

抄 録

1. 水の状態相異に對するラマン効果.
2. 重い水蒸氣のラマン効果.
3. 臭素の螢光に於ける同位元素の影響と消光作用.
4. 質量3なる He の生成及び確認.
5. X線廻折に依る液體構造の性質に關する現今の研究.
6. 鐵磁性及鐵(Ⅰ, Ⅱ)酸化物の構造に就て.
7. 波動力學的效果と水素同位元素の反應能力.
8. 水素原子の再結合速度.
9. NO_2 の存在に於ける CH_4 と O_2 の反應.
10. 重水中に於ける葡萄糖の變旋光の動力學.
11. 水溶液の反應に於ける容積變化の一般的特性.
12. Ag 表面に於ける N_2O と H_2 の反應.
13. 炭素の燃焼速度.
14. 結晶類の反應能力に就て.
15. Pt に溶解せる水素の舉動.
16. 石英硝子を通過する際の活性化擴散の機構.
17. Al_2O_3 による水蒸氣の活性化吸着.
18. 金屬膜の觸媒的性質(Ⅰ)陰極飛越による Pt.
19. 金屬膜の觸媒的性質(Ⅱ)Pt 膜の電氣的狀態.
20. 電解 Ni 薄膜の電氣抵抗.
21. 放射性膠質の性質に就て: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ の與ふる膠質溶液に就て.
22. 凝固の動力學.
23. 急速氣體反應速度の新測定法.

1. 水の状態相異に對するラマン効果

L. R. Rao, Phil. Mag., 17, 1113-34(1934).

水分子の會合に就ては水の沸點, 氷點, 密度等の研究の結果に依り從來能く唱へられて來た處であるが本報告に於てはラマン帶の研究に依るも亦能く之を説明し得ることを論議したものである. 從來液體の水及氷のラマン帶スペクトルに就ては L. R. Rao (1928-29); Kohlrausch 及 Dandieu (1929); Ganesan 及 Venkateswaran (1929) 等: 結晶水化合物中の結晶水の帶スペクトル

に就ては Krishnan (1928); Nisi (1931) 等に依り, 又電解質溶液の濃度及溫度の變化等がラマン・スペクトルに及ぼす影響に就ては Rao (1930); Gerlach (1930); Pringsheim 及 Schlivisch; Meyer (1929-30) 等に依り夫々研究せられて來たことは既知の處である. 而して此等は凡て夫々の帶スペクトルを測定してゐるのであるが, 又 Daure 及 Kastler (1931) は水蒸氣に就て $\bar{\nu} = 3655\text{cm}^{-1}$ なる鋭きラマン・スペクトル線を明瞭に測定してゐる. 然かも上記各著者に依り得られたる結果を綜合一括するとき, 水の各状態に於けるスペクトル帶の構造には種々多くの種類が存在することとなり, その原因に就ては未だ研究の餘地甚だ多きものがある.

本論文に於て著者は水分子の三角模型(二等邊三角形の頂點に酸素原子を, 底邊の兩端に水素原子を置く)及其大さを考察し, それより得られる振動と赤外吸收振動との間の關係を論議し, 水蒸氣の場合には, λ 2.66, 6.26 μ ; 液體の水の場合には λ 2.97, 6.1 μ を夫々其相當する二基本振動とすると, 測定せられたる水のスペクトル吸收帶は夫々能く其計算値と一致する. 其中只だ一つ, 液體水の場合に表はれる實測帶 4.7 μ のみは其際除外例として殘されるのであつて, 水蒸氣には此吸收帶は表はれず, 氷の場合には更に其帶は強度を水のそれよりも増大する. 即ち液體水には $(\text{H}_2\text{O})_2$ なる會合分子の存在を推測し, 氷に於ては更に其割合を増加するに依り生ずる結果なりと考へてゐる.

水蒸氣, 液體水, 氷, 結晶水の各状態に於ける水のラマン・スペクトルに關し, 從來得られたる結果を夫々赤外吸收帶測定値に夫々相對應比較するとき, 赤外吸收に於ける二個の帶 2.66 及 6.26 μ の存在に對し, ラマン・スペクトルに於ては, 約 3 μ 附近に只一個の帶のみが之に對應するのを見ることが出来る. 次表は此二組の固有振動の測定値を夫々對照列舉したものであつて, 表中 ν はラマン・スペクトルより, 又 ν' は赤外吸收帶より得たる振動の波數である. 尚波數の直下括弧内には μ 單位にて之に相當する赤外吸收波長を夫々記入してゐる.

水の赤外及ラマン振動數 (cm^{-1})

	ν_1	ν_1'	ν_2	ν_2'	ν_3	ν_3'	ν_4	ν_4'
水 蒸 氣	1597	—	—	—	—	—	3759	3655
	(6.26)	—	—	—	—	—	(2.66)	(2.74)

	ν_1	ν_1'	ν_2	ν_2'	ν_3	ν_3'	ν_4	ν_4'
水(液體)	1639 (6.1)	— —	— —	3217 (3.11)	3367 (2.97)	3433 (2.91)	— —	3582 (2.79)
氷	— —	— —	— —	3196 (3.13)	— —	3321 (3.01)	— —	— —
結 晶 氷	1650 (6.06)	— —	3279 (3.05)	3210 (3.12)	— —	3416 (2.93)	— —	— —
	1587 (6.30)	— —	— —	— —	— —	3495 (2.86)	— —	— —

即ち 6.26 μ 附近 (Hettner の假定する二個の基本振動の一つ) に於ける赤外吸収に對應するラマン帯は、總ての各状態を通じて全然之を認むることを得ないのであるが、3 μ 附近に於ては總ての各状態に亘りて兩者相對應することが明かである。而して著者は此 3.10 μ 附近のラマン帯は 6.26 μ 帯の overtone と之を見做すことの困難なる理由を考察し、水に對して得られるラマン帯は凡て其蒸氣状態に於ける 2.7 μ 線を生ずる振動に歸着せしめる。而して水の各状態に於ける上表振動数を比較一覽するとき、それ等相互の間には數値に於て甚だしき相違のあること明かである。即ち水蒸氣のラマン・スペクトルには $\bar{\nu}=3655\text{cm}^{-1}$ なる鋭き線を認め、液體水には $\bar{\nu}=3217, 3433, 3582\text{cm}^{-1}$ なる三成分より成る非常に不明瞭なる一つの帯を見る。今其第三振動 $\bar{\nu}=3582$ が水蒸氣の $\bar{\nu}=3655$ と相近似相互に關係を有するとするも尙殘り二つの振動に就ては新しく別の説明を必要とする。又水が氷に遷移したる場合にも $\bar{\nu}=3655\text{cm}^{-1}$ 帯は之に存在せず、此處にも考察を要すること同様である。即ち著者は此等の變化を單に状態の變化のみに伴ふて生ずるものとは考ふことが出來ず、水分子自體に構造の變化即ち別に新しき分子集合體の生成を假定することに依り之を説明してゐる。即ち著者は水のラマン帯の三成分 $\bar{\nu}=3582, 3433, 3217\text{cm}^{-1}$ に對し夫々 H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 及 $(\text{H}_2\text{O})_3$ なる會合分子を對應せしむるもので、蒸氣状態にては $(\text{H}_2\text{O})_2$ 及 $(\text{H}_2\text{O})_3$ は非常に僅少のみ存在するが爲め $\bar{\nu}=3655\text{cm}^{-1}$ なるラマン線を生じ、液體に於ては分子の三種類が凡て共に存在し、氷に於ては蒸氣に相當する振動数は全然存在せず、從て H_2O 分子は全然存在せざるか、又はラマン・スペクトルに依りては檢出不能の程度に之を含有するに止まるものと推定してゐる。又結晶水化物の結晶水のラマン・スペクトルとして表はれる $\bar{\nu}=3210, 3416\text{cm}^{-1}$ なる二帯は亦液體水

の帯 3217、及 3433 に相當するものと見做し、從て $(\text{H}_2\text{O})_2$ 及 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 分子に歸因して生ずるものなることを推定してゐる。(萩原)

2. 重い水蒸氣のラマン效果

R. W. Wood, Phys. Rev., 45, 732-3 (1934).

著者の前報告 (Phys. Rev., 45, 392, 1934; 本誌, 第八卷, 第一輯抄録参照) の續報として其後の經過を簡単に通信したるものである。前掲 3550 なるラマン線は其後吟味の結果、實驗の誤謬なること判明し著者は之を取消してゐる。然し蒸氣の強力なる螢光の爲め甚だしく實驗に困難を感じた由で、Noviol ガラスを濾過板として使用することに依り漸く其結果を得てゐる。液體及蒸氣に對する $\Delta\nu$ として次の結果を得てゐる。

	蒸 氣	液 體
H^{21}OH^1	2674	2633
H^{20}OH^2	2601	2517

尙 Cross 及 Van Vleck に依り理論より計算されたる H^{21}OH^1 に對する計算値は 2720 である。(萩原)

3. 臭素の螢光に於ける同位元素の影響と消光作用

H. J. Plumley, Phys. Rev., 45, 678-84 (1934).

多くの二原子分子に就て螢光スペクトルが研究せられてゐるが、就中 I_2 及び O_2 に於ては十分なる分析が遂げられてゐる。著者は I_2 との比較上 Br_2 の螢光を研究し、同位元素の存在による兩者の相異を明かにした。

長さ 70cm の管中の Br_2 蒸氣を Hg 燈を以て照射し直角の方向より螢光スペクトルを撮影し、鹽化ネオチム溶液の濾光器を以て、線の單色光 5460.7 $\text{\AA}$ のみを刺激光線として用ゐた。螢光スペクトルは刺激光よりも長波長側に幾組かの二重線 (Jevons' Report on

Band-Spectra of Diatomic Molecules, p. 231 参照)となつて現はれ、總計5系が得られた。Antistokes 線も現はれる。

最も強い系は Antistokes 線を有せず二重線(その間隔は 1.5cm^{-1})の一方の波数は次式

$$\nu_p = 18469.22 - 323.81(\nu'' + \frac{1}{2}) + 1.15(\nu'' + \frac{1}{2})^2$$

にて表はされる。Jevons に於ける振動常数 $\omega_e'' = 323.86$, $x_e''/\omega_e'' = 1.15$ と比較すると上式はよく一致してゐる。又吸収スペクトルの研究結果と比較する事によつて刺激光 $5460.7\text{\AA}$ を吸収して行はれた分子轉移は次表の如くである事が分る。振動帯は (ν'', ν') を以て表は

系	同位元素	振動帯	廻轉枝
I	79.81	(19,0)	R(8)
II	81.81	(23,1)	R(17)
III	79.81	(25,1)	P(64)
IV	79.79	(21,0)	P(74)
V	79.81	(21,0)	R(76)

し、廻轉枝の () 内は廻轉量子数 J'' である。即ち I_2 の場合に比べて Br_2 は同位元素を有するが故に、非常に狭い線単色線を用ひても容易に5系を刺激する事を得た。

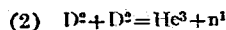
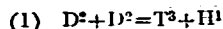
一般の螢光現象と同様に、 Br_2 螢光は壓力數 mm のときに最も強く、それより壓力を増加するに従つて強度を減ずる。この理由は一は消光作用 (quenching effect) によると共に、一部は分子が螢光を再び吸収する事によつて弱められると考へられる。同一條件に於ては Br_2 の螢光は I_2 の300分の一の強さである。之は刺激光の吸収係数が小なる爲と、勵起せられた Br_2 分子の生命が長いが故に quenching を受け易いものによるものである。 Cl_2 は兩者に比べて更に吸収係数が小さいので、理論的に螢光を観測する事は困難であらうと考へられるが、實驗的にも Hg の線線を用ひて Br_2 の場合の300倍の露出を行つたが螢光を認め得かつた(北川)。

4. 質量3なる He の生成及び確認

W. Bleakney, G. P. Harnwell, W. W. Lozier, P. T. Smyth 及 H. D. Smyth, Phys. Rev., 46, 81-2 (1934).

Oliphant, Harteck 及 Rutherford によりて重水素が重水素の衝撃を受けるときは(本誌第8巻(紹)46頁)次

の二種の反応を起すことが見られてゐる。



著者等は皆重水素中に於ける高電壓の放電 (80 kv, 10 mA.) によつて、上記反應によつて生ずる質量3なる超重水素 T^3 を質量スペクトルにて見出したが、今回は同様の装置を以て、質量3なるヘリウム He^3 を見出さうとしたものである。先づ數時間、放電を續けた重水素試料を 300°C , CuO を以て水素を出来るだけ除き、之を質量スペクトルにかける。同様に質量3なる HD イオン及び He^3 イオンを區別するには、イオン數を、之を生ずる電子のエネルギーの函數として表はすと、明かに He^3 イオンによる影響が認められた。此の程度の影響を現はす He^3 の分壓は、推測上 10^{-10}mm となる。之を元の試料に就て換算すると、 He^3 は元の重水素の $\frac{1}{100,000}$ 生成されたことになる。

次に He^3 及び T^3 なる原子核の崩壊に關して安定度を檢査した。即ち之を含む試料を計數器にかけたが何等放射能は認められなかつたから、その壽命は何れも少くとも 10^8 年位であらう。又二個の D^2 より He^4 が生成される事が推測されるが、質量スペクトルによりては He^4 の生成は認められなかつた。普通のヘリウム瓦斯中に於ける He^3 , He^4 の存在量は、恐らく若し存在するとしても夫々 $\frac{1}{10^5}$ 及び $\frac{1}{10^6}$ 以下であらう(北川)。

5. X線廻折に依る液體構造の性質に關する現今の研究

G. W. Stewart, Kolloid-Z., 67, 130-5 (1934).

液體に關して X 線廻折研究の結果は種々なる興味ある問題に觸れるのである。即ち液體は其の分子が一種の排列群から成立して居ると云ふ事が明かにされたのである。然らばこの排列は唯單なる統計的の幾何學的序列に過ぎないか將又準結晶構造を持つて液體中に分子力を現はして居るものであらうか。現在我々の知識ではこの力は全く實在である。而して又 "cybotactische" の状態は液體の性質を研究する上に於て非常に重大である。我々は瓦斯と液體、液體と固體は同様の類似性を持つものである事は液體と固體に於ては屈折率、熱傳導度、潛蒸發熱が兩者大なる相異が無い事から明かである。X 線廻折の實驗は常に比較的長時間を要するので、ある瞬間に於ける構造は詳細を知る事を許されないが統計的に構造は結晶に相似である。廻折ス

障壁の高さ	障壁の厚さ	温度	γ
1×10^{-12} ergs/mole.	2 Å	273 473	23.1 2.3
1×10^{-12} ergs/mole.	3 Å	273 473	3.6 1.4

金属を通しての滲散或は電解によつてする水素同位元素の分離を H と D の透過率の違によつて説明し得るとしてゐる。尙水素同位元素の與る二三の反應の反應熱について述べてゐる。(田村)

8. 水素原子の再結合速度

H. M. Smallwood, J. Am. Chem. Soc., 56, 1542-9 (1934).

水素原子の結合速度につきては多くの研究が今まで發表されて居るが、1 氣壓以下に於ける結果は皆三重衝突説より期待されるが如き速度大を與へて居る。其處で問題になるのは此の衝突に於ける第三體が原子か分子か或は器壁であるかと云ふことである。著者は特に此の目的の爲めに静止系に於ける結合速度を測定した。それは流動法に依れば其の結果の説明に多くの困難が伴ふからである。

壓力測定に使用せる壓力計は Stewardson [J. Sci. Instr. 7, 217 (1930)] と同様のものにして壓力變化に依る硝子薄膜の偏位を光槓杆にて増幅し之れを回轉鼓形輪に貼り付けられたる Br 感光紙に自動的に記録せしめる様にした。水素原子は Wood 法に依つて得られたものにして、H 20-30% 含有の水素を實驗に供した。凡ての實驗は室溫或は 15°C にて行つた。

計算法 上記壓力變化の記録より各時間に於ける P_H は容易に求められる。此れより次の如く反應速度を計算する

$$\frac{-dP_H}{dt} = K_1[H]^2 + K_2[H]^2 + K_3[H]^2[H_2] \dots (1)$$

第一項は第三體として器壁を第二及第三項は夫々原子及分子を考へて居る。(1)は次の如く變形される

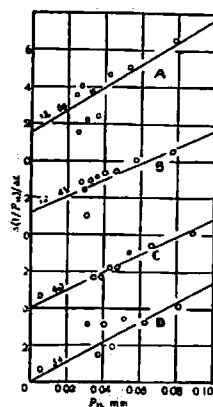
$$\frac{-dP_H}{dt} = \left\{ \frac{K_1}{RT} + \frac{K_2}{(RT)^2} P_T \right\} P_H^2 + \frac{1}{(RT)^2} \left(K_2 - \frac{1}{2} K_3 \right) P_H^3$$

$$= aP_H^2 + bP_H^3 \dots (2)$$

或は

$$\frac{d\left(\frac{1}{P_H}\right)}{dt} = a + bP_H \dots (3)$$

故に $\Delta(1/P_H)/\Delta t$ と Δt 間に於ける平均 P_H との關係を書けば圖の如く直線となる。縦軸上の截片より二次



速度恒数 a , 直線の傾斜より三次速度恒数 b が求められる。實驗結果 (i) 二次恒数 a は圖にも示されて居る様に裝置の連續的使用に依り漸次減少し遂に零になることが解つた。空氣を通して裝置を洗ふと a は再び大になり H を含む H_2 にて洗ふと再び零にまで減少する。 H_2 も a を小にする作用があるが、H を含む H_2 に對して遙かに及ばないと云ふ。圖の A, B, C, D. は此の測定前の前操作を異にして得たるものであつて直線左端の數値は夫々二次及三次恒数を表はす。(ii) 25° 及 15° の反應速度を比較せるにそれは實驗誤差の範圍内にて一致したと云ふ。故に活性化エネルギーは恐らく零であらうとした。(iii) 再結合による後輝現象を見た。其の色は弱黃色にして 100cm 以上も擴散し 1 分間も繼續するものである。特に水分の含量が大なる時には 10 分間も續くものと云ふ。

考察 (i) 實驗方法の批判 本研究に於て反應容器の温度と原子の濃度は容器全體に亘つて一樣であるとした。此の假定が正しいか否かを熱傳導式を用ひて檢せるに容器中心の温度は器壁のそれよりも僅かに 3°C 大であることが解つた。又同様にして H の濃度も場所によりて差異がないとして居る。(ii) H_2 及 H の第三體としての能率の比較 $a=0$ なる時の三次恒数 b (平均 50) より濃度を單位とせる恒数 K_2 を計算すると $K_2 = 1.7 \times 10^{16} \text{ cc}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ となる。此の値は著者が従に得たる數値とよく一致すると云つて居る [J. Am. Chem. Soc., 51, 1985 (1929)]。圖の實驗 D に於て外挿法による a の決定に 0.5 程の誤差が入るとして $a < 0.5$ とし、 $b = 54$, $K_1 = 0$, $P_T = 0.480 \text{ mm}$ とすると (2) 式より $K_2/K_3 > 50$ となる。即ち原子能率は分子のそれよりも 50 倍よりも大であることが解る。(iii) 他の研究結果との比較 今迄の結果を見ると此の第三體としての能率に $H_2 > H$ とするものもあるし反對となつて居るものもある。而してそれに対する理論も述べられて居るが未だ決定的のものではない。此れが解決は今後の研究に待たねばならぬと云つて居る。又流動法による結果と比較し本研究の $K_2 = 1.7 \times 10^{16}$ と略々よく一致した値を得てゐるが其の兩者の間に相當の齟齬のあるのは擴散

にあるとして、流動法に於ける結果より第三體の相對能率を求めんには擴散及流速等に特別の考慮を要すると云つて居る。(李)

9. 過酸化窒素の存在に於けるメタンと酸素の反應
R. G. Norrish 及 J. Wallace, Proc. Roy. Soc.
[A], 145, 307-21 (1934).

Norrish と Griffith は前に $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ の反應を NO_2 の存在に於て研究したが著者は更に $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ を用いて NO_2 の發火温度に對する影響を研究した。連鎖は NO_2 より生じたる O より出發するものとして次の機構を考へた。

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k[\text{NO}_2]$$

- a) $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 48,000 \text{ cal } k_1$
 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{O} + 15,000 \text{ cal } k_2$
 b) $\text{CH}_3 + \text{O} + \text{X} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{X}' + 88,000 \text{ cal } k_3$
 $\text{O} + \text{表面} = \frac{1}{2}\text{O}_2 + 59,000 \text{ cal } k_4$
 $\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2 + 47,000 \text{ cal } k_5$

a) は反應の進行 b) は連鎖の破壊である。之等の式から

$$T = \frac{E}{R \log \frac{k k_1 [\text{NO}_2] [\text{CH}_4]}{k_2 (k_3 [\text{X}] [\text{CH}_3] + k_4 [\text{NO}_2] + k_5 [\text{S}])}}$$

を導き得た(但 T は發火温度、 $[\text{S}]$ は表面の脫活性化に對する因子である)。之式より NO_2 の低壓の時は

$$T \propto \frac{1}{\log [\text{NO}_2]} \quad \text{高壓の時は } T = \frac{E}{R \log \frac{k k_1}{k_2} [\text{CH}_4]}$$

る關係が求められ、又實驗結果とも一致する。全壓力が高い時は反應容器的直径 d は爆發温度に餘り關係がないが、全壓力が低い時は表面が大に影響する。

$$T \propto \frac{1}{\log \frac{1}{[\text{S}]}} \quad \text{で表はされる。又は } T \log \frac{1}{[\text{S}]} =$$

$$T \log \frac{d}{T} = \text{一定} \quad \text{之も實驗結果とよく一致する。}$$

誘導期は全壓力の高い方が長く、一定の濃度の NO_2 に於て極大なる時間を有す。この濃度は又爆發温度の極少なる所に相當する。

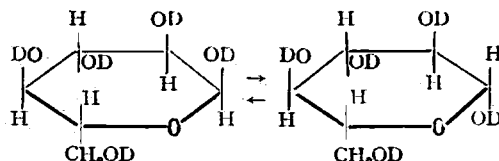
之より O を連鎖の起源とし CH_3 基を含む簡單なる機構によりよく種々の現象を説明する事が出来る事がわかる。(辰巳)

10. 重水中に於ける葡萄糖の變旋光の動力學

E. A. Muelwyl-Hughes, R. Klar 及 K. F.

Bonhoeffer, Z. physik. Chem. [A], 169, 113-9 (1934).

糖類の變旋光現象は分子中に動き易い水素が存在する爲めで有る事は今日一般に認められて居る。若しかかる水素が重い水素に依つて置換せられた時反應速度が如何に變るかを見る事は變旋光の機構を知る上に於て甚だ興味有る事である。今葡萄糖を重水に溶すと其の中の水素が D で置換され重い葡萄糖を生ずる。實驗に依ると五つの OH の水素が D で置換されて居る事が解る。そこで Lowry の dynamic isomerism の定理と Haworth の酸素環説を用ひて葡萄糖の變旋光を示すと次の如くなる。



反應速度は35mmの小偏光計でオスラムナトリウムランプで測定せられた。此の波長の光源では水と重水中にて α 葡萄糖並びに平衡混合物に對し比旋光度の差が認められ無かつた。測定の結果、あらゆる温度を通じ一分子反應で、速度恒数の比 $k_{\text{D}}/k_{\text{H}}$ は水から97%の重水に至る迄1から0.316に漸次減少する。然も純粹の重水に對する $\frac{k_{\text{D}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.316$ は温度に無關係で、此れは兩反應の活性化熱の等しい事を示す物で下の式が良く實驗と一致す。

$$k_{\text{H}} = 3.14 \cdot 10^9 \cdot e^{-17,350/RT}$$

$$k_{\text{D}} = 0.994 \cdot 10^9 \cdot e^{-17,350/RT}$$

17,350 kcal の値は Hudson や Kilpatrick の得た値と良く一致する。然し此れはアレウスの活性化熱であるが今日考へられる様に、水中の葡萄糖の變旋光は溶媒たる水分子と葡萄糖分子が必要な最小のエネルギーを以て衝突する毎に反應して起ると考へられるので溶媒の粘性 η の補正をしなければならぬ、即ち眞の活性化熱は $\log (k/\eta)$ の $\frac{1}{T}$ に對する關係圖を書く事に依つて得られる。下の式が實驗と良く一致する。

$$k_{\text{H}} = 3.06 \cdot 10^{14} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot e^{-31,350/RT} \quad (1)$$

$$k_{\text{D}} = 1.87 \cdot 10^{14} \cdot \eta_{\text{D}_2\text{O}} \cdot e^{-22,060/RT} \quad (2)$$

此の Q の差510cal は Lewis の値から直接 $\log \left(\frac{\eta_{\text{D}_2\text{O}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$ を $\frac{1}{T}$ に對して書くことと得られる520 cal と良く一致す

る。亦 (1) (2) より

$$\frac{k_H}{k_D} = 1.64 \left(\frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{D_2O}} \right) \cdot e^{\frac{510}{RT}}$$

は前述の如く温度に無関係の $1/0.314$ の値を與へる。今若し反応が下の如くなるとすると。

$$\frac{\text{一秒間に變化する葡萄糖分子の數}}{\text{一秒間の水及葡萄糖分子の衝突總數}} = e^{-\frac{Q}{RT}}$$

左邊の分母はアインシュタインのブラウン運動の式から求め、其れから次の式が求まる。

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{m_D}{m_H} \cdot \left(\frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{D_2O}} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}$$

此の式に依ると $\Delta Q = 750 \text{ cal}$ (實驗値 510 cal) $\frac{m_D}{m_H} = 1.03$ (實驗値 1.64) で可なり實驗値とよく一致する。(但し m_D は重い葡萄糖分子の重さ)。此の活性化熱に於ける差が兩水分子の零度振動のエネルギーの差と同じ大さの程度で有る事は特筆す可き事である。(仲田)

11. 水溶液の反應に於ける容積變化の一般的特性

J. J. Saslawski, Z. physik. Chem. [A], 169, 305-11 (1934).

著者は既に HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 と KOH , NaOH , NH_3 の夫々の中和反應に際し著しい容積變化 ($-9 \sim -6.5\%$) を伴ふ事を見た。此場合 K , Na 鹽生成の時は容積増加を示し NH_3 鹽生成の時は容積減少を示し此増減は濃度に殆ど比例し CH_3COONa , HCOONa 生成の場合は膨脹に極大を示した。

斯かる現象は種々な鹽類溶液混合の際にも一般に收縮となつて現れ膨脹の場合と同様一定の簡単なモル濃度の關係に於て極小を示す。かかる濃度を *korrespondierend* と云ふ。

著者の實驗は夫々 500 cc の溶液を混合し 1000 cc に於ける容積變化 Δv を 20° で測定した。其結果によると (1) 異なる物質又は同一物質の混合では概ね收縮を示し兩混合物の濃度の相違の大なる程著しい收縮を示すが此モル濃度が等しい時は一般に之は極小となるか又は收縮を示さない。此際化學的相互作用の可能性を無くする爲濃度を小にすると收縮は非常に小となる。(2) 次に混合によつて錯鹽が明かに生成される溶液例へば KI (3.5 m)— CdI_2 (1.9 m), NaCl (5 m)— ZnCl_2 (5 m) (茲に m はモル濃度) に於ては夫々 $\Delta v = +10.2 \text{ cc}$, $\Delta v = +9.5 \text{ cc}$ の如く一様に膨脹を認める。因て此際膨脹は

明かに錯鹽生成の證據となる。(3) 又中性鹽及其に對應する酸 (或は鹽基) の *koirepondierend* の濃度の溶液を混する場合にも膨脹を示すが之は酸性鹽 (或は鹽基性鹽) の生成によるもので此場合收縮を示せば斯かる鹽の生成して居ない事を示す。例へば Na_2SO_4 (1 m)— H_2SO_4 (1 m) では $\Delta v = +3.3 \text{ cc}$ であるが Na_2SO_4 (0.5 m)— NaOH (1 m) の場合は鹽基性鹽無き故に $\Delta v = 0.0 \text{ cc}$ である。以上の實驗を更に系統的に進める時は他の物理化學的方法と同様に此容積法も溶液の研究に役立つものと考へられる。(松山)

12. 銀表面上に於ける亞酸化窒素と水素の反應

A. F. Benton 及 C. M. Thacker: J. Am. Chem.

Soc., 56, 1300~4 (1934).

かつて著者の一人 Benton 及共同研究者は Ag 表面上に H_2 と O_2 や CO と O_2 を作用せしめて起る反應の動力學について研究しその速度はある一定量の活性化エネルギーを持つた H_2 或は CO が吸着酸素に衝突する速度に等しい事を見た。本報の目的は $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の場合にも同様な機構で進むか何かを見ようとするにある。實驗方法は流動法によりそこに生成される水を $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ に吸収せしめ水量を知つて反應の進行の程度を見るのである。裝置は普通に使用されて居るものであつて、唯觸媒の温度を均一に保つために特殊な考案が施されて居るだけである。觸媒は前報と同様に Ag_2O の沈澱を 100° で還元して製したもので二つの部分に分ち動力學及吸着の研究に使用した。反應温度は 60° より 180° 迄及んで居る。本研究全體を通じて觸媒の活性度が始終變るために對照實驗を交互に行ひ此によつて必要な補正を施した。

實驗結果 (i) N_2O 分壓の影響:— H_2 の過剰に於いて N_2O の分壓を變へて實驗せるに H_2O の收量はこれに無関係である事が分つた。(ii) H_2 分壓の影響:— N_2O の過剰に於て H_2O の收量は H_2 分壓に比例する。(iii) H_2O 分壓の影響:—流入瓦斯に適當に水蒸氣を附加した所收量は減少する。即ち抑制作用の現れる事を見た。(iv) 反應速度式:—以上の事實より反應速度は次式で示されるとした。

$$r = k \frac{P_H}{1 + aP_H}$$

茲に r :—一定常狀態に於て 10 分間に生ずる水量 (mg), P_H :— H_2O と H_2 の流出入時の平均壓, k, a :—一壓温度によつて定まる恒數。これより導かれた計算値は

実験結果より求められるそれとよい一致を示して居る。(v) k/a 及活性化エネルギー値：一上式を變形して圖示する事により k 及 a が求められる。更に 160° , 170° 及 180° の k 値より活性化エネルギーは 13 kcal と計算される。(vi) 水蒸氣の吸着：一上式に於て現れて居る a と H_2O の吸着恒溫式 $V_{\text{ads}} = V^{\circ}ap/(1+ap)$ 中の a と比較するために水蒸氣の吸着量を測定した。その量は著者の一人 [15] 及 Elgin の測定せるものと略一致した。しかしその小なる吸着量を測定するためには本實驗に使用せる装置は餘りに不正確であるため上述の比較は出来なかつたと云つて居る。(vii) N_2O の分解：— N_2O と H_2 の反應機構をうかゞふには何うしても N_2O が觸媒に對して如何に作用するかを調べなければならぬ。著者等は之を研究して (i) 分解反應 ($2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$) は 60° の如き低温に於ても起る事 (ii) 分解産物の O_2 は Ag に吸着し N_2O 分解の抑制作用をなす事及 O_2 の活性化吸着をも抑制する事 (iii) 反應次數は N_2 に對して一次なる事 (=) 此等の事實より N_2O は次の機構によつて分解するものとした。 $\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{Oads} ; \text{Oads} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ 。

考察：—上述の實驗結果及 H_2 と O_2 , CO と O_2 の反應に於ける相似により吾人の場合において反應は $\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{Oads}$, $\text{Oads} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ なる機構にて進行するものとした。しかも低温に於けるその反應速度が H_2 及 O_2 のそれと略一致する事を實驗中に確めて此の推定に根據を與へて居る。そこで Ag に吸着されたる H_2 表面に 13 kcal なる活性化エネルギーを持つた H_2 分子が衝突する時に反應が起るとして 160° に於ける k 値より酸素の吸着表面積 (反應進行中の) を求めると 12 cm^2 となる。これは $5.4 \times 10^{-4} \text{ cc}$ の吸着に相當し、 H_2 及 O_2 や CO 及 O_2 の場合に於ける値よりも非常に小である故に前二者に於けるが如き簡単な衝突理論はこの場合には適用出来ぬと云つて居る。(藤田)

13. 炭素の燃焼速度

C. M. Tu, H. Davis, 及 H. C. Hottel, Ind. Eng. Chem., 26, 749-57 (1934).

炭素の燃焼速度を決めるものは表面反應の速度夫自身か、或は表面を包む生成物の層を通じて酸素の表面に擴散する速度か何れか一方によつて表はされるものと考へられる。

著者は先づ球狀の炭素を考へ、其表面を包む層の中へ酸素の擴散する速度を理論的に導き、次に表面反應

の速度式を求め、兩者を組合せて次式を得た。

$$N_o = \frac{P_i RT}{\pi D \left(\frac{1}{x} + \frac{2}{d} \right)} + \frac{P_{\text{og}} \sqrt{\frac{T_s}{T}}}{C_e e^{-E/RT_s}}$$

茲に N_o は酸素の擴散速度、 P_{og} は酸素の分壓、 P_i は擴散層に於ける不活性物 (生成物) の對數平均壓、 π は全壓力、 D は酸素の擴散係數、 x は層の厚さ、 d は炭素球の直径、 T_s は炭素球の溫度、 T は層の平均溫度、 E は反應の活性化エネルギーである。

上式に示された如く燃焼速度は酸素の分壓に比例して直線關係にある事は實驗的に確められた。

實驗方法は炭素球を熱天秤の一方に吊り、一定の速度で酸素氣流を通じた反應管の中に入れて其重量の時間的變化を光學的方法によつて記録した。

上式を實驗的に證明する爲に種々の關係を代入した結果次の如き實驗結果が満足に説明せられた。即ち擴散が燃焼速度を支配する溫度範圍 (高温) に於て、燃焼速度は酸素の流速の $0.4 \sim 0.7$ 乗に比例する事。又表面反應が速度を支配する溫度範圍 (1050° 以下) に於ては 15° 上る毎に燃焼速度は倍加する事。又擴散が支配する溫度範圍に於て、燃焼速度は $T \sim T^{0.6 \sim 1.1}$ に比例する事。之等の事實は皆理論を支持する様に思はれるが、燃焼速度の絕對値は擴散層の厚さ、擴散係數等の値に假定、或は近似關係を多く入れねばならなかつた事から正確な値が出ず、廣い範圍に出てくる事を留意しなければならない。

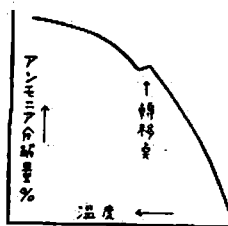
著者は酸素が擴散層を通じて直接炭素と作用するものと考へたが、別の説として炭素の表面に於ては CO_2 の還元が主として行はれ、生成された CO が擴散層の中で酸素と化合して CO_2 となると云ふ説 [Burke and Schumann, Proc. Intern. Conf. Bituminous Coal, 2, 485-509 (1932)] に反對してゐる。何となれば CO_2 の中で炭素を加熱せる結果と著者の如く酸素 (空氣) 中で加熱せる結果と比較して、此兩者に著るしい差のある事から推論された譯である。扱て、炭素と酸素とが直接反應するものとすれば、初期反應の生成物は CO か或は CO_2 か又は兩者が一定の比で出来るものか——之は屢々議論される問題であるが結論を下す事が出来なかつた。(窪川)

14. 結晶類の反應能力に就て

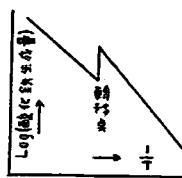
K. Fischbeck, L. Neundeubel 及 F. Salzer, Z. Elektrochem., 40, 517-22 (1934).

氣液兩相から遮断された固相系に於て化學反應が行はれる場合、その固相系の一成分の轉移點に於て反應速度が著しく増大する事は屢々見出されてゐるが、著者等は更に固相が氣相又は液相と反應する場合に就て研究を進めんと企て種々の理由から最も適当な例として先づ鐵に就て實驗を行つた結果を此處に報告してゐる。

先づ鐵の α - γ 轉移點が鐵の化學的活性の上に如何なる形を取つて現れるかと云ふ事を最も簡明に知る爲に鐵を觸媒として流動法に依るアンモニアの分解を行つたその結果は第1圖の如く丁度 α - γ 轉移點に相當する 900° 附近に於て屈曲點を生じた。即ちこれに依つて豫期の如き轉移點に於ける反應速度の異狀増大は認められなかつたが、 α 鐵が γ 鐵に比べてより活性であり従つて轉移點に於ては反應速度が不連続的に變化する事がわかる。



第一圖



第二圖

次に種々の氣體酸化剤 CO_2 , H_2O , NO , O_2 , SO_2 に依つて鐵が酸化される場合を調べたが、此の場合は前記の觸媒反應よりも複雑であつて、鐵表面は酸化膜で覆はれ、反應が繼續する爲には酸素又は鐵がその酸化膜を擴散しなければならぬ。従つて一般に斯かる被膜を生ずる場合の反應速度は専ら擴散速度に依つて左右され、眞の界面反應の速度は擴散速度に比して遙に大きなものと考えられてゐる。然し今の場合實驗の結果を見るといづれの酸化剤の場合も(但し O_2 の場合は不精確、 SO_2 の場合は酸化が早すぎて不明)第2圖の如き形となり、擴散の速度のみが全體の反應速度を支配するものとしては説明し得ない。第2圖に於て轉移點に相當する温度に現れる曲線の飛躍はどうしても α 鐵が γ 鐵に比してより反應し易い爲に生じた不連続點と解釋しなければならぬ。然しながら此の場合擴散の影響も確に存在する事は等温反應速度が時間と共に漸次減小する事から明かである。

斯くして全體の反應速度は擴散の抵抗と眞の界面反應の抵抗との和に依つて決定されるから次の速度式が

考へられる。

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{1}{ax+b}$$

ax は擴散の抵抗、 b は界面反應の抵抗である。實驗的に此の式を立證する事は種々の原因の爲に一般に困難であるが、 H_2O に依る酸化の場合には明かに上式と一致する結果を示した。

尙著者等は Mn の O_2 に依る酸化に於て全く同様の結果を得たが更に詳細に研究中である。(外山)

15. Pd に溶解せる水素の舉動

K. F. Herzfeld 及 M. Goepfert-Mayer,

Z. physik. Chem. [B], 26, 203-8 (1934).

Pd に溶解せる水素の一部がプロトン (H^+) と電子に解離して居ることは Coehn によつて實驗的に得られたる結論である。Frank は此の H^+ を Pd より引き離すに要する仕事を Kreis-Prozess によつて計算して 11 volt なる値を得て居る。而して此が理由として丁度電解質溶液に於ける Debye-Hückel の理論に於けるが如く此の場合にもプロトンの周圍に自由電子が密集して居ることによるものとした。本報文の目的は古典統計學に立脚せる Debye-Hückel の理論を Fermi 統計學に従ふ所の電子にまで擴張して先づ [I] 電流なき時の集團生成 (Schwarmbildung) 及上記 H^+ 分離の仕事を計算し [II] 電流の流れる時のプロトンの速度等を計算せんとするにある。

【I】電流なき時の集團生成の計算 正イオン (H^+) の周圍には負イオン (電子) が密集し、負イオンの周圍には正イオンが密集するものとして、正イオン及負イオンの周圍に於けるポアソン方程式を作り更に平衡條件 (即ち各粒子の靜電氣エネルギーと化學ポテンシャル μ の和は一定) を此れに賦與すれば此の兩式は

$$\left. \begin{aligned} \Delta\psi_+ - z_+^2\psi_+ &= 0 \\ \Delta\psi_- - z_-^2\psi_- &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

となる。茲に於て ψ_+ 及 ψ_- は夫々正負兩イオンの周圍に於けるポテンシャルにして

$$z^2 = 4\pi e^2 \left\{ \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial n} \right)^{-1} + \left(\frac{\partial \mu_-}{\partial n} \right)^{-1} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

である。 μ_+ 及 μ_- は夫々正負兩イオンの化學ポテンシャル、 n は濃度。(1) の一般解を求めて、更に正イオンのポテンシャルエネルギーを理論的に求むれば

$U = \frac{e^2 x}{4}$ となる。此處に於て x は丁度正イオンと其の周圍の電子雲間の平均距離の逆數に相當すること

が解る。今(i)正イオンは古典統計學負イオンは Fermi 統計學に従ふものとし又(ii)前者に對する後者の比は $1/200$ よりも小と假定し、(iii) 温度は電子の比熱が無視出来る程低いとし、(iv) Pt 1 原子は自由電子一個を放出するとすれば $\alpha = 1.73 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$, $U = 6.2 \text{ volt}$ となる。従つて正イオンと電子雲間の距離は $0.58 \text{ \AA}$ にして Bohr の第一半徑よりは大きくなることが解る。(iv) の假定の代りに2個の電子を放出するとすれば U は $\sqrt{2}$ 倍大となり Frank のそれと近付くことを見る。

〔I〕電流通過 外界より此の系に電場 E (x 軸の方向)が作用する時には上記 ψ_+ 及 ψ_- は變化して ψ_+'' , ψ_-'' となると考へられる。今〔I〕に於ける假定 (i)-(iv) に従つて正イオンは均一に分配されて居るものとし、従つて負イオンの周圍に於ける此れが集團生成はないものとする。然らば正イオンの速度 v_+ は次の如く與へられる。

$$v_+ = \frac{e}{p_+} \left[E - (\text{grad } \psi_+'')_{r=0} \right] \dots \dots \dots (3)$$

p_+ は抵抗係数、負イオンの場合には此の外に濃度の相違による擴散が存在し得るから、其の速度式は次の如く與へられる。

$$v_- = \frac{1}{p_-} \left[eE - e \text{ grad } \psi_+'' - \left(\frac{\partial \mu_-}{\partial n} \right) \text{ grad } n''_{-+} \right]$$

n''_{-+} は電場が作用する場合の正イオンの周圍にある負イオンの数である。此の divergent を求め、更に電子の連續方程式を適用して得る所の式に、正イオンに原點を有する座標系への座標轉換を行ひ、此れの解を求めれば

$$\psi_+'' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(E + \frac{p_- v_+}{e} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left\{ -\frac{1}{r} + \frac{\alpha}{2} e^{-\alpha r} + \frac{e^{-\alpha r}}{r} \right\}$$

となる。故に (3) 式の正イオンに作用する附加電場の強さは

$$(-\text{grad } \psi_+'')_{r=0} = -\frac{\alpha^2}{24\pi\epsilon_0} \left(E + \frac{p_- v_+}{e} \right) \dots \dots (4)$$

となり此れより v_+ を求めれば次の如くなる。

$$v_+ = \frac{eE}{p_+} \frac{1-\beta}{1+\beta p_-/p_+} \dots \dots \dots (5)$$

但し

$$\beta = \frac{\alpha^2}{24\pi\epsilon_0}$$

(4) により附加電場の強さは負数 (即ち E に逆方向) であり $-\beta E$ 及 $-\beta \frac{p_- v_+}{e}$ の兩項よりなることが解る。前者は電子被殻の歪みにより、後者はプロトンの運動によつて起るものとした。(李)

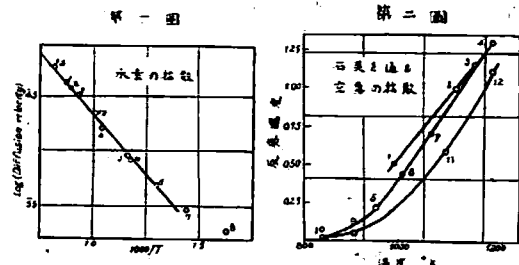
〔注意〕 原文の (8) 式の右邊括弧内の分母 $8r$ とあるは 8π の誤植。

16. 石英硝子を通過する際の活性化擴散の機構

R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 378-86 (1934).

一般に氣體が固體內を通過する場合に二種の異なる機構即ち結晶格子擴散及結晶界面擴散を以つてすることは周知に屬する。又吸着に活性化吸着及 van der Waals 吸着の二種があるから茲に四種の擴散機構が存在する筈である。然しながら實際に於て如何なる狀態の擴散が行はれて居るかを定めることは事實上不可能であつた。然るに石英に對する種々の瓦斯の擴散に於ては此れを區別することが出来る。何となれば之れに對する稀有瓦斯の擴散は純然たる van der Waals 的擴散であるから此れを基準として他の擴散狀態が調べられるからである。本報文に於ては石英に對する種々の瓦斯の擴散機構を決定し併せてその擴散速度及活性化エネルギー等を求めて居る。

實驗 裝置は石英同心二重管から出来て居り内管も外管も共に別々に壓力計につながつて居る。測定法は外環部にある所の一定壓 760 mm の瓦斯が眞空になつて居る所の内管に透過する時の壓力變化を時間の経過と共に測るのである。使用せる瓦斯は He, H₂, 空氣, O₂, N₂, A 等であり室温より 1000°C に亘りて測定して居る。此等の瓦斯につきての測定結果を見ると第1圖



の様に擴散速度が石英管の歴史殊に熱的歴史によらないものと第2圖の様に非常に影響されるものとがある (圖に於て曲線上の番號は測定順序を示す)。前者に屬するものは〔I〕 H₂, He, Ne 等輕氣體であり後者に屬するものは〔II〕 空氣, O₂, N₂, A 等重氣體であつた。又後者の場合に於て長時間の熱處理により擴散速度の非常に減少せる石英管の表面を HF にて洗つてやると擴散速度は増大すること等も見た。故に加熱に依る抑制作用は表面熔融現象即ち微結晶融着によることが解る。〔I〕 の場合には第1圖の如く直線の傾斜に

より、〔I〕の場合には第2圖の各温度範圍に van't Hoff 恒容式を適用して活性化エネルギーを求めると次表の如くなり、此れは他の研究者の結果とよく一致する。

瓦斯	活性化エネルギー	石英の歴史
He	5,700 cal/mol	加熱せるも変化なし
H ₂	10,900 "	加熱せるもの (T'sai Hogness) の結果
	10,800 "	
Ne	9,500 "	加熱せるもの 加熱後 HF にて掃除したもの
N ₂	22,000 "	
O ₂	29,900 "	加熱せるもの 加熱後 HF にて掃除したもの
	31,200 "	
空気	18,500 "	加熱せるもの
	22,000 "	
A	48,000 "	加熱せるもの
	32,100 "	

これによりて〔I〕の場合には熱処理によりて活性化熱は不變であるが〔II〕の場合には増大することが解る。

考察 以上の事實より擴散に確かに異なる二種〔I〕と〔II〕があつて〔I〕は結晶格子擴散で〔II〕は結晶界面擴散であることが解る。一般に前者は高温にて後者は低温にて起り従つて前者の活性化エネルギーは後者のそれより大であると考えられる。故に H₂, He 等ももつと低温にては界面擴散を得るであらう。第1圖に於て低温にて直線より違背するのは此れがためであつて其の活性化エネルギーは 4,300 cal であつた。然らば N₂, O₂ 等に於ても格子擴散がある筈であるが其の活性化エネルギーの大なるために起らないのである。次に如何なる状態にて擴散するかを定める必要がある。これには活性化エネルギーは格子、界面擴散何れにあつても二つの部分からなると考へる。即ち一は空間因子であつて擴散原子、格子或は微結晶粒子の間隔の大きさに依つて變るもの、他は吸着因子にして吸着熱によつて變化するものである。He, Ne, H₂ 等に於ては空間因子は非常に小であつて He, Ne 等は物理的吸着しかなし得ない。若しも H₂ が活性化吸着をして居るものならば其の擴散活性化エネルギーは He, Ne 等のそれよりも格段に大でなければならぬ。然るに其の數値は略同様である。故に H₂ は van der Waals 的擴散であることが解る。又 O₂, N₂, A, 等に於ては空間因子は大であつて A は物理的吸着しかなしのに其の活性化エネルギーは最大である。故に此の場合 O₂ 及 N₂ は

物理的に吸着して唯其の空間因子が相違することが解る。O₂ 及 N₂ が活性化吸着をして居ないことは N₂ の解離熱は O₂ のそれよりも大であるのに擴散活性化熱は略同様であることから推測出来る。故に凡ての瓦斯の石英に對する擴散は van der Waals 的であることが解る。

上記のエネルギー考察にて He, Ne, H₂ と N₂, O₂, A と二種に分ちて考へて居るが此れは理論的にも根據がある。二つの原子が相接近する時の作用力の法則は

$$E = \lambda_r R^{-(n-1)} / (n-1) - \lambda_a R^{-6} / 6$$

にて與へらる。E はポテンシャルエネルギー、 λ_r , λ_a は夫々斥力及引力に關する恒數、R は二原子或は分子間の距離、n は物質による恒數にて 13 として計算すればよい。これによりて同種原子或は分子間の E (昇華熱) を計算すると He 126, Ne 612, H₂ 529, N₂ 1640, A 2030 cal/mol となる。瓦斯石英間の作用力が上記同種原子或は分子間のそれに略比例するであらふことは容易に理解し得ることである。上の計算値により He, Ne, H₂ 及 N₂, A を夫々同種に考へてよいことが解る。上記の法則を適用して同種の4個の原子よりなる面積の中央へ無限遠より同種の1個の原子を近付ける時のポテンシャルエネルギーを計算した。それによると E は4個の原子のなす面積の大きさに従つて其の直径(即ち穴の大きさ)に非常に影響されることが解つた。穴の大きさに石英のそれに相當する値を代入すると實驗値の活性化エネルギーと一致する所の E を得た。逆に實驗値の活性化エネルギーより穴の直径を求めることも出来る。又此の計算により He, Ne, H₂ 等は格子擴散が可能なることも解つた。要するに此等の理論的計算値(それは模型的とは云へ)と實驗値とがよく一致するのは van der Waals 擴散の證據となるものである。石英に對する種々の瓦斯の擴散に對し著者の説と Ally 説との相違點を擧げて居る。(李)

17. Al₂O₃ による水蒸氣の活性化吸着

H. S. Taylor 及 A. J. Gould, J. Am. Chem. Soc., 56, 1685-7 (1934).

普通酸化觸媒は脱水素及脱水の兩反應を誘起する能力を有するのであるが、其何れに對してもつと活性であるかは觸媒によりて異なるものであつて、此れが究明は觸媒の特殊性の研究上興味深き問題と音はねばならぬ。著者の一人 Taylor は屢に此の問題に關し、H₂ の脱着速度が H₂O のそれよりも小なる觸媒は脱水素

反應に優勢に働き、逆の場合には脱水的に作用するものとした。而て脱水的に優勢に働く ZnO につき此の理論の正しきことを見たのである。本報文の目的は脱水的に優勢に働く Al_2O_3 觸媒につき此の理論を確めんとするにあつて、先づ H_2O 蒸氣が Al_2O_3 につき活性化吸着をすることを證明し、次に其の吸着熱を計算して H_2 のそれと比較してゐる。

H_2O の活性化吸着の證明 吸着量の測定法は壓力變化の測定によるものであつて装置は普通著者等の研究室で使用されてゐるものである。又 Al_2O_3 は $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ の反應によりて得たる $\text{Al}(\text{OH})_3$ を乾燥して得たるものである。先づ活性化吸着の證明として次の事實を擧げてゐる。標準條件に於て 116cc の蒸氣を 218°C の吸着室に導入せしに時間の経過と共に其の壓力は 1.33, 1.24, 1.20, 0.85, 0.80mm と變化した。茲に於て溫度を 302° に上昇せしに、蒸發と膨脹によりて壓力は 16.65mm となり此は更に再吸着によりて時間の経過と共に次の如く減少した。

時間(hr)	1	2	9	17	39	66	104	122
p (mm)	15.60	14.92	7.65	6.77	5.67	5.15	4.82	4.62

上述の如き現象は活性化吸着に對する一つの強き證據であることは Taylor が既に提證した所である (J. Am. Chem. Soc., 53, 589 (1931))。又吸着平衡に達する速度が非常に緩慢であることも活性化吸着の證明となるとしてゐる。

吸着熱の計算 簡單のために近似法として或一定量の蒸氣を吸着室に導入し、其の溫度を變化させた場合に現れる平衡壓を測定し、Clapeyron-Clausius の式によつて、 $302-444^\circ\text{C}$ に於て 18.3kcal, $80-184^\circ\text{C}$ に於て 14.6kcal なる値を得て居る。此れは Bauxite に對する實驗値 13kcal とよく一致するようである。

據に Taylor は Al_2O_3 につき H_2 は 400°C 以上に於て漸く活性化吸着を起すものであり、其の活性化熱は 27.5kcal にして 其の吸着熱は 30.0kcal より大でなければならぬことを示した。今此れを Al_2O_3 に對する H_2O の吸着に就ての上述の實驗事實と比較すれば水蒸氣はより低温 (200°C 以下) に於ても活性化吸着するものであり其の吸着熱從つて活性化熱は H_2 のそれよりも小なることが解る。從つて Al_2O_3 は主に脱水及加水觸媒として作用することが理解される。即ち Taylor の提出せる説が此の場合にも正しい事を見てゐる。

尙は本研究に使用せる Al_2O_3 の蒸氣吸着能を他の文

獻のそれと比較し、此れが大なる比表面を有することを示し、此れが毒に對する感受性の小なることも此の大なる比表面によるとしてゐる。(李)

18. 金屬膜の觸媒的性質と構造〔I〕陰極飛唾に依る Pt

G. I. Finck, C. A. Murison, N. Sthart, 及 G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., 141, 423-43 (1933).

陰極飛唾に依つて出来る Pt 薄膜の、常溫に於ける爆鳴瓦斯反應の觸媒としての活性度と、飛唾條件と、及膜の構造との關係の研究である。陰極飛唾器は擦り合はせの蓋付フラスコで、陰極は白金線で先に引懸けを付け、外から封入した白金線に吊下げる。之に關して對稱的に二本の硝子管 (或は石英等々) を同様吊下げて、此等をして陽極と被着物とを兼ねしめる。飛唾は、氣壓 0.2—0.4mm. Hg. 電壓 1,000—3,000 Volt., 電流 1—10m. A., 時間 10分—1時間の範圍で種々條件を變じて多様の膜を造つた。對の薄膜は一つを常溫に於ける爆鳴瓦斯反應の觸媒能を氣壓の減少速度から測定し、他は之を顯微鏡又は電子廻折に依つて其の構造を研究した。其結果を總括すれば、

(i) O_2 中で出来る膜には、爆鳴瓦斯中で 10—168 分間の induction の後觸媒能を發揮するもの、(a) と、能力に於て差こそあれ何れも直ちに觸媒能を現はすもの、(b) と及全然觸媒として作用のないもの、(c) とが出来る。(a) は電壓電流が少い時又は電流電壓は相當に時間の短い時出来るが、之は陰極からの適當な熱の影響がないためらしい。其は之を 210° で少時置いて置くと (b) に成るからである。又 (c) は陰極が暑くなり過ぎたための如くである。(b) を 240° に處理すると直ちに (c) に變ずるからである。

Ar (0.2% O_2 、他に 3—4% の不純物有り) 中で出来る物は (a) は出来ず (b) と (c) 二種だけで、(b) は O_2 の物よりも一般に活性度が大きき氣壓を 11.6cm/min. Hg. で減少さす程のものもある。

N_2 を用ひても殆んど Ar と同じになる。

陰極飛唾の條件、其後の熱處理と膜の觸媒的活性度との極く大ざつばな關係を見付けた。

(ii) 又顯微鏡に依る觀察から (a) 膜には始め觸媒的活性中心が非常に少いが、爆鳴瓦斯と觸れさせて置くと段々生長し増加し遂に induction 期間の終りには (b) のやうに成るらしい。

(iii) 更に電子廻折に依る多様の寫真と膜の性質との比

較にして單なる結果の取まとめに過ぎず、膜の活性中心の本性を構造的に説明して居ない。

次に一言附記する事は此活性な膜は水中又は湿つた水素中で相當長らく活性を保つが乾燥した氣中又は真空中では少時にして活性を失ふ事である。(小野)

19. 金屬膜の觸媒的性質と構造 [I] Pt 膜の電氣的狀態

G. I. Finch 及 A. W. Ikin, Proc. Roy. Soc.,

145, 553-65 (1934).

著者が曩に加熱金屬の電氣的狀態の研究から觸媒能と電氣的性質との間に平行關係のある事を見出し、(前號後藤氏抄録参照) 又更に前の適當に活性化された Pt 板が常溫で O_2 又は H_2 の何れに觸れさしても正に荷電する事實よりして、研究を觸媒能と電氣的狀態との關係探求に發展せしめた。

Pt 膜の製法は前報記載の通りか又は O_2 を含まない膜を得る爲に O_2 を特に除いた Ar の循環氣流中で白金板(水で冷却)より飛離して造つた。此膜を内面を鍍銀して地絡した器中の電位計につながる針金に引懸け、爆鳴瓦斯を充して反應速度と表面電位と及荷電速度を一緒に測定した。電子廻折、熱處理實驗等と共に總括すると。

(1) 電氣的に活性な膜は又觸媒としても活性であるが電氣的に中性の物は觸媒としても不活性である。(2) 活性度は荷電速度に直接比例する(3) 電子廻折で調べると膜が活性である程各結晶が勝手氣儘に配置して居るが不活性な膜は配列した結晶を相當持つて居る(4) 活性な膜の電子廻折模様では擴散した back ground の強度は活性度が高い程大である。(5) 少時の加熱は膜の活性を消失せしめ、更に加熱を續けると次第に結晶が破壊され遂に無定形になる。

以上の結果を前報の其と結び付けて膜の活性の本体に就て推論を下せば、

(1) 觸媒能は膜の表面と O_2 か H_2 又は兩方との間の相互作用に依つて始めて決定されるものであつて、其場所て觸媒は電氣的に荷電される。斯の如く電氣的性質と觸媒能とは同一の根源を持つ。(2) 活性度は結晶粒子の大きさ又は配列に依つて決定されない。従つて活性の有無面してその根源は電子廻折に依つて明かにされない(3) 觸媒の活性は規則立つた配列を取らずに原子の周りに集中される。(小野)

20. 電解ニッケル薄膜の電氣抵抗

R. C. L. Bosworth, Trans. Farad. Soc.,

30, 549-54 (1934).

薄膜狀の金屬或は極めて細い針金の電氣抵抗及びその溫度係数が異狀に小なる事は多くの研究者の認める所であるが、著者はポロメーターに用ひる Ni の薄膜の電氣抵抗に就て次の如き結果を得た。

薄膜は stainless steel の上に電着せしめ、之を剃刀ではかき帶狀に截斷して用ひた。厚さ 0.07μ 以下の場合にはシェラックで補強する必要があつた。

膜の厚さと表面傳導度との關係を觀ると

1) 厚さ 0.4μ 以上の場合には

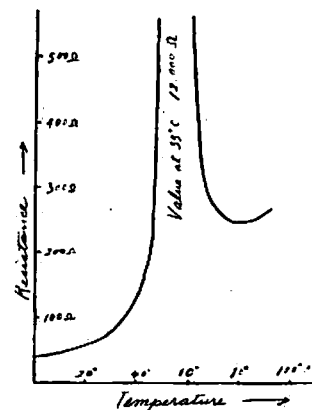
$$F(\text{表面傳導度}) = 127 \times (T(\text{厚さ}) - 0.20)$$

2) $0.1\mu - 0.4\mu$ の内では $F = 8.6 (T - 0.08)$

3) 0.08μ の程度では $0.31 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

一般に、Brounsford が sputtered film に於て認めた様な熱的ヒステリシス現象は認められなかつた。

0.08μ の薄膜に於ては、その抵抗の溫度係數に次の如き特異性が現れた。即ち圖に示す様に、室溫から次第に溫度を上げるに



從て急激に抵抗は増大し、 50°C 附近に於て極大を示し $60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ に於て一旦低下した後は徐々に上昇を示す。逆に溫度を下げて行く場合には、抵抗は次第に低下して元の値より少しく上で停止した。

この特異性は 100°C で數時間放置すれば消失するが、室溫に數日間放置すれば再び現れる。

この特異性に對する説明は與へられないが薄膜の構造變化に依るものと推察される。(後藤)

21. 放射性膠質の性質に就て Bi (NO_3)₃ の與ふる膠質溶液に就て

M. M. Haissinsky, Compt. rend., 198, 580-3 (1934).

1913 年の Paneth 及 Godlewski の實驗以來或種の放射性元素就中 Pb, Bi 及 Po の同位元素の鹽類溶液は Pu の或範圍内でコロイド溶液の總ての性質を呈す

る事が知られた。其の時から此の現象の性質に就て「真のコロイドが生成されたのか、或は不純物の吸着か。」と云ふ論争が起つた。O. Werner は1931年に酸及鹽類の存在に於て、Thb. 及 Thc の溶液の一定時間内に遠心分離する Thc の量は PH の函数として極大と極小のある事を見出した。極大は食鹽の添加の時も見出された。Werner は不可視のコロイド的不純物によつて吸着された Thc の負イオンが溶液中にあると假定し、亦補助の假説を作つて自己の實驗を説明してゐる。著者は此の假定の根據のある事を論じ様としてゐるが、Thc に對し Werner の觀察した興味ある事實は同條件に於て Bi 同位元素の行動を知るならば、もつとよく理解されるだらうと考へ次の實驗を行つた。

硝酸 Bi から、Bi の同量を含み、 PH の種々異なるコロイド溶液を調整する。實驗した酸の範囲内では、乳光度は Werner が遠心分離に對して觀察したのとは極大と極小が PH の値で夫々2.2と3.5にすれてゐるだけで他は同じ事の起るのが肉眼でも觀察される。此時試験管に沈積する量と、溶液中に残る量は放射性方法で定量する。然しもつと手取早くやるためには 0.001 M NaCl 溶液の一定滴数を極大分散度を持つ溶液中ではんのかすかに乳光を呈する様に溶液に加へて、1—2時間後に起る變化から大體の模様が分る。元の濾液と調整した溶液とは種々の電解質で沈澱するが負イオンに依る影響の方が大である。例へば濾液 10cc に NaCl 1cc を加へて乳光を生じる時の NaCl の極小 Mol 濃度は $10^{-3}M$ 程度である。故にこの Bi コロイドは正に荷電されてゐると考へられる。(寺元)

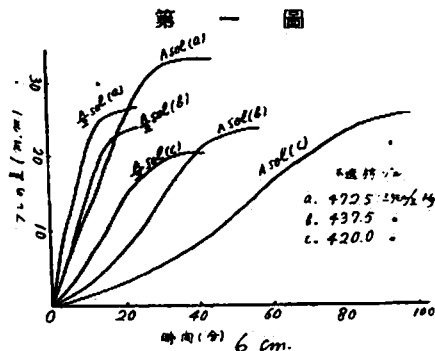
22. 凝固の動力學

N. V. Karekar 及 A. M. Patel. Trans. Farad. Soc., 30, 493-6 (1934).

ゾルの電解質による凝固速度は、Smolchowsky の理論に従ふ場合もあるが、然らざる場合も澤山見出されて居り、凝固速度 (C.V.) 曲線は S 字形にして自觸的な場合がある。所が此の自觸性が場合により見出されない事に就き Desai [Trans. Farad. Soc., 24, 181 (1928)] はゾルの濃度、純度、及膠質粒子の電荷によるものと考へて居り、本著者の一人 (P) と Desai は此の意見の正しき事を實驗的に確め得た。[Trans. Farad. Soc., 26, 128(1930)], 故に C. V. 曲線が自觸的な原因は膠質粒子に吸着せる安定化イオンにあつて、これが澤山吸着されて居る程自觸性は強く表はれると考

へられる。本報文の目的は此の見解を確めんとするにある。

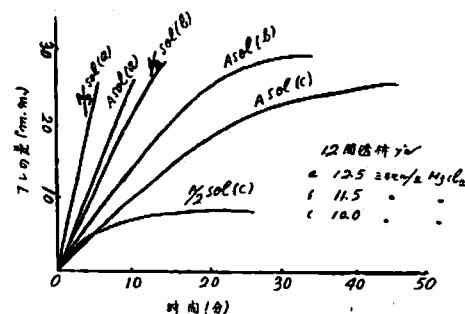
實驗に使用せるゾルは水酸化トリウムにして Müller 法に依つて製したるもの。此を傳導度測定用水にて稀釋する事により任意の濃度のゾルを得た。又純度は透析法によりゾル中に任意量の解膠剤を含む試料を得る事が出来た。凝固速度は光電池を使用する方法 (Desai 前出) により測定した。其の一例を示せるものが第一圖 (透析せざるゾルに就き得たる結果) である。圖に



於て横軸は時間を表はし、縦軸の数値は光電池に連結せる電流計のフレの差を表はすものであつて。これは即ち凝固量に比例するものである。曲線上の $\frac{A}{2}$ ゾルなる記號は其の濃度が A の $\frac{1}{2}$ なる事を意味するものであり [a] [b] [c] なる記號は圖に表示せる濃度の $MgCl_2$ を以て行へる實驗を表はす。

圖により C. V. 曲線が S 字形をなす事即ち自觸的である事が解る。此の現象はゾルが不純であればある程よく現はれるものであつて透析度の進むにつれて漸次消滅し12日も透析せるものは第二圖の如く全然消滅

第二圖



するのである。斯る現象即ち自觸能の消滅する事は一定純度のゾルを漸次稀釋して行く時にも現はれる。此の事實は曲線の自觸性は膠質粒子上の電荷が充分に減

少せざる間は持続するものであり、電荷が或極少量に達する時に始めて消失すると云ふ Patel 及 Desai (前出) の実験結果と一致するものであり、従つて著者等の見解の正しき事を示すものと云つて居る。又第一圖より一定濃度のゾルにつき電解質 $MgCl_2$ の濃度の小なる程自觸性の強く現はれる事が分る。又 $MgCl_2$ につき得たる結果をそれに對應する $NaCl$, $AlCl_3$ (Patel 及 Desai 前出) のそれと比較する時は自觸性の現はれる傾向は $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ の順序に大であると云ふ。これは陽イオンの安定化能はその電荷に比例する事を示し、C. V. 曲線の自觸性を考察する時にその影響を考慮に入れねばならぬ事を示すものであると云つて居る。(寺元)

25. 急速氣體反應速度の新測定法

L. Frommer 及 M. Polanyi, Trans. Farad. Soc.,

30, 519-29 (1934).

Na とハロゲン化合物の反應速度の測定に就て、著者等は曾て二つの方法を發表した。

その一つは、極めて稀薄な濃度に於ける焰を觀察するものであつて、排氣管内に相向つて注入される反應氣體が出會ふ部分に生ずる反應帶の幅を測定するのである。この方法は器壁の作用無き場合に限り用ひられるものであつて反應速度も衝突數100中1の程度以上に有効な場合に限られて居る。[Z. physik. Chem., (B) 1, (1928); 本誌第3巻第2輯155頁]

第二の方法は "diffusion method" と呼ばれ、一方の氣體が過剰に存在する容器内に他の氣體を流入する時、その後者の濃度が一定濃度迄減少する距離の測定に依るものである。この方法は衝突數10中1の程度以上に有効である様な急速度の場合には都合が悪い。[Z. physik. Chem., (B) 11, 97, (1930)]

新測定法の原理は

n: 毎秒容器に注入される Na 蒸氣の量

c: 容器内のハロゲン化合物の濃度

N: 定常状態で進行する反應帶中の Na 原子の數なる時、この反應速度恒數は

$$k = \frac{n}{N \cdot c}$$

に依て與へられ、この n, N 及び c を夫々實驗的に求める事にある。而して、n 及び c は反應氣體を運ぶ "carrier gas" の速度から計算される。(前報参照)

N の計算に就て特に詳しく記述されて居るが、要す

るに、Na の共振輻射がこの焰中を通る時に起る吸收狀態を撮影して、之を標準の吸收寫真と比較して、各部分の濃度をフォトメーターで測定して、夫々の部分の Na 原子の量の總和を算出するのである。

反應に用ひられたのは Na と臭化メチル及び鹽化メチルで、後者は前者の25分の1の速度を示した。温度の上昇と共に僅かであるが增加を示して居る。

(後藤)