相反応法による窒化ジルコニウムの結晶成長	座長 小沢昭彌 (13:20~14:20) D211. 有機活物質を用いたリチウム電池の反応機構と合剤作成条件の検討 京大工 吉沢四郎 竹原善一郎, 小槻 勉, °若松久嗣 D212. 有機活物質を用いたリチウム電池の構造と放電性能との関連性 京大工 吉沢四郎 竹原善一郎, 小槻 勉, °若松久嗣 D213. 非水溶媒を用いる高エネルギー密度電池の正極

A 会 場	B 会 場
都立大工 °志村美知子, 土屋達男, 馬場英夫 座長 長 哲 郎 (14:25~15:25) A215. 銀-銀酸化物電極における脂肪族アミン化合物の光電気化学反応 阪市大工 °実吉秀治, 們 章, 長浦茂男 A216. 光電極反応のクロロフィルによる分光増感 東大工 °宮坂 力, 渡辺 正, 藤嶋 昭, 本多健一 A217. 光照射 n 型半導体電極における競争アノード反応 東大工 井上 徹, 渡辺 正 藤嶋 昭, 本多健一 A218. 硫酸溶液中の酸化チタン単結晶電極の光電極挙動 神奈川大工 °小早川絃一 東大工 藤嶋 昭, 本多健一 座長 們 章 (15:30~16:30) A219. 電解化学発光における分子内 Exciplex の役割 東北大工 °板谷謙悟, 外島 忍 A220. 溶媒和電子による電解化学発光 東北大工 °板谷謙悟, 川合幹夫, 外島 忍 A221. 半導体電極上での光電気化学的水素発生反応の理論的解析 Flinders Univ. J. O'M. Bockris 三菱油化応研 °魚崎浩平 A222. Hydrodynamically Modulated Rotating Disk Electrode を用いた弱酸の解離反応についての研究 青山学院大理工 °神崎 愷 ニューヨーク州立大 S. Bruckenstein	山梨大工 °初鹿敏明, 早川保昌 座長 坂 本 芳 一 (14:25~15:25) B215. 交流法によるひずみ電極の研究 九大工 °名越敏郎, 林 安德, 大谷南海男 B216. 硝酸中において定電流で陽分極したアルミニウム電極の電位振動 熊本大工 °本坊寿吉, 栗津正道, 占部則明 B217. 金属の機械的性質に果たす表面の役割について (II) 京大工 吉沢四郎, °尾形幸生, 山川宏二 B218. 酸素原子を含む無機陰イオンの鉄の不動態化における役割 山口大工 °小倉興太郎 佐藤和司 座長 大谷南海男 (15:30~16:45) B219. 回転リング・ディスク電極による鉄不動態の研究 東工大工 °水流 徹, 藤井栄一郎, 春山志郎 B220. 中性ホウ酸塩水溶液中で生じた鉄のアノード不動態皮膜の組成 北大工 °金野英隆, 永山政一 B221. 鉄不動態皮膜の生成に対する予備還元処理の影響 Attila Joseph Univ. of Szeged A. Rauscher 北大工 金野英隆, °永山政一 B222. オージェ電子分光法による鉄不動態皮膜の解析 北大工 °西村六郎, 瀬尾真浩, 佐藤教男 B223. エリブメントリーによる銅の不動態被膜の解析 その3 同志社大工 °尾村邦嘉, 山下正通

第 3 日

〔有機電気化学〕	〔腐食, 防食〕
座長 山下正通 (9:30~10:15) A301. 白金電極における各種低級アルコールの酸化に対する Cd^{2+} の添加効果 奈良高専 °泉生一郎, 大阪工大 大西康幸 A302. 各種非水溶媒中でのカチオンラジカルの反応性 広島大工 °木谷 皓, 森脇信二, 佐々木和夫 A303. 酢酸によるエタノール酸化の妨害 徳島大工 °松井 弘, 横田雅和 寺沢敏夫, 久野武夫 座長 関根太郎 (10:20~11:05) A304. 芳香族ニトロ化合物のエチルアルコール浴中での電解還元 - 電位・電流曲線 山口大工 松田好晴, °二羽 一 スガイ化学 矢野公孝, 中川勝太, 迫田直一 A305. アルコール類の白金電極反応の解析 同志社大工 °越賀章年, 山下正通 A306. フェナジニウム化合物の電気化学的還元 早大理工 吉田 忠	座長 明石和夫 (9:30~10:30) B301. 酸性および塩基性水溶液中におけるバナジウム金属の溶解 東工大附属工高 °中村豊久 東工大工 春山志郎 B302. ベンゾトリアゾール前処理による銅および銅合金の腐食抑制に及ぼす処理温度の影響 北大工 能登谷武紀 B303. 軟銅の水素吸蔵に対する有機添加剤の効果 九工試 °斉藤明夫, 徳広祐之輔 京大工 吉沢四郎, 山川宏二 九産大 中尾和敏 B304. 軟銅板の酸腐食時に発生する水素の透過 長崎大工 °坂本芳一, 小林宏延 〔表面処理〕 座長 石川達雄 (10:35~11:35) B305. ニッケルメッキ時の水素透過に及ぼす添加剤の影響 長崎大工 °坂本芳一, 丸田 明, 高尾慶蔵 B306. バリヤー型アルミニウム酸化皮膜の成長過程に

C 会 場	D 会 場
九大工 三好正信, °玉利信幸, 加藤昭夫 座長 加藤昭夫 (14:25~15:10) C215. 金属アルミニウム, マグネシウムのフッ素化被膜 京大工 °中島 剛, 渡辺信淳 C216. NaCl 型 MoC-HfC 固溶体の生成と性質 青山学院大理工 °矢口洋一, 松本 修 C217. 遷移金属炭化物の陰極挙動 青山学院大理工 °花岡孝行, 神崎 愷, 松本 修 〔工業電解〕 座長 高橋正雄 (15:15~16:30) C218. $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の垂直平板銅陰極近傍における屈折率分布の測定 京大工 °栗倉泰弘, 近藤良夫 三菱商事 岡田幹生 C219. $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液の限界電流密度下の電解における垂直平板銅陰極表面の H_2SO_4 濃度の測定 京大工 °栗倉泰弘, 近藤良夫 三菱商事 岡田幹生 C220. 垂直平板銅陰極における電流密度分布の測定 京大工 °栗倉泰弘, 近藤良夫 日本鋼管 江畑 明 C221. CuSO_4 水溶液中の垂直平板銅陰極近傍における自然対流速度分布の CuSO_4 濃度による変化 京大工 栗倉泰弘, 近藤良夫, °丸岡邦明 C222. レーザラマンスペクトル法による塩素酸-亜塩素酸-一次亜塩素酸系水溶液に共存するイオンの定量分析 同志社大工 °田坂明政, 神野厚子	活物質, 正極合剤の作製法と電池性能 京大工 吉沢四郎, 竹原善一郎, °小槻 勉 D214. 非水溶媒を用いる高エネルギー密度電池の最適化と評価 京大工 吉沢四郎, 竹原善一郎, °小槻 勉 座長 竹原善一郎 (14:25~14:25) D215. 隔膜を用いない有機電解質リチウム-ヨウ素電池について 大工試 °高田怡行, 三宅義造 D216. 有機電解質中の分極性カーボン電極の挙動 松下電器材料研, 中研 関戸 聡, 吉野庸三 D217. 高温二次電池用液体金属負極の特性 京大工 吉沢四郎, °松永守央 京大教養 伊藤靖彦 D218. エネルギー貯蔵用溶融塩二次電池の工学的研究 京大工 吉沢四郎, °松永守央 京大教養 伊藤靖彦 座長 樋口俊一 (15:30~16:30) D219. 溶融水酸化物を用いた酸素-亜鉛二次電池 京大工 吉沢四郎, °林 秀考 京大教養 伊藤靖彦 D220. $\text{Li-Al/LiCl-KCl/FeS}_2$ 型溶融塩電池の FeS_2 極用 Current Collector 東理大理工 小浦延幸 D221. Na-S 電池イオウ極の挙動 (その1) 多孔グラファイト極の電位分布 豊田中研 °吉田 仰, 二宮 清, 知久健夫 D222. Na-S 電池イオウ極の挙動 (その2) 多孔グラファイト極の電流分布 豊田中研 °吉田 仰, 二宮 清, 知久健夫

5 月 1 日 (日)

〔工業電解〕	〔電池〕
座長 近藤良夫 (9:30~10:45) C301. 電解加工に関する電気化学的研究 (第6報) 食塩-硫酸ソーダ混合電解液の電解加工特性 姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二 C302. 電解加工に関する電気化学的研究 (第7報) 電解加工における電流分布 姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二 C303. 電解加工に関する電気化学的研究 (第8報) 感光性樹脂を用いた電解加工について 姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二 C304. 苛性ソーダ製造用イオン交換膜の特性 旭硝子研 °小田吉男, 浅輪達郎, 浮橋 寛 C305. 陽極塩素電流効率に影響する諸因子の実験的検討 (I) 塩水の pH と活性塩素濃度の影響 TDK 開発研 °大江一英, 斎藤俊次郎	座長 高木 修 (9:30~10:30) D301. $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料電池用 Pd-C アノード触媒の改良 千葉大工 °長屋俊一, 青木弘行, 鈴木 邁 東工大資源研 上原 勝 D302. 原子の分散状態にある白金の燃料極触媒能について 山梨大工 渡辺政広, °本尾 哲 D303. Pt-C (subs) アノードの硫酸酸化触媒能と ad-atom による活性化 山梨大工 °本尾 哲, 渡辺政広 D304. ホウ水素化イオンのアノード酸化反応 同志社大工 °東城哲朗, 田坂明政, 窪川真男 座長 上野 康定 (10:35~11:20) D305. 各種複合酸化物の燃料電池用電極触媒活性 大工試 °高橋祥夫, 樋口俊一, 三宅義造 D306. 希土-タングステン酸化物の電気化学的触媒活性の検討 大工試 °樋口俊一, 高橋祥夫, 三宅義造 D307. 塩化物固体電解質電池の作動特性 東北工大 高木 修, °新関良夫 伊勢武一, 小野寺義雄

A 会 場	B 会 場
日本女子大 中村節子, °桜井泰子 座長 久野武夫 (11:10~12:10) A307. 酸性水溶液中での脂肪族エーテル類の電解酸化 山形大工 °菅原陸郎, 加藤礼子, 佐藤 誠 A308. 酢酸溶液中での p-tert-Butyltoluene の電解酸化 芝浦工大工 °平野克比古, 山形静夫 川野一忠, 浅見雄作, 高木亮一郎 A309. O-フタル酸の電解還元機構 東工大総合理工 °水谷文雄, 佐藤則雄, 関根太郎 A310. 回転リングーディスク電極によるベンゾフェノンの還元二量化反応の解析 東工大総合理工 °谷口 功, 関根太郎 座長 松田好晴 (13:20~14:05) A311. ベンズアルデヒドのポーログラフ的還元挙動 東工大総合理工 °青木尚三, 関根太郎 A312. AN中での2-Aminofluorene の陽極酸化反応 熊本大工 °宮口克二, 山口博子, 安河内一夫 A313. 水溶液中でのp-Oxybenzaldehydeの還元反応 熊本大工 °谷川 久, 山口博子, 安河内一夫 座長 鈴木周一 (14:10~14:55) A314. AN中でのVanillinの酸化還元反応 熊本大工 °天目石孝, 山口博子, 安河内一夫 A315. DMF中での9-Fluorenoneの陰極還元反応 熊本大工 高橋洋次郎, °田上辰也, 山口英文 山口博子, 安河内一夫 A316. ⁶⁰Co-γ線照射によるP-Nitroso-N,N-Dimethylanilineの電気化学的研究 熊本大工 白浜信行, °大谷正一 山口博子, 安河内一夫 〔生物電気化学〕 座長 安河内一夫 (15:00~15:30) A317. 免疫センサー: 血清診断用センサーの特性 東工大資源 °相沢益男, 鈴木周一 名衛大医 長村洋一, 篠原力雄, 石黒伊三雄 A318. 免疫応答性膜の膜電位生成 東工大資源 °加藤誠志, 相沢益男, 鈴木周一	おける各種中間処理(Depolarization)の作用とその機構に関する研究 日本ケミコン °工藤忠人, 佐伯俊一 東理大工 加藤正義 B307. 中性ホウ酸塩溶液中におけるAlアノード酸化 北大工 °高橋英明, 永山政一 B308. 高周波グロー放電による表面処理に関する基礎的研究 東大工 °谷口平光, 明石和夫 〔環境化学〕 座長 片桐 晃 (11:40~12:10) B309. NO_xの硫酸溶液中における挙動(2) 横浜国大工 °朝倉祝治, 永田吉則 B310. 電気化学的手法を用いた移流拡散のシミュレーション(1) 横浜国大工 朝倉祝治 座長 鈴木 喬 (13:20~14:05) B311. 大気中における水銀濃度分布(Ⅱ) 横浜国大環境研 °村林真行, 松野武雄 岡山化成 尾形慎一郎 B312. 有機水銀の諸物性 横浜国大環境研 °猪子正憲, 田代智夫, 松野武雄 B313. 銅-活性炭触媒による硫酸の水素還元 京大工 吉沢四郎, 渡辺 清 京大教養 °片桐 晃 座長 村林直行 (14:10~14:55) B314. シアンイオンの電解酸化に対する銅イオンの触媒作用 京大工 吉沢四郎, °吉村精司 京大教養 片桐 晃 B315. 電解加工で溶出する6価クロムの還元及ぼす亜硫酸塩添加の影響 機械技研 °山本秀夫, 伊東祐光 B316. 六価クロム還元処理に対する二重電極電解槽の基本特性 北大工 °佐々木健, 金沢篤志, 石川達雄 座長 山本秀夫 (15:00~16:00) B317. メッキ排水処理に関する研究(第2報)ロジウムメッキ排水に対するイオン交換法の基礎的検討 山梨機金工指 °鮎沢信家, 上条幹人, 藤原和徳 矢崎光臣, 山梨大工 鈴木 喬, 早川保昌 B318. 合成水酸アパタイトと有害重金属イオンの反応 山梨大工 °鈴木 喬, 田中 淳, 早川保昌 B319. 活性汚泥系の刺激に対する過渡応答 横浜国大工 朝倉祝治, °鈴木美仁 B320. 充填複電極槽内の電位分布 京大工 吉沢四郎, °宮崎義憲 京大教養 片桐 晃

C 会 場	D 会 場
横浜国大工 高橋正雄 座長 増子 昇 (10:50~12:10) C306. β-アルミナ隔膜を用いた熔融水酸化ナトリウムからの金属ナトリウムの電解採取 京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦 日立造船 長屋喜一, 日本曹達 °蓮尾任志 C307. β-アルミナ隔膜を用いた熔融塩電解による金属ナトリウムの製造方法の特長と問題点 京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦 日立造船 °長屋喜一, 日本曹達 蓮尾任志 C308. β-アルミナ隔膜を使用した塩化ナトリウム-塩化亜鉛混合熔融塩からの水酸化ナトリウム電解製造法について 京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦 鐘淵化学 °斎木幸治, 日本特陶 飯島 繁 C309. 熔融塩化物電解用黒鉛陽極に関する研究 京大工 吉沢四郎, 松永守央, °小藤田洋成 京大教養 伊藤靖彦 C310. 熔融塩電解用隔膜としてのβ-Al_2O_3の特性について 京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦 鐘淵化学 斎木幸治, 日本特陶 °飯島 繁 〔高温化学, 熔融塩〕 座長 山川 宏二 (13:20~13:50) C311. 工業電解における電流-槽電圧の直線近似と省電力化の指標 東大生研 増子 昇, 横浜国大工 °高橋正雄 C312. 新しい省電力型アルミニウム電解プロセスの考え方 横浜国大工 °高橋正雄, 東大生研 増子 昇 座長 児島 弘直 (13:55~14:55) C313. 漏斗積層型二重電極電解槽による熔融アルミニウムの電解採取(第3報)共存不純物の電気化学的特性 北大工 杉田 薫, 近田昭一, °石川達雄 C314. KF-HF系に分散した固体フッ化物粒子の陽極効果抑制作用 京大工 井本裕樹, °渡辺信厚 C315. 炭素または黒鉛の陽極挙動に及ぼすKF-HF系の表面張力と温度の影響 京大工 井本裕樹, °渡辺信厚 C316. 酸化物プラズマからの結晶析出一気体導入効果 京大原研 °川岡勝弘, 鈞 三郎 座長 鈞 三郎 (15:00~15:45) C317. 熔融アルカリ塩化物への三酸化二クロムの溶解 山梨大工 °児島弘直, 長田昇三, 金子吉一 C318. 熔融塩化物におけるリン酸塩の酸塩基平衡 九大工 °田近正彦, 加藤昭夫 周南石油化学 溝江慎也, 佐賀大理工 永野正光 C319. 熔融ゲルマネートの物性と構造 九大工 柳ヶ瀬勉, °森永健次	座長 高橋 祥夫 (11:25~12:10) D308. スプレー法によるCdS薄膜の作成とその物性 岐阜大工 °中村 剛, 上野康定 箕浦秀樹, 立木正泰 D309. CdS電極を用いた電気化学光電池(第4報)電極特性に及ぼす$\text{S}_{\text{I}+\text{x}}^{2-}$イオンの作用 岐阜大工 °箕浦秀樹, 立木正泰 名大工 沖 猛雄 D310. 光電極反応を利用した湿式光電池の開発 京大工 竹原善一郎, 森 秀行 °大寺章夫, 吉沢四郎 〔エネルギー化学〕 座長 土器屋正之 (13:20~14:05) D311. 電解を併用したハイブリッド法による水からの水素製造に関する評価 京大工 °竹原善一郎, 吉沢四郎 D312. 熱化学法による水素製造(3): "Sb-I プロセス"についての検討 九大工 °三浦則雄, 徳永喜久男, 原田泰造 山添 昇, 清山哲郎 D313. 水素吸蔵用マグネシウム水素化物におけるニッケル添加効果 東工試 小野修一郎 石堂善彦, 西宮伸幸, 工学院大 木南純一 座長 小野 修一郎 (14:10~15:10) D314. 電気化学的手法を利用した水の熱化学分解 東工試 °土器屋正之, 亀山哲也, 福田健三 昭和電工 小寺嘉秀, 横浜国大工 朝倉祝治 D315. 硫酸鉄(II)水溶液のグロー放電電解 青山学院大理工 °鳥羽淳太郎, 神崎 愷, 松本 修 D316. 光レドックス系の電極電位 横浜国大工 °神谷信行, 小田川隆朗, 太田時男 D317. 鉄-ヨウ素系による光エネルギーの変換 横浜国大工 °神谷信行, 小田川隆朗, 太田時男

A101 電解質水溶液におけるイオンの輸送係数

九州大学理学部 君塚 英夫

電解質溶液の非平衡熱力学的取扱いにおいて、イオンの拡散係数についての取扱いは、未だ欠陥しているものがあるので、これについて考察した。

非平衡熱力学によれば、等温等圧下の電解質 $M_{\alpha}^{z_M} X_{\beta}^{z_X}$ (M はカチオン、 X はアニオン、 z と ν は荷電と化学量論的係数)の水溶液における、水に相対的なイオン流速 J_{α} (α はイオン種) と $-v\bar{\mu}_{\alpha}$ ($\bar{\mu}$ は電気化学ポテンシャル) の関係は

$$-v\bar{\mu}_{\alpha} = \gamma_{\alpha\alpha} J_{\alpha} + \gamma_{\alpha\beta} J_{\beta} \quad (\alpha, \beta = M, X) \quad (1)$$

またはこれと等価な

$$J_{\alpha} = -l_{\alpha\alpha} v\bar{\mu}_{\alpha} - l_{\alpha\beta} v\bar{\mu}_{\beta} \quad (2)$$

で表えられる。 $\gamma_{\alpha\beta}$ と $l_{\alpha\beta}$ は現象係数で、(1)と(2)が等価であるから

$$\gamma_{MM}\gamma_{XX} - \gamma_{MX}^2 = \gamma_{MM}/l_{XX} = \gamma_{XX}/l_{MM} = -\gamma_{MX}/l_{MX} \quad (3)$$

および, Onsager の相互関係

$$\gamma_{MX} = \gamma_{XM}, \quad l_{MX} = l_{XM} \quad (4)$$

を満足する。電流 I が零の条件

$$I/F = z_M J_M^{\circ} + z_X J_X^{\circ} = 0 \quad (5)$$

(F はファラデー定数)と(1)より

$$-v\bar{\mu}_{\alpha}^{\circ} = J_{\alpha}^{\circ} (\nu_{\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} + \nu_{\beta} \gamma_{\beta\alpha}) / \nu_{\alpha} \quad (6)$$

を得る。肩つき $\circ$ は電流零における値を示す。 C_{α} をイオン α の濃度とすると

$$J_{\alpha}^{\circ} / C_{\alpha} = v_{\alpha} \quad (7)$$

はイオン α の速度であるから、(6)と(7)より

$$C_{\alpha} (\nu_{\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} + \nu_{\beta} \gamma_{\beta\alpha}) / \nu_{\alpha} = f_{\alpha} \quad (8)$$

は α の単位濃度あたりの摩擦力を表す。(6)と(8)よりイオン α の拡散係数 D_{α} は

$$D_{\alpha} = (C_{\alpha} / f_{\alpha}) (2\mu_{\alpha} / \partial C_{\alpha}) = (RT / f_{\alpha}) (1 + d \ln \gamma_{\alpha} / d \ln C_{\alpha}) = D_{\alpha}^{\circ} (1 + d \ln \gamma_{\alpha} / d \ln C_{\alpha}) \quad (9)$$

で表えられる。 μ_{α} と γ_{α} は α の化学ポテンシャルおよび活量係数である。(9)(8)(6)より

$$J_{\alpha}^{\circ} = -D_{\alpha}^{\circ} C_{\alpha} v\bar{\mu}_{\alpha}^{\circ} / RT \quad (10)$$

すなわち Nernst-Planck 式を得る。塩の化学ポテンシャルと Fick の式

$$\nu_M \mu_S = \nu_M \bar{\mu}_M + \nu_X \bar{\mu}_X \quad (\nu_S = \nu_M + \nu_X) \quad (11)$$

$$J_S^{\circ} = J_M^{\circ} / \nu_M = J_X^{\circ} / \nu_X = -D_S v C_S \quad (12)$$

(C_S は塩濃度、 D_S は塩の拡散係数、 J_S° は電流零における塩流速)と(10)より Nernst 式

$$\nu_S / D_S = \nu_M / D_M + \nu_X / D_X \quad (13)$$

を得る。 z と ν は $l_{\alpha\beta}$ と当量電導度行列の要素 $\lambda_{\alpha\beta}$ の関係

$$(z_{\alpha}) \nu_{\alpha} C_S \lambda_{\alpha\beta} = z_{\alpha} z_{\beta} F^2 l_{\alpha\beta} \quad (\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}) \quad (14)$$

を用いると、これと(3)(8)(9)(14)より Nernst-Einstein 式の拡張式を得る。

$$(z_{\alpha}) F^2 D_{\alpha}^{\circ} / \lambda_{\alpha} RT = 1 - \lambda_{MX} (\lambda_M^{-1} + \lambda_X^{-1}) \quad (\lambda_{\alpha} = \lambda_{\alpha\alpha} + \lambda_{\alpha\beta}) \quad (15)$$

京都大学農学部 角谷 忠昭, 森広 義知, 千田 貢
立命館大学理工学部 高橋 玲角, 松本 浩一

前報¹⁾において、我々は R/R^+ 酸化還元系の標準酸化還元電位 $E^0(R/R^+)$ は、一定の条件下で溶媒無関係電位基準として機能しうることを明らかにし、そのような R/R^+ 酸化還元系として可能性のある化合物系をいくつか指摘した。本研究では、 $[Fe(bipy)_3]^+/[Fe(bipy)_3]$, $[Ru(bipy)_3]^+/[Ru(bipy)_3]$, $[cobaltocene]^+/[cobaltocene]$, $[DPA]^+/[DPA]$ (DPA: 9,10-diphenylanthracene) および $[perylene]^+/[perylene]$ などの R/R^+ 酸化還元系の標準酸化還元電位 $E^0(R/R^+)$ を、種々のポラログラフィックな手法を用いて、各種の非プロトン性極性有機溶媒 (アセトニトリル (AN), ジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルスルホキシド (DMSO), アロピレンカーボネート (PC)) 中で測定し、これらの $E^0(R/R^+)$ の溶媒無関係電位基準としての機能の定量的検討を行った。また、これらの $E^0(R/R^+)$ を用いて Ag^+ および Rb^+ の溶媒間移動活量係数 γ^s を評価し、これらの値と、これまで提案されてきた各種の仮定に基づいて評価された γ^s 値との比較検討を行った。

電気化学的測定は、ポテンショスタットを用いて3電極系で行った。指示電極として滴下水銀電極、吊下水銀電極又は白金微小円板電極を、対極として白金巻線電極を、参照電極として被測定系と同じ溶媒、支持電解質 (通常 0.2 M TEAP) を含む Ag^+/Ag 電極 (DMF 又は 10 mM Ag^+ , その他の溶媒では 1 mM Ag^+) を用いた。これらの参照電極はすべて測定直前に調製し、測定時間内 (2時間以内) には充分安定で再現性のある結果を与えた。測定溶液は 0.5 ~ 1 mM の被測定系と 0.2 M の TEAP を含む。測定は乾燥窒素気流下で室温 (25 ± 1°C) で行った。

結果は表 1, 2 にまとめられている。理論²⁾によれば、(1) ある一つの溶媒中の二つの^{理想} R/R^+ 酸化還元系の $E^0(R/R^+)$ 間の差 $\Delta^s E^0(s)$ は用いた溶媒に依存せず一定である。又、(2) ある一つの理想 R/R^+ 酸化還元系の $E^0(R/R^+)$ の二つの溶媒 S' と S'' 間の差 $\Delta^s E^0(R/R^+)$ は用いた参照電極の電極反応に含まれるイオン (Ag^+ 又は Rb^+) の溶媒間移動活量係数を示し、これは用いた R/R^+ 酸化還元系の種類によらず一定である。これらの理論的予測は、cobaltocene 系を除いた芳香族炭化水素系、金属ジピリジル錯体系をよく確認された (± 10 mV 以内)。このことは、cobaltocene 系を除く各酸化還元系は溶媒無関係電位基準として広く機能していることを示している。cobaltocene 系についてはなお検討中である。

表 1 $\Delta^s E^0(s)$ in V

I/II	PC	DMF	DMSO	AN
DPA/ $Fe(bipy)_3$	1.30	1.31		1.32
DPA/ $Ru(bipy)_3$	1.29	1.30		1.29
DPA/perylene	0.01			0.01
perylene/ $Fe(bipy)_3$	1.29			1.31
perylene/ $Ru(bipy)_3$	1.28			1.28
$Fe(bipy)_3$ / $Ru(bipy)_3$	-0.01	-0.01	-0.02	-0.03

表 2 $\Delta^s E^0(R/R^+) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Rb}^{S'}}{\gamma_{Rb}^{S''}}$ in V

S'	S''	DPA	perylene	$Fe(bipy)_3$	$Ru(bipy)_3$
PC	DMF	-0.36		-0.35	-0.35
PC	AN	-0.43	-0.43	-0.41	-0.43
PC	DMSO			-0.53	-0.52
DMF	AN	-0.07		-0.06	-0.08
$\Delta^s E^0(R/R^+) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Rb}^{S'}}{\gamma_{Rb}^{S''}}$ in V					
PC	DMF	-0.15		-0.14	-0.14
PC	AN	-0.01	-0.01	0.01	-0.01
PC	DMSO			-0.16	-0.17
DMF	AN	0.14		0.15	0.13

1) M. Senda, R. Takahashi, Rev. Polarogr. 20 56 (1974)

近畿大学理工学部 沢田 恵夫, 久多良木 雄一

混合溶媒系で溶媒組成の変化によるポーラログラフ波高の変化には溶媒の粘度の変化が大きな要因であることはよく知られていることであるが、この場合、支持塩濃度の影響も無視することはできない。本研究はDMF-DMSO混合溶媒中において、支持塩濃度の関数として、粘度およびアルカリ金属イオンのポーラログラフ波高を相対的な変化に表わして、係数A, B, Dおよび α を求め、これらを使って、ストークス、アインシュタイン式におよぼす支持塩濃度の影響を検討することを目的とする。

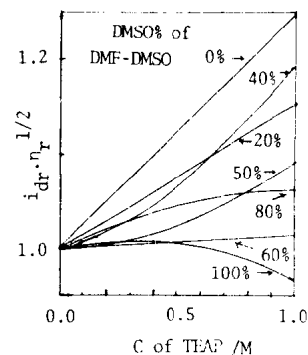
溶媒に容量パーセントで50%おきに混合したDMF-DMSOも、支持電解質に水で充分再結晶をくり返したTEAPを用いた。復極剤に0.5mMの NaClO_4 を用いた。

TEAP濃度の増加により溶液の粘度は拡張Jones-Dole式 $\eta_r = 1 + AC^2 + BC + DC^2$ に従って増加した。一方ポーラログラフ波高は $i_{ar} = i_a/i_{a0} = 1 - \alpha C$ に従って直線的に減少した。これらの係数の値A, B, Dおよび α は混合溶媒の組成によって表のように変化した。A係数はイオン間相互作用を表わすもので、DMF、DMSO純溶媒中で低く、DMSO 50%附近で極大を示した。0, 80, 100%でマイナスになっているが、これは、電解質中の微量の表面活性な不純物から生じる表面張力効果による誤差であるといわれている。一方、イオン-溶媒相互作用を表わすB係数は逆に純溶媒中で高く、50%附近で極小を示した。D係数はイオン-イオン、イオン-溶媒相互作用およびデバイネヒューケル κ 高次の項を表わすと考えられているが、A係数と同様50%附近で極大を示し、特にDMSOを多く含む溶媒中でより低くなった。 α はあまり変化がなかったがDMFからDMSOに向って少し増加した。イルコビッチ式とストークス、アインシュタイン式にもとづいて、 i_{ar} と η_r から次式のような両式の積の近似式を導いた。

$$i_{ar} \cdot \eta_r^{1/2} \approx 1 + (B/2 - \alpha)C + (D/2 - B^2/8 - \alpha B/2)C^2 + (\alpha B^2/8 - \alpha D/2)C^3$$

各々の組成の混合溶媒中でのB, Dおよび α 係数の値を上式の式に代入して支持塩濃度に対してプロットすると、図のような曲線が得られた。DMSOを多く含む混合溶媒中では支持塩濃度に関係なく、1に近い値であったが、DMFを多く含む溶媒中では著しくずれた。1より大きく増加するのは、一次項の係数が大きい場合で、Bが大きい、 α が小さい場合である。従って、TEAPと溶媒の相互作用、即ち、TEAPによる溶媒の構造の変化が大きく作用しているのであろうと思われる。

DMSO %	A	B	D	α
0	-0.088	0.73	0.24	0.14
20	0.009	0.62	0.26	0.17
40	0.039	0.46	0.46	0.17
50	0.072	0.39	0.38	0.20
60	0.054	0.52	0.30	0.26
80	-0.008	0.61	0.20	0.20
100	-0.046	0.65	0.09	0.27



熊本大学工学部 占部 則明, 森本 敏, 本坊 寿吉

1. 有機溶媒中の Li , Al 水素化物および塩化物のイオンまたは分子種について電気伝導度法およびポラログラフによる検討を行なった。

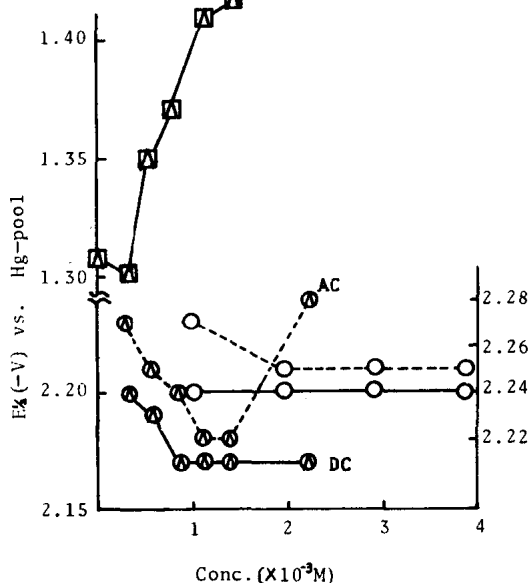
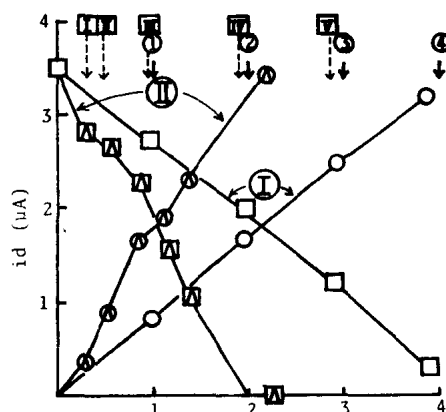
2. 試料: LiH , LiCl , LiAlH_4 , AlCl_3 , 支持塩: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClO}_4$ $1 \times 10^{-3} \text{ M/L}$, 溶媒: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 Hg 滴下極 ($m^2/s^2 = 1.710$), 対極 Hg-pool , 測定温度: $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$

3. AlCl_3 の還元波は -1.35 V , -1.90 V に不可逆性の波を生じ, LiH , LiCl , LiAlH_4 は -2.20 V のみに可逆性の波を生じる。図に AlCl_3 に LiH および LiAlH_4 添加時の $E_{1/2}$, i_d を示した。 Al の波の減少, および Li の波の増加から添加時の反応は次の如く推察される。

- ① $\text{AlCl}_3 + \text{LiH} \rightleftharpoons \text{AlHCl}_2 + \text{LiCl}$
- ② $\text{AlCl}_3 + 2\text{LiH} \rightleftharpoons \text{AlH}_2\text{Cl} + 2\text{LiCl}$
- ③ $\text{AlCl}_3 + 3\text{LiH} \rightleftharpoons \text{AlH}_3 + 3\text{LiCl}$
- ④ $\text{AlCl}_3 + 4\text{LiH} \rightleftharpoons \text{LiAlH}_4 + 3\text{LiCl}$
- Ⅰ $\text{AlCl}_3 + \frac{1}{2}\text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{AlHCl}_2 + \frac{1}{2}\text{LiCl}$
- Ⅱ $\text{AlCl}_3 + \frac{1}{2}\text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{AlH}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{AlH}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{LiCl}$
- Ⅲ $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons 2\text{AlH}_2\text{Cl} + \text{LiCl}$
- Ⅳ $\text{AlCl}_3 + 2\text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons 2\text{AlH}_3 + \text{AlH}_2\text{Cl} + 2\text{LiCl}$
- Ⅴ $\text{AlCl}_3 + 3\text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons 4\text{AlH}_3 + 3\text{LiCl}$

$4n \text{ AlH}_3 \rightarrow 4(\text{AlH}_3)_n$, $n \text{ LiH} + (\text{AlH}_3)_n \rightarrow n \text{ Li}(\text{AlH}_4)$, および $(\text{AlH}_3)_n$ であらわされる重合体の生成が電気伝導度および紫外吸収スペクトルの特性を示すものと考えられる。 AlCl_3 の交流波は試料液の調製初期には生じないが時間の経過とともに明瞭になる。これは AlCl_3 多量体の単量体への分離によるものと考えられる。 AlCl_3 , AlHCl_2 , AlH_2Cl の解離によるイオン種については電気伝導度の結果を考慮しても確認し難い。

LiH , LiCl , LiAlH_4 の単独および AlCl_3 への添加時の Li の波は可逆性であり, Li^+ の波と考えられるが, i_d の値に差違があり, 波形解析から求めた可逆度と関連があるように考えられる。



① $\text{AlCl}_3 + \text{LiH}$, ○: Li , □: Al ② $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$

埼玉大学理学部 守永 健一, 宮地 精, 滝沢 登

1. 目的 W-AN混合溶媒中で銀イオンがW分子よりもAN分子により選択的に溶媒和されることは、導電率、輸率、起電力、核磁気共鳴吸収スペクトルの測定や2成分系の相互溶解度曲線の研究により確認されている¹⁾。銅(I)イオンについても銀イオンと同様な挙動が期待されるので、両イオンの選択的溶媒和の程度を比較考察する目的で導電率測定を試みた。

2. 方法 導電率測定には、位相選択式リニア・ブリッジにより溶液抵抗成分を、またサーミスタにより温度変化と同時に記録する方式を採用した²⁾。測定セルは、投子こみ式の電極を4つ口丸底フラスコ(250, 100ml)に入れたもので、溶液を攪拌しながら測定した。平滑白金極では測定値の周波数依存性が著しいので、1, 2, 4, 6, 10 kcでの測定値を周波数の平方根の逆数に対してプロットし補外する方法をとった。0.5~10 mM KCl標準溶液について得られたセル定数は、溶液250 mlのとき0.17645 ($\pm 0.02\%$)、100 mlのとき0.1781 ($\pm 0.2\%$)であった。ANはNaH, P_2O_5 , CaH_2 を加えて3回蒸留精製したもので、その水分含量は0.003%であった。

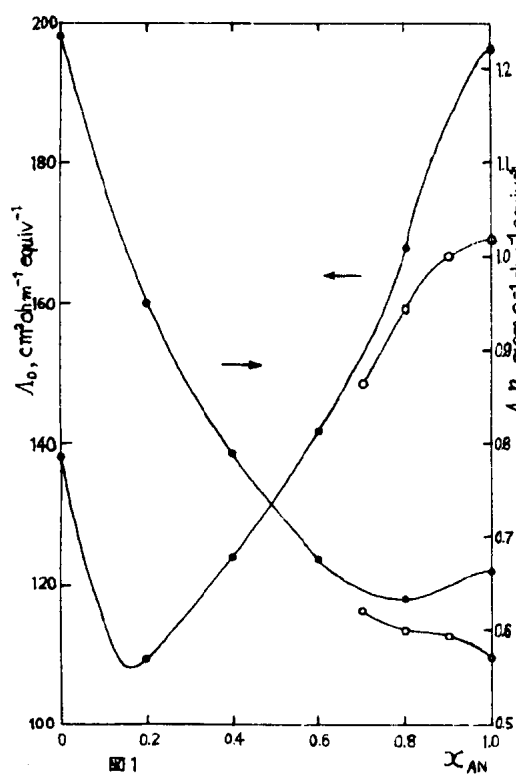


図1

3. 結果 Λ_0 の値は、各溶媒組成において0.5~5 mM濃度範囲で溶液抵抗を測定し、 $\Lambda \sim \sqrt{c}$ 曲線を零に補外して求めた。

ANのモル分率に対して $AgNO_3$ について得られた Λ_0 および $\Lambda_0 \cdot x$ をプロットすると図1のようになる。銅(I)塩については $CuClO_4$ の結果を示した。 $AgNO_3$ と比較するのに便利な $CuNO_3$ は $CuClO_4$ よりもやや不安定なようなので測定しなかった。

図から明らかなように、 $\Lambda_0(AgNO_3)$ は x_{AN} 0.2付近に極小を示す。 $\Lambda_0 \cdot x(AgNO_3)$ では x_{AN} 0.8付近に極小がみられるが、 $\Lambda_0 \cdot x(CuClO_4)$ では明瞭な極小は認められない。

$AgClO_4$ および $KClO_4$ について実験中である。

1) J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, Ed., "Solute-solvent Interactions," Marcel Dekker, Vol. 2, N.Y. & Basel (1976), pp. 155~228.

2) 高橋勝緒, 片山駿三, 玉虫侑太, 理研報告, 49, 13 (1973).