

超 音 波 作 用 に 就 て

小 野 宗 三 郎

〔I〕 總 論

超音波を用いた研究は此十年餘りの間に實に千篇以上にも達する報文となつてゐる程盛で、既に外國では総合的な著書も二つ¹⁾²⁾ 出てゐる。物理化學方面の問題としても、之を大別すると、いはゞ靜的な道具として、系の性質を調べんとする方向と、いはゞ動的に使用して系に變化を與へ各種の現象を生み出す方向とがある。前者の中でも特に面白いのは、氣體の音響學的研究であつて、分子の飛行のエネルギーと振動エネルギーとの交換の問題であつて、之に關しては既に本誌上に於て田村氏³⁾ 及志田氏⁴⁾ に依つて詳細に紹介されてゐる。又後者に關しても數年前平林氏⁵⁾ に依つて本誌上に初期研究の概略的紹介がされてゐるが、當時と今とでは大分事情が變化してゐるから、此方面に就て今般改めて御紹介したいと思ふ。

さて超音波が化學系に照射される時、實に各種各様の現象が生じるのであるが、此場合化學系に入り込んだ音波の性質と、出て來た現象とが直ちに結び付け難く縁遠い關係にある様な感じを受けるのである。そこで此音波と現象兩者間を連絡する説明があつた方が、現象の理解に都合よいものと考へられる。此説明方法の事を今此處で超音波作用と言ふ事にする。此超音波作用及超音波によつて起される現象を、便宜上第一表及第二表に纏めて見た。然し一つの超音波現象が、唯一つの超音波作用に依つてゐる場合は寧ろ稀で、數多の超音波作用の複合作用に依る可能性が多い。従つて現象を起すに與つた超音波作用の決定には、相當の吟味を要するので、今迄の所、はつきりと突止められたものは少い。然し此邊で一應雜多な現象を假に整頓して置いた方が、今後の發展に都合がよいものと思はれる。此意味に於て、本文は超音波作用に着目して、現象を概観的に述べるのであつて、取り上げた現象例は各種の代表的なもののみで、全部を盡したものでない事を斷つて置く。

先づ超音波作用に就て簡単に説明する。

第一は界面攪亂、即ち音波が密度の異つた場所に於て反射の爲、勢力の集中が起ることに依る激しき攪亂作用が先づ舉げられる。此特性は超音波の強度測定を不確實にするばかりでなく、之を廣義に解釋すれば、系内の場所による勢力の不均一性、従つて作用の不均一性を始めから考慮して置かねばならぬ基をなしてゐる。そうなると超音波作用全體の問題であるから、茲では狹義に解釋して、機械的な界面攪亂によつて直接起される現象のみを此作用に入れることにし、第二以下の超音波作用が決定的な役目をしてゐる系内でも作用強度の不均一性を勘定に入れて置けばよいと考へられる。

第二は Cavitation⁶⁾ である。此現象は液體系に於て靜壓力が液體の蒸氣壓よりも低下した時、液-氣兩相が出現し (cavity の生成)、續いて之が消滅する (cavity の消滅) 現象を言ふのである。Lord Rayleigh⁷⁾ は水中に半徑 R_0 の眞空の空洞が出来たとして、周囲の水に押し寄せられて、此空洞が押潰されて半徑 R となる時、空洞の直ぐ外側の液中で發現される壓力を計算して、

$$p = P - \frac{R_0^3}{4R^3}$$

とした。P は無限大の所の壓力で、即ち 1 氣壓に相當する。若し $R = \frac{1}{10} R_0$ とすれば、 $p = 160 P$

第一表 超音波作用

記號

1. 界面攪亂		B
2. Cavitation	機械的 熱的 化學的(酸化) 電氣的	$\left. \begin{matrix} C_m \\ C_{th} \\ C_o \\ C_e \end{matrix} \right\} C$
3. 媒質分子に依る引摺作用並音壓に依る分層作用		D-S
4. 媒質分子の振動に依る摩碎作用		F

第二表 超音波に依つて起された現象の分類と其説明

現象	實例	超音波作用
1. 膠質化學的現象		
A 分散		
a) 乳濁液の生成	油—水系	C_m
	水銀—水系	B
b) 液中固體の分散	雲母等ゾル	C_m
	電解に依る金屬ゾル	—
c) 高分子の解重合	ポリスチロール	F
	澱粉	C, D-S
d) 搖變性ゲルの液化	$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$	C
e) 解膠	$Fe(OH)_3$, HgS	(C, B)
f) 金屬融液中に分散せる結晶の微細化	Woodmetal 型合金	F
g) 霧の生成	非金屬液體(ベンゼン等)	C
B 凝結		
h) 氣膠質の凝結	煙草の煙, パラフィン霧	D-S
i) 氣泡の排出	硝子及金屬融液	C
j) 液相分散系の凝結	水銀—水乳濁液の分相	D-S
C 配位		
k) 配位層形成	V_2O_5 ゾルの重屈折性	D-S
2. 電氣化學的現象		
l) 不働態への影響	Fe, Ni 及 C_0 等	C_m
m) 電解電位のズレ	H_2 , O_2 及 Cl_2 電極	C_m
3. 化學反應促進現象		
n) 酸化反應	KI の酸化	C_0
o) 氣體發生反應	$Zn + HCl \rightarrow H_2$	(C_m)
p) 分解反應	ベンズアザイドの分解	(C_m)
4. 光化學的現象		
q) 音發光	N_2 飽和 Br_2 水	C_e
r) 音化學發光	ルミノール水溶液	C_0

である。空洞が真空でなく氣泡であれば、 $p=6.9 P$ である。

強い超音波場では cavitation なる過程が起り得るものとされてゐるので、之によつて cavity 消滅の際大きい機械力が期待される。之を C_m と記載することにする。

又 F. D. Smith⁹⁾ に依れば、cavitation の起つてゐる際生成する氣泡及元々液中に存在せる氣泡、是等が非常に小さい時は、音波によつて放射狀に強制振動されるものと考へられる。而して超音波の或る任意の周波數に對しては、或一定の半徑の氣泡のみには共鳴が起ることが可能である。即ち斯る共鳴氣泡の存在に依つて、非常に大なる歪を液中に引き起す譯である。尙又共鳴氣泡よりも小なる氣泡の振動に依つても、氣泡の無い場合に比して、1000倍以上も大なる歪が液中に生じるのである。Smith は超音波の破壊作用を斯くの如く機械的なものとして説明せんとするのである。今便宜上斯るものを C_m に引つくるめて置く。又 cavitation の際氣泡に着目すれば、氣泡の斷熱壓縮による熱作用之を C_m とする。勿論 cavitation がなくとも、液中に存在せる氣泡が、音波の交番壓力によつて、斷熱壓縮されて發熱作用が起り得る。然し此兩者の分離が今の所明瞭に行はれて居らず、且つ前者の方が實際に於て優勢であると考へられるので、前者を C_m として、後者を之に含めて置く事にする。次に實驗は普通空氣中で行はれるから、其内の酸素が cavitation 過程で或種の活性化を受け、此 active な酸素が酸化作用を與へることが可能と考へられ、之を C_o とする。又氣泡は運動の爲、電氣を荷つてゐる筈である。之が cavitation に依つて其半徑を縮小される時は、容量が減じ電壓が上昇し、從つて氣體の放電が起り、氣體の活性化或は發光さへ起つてもよいと考へられる。斯る機構は後で述べる發光現象の説明に想像されたものであるが、何もの之に限つたことでなく、cavitation に伴ふ電氣的な作用に基礎を置くもの、それを C_e として置く。

第三の超音波作用は、引摺分層作用と甚だ勝手な名前を付けたが、實は音波作用としては最も基本的な作用なのである。媒質は非常に大きい速度振幅、加速度振幅を以て振動するので、分散粒子は其大いさに應じて媒質粒子に引き摺られて運動する結果、分散粒子のみに熱勢力が附加されることになる。又音壓によつて媒質より軽いものは振動の腹へ、より重いものは節へと集まることとなる。斯くの如き作用を便宜上二つ合せて引摺分層作用と呼び D-S と記す事にする。

最後は第三に舉げた如く分散粒子が多少共振動に追隨出来る状態でなく、完全に静止した條件に於て、其效力を最大に發揮する作用であつて、媒質粒子の振動に依る摩擦力を第四の摩擦作用 D としたのである。

各研究者に依つて確定或は提案された説明を、第一表の分類に従つて記載したのが第二表の最後の行であつて、小生の推定によるものには括弧を附してある。

〔II〕 各 論

(1) 膠質化學的現象

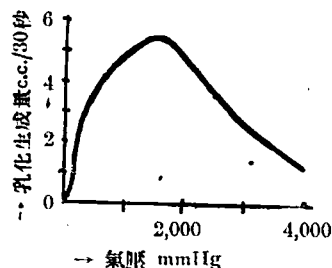
A 分 散

a) 乳濁液の生成

さて第二表に従つて、各種の現象を説明して行く事にする。先づ膠質化學的現象は大別して分散的なものと凝結的なものとに分けられる。分散的なものの第一として乳濁液の生成を舉げる。此現象は其生成の機構に依り明瞭に二種類に分けられる。即ち水-油系は cavitation に

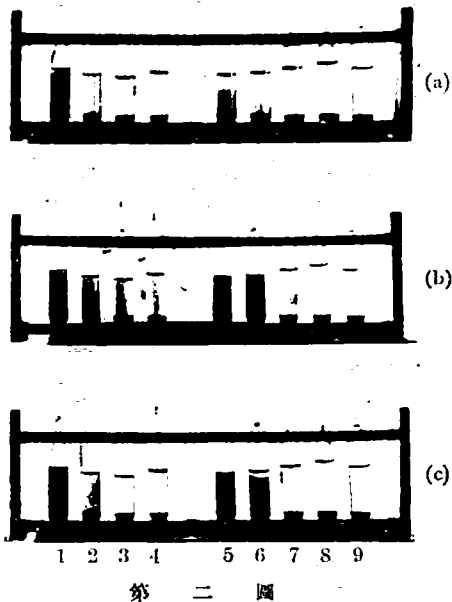
依つて起る事が Freundlich 派の Söllner 等⁹⁾ に依つて明かにされた。照射條件に依る乳濁液の特性を詳細に研究したが、トルエン-水の乳濁液を例にとり、其生成機構の決定に與つた氣壓の影響を示す結果を第一圖として掲げるに止める。

即ち氣壓が 60 mmHg 以下で生成が止み、1,500 mmHg で最大となり、更に高壓に成れば段々減少して行く。Söllner 等は此現象を cavitation, それも cavity の消滅の過程が重に働いてゐる爲に起るものと解釋してゐる。即ち低壓になれば cavity 生成の方が有利になるが、cavity 消滅の方が不利になる。従つて消滅の方の効果が重要である爲に乳化が起り難くなる。高壓に成れば、cavity 生成は不利になるが、消滅の方が有利になる爲、1,500 mmHg 迄は 1 氣壓より反つて乳化が起り易くなるが、餘り壓力が高くなると、cavity 生成が非常に難しくなり、従つて全體の効果を駄目にする。又液中に適當量の溶解氣體が存在する方が、cavity の核の生成を有利にするので乳化に都合がよい。反對に多すぎると都合が悪い。それは氣體が緩衝剤の働きをして、cavity の消滅過程を弱くするからであるといふ風に説明されてゐる。



第一圖

水銀-水系は之に反して cavitation に關係なく起るので、此機構としては界面攪亂が考へられてゐる⁹⁾。即ち Kremnev に依れば水銀-水面界面に於て水滴が水銀中に飛び込む。之が水銀の薄膜を付けて後に水中に再び飛び込む。而して水銀が小滴となつて分散されると考へられてゐる¹⁰⁾。此現象に對しては空氣中の酸素の存在が生成並安定條件として不可缺のものである事が佐多氏¹¹⁾ に依つて明かにされた。第二圖は其結果を一覽する寫眞であつて、水中には $\frac{1}{1000}$ モルの枸橼酸曹達が含まれてゐる。圖に於て左から順に(1)は空氣、(2)は水を蒸溜する事なく眞空に迄排氣したもの、(3)は一回眞空蒸溜したもの、(4)は二回眞空蒸溜したもの、(5)は眞空中で亜鉛と鹽酸とより發生する水素瓦斯を充めたもの、(6)は(5)と同様であるが空氣中で發生した水素に依るもの、(7)は電解で得られた水素、(8)は特に精製した電解水素、(9)は窒素中で得られたものである。寫眞(a)は一時間振盪して得られたもの、(b)は2分間 450 KHz の超音波に照射して得られたもの、(c)は(b)の14時間後のものである。此結果は先に P. P. von Weimarn (1923) が水銀乳濁液生成に對して、空氣酸素と溶解せる安定劑分子(枸橼酸曹達)とが水銀に作用して出來た水銀化合物が水銀粒子の安定に役立つとの考へに一致した。

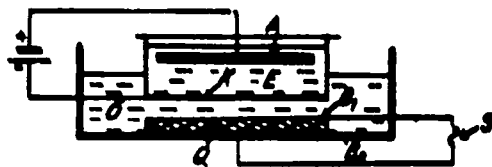


第二圖

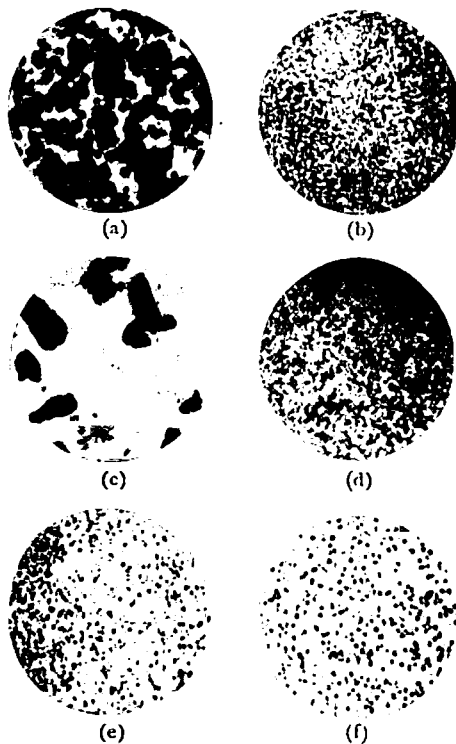
b) 液中固體の分散

固體を液中に分散してゾルを生成するといふ實驗はかなり數多くある。此場合分散し得る極限が問題である。Rschewkin 等¹²⁾ が Sn, B, Pb, Cu 及 Ag 等は膠質狀に迄分割されると言ふ

結果を出してゐるが、Söllner¹³⁾ に依れば之は疑はしいといふ。彼の實驗に依れば、雲母、石膏、滑石、赤鐵礦、硫黃及石墨の如き凝集力の弱い固體は水中に分散して膠質狀或は半膠質と成る。斯くの如き破壊作用は cavity の消滅に依つて起されたものと考へられる。將來利用される音波勢力の増大に依つて中間の凝集力を持つた物體の分散可能範圍は益々増大するであらうが、然し前述の金屬の如き展延性の太なるものの分散はちよつと望み薄いとしてゐる。此點から見て面白い一つの分散例を述べる。Claus¹⁴⁾ に依れば、電解中に陰極に超音波を當てると、金屬が析出すると同時に水中に分散されるのである。裝置は第三圖に示す。K が陰極で電解槽の底を兼ねたものである。陰極金屬としては、Al 及 Ta 等が使はれるが最もよいのは chromargan だと言ふ。第四圖の寫眞は電解の影響を示すもので、上の二つは水銀を超音波で分散したもので、(a) は電解しない場合で、(b) は電解をした場合である。中段は同様 Ag の場合で、(d) が電解した場合で (c) がそうでない場合、下段 (f) は化學的に析出しつつある時超音波を照射して生成された Pt ソルで、(e) は電解中超音波に依つて分散された Fe である。此研究は組織的に行はれて最高能率に於て析出金屬の 70% は溶液中に分散されてゐる。此現象は Claus は其機構に對して深く追求してはゐないやうである。Claus¹⁵⁾ は又寫眞乳劑製造の各行程に超音波を照射する事に依り臭化銀粒子の分散度を高め感光度を増大する効果を述べてゐるが之に關しては省略する。



第 三 圖



第 四 圖

e) 高分子の解重合

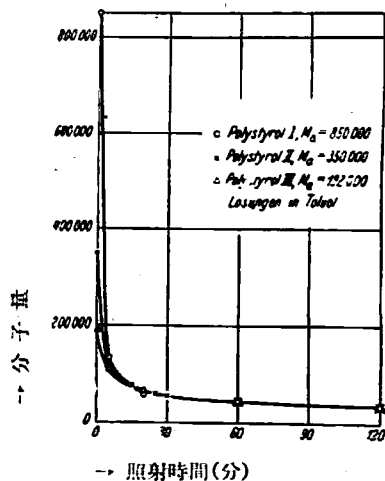
最も多様の作用機構が提出され、それだけに吟味を要するのは高分子解重合の問題である。1933年 Szalay¹⁶⁾ は可溶性澱粉が超音波に依つてデキストリンになる事を明かにしたが、彼の説明は水分子の活潑な振動に引き摺られる事に依つて大粒子たる澱粉が運動する爲、水分子の溫度上昇としては取るに足らぬのに、大粒子たる澱粉は高溫度に相當する事になる。即ち熱エネルギー附加に依る加水分解と考へたのである。即ち作用は第一表 D-S に相當するのである。E. Thieme¹⁷⁾ の寒天、ゼラチン及アラビヤゴムに關する研究は矢張此機構で考へられた。之より先き細胞や血球や小動物が超音波で破壊される實驗¹⁸⁾ に於ては cavitation で説明が付くのである。又最近の G. Schmid¹⁹⁾²⁰⁾ の研究に依れば、ポリスチロールの解重合に於ては、音波の摩擦力によつて主原子價結合手を切断出来る事を實證した。第一表の F の代表的な例を示して呉れた譯である。之に就て少し詳

しく述べる。

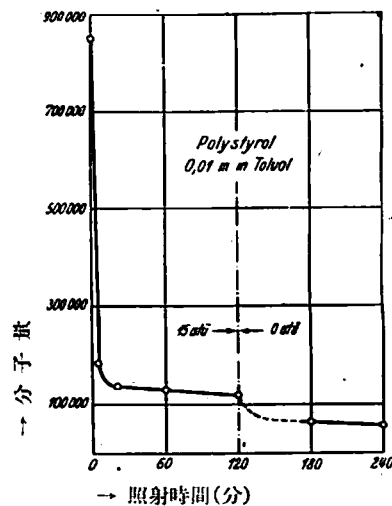
ポリスチロール¹⁹⁾の分子量 850,000, 350,000, 195,000 なる分別物をトルエン溶液として、超音波に依る解重合を圖示したものが第五圖であつて、分子量は粘度を測定し Staudinger の式により算出される。圖より分る如く分子量の大なる程解重合が速に進行して一時間後には三つの分別物の分子量は等しくなり、それ以後は僅かしか變化せず長時間の照射によつて分子量 27,000 に達しもう其以上進まない事が分つた。

さて其機構の吟味であるが、酸素を系から排除して、純窒素中で實驗して、第一表の c. を無力にしても同じ様に解重合が起る。又 15 氣壓附加壓下に於て cavitation を止めても、第六圖の曲線に見る如く依然解重合が起る。二時間後氣壓を常壓に戻すと更に解重合が一段進行して 55,000 程度となる。(最終分子量の大きいのは前記の場合より器が厚くなり有効超音波強度の減少によるものである) Schmid の説明に依れば、15 氣壓附加壓下では完全に cavitation は止まつてゐるから、之に無關係に起つてゐる作用即ち摩擦力によつて解重合が起つてゐて、此作用が壓力の影響を受けるために、15 氣壓附加壓下と常壓下とで最終到達解重合度が異なるのであると言ふ。併し解重合が摩擦力及 cavitation 兩方に依つて起り得るもので 15 氣壓附加壓下では摩擦力のみで相當解重合を起し而後常壓にすれば cavitation の作用で更に解重合が進行すると解釋した方がよいのではなからうか。

其他濃度の影響も見たが、一般に濃度を高くする程變化しにくくなり、Gallerte になれば、全く變化しなくなる。又綿火薬 ($N_2=13.23\%$) の種々の溶媒中の解重合度と溶媒の粘度との間に平行關係がある。即ち粘度の高い液中程變化が起り易い。此等の實驗事實から超音波の純粋な機械的振動に依つても主原子價結合手を切斷する事の可能である事が推斷される。次に計算によつて之が妥當である事が示される。今其略算をすれば、超音波強度は 10 watt/cm^2 であるから、溶媒の速度振幅は約 40 cm/sec である。若し溶媒粒子が溶媒と共振しないとすれば、例へばポリスチロールに於て重合度 1,000 なる大分子に對して、溶媒の振動に依つて掛けられる Stokes の摩擦力は $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ dyne}$ であつて、之は C-C 結合手を切斷するのに充分な大いさである。反對に溶媒分子が全く液體の運動に引き摺られる時、摩擦力は著しく小さく、前記の 10^{-6} 倍となつて、之では到底分子を切斷する事は難しい。摩擦が有效であるか否かは大分子が液中に於て如何なる状態にあるかで定まるのである。所が長大分子の溶液に於ては、非常に稀釋な状態



第五圖



第六圖

でも、分子は互に拘束し合ふ所の Staudinger の所謂 “Gellösung” を造るものである。例へば、0.01モルの styrol 溶液では、 1μ の長さの大分子が $1\mu^3$ の體積中1,000個入るので、分子は互に拘束し合ふ。斯る状態に於ては分子は相當の惰性を持つてゐると見られるので、液の振動に引き摺られないと考へられる。従つて相當の摩擦力が働き得ると考へてよい。摩擦に依る解重合作用の現はれるのは實に斯る状態がよいのであつて、實驗も此状態に於て行はれたので、従つて Staudinger の式がすぐ適用され得ない濃厚な状態であるから、粘度から分子量を定める場合補正をしてある。以上の結果から長大 C-C 結合手が摩擦によつて切斷し得る可能性を示したのであるが、解重合が總て之によつて起るかどうかは疑問であつて、前に指摘した如く cavitation の作用も存在する事が否定出來ぬ。綿火藥(分子量120,000)に於て8氣壓附加壓下で解重合が完全に抑制されてゐるといふ彼自身の實驗結果も、上の考へを裏書する。

上述した所を要約すれば超音波の摩擦力がポリスチロールの如き高分子を切斷し得ることを示した。又其解重合の特性は、分子の長い程容易に進行すること及段々短くなつて極限の長さに来ると、解重合はもうそれ以上進まないといふ事であつた。

次に本文としてはいさゝか横道にそれるが、前述のポリスチロールの解重合の動力學的取扱ひ²⁰⁾を述べる事にする。

今1分間に1立の液中にて切斷される結合手の數 dx/dt を分子解重合速度と名付ける。従つて N_L をロシュミツトの數とすれば、1分間に1立の液中に於て切斷されるモル數 $\frac{1}{N_L} dx/dt$ はモル解重合速度である。此速度に對して前述の解重合特性に従つて次の如く最も簡單に式を立てゝ見る。

$$\frac{1}{N_L} dx/dt = k(P - P_e) \quad (1)$$

茲に P は時刻 t に於ける高分子の平均重合度、 P_e は長時間照射後最後に到達する重合度、 k は速度恒數であつて、 P と P_e とが單位1の差のある時、1分間に1立の液中に於て切斷されるモル數である。

高分子の平均分子量を M 、基本分子量を M_{gm} とすれば、

$$P = M/M_{gm} \quad (2)$$

である。今切斷の結果溶解した結合手の數を新しく生成せる分子の數に等しいと考へる。而して最初及時刻 t に於て、1立中に存在せる分子數を夫々 n_a 及 n とすれば、

$$n = n_a + x \quad (3)$$

又一般に n は次式で與へられる。

$$n = N_L C_{gm} / P \quad (4)$$

茲に C_{gm} は基本分子として測られた濃度(モル)である。

(2)、(3)及(4)式より次式を得る。

$$x = \frac{C_{gm} M_{gm} N_L}{M} - n_a \quad (5)$$

此式を(2)と共に(1)に代入して、

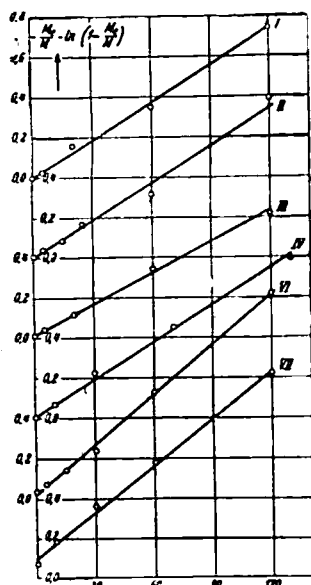
$$\frac{dM}{dt} = -\frac{k}{C_{gm} M_{gm}} M^2 (M - M_e) \quad (6)$$

従つて積分して、

$$\frac{-M_e}{M} - \ln\left(1 - \frac{M_e}{M}\right) = \frac{k}{C_{gm}} \left(\frac{M_e}{M_a}\right)^2 t + C, \quad C = -\frac{M_e}{M_a} - \ln\left(1 - \frac{M_e}{M_a}\right) \quad (7)$$

を得る。\$M_a\$ は最初の分子量、\$M_e\$ は最後に到達する分子量を表はす。

即ち(7)式は左邊と時間 \$t\$ との間の直線關係を要求するが、實驗結果は第七圖に示す通り、種



→ 照射時間(分)

第七圖

	\$M_a\$	\$C_{gm}\$
I	850,000	0,0116 mol
II	350,000	0,0176
III	192,000	0,037
IV	280,000	0.1
V	113,000	0,034
VI	80,000	0,074

々の分子量のものより出發しても、ポリスチロールのトルエン溶液に於て、極めてよく理論式と一致するのである。又直線の傾きより恒数 \$k\$ 及 \$k/C_{gm}\$ が計算される。\$C_{gm}=0.01\sim0.1\$ モルの範圍に於て、\$k/C_{gm}\$ は大體一致し、\$1\times10^{-7}/分\$ である。

又 polyacrylsäuremethylester の醋酸エチル溶液に於ても、(7)式が成立し、其速度恒数は、ポリスチロールの場合と其大いさの程度を等しくする。

斯くの如く理論式と實驗との一致は申分ないが、然し此一致が解重合は摩擦のみによるものである事を證明したとは言ひ得ない。

次に此解重合の特性を更に理解し易くする爲の二つの略算を示す。其一つは一定の重合度を有する高分子の内どれだけの部分が1分間に平均1回切斷されるかの計算である。

(1) 及 (4) より

$$\frac{1}{n} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{k}{C_{gm}} \cdot P(P-P_e) \quad (8)$$

茲に \$k/C_{gm}\$ は前述の如く \$10^{-7}\$ であるから、\$P(P-P_e) \cdot 10^{-7}\$ は平均重合度 \$P\$ として存在する分子の内1分間に切斷される割合を示す。實驗結果に依れば \$P_e=27000/104=260\$ であるから、例へば \$P=1260\$ の場合には此値は0.13となる。即ち1分間に13%の切斷が起るといふ事になる。同様にして、\$P=8200\$ (實驗した中での最長分子)の時は、1秒間に11%の切斷が起る。次に今一つの計算は音振動1回でどれだけの割合で切斷されるかといふ事である。之は

$$A = \frac{k}{C_{gm}} \cdot \frac{P(P-P_e)}{\nu} \equiv \text{音波收量} \quad (9)$$

で與へられる。茲に \$\nu\$ は音波の周波數で、今の場合284 kl/g である。ポリスチロールで、\$P=8200\$ のものに對しては、\$A=4 \cdot 10^{-7}\$ となる。Schmid は之を音波收量と名付けた。即ち一振動によつて大體 \$10^{-7}\$ 個の分子の内1個が切斷されるといふ事になる。

G. Schmid の研究の紹介が長くなつたが、以上に依つて摩擦力が解重合する可能性が示された。必ずしもそれが全部かどうかは疑問であるが参考とすべき結果である。

生澱粉糊の崩壊²⁰⁾ に於ては、主として cavitation に依つてゐる様であつて、Szalay の言ふ如き D-S の作用も Schmid の提出せる \$F\$ も少くとも初期的變化に對して無力である事が明瞭になつた。

Szalay の提出せる作用は彼の實驗に丁度適合してゐるかどうかは吟味を要すると考へられるが、それでも此作用も亦物に依つて働き得るものと考へられる。

以上を要約すれば、高分子の解重合とか破壊と言つても、物に依つて條件に依つて種々の機

構が主要な役割を演ずるもので、一つにきめてしまへないものと考へられる。

d) 揺度性ゲルの液化

此現象は Freundlich 一派が詳細に^{22,23)} 研究した。Fe(OH)₃ 及 Al(OH)₃ に於て、真空或は加壓下に於ては、液化が起らなくなるのである。cavitation の起つてゐる様な條件でなければ、手で振盪しただけで液化する程の弱い構造が破壊出来ぬのである。此液化現象に於て観察された面白い事²²⁾ は、液化がゲルと空気との界面で起る。Fe(OH)₃ で見れば液化すれば褐色の色調が濃くなるから明瞭に分る。Al(OH)₃ に於ても液化が起ると気泡が出てそれが上へ移動する。超音波の照射を止めると止まる。同様硝子球を入れて置くと、照射中は液中を落下し、照射を止めると静止する。斯る観察は液化には界面が如何に重要であるかを明にした譯で、ゲルと空気及ゲルと硝子界面から液化が進行して行くのである。之は總論に述べた廣い意味の界面攪亂の作用を示すよい例である。

此處に付け加へる事は、液化の反對の固化する時間に於ては、Freundlich 派では液化の方法が超音波であるか振盪であるかに依つて差が出なかつた様であるが、佐多氏²⁴⁾ は前記二種の物質共固化時間に差がある事を観察した。

e) 解 膠

最も詳細に研究してゐるのは、佐多氏一派²⁵⁾ である。水酸化鐵²⁶⁾ の解膠は超音波に依つて著しく増大する。普通の方法で鹽化鐵とアムモニアから造り、イオンが検出されなくなる迄洗滌した水酸化鐵沈澱は機械的振盪では解膠しないが超音波では解膠する。アムモニアの大過剰に於て造り傾瀉に依つて電解質が丁度検出されなくなる迄洗つた水酸化鐵は超音波によつて解膠しない。然し更にうんと水洗すれば再び解膠する。斯くの如く沈澱に含まれた不純物によつて解膠が決定的に定まる。此場合主なる働きをするものは NH₄⁺ と Cl⁻ であつて、前者は凝結的に後者は解膠的に働くことが分つた。又沈澱を洗つてゐると先に出て来るのは NH₄⁺ であつて、始め解膠しなかつたものをうんと洗へば解膠するに至るのは NH₄⁺ の無くなるためによるものと解せられる。硫化水銀²⁶⁾ に就ても同様であつて、沈澱生成の條件や各種の處理が超音波解膠に大きな因子となつてゐて、完全に洗滌すれば、超音波で解膠なくなる。又エーテル中の炭素の解膠²⁶⁾ に於ては水分の存在が不可欠である。以上の如く沈澱に含まれてゐるイオンの存在(炭素の場合は水分)が解膠の決定的な因子となつてゐるので、此現象に對ては本文で考へてゐる様な超音波作用は寧ろ二義的な意味しかない様にも考へられるけれども、超音波照射が干渉してゐる限りは矢張り斯る作用も考へて置いてよいと考へられる。恐らくは界面攪亂乃至 cavitation に基づくものと考へられる。

f) 低融點合金融液中の結晶の微細化²⁷⁾

次に Wood metal 型の低融點合金融液を超音波照射しつゝ固まらした時は、照射しない時に較べて分散せる結晶の微細化が起る。此際周波數の影響を調べたが、9 KHz と 284 KHz とに於て強度さへ等しければ殆んど等しい効果を生じて振動數よりは強度が問題になることが分つた。それで強度を廣い範圍で變へられる 9 KHz に依つて其影響を見た所、強度の大なる程微細化が著しいことは第八圖の一連の寫眞に依つて明かである。L とあるのは結晶の平均の長さを表はす。今此現象の超音波作用を考へるのに、前述の如く音強度が同一なれば効果が等しいといふのである。音強度が同一なれば、媒質の振動速度が周波數の如何に仍らず同一であるが、加速度は周波數と共に増大する筈である。従つて上の効果は超音波に依る加速度とい

ふ.ものが問題になるのではなくして,媒質粒子の速度に關係してゐるとしなければならぬ.即ち結晶と液との間の摩擦力に關係する可能性が有力になる.従つて音波場にあ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,少くとも其大いさの程度を略算して見る.

今結晶を長さ l , 半径 r の圓錐と考へ,比重 ρ なる液中の音速度振幅 V にて圓錐に垂直に音波が當る時,結晶に掛る摩擦力 K は次式で與へられる.

$$K = \frac{2\eta V}{\pi \left(\ln \frac{4\eta}{\rho r V} - 0.0772 \right)}$$

Stokes-Ossen の式

η は融液の粘度である.

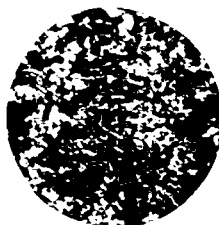
$\eta = 0.2 \text{ g/cm-sec}$, $\rho = 10 \text{ gr/cm}^3$ とすれば,音波の強度が分れば摩擦力が計算出來て,第三表の通りとなる.



a) ohne Schall
 $L = 32 \text{ mm}$



b) Schall: 4 W/cm^2
 $L = 11 \text{ mm}$



c) Schall: 12 W/cm^2
 $L = 7 \text{ mm}$



d) Schall: 39 W/cm^2
 $L = 4 \text{ mm}$

第 八 圖

第 三 表

周波数	音強度 $J(\text{watt/cm}^2)$	速度振幅 $V(\text{cm/sec})$	最大摩擦力 dyne	$m\omega V$ dyne
50	2	6.3	0.03	0.006
9000	39	26.	0.28	4.6
284000	5	9.1	0.06	51.

茲に第五行は惰性を表はす. ω は周波数の 2π 倍, m は結晶の質量である. 四行目と五行目とを比較すると,微細化効果のある二つの高周波に於ては,惰性が著しく摩擦力に勝つてゐるから,結晶は斯る場合振動に對し相對的に靜止してゐるものである.従つて表の摩擦力の数値は實效値と考へられる.然らば實際の結晶を破壊する力はどうだけかといへば,上記の圓錐を軸に垂直に折る力 P は次式で與へられる.

$$P = \frac{1}{2} \frac{\varphi r^2}{l} \quad (10)$$

φ は物質を引きさく力であつて,大略 100 gr/mm^2 の程度である.従つて, $P = 0.05 \text{ dyne}$ である.第三表と比較すれば,音波に依つて生成される最大摩擦力は一次結晶を破壊出來ることを示す.實際の結晶は上に考へた様な理想の平滑なものでなく,種々な缺損部がある筈で,従つて之を破壊するには更に小さい力で済む譯である.又50% Bi-Cd 合金を用ひ,一旦結晶せしめて後,再び熱し長い結晶が存在してゐる状態から冷却しつゝ超音波を照射すると,合金が完全に固まつた時,針晶は破壊されてゐる.従つて超音波は結晶の成長を抑制する爲に凝固した際針晶が小さいのではなくして,成長段階にある結晶に作用して之を破壊するのであると解釋してゐる.

g) 霧の生成

ベンゼン、トルエン及水の如き金属にあらざる液体に超音波を照射すれば、其表面から霧が生成する事は古く Wood 及 Loomis (1927) に依り既に観察された所である。其作用機構としては、液体が熱せられ、蒸發し而して急速に凝結することによつて霧が生成するものと考へ易いのであるが、Söllner²⁵⁾ は液中の cavitation が基本的な作用をなして居る事を明かにした。其證據として、液中に色素を溶解して置けば色のついた霧が生成し、液が全部霧となつた時、色素を残さない様に出来る。従つて液の單なる蒸發から出發するものでないことが分る。又テトラリン、デカリン及水の如き小さい蒸氣壓を持つた液を脱氣して真空にしてやれば、霧が得られぬ。此等の事實から cavitation に依るものであることが明かにされた。

B 凝 結

h) 氣膠質の凝結

超音波の凝結作用に就て述べる。超音波は前述の如く、液体ゾルに於ては分散的に働くのにも拘らず、氣膠質に於ては反對に強力なる凝結作用を呈するのである。何故に此様な差が出て來るかと言へば、其原因の第一は、液体ゾルは氣膠質に比べて非常に安定度が高いこと、第二は液中では cavitation が起つてゐて、其爲絶えず分散作用が存在してゐるのに、氣膠質では夫が全く缺けてゐることである。超音波に依る氣膠質凝結の研究は主として Hiedemann 一派²⁶⁾ に依つて爲されてゐる。資料は煙草の煙、 NH_4Cl 霧、及パラフィン霧である。

先づ超音波場に於ける氣膠質の振動特性から述べる。

半径 r 、密度 ρ なる球狀粒子が、粘度 η にして振幅 X_g 、振動數 N を以て振動せる氣體中にある時受ける摩擦抵抗は次式で與へられる。

$$W = 6 \pi \eta r \Delta V, \quad (11)$$

茲に ΔV は氣體と分散粒子との速度の差である。氣體分子の速度は V_g とすれば次式で與へられる。

$$V_g = 2 \pi N X_g \cos 2 \pi N t \quad (12)$$

従つて分散粒子の運動に對しては次の微分方程式が成立する。

$$m \frac{d^2 x_p}{dt^2} = 6 \pi \eta r \left(2 \pi N X_g \cos(2 \pi N t) - \frac{dx_p}{dt} \right)$$

$$\text{或は} \quad m \frac{d^2 x_p}{dt^2} + 6 \pi \eta r \frac{dx_p}{dt} = 6 \pi \eta r 2 \pi N X_g \cos(2 \pi N t) \quad (13)$$

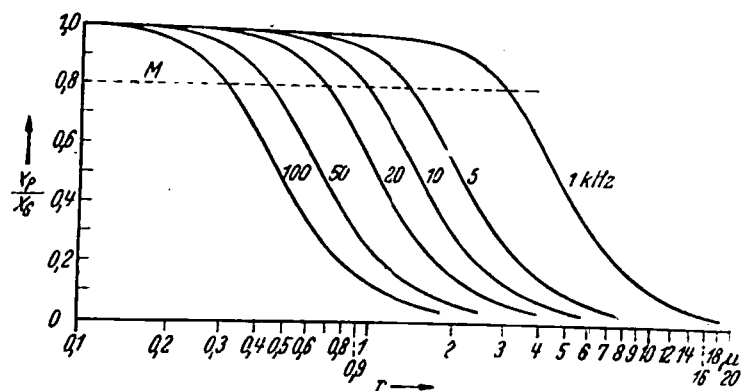
従つて一般解は次の如し。

$$x_p = \frac{X_g}{\sqrt{1 + \left(\frac{2 \pi N m}{6 \pi \eta r} \right)^2}} \sin(2 \pi N t - \varphi) + k e^{bt} \quad (14)$$

従つて分散粒子の振幅は、

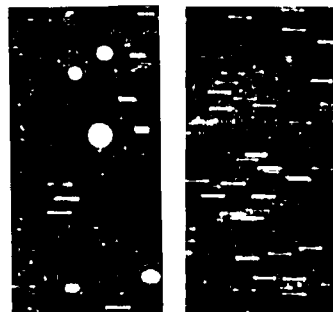
$$X_p = \frac{X_g}{\sqrt{\left(\frac{4 \pi \rho r^2 N}{9 \eta} \right)^2 + 1}} \quad (15)$$

で與へられる。分散粒子の半径と平均自由行程とが殆んど比較出來る時に Stokes の法則を補正する Cunnigam の式を適用すれば、(15)式の括弧内の分母に F なる補正項を附加して $9 \eta F$ としなければならぬが此處では無視して置く。

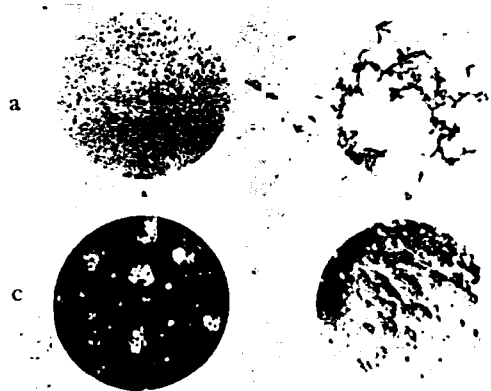


第九圖

(15)式より X_p/X_g が與へられ、之は分散粒子が氣體分子の振動に追隨出来る割合を示すものである。今振動數を parameter として、 X_p/X_g を半徑 r に對して圖示したものが第九圖であつて、各周波數に於て、粒子が充分小さい時には、 X_p/X_g が1に等しく、氣膠質は媒質分子と等しい振幅を以て振動する。反對に非常に大となれば、 $X_p/X_g = 0$ となり、粒子は全く振動しなくなる。此二つの極限の間は、粒子の大きいさが大となるにつれて振動振幅が小となる様な所謂 *akustische Übergangsgebiete* と名付けられる領域である。第九圖に於て、 X_p/X_g が0.8及0.2である横軸に平行なる二直線で區切られた曲線部分がそれである。第十圖は10 KHzの超音波場に於ける氣膠質の粒子の振動の様態を示す寫眞であつて、1/250秒の露出である。右側は粒子が小さくて前記の *Übergangsgebiete* 以下の粒子のみの振動を示し非常に活潑に運動してゐるのが見られる。左側は0.3~4.5 μ といふ *Übergangsgebiete* 内にある粒子の振動様態を示すもので、活潑なものから全く静止してゐるもの迄各種混在してゐるのが明瞭に見える。Tourilaは液體ゾルの場合に於て、



第十圖

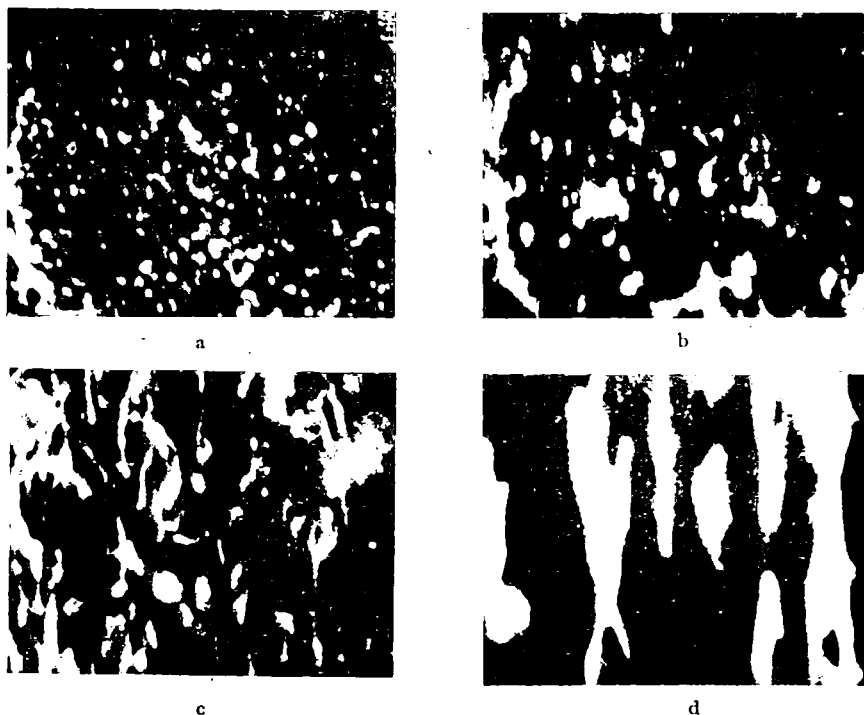


第十一圖

均一力場に於ける種々の大きさの粒子は夫々異つた速度を有し、それに依つて粒子間の衝突の確率の増加を來すことに依る凝結を *orthokinetische Koagulation* と名付けたのであるが、今考へてゐる氣膠質に於ても前述の *Übergangsgebiete* に於ては、正しく一種の *orthokinetische Koagulation* が起つてゐると見られ、音波の凝結作用は此 *Übergangsgebiete* に於て最も効果的に現はれるものである。第九圖を見ると、普通の氣膠質では、5~50 KHzの音波が有效である事が分る。従つて此

方面の研究には總て周波数の小さいのに便利な磁歪發振器が用ひられてゐる。

第十一圖は氣膠質の凝結沈積物の寫眞であつて、(a) は超音波照射せざる自然沈積物、(b) は超音波照射したもの、(a, b 兩者はパラフィン霧であらう)、(c) は NH_4Cl 霧、(d) は煙草の煙で何れも照射したものである。超音波に依る激しき凝結が明瞭に示されてゐる。



第十二圖

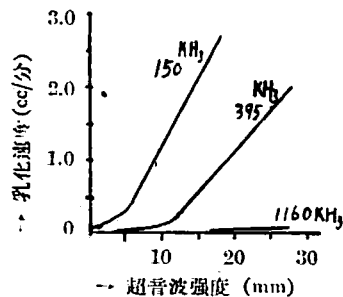
又斯る凝結過程の顯微鏡寫眞は第十二圖に示す。(a) は照射前のもの、(b) は照射開始直後のもので粒子が振動してゐるのが分る。(c) は凝結が進行して非常に大きな粒子が生成して、斯るものは最早振動せずして、不規則に運動して、尙振動してゐる粒子との間に衝突を起し凝結が進行する。(d) は照射を斷つて後の垂直に落下する非常に大きい粒子の道筋を示す。此寫眞は何れも露出は $1/25$ 秒である。

以上の如く氣膠質に對する超音波の凝結作用は、第一表に於ける D-S に屬すべきものであると考へられる。氣膠質が元來不安定なものであつて 造られた時から既に分散度に関して不均一である。Übergangsgebiete に於ては從つて始めから種々の振幅を持つた粒子が入り混つてゐて、衝突の確率が増大せしめられるといふ一種の orthokinetische に主として凝結が起るものと考へられる。詳細は省略する。

i) 氣泡の排出

之は cavitation に依る事は申す迄もない。利用の方面として、金屬融液中より氣泡の排除²⁹⁾に用ひられる。又光學硝子製造に於ける硝子融液よりの排氣³⁰⁾も研究されてゐる。此處で一吋注目すべき事は液から排氣する時に周波数の低い方が反つてよいといふ結果がある。Sørensen³¹⁾ の定量的研究によれば、空氣を飽和した水から 1 cc の空氣を排除するのに 194 KHz

であれば、51.2 KW, 380 KHz では 72.6 KW, 530 KHz では 87.4 KW を要すといふ。先に a) 乳濁液の生成に於ても Daninski²⁰⁾ の定量的研究によれば、Petroleum—水系に於て、第十三圖に示す通り、周波数の高くなるにつれて乳濁液の生成により大なる強度を要することが分る。横軸には強度を音壓を測る壓力計の目盛を以て表し、縦軸には乳化速度を取つてある。此等の二つの結果の意味は明瞭でないが超音波の周波数の影響を示す顯著な例として注意すべき事實と考へられる。



第十三圖

j) 液相分散系の凝結

先に h) に於て超音波は液相系では分散的に作用し、氣相系では凝結的に作用すると述べたが、液相系に於ても分散的のみならず、實は同時に凝結的にも働いてゐるのである。超音波に依つて油—水系乳濁液を生成する時、或る一定濃度以上のものが得られないのは、分散凝結兩作用が平衡してゐる爲である。乳化には或一定以上のエネルギーを要する。即ち凝結は斯る限界以下のエネルギーで進行す。外壓を加へて cavitation を止めると更に明かになる。之に反して水銀—水乳濁液に於ては、乳化は水銀—水界面に起り、凝結は水溶液中に起る。従つて乳濁液生成の爲には必ず過剰の水銀が必要であつて、若し夫を取つてやれば濁つた乳濁液が超音波照射で直ちに清くなつて来る。

Bondy 及 Söllner²¹⁾ は乳濁液や懸濁液の凝結の説明に資せんとして次の實驗を行つた。肉厚の毛細管が中央部に於てゆるく U 字型に曲げられ而して少しく膨脹せられ、超音波發生器の上方で水平に保たれる。中央部は油槽の上に位し音勢力が管中の乳濁液に傳達される。管の開口は蠟で閉ぢて置く。超音波を照射すると同時に、管中の液中に定常波が出来て、運動の節に即ち半波長の距離に第十四圖 (a) に示す通り明確な層が出来ゐる。即ち此層にトルエン粒子の凝結が起るのである。此位置は液柱の端から 1/4 波長の所にある。次に水中石英の懸濁液に於ては、同圖 (b) の如く同様の現象が起るが、異なる所は今度は振動の腹に石英の凝結が起つてゐて此第一層は液表面にある事である。最後に液中に液より重いものと軽いものとを含んでゐる時、即ち水—トルエン—石英系に於ては、同圖 (c) に示す如く石英とトルエンとの分離した層が交互に 1/4 波長の距離を距てゝ並ぶのである。此凝結現象は勿論粒子の大きさによるものであつて、粒子の大きい程著しく現はれる。眞の膠質溶液では著しい凝結は認められない。結局此現象は第一表の D-S に属すべき作用によるものである。即



第十四圖

ち水—トルエン—石英系に於ては、同圖 (c) に示す如く石英とトルエンとの分離した層が交互に 1/4 波長の距離を距てゝ並ぶのである。此凝結現象は勿論粒子の大きさによるものであつて、粒子の大きい程著しく現はれる。眞の膠質溶液では著しい凝結は認められない。結局此現象は第一表の D-S に属すべき作用によるものである。即

ち超音波に依る凝結は、前述 (h) 参照) の如き orthokinetisch なものであつて、第十四圖に見る様な節や腹に集まることに依る濃度増加が orthokinetisch な凝結を更に倍化する爲に起るものであると解せられる。

k) 配位層形成

前述の凝結現象を起すのと全く同じ作用によるもので液中に定常波を造り、特に凝結を妨げる爲に電解質例へば NH_4OH を加へて置けば、分散粒子が棒状或は板状のものであれば配位層を造り、異方性を出現する筈である。理論的には Pohlmann³⁴⁾ 及岡氏³⁵⁾ の研究があり、實驗的には、川村氏³⁶⁾ は V_2O_5 ソルで重屈折性を観察したが、相當技術的に難しいらしい。

(2) 電氣化學的現象

l) 不動態への影響

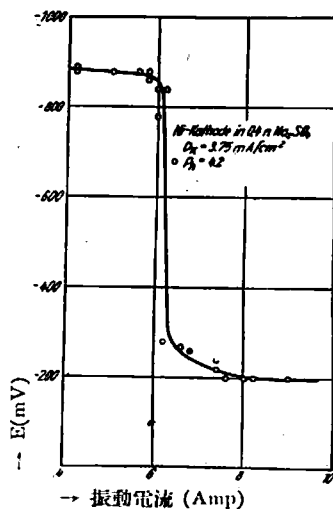
不動態には、G. Schmid³⁷⁾ に依れば、二種あつて、Deckschichtpassivität と言つて不活性な薄膜が出来る種類のものと、化學的不動態と言つて明瞭な薄膜のなくて不活性なものとがある。超音波は前述した分散的な効果によつて、Deckschicht を剥ぎ取ることが期待される。實際前者の場合には、電流の流れない時例へば、Fe+濃硫酸系、又は陽極分極に於ても、例へば Pb+ Na_2CO_3 水溶液系に於ては、超音波に依つて不動態が抑制される。此場合 Deckschicht は剥ぎ取られ、液中に分散する。従つて不動態除去の機構は cavitation に依る機械的なものとして説明し得られる。然るに化學的不動態の方は、電流の流れない時には、例へば Fe 或は Cr は硝酸中で不動態が抑制されるが、陽極分極の際は反つて促進されるので現在では此種の不動態に対する影響に關しては説明が與へられない。

然し此化學的不動態に關聯して、超音波に依つて瓦斯の析出電位(發生電位)が變化を受けるのではないかとの疑問が起る。此問題の解決は實際的な立場から意味があることである。

m) 電解電位のズレ

種々の化學變化に於ける電氣化學的電位が超音波に依つて種々影響を受け得るならば、電氣化學的變化を異つた方向に持つて行き、而して適當な條件に於ては未だ得られなかつたものが得られることになる譯である。E. E. Dutt³⁸⁾ は超音波に依つて水溶液から Al 及 Mg の電解析出の可能なることを報告してゐる。然し G. Schmid に依れば、平衡電位に於て、金屬の析出の際は超音波に依つて記載出来る程の影響がないとされてゐる。析出電位の著しく變化を受けるのは瓦斯であつて、此處では、陰極水素電位のことに限つて述べる事にする。

G. Schmid³⁹⁾ の實驗に於て、代表的な例を示したものが第十五圖であつて、縦軸には Ni の陰極電壓を、横軸には振動回路の電流を示して、超音波の強度の相對値を表はしてゐる。圖より明かな如く、超音波の強度がある點を越すと、急に電位は小となる。此場合の可逆電位は 244mV であるから、強い超音波に依つて此値以下に復極 (Depolarisation) が起つた事になる。斯る復極の作用の説明としては、Schmid は次



第十五圖

の如く考へてゐる。復極の起る際は丁度液中には激しく cavitation が起り音さへ作ふ時である。cavitation が起つてゐるといふ事を言ひ方を變へると、音波が液から溶解せる瓦斯を吸ひ取ると言へる。電極—溶液の界面といふ場所は特に此作用の著しく現はれる筈であつて、又此場所は同時に電解に依つて絶えず瓦斯の核が生成されてゐる所である。其故超音波は電極に對して強力なる瓦斯の吸取り作用をなす。即ち瓦斯は低壓の空洞 cavity に吸取られ除去されると考へられる。此考へ方に依つて彼の相當系統立つた研究結果を定性的に説明する事が出来る。尚可逆電位以下に返復極の起るのは發生反應の仕事に超音波が干與してゐるとして理解出来るとしてゐる。

(3) 化學反應促進現象

n) 酸化反應

酸化反應は最も古くから多數の研究者がやつてゐて且最も單純な結論になつてゐる。結局 cavitation に依るものであつて、氣泡中の酸素の或種の活性化に依つて酸化反應に好條件を與へてゐるといふ解釋⁴⁰⁾ になつてゐる。

o) 氣體發生反應

森田氏⁴¹⁾ は氣體發生反應に超音波を照射すれば、氣體發生量が著しく増加することを觀察した。例へば鹽酸に亜鉛を浸し水素を發生する場合、斷續照射すれば、照射中明瞭に發生量が増大する。之は金屬表面に發生した氣泡を取り去る過程を促進する爲ではなくて、 Zn 表面の黼散層(粘着層)が超音波の作用によつて剥ぎ取られるための有效反應表面の増加に依るものであると説明してゐる。従つて cavitation によるものと推定され、1) に於ける Deckschicht-passivität の場合と同一作用と見做してよいと考へられる。

p) 分解反應

ベンズアザイド $C_6H_5CON_3$ がベンゼン或はアニリン溶液中で N_2 と C_6H_5NCO フェニル・イソサイアネイトとに分解する反應が超音波に依つて促進⁴²⁾ される。此反應は熱に依つて分解し、常溫に於ても進行するものである。著者 Porter 等に依れば、音勢力から推定してベンゼン中の尖頭壓力は2.8氣壓を越えない。然るにベンゼンの蒸氣壓は117°C で2.8氣壓に達するので、液中に斯る溫度の生成は實驗結果を説明するのに充分であるが氣泡が比較的長く存続し、徐々に消滅するから斯る最高溫度に達しないであらうといふ事等より cavitation に依る熱作用なりとの斷定を差控へ、結局適當な説明方法がないと言つてゐる。然し總論に於て述べた如く、廣い意味の界面攪亂に依る勢力の不均一性から見て、cavitation による熱作用も局部的には相當の値となつてゐるものと推定出來、又眞空及加壓下の實驗を行つてないのであるから、cavitation に依る可能性が多い様に思はれる。

(4) 光化學的現象

q) Sonoluminescence 音發光; r) Sonic Chemiluminescence 音化學發光

超音波の照射に依つて液體から發光現象のあることは1934年 Frenzel 及 Schultes⁴³⁾ に依つて發見されて以來、今迄の報文に於て一致してゐる點は、外部電界の影響でない事、及び cavitation と共に消長する事とである。音波強度が未だ小なる爲詳細なスペクトル解析迄行つてゐないために、明確なる説明は今後に待たねばならぬが、今後の參考迄に二つの研究を述べて置く。

E. N. Harvey⁴⁰⁾ は、従来は実験が空気中では行はれてゐたのを、 N_2 或は H_2 中で行つた。純水及ブロミン水は N_2 中では発光するが、 H_2 中では発光しないことを見出した。此現象は *balloelectric potentials* (液の表面の増加に依つて起される電位) の發現に關するものであるといふ考へを強く支持してゐる。其故は *balloelectric potential* は N_2 中では大で H_2 中では小であるからである。更に此現象には溶解酸素の活性化なるものは全然含まれてゐない事も明かである。即ち發光の説明は以下の如くなる。cavitation せる氣泡は相當の電荷を持つてゐると考へられる。其等が半徑を縮小される際には、其容量を減じ其電位を増大し遂に泡内瓦斯中に放電が起り、斯くして微弱な放電となるものと考へられる。音發光は0.3~1.0氣壓附加壓下では常壓下より反つて發光が強くなるが、發光現象が cavitation と共に消長することを考へれば、加壓下では cavity 消滅速度の増加に都合よい筈であるから別に不思議はない。次に液中に酸素があれば、放電に依り酸素の活性化を來し、之は過酸化水素の生成或は液中に存在する化合物の直接酸化を起す。此極端な場合、aminophthalicydrazide (=luminol と呼ばれ、酸化すれば發光する物質) の如きものがあれば、發光する。此種のものを音化學發光とし、夫以外のものを音發光として兩者を分けたのである。音發光の特性は其他水中に溶解せる物質によつて影響を受けず、存続時間は0.001秒以下、溫度上昇と共に減少、特殊な揮發性有機物に依つて消滅せしめられる。

他の一つは Chambers⁴⁵⁾ の研究であつて、多くの液體中での發光を觀察した所、液體の粘度と透電恒數の積が大なる程發光が大であつて、第一はグリセリン、第二はニトロベンゾールで、合計14種の液で發光を認めた。今後非常に強度大なる超音波により此方面の研究は進展する事であらう。

文 獻

- 1) L. Bergmann, "Ultraschall" V.D. I. 第二版 (1939).
- 2) E. Hiedemann, "Ultraschall" Walter de Gruyter (1939).
- 3) 田村幹雄, 本誌, 9, (紹介) 82, (昭 10年).
- 4) 志田正二, 本誌, 12, (紹介) 24 (昭 13年).
- 5) 平林興郎, 本誌, 10, (紹介) 36 (昭 11年).
- 6) C. Bondy & K. Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 835 (1935).
- 7) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 34, 94 (1917).
- 8) F. D. Smith, *Phil. Mag.*, 19, 1147 (1935).
- 9) C. Bondy & K. Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 843 (1935).
- 10) L. Kremnev, *Kolloid-Z.*, 67, 171; 68, 16 (1934).
- 11) 佐多直康, *Kolloid-Z.*, 71, 48 (1935).
- 12) S. N. Rschewkin & E. P. Ostrowsky, *Acta Physicochim. U. R. S. S.* 1, 740 (1935).
- 13) K. Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, 34, 1170 (1938).
- 14) B. Claus, *Z. tech. Phys.*, 16, 80, 202 (1935).
- 15) B. Claus, *Z. tech. Phys.*, 16, 109 (1935).
- 16) A. Szalay, *Z. physik. Chem. [A]*, 184, 234 (1933); *Physik. Z.*, 35 293 (1934).
- 17) E. Thieme, *Physik. Z.*, 39, 384 (1938).
- 18) F. O. Schmidt & B. Uhlemeyer, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 27, 626 (1930); C. H. Johnson, *J. Physiology*, 67, 356 (1929).
- 19) G. Schmid & O. Rommel, *Z. physik. Chem. [A]*, 185, (1939).
- 20) G. Schmid, *Z. physik. Chem. [A]*, 186, 113 (1940).
- 21) 小野宗三郎, 本誌, 14, 25, 101 (1940); 11化, 印刷中
- 22) H. Freundlich & K. Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 966 (1936).
- 23) H. Freundlich & K. Söllner, *Kolloid-Beih.*, 37, 223 (1933); H. Freundlich, K. Söllner & F. Rogowsky, *Z. physik. Chem. [A]*, 160, 469

- (1932).
- 24) 佐多直康及成瀬宣三, *Kolloid-Z.*, **86**, 102; **89**, 241 (1939).
- 25) a) 佐多直康及渡邊清一, *Kolloid-Z.*, **73**, 50 (1935); **78**, 277 (1937); b) 佐多直康及庭瀬義明, *ibid.*, **81**, 294 (1937); c) 佐多直康, *ibid.*, **81**, 182 (1937).
- 26) G. Schmid u. A. Roll, *Z. Elektrochem.*, **45**, 769 (1939).
- 27) K. Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1532 (1936).
- 28) O. Brandt, H. Freund u. H. Hiedemann, *Z. Physik.*, **104**, 511 (1937); *Kolloid-Z.*, **77**, 168 (1936); **76**, 272 (1936); **75**, 129 (1936).
- 29) F. Krüger, & W. Koosmann, 獨國特許 604486 (1931); V. Hertl, 奧國特許 142886 (1934); R. Jahn & C. Reisinger, 英國特許 456657 (1937).
- 30) F. Krüger, *Ber.*, **16**, 233 (1938); E. Klein, *Ber.*, **16**, 232 (1938).
- 31) Ch. Sørensen, *Ann. Physik.*, **26**, 121 (1936).
- 32) W. Daninski, *Acta phys. polon.*, **2**, 45 (1933); L. Bergman "Ultraschall" p. 272.
- 33) K. Söllner & Bondy, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 616, (1936).
- 34) R. Pohlmann, *Z. Physik.*, **107**, 497 (1937).
- 35) 岡小天, *Kolloid-Z.*, **87**, 37 (1939).
- 36) 川村肇, 科學, **7**, 6, 54, 139 (昭12).
- 37) G. Schmid u. L. Ehret, *Z. Elektrochem.*, **43**, 408 (1937).
- 38) E. E. Dutt, 佛國特許 No. 749007 (1933).
- 39) G. Schmid u. L. Ehret, *Z. Electrochem.*, **43**, 597 (1937).
- 40) F. O. Schmidt, C. H. Johnson & A. R. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 370 (1929); H. Bethe, *Z. physik. Chem. [A]*, **163**, 161 (1933); Szuchih Liu & H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1005 (1934).
- 41) 森口信男, 日化, **54**, 949, 1047 (昭 9); **55**, 749 (昭 10).
- 42) C. W. Porter & L. Yong, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1497 (1938).
- 43) H. Frenzel & H. Schultes, *Z. physik. Chem. [B]*, **27**, 421 (1934).
- 44) E. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2392 (1939).
- 45) L. A. Chambers, *Phys. Rev.*, **49**, 881 (1936).