

抄 録

40. 光分解に於ける初期反應

M. Burton & G. K. Rollefson, *J. Chem.**Phys.*, 6, 416~23 (1938).

分子が光のエネルギーを吸収して到達した勵起状態が、そのポテンシャルエネルギーに關して反撥的曲面に相當する時、若しくは牽引的曲面に於てもその上の充分高い位置に相當する時、勵起分子は常に一振動週期以内に分解してしまふものである。勿論斯かる“單純な分解”以外にも種々の分解の仕方があるが、著者は夫等を總括して predissociation と呼ぶことを提唱してゐる。從來 predissociation と云ふ語は所謂線型スペクトルに關聯して種々の意味に用ひられ、屢々混亂を生ずる處から、著者は此の語を分解過程そのものに使用し、上記の“單純な分解”以外の總ての分解を此の語に包含せしめたのである。

る。

斯かる predissociation に含まれる機構としては、先づ二原子分子にあつてはよく知られた様に、勵起分子が安定な牽引曲面から他の反撥曲面又は淺い牽引曲面へ斷熱的に移行する場合である。此の斷熱的移行はそれが何等禁制に觸れない時は自發的に單獨で起るが、禁制に觸れる場合は他の分子の存在、又は其他の方法に基く電磁場の影響により禁制が破れる時誘起される。多原子分子の場合には此の外に、一つの結合に吸収された光のエネルギーが他の結合に移行して分解が起つたり、或は又分子内の原子の配置が變り、元の分子には存在しなかつた様な原子團を生じて分解することがある。勿論是等に就いても自發的と誘起的の二つの場合を區別することが出来る。以上を全部總めると結局表の様になる。

分 解 形 式	分 解 機 構
1. 原子又は原子團への分裂	1. 分 裂
a.	a. 分裂する結合へエネルギーが直接吸収される場合
i. $R-X+h\nu \rightarrow R+X$	i. 結合が直ちに分裂する場合(單純な分解)
ii. x. $R-X \rightarrow R+X$	ii. 斷熱的移行を含む場合
y. $R-X^*+M \rightarrow R+X+M$	x. 自 發 的
b.	y. 誘 起 的
$RA \begin{matrix} B^* \\ \diagdown \\ C \end{matrix} \rightarrow R+BAC$	b. 分裂する結合へエネルギーが移行する場合
2. 元の分子と異なる原子團に分解する場合	i. 自 發 的
$RA \begin{matrix} B^* \\ \diagdown \\ C \end{matrix} \rightarrow RB+AC$	ii. 誘 起 的
又は	2. 分子内の原子排列の變化が起る場合
$RABCD^* \rightarrow AB+RCD$	a. 自 發 的
	b. 誘 起 的

著者は次に是等の分解機構の各々を S_2 , Te_2 , I_2 , O_3 , $HCHO$, C_3H_7CHO , C_4H_9CHO 等の光分解の實例に就き詳細に説明してゐる。

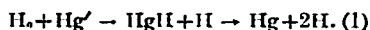
吸収スペクトルは是等の分解機構を決定する上に、最も有力な手掛りを与えるものではあるが、然し絶對的なものではない。殊に多原子分子では各週轉準位が極めて近接し、屢々見掛上連續スペクトルを與へる。従つて分解機構の決定には更に螢光の有無、量子收率に對する壓の影響、添加氣體の影響、分解

生成物の性質等を併せ考へる事が是非必要である。
(外山)

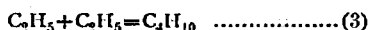
41. 水銀を光増感劑とせるエチレン、エチレン- d_2 等の水素添加J. C. Junger & H. S. Taylor, *J. Chem.**Phys.*, 6, 325~330, (1938).

波長 2537Å の光をあてゝ水銀蒸氣の勵起によるエチレン、エチレン- d_2 等の水素添加反應を調べた。水

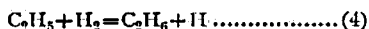
素添加反応の速度は C_2H_4 , $C_2H_2D_2$, C_2D_4 の順に大であつた。極く低い水素の壓力では重合が主反応となり、その反応速度は逆に C_2H_4 , $C_2H_2D_2$, C_2D_4 の順に小であつた。水素が充分にある場合きれいな反応管を用ふれば主な反応生成物はブタンであつた。このとき少量のエタンをも伴ふ。エタンを伴ふことはエチレンからよりも、エチレン- d_4 からの方が比較的多い傾向がある。同時に極めて少量のメタンも生成するが無視出来る。エチレン又はその重水素化合物の水素添加速度は水素の壓力が充分であればエチレンの濃度に無関係である。之は次の初反応が定量的におこることを示してゐる。



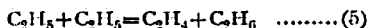
ブタンの生成から考へると、



が続いて起る。 C_2H_5 の生成は少いといふことから、



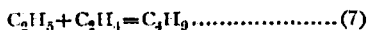
のおこる確率が小さいことは明らかである。この事は(4)の活性化エネルギー $E > 11 \text{ Kcal}$ といふ以前に得られた結果と一致する。エタンを生ずる反応としてより可能性のあるものは、



であるが実験により此の反応は C_2D_4H 基の方が C_2H_5 基よりも少し起り易い事が判る。とにかくブタンが主に生ずるのは(3)が(5)よりも小さい活性化エネルギーを持つからであらう。又メチルエチルケトンの光分解に關する他の實驗結果に於いても遊離基間の結合が充分起ることが知られ、(5)よりも(3)が起り易いことを示してゐる。又



によるエタンの生成も(3)に比べれば少い。(2)によつて水素原子が失はれた定常状態における水素原子の濃度は C_2H_5 に比べると小さいからである。又メタンの生成が殆んど無いことから水素原子の濃度が小さいことが判る。水素原子は $C-C$ 結合を分裂させメタンを作る筈である。同様に



によるブタンの生成も(2), (3)に比べれば問題でない。即ち色々の研究に於いて(7)の速度は遅いことが判つてゐる。又假にブタンの生成は(2), (7), (8)

により主に起るとすると、實驗で見られたやうにエチレン- d_4 の水素添加速度がエチレンのよりも大きい譯には行かない。何となれば(7)は重合反応に必然な過程であつて然も實驗によればエチレン- d_4 の重合はエチレンのよりも遅いのである。

エチレン- d_4 の重合がエチレンのよりも遅いといふ事は絶対零度のエネルギーの差によつて(7)における活性化エネルギーが C_2D_4 と C_2H_4 とで異なる事により説明がつくであらう。(吉澤)

42. エタンの初期分解並にエタンと酸化窒素の反應

T. J. Gray, Morris, W. Travers and F. T. White
Proc. Roy. Soc., A. 167, 15~24 (1938).

エタンの初期熱分解に 600°C で酸化窒素が抑制作用をもつて居る。之は反應の連鎖を起す自由基を酸化窒素がとつてしまふのであると。Staveley は説明して居るが、著者等は所謂 detailed analysis といふ方法——石英の反應管にエタンを正確に測つて封じ、一定時間それを 590°C に熱した後、 -180°C 及び -80°C の温度で凝固せしめた各分解生成物を分析する——で調べると、壓力變化に表はれないが、酸化窒素とエタンは反應し、その速度はエタンの初期分解速度と比較し得るといふことを證明して居る。

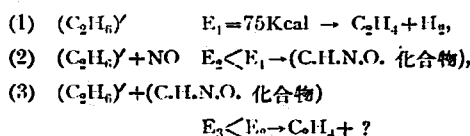
純粹のエタンの場合はメタンの少量が表面反應で反應初期に出来、エタンと水素が當量に生成される。酸化窒素を入れた場合は、水素、一酸化炭素、メタン、窒素が -180°C で、エチレン、窒素炭素化合物、臭素に吸収される化合物、その他未反應氣體が -80°C である。この場合水素生成速度は一定で、酸化窒素消失速度は減少し、炭素窒素化合物の濃度は最大に達して減少する。一方臭素に吸収される化合物生成速度は急速に促進される。之等の事實は自由基に依り説明されない。そこで著者等は次の様な説明を與へた。

高い活性化熱を要する一分子反應が進行する場合、Maxwell-Boltzmann のエネルギー分布の法則が當てはまらない。そして反應速度は平衡濃度以下になつた hot molecule の濃度下になる。エタンの熱分解はこの場合で、 75 Kcal の活性化熱を必要とする。一分子反應である。ところがエタンと酸化窒素との二分子反應は活性化熱を低下し、初期分解過程に含まれる變化に與り得る hot のエタン分子の濃度を下げる

傾向がある。

エタンと酸化窒素の反応は、エタンとエタン酸化窒素反応生成物と反応する第三の反応の爲に緩徐になる。この化合物は複合體で、第三次の反応は、初期及び第二次の反応より低い活性化熱で進む。第二次の反応は二分子反応であるが、エタン分子内の適当なエネルギー分布が妨害されて緩徐になる。

その三つの過程は次の如きもので表はせる。



(K. M.)

43. 不均一系反応の絶対速度 I. 吸着の一般理論

G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, 6,

447~53 (1938).

本論文は曩に Eyring 等により提出された均一系化学反応の絶対速度理論 [本誌, 10, 99 (昭11); 12, 130 (昭13)] を更に擴張して吸着速度の上に適用したものである。先づ、吸着を或る活性化状態を経て後達せられる一つの化学反応と看做せば、吸着分子、中間の活性化状態にある分子及び脱着状態にある分子(氣相分子)の三種の分子を區別して考へる事が出来る。均一系の反応に於けると同様、活性化状態の分子と氣相分子とは最初から熱的平衡にあるものと假定すれば、近似的に次の關係が成立する。

$$\frac{Na}{N} = \frac{KZa}{Z} \quad \therefore Na = N \frac{KZa}{Z}$$

Na, N 及び Za, Z は夫々活性状態分子及び脱着状態分子(氣相分子)の數と夫々の分子の分配函數を表はす。K は上述の熱的平衡状態に於て吸着剤の表面に残つてゐる吸着中心の數である。今活性状態分子一個の平均生命を考へ、此の平均生命を以て上記活性状態の分子數 Na を割り、その1/2を取る時求むる吸着速度が得られる。即ちその結果は次式となる。

$$\kappa N \frac{KZa}{Z} \frac{kT}{h} \dots\dots\dots (1)$$

此處に κ は吸着完結の確率に對する補正項(通過率)、Za* は Za から吸着の方向の座標に關する飛行運動の分配函數を除いた残りを表はす。若しも吸着剤の表面が種々の性質の吸着中心からなる時は次式を考へればよい。

$$\kappa N \frac{\sum_i K^{(i)} Z a^{*(i)}}{Z} \frac{kT}{h}$$

若しも吸着中心が大きな袋の入口の如きものに相當し、吸着分子を何個でもその内部に收容し得る時は、 $K^{(i)}$ は結局、吸着剤の表面に元々存在する i 種の吸着中心の數に等しく、從つて當然恒數となるが、吸着中心の收容力が小さい場合には、吸着が進むと共に $K^{(i)}$ は漸次小さくなり、遂には表面が飽和する。

(1) 式を分配函數を用ひずに熱力學的表現で以て書き換へると次の様になる。

$$\kappa N \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

此處に ΔS^* 及び ΔH^* は夫々活性状態分子と脱着状態分子とのエントロピー及び熱含量の差である(*印が附いてゐるのは曩の Za^* に基く)。著者は此の式に就いて、分子の種類、或は吸着の種類等により、 ΔH^* , 殊に ΔS^* が如何なる値を取るかを論議してゐる。その極端な場合として、吸着分子が二次元的氣體である場合並に之と反對に分子が全く固定的に吸着される場合に就き、活性状態のエントロピーの計算を行つた。

最後に實際の吸着速度測定の一例として、Burwell 及 Taylor の Cr_2O_3 ゲルによる H_2 の吸着の實驗結果をとり、之を詳細に解析して吸着機構を論じてゐる。又溶液からの吸着の例としては、Van Name の研究した Cd 表面と I_2 の反應に就いて考察してゐる。(外山)

44. アムモニア合成用鐵觸媒による

エチレンの水素添加

R. C. Hansford & P. H. Emmett, *J. Am.*

Chem. Soc., 60, 1185~90 (1938).

K_2O , Al_2O_3 等の適量を含む鐵觸媒がアムモニア合成用の觸媒として優れた性質を持つ事はよく知られてゐるが、著者等は斯かる促進劑を含む觸媒が他の反應に對してはどう云ふ結果を示すかと云ふことを調べる爲に、エチレンの水素添加に就き實驗を行つた。方法は通常の恒容装置を用ひ、 $-90 \sim 0^\circ C$ に亘り、かなり多量の觸媒を用ひて、水素添加反應以外に H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 の吸着をも測定し、之を單なる鐵觸媒及び促進劑添加觸媒(K_2O : 1.50%, Al_2O_3 : 1.3%) に就き比較した。實驗結果から結論せられた主なる點を擧げると次の通りである。

(1) $-50^\circ C$ 以下では C_2H_4 の吸着は瞬間的に起

り、且つ殆ど可逆的である。吸着等温線から計算された吸着熱は 4.5 kcal となつた (C_2H_4 の液化熱は 3.5 kcal)。従つて水素添加を受ける C_2H_4 は所謂物理的吸着の状態にあるものと思はれる。(2) 一方 D_2 上の H_2 の吸着に就いては既に著者が $-100^\circ C$ 以上で現れる第一種の活性化吸着と $100^\circ C$ 以上で現れる第二種の活性化吸着の存在を確めてゐる (J. Am. Chem. Soc., 57, 1631 (1935)) から、本實驗にあつては水素添加の際 H_2 は第一種の活性化吸着状態にあるものと考へられる。(3) 水素添加反應の活性化熱は單なる鐵觸媒の場合も促進劑添加觸媒の場合も餘り變らず約 5 kcal であつた。此の活性化熱は結局 H_2 の第一種の活性化吸着の活性化熱と解釋せられた。(4) 水素添加の速度は H_2 に関しては $0.5 \sim 1.0$ の間の次數を取るが、 C_2H_4 に関しては殆ど無關係である。(5) C_2H_4 吸着の等温線の形から $-79^\circ C$, $200 \sim 500$ mm の壓に於ては觸媒表面は C_2H_4 の單分子層乃至二分子層で覆はれてゐると考へられる (本誌 12, 76 (抄録) (昭13) 参照)。従つて水素添加の速度が C_2H_4 の壓に殆ど影響されないのは當然であらう。(6) 促進劑添加觸媒は單なる鐵觸媒に比し約 3.5 倍の表面積を有するに拘らず、その觸媒能は、同一表面積を與へる瓦數に就き比較し、鐵觸媒の約 1/60 に過ぎない。著者は曩に促進劑添加鐵觸媒に於てはその表面の 50~75% が促進劑により覆はれてゐることを確めたが (本誌, 11, 149 (抄録) (昭12)), 此の表面に集中した促進劑が NH_3 の合成に對しては著しい促進作用を呈し (その機構は未だ不明), C_2H_4 の水素添加に對しては反對に毒作用を呈するのは興味ある事實である。 (外山)

45. パラジウムの上の酸素と水素の反應

T. Tuchsolski, Z. physik. Chem. [B],

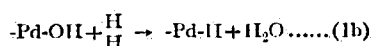
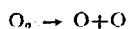
40, 333~46 (1938).

著者は曩に $200^\circ C$ 以下に於て此の反應を研究したが、今回更に $2H_2 + IO_2$ 及び $2D_2 + IO_2$ の割合の氣體 (全壓 8mm) を用ひて、 $230 \sim 380^\circ C$ に互り、靜的方法に依り反應速度を測定した (Pd は $3.5 \times 2.5 \times 0.01$ cm の箔、反應室は約 400cc)。

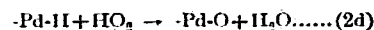
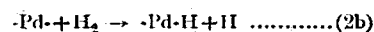
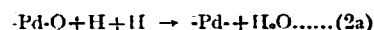
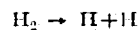
實驗結果を纏めると、(1) $200^\circ C$ 以下では $8 \sim 30$ cm の壓に於て、反應速度は殆ど零次反應として表はされ、且つ H_2 及び O_2 の孰れを先に入れても殆ど

同一結果を得たが、 $200^\circ C$ 以上では H_2 を先に入れた時は零次反應、 O_2 を先に入れた時は一次反應となつた。(2) 反應速度の温度係数は $200^\circ C$ 以下では 1 よりも大きい、 $200^\circ C$ 以上では逆に 1 よりも小さくなる。それも O_2 を先に入れた場合の方が餘計小さい。(3) O_2 を先に入れても、 H_2 を先に入れても、 $290^\circ C$ 附近で反應速度の温度係数が不連続的に變化し、 $290^\circ C$ 以上では夫以下よりも温度係数が再び稍々大となる。之は丁度 Pd-H 系の α 相と β 相の轉移温度 ($\sim 300^\circ C$) に相當する。(4) H_2 と D_2 との反應速度の比は、前の $200^\circ C$ 以下の測定では 1 よりも大であつた ($20^\circ C$ で 1.85, $200^\circ C$ で 1.1) が、 $200^\circ C$ 以上では、 H_2 を先に入れた時は 1 に等しく、 O_2 を先に入れた時は平均約 1.1 ($1.05 \sim 1.12$) となつた。

以上の結果から著者は反應の機構を次の様に考へた。即ち先づ $200^\circ C$ 以上の反應に於て、 H_2 を先に入れた場合には



此の場合 H_2 と D_2 の反應速度が等しい事から、 O_2 の解離若しくは解離原子の移動が反應速度を支配するものと考へられる。次に $200^\circ C$ 以上で O_2 を先に入れた時は主として



此の他に (2b) で出來た PdH が (1a) 以下の様に反應する可能性もあり、又 (2b), (2c) から出來る HOO_2 , H_2 が氣相の連鎖反應を誘起する事も考へられる。 H_2 と D_2 との反應速度の相違から此の場合の速度決定過程は (2d) と考へられるが、それだけでは H_2 と D_2 との反應速度の比は 1.03 となる。實測値がこれより大きいのは、上述の様に氣相反應が存在する爲であらう。

前報の $200^\circ C$ 以下の反應に於ては、 H_2 と O_2 とを入れる順序に拘らず PdH が表面に形成され、從て (1) の反應が行はれるものと考へられる。 (外山)

46. 雲母平面の蒸気吸着

D. H. Bangham & S. Mosallam, *Proc. Roy.**Soc.*, 165, 553~67 (1938).

雲母は K 原子の面に沿って劈開する。Langmuir と Bawn は斯かる劈開面に對する蒸気の吸着を測定してゐるが、非常に低壓の場合のみを取扱つてゐるので吸着量は一分子層に相當する値より小であつた。著者は 0.02 mmHg から飽和壓近くに至る迄の広い範囲に亘り實驗を行った。その結果複雑な現象を見出し、又飽和壓よりも可成り下の壓に於ても多分子層の膜が出来る事を明にした。普通吸着に際して毛管凝縮が起ると考へられる場合には吸着量と壓力の関係曲線は Sigmoid の形をとる事は良く知られてゐる。今雲母劈開面上にベンゼンを吸着させて見ると Sigmoid 形の吸着曲線を得る。然るにこの場合には毛管凝縮は起つてゐないと考へるべき根拠があり、多分子吸着層を作つてゐるものと思はれる。

次に低壓の場合に就て述べる。雲母を劈開した場合上述の如く K 原子の層に沿つて分れるが、この時 K 原子は劈開の両面に均等に分配されると見ると K 原子一個に就て約 $46 \text{ \AA}^2$ の面積が與へられる。即今 K 原子が吸着の中心であるを見ると素表面に對し $46 \text{ \AA}^2$ が與へられる。尙 K 原子を他の一面に取られて無くし、穴になつた場處も吸着の中心となると考へると素表面に對し $23 \text{ \AA}^2$ が與へられる。此等の面積を用ひて Langmuir の方程式により得た吸着曲線は低壓に於けるベンゼンやアルコールの吸着實驗の結果と一致しない。之に反し吸着せる各分子がその一端を下にして雲母表面上に立ち、且自由に表面上を動き廻つてゐると假定して導いた式は實驗結果とよく一致する。

次に CCl_4 の吸着に對しては Allmand 一派の人々が見出した如き不連続的な等溫線が得られた。著者は之を分子間引力による集團の形成に歸してゐる。

(田村)

47. 活性炭に依る鹽素の吸着

L. H. Reyerson & A.W. Wishart, *J. Phys.**Chem.*, 42, 679~85 (1938).

活性炭は 850°C で水蒸氣賦活して製し、McBain Baker balance で測定した。(J. Phys. Chem. 39, 181 (1935); 40, 233 (1936); 41, 943 (1937)).

測定溫度は 35.5°C , 51°C , 73.5°C , 91.5°C で壓

力は零より 1 氣壓の範囲である。測定の結果に依れば 100mm 近くの脱着點にヒステレシスがある。平衡に達するのが緩徐なる故と見られるが、同様の事が Br_2 でも起る。曲線は明かに Langmuir 型である。微分吸着熱は 8860 cal/mol で b.p. に於る蒸發熱 4778 cal より大で活性化吸着である。活性炭に對し Cl_2 , Br_2 , I_2 は同様の型を示すが、シリカゲルの Cl_2 , Br_2 , I_2 に對するのとは全く異つて居る。

活性炭の場合 Cl_2 , Br_2 は略々同様の吸着量を示すが I_2 は其の 1/10 位である。其の原因を位置妨碍に依るとして計算すれば次の如くなる。粘度の測定よりすれば Cl_2 , Br_2 , I_2 分子の半径は各々 $1.85 \text{ \AA}$, $2.02 \text{ \AA}$, $2.23 \text{ \AA}$ で其の斷面を圓と考へると面積は各々 $1.07 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $1.28 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $1.56 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ である。若し有效面積が斷面と同じとすれば位置妨碍の見地より Critical area は $1.28 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と $1.56 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ の間である。又ハロゲン分子の各原子が各々活性中心を占むる事もある譯で、その場合は Cl_2 , Br_2 は大なる歪は無く、 I_2 では歪が起ると考へられる。X 線其の他よりして實際は Critical area は更に大であらう。故に活性炭の活性中心の分布は最少 $2.5 \sim 3.2 \text{ \AA}$ で、若し Cl_2 , Br_2 が基盤狀に全活性中心を占むるとすれば Cl_2 に覆はれる全表面積は活性炭 1 瓦につき最少 $4.31 \times 10^6 \text{ cm}^2$ で、 Br_2 では $5.54 \times 10^6 \text{ cm}^2$ となる。故に 1 瓦の活性炭の表面積は少くとも $5.54 \times 10^6 \text{ cm}^2$ である。

(中山)

48. 金屬石鹼とそのパラフィン溶液の凝膠

A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday.**Soc.*, 34, 660~77 (1938).

水以外の分散媒を用ひたゲルに就いての系統的研究は殆んど全くないと云つてもよい。面白い例として Camphoryl-phenyl-thio-semi-carbazide や Diphenyl-cyclopentene 1,2 dione を熱い無極性溶媒に溶したものが冷えるとゲルになる事實がある。濃度は 1% 以下でも充分此の現象が現はれる。此等のゲルは結晶成長の結果不安定になる。此の他種々の金屬石鹼がパラフィン、トルエン、クロ、ホルムの様な僅かに極性を有する溶媒の中で凝膠することが報告されてゐる。然し此等の場合に於てゲルなる名稱は "Opaque gel" と云ふべき、液體の中に微細結晶の懸濁せる糊狀物質に誤用されてゐる。どんな物質でも充分小なる粒子となつて溶液から多數分離すると溶媒を含

んだ僅多少可塑性の糊状物質を生ずる。斯様な系に於ては徐々ではあるが結晶の成長が起り永く安定に存在し得ない。

著者は種々の金属石鹼を作つた。個體の金属石鹼が熔けて液體になる迄に次の四段階を通るものと考へる。

- (1) Hard fully crystalline
- (2) Soft crystalline
- (3) Very viscous liquid
- (4) Isotropic liquid of low viscosity

此等の四段階が悉く明瞭に表はれるのは至つて少い。普通(2)或は(3)の段階が不明瞭である。中には(2)、(3)兩方とも不明瞭なものもある。(4)より(2)及び(2)より(1)への變化は不連続であるが(4)より(3)への變化は連続してゐる。著者は(1)及(4)の中間の段階を“plastic stage”と名付けてゐる。

著者は Nujol を分散媒とし之に金属石鹼を溶した場合に於けるゲルの生成を観察した。Soap-Nujol の系には次の三つの形が存在する。

- (1) True solution
- (2) True gel
- (3) Pseudogel paste

ゲルが安定に存在し得る温度範囲は金属石鹼の plastic stage に相當してゐる。此の温度範囲以下に於てゲルは微細な結晶を含んだ不透明な糊状を呈する。個體金属石鹼が熔ける温度に於て金属石鹼の Nujol 溶液では $-COO$ metal の熱擾亂が起つてゐるが更に温度が下つて plastic stage 即ち gel stage では炭化水素基の端が熱運動をしてゐるので石鹼分子は結晶格子を作る配列を取

り得ないで第一圖に示す様に列んで纖維状のゲルの骨格を作つてゐる。充分温度が下つて plastic stage の範囲を出ると結晶は成長し pseudogel paste となる。斯様に著者は説明してゐる。

一例としてナトリウム石鹼の場合を挙げる。

	石 鹼		ゲ ル	
	m. p. °C	trs. p. °C	s. p. °C	trs. p. °C
Sodium salt of				
Lauric	324	200	337	240
Myristic	314	205	206	180

Palmitic	291	150	223	125
Stearic	291	163	207	139
Celotic	360	108	153	122
Oleic	245	140	226	100
Elaidic	280	120	190	100
Arachidic	—	—	175	140

茲に m. p. は melting point, trs. p. は transition point, s. p. は setting point の略。 (山北)

49. 水-油エマルジョンの粘度

G. Broughton & L. Squires *J. Phys. Chem.*, 42, 253-63 (1938).

濃厚なエマルジョンの粘度に與る因子は色々考へられるが、それらの因子の中でも特に重要な意味をもつと考へられるのは 1) 分散質の容積濃度 2) その液體に加へられる外力、(Shearing force) 3) 分散媒の粘度 4) 分散質の粒度 5) 安定剤 6) 粒子の大きさ等の因子である。然るに一般には、この始めの二つの因子の影響が注意されるに過ぎなくて他の因子に就ては比較的顧慮されて居らぬ様に見える。本報告に於ては特に分散質の性質及び安定剤の影響に注意せんとするのである。

分散粒子が剛體で極めて小さく且粒子間の交渉がないと考へられる様な稀薄サスペンションに於てはその粘度 μ と分散媒の粘度 μ_0 との關係は Einstein (1906) に依て次の如く與へられて居る。

$$\mu = \mu_0(1 + 0.025V) \dots \dots \dots (1)$$

その後各粒子間の干渉及び粒子の變形を顧慮して、Taylor (1932) は之に補正を加へて

$$\mu = \mu_0 \left\{ 1 + 0.025V \left(\frac{\mu + 2/5\mu_0}{\mu + \mu_0} \right) \right\} \dots \dots \dots (2)$$

を提出した。茲に μ_0 は分散媒の粘度である。

併しこれは稀薄な分散系にしか適用出来ない。濃厚なエマルジョンに對しては Hatschen (1911) に依て次の如き關係が與へられた。

$$\mu = \mu_0 \left[\frac{1}{1 - \frac{V}{V_c}} \right] \dots \dots \dots (3)$$

これが實驗的に成立する事は石鹼溶液にパラフィン油を分散せしめたエマルジョンに就て示された。而してそれは廻轉法に依て測られたのであるが、その廻轉速度の増加と共に粘度が減じて、或一定値に到達すると云ふ事も同時に確められた。

Sibree (1930) は更にこの法則を、オレイン酸曹達

を乳化剤としたパラフィン-水のエマルジョンに就ての研究の結果上式の V の項に補正を加へて

$$\mu = \mu_0 \left[\frac{1}{1 - \sqrt[3]{hV}} \right] \dots\dots\dots (4)$$

なる關係を示した。但し $h \approx 1.3$ の程度である。これは粒子の周囲を包む乳化剤の表面に水化層が形成される爲の粒子容積の増大を意味するものと解釋したのである。

更に最近に於て Richardson (1933) は理論的に

$$\mu/\mu_0 = e^{cV} \dots\dots\dots (5)$$

と云ふ關係を導き實驗結果が之に一致する事が示された。

併し一般に之等の研究は、その實驗試料及び條件に於て比較的狭い範圍にしか行はれて居ないので著者は更に廣い範圍に亙つて實驗を試みたのである。

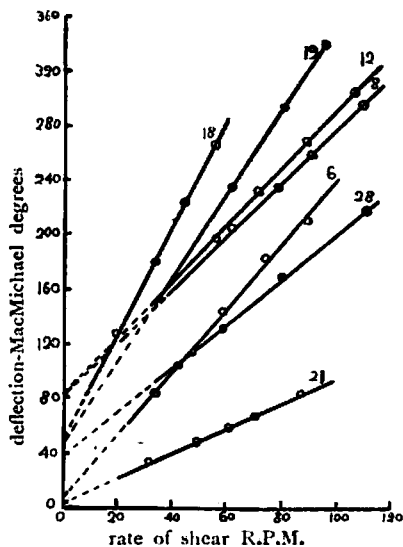
乳化剤としてはサポニン；オレイン酸ソーダ；オレイン酸三エタノールアミン等を用ひ、分散質としては、Nujol、ベンゼン、オリーブ油等を用ひた。分散法としては間歇的攪拌法を用ひた。

粘度測定には Mc Michael の廻轉粘度計で

$$\mu = \kappa \frac{M}{R} \dots\dots\dots (6)$$

なる關係式に依て μ を求めた。R は廻轉速度 (R.P.M.) で、M はネズレの角度である。κ は 60% の蔗糖溶液 (44 centipoises; 25°C) を基準として求められた。

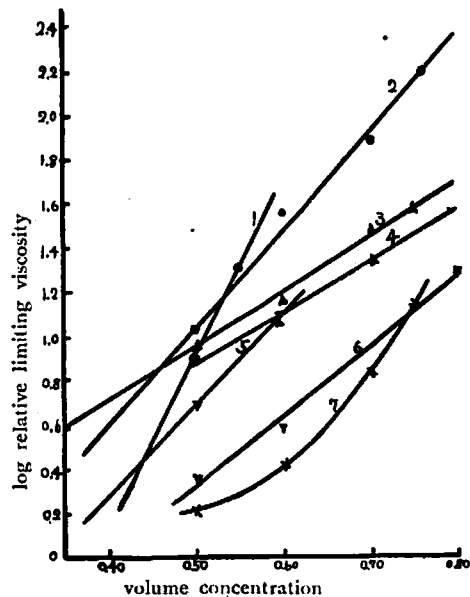
實驗の結果直ちに、このエマルジョンは、廻轉速度と共に粘度が減少して次第に一定値に近付く所謂



第 一 圖

non-Newtonian liquid に屬する事が確められた。そこでその極限粘度を以て各種のエマルジョンを比較する事にしたのである。即ち M と R とが直線關係 (第一圖) になる様な範圍の廻轉速度を用ひて粘度測定を行つたのである。この時一般にこの直線部分の延長は原點を通らずに、ネズレを示す軸を截るのであるが、この點を Yield point と名付けた。これはその液體に流動を起させるに要する力に相當するものと考へられる。その嚴密な意味は不明瞭ではあるが、極限粘度とこの Yield point はその液體の流動特性を示すものと思はれる。

μ/μ_0 を比極限粘度と名付け、之を μ_r' と表すと、次の様な關係が成立する事が認められた。(第二圖)



曲 線	安 定 剤	分 散
1	Sodium oleate	Olive oil
2	Saponin	Nujol
3	Sodium oleate	Nujol
4	Sodium oleate	Benzene
5	Triethanolamine oleate	Olive oil
6	Triethanolamine oleate	Nujol
7	Triethanolamine oleate	Benzene

第 二 圖

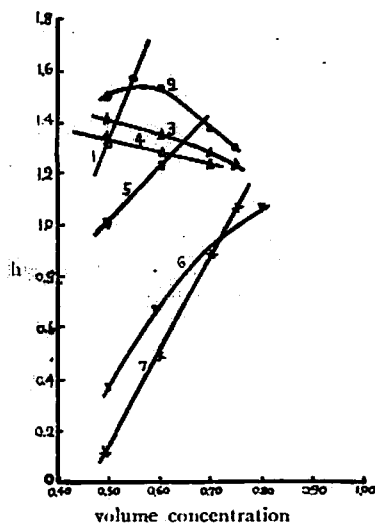
$$\log \mu_r' = a + bV \dots\dots\dots (7)$$

これは Richardson の式 (4) に類似の關係であるが、 $V=0$ に於て μ/μ_0 が 1 にならぬ點で (4) は實驗結果

と一致を示さない。

Sibree 式(4)を變形すると次の様になる。

$$h = \left(\frac{\mu_r' - 1}{\mu_r'} \right)^3 / V \dots\dots\dots (8)$$



第 三 圖

實驗結果から h と V の關係を圖示すると第三圖の様になった。

然るに先に掲げた Einstein 或は Taylor 及び Hatschen の式に對しては $h = \text{const}$ にならねばならない。又 Sibree の云ふ様に h が乳化劑の水化層の爲の容積増加率に依るものとすれば、 h は 1 より大でなければならない。然るに實驗結果は何れも之等の豫想に一致を示さなかつたのである。

或程度以下の稀薄なエマルジョンでは Yield point は現れずに、Newtonian liquid に近付く。又エマルジョンの粘度に對する分散質の粘度の影響は區々として居て一般的な傾向は認められなかつた。

乳化劑の影響は第三圖中曲線2, 3及び6からわかる様に相當著しい。乳化能力の大きいものを用ひるとそのエマルジョンの粘度は低くなる傾向が認められた。

尙粒子の大きさの影響は必然的に著しいものと思はれるが、之に關する實驗は行はれて居ない。

(後藤)