

抄 録

50. トリエ テツドタングステンの
電子顕微鏡的研究A. J. Ahearn & J. A. Becker, *Phys. Rev.*

54, 448-58 (1938).

トリエテツド・タングステンの表面の各部分から出る熱電子を電子顕微鏡によつて研究した。周知の如く熱電子は表面の各部分から一様の強さで出るものではなく、ある一小面積からは澤山出るが或る部分からは殆ど出ない。故に電子顕微鏡で撮影した像は丁度つぎはぎ細工の如きものである。即ち patch から成つてゐる。是等の patch の形、大きさはタングステンの表面を普通の顕微鏡で見た時に見える結晶粒子の形、大きと一般に一致する。扱てトリエテツド・タングステンは W に少量の ThO_2 を混入したもので、之を高温に熱すると ThO_2 が還元され、斯くして出来た Th は W の表面に擴散して来るものである。研究の初期に於ては Th は W の内部から表面の各點へ一様に擴散して来るものと考へられて居たが、其後の研究の結果 Th は専ら W 結晶粒子の境界に沿つて表面に出て来るものと考へられるに至つた。本研究の結果は以上の考へとは多少異つてゐる。 ThO_2 は小さな球をなして W 中に散在してゐるが、或る温度になると之が還元され、出来た Th は W 表面に噴出して来る。そしてこの噴出の起る場處は主として粒子の境界から離れた處であり、全数の約 $\frac{1}{3}$ が境界に於て起るに過ぎない。表面に噴出した Th は次に表面上を移動するから、噴出によつて出来た點(この點は Th で被はれてゐるから仕事函数が小さくあり、従てよく熱電子を放出する)は次第に面積を増す。この場合面白い事には單一面上に於ては Th の移動する速さが方向によつて異なる事がよくわかる。

今仕事函数を異にする結晶粒子面があるとする。それ等の面から出て来る熱電子が寫眞乾板を同程度に黒化するに要する時間を比較すれば、それより直ちにそれ等の面の仕事函数の差を計算する事が出来る。 $f=0.25$ (f は W 面上の Th 量に比例する量である。Th の表面濃度が熱電子を最も良く出すような時に $f=1$ であると定義する)の時に粒子面の仕事函数間の差は 0-0.6 Volts であつた。(田村)

51. プロパンの酸化速度に於ける負温度係数

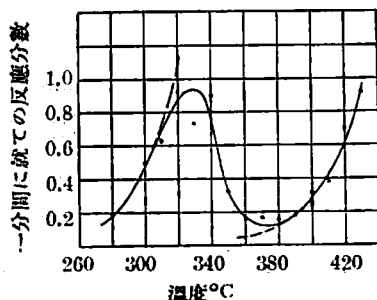
R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2244-6 (1938).

最近のプロパン及びブタン等の緩慢燃焼に就ての研究を観ると酸化速度が温度上昇と共に著しく減少して来る傾向がある。或る温度迄上昇せしめると急激に反應して爆発が起る。斯る事實は Pease (*J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1839 (1929)), Beatty 及び Edgav (*J. Am. Chem. Soc.*, 56, 102 (1934)) Aivazov 及び Neumann (*Acta Physicochimica U. R. S. S.* 4, 575 (1936)), Newitt (*J. Chem. Soc.* 1656, 1665, 1669 (1937)) 等の研究者によつても確かめられた。Townsend (*Chem. Rev.* 21, 259 (1937)) は炭化水素アルコール、アルデハイド等の蒸氣と空氣の混合物は“眞の燃焼範圍”に加へて“冷燐”を生ずる制限的爆発範圍を示すことを觀てゐる。冷燐を生ずる點は 300°C 附近低壓側である。此時冷燐の附近に於ては反應は負の温度係数を示すことがある。Newitt は此の冷燐の範圍に於ける反應をプロパン-酸素の混合物で調査して冷燐範圍より少しはづれた 350°C では反應速度は急激に減少し 425°C に於て最小値を示し次に漸次増加し 450°C に於て急激に燃焼點に到達することを觀てゐる。

斯る負の温度係数を示す範圍は酸化反應の機構が異なるのではないかと考へられる。著者はプロパンの酸化を 270°C 即ち冷燐温度の以下で觀察し速度は酸素の濃度には殆ど無關係にプロパンの濃度の 1-2 乗程に比例する事を指摘してゐる。一方 Newitt は冷燐範圍の上(燃焼點以下)に於ては等分子混合物が一番反應が強く起り大體プロパンと酸素の相乗積に比例することを觀てゐる。

著者は斯る點を一層確かめるべく實驗し、反應速度はプロパン及び酸素の兩者の濃度と共に關係し、而して温度の相違によつて明かに二つの異なる酸化機構の現れることを確めたのである。300°C より 430°C に至る間 10° 毎の實驗結果を圖示せば次の如くなる。圖に於て反應は 200mm 1:1 の混合で速度は壓力-時間曲線に於ける屈曲點に相當する最大速度である。

圖より酸化機構の二種存在することが明かであり von Elbe 及び Lewis (*J. Am. Chem. Soc.*, 59, 976. (1937)) の云ふが如く低温に於ては分岐連鎖型で温



度上昇と共に連鎖が破壊され反応速度が急激に減少すると考へられる。高温に於ては前と異なつた反応が非分岐連鎖で起るのであらう (川北)

52. 熱分解に起因する固体の爆発

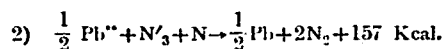
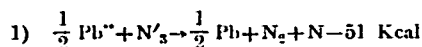
W. E. Garner, *Trans. Farad. Soc.*,

34, 985~9 (1938).

固体爆発物質中の爆発波の傳播速度は大体 4000~7000 m/sec. の程度のものである。PbN₆ に於ては 5300m/sec. であるが、この速さは、各分子層を 10⁻¹³ sec. に通過する勘定になる。PbN₆ 中の N₃ イオンの最小振動数は 2×10¹³ sec.⁻¹ であるから、熱振動が傳播し得る最大速度で爆発波が傳播して居る事になる。PbN₆ の熱分解の活性化熱は 38Kcal であるが、このエネルギーは、各分子が分解する前に夫々のイオンに次から次へと 10⁻¹³秒以内に傳達されねばならないわけである。

無機窒化物の熱分解に対する活性化熱は二群に分れる。Pb, Na, K の窒化物の活性化熱は 34~38 Kcal, Ca, Sr, Ba の窒化物は 19~21 Kcal の活性化熱を示す。

PbN₆ の分解の場合には次の二段の過程が考へられる。



然るに實驗的に活性化熱は 38 Kcal であるから、この二段の反応が一緒に起つて居るので、N 原子遊離反応が別に起つて居るとは考へられない。PbN₆ (1 gm. mol) の分解總熱量は 144 Kcal. であるから、このエネルギーが皆使へるものなら、その周囲の N₆ 群を三つか四つは活性化出来るわけであつて、茲に連鎖反応が考へられる事になる。

一般に爆発物質の熱分解には多量の發熱を伴ふか

らその反応が非常に緩慢なものでない限り、自然温度上昇を來すわけである。處が Hg-fulminate では分解反応が自己發熱を伴はぬ程緩慢な時にでも爆発が起る故に爆発の第一原因が結晶の温度上昇にありとは一概に云へぬ事になる。併し乍ら、反應速度が特別早い様な場所で、局部的發熱と云ふ事が起り得てこれが爆発の原因になると云ふ事は考へられる。而してこの種の温度の不平均の起るのには二種の型式が考へられる。

a) 數個の隣接した分子が同時に分解する場合

b) 急速度分解が比較的廣い部分(直径 10⁻⁶~10⁻⁵ cm)に傳播した場合。

併し、分解速度が比較的遅い事、結晶の熱傳導度が大きい事、而も温度の不平均があり得ると考へられる實驗的根據等から、爆発を惹起する動機となる様な局部現象の占める容積はそんなに大きくはないと云ふ結論となる。

一方 α 粒子、高速電子或は X 線で爆発を起させる事は出来なかつたが、水素、アルゴン、水銀等のイオン衝擊では出来た處を見ると、刺戟面積に或限度がある事がわかる。尤もこの場合でも爆発直前の温度が問題にならぬ事はない。

1 個の N₆ 群の分解に依てその周囲 3~4 個の分子は活性化され得るが、球面波を構成させ得る程ではない。又緩慢な分解も起るのであるから個々の分子の單獨分解は爆発核にはなり得ない事がわかる。併し數個の分子が 10⁻¹³ 秒以内に分解する様な事があれば、茲に球面波的活性化が可能となつて爆発になり得ると云ふ事は推察出来る。

PbN₆ に就ての實驗的數値から次の様な事が計算出来る。

真空中での最低爆発温度 290°C

この温度での緩慢分解分子數... 1.1×10⁶cm⁻². sec.⁻¹
(これは 1 秒間に 30 イオン層が分解する事に相當する。)

隣接二分子が 10⁻¹³秒以内に分解する確率 4×10⁻⁹

1秒間に起り得る同上分解回数 4×10¹

隣接三分子分解確率は 1.5×10⁻²⁰

同上 1 秒間に就ては 1×10⁻⁷

然るに實際 290°C では大体加熱時間 20 秒程度で爆発が起つて居るから、隣接二分子の同時分解が爆発核になると考へる方が妥當であると云ふ事になる。

次に爆発開始迄の加熱時間は毎回實驗毎に變動が

ある。(Hg fulminate 110°C, 真空中で 96分~115分 これは上述の局部発熱の起る確率にもよるのであらうが、又そんな局部現象の起る爲の準備としての(増感の爲の) Induction period とも解される。そして Andrew の計算に依るとこの時間 τ が次の様な關係を充たすと云ふ事である。

$$\log \tau = 0.4343 \frac{A}{RT} + B$$

そしてこの A が熱分解の活性化熱に近い値を示すと云ふのである。且つこの一致は τ が大きい程よくなる。併しこの場合には τ が相當はつきり測定出来て、且自己発熱が極めて小さくなければ活性化熱の問題を論ずるのには不適當であらう。(後藤)

53. 固体爆発反應の理論に就て

H. Muraour, *Trans. Farad. Soc.*,

34, 989~92 (1938).

固体爆発反應の理論に關する著者の意見の總括と最近の研究結果の總括が簡単に述べられて居る。

(I) 爆発反應理論

1) 爆発物質を分解させる爲には比較的大きな活性化エネルギーを必要とする。

2) この活性化エネルギーの與へ方に依て又その分解形式に差違を生ずる。

3) 起爆剤以外の物質の爆発の場合にはこの活性化エネルギーは起爆剤から發生される爆発波に依て與へられる。

4) 密閉容器内に於ける火薬の燃焼の場合には、遊離した氣體分子の衝突に依て活性化される。

5) 起爆剤の場合には活性化エネルギーは、分解分子から直接隣接分子へ與へられ、遊離氣體分子の仲介を必要としない。これは一種のエネルギー連鎖反應形式で分枝連鎖を生じて爆発波が構成される。

6) 一般の熱分解に於ては、活性化エネルギーはエネルギーの統計的分布に従つて與へられるわけであるが、爆発物質に就てもこの考へは同様に適用出来ると考へられる。

起爆剤が、緩慢分解を行ひ得ると云ふ事實は、單獨分子の分解が分枝連鎖を構成し得ないと云ふ事を示すものである。これは高速度電子やポロニウムの α 粒子で起爆出来ぬ事實からも考へられる事である。従て分枝連鎖が構成される爲には、同時に數分子が局部的に分解する必要があると云ふ事になる。而し

てこれは急激加熱に依て一層起爆作用が起し易いと云ふ事を意味する。

[II] Muraour-Schumacher-Wohlgeniuth に依る最近の研究總括。

(a) 加熱纖維に依て空氣中でも真空中でも爆発する物質：—Pb, Hg, Cu の窒化物；Ag-acetylide；Pb-picrate (此等の物質は 0.1g 以下では高温で熔融して爆発せずに分解する。0.35 gr. 以上では熔融して爆発する。) Pb-trinitro resorcinat, diazo-m-nitraniline perchlorate；hexamethylenetetramine Peroxide (此等は粉末では爆発せぬが、2000 Kg/cm² の壓力をかけて固めると爆発する)その他、沃化窒素, Na, Ca, Ba, Cs, Cl, Cu, Ag, Hg 等の fulminate。

但し Hg-fulminate だけは前以て 120°C に加熱して置かぬと爆発を起さない。

(b) 加熱纖維に依て空氣中では爆発を起すが真空中では起さぬ物質。tricycloacetone Peroxide (これは昇華し易い)。

(c) 粉末でも固形でも、空中で爆発せずに燃えて真空中では燃えないもの。

Picric acid；T.N.T.；tetryl；tetranitropentaoerythritol；nitro-cotton (13%N)；Hexogene；nitrourea, pyridine perchlorate；黒火薬；Na, Cs, Sr, Ba, 及び Ca の窒化物。

但しこの中最後の三種は空氣中では燃えて、真空中では一寸燃えかける程度である。起爆剤として、Pb-fulminate や Pb-azide を用ひると始めの 8 種は空氣中でも真空中でも爆発する。(後藤)

54. 液体の流動度並に比容と分子力との關係

Newton Triend, *Trans. Farad. Soc.*,

34, 813~6 (1938)

分子間に働く力は非常に複雑であるが、取扱の便宜上單一な型の力が作用してゐるものと假定する。引力は“van der Waals force”と呼ばれ、距離の n 乗に逆比例して變化し、斥力は“intrinsic repulsive force”と呼ばれ、同様に距離の m 乗に逆比例して變化する、分子間の Potential $E(l)$ は (I) 式の如く表はされる、

$$E(l) = \lambda l^{-n} - \mu l^{-m} \dots\dots\dots (I)$$

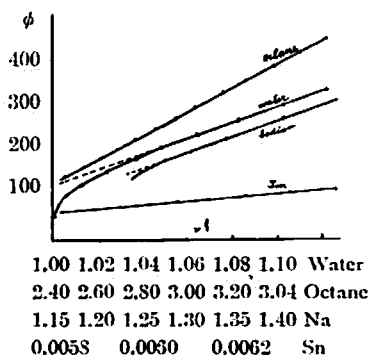
こゝに λ, μ は energy constant, l は 2 分子間の距離を表はす。

此の様な簡単な式は近似的のものであるが数學的取扱をした最も一般的のものであると考へてよい。 m 及 n の値の概算が一番うまく行つたのは氣體に於ける場合である。比較的大なる距離に於ては引力が強く働き問題となるのは n の値である。Lenard Jones は $n=5$ を, Buckingham は初 $n=6$ を, 後に至り普通 $n=9$ であるが, 8 から 14 へ變化する値を得た。又 Edser は $n=8$ を得た。液体の粘度は, その層狀流動に際し, 最も近接せる層中の分子の間に働く引力に基づく内部摩擦の結果であると考へられる。そこで粘度の逆數たる流動度と分子引力従つて分子間の距離との間に, 簡単な關係の成立するのが期待される。

著者は經驗的に次の關係を見出した。

$$\phi = k(v^{\frac{1}{3}} - c) \dots \dots \dots (2)$$

茲に ϕ は流動度, v は比容, k, c は恒數を表はす, (2)式が成立するならば $n=8$ となる。(2)式より ϕ と $v^{\frac{1}{3}}$ との間には直線關係のあることが分る。 ϕ は分子構造に依つて影響されるから ϕ と $v^{\frac{1}{3}}$ との關係曲線から, 分子構造或は温度に依る分子の凝集の變化が解る。第一圖はオクタン, 水, ナトリウ及錫に就いての $\phi-v^{\frac{1}{3}}$ 曲線を示す。此の圖の曲線から



第 一 圖

水は低温で分子の凝集を起してゐるのが認められる。

$\phi=0$ に於ける過冷液体の比容を V_0 , 絶対零度に於ける液体の比容 (液体の密度より外挿で求めた値) を V_z , 液体の沸騰温度に於ける比容 V_b を液体の臨界比容を V_c とすれば次の表に示す様な結果が得られる。 V_z 従つて又 V_0 の加減性から Sugden の Parachor に於けると類似の計算をして求めた V_0' が (2) 式より求めた V_0 と満足すべき一致を示してゐる。

第 一 表

	V_0	V_0/V_z	V_0/V_b	V_0/V_c	V_0'
Pentane	92.1	1.098	0.780	0.296	93.2
Hexane	110.2	1.093	0.785	0.299	110.2
Heptane	127.7	1.112	0.783	0.299	127.2
Octane	145.8	1.115	0.781	0.299	144.2
Methylformate	51.4	1.110	0.817	0.299	51.0
Methylacetate	66.4	1.087	0.793	0.292	68.0
Methylpropionate	83.9	1.111	0.800	0.297	85.0
Methylbutyrate	101.7	1.122	0.799	0.299	102.0
Ethylacetate	85.0	1.113	0.800	0.297	85.0
Ethylpropionate	101.7	1.118	0.796	0.295	102.0
Propylacetate	102.8	1.126	0.799	0.295	102.0
Benzene	79.6	1.118	0.831	0.310	78.0
Toluene	96.8	1.117	0.828	0.307	95.0
Ethylbenzene	111.4	1.123	0.800	—	112.0

(山北)

55. 不安定有機分子と境界面に於ける過程

Giovanni Semeraro, *Z. Elektrochem.*,

44, 598~602 (1938).

A. Miolati は多鹽基酸や他の多くの有機化合物は, 不安定な未だ遊離されて居ない分子が重合に依つて安定なものになつたと考へる事が出来るとした。例へば, フマル酸やマレイン酸は $\text{CH} \cdot \text{COOH}$ なる酸の二重合體で, アコニット酸は三重合體であり, 琥珀酸は $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ の二重合體, 酢酸は COOH の二重合體である。

而して之等の酸は, 分子狀酸素や水素が固體表面上で原子狀となる如く, 液相と大なる表面を有する固相との境界面に於て, 普通の分子の解離に依つて不安定分子を生ずる事が認められた。

水銀滴陰極に於けるアコニット酸の電氣化學的還元に於て, 若しアコニット酸の普通の分子が反應に與るのであれば, それは還元されてトリカルバビル酸を作る筈であるが, 不安定分子 $\text{CH} \cdot \text{COOH}$ が反應に與るのであれば, $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ が出来, 之からその二重合體の琥珀酸が出来る筈である。實驗の結果によると第二の反應が進行して琥珀酸を生ずる。

又, フマル酸, マレイン酸, シス及トランスアコニット酸はその電離恒數が異なるにも拘らず, それ等の當量溶液に於て, 吸着層では同一の水素イオン濃度を示す。此の事からも上の假定が正しい事が證

される。而して $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ なる酸の熱力學的電離恒数として 3.5×10^{-4} を得た。又上の四つの酸の $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ への解重合度は50%以上である。同様なる機構の下に、デアセチルは電気化学的還元により、アセトアルデヒドを作る。

炭素と水との境界面にも同様の反応が起る。例へばアコニット酸のフマル酸への變化、マロン酸の酢酸及琥珀酸への變化等である。又その他クロトン酸よりフマル酸；林檎酸、 α, α' -デオキシ- α, α' -ジメチルグルタル酸及 α, α' -デオキシジメチルアデピン酸より酢酸を同一條件に於て生ず。その他種々の反応が認められて居る。

(長谷川)

56. 貴金屬表面特に薄膜の瓦斯との接觸に於ける物理的及化學的現象

M. Auwärter und K. Ruthardt, *Z. Elektrochem.*, 44, 579-85 (1938).

充分に光を透過せしめる程度の Pd, Pt, Rh, Ir 等の貴金屬の薄膜に種々の瓦斯が接觸するとき、之等が如何に變化するかを、その電気抵抗及光の透過性を測定して研究せんとした

薄膜が瓦斯と接觸する際の變化は次の3であると考へられる。

1. 一定温度に於て、小範圍の温度域に於て金屬薄膜の電気抵抗を減少する如き Sprungpunkt を示す。

2. 薄膜は水素を取つて Sprungpunkt に相當する如き變化する。

3. 高温に於ては薄膜に對する瓦斯の作用は化合物を生ずる。之は光の透過性及電気傳導度の變化する事に依て見出される。

薄膜は生成の際には運動性が乏しいために、多くの空間を有して居る。之は高温になると擴散に依て充される。Sprungpunkt に於ける過程は再結晶と呼ばれるものである。

Pd 及 Pt に對しては酸素及窒素は室温では何等の作用をなさないが、水素は著しく作用する。之は高温に於ける。酸素、窒素の作用に相當するもので、再結晶の現象である。

高温になると、薄膜の電気抵抗がある温度に於て急に大となる如き變化が起る。之は此の温度に於て化合物が出来た事を示すものである。かゝる膜の光に對する透過性は、何等の作用を受けないものと全

く異なるものであるから、此の膜には種々の生成物の存在する事が假定せられる。

薄膜の厚さを増すと、瓦斯はその表面層のみに作用して、内部のものは侵されない、即ち貴金屬の瓦斯との化合物は不動態的性質の層である事が結論される。

(長谷川)

57. 多孔性物質に對する瓦斯の吸着速度の理論的及實際的研究

E. Wicke, *Z. Elektrochem.*, 44, 587-590 (1938).

多孔性物質の内部構造は、直径 10^{-3} 至 10^{-4} cm の所謂 Makroporen と、直径 10^{-7} cm の Mikroporen とが存在し、Mikroporen は Makroporen の壁を貫通して居ると考へられる。而して著者は次の如き假定の下に理論式を導いた。

1. 吸着劑の内部構造は球堆積構造をなす。(之は Makroporen の構造を示す。)

2. 被吸着物質は多孔物質に對して一定の擴散係数 D を有す。

3. Mikroporen は球堆積構造の各球を貫通するのであるが、之は壁が滑かで比較的速に瓦斯が充される。故に瓦斯の吸着速度は Mikroporen への瓦斯の移動に支配される。

上の假定に依て吸着劑粒子の内部への擴散は Fick の法則に従て、

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)$$

C_a は l.c.c. の多孔物質中の瓦斯の量、 C_g は l.c.c. の孔の空間に於ける瓦斯の量を示す。而して

$C_a = A \cdot C_g$ と假定すると、

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{D}{A} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)$$

極限の場合の條件を入れて之を積分すると、全部の吸着劑粒子に依て t 時に於て吸着される瓦斯の量を得る。

$$n(t) = A \int_0^R 4\pi r^2 C_g(r; t) dr.$$

R は吸着劑粒子の直径を示す。

今吸着に對して

$$\partial_{\text{ads.}}(t) = \frac{n(t)}{n(\infty)}$$

脱着に對して

$$\partial_{\text{des.}}(t) = \frac{n(0) - n(t)}{n(0)}$$

を作ると、双方の場合に對して同一の式を得。

$$\delta(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{\pi^2 n^2}{l^2} \cdot \frac{D}{A} \cdot t}$$

上の理論を確かめるため、0°C に於て、活性炭に對する CO₂ の吸着及び脱着の速度が見られた。その結果は實驗値は理論式より得たものとよく一致した。

又一方同一の活性炭の種々の大いさの粒子に對する CO₂ の流通の抵抗を測定し、之より得た拡散係は理論式より得たものと同一の値を有する事からも上の假定の正しい事が證明される。

純粹の物理吸着が存在する限り、上の關係が一般に成立するが、活性化吸着が存在する場合には妨害される。

シリカゲルは活性炭とは異つた構造を有するため、上の式は近似としてのみ成立する。

(長谷川)

58. 極低壓から極高壓に至る氣體の吸着

A. von Antropoff, Z. Elektrochem.,

44, 586~7 (1938).

一般に氣體の吸着量と壓との關係は Langmuir の式に依りよく説明される。即ち低壓では吸着量が略々壓に比例して増加し、壓が高くなると吸着量が飽和量である一定値に近づく。此の飽和量は通常 Langmuir 式を適用して外挿法により求められる。Langmuir に従ひ此の飽和量は單分子吸着層を完成するに要する吸着量と考へられる。然るに實際此の様にして吸着等温曲線から求められた飽和量は一般に期待される様な一定値とならない事が多い即ち、

- 1) 他の方法で定められた吸着剤の表面積から推定し得る飽和量に比べて著しく小さい飽和量と與へ、
- 2) 一定であるべき飽和量が温度の上昇と共に減少し、
- 3) 吸着される氣體の性質によつて飽和量が著しく異なる(分子の大きさの相違だけで説明されない程)等の事が屢々見出される。

著者は此の様な矛盾を解決する目的から同一氣體及同一吸着剤に就き極めて低い壓から極めて高い壓に至る廣い範圍に亘つて吸着量の測定を行つた。即ち、氣體としては出来るだけ簡單な不活性のものを擇ぶ必要から A 及 N₂ を用ひ、温度は -160°~200°、壓は 0.005~200 氣壓に亘つて、その活性炭への吸着量を測定した。その結果孰れの場合も、吸着量は最

初壓と共に増加するがやがて極大値に達し、その後は再び減少して最後には零に近附く事が認められた、之は一見前述の諸事實にも増して Langmuir の理論と矛盾する結果であるが、今若し測定によつて求められる吸着量が常に「相對値」であつて「絕對値」でない事に留意する時は、是等の矛盾は總べて氷解するに至る。即ち吸着相内にある氣體分子の絕對數を今絕對吸着量と名附けるならば、實際に測定せられる吸着量は此の絕對數ではなく、之から吸着剤が存在しない場合に此の吸着相内に存在する氣體分子(即ち氣相と同一密度のもの)の數を引き去つたものである。之を相對吸着量と名附ける。従つて絕對吸着量は Langmuir に従ひ壓と共に増加して飽和値に達すべきであるが、實測により得られる相對吸着量は、氣相の密度が吸着相の飽和状態と同一密度を取る様な高壓では明らかに零となり、當然その途中に吸着量の極大値を生じる譯である。相對吸着量が壓と共に増加して極大値に接近する場合には宛かも吸着量が飽和状態に近附くかの様に見える吸着等温曲線と與へるから、從來は此の相對吸着量の極大値を絕對吸着量の飽和値と取違へてゐたのである。此の相對吸着量の極大値は明らかに絕對吸着量の飽和値よりも常に小さく、その位置の高さは温度が高い程、又氣體が吸着され難いもの程低くなる事が容易に證明出来るから最初に述べた Langmuir 理論と矛盾する諸事實も之で説明がつく譯である。

相對吸着量と絕對吸着量との關係を見るには、吸着量を從來行はれた様に壓に對してではなく密度に對して圖示するのが最も適當である。著者は絕對吸着量に對する從來の Langmuir 式から次の様な相對吸着式を導いた。

$$A = \frac{a \frac{d}{d_{\infty} - d}}{1 + b \frac{d}{d_{\infty} - d}} - cd$$

A は相對吸着量、d は氣體の密度、d_∞ は d の極限値(固體の密度に略々等しい)、c は吸着相の容積、a 及び b は恒數である。此の式は實測の結果とよく一致する事が認められた。尙他の研究者により行はれた CO₂ 及び CH₄ に關する高壓の吸着測定結果も同様にしてよく説明される。

(外山)

59. 有極及無極瓦斯の沸石による收着

Richard M. Barrer, *Proc. Roy. Soc. [A]*,
167, 392~420 (1933).

第一部. 沸石による永久瓦斯の收着.

各種の沸石の構造は X 線等の研究によつて明にされたが之には三種の格子構造が認められて居る.

A. 三次元の網状組織 (Analcite, Chabasite)

B. 纖維構造 (Natrolite, Scolecite, Thomsonite, Mesolite, Edingtonite)

C. 板状構造 (Heulandite, 恐らく Mesolite)

之等の沸石を適當に脱水して、それに對してアルゴン、水素、窒素及ヘリウムの收着等温曲線がとられた、A なる構造を有するものは、脱水に際してもその構造を變へない様な組織を有して居るが、之等は強い收着劑である。Chabasite は結晶水と同量の Ar 及水素を收着する。窒素は之等の量の半分より少しばかり多く收着されるが、之は窒素の體積が大きいためと考へられる。Analcite には上の3つの瓦斯は水の量の約25%だけしか收着されない B, C に屬するものは唯表面による收着のみを示し、その收着量は僅かである。

種々の瓦斯の收着熱は一般に收着量が大になるに従つて減少し、ある一定値に收斂する。Chabasite 及 Analcite の收着熱は温度に無關係である。收着量による收着熱の變化は Analcite が最も少い。

同一の收着劑に對する各種の温度に於ける飽和收着量は、温度に正比例する。

永久瓦斯が格子中の水の位置に置換つたと假定すると、永久瓦斯のポテンシャルが計算される。而して種々の程度の收縮に對する絶対ポテンシャルを計算し、各種の沸石について見出された値を比較して見た。X 線研究は何等の變化が脱水に際して起つて居ない事を示して居るに拘らず、Natrolite について計算した結果は、水の位置の周囲のイオンが再組織をしないならば、之等の瓦斯は強く收着されるべき事を示す。永久瓦斯が收着されないためには、之等の通路の直径が20%若しくはそれ以上減少する事が必要である。

第二部. 沸石によるアムモニアの收着.

收着等温線を取つた結果は、Chabasite 及 Analcite は單なる收着である事を示し、Natrolite はアムモニウム鹽を作り、Heulandite は兩者の中間の状態である事を示す。即脱水に際して、その構造を變化しな

いものは、單なる收着であるが、格子の變化を受けるものは、アムモニウム鹽を作る傾向がある。各種沸石の安定度の減少する順、即脱水の際の再組織の増加の順は

Chabasite, Analcite, Natrolite, Heulandite, Scolecite.

飽和の收着量は温度に比例して減少する。

收着熱は一般に温度の増加と共に減少し、同一温度では收着量の増加と共に減少する。

收着が平衡に達するには長時間を要する。而して Chabasite, Analcite の場合は收着の進行は、格子の間の擴散によるのであるが、Natrolite の場合は、アムモニウム鹽と脱水された沸石との面の間の擴散によるものである。(長谷川)

60. 膠質溶液の偏光解消

R. S. Krishnan, *Kolloid-Z.*, 84, 2~15. (1938).

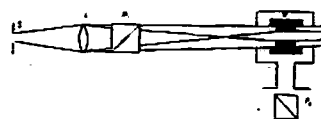
膠質溶液に光を當て、粒子により側方に廻折される光は、偏光になつてゐる。膠質粒子が球狀等方形の構造を有するならば、偏光は完全であるが、形と構造が任意で、しかも不規則に配列してゐる時は、完全偏光を生じない。

著者は、投射光が、自然光、垂直偏光、水平偏光、である場合、膠質粒子により側方に廻折されて生ずる偏光の弱い成分の強い成分に對する比を夫々 $\zeta_u \zeta_v$ 及 ζ_h とせば、

$$\zeta_u = \frac{\left(1 + \frac{1}{\zeta_h}\right)}{\left(1 + \frac{1}{\zeta_v}\right)} \dots \dots \dots (1)$$

なる關係の成立することを見出した。

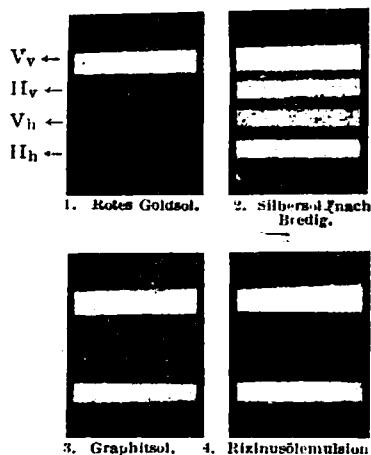
第一圖の如く、自然光を Wallastonprism により、



第 一 圖

S=細隙 L=レンズ
P₁P₂=wallaston プリズム
V=檢液を入れたキューベット

強さの等しい水平並に垂直偏光に分離し、之を膠質溶液に當てる。側面より第2の Wallastonprism により、二つの散光視野が更に二つに分れて見える様にして観測すると、第二圖の様な像が得られる。之



第 二 圖

は入射光に偏光を用いる場合であるが自然光を用いる場合は、第1の Wollastonprism を省略すればよい、入射光に偏光を用いた場合は、定義により

$$\zeta_h = \frac{V_h}{H_h} \quad \zeta_v = \frac{H_v}{V_v} \quad (2)$$

又自然光を用いた場合は

$$\zeta_v = \frac{H_v + H_h}{V_v + V_h} \quad (3)$$

と考へてよい

第二圖の1, 2, 3, 4 より明らかなる如く

$$H_v = V_h \quad (4)$$

(2) (3) (4) の關係に依り (1) の成立することが證明される。

ζ_v の値は粒子の形や構造の異方性を示し、 ζ_h の値は粒子の大きさを決定する。(1) の關係は粒子が不規則に配列してゐるならば、凡ての膠質溶液に於て、用いた光の波長の如何に拘らず成立する。一般に非球形の大きな粒子に於ては、 ζ_h 、 ζ_v 及 ζ_{vh} は入射光の波長と共に相當變化する。光を吸收する膠質溶液例へば金、銀、色素等のゾルに於ては、光吸收の波長の範圍で、 ζ_h 、 ζ_v 及 ζ_{vh} の値が大きくなる。

液體の混合物が、その臨界點の附近で、乳光を示すと共に、粘度の増加、流動複屈折、磁氣屈折、Kerr 效果等の事實から emulsion としての性質があることが知られてゐる。乳光の現象は、液體分子の場合に論ぜられた散射の理論に依つて説明がつくが、膠質的な性質はよく理解出来ない。著者は此の場合に上述の偏光測定法を利用した。

粒子の大きさに關する ζ_h の値は、臨界點に於て mini-

mum になり、此より温度が上るに従つて、1 に近附く、又混合物の組成による ζ_h の變化は、臨界點の組成に於て minimum になつてゐる。此等の ζ_h の minimum の値は、用いた光の波長に對し、既知の膠質溶液の場合と比較して、臨界點の液體混合物中に膠質粒子の dimension に達する分子會合が起つてゐるものとし、emulsion の生成を説明してゐる。

(山北)

61. オイレン酸曹達の凝膠體

E. Heymann, *Trans. Farad. Soc.*,
34, 689~98(1938).

M. E. Laing 及び J. W. Mc Bain 等はオイレン酸曹達と水の系に透明なゲルと不透明なゲルの二つの形のゲルが存在することを見出した。彼等は電氣傳導度の測定から透明なゲルはゾルと同じ構造を有するが不透明なゲルは纖維狀をしたオイレン酸曹達の結晶の網狀組織からなると推定した。又 P. A. Thiessen 及び彼の共同研究者達の X 線に依る研究から不透明なゲルの纖維狀組織はオイレン酸鹽の結晶からなることが示された。

一方ゾル及び透明なゲルは石鹼分子の凝集したミセルよりなつてゐて、此等のミセルは一部分解離し、 Na^+ は脂肪酸基を含むミセルの周囲を取巻いてゐる。斯くて種々のミセルが假定されてゐるが、Mc Bain や Laing の實驗が論議の基礎になつてゐる。學者に依つて理論的見解がかなり異つてゐるのである。そこで著者は三つの場合に於ける體積並に密度を測定する新しい方法を用ひて此問題を検討しようとした。

第一表に示す如くゾルから透明なゲルが生成するに當つては、殆んど體積の變化を伴はないが、不透明なゲルがゾル或は透明なゲルから生成する場合には體積の減少を伴ふ。

第 一 表

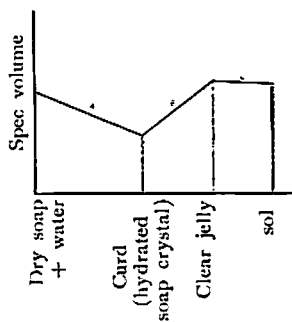
20.6% オイレン酸曹達、全容 77 ml.

Time	Volume change.	
0	0	
22 hours	-0.0000 ml.	sol
1 day	-0.0001 "	clear jelly.
2 "	-0.0001 "	"
4 "	-0.0002 "	clear jelly with a few

6 "	-0.0007 "	silky curd fibres
8 "	-0.0002 "	a few curd nuclei formed
13 "	-0.0059 "	} progressive curd formation
19 "	-0.0098 "	
24 "	-0.0281 "	
41 "	-0.0804 "	
61 "	-0.131 "	} Completely curdled
86 "	-0.161 "	
96 "	-0.172 "	

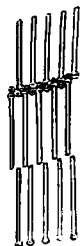
オレイン酸曹達溶液の比容は低濃度に於ては各成分からの計算値と一致するが高濃度に於てはそれより僅かに大きい。

固体の石鹼が水に溶けて不透明なゲルが出来る場合、体積は収縮する。不透明なゲルより透明なゲルが出来る場合体積が増加する。第一圖は此の關係を示す。

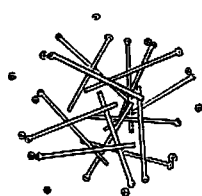


第一圖

水とオレイン酸曹達の混合物より不透明なゲルの生成するに當つて起る 體積の減少は石鹼結晶の水合作用に依るものであり、不透明なゲルより透明なゲルが出来る際の體積の増加は透明なゲルのミセルの中の分子が不透明なゲルの微結晶中に於けるよりも緩く結合してゐる結果であると考へられてゐる。第



第二圖 甲



第二圖 乙

二圖甲は不透明なゲルの結晶ミセルを、第二圖乙はゾル或は透明なゲルの非結晶ミセルを表はす。

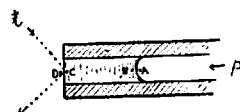
(山北)

62. 液晶の表面張力

A. Ferguson & S. J. Kennedy,

Phil. Mag., 26, 41~9 (1938).

表面張力に関する文献は實に夥しいものであるが、液晶に関するものは極めて少い。著者は、液晶の轉移點に於ける表面張力の變化を觀察する爲に、次の様な方法を用ひた。



第一圖

第一圖の様な毛細管を水平にして、之に液体を入れ右から ρgh 即ち p なる壓力をかけると液体は左に動いて終には毛管の端の位置で液面が平面になる時がある。この時 D, C, B, 各部分の壓力は著しいと考へられるから大氣壓を Π とすると

$$\Pi + P_D = P_C = P_B$$

而して $P_A = \Pi + P$

然るに液柱の曲面部に於ける曲率半徑を R 、表面張力を γ とすると

$$P_A - P_B = \frac{2\gamma}{R}$$

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} RP$$

今液面と毛管壁面との接觸角が 0° で且つ重力の影響もないと見做され得る場合には、 R は毛管の半徑 r に等しく置き得るから、結局

$$\gamma = \frac{1}{2} r \cdot P$$

となつて、液体の密度がわからぬ場合にも γ が求められるわけである。毛管を垂直にして用ひる場合には勿論補正式を用ひねばならぬ。液柱の左端が平面か否かは光學的に精密にしらべる事が出来る。この裝置を電氣爐に入れて、大體 $100^\circ \sim 200^\circ \text{C.}$ の間で觀測が行はれた。

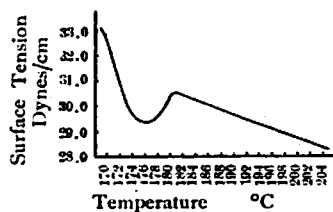
用ひた試料としては

轉移點

1) Anisaldazine 180.5°C.

- 2) p-azoxyanizol 135°
- 3) p-azoxyphenetol (A) 162°
- 4) 同上 (B) 165.5°

の四種でその結果の一例を圖示すると次の通りであ



第 二 圖

る。即ち轉移點附近に於て明瞭に表面張力の“van der Waals”型變化の現れる事が認められたのである。(後藤)

63. ゼルゲル轉移の研究

W. Heller et E. Vassy *Compt. rend.*

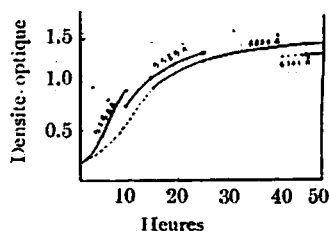
207, 157~9 (1938).

E. Heymann は各種の可逆的なゾルゲル轉移を次の如く三つの型に分けた。(本誌 9 卷, (昭10.) 抄録 67頁)

- 1) 膠質粒子の水和度の増大によつてゲルが形成されるもの(ゼラチン, 寒天等の親水膠質)
- 2) 膠質粒子の脱水作用の結果ゲルを生ずるもの(メチルセルローズその他離漿の傾向を有するもの)。
- 3) 膠質粒子に水和も脱水も起らずにゲル化するもの(Fe_2O_3 , V_2O_5 等の所謂 thixotropic な性質を顯著に表はすもの)。

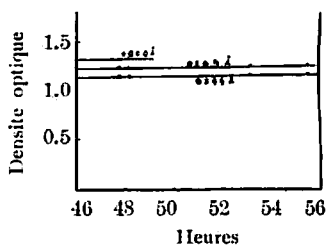
著者等は 1 立中に 30 g. のゼラチン, 400 c.c. のエチルアルコール, 100 millimol の NaCl を含むゼラチン水溶液のゲル化の際の opacity の變化を研

究した。此の膠質溶液は高温では透明なゾルであるが低温では不透明なゲルとなる。第 1 圖は 18.5°C.



第 一 圖

に於て出来たゲルの opacity が時間と共に増加するのを示す。此の opacity の増大をゼラチン粒子の水和に歸してゐる。恒温槽に入れる前に 10 分間 35°C に加熱するとゲル生成に可なりの時間を要し。しかも出来たゲルは Thixotropic な性質を有する。第 2



第 二 圖

圖に示す如く opacity は時間と共に變化しない。ゲル生成に時間を要するのは、相當長く脱水が続き、新しい平衡に達して後ゲル化が起る爲である、としてゐる。

以上の結果より著者等は、可逆的なゾルゲル轉移は膠質粒子の凝集によつて起り、温度及び水和作用は、此の凝集の速度に影響を及ぼすに過ぎないと斷じゾルゲル轉移に Heymann の如き幾つかの型を考へるのは妥當でないと云つてゐる。(山北)