

たX線の写真において、増感紙によって生じたボケによる黒化度の減少率をX線量比に換算したもので定義される。

粒子径および凝集度と感度および鮮鋭度との間の相関関係を求めると次のような結果が得られた。粒子径対感度には1%有意の正の相関があり、1次回帰を求めると、1%有意である。凝集度対感度には1%有意の負の相関があり、1次回帰も1%有意である。これは粒子径対凝集度が1%有意の負の相関をもつから当然の結果である。

鮮鋭度は粒子径、凝集度のいずれとも5%の範囲内で有意な相関が見られない。鮮鋭度はもともとその数値に大した差がないためもあるが、数値をいろいろ検討しても単なる変動以上に意味のある変動は全く見られず、これを支配する要因については全く不明である。

#### 4. 総括

1) X線蛍光板用 ZnCdS:Ag 蛍光体、および X 線増感紙用 CaWO<sub>4</sub> 蛍光体をそれぞれの塗布液中に投じた場合の凝集の程度を沈降法による粒度測定から求めた。

2) 蛍光板用 ZnCdS:Ag について

2.1) これをポリスチレン-ベンゼン溶液に投じると相当の凝集を起すことを認めた。

2.2) 界面活性剤を少量添加すると、たいてい場合は分散

がよくなる。ことにパルミチン酸が最も効果があり、ほとんど完全分散せしめる。

2.3) 小さい粒子ほど凝集の程度が大きいことを認めた。

3) 増感紙用 CaWO<sub>4</sub> について

3.1) CaWO<sub>4</sub> 試料をラテン方格法に基いて焼成条件を変え、16種類製造した。

3.2) 顕微鏡法により粒子の重量平均直径を求め、分散分析の結果、焼成温度、焼成時間、融剤の量はいずれも粒子径を有意に増大させることがわかった。

3.3) 増感紙塗布液中で凝集度を測定し、相当の凝集が起ることを認めた。分散分析の結果、融剤の量のみが凝集度を有意に小さくすることがわかった。さらに検定の結果、凝集を支配しているのは焼成の際における融剤の有無であることがわかった。

3.4) 粒子径と凝集度との相関関係を求めた。

3.5) 粒子径および凝集度と増感紙の感度および鮮鋭度との相関関係を求めた。感度は相関関係があるが、鮮鋭度は相関関係が全く見られない。

(昭和29年4月3日、日化第7年会講演)

本研究に関し非常に御援助をいただいた大日本塗料株式会社大谷信吉氏および同社の方々に厚く感謝の意を表する。

なお本研究の費用の一部は文部省科学試験研究費によった。

## (207) 固体反応によるカルシウム・カーバイドの製造の条件†

(昭和30年3月25日受理)

向坊 隆\*・山中 義雄\*\*

### 緒言

現在、カルシウム・カーバイドはもっぱら、熔融状態で製造されているが、亀山<sup>1)</sup>の研究によれば、適当な工夫により炉内を減圧にし、COを適宜排除することによって、現行炉のように著しい高温を用いず、したがって熔融状態に至らせないで固体反応で高純度のカーバイドを製造しうることが明らかとなり、将来工業的に製造しうることがある。しかし、その際の具体的な諸条件、すなわち反応温度と、その時の最適CO圧、最適反応時間、CaC<sub>2</sub>収率等、反応の諸因子の間の定量的な関係については十分な検討がなされていない。また、反応の機構についても、不明な点が多い。本研究はこれらの諸点を明らかにする目的をもって、固体反応によるCaC<sub>2</sub>の製造条件について定量的な検討を加えたものである。

### 実験の方法および装置

加熱(反応)装置として、T. D. S. 式真空電気炉<sup>2)</sup>を用いた。

† 本研究を「カルシウム・カーバイドに関する研究(第7報)」とする。

\* 東京大学工学部応用化学科応用電気化学および光化学研究室：東京都文京区。 \*\* 国策パルプ工業株式会社付属農林科学研究所：東京都新宿区。

1) 亀山, 井上, 工化 44, 827 (1941).

CaO+3Cの割合の試料9.2gをとり(CaOとして、1級品のCaCO<sub>3</sub>を1200°Cに焼成したもの、Cとして木炭を用いた。粒度は、いずれも180メッシュを通過するもの)乳鉢で十分混和し、トルオールで湿し、加圧成形(成形圧力50kg/cm<sup>2</sup>)して用いた。この成形試料を黒鉛ルツボに入れ、スプリング秤(伸び:0.877cm/g)に吊し、上記炉中で減圧下で加熱する。炉温が1000°C程度に達し、炉内ガスを十分排除したのち、所定圧のCOを入れ、急速に炉温を上げて測定温度に至らせ、温度、CO圧を一定に保ちつつ、時間と重量減少量とを測定した。また反応終了後の試料について生成したCaC<sub>2</sub>量、未反応のCaO、残留炭素量の分析を行った。実験は、1500~1800°Cの温度範囲で、30~400mmHgの範囲でCO圧を変え、また反応率をも変えて行った。

### 実験結果

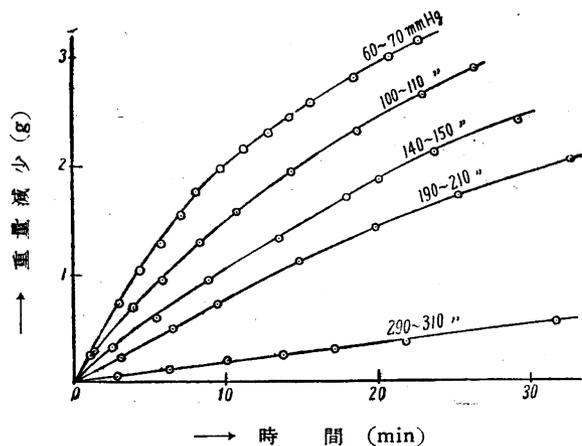
i) 時間と重量減少量との関係 時間と重量減少量との関係を図示すれば3例として、第1, 2, 3図のようになる。図から明らかのように、CO圧を低くするほど重量減少は早い。温度を上げれば、各曲線は傾斜が大きくなる。

ii) 反応後の試料について CaC<sub>2</sub>生成量、未反応のCaOおよび炭素量の分析を行った。結果を第1表に示す。

iii) 重量減少量曲線の分離 本実験における重量減少量は、次

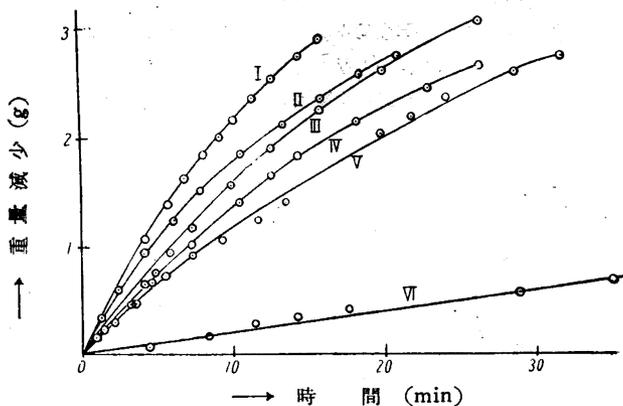
2) 亀山, 井上, 工化 44, 828 (1941).

第1図 時間と重量減少 (反応温度 1650°C)



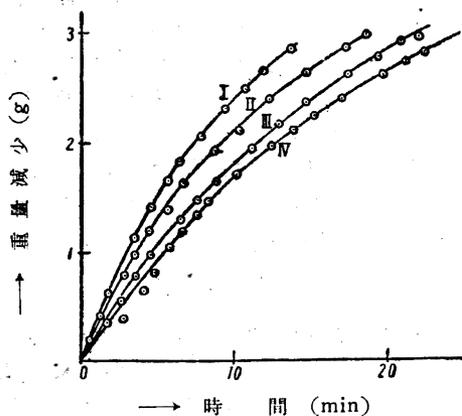
第2図 時間と重量減少 (反応温度 1700°C)

I: 50~60 mmHg      W: 200~220 mmHg  
 II: 90~100 "      V: 290~310 "  
 III: 160~170 "      VI: 400~410 "



第3図 時間と重量減少 (反応温度 1750°C)

I: 50~70 mmHg      III: 190~210 mmHg  
 II: 120~140 "      IV: 290~310 "

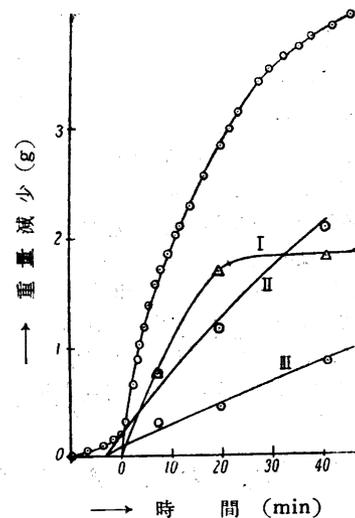


第1表 反応後の試料の分析結果

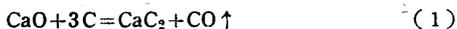
反応温度 (°C)	CO 圧力 (mmHg)	CaC <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	C (%)
1550	45~55	29.6		
	"	38.2	35.1	25.7
	"	35.5	35.4	27.5
1600	70~90	32.6		
	50~60	46.0	31.2	21.6
	70~80	55.0		
	120~130	49.8	29.0	20.3
1650	195~205	0	58.6	41.4
	60~70	53.6	26.7	17.7
	90~100	52.7	27.6	20.7
	100~110	64.8		
	"	54.8	27.1	18.1
1700	140~150	62.5		
	190~210	51.5	28.0	19.1
	290~310	0.4	61.0	38.8
	50~60	61.5	22.4	14.7
	90~110	64.3	19.5	13.9
1750	160~170	72.0	16.6	10.7
	200~220	62.5	23.5	14.0
	290~310	58.6	25.0	15.9
	400~420	2.9	57.8	39.0
1800	60~70	56.6	25.5	16.8
	120~140	67.5	20.5	11.4
	190~210	67.6		
1800	290~310	67.7	19.5	12.7
	100~120	60.7	24.0	14.7
	290~310	69.0	19.6	11.4

第4図 重量減少量曲線の分離 (生成量と分解量曲線)

(反応温度: 1700°C, CO 圧: 190~210 mmHg)  
 I: 生成量曲線 (CO)    II: 分解量曲線 (Ca + CO)  
 III: 分解量曲線 (CO)



式 (1) および (2) の反応により排出する CO および Ca 蒸気の重量和である。



反応後の試料の分析の結果, CaC<sub>2</sub> の生成があること, また, 前

述の ii) の結果および反応中 Ca 蒸気が肉眼で明瞭に見られることから亀山, 井上<sup>3)</sup>の報告のとおり (1) および (2) の反応が行われていることは確実である。したがって重量減少量曲線はこれを生成による部分と分解による部分とに分離する必要がある。

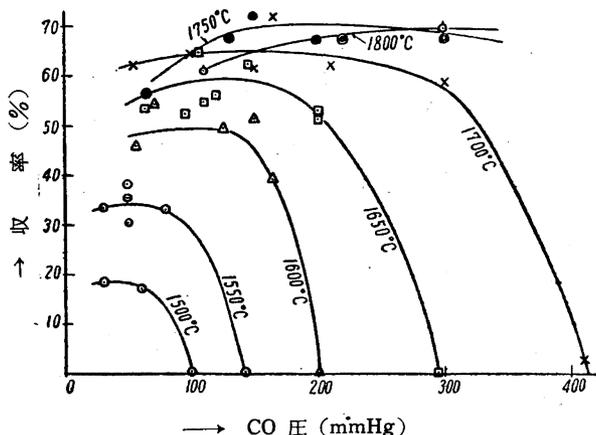
3) 亀山, 太田, 井上, 工化 44, 933 (1941).

4) 向坊, 山中, 工化 57, 357~359 (1954).

この分離を行ったのが第4図で、生成量曲線および分解量曲線が求められる。分離の方法は、既報<sup>\*)</sup>と全く同様である。

iv) CaC<sub>2</sub> 収率に及ぼす CO 圧の影響 第5図は各温度について CO 圧を変化した場合、CaC<sub>2</sub> 収率がいかに変化するかを示したものである。図中の各点はすべて反応率 100%\* における CaC<sub>2</sub> 収率を表わしている。

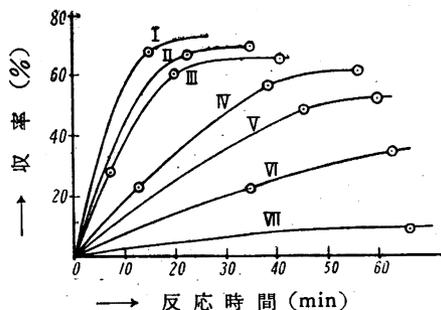
第5図 CO 圧の影響



v) 最適 CO 圧のもとにおける生成量曲線および分解量曲線 第6および7図はそれぞれ各温度について、最適 CO 圧のもとに

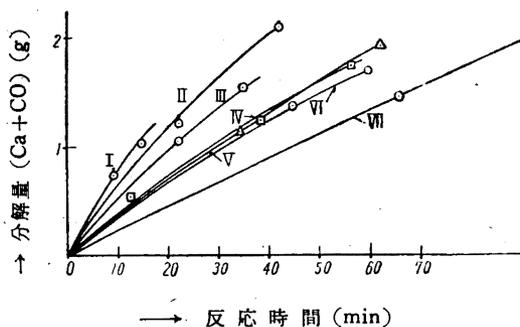
第6図 反応時間と収率

- I: 1800°C/300mmHg    V: 1600°C/125mmHg
- II: 1750°C/300    VI: 1550°C/50 "
- III: 1700°C/200    VII: 1500°C/30 "
- IV: 1650°C/145 "



第7図 反応時間と分解量

- I: 1800°C/300mmHg    V: 1550°C/50mmHg
- II: 1700°C/200    VI: 1600°C/125 "
- III: 1750°C/300    VII: 1500°C/30 "
- IV: 1650°C/145 "



\* 理論 CO 発生量に相当する重量減少量 (本実験では 2.8 g) をもって、反応率 100% とした。したがって分解が起らなければ、この点で CaC<sub>2</sub> 収率 100% となるわけである。

における時間と生成量、および時間と分解量との関係を示したものである。

### 結果の考察

a) 炉内 CO 圧の影響について 第1, 2, 3 図を見ると、重量減少曲線は本反応特有の形状を示し、時間とともに徐々に反応速度が衰えるような変化を示す。また、同一反応温度でも CO 圧の差によって、曲線に明瞭な差が認められ、CO 圧が高くなるにしたがい、反応の速度は遅くなる。このことは炉内の CO 圧が反応の速度を支配している、すなわち、(1) および (2) 式の反応によって生成する CO および Ca 蒸気の拡散速度が本実験の条件のもとでは反応を律速していることを示すものと考えられる。

b) 本反応の律速段階について\* 本実験の条件のもとでの生成反応の段階を考えると、試料は飛散をさけるため、成形してあるので、反応の段階として次の3段階が考えられる。第8図によってこれを説明する。試料は図のように円筒形に成形してあり、この中で CaO と C の粒子が混合している。さて反応は固体反応であるから、まず石灰と炭素の粒子の接触部で行われ、そこに CaC<sub>2</sub> を生成する。反応が引きつづき行われるためには生成した CaC<sub>2</sub> の層を通して、反応物質相互の拡散が行われなければならない。この固体中の固体の拡散が第1段階と考えられる。次に第1段階で生成した CO が成形試料中を拡散して、試料の表面に達する段階、すなわち固体中を気体が拡散する段階が考えられる。最後に試料の表面に出た CO が炉内の CO 圧に抗して、系外に拡散する段階、すなわち、気体の自己拡散の段階が考えられる。本実験の場合、これら三つの段階のうち、どれが律速的であるかを検討する。まず、第1の段階は、固体中の固体の拡散の段階であるから、その速度は CO 圧によって影響をうけないはずである。しかるに、実験の結果は CO 圧によって反応の速度は明瞭に変化する。したがって、第1段階が律速的とは考えられない。次に第3段階は試料表面からの CO の自己拡散の段階であるから、もちろん CO 圧 (外圧) によって影響をうけ、この点では実験結果と矛盾はない。しかし、この段階が律速的な状態では試料表面の CO 濃度は時間によって変化しないわけで、しかも炉内の CO 圧ならびに試料の外形は一定に保たれているので、定常状態が実現されていると考えられ、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_1 - C_2}{d} = \text{const}$$

C<sub>1</sub>: 炉内の CO 濃度, C<sub>2</sub>: 試料表面の CO 濃度

d: 拡散層の厚さ

が成立し、拡散量 (S) は、時間 (t) に比例すべきである。

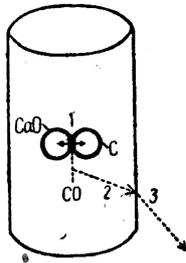
$$S \propto t$$

したがって、時間と重量減少量との関係は直線になるべきはずである。しかるに結果は第1, 2, 3 図のように明らかに直線では

\* ブリケット試料各部の温度が不均一であれば、温度差による影響をも考慮せねばならないが、本実験の場合、使用した電気炉は 1600°C で中央部約 5 cm の範囲に温度差 10°C の恒温帯が得られるに対し、円筒形試料の大きさは高さ約 3.5 cm, 直径 1.5 cm であるので、本実験の場合、反応中、試料各部の温度差はほとんど無視しうるものと考えた。また、本反応は大きい吸熱反応であるので、その影響による表面温度と内部温度の差が考えられるが、この場合必要な熱量は 1 ~ 2 × 10<sup>-2</sup> kW · hr に過ぎず、供給電力 10 ~ 15 kW · hr にくらべて、この影響は無視しうるものと考えた。

ない。従って CO の自己拡散の段階が律速的とは考えられない。

第 8 図 反応経路



さて、反応後の試料を取り出して点検すると、 $\text{CaC}_2$  の生成はブリケット試料の表面層から次第に内層に進行することが明瞭にわかる。分解も同様である。したがって  $\text{CaC}_2$  の生成が試料の内層に移行するにしたがい、表面から反応層までの距離は増大する。故に、第 2 の段階、すなわち CO のブリケット中の拡散が律速的であるとすれば、反応の進行にともなって拡散層の厚さが増大する結果、反応の速度は時間とともに衰えるべきことが期待され、実験の結果を説明しうる。また、炉内の CO 圧が変化すると、試料表面の CO 濃度が変化するため、ブリケット中の CO の拡散速度が変化すると考えることによって反応速度が CO 圧によって変わるという事実も矛盾なく説明しうる。なお分解反応が起らなければ、拋物線法則が成立し、重量減少曲線は拋物線になるであろう（事実、図の各曲線はほぼ拋物線である）。以上の考察から本実験の条件のもとでは  $\text{CaC}_2$  の生成反応はブリケット試料中に生成した CO が拡散する段階で律せられていると推定される。

e) 温度の影響 同一 CO 圧の所で比較すると温度の上昇にもなる反応速度の増加は著しい。しかも CO 圧の高い所で比較するとその増加はいっそう顕著である。この結果から一見この反応の活性化エネルギーが大ききように思われる。しかし反応速度の温度変化を同一 CO 圧の所で比較しても、これからただちに反応の活性化エネルギーは求めえない。なんとすれば、本実験の場合には、ブリケット中の CO の拡散が律速的であるので、反応速度はブリケット試料の拡散抵抗のみでなく、内部で反応が進行している箇所の CO 圧（生成反応の平衡圧に近いであろう）と、試料表面の CO 圧の差によっても支配されるからである。高温になると外部 CO 圧は同一に保たれていても、生成反応の平衡 CO 圧が増大するから、試料外部との圧力差が大きくなり、CO の拡散速度、したがって反応速度が増す。このようにして現われた反応速度の増加はこれをそのままブリケット中の CO の拡散速度の温度係数を示すものとは考えられないのである。さらに第 1, 2, 3 図を見ると外部 CO 圧の比較的低い範囲では、外部 CO 圧の差による反応速度の変化は高温ほど少ない。これは高温になると生成反応の平衡 CO 圧が大きくなるため律速過程となる試料内の CO の拡散に対して、外部 CO 圧の変化があまり影響しなくなるためである。各温度についてある程度以上、外部 CO 圧が高くなると、反応速度が顕著に衰えるのは、炉内 CO 圧が上記反応の平衡 CO 圧に近づき、上記濃度差が減少するためと思われる。

d) カーバイドの分解について 分解は第 7 図に見るようにはほぼ時間に対して直線的な変化を示していること、また反応後の試料の点検の結果、分解は表面から内層に進行するが、分解部分は主として分解炭素の層からなり、きわめて多孔性である点から考

えて分解の場合には Ca 蒸気に対する試料の拡散抵抗はほとんど無視しうらと思われる。

e) カーバイドの収率 第 5 図から各温度について炉内 CO 圧の差による  $\text{CaC}_2$  収率の差が明瞭にわかる。したがって反応速度と  $\text{CaC}_2$  収率の両方から各温度についてそれぞれ最適 CO 圧の範囲があること、しかもその範囲は高温になるにしたがって、広くなることが明瞭である。各温度について CO 圧が、ある程度以上に高くなると、 $\text{CaC}_2$  生成量は急激に衰え、さらに一定の CO 圧以上になると、 $\text{CaC}_2$  生成量は 0 となる。この値は 1500, 1550, 1600, 1650, 1700°C について、それぞれ大体 CO 圧 100, 140, 200, 300, 420 mmHg の所に相当する。これは次のような原因に基く現象である。生成速度は平衡圧と炉内圧との差に比例し、分解速度は炉内圧の逆数にほぼ比例する。したがって炉内圧が平衡圧に近づくと、生成速度は急激に 0 に近づくの分解速度はそれほどには減少せず、結局、生成速度と分解速度が等しくなってしまう。このような CO 圧においては、長時間熱しても重量減少は見られるが、 $\text{CaC}_2$  の生成は見られないであろう。第 1, 2 図で 1650°C, 290~310 mmHg, 1700°C, 400~410 mmHg の場合がこの状態に相当し、重量減少曲線が直線的であるのは生成速度 = 分解速度であるため、ブリケット試料中に生成層を生じない。したがってこの場合には CO の試料中の拡散抵抗は終始無視しうる状態にあるためと思われる。

f) 生成量と分解量 生成量は第 6 図のように最初は時間とともに急激に増すが、以後急激に衰え、それぞれ一定の飽和値を持つ。本反応の場合分解をとまらうので生成量は 100% に達しない。一定の飽和値が存在する点は既報<sup>4)</sup> のように飽和値以後では生成速度と分解速度が釣合った状態で反応が進行するため、生成量が増さないのである。時間と分解量との関係は第 7 図のとおり、分解速度はほぼ直線的で、時間とともに僅かずつ減少していく。

以上の結果から得た各温度における最適 CO 圧、最適反応時間ならびにその際の  $\text{CaC}_2$  収率を一括して第 2 表に示す。

反応温度 (°C)	第 2 表 最適条件		
	CO 圧 (mmHg)	反応時間 (min)	$\text{CaC}_2$ 収率 (%)
1500	20~50	90~150	15~25
1550	40~80	60~100	30~40
1600	70~140	40~70	45~55
1650	90~180	35~60	55~65
1700	100~250	30~40	60~70
1750	120~	25~35	65~75
1800	200~	20~30	70~

これを見ると、1700°C 以下では  $\text{CaC}_2$  の収率は悪い。しかし分解が表面から行われるため、試料の内部と外部とでは純度に著しい相違がある。一例として 1650°C でも内部は純度 90% にも達するが、外層の純度が悪いので、平均すると表のような値となるのである。したがって適当な工夫により、分解を極力防止すれば収率はさらに高められる可能性がある。また本実験では毎回小さな試料を、大きな炉に入れて行った実験であるから、これがそのまま実際の反応炉の場合に再現するかどうかには多くの疑問があり、さらに種々な条件のもとで再検討すべきであろう。

## 総 括

i) 固体反応による  $\text{CaC}_2$  の製造条件を  $\text{CaO} + 3\text{C}$  の割合の成

形試料を用いて、1500~1800°C の温度範囲で 30~400 mmHg の範囲で CO 圧を変え、さらに反応率をも変えて検討した。その結果

- ii) 各温度についてそれぞれ一定の最適 CO 圧の範囲があることがわかった。
- iii) 各温度について CaC<sub>2</sub> 生成量には一定の飽和値があり、したがって最適反応時間があることがわかった。
- iv) CaC<sub>2</sub> 生成反応も、分解反応も、成形試料の外層から起り順次内層に向って進行する。

v) 実験の結果から、本反応の機構について推定を試みた。その結果、本実験の条件のもとでは CaC<sub>2</sub> 生成反応はブリケット試料中を内部で生成した CO が表面に拡散する段階で律せられていると考えられる。

最後に、本研究の基礎になった亀山、井上両氏の研究に敬意を表す。また研究に対し御指導、御鞭撻をいただいた東京大学工学部岡俊平教授、いろいろ御世話になった国策パルプ工業(株)付属農林科学研究所の岡田元所長ならびに末弘杉枝女史に謝意を表す。

### (208) アマルガム陰極を用いての塩化カルシウム水溶液の

### 電解による塩素酸カルシウムの製造

(昭和 30 年 4 月 12 日 受理)

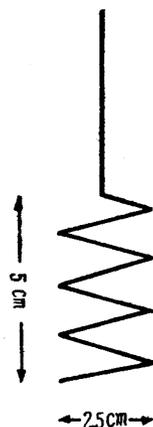
横 山 辰 雄\*

#### 緒 言

著者は別報<sup>1)</sup>で、表面をアマルガム化した銅陰極を用いて、CaCl<sub>2</sub> 水溶液を電解すると、陰極に水酸化カルシウムが析出するが、密着せず電流の通過を妨げないこと、析出した水酸化カルシウムは逐次極面より脱落して行くことを知った。そこで、塩化アルカリ水溶液を電解して塩素酸塩を製すると同様の要領で、塩素酸カルシウムの製造ができるだろうと考えて実験したところ果してできた。このようなことは前例がないのであえて報告する。

#### 実 験

実験装置および操作 約 500 cc のピーカーの中央に陽極白金板(巾 2.5 cm, 長さ 5 cm の白金板に白金線の柄を付す)と、陰極として金属線(直径 1 mm)を図のようにジグザグに曲げたものを約 1 cm の距離を隔てて平行に懸垂し、蓄電池を電源として電解する。回路中には電解槽のほか銅電量計とレオスタットが入れている。この金属線陰極の材質としては後記のように白金、銅、表面をアマルガム化した銅のいずれかを用いた。電解は微



酸性において行ったのであり、微酸性に保つには、(A) 炭酸ガスを通じる方法と、(B) 塩酸を少しずつ時々加える方法とを試みた。炭酸ガスを通じる場合はガス導入用ガラス管を両極の中間下方に開口させ電解中絶えず通じた。塩酸を加えた場合の詳細は後に記す。電解液は 3.2 N の CaCl<sub>2</sub> 水溶液 400 cc で、加熱して 50~60°C に保った。ピーカーには蓋をし、なお、蒸発により液量を減じたら時々水を補給して液量を一定に保つようにした。

- (A) 炭酸ガスを通じつつ電解した場合
- (I) 白金または銅陰極を用いての電解の結

果 白金の場合も銅の場合も大同小異で、陰極上に密着する膜の生成のため電流の通過が妨げられ、電解の継続が困難である。その有様を銅陰極の場合につき第 1 表に記す。

第 1 表

電解開始後経過時間 (min)	10	20	60	120
電 流 (A)	0.27	0.20	0.08	0.04
槽 電 圧 (V)	11.2	12.0	14.8	15.2

スイッチを入れた瞬間には大きな電流が流れるが、これは急速に衰え、10 分以後は第 1 表のとおりである。

(II) 表面をアマルガム化した銅陰極を用いての電解 この場合は (I) と異なり電流は衰えない。6 時間の電解ののち、液の一部をとって滴定して塩素のオキソ酸塩を定量し、一方回路中に挟んであった銅電量計より電量を知り、電流効率を算出した。電解後の液中には若干の帯青白色の沈殿があり、これは少量の銅塩が混じっている炭酸カルシウムであった。銅はもちろん陰極からくるのであって、陰極は液面から首を出す所において相当激しく侵される。沈殿を口過すれば液は無色で銅イオンの色を認めず、アンモニアによっても銅アンモニアの色を呈さない。

塩素のオキソ酸塩の定量は次のように行った。電解後の液を口過希釈して 1 l とし、その 10 cc を三角フラスコに移して煮沸し、炭酸ガスで空気を置換して冷却後硫酸酸性の 0.1 N 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 70 cc を加え、再び 10 分間煮沸し空気の接触を避けつつ冷却する。この液を 2 倍に希釈し、20 cc の硫酸マンガン溶液 (MnSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O 10 g + H<sub>2</sub>O 95 cc + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 cc) を加えて塩酸の妨害作用を防いで 0.1 N-KMnO<sub>4</sub> 液で過剰の第一鉄を滴定し、そうして得た過剰の第一鉄の量を最初の量から減じて酸化された第一鉄量を知った。別に母液の一部をとり、希釈して、0.1 N-亜ヒ酸ナトリウム液をもって滴定し、被検液の 1 滴がヨードカリ澱粉紙に青色斑点を生じない点を終点とする。かくして次亜塩素酸塩を定量するに、電解直後の液中にはこれがかかなり存在した。故に電解中に液中に実際に存在する塩素酸塩は、上記の第一鉄を酸化した量より少ないわけである。しかし、微酸性で放置すれば結局は次亜塩素酸塩は塩素酸塩に変ってしまうのでその際有

\* 富山大学工学部：高岡市。

1) 横山, 工化 58, 154 (1955).