

抄 録

54. 1.11 μ に於けるハロゲン化メチル

廻轉振動帯の赤外写真

II. Verleger, Z. Physik., 98, 342~52 (1935).

最近赤外写真乾板に依る多原子分子の廻轉振動帯の研究が盛に行はれる様になつた。著者は Agfa-Infrarot-Platte (感光極大 10500 Å) を用ひ、1.11 μ 附近に在る CH_3Cl , CH_3Br 及 CH_3I の廻轉振動帯の吸収スペクトルを 3m 格子分光器に依りて撮影した。吸収管は長さ 5.5m の銅管にてタンゲステンポイントライトを光源に用ひ、壓力 250~760mm のハロゲン化メチル蒸氣の中を2乃至3回光を通過せしめた。

ハロゲン化メチルの吸収帯(Q 枝)の構造は何れも簡單であつて、等しい間隔を隔てた十數本の帯線より成つてゐる。而して二本置いて三本目毎に強度大なる吸収線が現れる。此現象は同一の原子核より成る二原子分子に於ける帯線の強度交錯と同一現象にて、ハロゲン化メチルの分子内に核スピン $\frac{1}{2}$ なる三個の H 原子を有する事に歸因するものである。ハロゲン化メチル分子の振動エネルギーは偶々 $\nu_1 \approx 2\nu_4$ なる縮退を起し、その相互作用の結果、帯は二つに分離する。故に吸収管内の蒸氣の壓力を高むれば第二の吸収帯が現はれる。従つて著者は此の帯を $(2\nu_2 + \nu_1, 2\nu_4)$ なる Kombinationsschwingung と考へた。

分子内のハロゲン原子と C 原子とを結ぶ直線を分子軸にとり、この軸の廻りの慣性能率を I_A 、之と直角な軸の廻りの慣性能率を I_B とすれば、帯線の間隔より次の如く分子の慣性能率を求め得。

第一表 ハロゲン化メチル分子の慣性能率(gr. cm^2)

	(CH_3F)	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I
I_A	4.2×10^{-40}	4.1×10^{-40}	4.1×10^{-40}	4.1×10^{-41}
I_B	40×10^{-40}	60×10^{-40}	80×10^{-40}	90×10^{-40}

この結果を CH_4 の慣性能率 $I_A = 5.3 \times 10^{-40}$ と比較すれば、ハロゲン化メチル分子に於ては、明らかに小さい。即ちハロゲン原子の影響の爲に、三個の H 原子は反撥を受け夫々分子軸の周りに接近して、慣性能率 I_A を小ならしむるものと考へらる。尙之迄に測定されたハロゲン化メチル分子の總ての Grund-及 Kombinationsschwingung の振動数を表示してゐる。

(北川)

55. 重いメタンのラマン効果

G. E. Macwood 及 H. C. Urey,

J. Chem. Phys., 2, 402 (1936).

CH_4 及び其の同位元素分子は構造簡單なる爲、多原子分子の同位元素効果を研究する上に於いて最も適してゐる。n=5 箇の原子より成るメタン分子は、 $2n-6=9$ 箇の規準振動を有する。 CH_4 , CD_4 ν_1 , $2\nu_2$, $3\nu_3$, $3\nu_4$; CH_3D , CHD_3 ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , $2\nu_2$, $2\nu_3$, $2\nu_4$; CH_2D_2 ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5 , ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_9 , ν_{10} , ν_{11} , ν_{12} , ν_{13} , ν_{14} , ν_{15} , ν_{16} , ν_{17} , ν_{18} , ν_{19} , ν_{20} , ν_{21} , ν_{22} , ν_{23} , ν_{24} , ν_{25} , ν_{26} , ν_{27} , ν_{28} , ν_{29} , ν_{30} , ν_{31} , ν_{32} , ν_{33} , ν_{34} , ν_{35} , ν_{36} , ν_{37} , ν_{38} , ν_{39} , ν_{40} , ν_{41} , ν_{42} , ν_{43} , ν_{44} , ν_{45} , ν_{46} , ν_{47} , ν_{48} , ν_{49} , ν_{50} , ν_{51} , ν_{52} , ν_{53} , ν_{54} , ν_{55} , ν_{56} , ν_{57} , ν_{58} , ν_{59} , ν_{60} , ν_{61} , ν_{62} , ν_{63} , ν_{64} , ν_{65} , ν_{66} , ν_{67} , ν_{68} , ν_{69} , ν_{70} , ν_{71} , ν_{72} , ν_{73} , ν_{74} , ν_{75} , ν_{76} , ν_{77} , ν_{78} , ν_{79} , ν_{80} , ν_{81} , ν_{82} , ν_{83} , ν_{84} , ν_{85} , ν_{86} , ν_{87} , ν_{88} , ν_{89} , ν_{90} , ν_{91} , ν_{92} , ν_{93} , ν_{94} , ν_{95} , ν_{96} , ν_{97} , ν_{98} , ν_{99} , ν_{100} , ν_{101} , ν_{102} , ν_{103} , ν_{104} , ν_{105} , ν_{106} , ν_{107} , ν_{108} , ν_{109} , ν_{110} , ν_{111} , ν_{112} , ν_{113} , ν_{114} , ν_{115} , ν_{116} , ν_{117} , ν_{118} , ν_{119} , ν_{120} , ν_{121} , ν_{122} , ν_{123} , ν_{124} , ν_{125} , ν_{126} , ν_{127} , ν_{128} , ν_{129} , ν_{130} , ν_{131} , ν_{132} , ν_{133} , ν_{134} , ν_{135} , ν_{136} , ν_{137} , ν_{138} , ν_{139} , ν_{140} , ν_{141} , ν_{142} , ν_{143} , ν_{144} , ν_{145} , ν_{146} , ν_{147} , ν_{148} , ν_{149} , ν_{150} , ν_{151} , ν_{152} , ν_{153} , ν_{154} , ν_{155} , ν_{156} , ν_{157} , ν_{158} , ν_{159} , ν_{160} , ν_{161} , ν_{162} , ν_{163} , ν_{164} , ν_{165} , ν_{166} , ν_{167} , ν_{168} , ν_{169} , ν_{170} , ν_{171} , ν_{172} , ν_{173} , ν_{174} , ν_{175} , ν_{176} , ν_{177} , ν_{178} , ν_{179} , ν_{180} , ν_{181} , ν_{182} , ν_{183} , ν_{184} , ν_{185} , ν_{186} , ν_{187} , ν_{188} , ν_{189} , ν_{190} , ν_{191} , ν_{192} , ν_{193} , ν_{194} , ν_{195} , ν_{196} , ν_{197} , ν_{198} , ν_{199} , ν_{200} , ν_{201} , ν_{202} , ν_{203} , ν_{204} , ν_{205} , ν_{206} , ν_{207} , ν_{208} , ν_{209} , ν_{210} , ν_{211} , ν_{212} , ν_{213} , ν_{214} , ν_{215} , ν_{216} , ν_{217} , ν_{218} , ν_{219} , ν_{220} , ν_{221} , ν_{222} , ν_{223} , ν_{224} , ν_{225} , ν_{226} , ν_{227} , ν_{228} , ν_{229} , ν_{230} , ν_{231} , ν_{232} , ν_{233} , ν_{234} , ν_{235} , ν_{236} , ν_{237} , ν_{238} , ν_{239} , ν_{240} , ν_{241} , ν_{242} , ν_{243} , ν_{244} , ν_{245} , ν_{246} , ν_{247} , ν_{248} , ν_{249} , ν_{250} , ν_{251} , ν_{252} , ν_{253} , ν_{254} , ν_{255} , ν_{256} , ν_{257} , ν_{258} , ν_{259} , ν_{260} , ν_{261} , ν_{262} , ν_{263} , ν_{264} , ν_{265} , ν_{266} , ν_{267} , ν_{268} , ν_{269} , ν_{270} , ν_{271} , ν_{272} , ν_{273} , ν_{274} , ν_{275} , ν_{276} , ν_{277} , ν_{278} , ν_{279} , ν_{280} , ν_{281} , ν_{282} , ν_{283} , ν_{284} , ν_{285} , ν_{286} , ν_{287} , ν_{288} , ν_{289} , ν_{290} , ν_{291} , ν_{292} , ν_{293} , ν_{294} , ν_{295} , ν_{296} , ν_{297} , ν_{298} , ν_{299} , ν_{300} , ν_{301} , ν_{302} , ν_{303} , ν_{304} , ν_{305} , ν_{306} , ν_{307} , ν_{308} , ν_{309} , ν_{310} , ν_{311} , ν_{312} , ν_{313} , ν_{314} , ν_{315} , ν_{316} , ν_{317} , ν_{318} , ν_{319} , ν_{320} , ν_{321} , ν_{322} , ν_{323} , ν_{324} , ν_{325} , ν_{326} , ν_{327} , ν_{328} , ν_{329} , ν_{330} , ν_{331} , ν_{332} , ν_{333} , ν_{334} , ν_{335} , ν_{336} , ν_{337} , ν_{338} , ν_{339} , ν_{340} , ν_{341} , ν_{342} , ν_{343} , ν_{344} , ν_{345} , ν_{346} , ν_{347} , ν_{348} , ν_{349} , ν_{350} , ν_{351} , ν_{352} , ν_{353} , ν_{354} , ν_{355} , ν_{356} , ν_{357} , ν_{358} , ν_{359} , ν_{360} , ν_{361} , ν_{362} , ν_{363} , ν_{364} , ν_{365} , ν_{366} , ν_{367} , ν_{368} , ν_{369} , ν_{370} , ν_{371} , ν_{372} , ν_{373} , ν_{374} , ν_{375} , ν_{376} , ν_{377} , ν_{378} , ν_{379} , ν_{380} , ν_{381} , ν_{382} , ν_{383} , ν_{384} , ν_{385} , ν_{386} , ν_{387} , ν_{388} , ν_{389} , ν_{390} , ν_{391} , ν_{392} , ν_{393} , ν_{394} , ν_{395} , ν_{396} , ν_{397} , ν_{398} , ν_{399} , ν_{400} , ν_{401} , ν_{402} , ν_{403} , ν_{404} , ν_{405} , ν_{406} , ν_{407} , ν_{408} , ν_{409} , ν_{410} , ν_{411} , ν_{412} , ν_{413} , ν_{414} , ν_{415} , ν_{416} , ν_{417} , ν_{418} , ν_{419} , ν_{420} , ν_{421} , ν_{422} , ν_{423} , ν_{424} , ν_{425} , ν_{426} , ν_{427} , ν_{428} , ν_{429} , ν_{430} , ν_{431} , ν_{432} , ν_{433} , ν_{434} , ν_{435} , ν_{436} , ν_{437} , ν_{438} , ν_{439} , ν_{440} , ν_{441} , ν_{442} , ν_{443} , ν_{444} , ν_{445} , ν_{446} , ν_{447} , ν_{448} , ν_{449} , ν_{450} , ν_{451} , ν_{452} , ν_{453} , ν_{454} , ν_{455} , ν_{456} , ν_{457} , ν_{458} , ν_{459} , ν_{460} , ν_{461} , ν_{462} , ν_{463} , ν_{464} , ν_{465} , ν_{466} , ν_{467} , ν_{468} , ν_{469} , ν_{470} , ν_{471} , ν_{472} , ν_{473} , ν_{474} , ν_{475} , ν_{476} , ν_{477} , ν_{478} , ν_{479} , ν_{480} , ν_{481} , ν_{482} , ν_{483} , ν_{484} , ν_{485} , ν_{486} , ν_{487} , ν_{488} , ν_{489} , ν_{490} , ν_{491} , ν_{492} , ν_{493} , ν_{494} , ν_{495} , ν_{496} , ν_{497} , ν_{498} , ν_{499} , ν_{500} , ν_{501} , ν_{502} , ν_{503} , ν_{504} , ν_{505} , ν_{506} , ν_{507} , ν_{508} , ν_{509} , ν_{510} , ν_{511} , ν_{512} , ν_{513} , ν_{514} , ν_{515} , ν_{516} , ν_{517} , ν_{518} , ν_{519} , ν_{520} , ν_{521} , ν_{522} , ν_{523} , ν_{524} , ν_{525} , ν_{526} , ν_{527} , ν_{528} , ν_{529} , ν_{530} , ν_{531} , ν_{532} , ν_{533} , ν_{534} , ν_{535} , ν_{536} , ν_{537} , ν_{538} , ν_{539} , ν_{540} , ν_{541} , ν_{542} , ν_{543} , ν_{544} , ν_{545} , ν_{546} , ν_{547} , ν_{548} , ν_{549} , ν_{550} , ν_{551} , ν_{552} , ν_{553} , ν_{554} , ν_{555} , ν_{556} , ν_{557} , ν_{558} , ν_{559} , ν_{560} , ν_{561} , ν_{562} , ν_{563} , ν_{564} , ν_{565} , ν_{566} , ν_{567} , ν_{568} , ν_{569} , ν_{570} , ν_{571} , ν_{572} , ν_{573} , ν_{574} , ν_{575} , ν_{576} , ν_{577} , ν_{578} , ν_{579} , ν_{580} , ν_{581} , ν_{582} , ν_{583} , ν_{584} , ν_{585} , ν_{586} , ν_{587} , ν_{588} , ν_{589} , ν_{590} , ν_{591} , ν_{592} , ν_{593} , ν_{594} , ν_{595} , ν_{596} , ν_{597} , ν_{598} , ν_{599} , ν_{600} , ν_{601} , ν_{602} , ν_{603} , ν_{604} , ν_{605} , ν_{606} , ν_{607} , ν_{608} , ν_{609} , ν_{610} , ν_{611} , ν_{612} , ν_{613} , ν_{614} , ν_{615} , ν_{616} , ν_{617} , ν_{618} , ν_{619} , ν_{620} , ν_{621} , ν_{622} , ν_{623} , ν_{624} , ν_{625} , ν_{626} , ν_{627} , ν_{628} , ν_{629} , ν_{630} , ν_{631} , ν_{632} , ν_{633} , ν_{634} , ν_{635} , ν_{636} , ν_{637} , ν_{638} , ν_{639} , ν_{640} , ν_{641} , ν_{642} , ν_{643} , ν_{644} , ν_{645} , ν_{646} , ν_{647} , ν_{648} , ν_{649} , ν_{650} , ν_{651} , ν_{652} , ν_{653} , ν_{654} , ν_{655} , ν_{656} , ν_{657} , ν_{658} , ν_{659} , ν_{660} , ν_{661} , ν_{662} , ν_{663} , ν_{664} , ν_{665} , ν_{666} , ν_{667} , ν_{668} , ν_{669} , ν_{670} , ν_{671} , ν_{672} , ν_{673} , ν_{674} , ν_{675} , ν_{676} , ν_{677} , ν_{678} , ν_{679} , ν_{680} , ν_{681} , ν_{682} , ν_{683} , ν_{684} , ν_{685} , ν_{686} , ν_{687} , ν_{688} , ν_{689} , ν_{690} , ν_{691} , ν_{692} , ν_{693} , ν_{694} , ν_{695} , ν_{696} , ν_{697} , ν_{698} , ν_{699} , ν_{700} , ν_{701} , ν_{702} , ν_{703} , ν_{704} , ν_{705} , ν_{706} , ν_{707} , ν_{708} , ν_{709} , ν_{710} , ν_{711} , ν_{712} , ν_{713} , ν_{714} , ν_{715} , ν_{716} , ν_{717} , ν_{718} , ν_{719} , ν_{720} , ν_{721} , ν_{722} , ν_{723} , ν_{724} , ν_{725} , ν_{726} , ν_{727} , ν_{728} , ν_{729} , ν_{730} , ν_{731} , ν_{732} , ν_{733} , ν_{734} , ν_{735} , ν_{736} , ν_{737} , ν_{738} , ν_{739} , ν_{740} , ν_{741} , ν_{742} , ν_{743} , ν_{744} , ν_{745} , ν_{746} , ν_{747} , ν_{748} , ν_{749} , ν_{750} , ν_{751} , ν_{752} , ν_{753} , ν_{754} , ν_{755} , ν_{756} , ν_{757} , ν_{758} , ν_{759} , ν_{760} , ν_{761} , ν_{762} , ν_{763} , ν_{764} , ν_{765} , ν_{766} , ν_{767} , ν_{768} , ν_{769} , ν_{770} , ν_{771} , ν_{772} , ν_{773} , ν_{774} , ν_{775} , ν_{776} , ν_{777} , ν_{778} , ν_{779} , ν_{780} , ν_{781} , ν_{782} , ν_{783} , ν_{784} , ν_{785} , ν_{786} , ν_{787} , ν_{788} , ν_{789} , ν_{790} , ν_{791} , ν_{792} , ν_{793} , ν_{794} , ν_{795} , ν_{796} , ν_{797} , ν_{798} , ν_{799} , ν_{800} , ν_{801} , ν_{802} , ν_{803} , ν_{804} , ν_{805} , ν_{806} , ν_{807} , ν_{808} , ν_{809} , ν_{810} , ν_{811} , ν_{812} , ν_{813} , ν_{814} , ν_{815} , ν_{816} , ν_{817} , ν_{818} , ν_{819} , ν_{820} , ν_{821} , ν_{822} , ν_{823} , ν_{824} , ν_{825} , ν_{826} , ν_{827} , ν_{828} , ν_{829} , ν_{830} , ν_{831} , ν_{832} , ν_{833} , ν_{834} , ν_{835} , ν_{836} , ν_{837} , ν_{838} , ν_{839} , ν_{840} , ν_{841} , ν_{842} , ν_{843} , ν_{844} , ν_{845} , ν_{846} , ν_{847} , ν_{848} , ν_{849} , ν_{850} , ν_{851} , ν_{852} , ν_{853} , ν_{854} , ν_{855} , ν_{856} , ν_{857} , ν_{858} , ν_{859} , ν_{860} , ν_{861} , ν_{862} , ν_{863} , ν_{864} , ν_{865} , ν_{866} , ν_{867} , ν_{868} , ν_{869} , ν_{870} , ν_{871} , ν_{872} , ν_{873} , ν_{874} , ν_{875} , ν_{876} , ν_{877} , ν_{878} , ν_{879} , ν_{880} , ν_{881} , ν_{882} , ν_{883} , ν_{884} , ν_{885} , ν_{886} , ν_{887} , ν_{888} , ν_{889} , ν_{890} , ν_{891} , ν_{892} , ν_{893} , ν_{894} , ν_{895} , ν_{896} , ν_{897} , ν_{898} , ν_{899} , ν_{900} , ν_{901} , ν_{902} , ν_{903} , ν_{904} , ν_{905} , ν_{906} , ν_{907} , ν_{908} , ν_{909} , ν_{910} , ν_{911} , ν_{912} , ν_{913} , ν_{914} , ν_{915} , ν_{916} , ν_{917} , ν_{918} , ν_{919} , ν_{920} , ν_{921} , ν_{922} , ν_{923} , ν_{924} , ν_{925} , ν_{926} , ν_{927} , ν_{928} , ν_{929} , ν_{930} , ν_{931} , ν_{932} , ν_{933} , ν_{934} , ν_{935} , ν_{936} , ν_{937} , ν_{938} , ν_{939} , ν_{940} , ν_{941} , ν_{942} , ν_{943} , ν_{944} , ν_{945} , ν_{946} , ν_{947} , ν_{948} , ν_{949} , ν_{950} , ν_{951} , ν_{952} , ν_{953} , ν_{954} , ν_{955} , ν_{956} , ν_{957} , ν_{958} , ν_{959}

ら偏極度の變化は最大であつて強い線を表すが、 ν_3 , ν_4 は II が C-II 間の距離を變へず球面上を振動する故この變化は極小である。 ν_3 , ν_4 の線が缺けてゐるのは之に原因すると考へられる。この外に overtone が現はれる原因としては、二つの振動の level が極接近してゐる時には量子力學的共鳴に基づくと考へられる場合もある。例へば CHD_3 では $2\nu_{\text{ab}} = 1963.4 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 2141.1 \text{ cm}^{-1}$ であつて ν_1 なる強い基本振動数との共鳴の結果 $2\nu_{\text{ab}}$ が發現したとも考へられる。併し前表の如く overtone の出現が規則的である處より見れば、之はやはり前述の如く α_j が極めて小さく、 α_j が大であるといふ同一の原因に歸するのが適當であらうと結論してゐる。(志田)

56. Fe-Mo -アムモニア觸媒に對する

H_2 及 N_2 の吸着

W. Roiter, S. Gauchmann & M. Leperson, Acta Physicochimica U. R. S. S., 9, 145~58 (1936).

アムモニア合成觸媒に於て Fe-Mo 觸媒は非常に初期の活性度が高いが併し非常に不安定(疲れ易い)であることが Mittasch 及 Kuenecke により認められてゐる。此時 Al_2O_3 を上記觸媒生成の際加へると安定なものとなり又上記のものよりも高度の活性を有するものが出来る。 Fe-Mo 觸媒に於て此の疲れると云ふ現象は Mittasch 及 Kuenecke によれば Fe-Mo 化合物の生成によると考へて説明してゐるが此の説明は尙疑問の餘地がある。著者等は (1) 觸媒疲労の原因 (2) Al_2O_3 添加の影響等の問題を探究せんが爲先づ H_2 及 N_2 の吸着を測定したのである。觸媒は次の如きものを使用した。

No	觸 媒 の 組 成	初 期 活 性 度	
		1 氣壓下	150 氣壓下
1	20% Mo + 80% Fe	0.02% (NH_3)	0.3%
1-y	20% Mo + 80% Fe	100時間の反應經過により 疲労せるもの	
2	18.5% Mo + 74.1% Fe + 7.4% Al_2O_3	0.013%	1.9~2.2%

-184°C に於ける H_2 の van der Waals の吸着を観ると 1-y の疲労觸媒は甚しく吸着量が減少してゐる。次に興味あることには Al_2O_3 を加へることによる促進作用を有する觸媒は表面の初期面積には殆ど影響されないでむしろ減少すると云ふことであつて、觸媒2は1よりもむしろ僅か減少してゐる。

200°C に於ける水素の吸着速度を比較すると促進作用を有する2の觸媒は觸媒1に比較して非常に速度が大である。又疲労せる觸媒1-y は1に比して速度が小である。

尙水素の等壓曲線を觀ると觸媒1は-180°C より+25°C に於ては吸着の著しき減少があり+25°C 以上に於ては吸着量増加し、425°C に於て極大値を示す。觸媒2は1と同様な傾向を示すが極大値が高温度觸にづれて来る。觸媒1-y は全般にわたつて吸着量が小である。

次に窒素の0°C に於ける吸着等温線を觀ると觸媒2が最も上昇を示し、1, 1-y の順に下降を呈してゐる。同じく窒素の等壓曲線を觀ると温度の上昇に伴つて吸着は著しく減少 200-250°C に於ては事實上測定出来ない程度の僅少なものになる。而して 450°C 附近に於ては何等の吸着を観察することが出来ないのである。

0° 及 50°C の窒素の吸着等温線より觸媒1に就て計算せる吸着熱は10gr の觸媒に1.25~0.75ccm の窒素の表面被蔽に於て 5500~3700 cal. の値を示してゐる。又觸媒2に就て同様の計算を行ふと吸着熱として12000 cal. を得る。實驗結果は以上であるがアムモニア合成觸媒の從來の研究を觀ると窒素の表面化合物の生成を認めてゐる。一方又 Emmett 及 Brunauer によると吸着速度が N_2 と H_2 の反應速度を決定するものであると考へてゐる。併し著者等の實驗に於てはアムモニア合成の温度に於ては何等の緩慢なる吸着をも認め得なかつたのである。然しながらアムモニア合成反應の觸媒としての目的には充分なる作用を呈する。即ち Emmett 等の提唱する説によりては説明に苦しむのである。此點を更に確める可く目下實驗中との事である。

次に觸媒が疲れると云ふ現象は明かに著者等の實驗により觸媒處理の間に表面の減少又は再結晶が起ることによるものである。この事は低温に於ける觸媒1及 1-y による水素の吸着等温線を比較して 1-y の方が遙に下降してゐることからも解る。

Al_2O_3 の添加の影響は再結晶を防止することによつて初期表面の面積減少を保護することになる。茲で併し實驗によれば表面の僅少の減少を起すことが認められる。併し活性中心は非常に増加することは N_2 の吸着熱を觸媒1及2を比較すると觸媒2の方が非常に大であることから理解出来る。(川北)

57. 活性中心の特性から見た觸媒の被毒

A. Bork 及 A. A. Balandin, Z. physik. Chem. [B], 33, 54~82 (1936).

此處に言ふ被毒は一般の不可逆的被毒ではなく、反應生成物又は反應に無關係な第三物質に依る一時的な軽い被毒現象を意味してゐる。被毒現象は毒物が觸媒の活性中心に吸着される爲に生じるのであるから、實驗條件を適當に選定する事に依り反應系に於ける毒物の量と反應速度との關係から活性中心に於ける毒物の吸着の強さを知る事が出来る筈である。

本研究は斯かる目的を達した一例である。用ひた反應は Cu を觸媒とする $C_2H_5OH \rightarrow CH_3COH + H_2$ なる分解反應である。生成物のアルデヒドが觸媒に吸着されて上述の毒作用を呈するので最初からアルコール中に種々の既知量のアルデヒドを混合して反應速度に對する影響を調べた（流動法を用ひ、反應温度は 200~270°C）。その結果常に次の關係が成立する事を認めた。

$$k_1 t = \frac{Nm}{M-m/2} \dots\dots\dots (1)$$

N は時間 t の間に反應管に流入したアルコール + アルデヒドの總量、M は其の中正味のアルコール量、m は其の中更に反應(分解)した量である。一方に於て Langmuir の吸着式を用ひて $A \rightarrow B + C$ なる反應速度の一般式を考察し、それと (1) とを合せ考へると次の結論に到達する。即ち一般式が (1) の形を取る爲にはアルコールとアルデヒドとは全く吸着の強さ相等しく水素の吸着は前二者よりも遙かに弱いものでなければならぬ、更に (1) 式が 70°C に亙る温度範圍に於て常に成立する事は上述の結論が温度の如何に拘らず成立する事を示してゐる。換言すれば、今アルコールとアルデヒドとの質量差は僅少であるから兩者の活性中心に於ける平均生命は各温度に於て常に略々相等しいと云ふ事になる。従つて又 Frenkel に従ひ兩者の活性中心に於ける吸着熱も略々相等しいと言へる。

(1) 式の k_1 を各温度に於て求め活性化熱を算出すると常に一定した値 12.8 Kcal を與へる。前述の反應速度の一般式の考察から (1) 式の k_1 は吸着係数を含み眞の速度恒数である事が證明出来るから此の 12.8 Kcal なる値は眞の活性化熱を表すものである。

(外山)

58. モリブデン蠟條に依る H_2S 及び H_2O の分解

F. E. T. Kingman, Trans. Farad. Soc., 32, 903 (1936).

著者はモリブデン觸媒の研究をするにあたりその豫備實驗としてこの研究を行つた。 H_2S の場合は反應器内の最初の壓力を 0.088mm. とし、モリブデン蠟條の温度は 400—685°C で H_2S はモリブデン蠟條に依つて分解して H_2 瓦斯と遊離の硫黄となる。硫黄はモリブデンと反應しないからこの反應の進行はその生成物に依つて妨げられない。斯くして H_2S の壓力の減少速度を測定して $-\frac{dp}{dt} = Kp$ なる一次反應式によく一致する事を認めた。又反應の活性化熱は上式より $K = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{P}$ 、 P_0 は H_2S の始壓、従つて $Kt = A - \log P$ ($A = \log P_0$)、 p は t 時間後の H_2S の壓力。この式から各温度に就いて K の値を求め、それを通常の Arrhenius の式に代入して計算した。その値は 25 Kcal であつた。

H_2O の場合はモリブデン蠟條の温度が 800°C 以下では反應は起らないので 800—1200°C で實驗した。この場合は蠟條の表面に酸化モリブデンが出来る。これは 1000°C 以下では蒸發しないからこの温度では反應は妨げられる。然し 1000°C 以上にすると酸化モリブデンは生ずると直ぐに蒸發する、従つてこの温度では反應は影響されない。而して H_2O の場合の壓力—時間曲線は非常に複雑で簡単に説明出来ない。唯分解して出来た水素分子が熱せられた蠟條で解離を起し原子状の水素となりこれが壁に昇華した酸化モリブデンと作用するであらうと云ふことは考へられる。この反應の活性化熱は速度恒数 K の代りに分解して出来た水素分子がある決まつた壓力に達するまでの時間 t を測定し次の式から計算した。即ち $\log \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ 。大體その値は 43 Kcal であつた。(遠藤)

59. W 蠟條に依る P 蒸氣の "Clean up" に對する O の影響

H. W. Melville 及 S. C. Gray, Trans. Farad. Soc., 32, 1020~25 (1936).

著者は前報 [Trans. Farad. Soc., 32, 271 (1936)] に於て、W 蠟條に依る P 蒸氣の消失 (Clean up) 現象の機構として、 P_4 が W 上で P_2 に解離し、この P_2 が器壁に衝突する時、赤燐となつて凝固するのであると云ふ事を示した。本報に於ては (a) この P_4

の解離に對して O_2 が如何なる影響を與へるか、(b) P_4-O_2 間に起る反應に對して、W 上の表面反應が如何なる性質を示すかと云ふ問題が取扱はれて居る。

先づ W 繊維の活性度に就ては、一定温度の W 上に於ける、一定壓の P_4 の半減時間を以て比較の標準として居る。而して豫備實驗に於て、0.05 mm の O_2 の下に3分間にして830°C の W は完全に P_4 の解離能を失ふ事及び、この不活性の W は1800°C で40分間眞空中で熱せられると又元の活性度を回復する事が確かめられた。

次に P_4 の壓を一定に保ちつゝ 0.0178 mm の O_2 を混じて 625°C で全壓の變化を見ると O に就て一次的に反應が進行し、且之を排氣した後 P_4 の解離能を見ると殆ど殆どとの差が認められない事から、この時には P_4-O_2 間の反應は起つて居るが、W 表面は酸化されて居ない事がわかつた。これは P の方が O より強く吸着される事を暗示するものと思はれる。従つて、この時表面反應が $\begin{matrix} W-O \\ W-P \end{matrix}$ 或は $W-O-P$ の形式で起つて居ると云ふ考へ方を探るわけにはゆかない。又、 O_2 の減少速度から考へて、 P_4 が解離して出來た P_2 に依つて氣相系で酸化反應が續行されるとも考へられない。仍てこの反應は $W-P-O$ なる形式の表面反應が主として起つて居るのであると推定される。

一度酸化を受けた W は 900°C 以下では殆ど P_4 に對する解離能を失ふが、繊維の温度を上げると又少し宛活性度を示して来る。これは酸素膜が一部分破れる爲であらうと思はれるが、斯く考へると、その活性度から酸化されて居ない時に比較してその破れた部分の割合が計算される。

最後に P_4-O_2 反應に使用された P_4 と O_2 との量を測定して得た注意すべき結果は、先にも述べた様に、この酸化反應に依つて W が毒作用(酸化)を受けて居ない事、 O_2 の半減期が P_4 のそれに比し遙に短い事、及び $P_4:O_2$ の比が P_4O_{10} 或は P_4O_6 等に比較して小さい、即ち、 P_4 の消費量の方が比較的多い事である。これは P_4-O_2 反應と同時に P_4 の解離反應が起つて居る爲であると解された。この事は赤燐が器壁に沈着して居る事からもわかる。この反應で出來る酸化物を P_4O_6 と假定すると、 P_2+O_2 反應の割合が推算出來る。即ち、實驗條件の下に、衝突なしに器壁に到着し得る P_2 は約3.7%、而して、反應の衝突能率は0.05と云ふ結果を得た。而

して O_2 の分壓の増加と共に赤燐になる割合が減る筈であるが、これは實驗結果とも一致を示して居る。(後藤)

60. 水素イオンの衝撃による熱ニツケル 對陰極よりの二次電子放出

Monica Healen 及 E. I. Chaffee, Phys.
Rev., 49, 925~930 (1936).

Oliphant と同様の方法に依り、熱せられた Ni 對陰極を水素分子イオンにて衝撃し、放出する二次放出電子数を測定した。イオンは低壓放電により發生せしめ、狹隙を通じて、方向を一定にし、電場により屈折せしめ、對陰極上に衝突せしめた。對陰極は内面を白金にて被覆されたるガラス球内に存し、白金被覆ガラス球は聚電子球として作用する。

排氣されざる冷對陰極に就き次の實驗を行つた。イオンに625 volt の電場を與へて對陰極に衝撃せしめ、聚電子球と對陰極間の電壓電流の關係をみるに、聚電子球に對し對陰極が數 volt 正に荷電するとき、對陰極より聚電子球への電流が飽和するに至る。この飽和電流は二次放出電流と反射イオン電流の差を示す。電壓負なると飽和電流は反射イオンの大いさを示す。-50 volt 以下にては電流直線的に減少する。この直線の延長と電流座標軸の交點は反射イオン電流の大いさを示す。これより二次放出電流と正イオン電流に對する比を求めると、放出二次電子数は正イオン電壓と共に増加し、且比は1より小である。反射正イオンの大いさは變化して、イオン電壓との間に關係を求むる事が出來ぬ。

熱對陰極に就て、放出電子の値は對陰極の前處理に甚しく影響されるが對陰極を6週間連續的に熱し、實驗時に充分排氣し、殆んど融點迄對陰極を加熱し、最高温度に於てガスを裝置中に入れ平衡状態におくとき、常に同一の値を示すことを知つた。このとき -50 volt を荷電しても前記の如き反射正イオン数の不正確は消失した。

約900°C に對陰極を熱し、その際の對陰極を衝撃する正イオン数と對陰極よりの二次電子数の比を求むるに、二次放出とイオンの運動エネルギーの間に直線關係を認めた。但し低イオン電壓にては一見恒數に向ふ傾向を示す。反射正イオンの数は正イオン電壓と共に増加する傾向がある。

以上よりして、排氣しない對陰極の場合、イオン

に依る電子放出は大で、表面に吸着物のない熱対陰極の場合には放出が小さい。

加熱ニッケルを水素イオンが衝撃するとき、反射水素イオンの数は放出電子に比して小であるが、無視出来ない。

正イオン電圧の増加と共に反射するイオンの数の増加は規則正しくないが、対陰極の表面条件が、二次電子放出に關してよりも正イオン反射に大なる影響を示す。故に水素イオンの反射は Ni 表面に吸着せる水素量の鋭敏な指示者となる。

Ni 對陰極に水素イオンを衝撃する場合、對陰極に出来る限り吸着水素を除けば、正イオンのエネルギーを 303 volt より 1539 volt に増加した場合、低電壓部を除き二次電子放出は 0.046 より 0.223 にほぼ直線的に増加する。

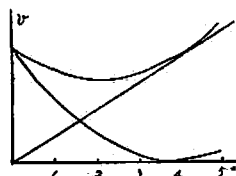
(石川)

61. ゲルの最大密度を示す温度の決定

H. F. Gronow, Z. anorg. Chem.,

227, 221~24 (1936).

水は常温の下に、4°C に於て最大密度を示すが、外壓を増すに従つてこの最大密度を示す温度 (T. m. D.) が低温の方にずれて来る、又電解質や不揮發性非電解質の水溶液に於ては、水に外壓を加へた時の如く、T. m. D. が 4°C 以下になる事が認められて居る。[Tammann-Rohnann, Z. anorg. Chem., 194, 273 (1930)] これは水に他の物質が溶解した爲に水と溶質間に働く相互作用が恰も外壓を加へた時の様な効果を起したと考へられ之を内壓と呼んで居る。併し乍ら、斯様な内壓の變化が水溶液内で起らなかつたとしても、その溶媒と溶質との容積の温度變化から考へて T. m. D. の降下は起り得る筈である。之



を圖に就て云へば、曲線 a は水の一定量の容積の恒壓に於ける温度變化 (Isobar) を表し、b は溶質のそれを表すものとすれば、この兩

者の混合體の相和曲線は C に依つて與へられ T. m. D. は 4°C 以下に降下する事が豫想される。

著者はこの考へ方をゲルの場合に適用して、その計算法を示して居る。即ち、水 g_1g 及び溶質 g_2g の容積 V_1 及び V_2 の等壓變化は夫々實驗的に

$$V_1 = g_1 (1 + 0.0000083 \Delta t^2 - 0.0000008 \Delta t)$$

$$V_2 = g_2 (0.739 + 0.00020 \Delta t + 0.00047 \Delta t^2)$$

従つて、混合體の容積に對しては次の如き形の關係式が得られる。

$$V = g_1 + g_1 k_1 \Delta t^2 - g_1 k_2 \Delta t + g_2 v_0 + g_2 k_3 \Delta t^2 \dots (A)$$

但し、 v_0 はこの場合ゼラチンの 4°C に於ける比容積を示すものである。 Δt は 4°C に對する T. m. D. の變化を意味して居る。上式に於て V が極小となる可き時の Δt を求めると、

$$\Delta t = \frac{g_1 K_2 - g_2 K_3}{2g_1 K_1} \dots (B)$$

而して、 $g_1 K_2$ は $g_2 K_3$ に比し遙に小であるから、 Δt は常に負となり、T. m. D. は 4°C 以下に降下する事が示される。且つ $g_1 K_2$ を無視すれば、

$$T. m. D. = 4^\circ - \frac{g_2 K_3}{2g_1 K_1}$$

即ち、 K_1 及 K_3 を實驗的に求めると、T. m. D. が計算される事になる。この計算値と實測値とを對照して、相當の一致を見て居る。

尚、ゼラチン含量の多い場合に就て考察して居るが、斯かる狀態の研究は、珪酸ゲルや、セメントの性質の研究に對して、重要な參考となるものであると附加して居る。

(高津)

62. 電解に依る $FePO_4$ ヒドロゾルの生成

B. G. Saprometov 及 E. I. Smoligino,

Kolloid-Z., 75, 291 (1936).

此方法の原理は電解によつて生ずる陽極の金屬イオンが、電解液中の負イオンと結び、難溶性鹽を作り同時にコロイドとして、高度に分散する點にある。

今此原理により次の方法によつて $FePO_4$ ゾル(負ゾル)が造られた。

1) 陽極には Fe (2×5.5cm) を、陰極には Pt を用ひ、陰陽兩槽を別器に分ち、兩者を内に SiO_2 ゲルを満したサイフォンで結ぶ。

2) 電解液は Na_2HPO_4 の水溶液で、濃度は 0.00125 n より小で 0.001 n より大なることが必要である。大に過ぎれば $FePO_4$ の結晶生成が促進され安定なるゾルを得られず、小であれば電氣抵抗が大になつてよくない。

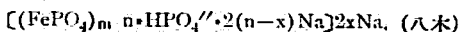
3) 電流は 120 volt, 0.005 Amperé が好適である。電流密度が大にすぎると、大なる結晶を生じ沈澱する。 Fe^{+++} が過多となり、先に生じた $FePO_4$ (負ゾル) の電荷を中和するによる。電解時間は 20 分。長くなると液はアルカリ性を呈し、褐色の水酸化鐵を

生ず。

4) 毎分200廻轉の攪拌を行ふがよい。

5) 槽を80°Cに保溫することが必要であり、30°C以下ではゾルは生じない。これは粒子の成長を促すため、こゝに面白い現象は、0.001 n の Na_2PO_4 溶液、常溫、鐵極で電解を行つても液は無色透明であるが、後に液を熱すると、(Fe 極を液から取出し、) 電流を作用させなくとも、溶液はコロイドに變化することである。この際加熱の溫度と時間により、種々の色や混濁度のゾルを得る。これは Na_2HPO_4 溶液の濃度と電解時間に關係する。電解後出来るだけ早く熱することが必要で、3時間以上放置するとゾルになる性質を失ふ。

6) FePO_4 ゾルは負電荷を持ち、次のミセルを持つと考へられる。



63. 溶液内に於ける電氣運動的作用の理論；

イオン反應

E. A. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc.

[A], 155, 308~15 (1936).

一般に溶液内の二分子反應は速度恒数 k が

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

なる時に正常の速度を有すると考へられる (茲に Z , E_a は Arrhenius の恒数)。又反應速度の異常なるものは

$$k = PZ \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

により表はされる。從來イオン反應の研究は主として一定溫度に於ける濃度變化による速度變化を測定するに限られて居たが、著者は本研究に於て該速度の絶対値を問題とし、 10^{+8} より 10^{-7} に及ぶ P の實驗値をイオン間の靜電氣力により満足に説明し得る理論式を誘導した。

今實際の活性化エネルギー E_a を E と E_c に分け後者を靜電氣力に基くものと考へると理論的には

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{-E_c/RT} \quad (3)$$

となる。扱て荷電 $Z_A e$, $Z_B e$ なる2個イオンの靜電氣エネルギー (E_c) は $E_c = Z_A Z_B e^2 / D$ で、 ϕ_A に Debye 及 Hückel の式を用ひると、濃度小なる時

$$E_c = \frac{N_0 Z_A Z_B e^2}{Dr} (1 - \kappa r) \quad (4)$$

茲に κ はイオン強度 (j) を含む函數、 r はイオン間の距離に相當し、 D は透電恒數である。(松山、本誌第9巻、(紹)76參照) 此式を(3)式に代入すれば

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{-\frac{Z_A Z_B e^2}{Dr} (1 - \kappa r)} \quad (5)$$

此式へ Z に衝突理論値を、 D には $D = c \cdot e^{-1/T} (C)$, L は液體に特有な恒數)なる關係を、 κ に上述の函數を代入し、更に(1)式により k を消去すると

$$E_a = \frac{1}{2} RT + E - \frac{N_0 Z_A Z_B e^2}{Dr} (LT - 1) (1 - \frac{1}{2} \kappa r) \quad (6)$$

更に (5), (6) 式より E を消去して得たる式を(2)式と比較すると

$$P = e^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{Z_A Z_B e^2}{kDr}} \cdot e^{\frac{Z_A Z_B e^2}{2Dr} (3LT - 1) \kappa} \quad (7)$$

無限稀釋の場合は

$$P = e^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{Z_A Z_B e^2}{kDr}} \quad (7A)$$

種々なイオン型の反應に於ける P の實驗値と(7A)式による計算値とを比較すると之等は大きな程度に於て一致し、正常速度よりの著しき正負の偏倚が充分説明せられる。下表に二三の例を擧げる。

反 應	イオン型	P (實驗値)	P (理論値)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{CNS}^-$	+3, -1	$1.09 \times 10^{+8}$	1.67
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{OH}^-$	+2, -1	$1.39 \times 10^{+6}$	1.37
$\text{NH}_4^+ + \text{CNO}^-$	+1, -1	$3.83 \times 10^{+1}$	3.48

又 E_a のイオン強度及び溫度による變化に對しては共に(6)式より夫々次の如き理論式が導かれる。

$$(E_a)_{\kappa_1} - (E_a)_{\kappa_2} = \frac{N_0 Z_A Z_B e^2}{D} (LT - 1) (\kappa_1 - \kappa_2) \quad (8A)$$

$$\left(\frac{dE_a}{dT} \right)_j = \frac{1}{2} R - \frac{N_0 Z_A Z_B e^2}{Dr} \left\{ L^2 T - \frac{1}{T} (LT - 1)^2 \right\} \quad (8B)$$

之等は共に實驗結果と可成良く一致する理論値を與へる。

尙(6)式中の $(LT - 1)$ は室溫に於て液體の異なるに従ひ正負の値を取ると考へられるが、かゝる溶媒の影響に就いては實驗値不足の爲決定的な事は未だ言へない。(松山)

64. 沃素原子再結合の動力學

E. Rabinowitch 及 W. C. Wood, J. Chem.

Phys., 4, 497~504 (1936).

著者は種々の附加瓦斯の存在のもとに於て $\text{I}_2 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{I}$; $\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$ なる平衡を研究し之より沃素原子の再結合の動力學を論じてゐる。先づ鋭敏なる光學的裝置によつて沃素分子の吸收が沃素を照射する事により減少する割合を求め之より照射によつて生じた原子の濃度を計算する方法を用ひた。0.14mm の I_2 を取り之に He, A, N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 或は C_6H_6

を 0~760mm. の間に於て加へ之等の附加瓦斯分子が沃素原子の再結合に及ぼす影響を研究した。そして豫期の如く附加瓦斯の壓力の小さな時又は光の弱い時は主として器壁に於て再結合し、壓力高き時又は光強き時は主として氣相内で再結合すると考へられる結果を得た。附加瓦斯の種類によつて多少異なるが一般に相當低壓でない限り器壁に於ける再結合の他に氣相中の再結合が認められるが之に反し壓力が高い時(He, では約350mm., C_6H_6 では約13mm.)には氣相中の再結合が主で器壁に於ける再結合は無視すべきものである。さて



$$-\frac{d[I]}{dt} = C_1[I]^2[X] \quad (C_1 \text{ は } 1cc \text{ 中の分子数で濃度を表はした時の速度恒数})$$

と假定すると $[I]$ は上記の如く光學的に求められ $[X]$ は既知であり又 $\frac{d[I]}{dt}$ は單位時間に單位體積中で吸収された光量子数の2倍であるから C_1 を容易に計算する事が出来る。その結果次表の如き値を得た。

X=	He	A	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆
$C_1 \times 10^{12}$	1.8	3.6	4.0	6.6	10.5	12	18	100.
$\gamma \times 10^3$	1.9	3.9	4.2	6.9	11	13	19	105

表より明なる如く C_1 は一般に分子が複雑になるほど大である。之は自由度が大であると再結合のエネルギーを取り易い事で説明される。一原子分子或は多原子分子の間でも分子の大きいものの方が再結合に有効に働く。さて表の γ は 20°C で $[X]$ が一氣壓の時に $I+I$ なる二重衝突の全数で再結合に有効であつた二重衝突の数を除したものである。周知の如くこの γ は三重衝突により再結合が起る場合は約0.001と評價されて居る。然るに實驗の結果は之より遙に大なる γ を與へてゐる。即ち一氣壓の He 中では $I+I$ なる二重衝突は530回に1回再結合し、 C_6H_6 中では實に10回に1回の割合で再結合する事になる。X が I_2 自身である場合は特に興味深いものであるが本實驗方法では I_2 の濃度を高くすると熱影響が著しくなり正しい結果が得られないので著者はこの問題には觸れて居ない。(田村)

65. 重水素と水との接觸的交換反應の機構

A. Farkas, Trans. Farad. Soc., 32, 922~32 (1936).

液體の水と重水素との交換反應 $HD + H_2O \rightleftharpoons HDO + H_2$ に就いては既に堀内及 Polanyi が詳細研究し此の反應は觸媒上で水素或は重水素分子のイオン化

を含む事を指摘した。

著者は加熱白金線(直径0.1 mm)上のガス相に於ける上記の交換反應を研究すると同時に、同一觸媒上でバラールト水素轉移反應を行はしめ、以つて吸着層に於ける水素の狀態を知り、交換反應の機構を窺つてゐる。本報は亦バラ轉移反應が觸媒の表面の性質を研究する際、優秀な武器になる事を示した一實驗ともなつてゐる。

實驗結果、25°C—410°C ではバラ轉移は交換反應より約10倍速く進む。交換反應の絶対速度は重水素の壓力に比例し、水蒸氣壓には無關係であるに對し、轉移の絶対速度はバラ水素壓に比例するが、水蒸氣の存在に依つて著しく可逆的に抑制される。以上の實驗では觸媒は何等處理しなかつたが、白金線を真空中で灼熱するか、水素中で300°C に熱すると、活性度は著しく増加する。然し此の時はバラ轉移に對する水蒸氣の抑制作用は特に強く且つ非可逆である。

以上の實驗結果より考察するに、水蒸氣に依るバラ轉移の抑制作用は可逆的であるから、轉移は水の吸着層に依つて被はる觸媒の表面で進む。従つて吸着水量は其の抑制作用に比例する。他方吸着層に於ける水素の濃度は轉移の絶対速度に比例するだらうから、結局水は強く水素は弱く白金に吸着される事になる。交換反應にても同様の結論を下し得る。

次に交換反應の速度決定反應が何んであるかと云ふに、轉移は交換より10倍速く進み、且つ活性化した觸媒では100倍も速く進むから、此れは水素或は重水素分子の解離ではない。そこで著者は活性化した觸媒が痕跡の水蒸氣に依つて強く非可逆に毒され、且つ此の毒作用は觸媒を真空中で灼熱するか、水素中で300°C に熱すると、取れる事から、觸媒表面の大部分に或種の酸化物又は水酸化物が生成し、此の表面化合物の水素に依る還元が交換の決定反應であらうと結論して居る。然し液體の水を以つての交換反應は前と異なつて、バラ轉移の方が速く進むので此の場合は堀内と Polanyi の結果と同じく水素分子のイオン化が決定反應と見做し得る。故に交換反應は兩者に於いて異なる機構で進む事が解る。(仲田)

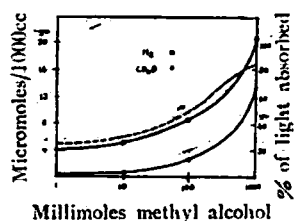
66. H₂O の増感作用に依つて起る光化學反應

F. Frick 及 E. J. Hart, J. Chem.

Phys., 4, 418 (1936).

2000 Å 以下の紫外線に對して H₂O は著しい吸収を示す。著者は1850—2000 Å の光を照射した時水の

増感作用によつて起る CH_3OH (外数種の有機物) の光分解を研究した。光源は Al-火花。分解生成物は瓦斯状のものは全部 H_2 であるが、特に濃厚な CH_3OH 溶液の場合は CO が少し出来るらしい。溶液中には HCHO が生成する。照射時間と発生した H_2 量は直線関係にある。 CH_3OH の濃厚と分解生成物との関係は圖の如くである。稀薄溶液では吸収



は一定となるが、これは吸収が溶媒たる水によつて起るものと解せられる。(註: 稀薄溶液に於て HCHO が H_2 に比して甚

だ少い事については適確な説明を與へて居ない。) 是等の結果から稀薄溶液に於ける反應は直接の光分解ではなく、一旦 H_2O 分子に吸収された $h\nu$ が次に CH_3OH 分子に移されて起るものと結論してゐる。又著者は種々の濃度の K_2SO_4 溶液を filter として、此の H_2O に依る光増感分解のスペクトル領域を求め $1934-2000 \text{ \AA}$ であるとしてゐる。併し長波長側の境界は一定でなく、 CH_3OH 以外の分子に對しては更に長波長でも起るといふ。量子收率 $\gamma_{1934 \text{ \AA}}$ は $\gamma_{2034 \text{ \AA}}$ の約 $\frac{1}{10}$ であり、 $1934 \text{ \AA}$ 以下では直接光分解のと大體同一である。尙この領域の光では水の分解が起つてゐないといふ著者の意見には異論があるが、之に就いては精製度を異にする種々の水を照射した實驗結果から、之は使用した水中に含まれてゐる有機物、その他の不純物の分解を誤認してゐるのであらうと述べてゐる。又水に X 線を照射した時にはある種の不純物 (例: 硫化物、臭化物の痕跡量) が水を接觸的に分解することを注意してゐる。

(志田)

67. 敏速反應の速度測定に光電池を用ふる法

F. J. W. Roughton 及 G. A. Millikan,

Proc. Roy. Soc. [A], 155, 258-292 (1936).

(I) 一般原理. 半減期が $10-0.002 \text{ sec.}$ の如き速かなる反應の速度を測定する Hartridge & Roughton の方法の原理は次の通りである。別々に貯へられた二つの反應液を特別な混合室に送り勢よく混合し、それに續く觀測管を流す。觀測管の種々の點に於け

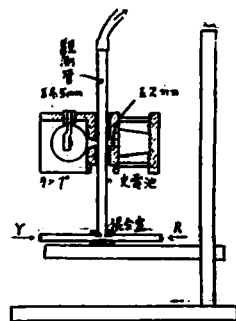
る流液の組成を光、熱、電氣又は化學的分析に依り知り、其處に於ける反應量を出す。一方觀測點と混合室の距離 ($d \text{ cm.}$) と流液の速度 ($v \text{ cm./sec.}$) とより觀測點に達するまでの時間即ち反應時間 ($d/v \text{ sec.}$) が解る。從つて兩者より反應速度を求め得る。

當方法にては反應兩液の混合能率と觀測管内の流液の性質が重要な問題である。前者の測定には酸と鹽基の中和反應を用ひ、觀測管内に小熱電對を挿入し、種々の位置に於ける發生熱量の百分比 (之れ混合率を示す) を知るのである。測定結果に依ると最も有效な混合室及び流液の速度では $\frac{5}{10000} \text{ sec.}$ にて 97% , $\frac{2}{1000} \text{ sec.}$ にて 99% 混合するもので、從つて半減期がこの程度以上の反應の測定が可能である。

次に觀測管内の流液は mass flow (切斷面の何れの部分も同一速度の流) とはならぬ。然しその偏異に依る誤差は實測に依ると二分子反應では 1% 以下で大した影響はないものである。

(II) 簡単な macro-photoelectric apparatus. (Roughton). 當實驗法に於て流液の組成測定に光電池を用ひる事により從來の如く鮮明な帶スペクトルを有するヘモグロビン等の反應のみならず總ての色反應に應用出来る様になり、それに要する反應液も僅か $200-300 \text{ cc.}$ (從來は 3 lit.) で足る様になつた。その装置の概要は圖の如くである。

(III) 携帯用の micro-photoelectric apparatus (Millikan). 今、(1) 觀測管を非常に細くし (約 1 mm.), (2) 混合室には4個又は6個の噴出口を作り混合能率を高め、(3) より鋭敏な光電池を用ひ、(4) 僅かの流液時間 (2 sec.) 内にガルバ



ーの振れを知り得る様電氣裝置を作り、(5) 反應液を押流すには自動的に作用する注入器を取付けた。かゝる改良裝置は容易に携帯出来る大きさで、半減期 $0.0008-0.50 \text{ sec.}$ の種々の色反應に用ひられ、且つ極少量の物質一主に生化學的物質の研究をなした一で足りる。例へばヘモグロビン反應では 0.2 cc. の血液 (200 倍に稀釋す。反應液は $20-30 \text{ cc.}$ ぐらい) にて充分測定出来るのである。(水波)