

抄 録

65. 水銀薄膜の電気伝導度

E. T. S. Appleyard and J. R. Bristow,
Proc. Roy. Soc. [A], 172,
530~9 (1939).

高度真空中で 20.4~90°K の間の種々の温度に冷却したパイレックスガラス表面に分子線を吹き付け、生じた水銀薄膜の電気伝導度を測定した。薄膜の厚さは分子線の途中に鍍金した銀板を置き24時間にこの板上に附着した水銀の量を微量天秤で計量してそれより膜の厚さを算出し得る。

實際附着の割合は毎分 6~9 Å の厚さである。水銀膜の厚さと電気抵抗の間の関係をみるに 64°K 又はそれ以下の温度では膜の厚さが増すと抵抗が急に減少するが減少後その値は一定値に近づく。64°K の抵抗値は金属片のこの温度の抵抗値よりさして大きくはないが 20°K の値は同温度の金属片の抵抗値より遙に大きい。一度、測定温度の最高値迄焼き戻しておくと薄膜の抵抗の温度係数は正で可逆的である。この薄膜が金属片の抵抗を越す抵抗を残余抵抗 (residual resistance) と呼ぶ。残余抵抗は金属薄膜の厚さ熱処理に關係し且つ一般に温度を上げて焼き戻すと不可逆的に抵抗が減少する。低温度 (20.4°K 又は以下) で附着させた薄膜の残余抵抗は一般に大きい。

著者は上の種々な實驗事實よりガラス表面に附着した水銀原子の移動能度は最低温度でも非常に大きいので附着の初には分離した小塊をつくる。それらが段々大きくなって互に接觸して傳導度が急に生ずる。残余抵抗が出来る原因に付ては薄膜を形成する微小結晶が互にしつくり含め事と土臺のパイレックスの接觸面が水銀結晶格子に歪をつくること及び特殊な變形が出来るためであると考へられる。

上の考へは附着温度が 64°K 以上の相當に厚い臨界層の存在を説明するのに便利であるが、20°K 又は以下の附着温度では15原子よりなる臨界層が存在してこれ等の低温度では原子の移動能率は小さいので小塊を作ることが出来ない。特に極低温度で附着した水銀膜は非常に薄い層で非傳導形として存在出来る。

(石川)

66. バリウム酸化物の蒸気圧及び蒸發速度

J. P. Blewett, H. A. Liebhafsky and
E. F. Hennelly, *J. Chem. Phys.*,
7, 478~84 (1939).

バリウムの蒸發速度に就ては既に Classen 及び Veenemann により研究せられその昇華熱も 90 Kcal なることが云はれてゐたが最近 Hermann に依れば 119 Kcal が求められた。何れの實驗も Langmuir の方法によるため BaO の温度測定に困難を伴ふので著者は Knudsen の方法により黒体内で平衡状態にある物質の蒸気圧を測定した。蒸気圧の測定は黒体の小孔を通じて出る蒸發物質量を測定して求める。即ち m がこの小孔を通じて毎秒 g 平方センチに蒸發する割合とすれば 氣體運動説より

$$P = m(2\pi RT/M)^{1/2}$$

M : 物質の分子量, R : 氣體恒数 p : 蒸気圧。

これから $\log_{10} m = A - B/T$ なる關係が求められこれを實驗的に確かめることが出来る。

最初小型の白金爐が使用せられ、その内部温度は白金爐の小孔を通して直接パイロメーターで内部の BaO の温度を測定した。實驗には 200mg の炭酸バリウム或は水酸化バリウムを白金爐に入れ真空となし徐々に加熱し遂に完全な BaO に變じ次で蒸發温度迄加熱する。白金爐の小孔を通して出る酸化物は完全にパイレックス製の捕集ピーカーに集めてこれを定量する。炭酸バリウムに就て5回水酸化バリウムに就て1回の實驗を行った。 $\frac{10^4}{T} \sim \log m$ の關係を見るに相當分散した點が得られたが Hermann の得た直線に一致せず Classen の直線に一致するやうに見えた。水酸化バリウムの方が炭酸バリウムより實驗結果が旨く行くがこの原因は生じた酸化物の層の構造が緻密で温度の勾配が小なるためだと考へられる。

次の實驗では温度勾配を減ずる爲に爐の構造に特別な工夫が凝された。爐は直徑2.1cm長さ5.1cmのモリブデンの圓柱に徑4.1mm深さ3.1mmの孔を穿つ。この孔の上に 50mil の細孔をあけた白金の蓋をし、これに鍍銀の石英製捕集器を蔽つてある。實驗方法は前に同じ。

測定結果は Classen 及び Veenemann の値とよく一致する。Langmuir の方法より得た測定及び Knud;

sen の方法によるものがよく一致することから収容係数が略1なることが判る。

この方法によれば炭酸バリウムの分解より得た粗な BaO も、水酸化バリウムの分解による緻密な BaO も蒸気圧直線は実験誤差の範囲でよく一致する。

$$\log_{10} m(g/Sq\ cm\ sec) = 6.56 - \frac{18,900}{T} \\ (1200-1800^\circ K)$$

が得られる。これより BaO の昇華熱が 88,000 cal. であることが決定出来る。

更に精確な式は

$$\log_{10} m\sqrt{T} = 8.48 - \frac{19,400}{T} \quad (1200-1800^\circ K)$$

で次式の蒸気圧式が得られる。

$$\log_{10} P(mmHg) = 8.63 - \frac{19,400}{T} \quad (1200-1800^\circ K) \\ (石川)$$

67. 気体イオンによる活性化

S. C. Lind, *J. Chem. Phys.* 7, 790-94 (1939).

ガス反応に於けるイオンの作用に就いては、従来 α 粒子による化学作用や放電現象等の研究から色々論ぜられて来たが、困難な問題であるので未知の点が多い。S. C. Lind は此の論文に於ては是迄の諸説を簡単に歴史的に述べ、更に彼の Cluster theory が不飽和の炭化水素の重合に於ては最も有効である事を主張し、アセチレンの重合反応を中心として Cluster theory に關し諸學者と論議して居る。

イオンに依つて誘導される化学作用に關して最初 Lind によつて Cluster theory が提出された。此の説は Mund, Rideal, Brewer, Westhaver, Livingston 等により改良された。Livingston は Lind と共に行つた α 粒子による HBr の合成、分解の研究の結果 hot molecule theory を提出した(1936)。一方これに對し H. S. Taylor はガスイオンの反応が遊離原子、勵起原子、或は遊離根を徑て進行すると言ふ考へを進め、Eyring, Hirschfelder と共に Capron の α 粒子による水素のオルソーバロ轉位に對する實驗の説明に、又 HBr に關する Lind, Livingston の實驗の解説に成功した(1936)。更に $CO-O_2-CO_2$ 系にも其解析を進めた(1938)。

アセチレンの重合に於ては ion pair yield が約 20

で、これは温度、反應物の濃度、 α 放射線の強さ等には關係である。inert gas (例へば He, Xe, N_2) を加へると、其爲に加算されたイオン化に正確に比例して重合が増加する。これは此の反應に於てはイオン化現象が Primary step である事を示し、Chain mechanism でも考へ難く、Cluster theory によつて説明可能のものである。

そこで次の如く結論するのが妥當と思はれる。

1) 水素と鹽素の反應の如きに對して實際有力な遊離原子假説によつて説明される場合。

2) HBr の α 粒による合成の様な複雑な反應に對する如く Cluster theory と free atom theory と兩者で説明す可き場合。

3) 不飽和の炭化水素の重合や其他の多く α 粒子による反應には Cluster theory が有効である。

次いで W. A. Noyes, S. C. Lind, H. Eyring, O. K. Rice, D. C. Grahame, J. O. Hirschfelder 達の間にこれについて論議された。この際 Eyring はアセチレンの α 粒子による重合の際の inert gas の作用に關し、Xe+ は I 原子の非常に活性化された状態に等しく、これが C_2H_2 の三重結合に加はるとこの結合が開いて、他の C_2H_2 分子と重合が起る。併し Xe+ の中和と重合體の發達の停止との間の關係が問題であると述べてゐる。

Lind は、Cluster の存在を確めるために常壓の下でイオンを造り、急激に排氣して mass spectrometer にかゝる壓力に下げて調べたが double molecule 以上は見出し得なかつた。併し低壓では ion pair yield が低下する例もあるし、Cluster が力學的平衡状態にもあるなら、低壓にすれば 20 分子から成る Cluster も double molecule になつて了ふ事も有り得ると考へられるから、Cluster が物理的に存在し得ないと言ふ事は信ぜられないと述べてゐる。

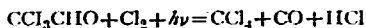
Eyring, Hirschfelder と Lind の間に ion pair yield と quantum yield との關係及び (1) の α 粒子作用の下に於ける oxidation に對して簡単な discussion が行はれてゐる。(屋代)

68. 鹽素とクロラールとの光化學反應

W. A. Alexander und H. J. Schumacher, *Z. Physik. Chem.* [B], 44, 57-68 (1939).

ハロゲンと有機化合物との光化學反應に關聯して

此の反応が研究された。実験は 90°C と 70°C に於て行はれ、反応生物の分析により全反応は



なる式であらされる。此の外に副反応として反応の末期には反応により生じた CO と鹽素とより光化学的にフオスゲンが出来る。反応速度はクロラルの圧には無関係、鹽素の圧及び吸収した光の平方根に比例する。全壓の反応速度に及ぼす影響を見るため、窒素を加へて実験したが影響は認められなかつた。90°C と 70°C とに於ける速度恒数より、10° に対する温度係数は 1.24 で、之より見掛の活性化熱 5.4 kcal を得る。反応生物は反応速度に對して大した影響は與へない。量子生成率として 90°C にて鹽素壓 100mmHg, 吸収せる光の量が $1.5 \cdot 10^{12}$ $h\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ の場合約 800 Molekül/ $h\nu$ なる値を得た。

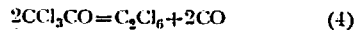
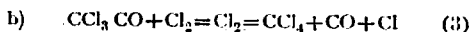
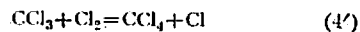
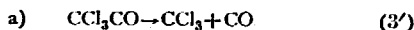
結局反応速度式として次式が成立つ。

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k [\text{I}_{\text{abs.}}]^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

光吸収による鹽素原子の生成と、鹽素原子とクロラルとの反応が第一に起ると考へられるから



次に上の反応速度式を満足するものとして 2 の機構が可能になる。



クロラルの酸化、クロロフォルムと鹽素よりの光化学的 CCl_3 生成等より a) なる機構は承認し難く、b) なる機構が可能なりと考へられる。(1), (2), (3), (4) より

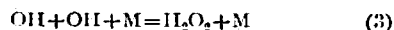
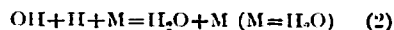
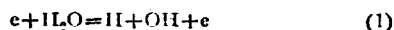
$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{k_3}{k_4^{\frac{1}{2}}} [\text{I}_{\text{abs.}}]^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

故に $k_3/k_4^{\frac{1}{2}} = k$ と置かれる。従つて $q = q_3 - 1/2 q_4$ 。前述の如く $q = 5.4$ kcal であるから之は又 q_3 の極小値となる。 q_4 は 1~2 kcal と考へられるから q_3 は約 6 kcal であると思はれる。又 q_2 も同様に非常に小さく、6 kcal よりも小さいと思はれる。 CCl_3CO -基の分解は 2 分子反応であるが、単分子分解の活性化熱は 22 kcal よりも大でなければならぬと考へられる。(長谷川)

69. 水蒸氣内放電に於ける水酸基の再結合機構

V. Kondratjew, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*,
10, 791-812 (1939).

水蒸氣内放電に於ける OH 基の生成機構としては (1) の如く充分なエネルギーを有する電子と H_2O 分子との衝突による H 原子と OH 基への解離が一般に信じられてゐる。しかし OH 基の消失機構として主として均一反応によることには異論はないが、種々の説がある。Frost 及 Oldenberg (1936) は (2) を主張し、著者は茲に (1938) (3) によると考へた



扱、定常状態では次式が成立する。

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = K - k_{\text{OH}} p (\text{OH})_0^2 - k_{\text{HP}} (\text{H})_0 (\text{OH})_0 = 0$$

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = K - k_{\text{HP}} (\text{H})_0 (\text{OH})_0 - k_{\text{P}} (\text{H})_0^2 = 0$$

茲に K は (1) による生成速度、 k_{OH} k_{H} 及 k は夫々 (2) (3) 及 $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ 反応の速度恒数、p は全壓である。この兩式より次の關係式を得る。

$$k_{\text{OH}} (\text{OH})_0^2 = k (\text{H})_0^2 \quad \text{即} \quad (\text{H})_0 = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k}} (\text{OH})_0 \quad (4)$$

今、三分子反応の速度式

$$k_3 = \gamma \frac{8\pi N^2 10^{12} d_1^2 d_2^2 \tau}{(760)^2 V \mu_1 \mu_2 RT} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

γ : 立體因子=1, d : 分子半径, μ : 質数分子量

τ : 擬分子の平均生命

に夫々の數値を入れ計算すれば

$$k_{\text{OH}} = 5000 \text{ mm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{H}} = 150 \text{ mm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$k = 4 \text{ mm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

の値が得られる。これを (4) に入れると

$$(\text{H})_0 \approx 35 (\text{OH})_0$$

となる。即ち定常状態にて H 原子の濃度は OH 基の濃度に比べ非常に多い。もし定常状態に於ける (2) の速度を $k_{\text{H}} (\text{H})_0 (\text{OH})_0 = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k}} k_{\text{H}} (\text{OH})_0^2$ にて表はし、(3) の速度に比べると兩者略同程度となる。依つて (2) も (3) も OH 基の消失に對する重要性は同一であると云ふ結論に達する。

次に、この結論は放電中止後即ち非定常状態に於ても眞實である。それは

$$\begin{aligned} -\frac{d(OH)}{dt} &= k_{OH} (OH)^2 + k_{OH} (H)(OH) \\ -\frac{d(H)}{dt} &= k_{OH} (H)(OH) + k_p (H)^2 \end{aligned}$$

の兩式より $\frac{k_{OH}}{k_{OH} - k_{H}} \cong 1$ 及 $\frac{k}{k_{H} - k} \cong 0$ の假定の

下に $\frac{(OH)}{(H)} \cong \frac{(OH)_0}{(H)_0}$ なる關係式が得られる。

且、これより次式を得る。

$$\begin{aligned} -\frac{d(OH)}{dt} &= \beta (OH)^2 \\ \beta &= \left(k_{OH} + k_{H} \frac{k_{OH}}{k_p} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

積分して

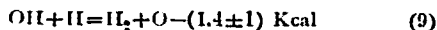
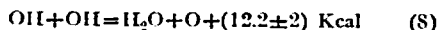
$$\frac{1}{(OH)} = \frac{1}{(OH)_0} + \beta t \quad (6)$$

となる。かゝる OH 濃度の逆数と放電中止後の時間 t との直線關係及び消失速度 β と壓力 p との比例關係は Frost 及 Oldenberg の實驗的に確定した處である。更に β の値に關して考へる。(6) 式より求める爲めには OH 基の濃度の絶対値を知る必要がある。これは OH 基による光の吸収の研究より出される。もし光源と吸光管との温度が餘り異らないとすれば、線吸収の吸収係數として $400^\circ K$ にて $\mu l = 8 \times 10^{15} n$ (n : OH 基の數) と算出される、即ち

$$(OH) = p_{OH} \cong 0.005 \mu l \text{ mm} \quad (7)$$

の關係式が得られる。Ziskin の實驗より放電中止後各時間 ($1=0.024$ 及 0.064 sec.) に於ける吸収係數の値が解つてゐるから、(7) 及 (6) 式より $\beta = 4000 \text{ mm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ を得る。一方(5)式により得られる理論値は $7200 \text{ mm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ にて兩者が略一致する。

高温になると OH 基の消失速度が非常に増加する。その理由として



の如き二つの二分子反應が考へられるが、後者の方が種々な理由から適當と思はれる。(9) 式の速度恒數を計算するに、 $600^\circ K$ にて

$$\begin{aligned} \beta' &= Z_{\text{eff}} \frac{e^{-E/RT}}{4} 2 \sqrt{2\pi} d^2 \frac{10^{19} N}{760 \sqrt{\mu RT}} e^{-E/RT} \\ &= 28000 \text{ mm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

となり、 β に比べ大きい。即ち $600^\circ K$ の如き高温では (2) (3) の代りに (9) が考慮されねばならぬ。更に吸収係數と温度との關係式を導き理論曲線と實驗値の一致する事を示してゐる。

要するに、OH 基の消失機構として三分子反應(2)

(3) 兩式が同様に重要であり、 $300^\circ C$ 以上の高温にては二分子反應 (9) が主となる。(水渡)

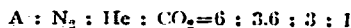
70. 酸水素反應に對する NO_2 の増感作用

Norrish & Dainton, *Nature* 144, 30~1 (1939).

酸水素爆發反應に對する NO_2 の觸媒作用は極めて著しく、(100mm H_2 + 50mm O_2) に 0.09mm NO_2 の添加に依て、發火温度は $580^\circ C$ から $370^\circ C$ に低下される。而してこの増感發火作用の現れるのは NO_2 の含量の比較的狭い範圍に限られ、その外では反應は遙に緩慢な觸媒反應が進行する。反應形式は NO_2 の含量に關して斯く不連続的であるが、それらの反應の起る迄の誘導期間は低速反應と爆發反應を通じて NO_2 の含量と共に連続的に變化する事は先年(1935) Food-Norrish 等に依て認められた處である。

之等の實驗結果を説明する爲に、著者等は NO_2 が一方に於て反應連鎖を分枝させると共に他方連鎖を斷絶せしめると云ふ二重の作用ある事を假定したのである。且つ低速反應も爆發反應も共に連鎖的に進行するものであつてその最初の起連鎖反應は NO_2 の分解に依て生ずる O 原子に依ると云ふ事を假定して居る。斯くして誘導期間中に徐々に連鎖分枝が進行し時間と共に指數函数的に増大するが、一方活性中心が再結合したり、表面反應で消滅したりする爲に無限に連鎖が増大し得ない場合が起り得ると考へて反應機構を推論したのであるが、更に、反應物質の全壓や不活性氣體の添加と誘導期間との關係を詳細に觀測して次の如き結果を得た。

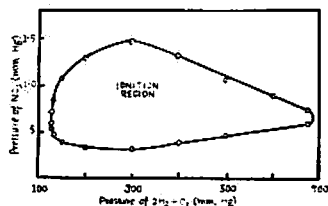
a) 不活性氣體の影響。 H_2 , O_2 及び NO_2 の爆發性混合體に種々の不活性氣體を混入して行くと、誘導期間は次第に延長して遂には爆發反應が全く抑制されるに至る。爆發を抑制するに要する量を比較すると次の様な順序になつた。



誘導期間の延長効果はこの逆になるわけである。この結果は不活性氣體が NO_2 との衝突に依て進展する活性連鎖を破壊して、全體としての分枝係數 ϕ を減少せしめると考へると説明出来る。又是等の効果は不活性氣體の熱傳導性と發火條件に主要な關係のある事を暗示するものである。

b) 反應物質の氣壓。酸水素の全壓を増すと、 NO_2 の上限界が次第に増大し、極大點を現し又次第に低

下する。一方下限界は比較的全壓に依る影響は小さいが或點で極小點を示す。附圖は内徑 7.0mm のバイレックス管中で 364°C に於ける氣壓效果を示したものである。



氣壓の増大と共に誘導時間が短縮され大體一定の値を示すに至るが、これは、氣壓の上昇に依て連鎖分枝係数が一定値に近づく事を意味する。これが又、 NO_2 の爆發限界の幅を廣くする事に相當するものと思はれる。更に氣壓を高くしてその幅が狭くなるのは、三重衝突の機會が増して、活性中心の再結合の確率が増す爲と解釋される。(後藤)

71. 金屬熔融體に對する強力音波の作用

Ⅱ. 結晶の微細化に對する音波の

周波數と強度の意義

G. Schmidt u. A. Roll, *Z. Elektrochem.*,

45, 769~75 (1939).

Wood metal 型の低溫熔融合金が凝結する際に、強力な音波を照射すれば、照射しない時に比して、合金中に生成する結晶の微細化が起るのである。音波としては、50Hz, 9KHz 及 284KHz を用ひ、合金の一例を示すと、50% Bi, 13% Pb, 20% Sn, 7% Cd, 10% Zn, 融點 110°C である。50 Hz 及 9 K

第 一 表

周波數	振幅 $A(\mu)$	速度振幅 V (cm/sec)	音強度 watt/cm ²
50	200	6.3	2
9000	4.5	26.	39
284000	0.051	9.1	5

Hz の音に對しては音振動の振幅を顯微鏡的に測定し又 284 KHz の超音波に對しては、直接熱量的測定により、音強度を測定した結果は第一表の通りになる。

此條件で效果を比較すると、50 Hz は變化なく、

9 KHz 最大 284 KHz 少しく變化するのである。又 9 KHz の強度を減少すると效果も減少し、4 Watt/cm² 邊で 284 KHz の場合と殆んど等しい程度の微細化が起るのである。其故斯る結晶微細化なるものは、音強度によつて支配されるものであつて、周波數は問題とならぬことが明かにされたわけである。音強度が同一なれば、媒質の振動速度は周波數の如何に拘らず同一であるが、加速度は周波數増加と共に増加するものである。従つて上記の效果は、超音波に於ける大なる加速度といふものが意味あるものではなくして、強大なる音場に於ける媒質の大なる速度に關係あるものと見なければならぬ。即ち結晶と液との間の摩擦に關係するものとしなければならぬ。よつて次に音場に起る摩擦力が實際に結晶を破壊するに充分であるかどうかを略算して見る。

今結晶を長さ 0.1cm, 半徑 0.001 cm の圓柱と考へ速度振幅 V なる音場にある時圓柱の軸に垂直に掛る摩擦力は三種の音波に於て第二表の如くなる。

第 二 表

周波數	V	最大摩擦力 (dyne)	mwV (dyne)
50	6.8	0.03	0.006
9000	26	0.28	4.6
284000	9.1	0.06	51.

茲に第四行目は惰性を表はすもので、 w は周波數の 2π 倍、 m は結晶の質量である。第三行目と四行目とを比較することによつて分ることは、兩高周波音に於ては、惰性が著しく摩擦力よりも大であることであつて、自由に運動すべき結晶が事實上静止してゐることを示す。第二表に示す最大摩擦力が事實上の實效値を示すものである。然らば實際の結晶を破壊する力はどうかといへば、上記の圓柱を軸に垂直に折る力は、上記の條件に於ては 大略 0.05 dyne である。即ち音波によつて生成される最大摩擦力は理想的な一次結晶を破壊することが可能であることが明かにされた。又一且凝結して針狀結晶を造つたものを再び溫度を上げて針品を残して融かし、更に溫度を下げつつ超音波を當てる時は結晶は破壊されるのである。即ち超音波は結晶過程に直接影響を與へるものでなくして、或成長段階にある結晶に對して始めて破壊作用を及ぼすものであることを直接に證明し得たものと言つてゐる。(小野)

72. バリウム及びストロンチウム・アザイド に対する紫外線の作用

W. E. Garner and J. Maggs, *Proc. Roy. Soc.*
[A], 172, 299~314 (1939).

アルカリ土類金属のアザイドは 100°C 以上に於て時間の6~8乗に比例する様な速度で分解し、之には著しい感応時間 (induction period) が存在する。此の分解は β -線の作用によつて促進され、又感応時間が縮小されるが、紫外線によつても同様な影響が期待される。本研究は Ba 及び Sr のアザイドについて紫外線の作用を調べたものである。

アザイドによる光の吸収は2600~2700Å 以下の短波長に於て起り、分解に対する吸収関も亦同一の波長である。而してかゝる吸収は溶液に於ても、固體に於ても、 N_3^- イオンによるものである。アザイドの前照射 (pre-illumination) に依つて感応時間は縮小されるが、之に用ひる光が短波長になる程その程度は大になる。而して $\log p$ と $\log t$ との関係より p は t の6~8 乗に比例する事が見られる。前照射の時間 τ と感応時間 t_0 との間には前照射があまり長くない間は

$$\tau = k/t_0^2$$

なる関係が得られるが、約1分より長くなると此の式に合はなくなる。Ba アザイドの純熱分解は2の原子より1の核を生じて進行すると考へられるが、上の結果によると3~4の Ba 原子より1の核が出来ると考へられる。

同一時間の前照射に對して光の強さの影響を見た。即ち感応時間はある強さの處で最小となる。之は寫眞乾板に於ける solarization の現象と類似のものである。

常溫に於て25~35分照射を続けると同様に分解が起る。此の場合 N_2 の發生は吸収した紫外線に比例し、壓力は時間に比例する。

1250V/cm の電場は BaN_3 の分解に對して何等の影響をも示さなかつた。

以上の結果より著者はアザイドの熱分解並びに紫外線の影響の機構について述べて居るが、之は次の“金属アザイドの分解について”を参照され度い。

(長谷川)

73. バリウム・アザイド結晶の熱分解

A. Wischin, *Proc. Roy. Soc.* [A],
172, 314~25 (1939).

BaN_3 の熱分解は著しい感応時間 (induction period) の後核を生じ、然る後分解する。著者は 100° , 115° , 123.5°C に於ける分解に際して、核生成の状態を時間の経過と共に寫眞に撮り、同時に N_2 の壓力を測定して反應の進行機構を明にせんとした。

寫眞に現れた核の半徑を測定した結果、核の半徑は時間に比例して増加する。

$$r = k_1 t \quad (1)$$

又反應には感応時間が存在するが、之は N_2 が結晶から逃れ難いと云ふ事も一原因である事が核の半徑測定より判つた。同様に核の数を計算する事により、核の数 N は時間の3 乗に比例する。

$$N = k_2 t^3 \quad (2)$$

τ を核が見える様になる迄の時間として、 N と $(t - \tau)^3$ とを圖に畫くと 100° の時は直線になるが、之より高温では多少合はなくなる。

N_2 の壓は時間の6~8 乗に比例する。 $p = k_3 t^{(6-8)}$ 此の関係は各結晶によつて異なるものである。 $\log p - \log t$ 圖より k_3 及び t の累指数が決定される。

各種溫度に於ける測定より活性化熱が計算される。核半徑の生長速度に對しては 23.5 kcal, 核生成に對して 74 kcal, 壓力に對して 166 kcal の活性化熱が得られる。

k_1 の溫度變化より無限大溫度に於て Ba- BaN_3 境界の進行速度は 3×10^8 cm/min で、之は1秒間にアザイドイオンの 10^{14} の層に相當する。

(1), (2) より容易に壓力が時間の6 乗に比例すると云ふ式が導かれる。然し實際は6~8 乗に比例するもので、高温になる程差が大きい。此の事の説明には核の数の計算が表面のもののみである事、 $p-t$ 曲線は結晶の容器の性質に依つて影響を受ける事を考慮しなければならぬ。

核生成は二分子反應である。Mott によれば N_2 の蒸發によつて表面に生じた Ba-原子が2 個結合して1 個の核を作ると考へられる。

(長谷川)

74. 金属アザイドの分解について

N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. [A]*,
172, 325~35 (1939).

本論文は Garner 及 Maggs (本誌 13, 抄録 72 (昭14)), Wischin (本誌 13, 抄録 73, (昭14)) の実験結果を基礎として金属アザイド分解の機構を理論的に説明せんとしたものである。

Garner & Maggs 及び Wischin の実験によれば、次の式が成立つ。

$$N = At^x \quad (1)$$

$$\frac{dr}{dt} = B \quad (2)$$

$$p = Ct^x \quad (3)$$

N : 核の数, r : 核の半径, t : 時間, p : N_2 の圧力, A, B, C は温度によつて變はる常数, x は 6~8 である。今生じた N_2 の量は核中にある金属に比例するとすれば, (1), (2) より $x=6$, $C = \frac{1}{15} \pi AB^3$ (4) を得。

$$A = A_0 e^{-a/RT}, \quad B = B_0 e^{-b/RT}, \quad C = C_0 e^{-c/RT}$$

と置いて実験より $a \sim 7.4$, $b \sim 23.5$, $c \sim 166$ kcal を得たが、一方(5)より

$$c = a + 3b = 144 \text{ kcal}$$

x が 6 なる理論値を有しないから、之位の差違は當然である。

アザイド分解の際の核の生成、生長及び N_2 の發生はハロゲン化銀の光化學的還元非常に類似して居るので、分解の機構も光化學的還元と同様であると考へられる。

常温に於て長時間照射すると N_2 の發生は吸収した光に比例する。之は次の如く考へて説明される。 $Ba(N_3)_2$ 結晶中に於ては金属イオンの一部が間隙位置 (interstitial position) にあつて平衡にあり動き得るが、 N_3^- イオンは動く事が出来ない。紫外線照射により電子は N_3^- イオンより結晶の傳導帶 (conduction band) に移り、かくして生じた陽孔 (positive hole) が表面に擴散し N_2 が分裂する。一方電子は彷徨の後金属 Ba のある點 (speck) に附着し、附近の間隙金属イオンを引附ける。

次に感應時間内に於て短時間照射した後加熱するときの核の生成の機構について考へる。加熱によつて N_2 は表面から迫出され、残つた金属原子は結晶中に溶込み、電子とイオンとに解離する。 N_2 の

發生が遅い間は、結晶中の單位容積中の電子の数 n は時間に比例して増加すると假定して

$$\frac{dn}{dt} = \frac{SQ}{V} \quad (5)$$

V は結晶の體積, S は表面積, Q は一定温度に於て常数である。此の様なアザイド結晶の表面に於て電子が捕捉されると其處に核の生成が可能になる。かかる捕捉の場處は表面層より陰イオンの缺けた位置であつて、照射が表面から N_3^- イオンを迫出す事になる。然し乍ら電子が 1 つ捕捉された様なものは未だ安定ではなく、更に他の電子が附着する事が必要である。 σ 個の電子が結合する確率は n^σ に比例するから、時間 t に於ける核の数を N とすれば、(5) を用ひて

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{SQ}{V} t \right)^\sigma \times \text{const}$$

$$\therefore N = \left(\frac{SQ}{V} \right)^\sigma \frac{t^{\sigma+1}}{\sigma+1} \times \text{const.}$$

Ba アザイドでは、 100°C に於て N は t^3 に比例するから $\sigma=2$, 即ち 2 個の電子と 1 個の間隙 Ba イオンを有する核が安定となる。更に高温では N は t の一層高次幂に比例するから、一層大きい核が必要になる。

$$A = (SQ/V)^\sigma$$

故に粉末では S が大となる故 A が大きくなるが之も實驗と一致する。

感應時間内に於て照射を長くすると、(3) に於ける x は 3 に近づく。此の事は既に充分多數の核が生成されて居る場合には容易に理解される。然し、最初核の無い場合に就いて考へると光によつて生じた陽孔が表面へ擴散する事を無視すれば、強さ I なる光に依つて cm^3 に對して一定密度 n_0 の電子を生ずる。而して n_0 は $\sqrt{I}$ に比例する。照射の作用は核が生成される様な場處を表面に作る事にあるからかかる場處の数は R に比例する。故に核生成の速度は

$$\frac{dN}{dt} = I n_0^2 \times \text{const.}$$

$$= F t \times \text{const.}$$

$$\therefore N = (I t)^2 \times \text{const.}$$

核の数は R の 2 乗に比例する。 N_2 發生の速度は最初は $N n_0$ に比例するから、結局 N_2 の壓力は最初 $t^{3/2}$ に従つて増すべきである。

輻射線のない場合に就いて考へる。反應は金属と

アザイドとの接触によつて促進されるが、境界面のみで起るとは考へられぬ。何故ならば結晶の中央に出来た窒素原子又は分子は逃れる方法が無いからであつて、従つて N_2 は結晶表面で自由になると考へるべきである。即ち金属の核に降つた N_3^- イオンが熱運動によつて電子を金属に與へ、自らはアザイド基を作るに充分なエネルギーを得る。基は結晶の中央にあるので分裂する事は出来ぬが直に隣にあるイオンが電子を基に與へる。かくして出来た陽孔が核から擴散して表面に達し、 N_2 が分裂する。一方電子を受取つた核は間隙陽イオンを引きつけて生長する。結晶の内部に核が生じたならば、周囲は非常な歪を受けるから、核は外側の方へ生長する筈である。實際に Wischin は核は表面から突出して居る事を觀察した。(長谷川)

75. 金属の摩擦と吸着ガスの影響

F. P. Bowden and T. P. Hughes, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 171, 263~279 (1939).

固体の表面が空気中で clean にされた時は、酸化物や水蒸気其他の吸着された不純物の層で被はれて居る事は種々の方面から分つて居る。故に普通の場合金属面の摩擦は眞の金属表面に就いて測定されたものでない。此の實驗に於ては眞空中で metal wire の上を metal cylinder を滑らす事により其の滑りの摩擦係数を測定する。各の金属は別々に加熱され、 10^{-6} mmHg 以下に充分排氣して、多くの他の實驗に徴して clean と見られる程度にする。滑りの摩擦係数は次の式から得られる。

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\mu g \quad \begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} : \text{rate of deceleration} \\ \mu : \text{Coefficient of friction} \\ g : \text{gravitation constant} \end{cases}$$

故に Cylinder の動きを寫眞に撮れば、上式より計算によつて μ を求め得る。

此の結果は次圖の様である。

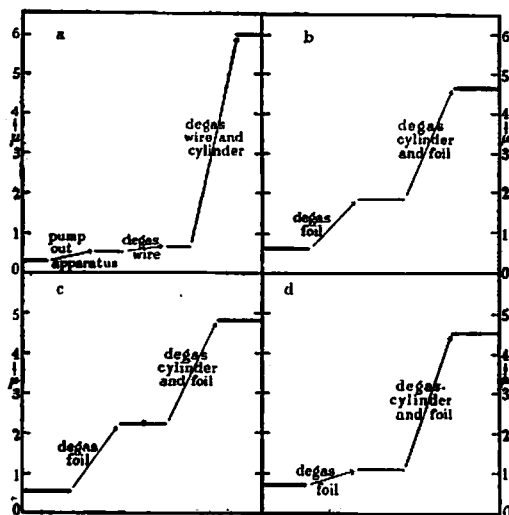
(a) Ni on W; W は 1650°K , Ni は $1300\sim 1400^\circ\text{K}$ に加熱し、充分排氣してから常溫に戻し $10^{-5}\sim 10^{-9}$ mmHg の壓力下で測定されたら $\mu=6.0$ に保たれた。

(b) Ni on Ni; 300°K 以上に加熱排氣された。

(c) Cu on Cu; 數時間赤熱排氣。

(d) Au on Au; この場合は Au が柔らかくなるから同じ結果を再現する事は出来ない。

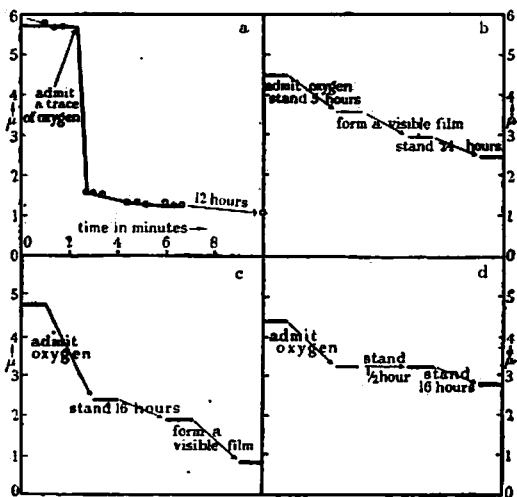
第一圖



此等の結果は、以上の金属間の摩擦が接觸點に於けるに molecular adhesion よる事を示してゐる。吸着層のある時は表面に於けるこの力を弱め、吸着層が取り去られると、力場の強さが増大し金属は互に充分接近し得る。

次に是等の clean metal に酸素ガスを入れた時の μ の變化を次圖に示す。

第二圖



(a) Ni on W (mmHg.) 急激な變化がある。

(b) Ni on Ni (約 1 mmHg(μ)) μ の變化が徐々であり、滑らせる事によつて酸化が加速されるやうである。 O_2 中で金属を加熱して目に見える酸化被覆

が出来ても尚 μ の低下は続く。

(c) Cu on Cu (2~3 mmHg) $\mu=2.4$ の後は徐々に低下し (b) の場合と同様な結果を示す。

(d) Au on Au (微量) 他の場合に比し下り方少ない。

oxide の primary film で μ の低下が起るが空気中で測定される値になるまでは可成り厚い層が出来ねばならぬやうだ。静止摩擦の場合と異つて、滑り摩擦の場合は、この酸化被膜が effective boundary lubricant として働き得るには polymolecular layer が必要である事が分る。

H₂ ガスは影響なく酸化防止の作用を示すのみである。N₂ ガスも又全く O₂ ガスを含まなければ影響はない。

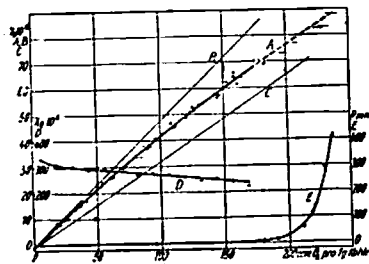
Clean metal に於ける μ の温度による影響は温度上昇と共に僅かの μ の低下を見る。但し金属が柔くなる程度の温度では高い値を見る。温度上昇による低下は金属間の friction が接觸點に於いて金属が引き裂かれる事による事實を示して居る。即ち温度上昇によつて金属の機械的強度が低下すると考へられるからである。だから μ の温度による影響は殆んどないと見てよい。(屋代)

76. 磁氣的方法に依る活性炭に對する酸素の吸着の研究

R. Juza u. R. Langheim, *Z. Elektrochem.*, 45, 689~98 (1939).

著者は糖炭を 950°C に於いて水蒸氣及び鹽素を用ひて處理し、斯くして出来た活性炭を用ひて酸素の吸着を磁氣的方法に依つて調査した。實驗は 18°C ~ 200°C に於けるものと -183°C に於けるものとに就いて吸着等溫線吸着速度曲線等を求めてゐる。茲では -183°C の實驗に就いて述べる。

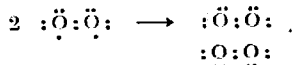
圖は實驗結果で 縦軸は受磁率 (右側は O₂ の壓力) であつて、曲線 A は [活性炭+O₂] の受磁率と吸着酸素の量との關係を示したものである。曲線 A は直線的にならない。圖に於いて直線 B は O₂ が氣體として活性炭に吸着されてゐると考へて -183°C ($\chi_R=3.42 \cdot 10^{-6}$) に於いて求められる理論値であり、



直線 C は O₂ が液体として活性炭に吸着されてゐると考へて -183°C ($\chi_R=2.33 \cdot 10^{-6}$) に於いて求められる理論値である。A, B, C を比較すると先づ最初 O₂ は氣體として活性炭に吸着するが O₂ の吸着量の増加と共に漸次變化して來る事が解る。圖に於いて曲線 D は曲線 A から 1g 活性炭に就いて各々 12.5cm³ の O₂ に對して計算で出て來る O₂ の受磁率である。曲線 E は吸着等溫線である。

圖に於いて明かなる事は O₂ の吸着量の増加と共に [活性炭+O₂] 吸着系の O₂ は瓦斯狀から段々異なつた状態に變化して來る事が解る。即ち活性炭の表面に於いて O₂ 分子が段々密度を増すに従つて瓦斯状態の O₂ 分子が少くなり液体状態の O₂ が多くなり、同時に又 O₂ の表面上に於ける空間的配置が變化して來ると考へられる。

Lewis [*J. Am. Chem. Soc.*, 46, 2027 (1924)] によると、斯る活性炭-O₂ 系に於ける受磁率の減少と云ふ事實に對して以下の如き説明を行つてゐる。即ち O₂ の吸着量の増加に従つて始めは表面に於いて常磁性の O₂ 分子であつたものが段々反磁性の O₄ 分子に會合して變化すると考へる。即ち



にて示されるが如き變化が現はれると考へられるのであつて表面に於いて分子が會合してゐると云ふ説は著者等の實驗によつて支持されるのである。一般の吸着現象に於いて表面に於ける分子の状態を調査する上に磁氣的方法を用ふる事は有力なる一つの武器である。(川北)