

抄 録

49. 電子廻析による研磨金属面の研究

E. Plessig, *Z. Physik*, 113, 36-55 (1939).

金属表面を研磨する際に生ずる Beilby 層 (本誌9巻紹介68頁参照)が空気中の酸素によつて影響せられるか否かを研究した。研磨法としてベンジン中にて粗なる研磨紙 (1G, 1M, 1F, O)より逐次 (00 000 0000)迄を用ひて研磨する。仕上げには金属表面をベンジン中に浸し羚羊皮にて研磨する。

尚又ベンジン中にて 研磨鋼や研磨珪藻を用ひて磨して研磨し、又特に酸素の接觸をさけて 窒素中又は真空中にて研磨する。

金、銀研磨面の 格子常数測定値は研磨を空気中にて又ベンジン中に行ふも同一結果を與へる。銅研磨面はカメル電極に對する 陰極電壓値より可成り顯著な酸化被膜の存在が Campbell 等に依つて主張されたので特に詳細に研究した。ベンジン中に溶解してゐる 酸素の影響を考慮して1分間研磨のものと1時間研磨のものに就て結果を見るに何れも純粹の銅表面を顯し餘り長く研磨すると表面に微弱な Cu_2O の輪が出ることもある。鐵、ニッケルの ベンジン中にて羚羊皮にて 研磨した面は空気中に研磨したものと同様な 格子常数値が得られる。尚このニッケル研磨面を真空中で加熱して 再結晶せしめ、表面が酸化しておらないことを電子廻析によつて確定し得た。

ベンジン中には 相當量の酸素を溶解する故にポンベの窒素を用ひ或は 10^{-3}mmHg の真空中にて鐵、銅研磨面を研磨用鋼或は珪藻にて押して 研磨した。この場合にも二つの diffuse した輪が得られて酸化物は認められない。空気中で研磨したものとよく一致する。

研磨面干渉圖に現れる二箇の diffuse した輪は金属面上の結晶粒子が研磨によりその 高さを減じたためだと説明 せられてゐる。研磨により金属粒子は非常に小さく破碎せられて遂に少數の Elementarzelleを含む程度のもなりこれが密に壓搾せられて、その中の原子排列は一原子流体に於ける 原子排列に近いものとなる。研磨面の干渉圖は Fe_2O_3 Cu_2O NiO の干渉圖と異つて 寧ろ液體構造を想像させるものがある。カドミウム、亜鉛はその表面の酸化速度が相當大なるものであるが 研磨の際空気中の酸素の影響

を受けない。以上數多の現象よりしてこれ等の金属はその表面研磨中酸素の影響を受けぬものと考へられる。

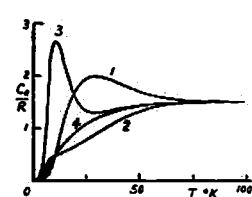
干渉圖より計算せられる格子距離と 原子直径を關係づけるには 各々研磨層の金属の原子配分に就て夫々立方晶系或は六方晶系の密な球狀集合を考へるとよく一致した値が得られる。 (石川)

50. 水分子の廻轉分配函数

C. C. Stephenson & H. O. McMahon,
J. Chem. Phys., 7, 614-5 (1939)

化學的に重要な水の分子に關する 種々の熱力學函数の數値は、從來 Mecke により分析された17個の振動廻轉帶スペクトルに基いて 論議されてゐる。處が Mecke の分析は廻轉量子數の比較的小さい部分に限られてゐる爲、水分子の廻轉に基く遠心力による歪の影響をこれから 正確に定める事が出来ない。一方 E. B. Wilson は古典力學を用ひて此の遠心力による歪の補正を求め、廻轉分配函数は 第一次の近似としては 廻轉體が剛體であると看做した場合の値に $(1+\rho T)$ なる係数を乘じたものとなる事を結論した。此處に ρ は分子に固有の恒數でその Force Constant により定められる。Wilson は水分子に對しては $\rho = 2.04 \times 10^{-6}$ なる數値を與へてゐる。比熱に對する補正は $+2\rho RT$ となるから、これに依ると室温の C_{rot} は約0.5%増大する事になる。

最近 Randall, Dennison, Ginsburg 及 Weber は水の赤外スペクトルを 詳細に分析し、充分に高いエネルギー單位迄明らかにした。從つて直接是等のエネルギー單位に就て加算することにより 廻轉分配函数を求める時は、Wilson の補正の是非を検する事が出来る。之が本論文の目的である。



1; Para, 2; Ortho,
3; Equilibrium, 4; Normal

計算の結果を示すと圖の如くなる。(Normal water は H_2O の場合と同様、25%のparaと75%のorthoとからなり高温(常温)の平衡に相當するものであり。低温の平衡は著し

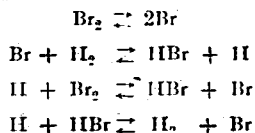
T, °K	C _{rot} /R			
	Para	Ortho	Equilibrium	Normal
70	1.5395	1.4709	1.4880	1.4880
100	1.5079	1.5036	1.5047	1.5047
200	1.5093	1.5093	1.5093	1.5093
300	1.5140	1.5140	1.5140	1.5140

くバラの方にずれ、5°K では99.01%がバラとなる)。温度が上昇して 100°K になると、C_{rot} の値は剛體の場合の古典的値 3/2R に等しくなるが、更に温度が上ると表に示した 様に漸次増大する。之が今問題とする遠心力に依る伸張の影響である。是等の数値から Wilson の ρ を求めると 2.33×10^{-5} となり、Wilson 自身の與へた値と大體一致する。勿論著者の得た値の方が直接的なだけより確實である。(外山)

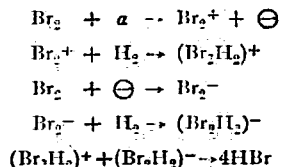
51. Rn よりの α 粒子に依る水素-臭素反應

E. F. Ogg, *J. Phys. Chem.*, 43, 399—406 (1939).

水素と臭素より 臭化水素の生成反應の機構として熱による場合は



にて、光化学結合では單に連鎖開始が $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Br}$ に代るのみとされてゐる。Lind は放射性物質による反應を検したが、 β 及び γ 線は何等の作用がないが、 α 粒子によつては結合反應の起る事が解つた。しかして室温にての収量は一個のイオン對に對し 0.54 分子 HBr であつた。今



の如く clustering 機構を考へると、その収量は 4 となるが、この値は高温に於て實際に得られるかも知れぬと考へられる。

實驗方法は約 40 c.c. の硝子球中に Rn の入つたカプセルと Br_2 の入つたカプセル(丁度硝子球中で 0.5 気壓になる量)を挿入し、その上に 0.5 気壓の H_2 瓦斯を満し密封する。硝子球を強く振る事によりカプセルを破壊した後、一定温度の爐にて或る時間保つ。

同時に Rn の入つてないものに就き行ひ、熱分解による blank test を併行する。反應後直ちに硝子球を冷却し KI 溶液中で破り、殘餘の Br_2 の爲めに遊離した I_2 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で滴定定量する。

その結果、 α 粒子による HBr 生成反應の温度係数は $40^\circ\text{--}192^\circ\text{C}$ にて平均 $1.07/10^\circ\text{C}$ にて、高温では出來た HBr の熱分解のため減少する。又収量 M/N を計算した。茲に M とは生成された HBr の分子數、N はイオン對の數にて消費された Rn 量より次式により出す。

$$N = 3 \times 3.72 \times 10^{10} \cdot E \cdot 2.4 \times 10^4 \cdot \bar{p} \cdot i \cdot t (P/760)$$

$3 \times 3.72 \times 10^{10} = 1$ Curie の Rn より 1 秒間に放出する α 粒子の數。

$$E = \text{實驗中の有效 Rn} = \frac{E_0 - E_t}{\lambda t} \quad (\lambda = 0.0075 \text{ hr}^{-1} \text{ 減衰恒數})$$

$2.4 \times 10^4 =$ 標準狀態の空氣中 1 cm に發生するイオン對の數。

$\bar{p} =$ 平均行程 $= 0.61 R$ ($R =$ 硝子球の半径)

$i =$ 混合瓦斯の比分子イオン化 $= 2.07$

$t =$ 反應時間 (秒)

40°C では $M/N = 0.54$ にて Lind の結果と一致する。温度上昇と共に増加するが、 200°C 附近が最大にて 1.5 の値を示し、それ以上の温度で急に減少する。 275°C 以上では 0 にて、Rn による反應は熱分解と同一である。これは 40°C では熱分解は殆んどなく全くイオンによる反應であるが、高温特に 275°C 以上では熱反應が非常に大であつてイオン反應の測定があらはれぬ爲であらう。即ちイオン反應の M/N の温度と共に上昇は少ない。M/N の値が 2 より大きくない事は前述の clustering 機構によるものでない事を示す。又室温にて M/N は分解した Rn の量の平方根に比例する事が解つた。更に室温にて α 粒子による HBr の分解反應に就いて測定したるに、 M/N は約 3 となつた。

α 粒子による生成反應が熱反應や光化學反應と大いに異なるのは HBr の分解反應が同時に起つてゐる事である。(水渡)

52. OH-OH 結合エネルギー狀態に就て

H. Harms, *Z. physik. Chem.*, [B], 43, 257—270 (1939).

NH_2 、 OH 、 COOH -基を持つ物質の特殊な舉動に

就て水素結合が重大な関係を持つことを説明し OH 基が化学量論的に静電双極子引力に依つて結合する方法に二箇の型がある。その各々に関して結合エネルギーを計算した。第一は双極子能率が減少する様な結合法で、極端な場合として無極結合(四極子形成)を含んでゐる。第二は双極子能率を増大する場合で極端な場合として能率の大きき二倍の鎖状結合を含む。結合エネルギーは上の極端な場合は何れも 13 Kcal/Mol 前後になる。

分子間に働く引力として双極子引力、誘起双極子引力の外に分散力 (Dispersionkraft) がある。相互間の力の大きさに就ては正確なことは知られておらぬ。屢々分散力が他の引力より優位にあることが多い。HBr-HBr, HCl-HCl, HF-HF に就て視るに HBr-HBr の双極子結合エネルギーは分散力エネルギーの 7% に過ぎない、HCl-HCl の場合は $\frac{1}{4}$ であるが、HF-HF が無極結合をする時には相互引力エネルギー 10 Kcal/Mol に對して分散力エネルギーは 1~2 Kcal/Mol に過ぎぬ。OH-OH 結合の場合には双極子方向引力は更に増大して遂に分散力は無視することが出来る、これが OH-OH 結合の特性の生ずる原因である。今有機化合物の水への溶解度をみるに

20°C に於ける液体の水への溶解度			
物	質	溶解度%	双極子能率
ベ	ン	ゼ	ン
ニ	ト	ロ	ベンゼン
ア	ニ	リ	ン
フ	エ	ノ	ール
沃	化	メ	チル
沃	化	エ	チル
臭	化	エ	チル
エ	チル	アルコール	
沃	化	プロ	ピル
臭	化	プロ	ピル
鹽	化	プロ	ピル
プロ	ピル	アルコール	
水		—	

上の表に於て、双極子を持たぬ有機物質(ベンジン、ヘキセン、チクロヘキセン)が水に難溶性であるのは水が OH-OH 結合に依つて排他的に静電方向引力により強く結び付けられてゐるため双極子を持たぬ有

機物は水と相互作用が生じない。水の OH-基の分散力は非常に小である。随つて温度による運動は水の結合を解くのに充分でないから水とは混合しない。

低級脂肪屬アルコールは OH-基が存在するので水の OH-基と強い相互作用が働いて混合する。

ハロゲン化アルキルは双極子による結合エネルギーが小さいので分散力が勢を得てくる。これが水に難溶であるのは双極子を有しない炭化水素が水に難溶であるのと同一理由である。併しハロゲン化アルキルは双極子を持たぬ炭化水素に比して2-10倍よく溶けるのは深在する双極子の作用の名残りである。ベンゼン環に付く NO₂, NH₂, OH-基も上と同様な理由で能率の大きき状態を考へると表のニトロベンゼン、アニリン、フェノールの水溶性の系列が理解出来る。(石川)

53. 炭化水素溶液の光酸化

E. J. Bowen and A. H. Williams, *Trans.*

Farad. Soc., 35, 765~771 (1939)

稀薄溶液に於ては芳香族炭化水素の螢光收量(放出された量子/吸収された量子)は1より小で、溶媒による消光が non-specific なるときは殆ど溶媒には無関係である。然るに炭化水素の濃度が火になるか、酸素又は他の物質が存在して居ると特殊な性質の消光が起る。一方芳香族炭化水素はこれに酸素を加へた溶液に光を當てると酸化を起し過酸化物を生ず。此の實驗は酸素による螢光消失と光酸化との間の關係を明にせんとして行つた。若し酸素分子が螢光準位にあるものとのみ反應し、特殊な螢光消失を起す酸素との作用が光酸化と同一の過程であるとするならば、螢光收量+酸化の量子生成率なる和は酸素の濃度が零なる如き極限の場合の螢光收量に等しい筈である。

各種の炭化水素溶液に酸素を飽和せしめてこれを照射し、その螢光收量と消失した酸素の量とを定めた。而して螢光收量については次式が成立つ。

$$\text{螢光收量} = \frac{k_1}{1 + k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{A}]}$$

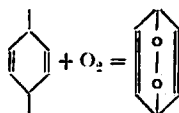
A は炭化水素分子、 k_1 , k_2 , k_3 は常數である。

ベンゼン, methyl-benzene, rubrene はすべて上の2の收量の和が一定となる。他の場合に於ては酸化收量は螢光消失より考へられるよりもずっと小さい。之は酸素と炭化水素との collision complex が螢光消

失して再び解離すると假定しなければならぬ。

anthracene の溶液では蛍光収量は波長によつて變化するが、此の主なる原因は、波長に依つて異つた刺戟状態のものを生ずるためと考へられる。酸素による消光常数は各炭化水素により種々異なるが、之は酸化の難易には何等の関係もない。

最近ベンゼンの刺戟状態は電子的に Kekulé の音ふ様に歪んだ六邊形であることが示されたが、化学的論議等から過酸化物の生成は次の如きものであると云はれてゐる。



此の事が正しいとすると過酸化物は直接に刺戟状態より生ずる事が出来ない。此處に芳香族炭化水素の酸化の量子生成率の小さい原因があるのであらうと考へられる。要するに此の反應機構を明にするには炭化水素の刺戟状態及び過酸化物に對する一層の知識を必要とする。(長谷川)

54. ディエチルエーテルの熱分解

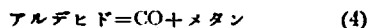
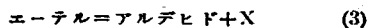
J. G. Davoud & C. N. Hinshelwood, *Proc.*

Roy. Soc. (A), 171, 39~54 (1939)

從來ディエチルエーテルの熱分解はアセトアルデヒドと炭化水素とを生じ、次いでアセトアルデヒドは分解して一酸化炭素とメタンを生ずるものであつて、而もアセトアルデヒドの分解はエーテルの分解よりも遙かに速く、従つて全分解はエーテルの一段階の單分子反應で表はす事が出来ると考へられて來た。著者等は此の事を決定するために反應の各段階に於て存在するアルデヒド及び瓦斯生成物を直接に分析を行つた。

反應は NO の添加に依つて抑制されるが、反應中のアセトアルデヒドの量が最大となるとき正規の反應速度は抑制反應の速度の2.9倍である。NO の抑制に關係するのはエーテルの分解により生じた自由基であつて、アルデヒドより生じたものではない。瓦斯生成物を分析した結果 $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ (1) なる分解が起る事を示す。又 $C_2H_5OC_2H_5 = 2C_2H_4 + H_2O$ (2) なる反應の起る事も示して居る。生じたエタンの量よりすれば、先づ活性化されたエーテルを生じ、之が直に分解するもので、 C_2H_6 と $C_2H_4 + H_2$ との

比は内部的 probability factor に關係するものであらうと考へられる。反應生成物中の CO の量は



なる式より豫想される量とよく一致した(Xはエタン及びその低級生成物をあらはす)。

ある場合にはエチレンが水素よりも多く生じる。此の過剰のエチレンは(2)なる表面反應より生じたものであり、又エチレンの割合は時間と共に速に減少するが、之は反應容器の表面が生成物により速に poison されるためであると考へられる。表面反應は全反應の數パーセントを占めるものであるが、此の反應は NO の存在の如何に拘らず同一の速度である様に思はれる。

前述の如く NO の抑制に關係するのはエーテルより生じた自由基であるが、此の基の數 n_1 は計算により $n_1 = 3.6 \times 10^9 / \text{c.c.}$ 即ち $1.35 \cdot 10^{-10} \text{g.mol/l}$ なる値を得た。

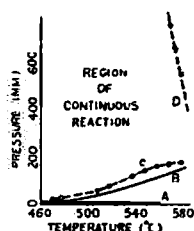
直接分析の結果から計算した速度恒数は從來のものよりも多少大なる値を與へるが、結局從來考へられて來た機構には何等改正を施す必要のない事がわかつた。(長谷川)

55. 酸素混合體の爆發限界に就て(第三限界壓)

O. Oldenberg, & Sommers: *J. Chem. Phys.*

7, 279~80 (1939)

$(2H_2 + O_2)$ の熱爆發の條件は壓力—溫度曲線として表され、所謂“爆發半島”型を示すものであつて、



この曲線の右側が爆發區域に屬し、左側は低速度反應區域に屬するのである。即ち壓力が上限界壓を超過すると、反應速度は急に低下するが、この低速度反應は、壓力の増すに従つて次第に増大し、又爆發の起る範圍に達する筈である。これが所謂爆發の“第三限界壓”と稱せられる部分である。併しこの部分は壓力が可成り高い部分に屬するので、その爆發の激烈さも相當強いと豫想される爲、この部分の定量的研究は餘り行はれて居らない。

著者達は遊離基の分光學的研究を行ふ目的の爲に、炭化水素反應が非爆發的で、而も相當急速に進行し、

且つ再現性の條件を求めて居るのであるが、その爲に、容器壁(パイレックス或は石英)に KCl を塗りつけたものを用いた。これは Prettre [*J. de Chimie Physique* 33, 189(1936)] に倣つたものであるが、こうすると、高温、高圧に於ける爆発でも、室温に於ける ($2H_2 + O_2$) の火花に依る爆発に比し、却て破壊力は弱い事がわかつた。これは正しく、密度の相違に依るものと考へられる。數百回の實驗(壓力47~77 cm, 溫度540~575°C) 中一度も容器は破壊しなかつた。

併し、第三限界壓の定量的研究に於ては、時間的“おくれ”, (inhibition period) の爲に事が複雑になる。そこで著者等はこれのおくれが消える様な p-T 條件を求めて、限界壓と定義したのである。

斯くして得た“第三限界壓”が第一圖の D 線である。この圖の A-B 曲線は所謂“爆発半島”であつて、C は容器壁に KCl を塗つたものである。KCl を使用せぬ時には、パイレックス管で D 線はこの圖に比して遙に低温の方にづれる。容器が大きくなると小さいものに比して、低壓で爆発する。即ち器壁が多少爆発を妨げて居るらしい。

この第三限界壓に對して、“高溫度では爆発壓が下る”と云ふ事、及び“容器が大きい程爆発が起り易い”と云ふ二つの事實は Lewis や von Elbe の説と一致する處である。併し尙この説では解けぬ問題がある事を發見して居るが後報にゆづると結んで居る。(後藤)

56. NO と O_2 との反應(水分の影響)

E. M. Stoddart, *J. Chem. Soc.*, 5~12(1939)

NO と O_2 との反應は、(1)乾燥状態では反應が起り難い (2) 三次反應速度式に従て進行する (3) 速度恒数は負溫度係数を示す等の特性に依て注目されて來た問題であるが、(1) の水分の影響に就ては曾て Baker [*J. C. S.*, 65, 611 (1894)] が、10日間の乾燥後全然反應の起らぬ状態を得た事を報告して以來、多くの人の注意深き追試にも拘らず何人も之を再現する事が出来なかつたので近來疑問視されて居る處である。但し Smith [*J. C. S.*, 1886, (1923)] に依れば乾燥状態に於ける NO_2 の熱分解量は、水分を含むものに比し大きく、且つ冷却しても水分を補はねば再結合をせぬ事を認め、Baker の説を裏書して居る様に見えるが、著者の研究 [*J. C. S.*, 1459(1938)]

に依つて NO_2 と P_2O_5 との間に反應が起り得る事を考へねばならぬから Smith の實驗も NO と O_2 との反應に對する水分の影響を意味するものとは直ちに承認し難い。

然るに Hasche [*J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2253 (1926)] の實驗に依つて、反應容器壁にパラフィンを塗つて、反應速度を測定すると水分の影響が多少認められたので、表面に吸着した水分がこの反應速度に影響を與へるものらしいと云ふ事がわかつた。

次に反應速度に關しては Bodenstein [*Z. phys. Chem.*, 100, 63 (1922)] Briner [*J. Chim. physique* 23, 848(1926)] その他多くの研究者に依て、溫度の廣汎な範圍に亘つて、(400~193°C) 三次反應速度式に従ふ事が確められ、且低温程速くなると云ふ事に於ては何れも一致する處である、[本誌紹介 4, 51(昭5): 原報 5, 23, 152(昭7) 参照] そして、反應は主として均一系氣相反應と考へられて來たのである。

以上の研究結果を綜合して考へるとこの反應に不均一系表面反應過程が含まれて居る疑がある。Hinshelwood (The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems) に依れば水分は不均一系に對しては影響があるかも知れぬが氣相系反應に對しては考へ難いとされて居り、且つこれは、H 原子や O 原子の再結合に關しても認められる現象である [Wartenburg & Schults *Z. phys. Chem.*, B, 6, 261 (1930); Copeland, *Phys. Rev.*, 36, 1221 (1930)]。

そこで著者はこの反應に對する水分の影響を定性的に再検討して見たのである。

(A) P_2O_5 に依る乾燥: グリーズや水銀蒸氣の混入を極度に避け且つ器壁の水分を加熱排氣した眞空裝置で、充分精製された O_2 と NO とを一氣壓の下に夫々容積比 1:2 の別のガス筒内で結晶 P_2O_5 に依て乾燥 (30日間) した後、兩者間の隔壁を破つて混合すると、NO 側の容器では直ちに赤褐色が現れて反應の進行が明瞭に認められたが、 O_2 側には何の變化も認められなかつた。この時 NO は P_2O_5 と共に放置乾燥中に多少吸收されて、一氣壓以下になつて居るので O_2 が始めに NO 側へ餘計に侵入する事は考へられるが、NO がその爲に全然 O_2 側容器へ透入れぬと云ふ事は考へられぬ、念の爲に特別加熱排氣を行はぬ容器で試みると、この時は明かに兩側の容器で同様に呈色反應が認められたから、上の實驗は確かに、乾燥ガスを用ひても NO 側の容器では反應が

起るが O_2 側容器では NO が混入して居て而も反応が起らないのであると云ふ事を示して居ると云ふ事が出来る。

次に O_2 と NO のガス溜めの始めの気壓を變へて隔壁を破つた場合には、NO 側の気壓が O_2 側より小なる時には NO 側で反応が起るが、 O_2 の気壓が小なる時には何れの側でも反応が認められなかつた。(但し気壓の差が小さい時には暫くしてから NO 側で反応が起り始める。) この反応の起らぬ O_2 側の容器を切り離して後之に水滴を添加して見たが反応は起らなかつた。即ち、この無反應状態はガスの乾燥状態に關係がないと云ふ事が明かとなつたのである。

要するに、充分加熱排氣した硝子容器に於ては、先へ NO を入れて後から O_2 を入れると反応が起るが、先へ O_2 を入れて後から NO が這入つた場合には反応が起らない。而して後から水分を補給しても反応は起ないと云ふ事になつたのである。

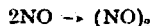
(B) 無水過鹽素酸マグネシウムに依る乾燥、 P_2O_5 は加熱操作の際多少蒸氣が出て硝子容器壁全面に吸着される恐れがある上に、 P_2O_5 自身 NO と結合する爲、反應條件が少しく不明確になるから、之を避ける爲に乾燥剤として、不揮發性で NO と反應せぬ無水過鹽素酸 (Anhydron) を用ひて (A) の實驗を試みた。その結果は全く (A) と同様であつて、 P_2O_5 の影響ではない事を確められた。

(C) 混合後の気壓の變化、上の實驗では水分、グリース、水銀蒸氣を極度に避ける爲常に完全に密封してつた容器内で反應を起させて居るから壓力の測定が行はれなかつたが、Baker の實驗では水銀壓力計や括栓などを用ひ特別な注意は拂はれて居らぬのであるから、上の實驗を水銀壓力計に連結して觀察して見た。即ち二つのガス溜めはガラス括栓で連結し、各々直接に棒狀水銀壓力計に連結し、兩者混合後の壓力の變化を觀測したのである。ガス溜めは前と同様加熱排氣され結晶 P_2O_5 が昇華されて居る。この裝置で乾燥期間中に O_2 側の壓力に變化は起らなかつたが、NO 側の壓力は12日間に 759mm から 719mm に減少した。これは $P_2O_5 \cdot 2NO$ の生成に依るものと思はれる。

この結果も NO 側では反應が起るが O_2 側では呈色反應は認められなかつた。但し、この反應の起らぬ場合も壓力は1時間10mm 位減少して後は一定になつたのであるが、この壓力減少は、 O_2 の代りに

N_2 を用ひて之に NO を混入しても起るものであつて、之も上の如き P_2O_5 との反應に依るものと推定される。そこで著者は之等の實驗的事實に對して、次の様な説明を試みた。

即ち、加熱排氣された硝子壁上に於て



なる表面反應が起り、此の $(NO)_2$ が氣相に蒸發して

$$(NO)_2 + O_2 \rightarrow (NO)_2$$

なる反應を行ふものであつて、若し容器に先づ O_2 が這入つた場合には、硝子表面が O_2 で覆はれて上の表面反應が妨害される結果、反應が進行しないのである。従て之に水分を後から加へても O_2 の表面吸着状態に變化が起らぬから、依然表面反應は起り得ない。

若し硝子表面の加熱排氣が行はれぬ場合には水蒸氣の吸着層が存在し之に對しては O_2 は吸着し得ないのに反して、NO の表面反應は起り得るものと假定すれば、上と同様に反應が起り得るわけである。従て、全體の反應速度は $(NO)_2$ の生成速度と O_2 との壓力に比例し、その結果、 $(NO)_2$ の生成速度と $(NO)_2 + O_2$ の反應速度が同程度ならば全體として三次反應速度式に従ふ可きであると云ふ事になる。

且つ、 $(NO)_2$ の分解速度は温度の高い程速くなるから結核全體の速度は逆に低下するわけで、この反應の速度恒数が負温度係数を示す事と一致するものである。

要するにこの反應は不均一系反應であると云ふのである。(後藤)

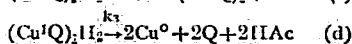
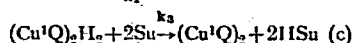
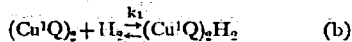
57. 均一系接觸水素添加

M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2230~4 (1939).

キノリン溶液中のキノンが均一系觸媒としての醋酸第一銅によつて接觸水素添加反應が起る事は既に著者によつて昨年認められた處であるが今回は此の反應に就いて動力學的研究を行つた結果が報告されてゐる。結果を要約すれば (1) 反應速度は溶液中の水素の濃度に比例し (2) 一方溶液中の醋酸第一銅の量に比例する。尚 (3) キノンは反應速度を少しく抑制し、(4) 吸収された水素の量はキノンの半分の量の還元程度に相當する。

見掛上の活性化熱は 14.3Kcal で、若し水素の溶解度の温度係数を考慮に入れるならば 13.0Kcal となる。

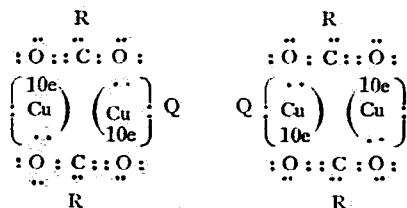
反應機構は如何様になつてゐるかを考察するに、速度決定の因子はキノリン第一銅 Complex によつて分子狀水素が活性化される過程であると推論される。



$$k_2 > k_1' > k_3 > k_1$$

上式に於いて Q はキノリンで k_1, k_1', k_2, k_3 は共に速度恒数である。

醋酸第一銅の溶液中に於ける 舉動は原子價形式によつて表はすと、



の如くなつてゐるのであらう。 (川北)

58. ストロンチウム・アザイド結晶の熱分解

J. Maggs, *Trans. Farad. Soc.*,
35, 433—38 (1939).

種々のアザイドの熱分解の活性化エネルギーは次の如くである。

CaN_6	BaN_6	NaN_3	KN_3	αPbN_6	βPbN_6
E(Kcal.) 18.5	21	34.4	36.1	38	(37)

即ち鉛及びアルカリ金属の約 36Kcal., アルカリ土金属の約 20Kcal. の二種に分れてゐる。前者では反應速度は全反應を通じて略一定である。即ち反應はアザイドと金属の界面で起り、且つこの界面は反應開始後直ちに結晶全面に出来て、その面積の變化は遅い。従つて一定面積に對する活性化エネルギーを求む。後者の反應は誘導期を有し、反應速度の急激な加速がある。従つて $\log p = kt + \text{Const}$ の k に就いて活性化エネルギーを求む。茲では SrN_6 の熱分解を測定し、更にそれに對する Ra 放射線の影響を検した。

SrN_6 は水中の $\text{Sr}(\text{OH})_2$ サスペンションにトリアゾ水素酸を通じて作り、出来た結晶を CaCl_2 上にて

乾燥し碎き、試量は約 4—7mg. を用ひた。反應は發生する N_2 瓦斯を McLeod gage で測定した。99, 109.5, 120.5 及び 124°C にて實驗を行つたが、壓力-時間曲線を見るにいづれも最初に誘導期がある。その長さは 99°C にて約 200 分、124°C にて約 40 分である。續いて反應は急に加速度的に進行する。連鎖説より提出されてゐる。

$$(1) \log p = k_1 t + \text{const}$$

$$(2) dp/dt = k_2 p$$

$$(3) \log dp/dt = k_3 t + \text{const}$$

の各式に適用して見るに、 10^{-4} — 10^{-3} cmHg の壓力(誘導期)にはよく成立する。これより活性化エネルギーを求めたのに、 k_1, k_2, k_3 夫々 20.8, 19.9, 20.0 Kcal (平均 20.2 Kcal.) が得られた。

Ra 放射線の影響を検するには、Ra の入った硝子細管をアザイドの表面に置いて同様な實驗をなした。この結果は誘導期は半減し、反應速度の加速率 (k_1, k_2, k_3) が約 3 倍に増加した。その活性化エネルギーは夫々 19.9, 19.8, 19.9 Kcal. にて餘り影響がない。照射時間と k_1 との關係は次の如くである。

照射時間(hrs)	0	2	3	44	115
k_1	0.037	0.094	0.070	0.117	0.1280

反應中に冷却すれば反應は停止する。即ち低温では Ra があつても分解は起らない。紫外線も分解を促進し、その様子は Ra 放射線と同様である。固體分解の連鎖説に従つて考察するに、これらの促進が核の生成数の増加によるか、又は核の生長速度の増加によるか、未だ不明である。 (水渡)

59. 異極性表面への吸着

A. Clark & B. D. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 43, 578—88 (1939).

固液界面の性質に就いて、淨選選膜とか減擦油等工業的應用の爲、最近多くの注意が向けられる様になつた。この問題の關連して濕潤熱即ち浸液の際の全エネルギーは興味がある。こゝでは水及び種々のアルコールに依る珪酸、弗化カルシウム、硫酸鉛、硫酸バリウムの濕潤熱の測定結果並びに吸着の靜電氣的説明に就いて述べる。

異極性表面 (heteropolar surface) へ吸着された雙極子を平衡位置を中心として振動する一個の振動分子と考へる。しかして平衡位置は引力及び斥力の二

種の力により保たれる。一般にある一つの格子イオンと雙極子間に引力は $E_1 = \frac{\mu Z e}{a^2 d^2}$ (d : 格子常数, $a d = r$, r : 雙極子の中心と格子イオンの中心との距離, μ : 雙極子能率, Z : 格子イオンの原子價, e : 静電荷) にて表はされる。この全表面に關する總和は

$$E' = \frac{\mu Z e a}{d^2} \sum (-1)^{2(n+m)} [a^2 + n^2 + m^2]^{-3/2}$$

$$(m = c/2, c \text{ は正頁又は } 0)$$

となる。一方斥力は $E'' = \frac{b}{(ad)^p}$ にて、茲に b は恒数, p は 2 より大きく普通 10 前後である。この指数の大なる事より第一格子イオン以外の項は略してもよい。依つて異極性結晶面への雙極子の吸着エネルギーは $E = E' + E''$ である。勿論、誘電現象、雙極子間の相互作用及び第二層以下の格子イオン等は略してある。若し第二層以下をも考慮する時は

$$E = \frac{\mu Z e (a+q)}{d^2} \sum (-1)^{2(n+m)+q} [(a+q)^2 + n^2 + m^2]^{-3/2}$$

$$- \frac{b}{[(a+q)d]^p}$$

(第一層 $q=0$, 第二層 $q=1, \dots$)

となる。

適當に生成、乾燥した粉末試量と液とをカロリメーター内にて混合して發生する熱量を 36 對の銅コンスタンタン熱電對にて測定した。その結果より濕潤熱は次表の如くである。

	SiO ₂	CaF ₂	PbSO ₄	BaSO ₄
水	1.00	0	0	0.49
メチル・アルコール	0.69	0	0	0.24
エチル・アルコール	0.65	0	0	0.22
n-プロピル・アルコール	0.60	0	0	0.19
n-ブチル・アルコール	0.50	0	0	0.16
イオプロピル・アルコール	0.63	0	0	0.21

陰イオンを共通し、且つ結晶型及び格子常数の相似する PbSO₄ と BaSO₄ との間の差は上述の静電論よりは説明出来ない。これは乾燥中の表面變化によるものらしい。即ち CaF₂, PbSO₄ にて濕潤熱の零なるのは、これらは普通では水を吸着しないが、乾燥中にある種の水加物を生じ、それが他の液に侵した時の吸着を妨またげるのであらう。次に、これらのアルコールの雙極子能率は實驗誤差内に一致し 1.6×10^{-18} e.s.u. である。従つて OH 基を表面に向けて吸着されるとすると、すべてのアルコールに對して吸着エネルギーは等しなければならぬ。測定結果は然

らず、従つて陽イオンに對しては OH 基が表面を向け陰イオンに對しては逆に向いて吸着し、且つ前者が後者よりも強く吸着すると考へられる。又、アルコールが高級な程濕潤熱の減少するのはゲルの毛細に起る立體障蔽により説明される。

更に SiO₂ 及び BaSO₄ に關して略式 $E = \frac{\mu Z e}{r^2} - \frac{b}{r^{10}}$ により吸着のポテンシャル曲線を畫き、それより理論的に吸着エネルギーを算出したるに、その値は實驗的に得た上表の濕潤熱の値とよく一致した。

(水渡)

60. シリカ・ゲルによるアンモニア醋鹽の吸着

G. W. Smith, *J. Phys. Chem.*,

43, 637—46 (1939).

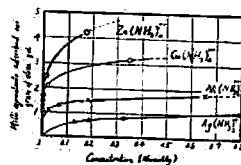
金屬アンモニア醋鹽はシリカ・ゲルにより強く吸着され、それを水素により高温にて還元する事により金屬をシリカ・ゲル表面上に附着せしめ得る。これは水素添加等のよき觸媒ともなり、界面動電壓測定用のセルに應用される。茲では觸媒研究用としてシリカ・ゲル上に混合金屬表面を作る豫備知識の意味で Ag, Ni, Cu, Zn のアンモニア醋鹽の比吸着量を測定した。この吸着現象は醋鹽混合液よりの吸着性及び單一液の吸着との關係を知るに便利である。

シリカ・ゲルは數日間水流し 300°C で乾燥し全く透明なものを用いた。醋鹽溶液は硝酸鹽溶液に濃厚アンモニア水を加へて作つた。Ag(NH₃)₂⁺ 無色, Cu(NH₃)₄²⁺ 暗青色, Ni(NH₃)₄²⁺ 青色, Zn(NH₃)₄²⁺ 無色の 1 規定液 75 c.c. にシリカ・ゲル 15 gr を入れ、室温にて吸着せしめ、吸着量は化學分析による溶液中の各イオン濃度の減少より求めた。

各イオンの單一液に於ける吸着等温線は圖の如くである。略々 Freundlich の吸着式が成立する。更に

これらイオンの二種又は三種づつ及び四種の等量混合液に就いて吸着量を測定した。すべての場合に吸着の強さは Zn, Cu, Ni, Ag の順に弱くなる。

且つ混合液での各成分の吸着は他の成分の吸着性に影響される。即ち混在する成分の吸着性が高い程吸着量は減少する。次に吸着平衡に達する時間は Ag が他の二價イオンに比べ短かく約 4 時間でよい。還元



て得た金属附着ゲルの X 線研究によれば Ag, Ni の場合は美しき金属結晶格子を與へ、且つ吸着は膠質的厚さの多分子層と成してゐる。(水渡)

61. C₆-C₈ 脂肪族アルコールの接觸脱水

S. Goldwasser & H. S. Taylor, *J. Am.*

Chem. Soc., 61, 1751~61 (1939).

著者等の以前の研究によればアルコールの接觸的脱水によつて多くの脂肪族炭化水素を生ずるが、此の脱水研究によつて脱水及び異性化反應の機構を明らかにする事が出来た。脱水の結果得られる多くの異性體の分離は Polbielniak column を改良して行つた。

觸媒として用いたアルミナはその製法の異なるものによつても結果はあまり大なる差異を受けなかつた。脱水の一次生成物は更に觸媒上で異性化する。又脱水生成物の外に生ずる多量の重合體は蒸氣アルコールより直接に生ずるものである。反應系中で最も強く觸媒に吸着されるのはアルコール自身で、之はその水酸根のためである。トリア觸媒では脱水及び異性化はアルミナに於けるよりも速に進む、水酸基と結合して水として分離すべき水素原子は primary のものより secondary のものの方が離れ易い。各種アル

コールをその脱水の容易なる順序に並べて見ると 2-ethylbutanol-1, heptanol-4, hexanol-1, 2,4-dimethylpentanol-1, 2,4-dimethylpentanol-3 の順であるが、之は第一表に見る如く secondary 水素の數に比例する。

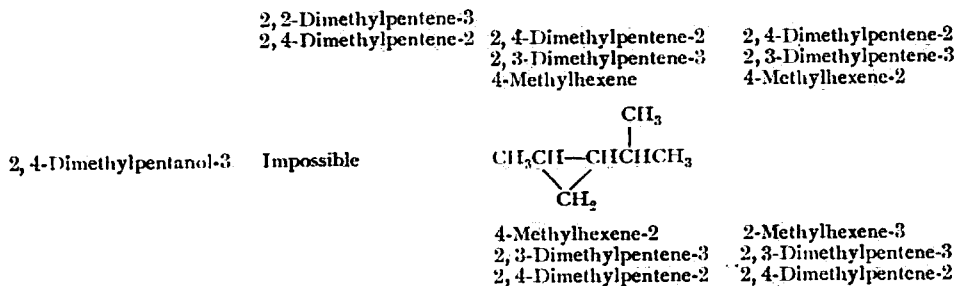
第 一 表

	2-Ethyl butanol-1	Hepta- nol-4	Hexa- nol-1	2,4-Dimethyl pentanol-1	2,4-Dimethyl pentanol-3
s	4	4	2	2	0
p	0	0	0	3	12

脱水の際に第二水素原子が水酸基と結合するが、此の際に出来る一種の活性化された環として夫々 C₆, C₇, C₈ なる環が生じ、此の環が分裂して脱水生成物を作ると考へられる。此の中 C₆, C₇ なる環は接觸分解によつて特有な物質を生ずる筈であるが、實驗結果では期待される様な物質は全く見出されなかつた。C₄, C₅ なる環の中何れが可能であらうかと云ふ事についても、同様に、かゝる環の分裂によつて生ずべく期待された物質と實際の反應生成物とを比較すればよい譯である。此の結果は第二表に示された如く、C₃ 環の假定は期待と實驗とが全く一致して居る。即ち活性化された中間狀態として C₃ 環に相當する構造を假定すべきであると考へられる。(長谷川)

第 二 表

Alcohol	4-C ring	3-C ring	Found
2-Ethylbutanol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	
	Hexene-2 3-Methylpentene	Hexene-3 3-Methylpentene-2 2-Methylpentene-2 2-Ethylbutene	Hexene-3 3-Methylpentene-2 2-Methylpentene-2 2-Ethylbutene-1
Heptanol-4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	
	Heptene-3 2-Ethylpentene-1 3-Methylhexene-2	Heptene-3 2-Ethylpentene-1 3-Methylhexene-2 2-Methylhexene-2	Hexanol-3 2-Ethylpentene-1 2-Methylhexene-2
Hexanol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	
	Hexene-1 2-Ethylbutene-1 3-Methylpentene-2	Hexene-1 2-Methylpentene-1 2-Methylpentene-2	Hexene-1 2-Methylpentene-1 4-Methylpentene-2
2,4-Dimethylpentanol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	



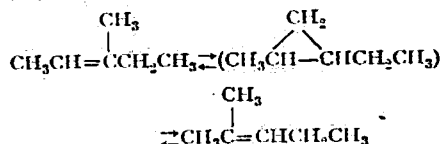
62. アルミナ及びトリア上のアルケン類の異性化

S. Goldwasser & H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1762~5 (1939)

前報に於てアルコールの脱水により生じたアルケン類が更に同觸媒上で異性化する事を見たので、本論文では此の異性化反應に就いて論じて居る。實驗の裝置、操作、觸媒等は前報と全く同一であつて、純アルケンを觸媒上に流しその生成物と前のアルコールの脱水生成物とを比較したのである。

398°C では各種の異性體の中で直鎖オレフィンが最も不安定で、之から多數の異性體を生ずる。トリア觸媒ではアルミナに於けるよりも異性化の速度が大である。又 C₇-オレフィンは C₆ のものよりも速に異性化する。主として起る異性化はメチル基が二重結合を横切つて移動する事で、メチル基が分子の中央に行くに従つて安定となる。例へばすべての二メチル化合物は三メチル化合物となるが此の逆は殆ど起らない。又二重結合の位置の移動も生じる。温度を440°に上げると二重結合が鎖の端に移る。直鎖オレフィンは異性化に際して重合體を生じないが他の場合では幾分出来る。2-methylpentene, 3-methylpentene を酸化クロム觸媒で反應せしめるとベンゼンを生ず。ベンゼンは hexene から酸化クロム上で出来ると考へられるが、さうすると之等の化合物は側鎖化合物より直鎖化合物への異性化をなす事になる。

以上の事柄を説明するにはアルコールの脱水の際と同様に、C₃環に相當した構造を有する活性中間物が出るものと假定する。例へば



此の様な C₃環を考へると、脱水の場合の如くに生成物が正確に豫言出来る。其の他異性化の際の重合體の生成、二重結合の移動等も此の機構で説明出来る。

(長谷川)

63. 石鹼有機溶液に於ける解膠と分子化合物の生成

A. S. C. Lawrence, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 702~6 (1939).

石鹼の存在に依り或有機物質の水への溶解度が増加する事實がある。例へば、炭化水素の様な普通水に不溶性の物質が石鹼の添加に依り或程度水に可溶性となる。これは炭化水素が石鹼ミセル中の炭化水素基に溶けるからである。又アルコール、フェノール、アミンの如く極性基を含み比較的水に溶け易い物質は、石鹼があれば一層よく溶ける。此の様な現象は石鹼並に添加物の双極子間の引力に依り分子化合物が生成せるものと考へられてゐる。

Na 及 Ca のステアリン酸鹽を“nujol”と共に温める時得られる溶液より生成するゲルは、温度が低下すると微細結晶を含んだ糊狀物質になる。此の轉移の温度は石鹼と溶液に特有のものであり nujol の様な不活性の溶液中では、純石鹼の熱的變化と並行してゐる(本誌 12, 抄録 48 (昭13))。今上記石鹼の nujol 溶液に少量の脂肪酸、水、フェノール、アルコール等を加へると、此の系の凝結温度は、添加物のない場合、當然結晶の析出が起るべき温度の範圍迄低下する。即ち添加物が一種の解膠剤の働きをするものと解されるのである。脂肪酸以外の添加物を用ひたならば石鹼の中から先づ脂肪酸が遊離され、此の新しく出来た脂肪酸が解膠の働きをする。解膠作用をする酸は、石鹼を構成してゐるものと同一である必要はない。

凝結温度の低下と添加する酸の石鹼に対する分子数の比との関係及種々の温度に於ける酸並に酸と石鹼との混合物の蒸気圧の比較等から、溶液中に NaSt : HFa , CaSt_2 : HFa の如き型の分子化合物の生成が豫想される。茲に HFa は脂肪酸, St はステアリン酸根を表はす。(山北)

64. 超音波遠心分離器

de M. M. Pierre Girard et Nêda Marinesco,

Compt. Rend. 206, 2000~2 (1938)

超音波遠心分離器は遠心分離場と超音波弾性振動に負ふ効果を兼用せるもので、普通の方法では分離出来ない時でも、組織や細胞より、酵素や毒素やホルモンを、變質する事なく低温に於て抽出する事が出来る。装置は圖に示す如く、遠心分離器は壓搾空氣型で廻轉子 R には石英ピエゾ電氣が取付けられ、高周波が掛けられ、而して瓦斯通路の上で廻轉する。

技術的困難は運轉中、而も大なる角速度のために、高周波回路 OL の電極 E より少なる距離にある石英に作用せしめる事を完全に安全にする事にあつた。

此の安定をば著者の一人は Compt. rend., 196, 327 (1933) に記述したが、此れは排氣量による脈動と廻轉子の重量とが、正確に平衡する様に、排氣効果 (effet Clément et Desormes) の調整によつて得られる。

固定子 S は非常に軽く柔軟で、ゴム膜で支へられてゐる。噴口 T_m よりの排空によつて生ずる振動の除去は、此の條件下では容易である。

廻轉子 R は中空で固定子より重く L には 85cc.

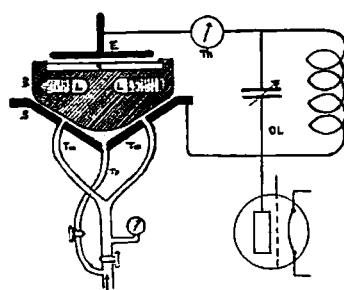
の液體を容れる。

分解出来る様になつた遠心分離部屋に石英 q が嵌め込まれ廻轉子の面に固く密着し、石英の弾性振動が(廻轉子)に傳はる様になつてゐる。廻轉子全體が廻轉しながら振動する。

4Kg の壓力下では角速度は1秒間に615廻轉で、遠心分離場中最も大きい處の液體の部で、1000,000倍重力に達する。

空氣の進入のため液體を温めるところか冷却さえる、 T_p は廻轉子を浮かす様に獨立して通じられる。

石英板は直徑90mm で、固定周波数は717000cycle/second である。



結晶に調和せる高周波の場は 4800volt 下に 0.5 ampere の電流にて、電極 E の容量インピーダンスを通して供給する、

石英内のアンテナの強さは 2.4K.W. であると 38Watt/cm² の大きさの程度の密度となる。

超音波の Energy は 2.8×10^5 erg-second 即ち 6.6 calorie-second である。系を一時間廻轉する時は 23000calorie/gram を要し、化學反應を起すにも其の程度の大きさが必要である。寫眞乾板で檢した處によると廻轉子内は定常波を作つてゐない。

(桐川)