Layers of c. c. p. :	A	B	C	
O layers of c. c. p. :	C	A		
Anion layers with simple cubic pack. :	A	C	B	A C (6)
Layers of body- centered sites :		B	A	C B
Notation :	$S(f)S(f)S(f)\cdots=[S(f)]_3$			

層の層間距離との比が $\sqrt{2}/\sqrt{3}$ (c. c. p. では $\sqrt{2}/2\sqrt{3}$) となる。CsCl 型から誘導できる構造を表 7 に示した。CsCl 型の陽イオンを一層おきに抜くと CaF_2 型 (表 3 参照) となるが、陽イオンの配位が上下それぞれ 2 層におよぶため、c. c. p. の場合のよう

な層状構造は形成されない。

表 2~7 に示したように、無機化合物の結晶の多くは、最密充テンまたはそれに関連した構造として積層表示できる¹²⁾。ここに報告した表示法は、従来のと比較して、これらの多様な構造を簡潔に表現し、各構造の関連性を示すのにも適している。

- 12) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures" (脚注 10) の Vol. I ~ III に記載されている約 4000 の結晶 (水和物を除く) のうち、6 割まではここに積層表示した構造の同形、または近い構造をとり、その他の結晶についても、これらに関連した構造が少なくない。

A New Notation System of Close-packed and Its Related Structures

Masaki MIYAHARA and Yoshio OTSUBO

Department of Inorganic Chemistry, Waseda University;
Nishiohkkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan

A new simple notation describing close-packed structures was given. The layer sequence of close-packed anions was represented by the symbols of polytypism, and the arrangement of cations in the tetrahedral and octahedral voids was indicated briefly by the fractions of the voids occupied. A rhenium trioxide and a cristobalite structures were expressed in terms of defect of anions from close-packing. The arrangement of cesium chloride was also represented by a stacking of ionic layers. The structures of about a hundred inorganic compounds were described (Table 2~7), and the correlation of these structures was discussed.

(日本化学会誌, 1974, (1), p. 191~193)

水銀法アルカリ塩水電解槽における金属電極短絡検出法¹⁾²⁾

(1973 年 6 月 12 日 受理)

北 野 孝 久*

1 緒 言

水銀法アルカリ塩水電解槽の陽極として、従来は黒鉛が使用されてきたが、最近、金属電極が開発され、技術革新が目覚ましい³⁾⁴⁾。この金属電極の使用可能な電流密度は、黒鉛にくらべ高いので、経済的に極間距離を可能な限り短縮して、電力原単位の低減を計る必要がある。したがって水銀法電解槽の操業技術が一変してきた。その重要な要因は、

1) 黒鉛電極は電解時間の経過とともに消耗して、陰極水銀面との距離が均一化する傾向をもっている。それに反して、金属電極は、 $1/10\mu$ (ミクロン) 単位の被覆白金族金属が消耗する程度で、形状はまったく変化しない。

2) したがって金属電極を組立てるさい、陽極面は黒鉛にくらべ、さらに水平にする必要がある。

3) 一方、陰極水銀層の厚さは、通電当初 2~3 mm になっているが、電解開始とともに底部無流動層が増加して、5~6 mm になる⁵⁾。さらにプスパーによる磁力の影響が加わって、部分的に急激に厚くなり、その部分の金属電極は一瞬にして短絡焼失する。などである。

したがって金属電極短絡焼失を防止する目的で、自動極間調整法の研究、および短絡検出法の研究が行なわれている。本報告では、後者の短絡検出法について述べる。また本研究により、陰極水銀波の厚さを知ることが可能になった。

2 実験方法

大容量電解槽においては、部分的に極間距離が短縮してくる

5) 電解の経過とともに、水銀が鉄、シリカ、黒鉛粉、塩水中不純物 (Ca, Mg)、白金族金属類などに汚染されて、アマalgam バターになり、陰極底盤に付着して無流動層を形成する。

1) この報文を“水銀法電解槽の研究 (第 2 報)”とする。

2) 前報 (第 1 報)、北野孝久、岡崎利昌、上田哲夫、日化, 1973, 1110.

* 愛知県稲沢市奥田町山ヶ田 5091 の 9

3) 特公昭 35-10762, Henri Bernard Beer.

4) 特公昭 48-3954, Henri Bernard Beer.

Fig. 1 Experimental apparatus

- 1: Working surface, 2: Ti rib, 3: Ti bar,
4: Protector, 5: Anode stem, 6: Steel bed,
7: Amalgam layer, 8: Ripple of amalgam flow,
9: Pt probe, 10: Resistance, 11: Circuit,
12: Cl₂ gas diffusion layer, 13: Insulator

と、その部分電流が全体平均電流より上昇し、部分端子電圧は低下してくる。この場合、他の場所では反対に電流が低下し、端子電圧は上昇してくる。この電流変化、あるいは電圧変化とともに短絡事前予知警報数値 (dI/dt , あるいは dE/dt) として使用することが可能である⁶⁾。

また、従来より陽極面に絶縁された白金突出部をつくり、これと陰極とを外部抵抗を通して短絡し、そのさい抵抗を通して流れる電流の変化量を測定し、金属電極短絡焼失を事前に認知する方法が研究されている (以下この方法をソルベ法と呼ぶ)⁷⁾。

著者は、ソルベ法と反対に白金線突出部を陽極としてバイパス電流を流して、短絡を事前に予知する方法が現場的に見て使用容易であると考察した。本研究では、この方法で実験を行なうことにした⁸⁾。

実験装置を図1に示す。1 KA, 40 KA, 80 KA, 200 KA などの実用的な各容量の水銀法電解槽に挿入して実験を行なった。

3 実験結果および考察

実験結果は実測値の一例を図2に示す。1 KA, 40 KA, 80 KA, 200 KA などの各容量電解槽についての測定結果も同じであった⁹⁾。

1) 実用電解槽の極間距離 (水銀波を含む) は

- 6) 陽極降下速度を一定にして、降下時間当りの電流変化 (dI/dt), また電圧変化 (dE/dt) として、おのおのの基準以上になると短絡警報を出すように設計する。
7) 実用新案公昭 48-5142, Robert Schoberle (ソルベ)。
8) 測定方法 白金突出部 測定計器
著者の方法 陽極 ボルトメーター
ソルベ法 陰極 ミリボルトメーター

Fig. 2 An example of voltage vs distance curve
Obtained at 60 KA (100 A/dm²)

平常管理の電解槽	3.0 mm
よく管理された電解槽	1.5 mm ¹²⁾

であるが、本実験では上記範囲の極間距離が変化しても、バイパス電流の変化が小さい。

- 2) 水銀波中では、接触電流は上下に大きく振幅する¹⁰⁾。
3) 短絡すれば、短絡電流は大きく、ほとんど一定である。
4) 水銀波の厚さは、0.5~1.0 mm である¹¹⁾。
5) 金属電極は、水銀波に接触した場合、小容量電解槽 (40 KA) のときは焼失しなくて、大容量電解槽のときは焼失した。
6) 白金線を陽極としてバイパス電流を流すことにより、金属電極の短絡を事前に予知することができた。
7) 端子電圧を減少させる極限極間距離は、陽極塩素ガス分散層⁹⁾が陰極水銀波に接触しない点である¹²⁾。したがって塩素ガス分散層、および水銀波を極力薄くする必要がある。
8) 水銀波の厚さは、イ) 陰極底盤の摩擦係数、ロ) 陰極底盤の傾斜、ハ) 水銀流量、ニ) 電流密度、ヘ) 塩水流量、ト) 水銀純度、などに影響され、今後の工学的解析が期待される。

本研究に協力された岡崎利昌、上田哲夫、湊 輝男の三氏に感謝します。

- 9) 各容量電解槽の最大電流密度; 1 KA (500 A/dm²), 40 KA (75 A/dm²), 80 KA (130 A/dm²), 200 KA (95 A/dm²)
使用金属電極は、白金族金属酸化物でなく白金族金属冶金皮膜である (X線回折により確認している)。
10) 水銀波中
11) 白金線が水銀波に接触すると電流が大きく振幅する。その範囲が水銀波の厚さである。
12) 極限極間距離計算例
第1報 陽極塩素ガス分散層の厚さ 0.692 mm
第2報 陰極水銀波の厚さ 0.500 mm
極限極間距離 計 1.192 mm < 1.5 mm
実用極間距離

A Detection Method of the Short Circuit of Electrodes During the Operation of the Mercury Alkali-chlorine Cell†

Takahisa KITANO

Yamagata, Okuda, Inazawa City, Aichi 492 Japan

The detection of a short circuit of electrodes in the mercury cell was successfully carried out by passing by-pass current to the Pt anode probe.

The amalgam ripple on the cathode was found to be unexpectedly high (the thickness of the amalgam ripple: 0.5~1.0 mm), for which fact the technological analysis would be expected.

† The Study of the Mercury Cell. II.

(日本化学会誌, 1974, (1), p.193~195)

遷移金属塩の存在下における臭化ブチルマグネシウムと塩化アリルとの反応における配位子の効果¹⁾²⁾

(1973年7月12日受理)

大部 芳広・土井 清人・松田 勲*

1 緒 言

前報において、触媒量の遷移金属塩 (Ni, Co, Fe および Cu) の存在下における臭化ブチルマグネシウムと塩化アリルとの反応においては、Ni, Co 塩を用いると塩化アリルが還元されたプロピレンと臭化ブチルマグネシウムのブチル基から水素の脱離したブテンが主として生成するが³⁾、ハロゲン化クロチルとの反応では、ハロゲン化クロチル同志のカップリング生成物 (C₈-ジエン混合物) が主生成物となることを報告した²⁾。このように2種のアリル型ハロゲン化合物の間で生成物の種類に大きい差異があるが、Ni, Co 塩を用いる場合には、いずれも π -アリル金属中間体を含む反応経路で説明され、臭化ブチルマグネシウムのアルキル基における β -水素の挙動が生成物の種類と密接に関連していることがわかった²⁾。最近、熊田ら⁴⁾はニッケルホスフィン錯体の存在下、ハロゲン化ビニルおよびハロベンゼンが Grignard 試薬と反応して、好収率でクロスカップリング生成物を与えることを報告している。本報告では上記のアリル型ハロゲン化合物と臭化ブチルマグネシウムとの遷移金属塩存在下の反応における配位子の効果について調べた。

2 実 験

2.1 反応操作

窒素雰囲気下で調製し、過剰のマグネシウムを汙別して得た臭化ブチルマグネシウムのエーテル溶液 (0.1 mol) を 200 ml の三つ口フラスコにとり、所定量の配位金属塩を加えて、ガスの発生が止まるまで加熱還流し (A 反応)、つづいて水冷下、塩化アリル (0.1 mol) のエーテル溶液を加えてふたたび加熱還流した (B 反応)。A, B 両反応の発生ガス量を測り、反応混合物を 10% 希硫酸を加えて加水分解し、常法により処理した。生成物の分析はいずれもガスクロマトグラフによって行なった。A, B 両反応で発生したガス状生成物は、Benzyl ether 40%, 3mm×6m カラムを用いてプロピレン、ブタン、ブテンを定量し、加水分解して得られた液状生成物は乾燥したエーテル溶液に内部基準としてシクロヘキセンを加え、Golay カラム HB 2000, 45 m を用いて 1,5-ヘキサジエン, 1-ヘプテン, オクタンを定量した。なお A 反応において発生したガスは表 1 に示した実験のいずれにおいても 130 ml 以下で、ブタン 2~4%, ブテン 2~3% (および多量の窒素) を含んでいた。

3 結果と考察

Kochi ら⁵⁾は臭化アルキルマグネシウムと塩化パラジウムとの反応において、トリフェニルホスフィンを加えると Grignard 試薬のアルキル基同志のカップリング生成物が増加することを認めている。これはよく知られているように⁶⁾, [I] のような配位子

1) この報文を“遷移金属塩を触媒とする Grignard 試薬の反応 (第 5 報)”とする。

2) 前報 (第 4 報), Y. Ohbe, T. Matsuda, *Tetrahedron*, 29, 2989 (1973).

* 九州大学工学部合成化学教室, 812 福岡市東区箱崎

3) Y. Ohbe, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 2947 (1972).

4) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 4374 (1972).

5) M. Tamura, J. K. Kochi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 3063 (1971).