

## 抄 録

## 15. 他の氣體による Cd 共鳴輻射の消去

H. C. Lipson &amp; A. C. G. Mitchell,

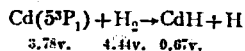
Phys. Rev., 48, 925~30 (1935).

共鳴輻射の強度は、他の氣體の混入に依つて弱められる。それは勵起原子が、他の氣體分子との第二種衝突によつて、光の輻射以前に勵起状態を去るからである。此の如き共鳴輻射の消去に関しては、Hg 及 Na の蒸氣に就て研究せられたが、未だ Cd に就て定量的の結果が無かつた。Cd は Hg と相似のスペクトルを現はすものである。著者は Cd の 3261 線 ( $5^3P_1 \rightarrow 5^1S_0$ ) の共鳴輻射に就て、種々の氣體 ( $H_2$ ,  $D_2$ , CO,  $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) による消去を測定し、之より衝突面積  $\sigma_0^2$  を計算した。

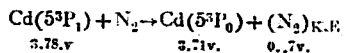
例へば (Cd 蒸氣,  $210^\circ C$ )  $H_2$  に於ては、其壓力 0.01mm より影響が現はれ、0.4mm に於て強度は半減し、 $D_2$  に於ては 1.5mm にて半減する。一般に混入氣體の壓力の増す程、消去は著しくなり、他氣體の壓力  $P$  と消去度  $Q$  (他の氣體の存在する場合と、しない場合との共鳴輻射強度の比) の逆数とは Stern-Volmer 式によりて直線的關係にある。この直線の傾斜より衝突面積  $\sigma_0^2$  が計算出来る。その結果は

| 氣 體                                | $H_2$ | $D_2$ | CO   | $NH_3$ | $N_2$ | $CH_4$ |
|------------------------------------|-------|-------|------|--------|-------|--------|
| $\sigma_0^2 (\times 10^{16} cm^2)$ | 0.67  | 0.19  | 0.14 | 0.041  | 0.021 | 0.012  |

$H_2$  の衝突面積の大なる事は次の如く説明される。即ち Cd ( $5^3P_1$ ) のエネルギー 3.78volt は、丁度  $H_2$  を分解し、CdH を生成するに要するエネルギーに等しい。故に次式



の如き化學反應が起る。CdH の帶スペクトル及 H の生成は Bender によりて確かめられてゐる。 $D_2$  に於ても同様である。又 Cd ( $5^3P_1$ ) のエネルギー 3.78 volt は、 $H_2$  又は CO の振動エネルギー (夫々 3.73 volt 及 3.83volt) に移る事も考へらる。 $210^\circ C$  に於ける分子の平均運動エネルギーは 0.07 volt となつて、丁度 Cd ( $5^3P_1$ ) と Cd ( $5^3P_0$ ) とのエネルギー差に等しい。故に



の如く準安定状態の Cd ( $5^3P_0$ ) を生ずる事によつて

も説明される。 $NH_3$  及  $CH_4$  に就ては分光學的數値が不足であるが、 $H_2$  以外は氣體分子の分解反應は起らないものと見られる。要するに共鳴輻射の消去現象は、唯一の機構を以ては説明されないもので、上述の種々の過程の中、エネルギーの出入の最も少ないものが最も有效であると云へよう。(北川)

16. 長く繼續する活性窒素、衰微法則と  
壓縮による光度の増加法則

Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. A,

151, 567~84 (1935).

〔I〕 容器壁の繼續時間に及ぼす影響。活性窒素の後發光 (after-glow) の繼續時間並に消滅する迄の光の全量は實驗條件に依りて變化する。之は容器壁が接觸的にはたらき、活性窒素を破壊するからである。即ち活性窒素は、發光する反應 (均一相に於て) 及び發光しない反應 (不均一相に於て) の何れかに依つて段々減少する。本實驗にては、無電極放電によつて活性窒素を製し、之を直徑 29cm の硝子球内に導き、其の内面に種々の物質を塗つて後發光の衰微する時間を測定し、壁の接觸作用を查へた。

その結果、純硫酸又は磷酸を塗つた場合に最も繼續時間が長く、随つて壁の接觸作用を少くする事が出来た。磷酸を内面に塗つた大硝子球内にては、發光は實に6時間餘も眼に認められた。

〔II〕 衰微法則。活性窒素の後發光が時間と共に衰微する際の光度を、次の二種の硝子球に就て測定した。

- (a) 内面に磷酸を塗つたもの (壁上の反應は非常に少い)
- (b) 内面に Apiezon oil B を塗つたもの (壁上の反應が著しい)

是等の反應容器に於ける反應速度即ち衰微曲線は大いに相異し、(a) に於ける反應を殆ど均一相反應と見做せばそれは二次 (或は三次) 反應式、(b) に於ける不均一相反應は一見一次反應式に従ふ。

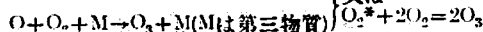
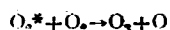
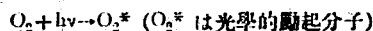
〔III〕 壓縮實驗。後發光を早する活性窒素を壓縮すれば光度を増加する。然し再び元の容積に戻しても、同時同定容積にて放置した場合より、光度は弱くなつてゐる。即ち高濃度に於て衰微率は大なるが

故に、反応は一次以上である事が分る。今一定の容積より、其の  $\frac{1}{3}$  の容積迄壓縮し、その直後の光度を測定した結果、光度は體積の二乗に逆比例する。若し發光反應が二個の窒素原子と一個の窒素分子との三重衝突にて起るものと假定すれば、一定容積に於て、窒素分子数は一定にて、反應は外見上二次に見える。然し壓縮實驗により、體積を變化すれば、光度は體積の三乗に逆比例しなければならない。之は實驗の結果に合はない。従つて發光反應には窒素分子は與らないと考へられる。此の結論は又一定容積にて壓力を減少した場合、衰微時間に影響のない結果をも説明される。(北川)

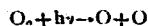
### 17. 酸素分子の Predissociation

P. J. Flory, J. Chem. Phys. 4, 23 (1936).

酸素分子は短波長の方に Schumann-Runge の帶吸收 (1751Å ~ ca. 2000Å) 及 1751Å 以下の連續吸收を持つてゐる。酸素の光化學に於てこの二つの吸收領域に於ける光の作用によつて起る化學反應の差は今迄は光學的に勵起された酸素(帶吸收の場合)と酸素原子(連續吸收の場合)の反應能力の差によるものとして説明されてゐた。しかるに著者は種々の理由から酸素は帶吸收の領域で predissociate するものと結論した。連續吸收によつては一つの勵起されざる  $^3P$  原子と勵起された  $^1D$  原子を生じるに反し predissociation によつては二つの勵起されざる  $^3P$  原子を生じる。従て連續吸收と帶吸收の領域の光による化學反應の差は  $^1D$  と  $^3P$  との差に歸せられる。著者の説が正しいとすると酸素の光化學に對する從來の考へは多少變更されねばならぬ。例へば帶領域の光による  $O_3$  生成反應は從來



と考へられてゐたが著者の説に従へば



となる。(田村)

### 18. 凝縮状態の重水素の熱的性質

K. Clusius u. E. Bartholomé, Z. physik.

Chem. [B], 30, 237~57 (1935).

重水素の發見以來其の性質に關して種々の研究が

發表せられたが、純粹の  $D_2$  の液態及固態に就ては最近に於ても未だ研究が不充分であつた。其處で著者等は此の方面の研究に着手し、精密なる實驗に依り殆ど純粹の  $D_2$  の蒸發熱、分子熱、融解熱、融解曲線、分子容等を決定した。そして尙是等の實測値から他の種々の量を計算した。其の結果を總めて  $H_2$  の場合と比較したのが下表である。

|                                   | $D_2$                | $H_2$                |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| 19.65°K に於ける蒸發熱.....              | 302.3cal.            | 219.7cal.            |
| 0°K に於ける昇華熱 .....                 | 274.0cal.            | 183.4cal.            |
| 融解熱 .....                         | 47.0cal.             | 28.0cal.             |
| $C_p$ から求めた特性温度( $\theta$ )... .. | 89°                  | 91°                  |
| 融解點 .....                         | 18.65°K              | 13.95°K              |
| 三重點に於ける .....                     | 40.5                 | 30.3                 |
| 融解曲線の傾斜 .....                     | Kg/cm <sup>2</sup>   | Kg/cm <sup>2</sup>   |
| 三重點に於ける液態分子容... ..                | 23.14cm <sup>3</sup> | 26.15cm <sup>3</sup> |
| 三重點に於ける .....                     | 2.66cm <sup>3</sup>  | 2.83cm <sup>3</sup>  |
| 分子容の差( $\Delta v$ ) .....         |                      |                      |
| 三重點に於ける固態分子容 ..                   | 20.48cm <sup>3</sup> | 23.31cm <sup>3</sup> |

此の様に  $H_2$  と  $D_2$  とは著しく性質が異なる事が明かにされたが、兩者は單に原子核の質量のみを異にし、電子殻に關しては全く同一であるから、上記性質の相違は凝縮状態に於ける分子間の力が兩同位元素に於て本質的に異なる爲とは考へられない。従つて主として凝縮状態にある分子間の振動の零點エネルギーの相違に原因するものと思惟される。實際又其の様にして上述の結果を大體説明出来るのであるが、同時に尙振動の非調和性を考慮しなければ満足な説明を與へる事が出来ない。例へば上の表の  $\theta$  の値は單に兩同位元素の質量の相違のみを考慮すれば  $1:\sqrt{2}$  の比になる筈であるが、兩者の  $\theta$  が殆ど同一値を取るのは  $H_2$  の場合の振動の非調和性が  $D_2$  の場合よりも甚だしい爲に上記の質量の差の影響が打消されてゐるものと考へられる。

兩同位元素の融解曲線は何れも Simon の半理論式

$$\log(a+p) = c \log T + b(a, b, c \text{ は恒數})$$

に依りよく表され、且つ  $b, c$  は兩者同一であり、 $a$  のみ異なる。此の  $a$  は Simon に依れば凝縮系の内部壓(凝集壓一反撥壓)を表す量となるが、兩同位元素の融解曲線の位置から實際に此の事を確める事が出来た。(外山)

### 19. Fe-Ni 合金を電解的に分離 する方法に就いて II.

F. Marschak, D. Stepanow u. I. Lewius,

Z. Elektrochem., 41, 586 (1935).

本研究は前同からの研究の繼續であつて、電解質中の Ni 及び Fe の混合比、電解期間及び電流密度 (0.5~3 Amp/dm<sup>2</sup>) が Fe-Ni 合金を分離沈積上に如何なる影響を有するかを確認せんとするにある。著者は先づ電解質中の Fe 及び Ni の混合濃度を 0.7n 及び 2n 場合に於いて、 $\frac{Ni^{++}}{Ni^{++}+Fe^{++}}$  を 0.20, 0.90 及び 0.90 の三場合に於いて、陰極析出中の Ni の % を各種の電流密度で調査してゐる。それによると實驗結果は次の如くなつてゐる。

| 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | 溶液に於ける Fe, Ni<br>イオンの 總 濃 度       |                     |                      | 溫 度<br>°C |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------|-----------|
|                           | 2n                                | 2n                  | 0.7n                 |           |
|                           | $\frac{Ni^{++}}{Ni^{++}+Fe^{++}}$ |                     |                      |           |
|                           | 0.29                              | 0.90                | 0.90                 |           |
|                           | 沈澱に於ける Ni 含量                      |                     |                      |           |
|                           | $\text{I}$<br>Ni %                | $\text{II}$<br>Ni % | $\text{III}$<br>Ni % |           |
| 1                         | 11.4                              | 65.7                | 77.3                 | 18        |
| 2                         | 13.7                              | 73.6                | 81.8                 |           |
| 4                         | 17.7                              | 79.1                | 85.2                 |           |
| 7                         | 17.0                              | 85.4                | 79.0                 |           |
| 10                        | 22.8                              | 75.8                | 85.5                 |           |
| 0.5                       | —                                 | —                   | 62.3                 | 40        |
| 1                         | 10.6                              | 55.2                | 71.1                 |           |
| 2                         | 11.7                              | 60.4                | 75.1                 |           |
| 4                         | 14.1                              | 65.2                | 81.8                 |           |
| 7                         | —                                 | 69.4                | 83.7                 |           |
| 10                        | 17.7                              | 72.2                | 84.4                 |           |
| 15                        | 20.4                              | 79.3                | —                    |           |
| 0.5                       |                                   | 69.8                | 72.2                 |           |
| 1                         |                                   | 69.4                | 71.8                 |           |
| 2                         | 結果は非<br>再 生 的                     | 67.6                | 70.2                 |           |
| 4                         |                                   | 67.5                | 76.2                 |           |
| 7                         |                                   | 70.5                | 80.0                 |           |
| 10                        |                                   | 73.8                | 84.3                 |           |

之れに依れば電解質中の Fe 及び Ni の濃度比がその析出 Ni 量に大なる影響を有することが分る。即

ち  $\frac{Ni^{++}}{Ni^{++}+Fe^{++}}$  の比が小なる場合 (Ni 量の小さい電解質) は Fe の析出を増し、Fe 及び Ni の混合濃度が減じても、その  $\frac{Ni^{++}}{Ni^{++}+Fe^{++}}=0.90$  なる時は却つて析出量は増加を示めすことを見出してゐる。電流密度は 0.5~3 Amp/dm<sup>2</sup> 迄に於いて比較的その影響に差違が大い。又温度の影響は液中の Ni 濃度に関して、その析出に影響を與へる。かくて Fe-Ni 合金の電解条件を指摘してゐる。(連水)

### 20. 活動電極に於いて同時發生する陰極 及び陽極の直流電流分極

〔I〕 白金、パラジウム及び金を活動  
電極として用ひたる場合P. S. Tutundzic, Z. Elektrochem.,  
41, 602~11 (1935).

本研究は活動電極として金、白金及びパラジウムの如き異なる金属を用ひたる場合及び同一活動電極を用ひて異なる電解質を用ひたる場合に於いて、夫々陰極に發生する水素が該電極の過電壓現象に如何なる影響を與へるかを調査研究し以て、之れによつて該電極の過電壓の理論的考案をせんとするにある。從來此の過電壓に関する研究は多くあるが著者は之等と全く異つた方法即ち先づ上記電極を用ひ、之れを陰極とし陽極には正規陽極の外に補助陽極を併用した。又電解質として 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用ひて、同時に陰極水素過電壓を發生せしめ、此の過電壓變化をカロメル標準電極を用ひて測定したものである。此の場合、正規及び補助兩陽極より該陰極に作用せしむる電壓は 0 から 100% の間に於いて夫々變へて加壓した。

その結果によれば白金の場合、電流密度 12.10<sup>-1</sup> Amp/cm<sup>2</sup> に於いて水素の分解電壓は -0.205~+1.130 V の間にあることが分つた。而して、若しかる陰極に Pt, Pd, 及び Au の貴金属を用ひて、同時に陰極性又は陽極性の直流分極をなさしめて、水成生電壓を電流密度 0 Amp/cm<sup>2</sup> に於いて求むれば +0.927±0.005 V となり、之れは夫々の三種金属に於いて一致して到達し得る所であることを見出した。但しその電流密度の異なる場合に於いては金、白金及びパラジウムの夫々に於いて特有の價を與ふる。而して Au 及び Pt に於いて陽極分極 (82~83%), 陰極電壓 0.820~0.815 附近に於いて相合致する一致

點が見出される。然れども Pd に於いては之が見出されない。之によつて見れば、陰極に於ける水素過電壓は同時發生の陽極分極を 100% に於いて測定することはよくないことが分る。即ち陰極水素過電壓は陽極分極の該限點を超すと却つて負効果を呈し、しかも一致しない結果を示めずこととなつて。(速水)

## 21. 硝子内への銀の擴散に就いて

O. Kuboschewski, Z. Elektrochem., 42, 5~7 (1936).

本研究はカイザー・ウィルヘルム金屬研究所でなされたもので、研究動機はフライブルグ大學の物理化學教室の Dr. W. Seith 氏の暗示によつて着手したのである。著者は Na-硝子表面に例の銀鏡を作る方法で表面鍍金(その厚さ 0.017cm)をなすと、該銀は次第に硝子内部に擴散して行く、その擴散速度を正確に測定しその速度式は今擴散速度恒数を  $D$  とすれば次の如きもので與へられることを示した。

$$D = \left( \frac{M}{\sqrt{Z}} \right)^2 \cdot \frac{\pi}{2M_s^2}$$

茲に  $M$  は銀の擴散による  $\text{cm}^2$  について變化量、 $Z$  は時間、 $M_s$  は銀の擴散の飽和に達した時の量である。而して此式に於いて著者は  $\frac{M}{\sqrt{Z}}$  が實測値から、計算して一定値を與へることを示めし、更に  $540^\circ\text{C}$  に於ける擴散速度恒数は  $9.5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{ pro Tag}$  である。

然るにかゝる銀の硝子中への擴散速度は酸素瓦斯の存在によつて著しき影響を受けることを見出した。即ち著者は  $\text{O}_2$  瓦斯の諸種の壓力下で 8~24 時間放置して、その擴散數量を見たるに、その酸素の壓の小さな程、その擴散を著しく、減退せしむることが分つた。而して、著者は銀の Na-硝子中への擴散を殆んど防止するに要する酸素量は單にその存在程度にて可なることを指示してゐる。(速水)

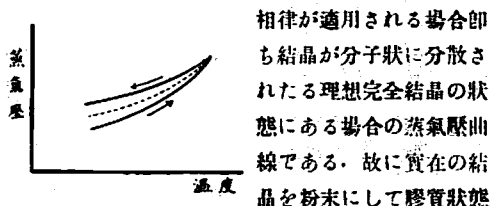
## 22. 表面擾亂の實在結晶系内部への傳達 [V]

D. Balarew, Z. physik. Chem.

[B], 30, 152~6 (1935).

著者は曩に固體と固體とが接觸したる場合に其の表面に於ける擾亂作用は深く結晶の内部の方へも傳達するものであることを提言した。又實在の結晶は一般に無數の小結晶の集合状態即ち膠質状態に分散

されたる所謂モザイク構造に於て熱力學的平衡状態に存するのであるから相律と相反する事實を呈する事がある事を指摘した。次の一例は之を證するものとした。例へば結晶水を持つ鹽類結晶の蒸氣壓は之を脱水して或る一定温度に至らしめたる場合と一度脱水したるものに復水して同一温度に至らしめる場合とで相違するのである(圖参照)。圖に於て點線は



相律が適用される場合即ち結晶が分子狀に分散されたる理想完全結晶の状态にある場合の蒸氣壓曲線である。故に實在の結晶を粉末にして膠質状態に於ける平衡状態より離れしめたならば、此の脱水曲線と復水曲線との間の差は小になり、極限に於て共に點線に一致することが考へられる。此の事は既に著者によつて實驗的に證明されたことである。然らば今大なる含水結晶表面に他の結晶を接觸せしめた場合には如何なる現象が起るであらうか。此の接觸部の擾亂作用は内部にまで傳播されるが故に、實在結晶の膠質分散状態に於ける平衡は破れ、恰も結晶を粉碎せる場合と同一結果が現れることが想像される。著者は



系の蒸氣壓を之の純粹なる場合と之に NaCl, KCl,  $\text{PbCl}_2$  結晶を接觸せしめたる場合とにつき  $27.8 \pm 0.1^\circ$  に於て測定し圖に於けると同一の結果を得た。即ち之等と接觸せる  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の脱水曲線は接觸せざるもののそれより上昇し、復水曲線は反對に下降することを見たのである。之を以て著者は結晶表面に於ける擾亂作用は結晶内部の方へも深く傳播するものであり、同時に實在結晶は膠質分散状態に於て熱力學的平衡にあることの證として居る。(李)

## 23. 害虫驅除液の“濡らし方”の測定法

H. L. Cupples, Ind. Eng. Chem., 27, 1219~22

(1935); 28, 60~62 (1936).

植物や動物の害虫驅除用藥液は一般に脂肪性或は蠟質の表面に用ひられるものであるから、その藥液がそれらの表面をよく濡らすか濡らさないかに依てその效果に著しい差が生ずるわけである。この濡らし方を補助促進する爲には、石鹼を混入するのが通例で、例へば硫酸=コチン溶液に石鹼を混じしたものか

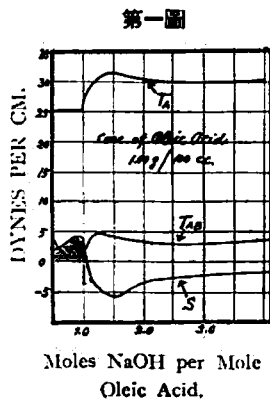
最も多く用ひられてゐる。

水 600- 亞硫酸<sup>1</sup>部の溶液は家畜の毛を洗ふのに殆ど無効であるが、之に石鹼と油の少量を加へると、極めて能率がよくなる。又サボン (1%), カプロン酸ソーダ (15%), オレイン酸ソーダ (少量) の溶液は昆虫の氣管を透過する力が殆ど無いが、オレイン酸ソーダを (0.5%) 以上になると極めて有効である。

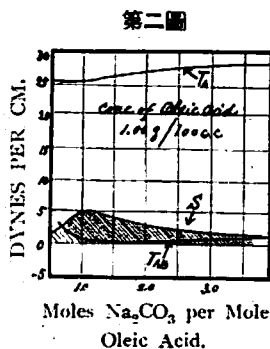
俗、實際問題として、これらの溶液の濡らし方の比較試験をどうすればよいかと云ふ事であるが、之に對して、曾ては、その溶液の表面張力が小さい程濡らす力が大きいと考へられた事もあつたがこれは實際上正しくはなかつた。Lovett は林檎の皮の蠟を塗つた硝子管を用ひて、それに対する毛管現象の差を以て、濡らし方を比較し様としたが、この濡らし方は固體を液體に突込む時の濡れ方 (Immersional wetting) であつて、固體の上に液滴を置いた場合の濡れ方 (Spreading wetting) [本誌6卷113頁紹介参照] を示さない。又昆虫の表皮に對する藥液の接觸角を測定した人もあつたが、これは理論的根據はあつても、曲面をなす表面に對しては實驗的困難が伴ふ。

そこで著者が濕潤性の比較として採つたのは、礦物油面に對する該藥液の Spreading coefficient (S) であつて、これは  $S = T_B - T_A - T_{AB}$  に依て與へられる。茲に  $T_B$  及  $T_A$  は夫々礦物油及該溶液の表面張力で  $T_{AB}$  は兩液の界面張力であつて、S が大になる程溶液の擴散性が大となる事を意味し、著者はそれが濕潤性の大になる事に對應するものと考へた。而して、 $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_{AB}$  等は夫々 du Noüy の張力計に依て直接測定した。

先づ水溶液 100 c.c. 中オレイン酸 1g—0.1g のものに對して NaOH 或は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の量を變へた場合



$T_A$ ,  $T_{AB}$  及び S が如何に變化するかを觀察した。その代表的な結果を示すと圖の通りである。即ち S は NaOH に對して極めて敏感に變化し、且 S を正にする範圍が狭いのに反し  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の方は S に對する影響が比較的小で且 S の正になる



には一層表面の性質に大きな影響を與へる事と思はれる。上の實驗は凡て礦物油表面に就て行はれたが、これが實際の場合、例へば昆虫の表皮の如き表面と何の程度の同一性があるかに就ては述べて居ない。(後藤)

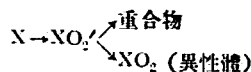
#### 24. 乾性油の單分子層中の反應 (I—II)

G. Gee & E. K. Rideal, Proc. Roy.

Soc. [A], 153, 116—41 (1935).

乾性油の膜が空氣中に於て次第に固化する現象に於て酸素が如何なる役割をするかに就ては從來種々の議論が行はれてゐた。R. S. Morrell によれば先づ不安定な過酸化物を生じ此物質が重合を起すのであると云ふ。著者は水面に油の單分子層を作り表面壓の測定と界面ポテンシャルの測定とによつて此説の正しき事を實證した。

試料は  $\beta$ -elaeostearin の maleic anhydride compound を使用し、之を稀薄な硫酸溶液の上に擴散させ、通常の方法により先づ表面壓の測定から試料分子の形狀とその大きさを算出し、之が重合體となつて如何に變化するかを觀察した。界面ポテンシャルの測定も之と平行に行ひ、電氣能率の變化を觀察した。種々の表面壓に於て膜を酸化せしめ、酸化速度、重合分子の大きさ、及び電氣能率の變化を見た處表面壓に大いに影響される事から最初の酸化生成物は不安定で直に次の反應に入ると考へられる。その反應は過酸化物の重合反應のみならず異性化反應を伴ふものと考へられる。即ち、



此兩種の反應は別々に測定し得る。何となれば重合反應は表面壓に大いに影響される。故に充分小な

る表面に於ては殆んど異性化反応のみが行はれる。圧を大にすれば重合反応が促進される。異性化反応の速度測定より単分子反応なる事が解り、活性化エネルギーとして 19kcal/mol、最初の過酸化水素生成反応も単分子反応であり、6.5kcal/mol なる事が解つた。尚  $\text{NO}_2$  なる異性体も重合を起す事が認められた。

重合反応に於ては一度気体の連鎖反応に於けるが如く或物質により連鎖の破壊が行はれる。之には例へば hydroquinone の如く膜の下方の水中に溶かして有効な場合と、ethyl myristate の如く膜の中に溶かして連鎖の破壊される場合と2種の方法がある。

次に著者は重合反応の動力學を論じ、Semenoff の気體系に於ける連鎖反応の理論を斯かる凝縮系に適用して之に成功した。連鎖破壊物質の作用も著者の理論によつてよく説明せられるとした。(窪川)

## 25. 脱水素及び脱水反応に於ける Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合觸媒の活性度

A. A. Balandin u. A. M. Rubinstein, Z. physik. Chem. [B], 31, 195~213 (1936).

イソアミルアルコールは Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の觸媒作用に依つて平行的に脱水素及び脱水反応を起す。斯く觸媒に依つて一分子が二つの異なる分解反応を平行して行ふ問題に就いては著者等の前報 [Phys. chim. Acta URSS., 2, 345, 361 (1935)] に於いて種々議論した。觸媒のある決まつた構造がかかる反応を支配するものと考えてその状態と實際の反応速度とを關係づけるにはその構造に動力學的な實測係数が與へられなければならない。著者等は十種の Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を觸媒とし夫々の脱水素、脱水、アルデヒドの分解(脱水素に依る生成物) 反応に對する反応速度と活性度を測定した。この際 Arrhenius の反応速度式  $k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$  を應用し  $k_0$  及び  $Q$  の値を求めた。前報 [Balandin, Z. physik. Chem. [B], 19, 451 (1932)] に於いて觀察された様にこの場合にも  $\log k_0 = aQ + b$  なる關係式が成立することを確めた。各觸媒の活性度は反応したるアルコールの%を以つて比較した。即ち反應管に一定量のアルコールを流し上記の反応を行はしめた後アルコール分を凝縮し、同時に發生する瓦斯をガスピュレットに集めて測定し兩者から算出した。三種の反應の進行状態は發生したる瓦斯

を Orsat-Lunge の裝置を用ひて分析しアルコール 1cm<sup>3</sup> から生成せられる水素、酸化炭素、不飽和炭化水素の量を測定して夫々決定した。Ni 表面の活性中心及び活性化エネルギーは脱水素反應に關係し又 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は脱水反應と關係するから兩者の混合觸媒の製造操作が當然兩反應の状態を決定するものと考へられる。觸媒は分子比で Ni:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1 とし Ni 及び Al の硫酸鹽、鹽化物、硝酸鹽を用ひ、之を苛性曹達又は炭酸曹達で水酸化物又は炭酸鹽として沈澱し、次によく水洗し、濾過乾燥して反應管中で 320~340°C で水素を以つて還元して造つた。Al は還元されないで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形で Ni の擔體となるものと考へられる。又あるものは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を全部沈澱によらないで別に既成の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を一部加へて造つた。最も活性度の大きかつたのは NiCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を原料として造つたものであつた。

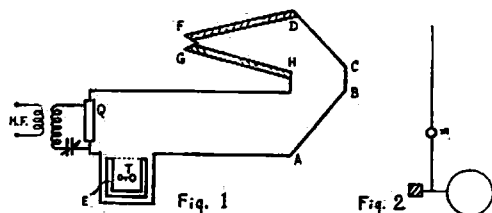
上記三反應の活性化エネルギー及び  $k_0$  の値は夫々の反應に就いて各觸媒によつて異なるが  $Q/\log k_0$  の値は大體等しかつた。Cremer, E., [Z. physik. Chem. [A], 144, 231 (1929)] はききに單一觸媒に依るエチルアルコールの脱水素及び脱水反應の活性化エネルギーは等しいことを報じて居るが著者等の場合は三反應がお互に不同であつた。最後に著者等は混合觸媒の活性場所はその兩成分の接線であつて Schwalb 等の topochemischen Theorie に於ける界線と同種のものであらうと云つて居る。(遠藤)

## 26. 液體中に於ける超音波の擴散の存在

P. Biquard, Comp. rend., 292, 117~9 (1936).

液體に依る超音波の吸收の研究によつて Stokes 及び Kirchhoff の古典的理論では 4,000~10,000 キロサイクルの超音波の示す現象は説明出來ぬ事が知られる。色々な有機液體について吸收係數を見るに、その粘度並びに熱傳導度を考慮に入れて計算した値よりも 3~100 倍大であることが觀測される。最近 R. Lucas は、この著しい吸收は液體の動作が複雑になり光の擴散と同様な機構に依つて音のエネルギーが擴散されるものとして説明せんとした。後述の實驗はその存在を示す爲のものである。超音波は圖に示せる如く高周波の振動をせる水晶板 Q に依つて得る。使用せる液體、トルエンは圖の容器に入れ、發射された超音波は AB, CD で反射せしめられた後 DF, GH なるコルク室で連續的の反射をして完全に吸

收される様にする。尚ほ使用周波数  $7.93 \cdot 10^6$  (トルエン中の波長:  $0.17 \text{ mm}$ ) では、雑多な反射を繰返した後に水晶板に向つて歸つて来る超音波のエネルギーは最高  $1/60,000$  の程度である。超音波の擴散を説



明する爲、音波束と直角方向に第二圖に示す様な振り振子 T を設ける。これは徑  $3 \text{ cm}$  の圓板、吊線は徑  $0.04 \text{ mm}$ 、長さ  $33 \text{ cm}$  の焼銅線との組合せで作る。T は金屬容器壁との間の電氣的引力又は其の他の悪影響を避ける爲に二重壁の圓ひ E の中に置き、輻射壓による振れを測定するのである。これを平衡の状態に引戻すには針金に  $5^\circ$  の振れを必要としたが、もしもこれを音波の主流に置くとときは約  $3600^\circ$  を要した。以上の實驗に徴して液體に依る超音波の擴散の存在が確證されたのではあるまいか。これらの研究は極く正確に行はれてゐる。(平林)

## 27. 液體による超音波の吸收の温度に伴ふ變化

E. Baumgardt, Comp. rend., 202, 203~4 (1936).

P. Biquard その他二三の人々の實驗に依つて、液體による超音波の吸收係数の測定値は理論値よりも遙かに大なる事が知られる。理論式に於ては液體の粘度に關する項即ち、 $\alpha_n = 2\eta\omega^2/3\rho_0 V_0^3$  が重要な役割をする。但し  $\eta$  は粘度係數、 $\rho_0$  は密度、 $\omega$  は振動數、 $V_0$  は音速を表はすものとする。液體に於ては  $\rho_0$ 、 $V_0$  及び  $\eta$  は温度の函數であるから  $\omega$  を一定としても温度に關しては  $\alpha_n(t) = \text{const.} \cdot \eta(t)/\rho_0(t) [V_0(t)]^3$  となる。著者は振動數  $7.9578 \cdot 10^6$ 、 $18 \sim 40^\circ \text{C}$  に於て水に依る超音波の吸收の温度に伴ふ變化を見た。方法は P. Biquard の行へる如く、超音波に依る光の廻折を利用するものであるが、誤差を少くする爲に著者は次の様にした。即ち水晶振動子より一定の距離に於て室温に於ける吸收係数を完全に測定し、後異なる温度にて光線の廻折される割合を見、音の強度は温度の函數として計算した。水の場合では  $18 \sim 40^\circ \text{C}$  に於て、千分の幾何の程度であるが吸收係數の計算に導入される誤差も同程度のものである。

| $t^\circ$ | $100\alpha_n \text{ theor.}$ | $100\alpha_n \text{ exp.}$ | $\alpha_n \text{ theor.}$<br>任意單位 | $\alpha_n \text{ exp.}$<br>任意單位 |
|-----------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 18.6      | 0.573                        | 1.73                       | 100                               | 100                             |
| 22.2      | 0.500                        | 1.53                       | 87                                | 88.5                            |
| 22.5      | 0.493                        | 1.49                       | 86                                | 86                              |
| 31.2      | 0.393                        | 1.21                       | 68.5                              | 70                              |
| 39.5      | 0.327                        | 1.04                       | 57                                | 60                              |

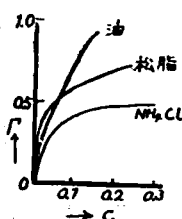
最後の二欄は各々任意の單位にて表はせる吸收係數の理論値並びに實驗値であるが實驗誤差を除いてよく一致値を見、又温度に伴ふ吸收係數の變化は  $\alpha_n = \text{const.} \cdot \eta/\rho_0 V_0^3$  より推知し得る事を示して居る。(平林)

## 28. Aerosol 粒子の瓦斯及蒸氣收着

A. Krassilshikow, Kolloid-Z., 74, 138~47 (1936).

本研究はパラフィン油、松脂 (コロホニウム) 及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の aerosol の臭素收着量を  $18^\circ \text{C}$  に於て測定したものである。aerosol は何れも空氣を分散媒とし、aerosol 生成に當つて之に臭素を混入した。粒子の大小は落下法で平均約  $1.8\mu$  と測定された。

收着量決定の原理は aerosol のあるときとない時との空氣中に混在する臭素の擴散速度の差を利用するのである。臭素の擴散速度を決定するには、鉛直に置かれた内徑  $8 \text{ mm}$  の管中を下から擴散せしめて  $25 \text{ cm}$  距る上端に置かれた沃素澱粉紙の青變に要する時間を計り、其速度を  $\text{cm/hour}$  で表はす。收着量算出の要領は、上述の如くにして、 $0.1 \sim 1.0\%$  (體積) の臭素濃度 (收着前) の空氣及 aerosol に就て臭素擴散速度を測定して、之と臭素濃度との關係を顯示する。例へば  $0.6\%$  臭素の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aerosol 中の臭素の擴散速度は  $11 \text{ cm/hour}$  であるが之は  $1$  度  $0.125\%$  臭素の空氣中の夫に相當する事を圖より決定して、 $0.6 - 0.125 = 0.475$  を以て aerosol の收着量とし  $\Gamma$  で



表はし、 $0.125$  を平衡濃度とし  $C$  で表はす。斯くの如くにして三つの aerosol が皆其濃度及分散度が等しい假定して、之等の臭素收着状態を比較すれば、 $\Gamma-C$  曲線は夫々圖の様に成る。之より、見れば、油の場合は大部分溶解であり、松脂の場合には一部臭素化反應が伴生してゐるらしく、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の時は典型的な吸着であつて、

$$\Gamma = \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

なるラングミュアー式によく當嵌る。(a=0.55, b=52.0).

次に aerosol の濃度を 3~30mg/Liter の範囲で變化すると油と NH<sub>4</sub>Cl との場合に差がある。油の時は、濃度が大となる程 aerosol の単位重量に就ての收着量が大となり、24mg/L. 以上の重量濃度では、 $\Gamma$ -C 曲線は殆んど直線に成るが、20mg/L. 以下では急に曲線は濃度軸の方へ著しく曲つて来る。之が説明に當つては、先づ aerosol 生成の際の急速凝結に依つて一定の Optimalgröss を持った粒子が出来る

が之の大きさは aerosol の濃度が變化しても變らないものであるといふ假定から出發してゐる。而して濃度高く油蒸氣の過飽和度が高ければ高い程、凝結に必要とせられる核は相對的により少となり、aerosol を構成すべき蒸氣の凝結による核生成と臭素收着とが併行しやすくなり、結局 Optimalgröss に成る迄により多量の臭素を粒子内へ溶解せしめる爲であるとしてゐる。他方 NH<sub>4</sub>Cl の場合には、濃度の高い程收着量が大い事には變りはないが、 $\Gamma$ -C 曲線の形は何れも或る濃度の所で  $\Gamma$  の最高値が表はれてゐるが、之は臭素の高濃度に於ては aerosol の凝結を起すためであらうとしてゐる。(小野)

|       |
|-------|
| 新 刊 書 |
|-------|

- Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden.** Die Elemente der achten Gruppe. (1935) ¥ 30.00.
- Beeching R.**—Electron Diffraction. Methuen, pp. 106 (1936) ¥ 2.55.
- Born M.**—Atomic Physics. pp. 352 (1935) ¥ 14.85.
- Böttger W. u. s. w.**—Leitfähigkeit, Elektroanalyse u. Polarographie. (Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Teil II) pp. 343 (1936) ¥ 28.00.
- Condon E. U. & Shortley G. H.**—The Theory of Atomic Spectra. Cambridge Univ. pp. 441. ¥ 35.70.
- Curie P.**—Radioactivité. 2 vols. pp. 558. (1935) ¥ 34.50.
- Dole M.**—The Principles of Experimental and Theoretical Electrochemistry. McGrawhill Co. New York & London. pp. 549 (1935) ¥ 17.25.
- Dubridge L. A.**—New Theories of the Photoelectric Effect. pp. 56. ¥ 2.75.
- Ellis & Kirkby**—Elame. Methuen. pp. 106 (1936) ¥ 2.55.
- Freundlich H.**—Thixotropy. pp. 50 (1935) ¥ 2.75.
- Gregg S. J.**—The Adsorption of Gases by Solids. pp. 120, Methuen, London, ¥ 2.15.
- Grube G.**—Grundzüge der Theoretischen u. Angewandten Elektrochemie. pp. 495. ¥ 15.00.
- Hass A.**—Atomtheorie. pp. 292 (1936) ¥ 10.00.
- Hildebrand J. H.**—Solubility of Non-Electrolytes. 2nd Ed. American Chem. Soc., pp. 203 (1936) ¥ 16.20.
- Joliot F. et Curie I.**—Radioactivité artificielle. pp. 29. Paris, ¥ 2.30.
- Jones T. J.**—Thermionic Emission. Methuen (1936) ¥ 2.55.
- Koehler W. A.**—Principles and Applications of Electrochemistry. pp. 545. N. Y. ¥ 17.25.
- Mckie D. & Heathcote V.**—The Discovery of Specific & Latent Heats. pp. 155. London (1935) ¥ 5.10.
- Mellor J. W.**—A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. VI (1935) ¥ 53.50.
- Pauling L. and Wilson E. B.**—Introduction to Quantum Mechanics; with Application to Chemistry. pp. 468. N. Y. ¥ 17.00.
- Speakman J. G.**—An Introduction to the Modern Theory of Valency. pp. 157. London, ¥ 3.85.
- Sponer H.**—Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. I Tabellen (1935) R. M. 17.60., II. Text (1936) R. M. 37.80.
- Trillat J. J.**—La Diffraction des électrons et ses applications. pp. 61. Paris, ¥ 4.15.
- Waters W. A.**—Physical Aspects of Organic Chemistry. pp. 501. London, ¥ 21.25.