

抄 録

50. 固体比熱の低温に於ける低下を證

する簡単な實驗

F. H. Müller, *Physik. Z.*, 41, 296~7 (1940).

固体比熱が低温に於て減少する事は次の様な簡単な装置で充分に而も可成り定量的に證明し得る。ニツケルの小圓板(厚さ5 mm., 徑15 mm. に銅-コンスタンタン熱電對の第一の接合部を差し込み、第二の接合部は小圓板の稍下方に自由に下げて置く、此等を空の鍍銀してないデューワー中に吊し、外部から集光レンズで金屬板上に弧光の焦點を結ばせる。此れはシャッターで遮光出来る様になつて居る。未だ光を當てない時に熱電對の兩接合部間に温度差のない事を確めて置く。

光を當てると温度上昇が起る。この温度上昇は投射光の強さ及び試料の瓦数が一定であれば比熱に逆比例し、光の投射時間に第一近似で正比例する。試料を熱電對の兩接合部と共に液體空氣中に浸し暫くして第二の接合部のみ液體空氣中に残して試料を液中から引上げ直ぐに光を投射せば前と異つた速度で温度上昇が起る。この温度上昇速度の相異は比熱の變化によるものである。銅-コンスタンタン熱電對では室温に於て10°Cの温度差に對し0.37 mVの熱電壓を示し、-185°Cではそれが0.13 mVにすぎない。即ち室温に於ける10目盛は-185°Cに於ける3.5目盛に等しい。試料を液體空氣中から引上げれば既に光を當てなくても僅かの温度上昇がある譯であるからこれを豫め測定して置いて補正する。

Ni, Cu, Pb, の試料片に就いて測定した結果は次の通りである。

試料瓦数	電流計50目盛變化に要した時間(秒)	
	20°C	-185°C
Ni 6g	18.0	24 (8)
Cu 6g	12.3	18.5(6)
Pb 23g	12.6	23 (8)
Pb(換算)g	3.2	6 (2)

この表中最後の括弧中の數字は低温でも室温の時と同じ感度を熱電對が有するとした時の時間を表はす。この表から-185°Cに於ける比熱は室温の比熱に對し Ni, Pb, Cu, の場合夫々、0.45, 0.62, 0.50

である事が分る。正確な値は0.44, 0.88, 0.55であり、かゝる簡単な装置としては良き一致と云へるし、尙大きな試料と充分鋭敏な電流計を用ふればもつと良く一致させる事は容易である。又上表から同じ温度に於ける異なる試料の比熱の比較が得られる。例へば室温に於ける比熱の比は 1(Cu):1.40(Ni):0.26(Pb)となる。正確な比は 1:1.16:0.34である。(屋代)

51. 加熱線及び鹽より放出せられる

イオンの性質

B. Toubes & G. K. Rollefson, *J. Chem.**Phys.*, 8, 495~6 (1940).

従來の正イオン放出研究の中イオンを確認する爲に質量分光器を用ひた詳細な研究は Wahlin 及び Barnes によるものがある。従來認められてゐたナトリウム及びカリウムのイオンの外にフィラメントの材料のイオンが放出せられることが彼等によつて確定せられた。本實驗に於てはアルカリイオンの強さの變化及び多くの鹽を加熱して生ずるイオンの性質に就て觀測した。

使用した装置は Hogness 及び Lunn のものと同一構造のものである。

電荷とイオン質量の比 e/m は磁場を一定にしてイオンに働く加速電壓を色々變化してエレクトロメーターの振れの最大なる點より決定する。この装置のイオン電流の分解能は同位元素の分離には充分でないがイオンの性質の決定には適當してゐる。

タンゲステン、タンタル、モリブデンを此等金屬の溶融點より少し低い温度位に加熱すると正イオンが得られる。これ等のイオンは悉く一價の荷電を持ち、フィラメント材料金屬のイオンに加ふるにカリウム、ナトリウムイオンが見出された。重金屬イオン放出の強さは一定温度に於ては同一フィラメントに就ては一定である。

カリウム、ナトリウムイオン電流は電壓を働かせるときは時間の経過と共にイオンが除去せられるので衰退してくる。

この様に衰退したフィラメントを電壓をかけずに低い温度で終夜加熱すると略元の通りにイオン放出量を回復する。

衰退の速度は金属の異なるに従つて異なる。イオン電流の強さが同一になる様なフィラメントの温度を擇んで放出量が元の量の半分になる時間を測定するとモリブデンでは10分、タンタルは15分、タングステンは150分を要する。半減時間は簡単な方法では解釋出来ない。即ち放出量の衰退は簡単な速度法則に従はないことが判る。恐らく衰退はフィラメント表面よりナトリウム、カリウムが出盡す爲であらう。内部からのアルカリ原子の擴散は非常に遅いので測定出来る程イオン電流を生じない。

800°—1000° 位で白金螺旋上で加熱せられた鹽は、アルカリハライドでは相當するアルカリの正イオンが放出する。例へばナトリウム、カウリウム及びルビヂウムの鹽化物は e/m が2%以内で $\frac{1}{23} : \frac{1}{39} : \frac{1}{85}$ の比をなす様なイオンを生ずる。マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム或は亜鉛のハライドは正イオンを放出しない。負イオンは何れの鹽からも放出することはない。 e/m が明確に得られることからこのイオンが凡て同一電壓降下を経てゐることが判る。それ故イオンがフィラメントに於てか或はすぐ近くで生成することが結論出来る。この様にして白金の仕事函数は非常に高いので餘分の電子を取り去つて負イオンを生成する様な事は全然ない。

(石川)

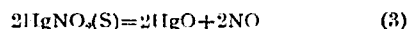
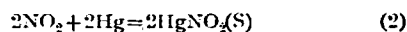
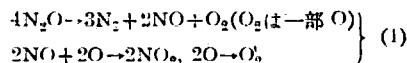
52. α 線に依る N_2O の分解に及ぼす電場の影響

A. D. Kolumban and H. Essex, *J. Chem.**Phys.*, 8, 450—4 (1940).

Smix and Essex は1938にアンモニアの α 線に依る分解の40%はイオン再結合機構によつて起る事を發表した。其際用ひた方法は金属板間に電場を掛けてイオンのすべてを再結合前にガス相から除き其のイオン収量を電場なき場合と比較したものであつた。かゝる方法はイオン化を起す輻射の存在に於ける化学反應を調べる際イオン再結合に依る部分の反應と、然らざる部分の反應とに分離する事が出来て至極都合が良い。同様な方法で N_2O の α 線に依る分解を研究した。圓筒形反應管の兩端に白金極板を置き、放射能物質としてはメソトリウムを用ひ、壓力は約一氣壓で反應させ液体空氣で N_2O を凝縮させた残りの不凝縮ガスの壓力からイオン収量を知る。30°C の場合 16,000 Volts の電壓で飽和イオン電流が得られるし100°C の時は9,000 Volts で足る。この飽和電

流から單位時間に来るイオンの数を知る。

α 線による N_2O の分解は次の様に考へられてゐる。



(2)(3) は N_2O の光化学的分解に於て知られてゐる。 $HgNO_2$ は固体で其分解は吾々の實驗時間中には無視出来ると思はれ、反應初期と末期のイオン収量から、イオン對毎の N_2O の分解モル数で、Mund の得たイオン収量と比較し得る數字を算出出来る。この結果は30°C で3.10, 100°C で3.37となる。イオン再結合によるイオン収量は無電場の時と半飽和電流の時のイオン収量から計算して分る。飽和電流の時のイオン収量が用ひられないのは、この時新機構に依る N_2O の分解が目立つて來てイオン収量の異常増加が見られるからである。斯かる結果は30°C で9.2%, 100°C で4.2%がイオン再結合機構で起る反應である事を示す。新機構による N_2O の分解とは恐らく電子と分子との衝突に基くものであらう。エネルギー的に見ても色々な N_2O と電子との衝突によつて起る分解の成立する事が充分推察出来る。かくして高電壓の場合のイオン収量増加を説明出来る。

(屋代)

53. エチル基の反應

W. J. Moore & H. S. Taylor, *J. Chem.**Phys.*, 8, 396—403 (1940).

ダイエチル亜鉛及びダイエチル水銀を石英水銀弧燈を用ひて光分解を行つた。

ダイエチル亜鉛は25耗 Hg を用ひ温度は45°—250° の範圍で實驗した。200 耗の水素の存在するときに250° で反應させると生成物中全體の1%以下の微量のメタンが生ずるが水素を加へぬとメタンは生じない。

生成物として低温に於てエタンとエチレンが略同一量出来る。エチレンは重合によつて少し減ることもある。次に水素とブチレンが同量出来る。他に可成りのブタンが生ずる。尙少量の高級炭化水素恐らくヘキサン、オクタン、重合エチレン C_nH_{2n} を生ずる。

高温に於てはブタンの割合は増加し、エタン、エチレンの量は減少する。水素は160° を過ぎるとその生成を減少して250° 以上で生じない。ブチレンはそ

の割合を變化しない。エタンは200耗水素の存在のもとで200°以上ではその収量を顯著に増加する。

ダイエチル水銀は壓力25耗で實驗するに前と異なる點は水素の生成量が小なること、エタンの生成量が大なる點である。

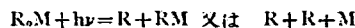
温度の増加と共にブタン生成量が少し減少するがエチレン、ブチレン、水素は温度に關せず一定である。エタンは少量であるが明確に増加する。

光量子生成率は温度と共に増加する。水素を加へると分解速度が増加すると同時に低温にてはエタン、ブタンを増加する。250°に於て水素を700耗加へると生成物の90%はエタンであるに反して50耗の時は48%がエタンである。

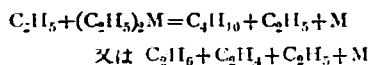
ダイエチル水銀の壓力を増加し同時に光の量を減少するとエタンの収量が増加し可成り高級の炭化水素恐らく重合エチレンを生ずる。

500耗の窒素を加へるか容器を充填すると生成物中のブタンの割合を増加する。100°で200耗の水素を加へて水銀の共鳴線を照射するとメタンが28%も出来る。分子狀水素とは餘り反應せぬ。

以上より2500A附近の光の照射のもとで金屬アルキルは次の如く初期反應をする。



次で生じたRは次の如き連鎖反應をする。



但しブタンの生成はエチル基の二分子結合或は器壁に於ける三分子衝突からも生ずる。

エタン及びエチレンの生成はXを金屬分子とすると $C_2H_5 + (C_2H_5)_n X = C_2H_6 + C_2H_4 + (C_2H_5)_{n-1}X$ の如く進行する。反應の活性化エネルギーの差より生成物の組成に變化を生ずる。

ブチレン及び水素は少量生じる。この生成機構は亞鉛の場合その表面に於て $2C_2H_5 = C_4H_{10} + H_2$ の如く反應して亞鉛は水素原子の再結合を促進する。水銀アルキルの場合は表面に水素原子がそのまゝ存在し得るからこれとエチル基及びエチレンが反應して $4C_2H_5 = 2C_4H_{10} + C_2H_6$ の如く進行する。

100°附近に於て分子狀水素はエチル基とは反應しないが原子狀だと容易に $2C_2H_5 + H = 2CH_4$ の如く反應する。エチル基と水素の反應は160°附近にて現れ、反應は $C_2H_5 + H_2 = C_2H_6 + H$ と進行してダイエチル水銀の場合の反應速度の増加は次の連鎖機構に

よる。即ち $H + Et_2Hg = C_2H_6 + C_2H_5 + Hg$ となる。亞鉛の場合は $H + H \rightarrow H_2$ なる反應を亞鉛が促進するから上の反應は見られぬ。

H. A. Taylor 及び Burton は自由基と水素の反應を三重衝突として原子狀水素の存在を否定してゐる。Smith 及び Taylor による炭化水素とメチル基の反應の場合の活性化エネルギーはエチル基の場合にも大體有效であるが反應エントロピーはエチル基の方が小である。一般に反應の能力はメチルに比して大して劣らぬ。(石川)

54. メチルエチルケトンの光分解

W. J. Moore & H. S. Taylor, *J. Chem.*

Phys., 8, 466~7 (1940).

40耗Hg 壓のケトンに石英高壓水銀弧燈の光をフィルターなしに直接に照射し、約40%を分解させ生成物を分析する。その結果は表の通り

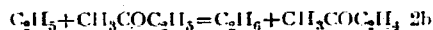
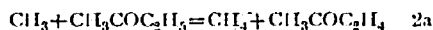
MeEtCO の光分解生成物の組成百分率

温度 °C	90	110	155	200
H ₂	0.4	0.1	0.3	0.0
CO	47.5	49.0	47.0	48.5
CH ₄	3.4	4.4	9.0	18.0
C ₂ H ₄	2.2	0.5	1.7	3.0
C ₂ H ₆	11.5	13.0	14.5	12.5
C ₃ H ₈	19.1	20.0	18.6	11.0
C ₄ H ₁₀	13.2	13.0	9.0	7.0
C ₄ H ₈	1.5	—	0.0	—

極低温ではダイケトンが少量出来る。黄色の油及びその典型的な匂からその生成が判る。比較的高温ではダイケトンの生成は見られぬ。全温度範圍に亘つてある重合體が出来ることが明瞭である。-78°で揮發性生成物を排出した後に酸化メジルに似た香をもつものが存在するがこれが何であるかは少量の爲に決定出来ない。

低温ではエタン、ブタンよりプロパンの方が多い。200°ではメタン、エタンの生成が一番重要になる。

以上の實驗結果を綜合すると反應は



生じた自由基が上の如く経過をとる。單なる衝突数のみを考へると $1a:1b:1c=1.00:1.74:0.83$ となるが生成量の比は、エタン:プロパン:ブタン $=1.00:1.54:1.00$ となる。この差異は自由基の衝突によつて生ずる準分子の生命及びその反応(1)に於ける活性のエントロピーを考慮に入れると説明がつく。

比較的高温では副反応(2)が重要になつてその動力學的定量的な説明は困難であるが、他の炭化水素の代りにメタン、エタンが出来ることが判る。

メタンはアセトンよりもエチルメチルケトンからの方が出来易いこれは $-C_2H_5$ 基が C_2H_5 に變ずるのは $-CH_3$ が CH_3 に變ずるよりも容易であるからである。又メチル基はエチル基よりもアセチレン重合に効果的であることが判る。

$CH_3COC_2H_5$ の如きものから酸素を含む重合體の生成することは少量のエチレン生成を説明し、又このものの出来る可能性は非揮發性光分解生成物の特有の匂からも想像出来る。(石川)

55. ヘモグロビンを含むボルフィリン化合物に依る $p-H_2$ の轉移

D. D. Eley, *Trans. Farad. Soc.*, 33, 500~5 (1940).

水素の活性化を含まない位の低温に於ける接觸パラ素素轉移は Wigner の量子理論による常磁性物質の不均一磁場の影響によるものと従来考へられたが、此れは直接實證された事は無く、又反磁性物質も轉移能を有し(此の時は表面磁性或は H_2 の活性化)、爲めに従來の實驗による結果の討議結論には甚だ不確の所がある。著者は上述の複雑性のない H_2 の活性化の無い hematoporphyrin (反磁性), hematin (常磁性), hemin (常磁性), Phthalocyanine (常磁性), 銅 phthalocyanine に就いて此れを検した。

此れによると、室温以下の低温に於いて常磁性物質は轉移を起すが、反磁性は明かに起らず、常、反共に H_2+I_2 の交換反應は起らなかつた。従つて此の轉移は確かに磁氣轉移である事が解るが、温度係数はヘマチンと銅フタロシアニンでは、従來の實驗の木炭, Ni, Cu, NaCl に於けると同様負であつて、見かけの活性化熱は夫々 -1300 と -2300 cal であつた。

Bonhoeffer, Farkas & Rummel は木炭の吸着層に於ける轉移の眞の活性化熱は零であつて、見かけの

活性化熱は H_2 のファンデルワールスの吸着熱から起因したものであると結論したが、本實驗によると hemin の値から必ずしも左様で無い事が示された。ヘミンは $-80^\circ C$ から $180^\circ C$ 迄轉移反應は温度に無關係で、 H_2+I_2 の交換は起らなかつた。Bonhoeffer 等の説では轉移は各分子が吸着層にとどまる間に起り、轉移速度は脱着速度に等しいと假定してゐるが、本實驗の概算によると脱着速度は速度決定段階では無い事が解り、collision yield が氣體酸素のそれに大體類似であるので、hemin の場合は實際の活性化熱は吸着層に於いて必要とし、偶然大きさが吸着熱に等しくなつたものと著者は結論してゐる。此のエネルギーは H_2 分子を普通の轉移確率の磁氣中心に十分近接せしめる爲めに必要とする考へられる。同様の活性化は常磁性イオンによる hydration cell を通つての轉移にも期待される筈であると、hemin と hematin の構造が甚だ類似してゐるので、何故にかかる差が現れたかを見る事は困難であるが、調製法の差かも知れない。著者は更にヘモグロビン、ヘミン、ヘマチンの溶液で轉移反應を検したが、此等は新鮮な物より腐敗すると轉移速度が増大するが、速度恒数の比較からヘマチンの場合、立體因子の影響は認められず、又温度係数に就いては未だ論議する程迄正確に觀測されてない。(仲川)

56. 不均一反應の絕對速度(II)電極反應

G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, 8, 199~204 (1940).

電極反應とは金屬と溶液間に起る反應、例へば電解析出及溶解、金屬の酸への溶解、一金屬の他金による置換、金屬の腐蝕等すべて金屬表面に於けるイオンの生成又は放電の過程を有する。一般に電極表面より金屬原子が去る際には次の三つの層を通る。(1)金屬表面(吸着原子の有無に拘らず)(2)吸着イオン層(3)イオン濃度が徐々に變化してゐる所謂擴散層。従つてその速度は吸着層でのイオン生成速度とそのイオンの擴散層中の移動速度との二つの項により決定される。普通の不均一反應と異なる點は吸着イオン層の電氣的影響である。この電氣的二重層が電極と溶液間にポテンシャル差を與へるのであり、このポテンシャル差と共に放電過程の活性化エネルギーが變化する。

但、絕對反應速度論よりイオン生成又は放電に際

して電極に流れる電流は次式により表はされる。(J. Chem. Phys., 7, 1053 (1939); 本誌14, 59参照)

$$I_a = \varepsilon k_1 e^{-\varepsilon(V_C - V_B)/kT} [A] - \varepsilon k_2 e^{-\varepsilon(V_C - V_F)/kT} [A+]_{\text{ads}} \quad (1)$$

(茲に, V_B : 吸着原子即ち金属原子状態のポテンシャル, V_C : 活性化状態のポテンシャル, V_F : 吸着イオン状態のポテンシャル, $[A]$: 吸着原子の活動度, $[A+]_{\text{ads}}$: 吸着層に於けるイオンの活動度, ε : イオンの荷電.) これは活性化の場合であるが, 一方擴散層を通るイオン移動速度は Nernst 説により

$$\frac{D}{l} \{ [A+]_{\text{ads}} - [A+] \}$$

(茲に, D : 擴散係数, l : 擴散層の厚さ, $[A+]$: 溶液内部のイオンの活動度.) で表はされたから, これによる電流は

$$I_a' = \frac{el}{l} \{ [A+]_{\text{ads}} - [A+] \} \quad (2)$$

となる. 平衡状態にて(1)(2)を等しとして $[A+]_{\text{ads}}$ が出せる. 今平衡状態のポテンシャルを V_a とすれば, 陽イオンの場合にて $V_B \gg V_a$ なるとき擴散(2)が速度支配をなし, $V_B \ll V_a$ なるとき活性化(1)が速度支配をなす. 陰イオンに際しては逆である. しかし注意すべきは前者の場合に V_B と V_F とのポテンシャル比は速度支配に無関係である.

次に攪拌速度の影響であるが, これは主として擴散層の厚さの変化による. 今攪拌速度を σ とすれば

$$I_a = K_1 K_2 \sigma / (K_1 + K_2 \sigma)$$

が得られる. (K_1, K_2 は σ に無関係) 即ち, 一般の攪拌式 $I = K \sigma^n$ が吸着の Freundlich 式とすれば, これは Langmuir 式に相當する.

更に種々の場合に就き(1)(2)式を解く事により次の如き結論が得られた. 先づ金属 A が溶解して A^+ イオンとなり同時に B^+ イオンが放電して第二の金属 B を生成する場合は主として擴散が速度支配にて, この兩方向の速度は同一である. 若しこの際 B 原子の溶解が起る場合には即ち金属 A の腐蝕の場合は反應が非常に速い. 更に溶液中に B^+ イオンと共に陰イオン C^- が存在する時は甚だ複雑となるが, 要するに金属の溶解速度は金属イオンの濃度 $[A]$ 従つて電極と溶液間のポテンシャル差のみによるものでなく, 溶液中の總てのイオン濃度に關係すると云ふ結果が得られる. (水渡)

57. フェニルイソプロピルポタシウムの存在に於けるブタジエン1,3重合の動力學

O. Mamontova, A. Abkin & S. Medwedew, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 12, 269~92 (1940).

著者等は曩に金属 Na の存在に於けるブタジエン(B) 重合の動力學について研究し, 重合は C-Na 結合への單分子の結合により起る事を示したが, 本研究に於ては既に C-K 結合を有する phenyl-isopropyl potassium (P) を觸媒としてエーテル溶液中にて重合せしめた. 實驗は P のエーテル溶液に, B の蒸氣を接觸せしめた時の消費量と, エーテル中への B の溶解度より, その重合度を求めた.

B の濃度と重合速度との關係は3部分に分けて考へられる. B の濃度の小なるとき, 速度は濃度の1乗よりも速に増し, 濃度が大となれば速度は濃度に比例して増大する様になるが, 濃度が更に大になると1乗よりも小に變化する. 結局濃度-速度曲線は S 字型となる. 反應管中の表面積を約2倍にした場合, 速度との濃度と B の關係は殆ど直線的になつた. 全重合反應の中一部は表面で起つて居ると考へられるが, 速度と表面の大きさには何等の比例關係は認められなかつた.

50°~25° に於て温度による反應速度の變化を調べた結果, 見掛の活性化熱 7.5 kcal を得た.

B が反應管に入ると直に櫻紅色の P の色が消えるが, 反應が終り B が消失すると再び現れる事, 及び反應が再現可能 (reproducible) なる事より, P は觸媒として B と結合するが, 重合に影響を與へる様な他の物質には變化しない事が判る.

以上の事實より反應機構として次の如きものが可能である. 先づ表面に吸着された P と B との反應によつて器壁に活性分子が出来る. 連鎖の生長は此の活性分子と B との反應として液相中で起る. 連鎖分裂によつて觸媒は再生するが, 此の過程には吸着せる B 分子と活性分子との反應の際に起る場合と, 液相中で一分子的に起る場合とが可能である.

かかる機構によつて反應速度式を計算して次式を得る.

$$v = \frac{k_1' C_1^2}{1 + k_3' C_1^2}$$

v は重合速度, C_1 は B の濃度, k_1', k_3' は常數である. 此の式より得られる曲線は實驗結果とよく一致した.

理論式よりすれば k_1' は表面積に比例し、 k_2' は linearly に depend する等であるが、実験結果は k_1' 、 k_2' 共に表面積に比例する事を示す。

活性化熱の原因は複雑な問題であるが、 k_1' は温度にはあまり影響を受けないが、 k_2' は温度の上昇と共に急激に減少すると云ふ実験結果より、表面反応による連鎖の生成及び液相に於ける一分子的分裂の速度恒数が同じ程度に変化すると考へると説明出来る。又 B の濃度が大なる場合は反応速度は表面積に殆ど無関係となる。

P と B との反応は 1, 2 又は 1, 4 の位置に起り、連鎖の生長は有機金属化合物となつて進行する。反應生成物は環を作ると考へる方が連鎖化合物よりも一層妥當であると考へられる。(長谷川)

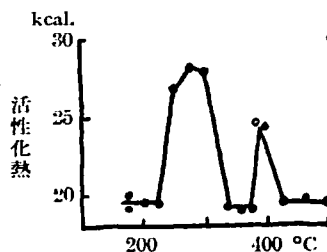
58. 合金觸媒の活性化熱に對する規則 —不規則配列現象の影響—

A. Schneider, *Z. Electrochem.*, 45, 727
~31 (1939); 46, 321~5 (1940).

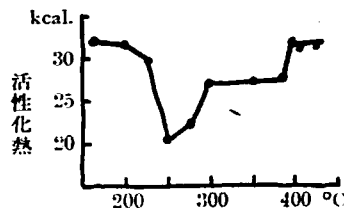
竝に Rienäcker 等は Au-Cu 系合金及び Cu-Pd 系合金に就き是等合金觸媒の蟻酸分解に對する活性化熱が是等合金觸媒の規則—不規則狀態により如何に影響されるかを見た處、一般に規則狀態にあるものの方が小さい活性化熱を與へる事を認めた。著者は斯かる研究に刺激されて、是等合金の規則—不規則變化の中間の狀態に就き同様な研究を行ふ事を企てた。

實驗方法としては、最初試料を水素中で 800°C . 以上に加熱して完全な不規則狀態とした後、之を水中に急冷したものを觸媒とし、その蟻酸分解 ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) の速度を $150 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の間で測定し、その温度係數から活性化熱を求める。次に觸媒を 200°C 以上の種々の温度に順次 30 分乃至 1 時間宛鈍して各回毎に上記の如く $150 \sim 180^{\circ}\text{C}$ に於て活性化熱を測定する。それと同時に毎回觸媒の X 線圖を取りその規則性を調査する。

此の様にして得た結果の中 AuCu の結果を第一圖に、 AuCu_3 の結果を第二圖に示した。此の二つを對照してみると全く相反する性質を示してゐる。即ち AuCu に於ては焼鈍温度が 250°C 邊になると急激に活性化熱が上昇し、X 線で調べると此の時既に一部規則格子の生成が認められる。 $340 \sim 375^{\circ}\text{C}$ に於ては活性化熱が又低下するが、丁度此の温度範圍では殆ど



第一圖



第二圖

ど完全な規則狀態が存在してゐる事が X 線的に認められる。焼鈍温度がこれより上昇すると再び不規則狀態への轉移が始まり、之と共に活性化熱も亦上昇する。然し 415°C 以上では殆ど完全な不規則狀態となり、活性化熱も最初の不規則狀態の値に戻る。一方第二圖の AuCu_3 にあつては、規則狀態の活性化熱が不規則の場合より低い點では同じ傾向を示すが、その前後の規則—不規則の中間狀態では AuCu の場合と反對に活性化熱が逆に低下する。次に Cu_3Pd 及 CuPd に就て調べてみると此の場合も大體 AuCu_3 と同様な變化を示す。従つて規則—不規則變化の中間狀態では活性化熱が低下し、觸媒活性が大となるのが一般的傾向であつて、AuCu の場合は例外的なものと見做すべきであらう。何故 AuCu だけ斯かる異なつた性質を示すかは今の處充分明らかでないが、帯磁率に對する規則—不規則配列の影響が矢張り AuCu の場合だけ異なつた方向に現れる事と併せ考へると、そこに何か共通の原因が存在する様に思はれる。(外山)

59. 有機重合體の透過性

R. M. Barrer, *Trans. Farad. Soc.*,
36, 644~8 (1940).

有機重合體に永久瓦斯が擴散する場合には Fick の法則が當嵌る事は既に知られてゐる。Fick の式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

に於いて、 $D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ であつて、 E は活性化熱、 D_0 は温度に無関係の因子を表はしてゐる。透過恒数(P)を今標準の濃度勾配と定義づけるならば、

$$P = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

にて表はされる。茲に $P = P_0 e^{-\frac{E_1}{RT}}$ なる関係式にて表はされる事は上記と同様である。

実験はベイクライト、エボナイト、ポリエチレン、セロファンに就いて行はれた。

透過恒数

実験結果は第一表の如くである。

第 一 表

系	温度 °C	透過恒数 $P \times 10^6$ (c.c./sec./cm ² /mm./ cm. Hg press.)
H ₂ —ベイクライト	75.5	0.00052
	57.0	0.00035
	45.0	0.00026
	34.2	0.000164
	20.0	0.000095
	75.0	0.00027
	56.6	0.000115
N ₂ —ベイクライト	47.2	0.000083
	37.5	0.000048
	36.1	0.000047
	20.0	0.0000035
	18.0	0.0000035
	82.5	0.0072
	67.0	0.0047
He—エボナイト	54.5	0.00305
	43.7	0.00255
	17.0	0.00105
	83.0	0.00192
	67.0	0.00141
	49.0	0.00091
	34.0	0.00045
N ₂ —エボナイト	67.2	≤0.000025
He—ポリエチレン	17.0	0.0067
	22.6	0.0082
	30.8	0.0115
	38.5	0.0184
	22.6	0.0110
H ₂ —ポリエチレン	34.8	0.019
	37.2	0.021
	56.0	0.053

He—セロファン	85.0	0.063
	74.0	0.044
	52.0	0.0148

温度の影響

種々の温度に於ける透過恒数を求め、其の温度係数から活性化熱を算出すると第二表の如くなつてゐる(表中には他の研究者の数値も含む)。

第 二 表

系	温度係数 (cal/mol)
H ₂ —ベイクライト	5100
H ₂ —エボナイト	6500
H ₂ —ポリエチレン	8050
H ₂ —“Triacel”	7500
H ₂ —セルロイド	5650
H ₂ —再生セルロイド	7000
H ₂ —ニトロセルローズ	5700
He—エボナイト	5900
He—ポリエチレン	7700
He—セロファン	9900
N ₂ —ベイクライト	10500

第二表より温度係数が比較的小である事が解る。

N₂—ベイクライト系の温度係数は H₂—ベイクライト系の其に比較して約2倍である。之は分子の大きさによる拡散の相違に起因するものであらう。瓦斯—ポリエチレン系の透過恒数と温度係数(第一、二表)は、瓦斯—ゴム系の其等に略々等しい。故にポリエチレンは拡散に對して考へるとゴムに近いものと考へられる。

透過速度の割合

セルロイド、クロロブレン、エボナイト、及びベイクライトの室温に於ける水素透過性の割合は

$$1.6:2:0.2:0.10$$

になつてゐる。然しながら温度係数は皆略々等しい。

ベイクライト及びエボナイトの水素、窒素、ヘリウムの透過速度の割合は、

$$\text{ベイクライト} \cdots \cdots \text{H}_2:\text{N}_2=1.0:0.1 \text{ (室温)}$$

$$\text{エボナイト} \cdots \cdots \text{H}_2:\text{N}_2=1.0:0.3:0.05 (67^\circ\text{C})$$

である。比率が H₂, N₂, He に就いて非常に相違してゐる事實は拡散が活性化拡散の特性を現はしてゐる事を示すものである。又エボナイトやベイクライトは混合瓦斯の分離に對する有力なる隔膜である事が解る。特にエボナイトを用ひると窒素とヘリウム

の混合瓦斯では透過速度が100倍も異なるから之は擴散分離膜として有力であると考へられる。

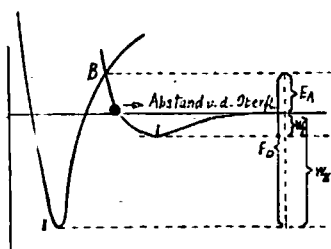
(川北)

60. ニツケルによる水素の物理的並に 活性化吸着の熱量的研究

A. Eucken u. W. Hunsmann, *Z. physik. Chem.* [B], 44, 163~84 (1939).

ニツケルによる水素の活性化吸着及van der Waals吸着を1. 脱着法並に2. 熱量計により20°, 90°, 195° 及273°K に於て測定し, 1. 吸着及脱着に於ける化學的吸着熱と活性化熱との關係を定め, 2. 金屬表面に於ける van der Waals 吸着の吸着熱の大きさを測り, 3. 低温に於ても兩種の吸着状態間の移行が存在するや否やを追究した。

van der Waals 吸着と活性化吸着との關係は第一



第 一 圖

- I van der Waals 吸着
- II 活性化吸着
- W_I van der Waals 吸着熱
- W_{II} 活性化吸着熱
- E_A 活性化エネルギー
- E_D 脱活エネルギー

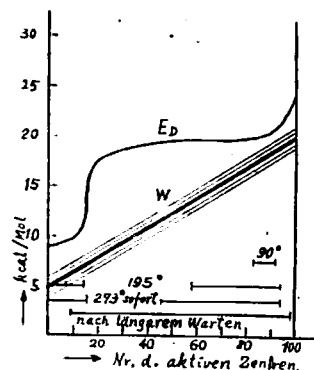
圖のポテンシャル曲線によつて示される。熱量計による微分吸着熱測定の結果、吸着温度により van der Waals 吸着と活性化吸着とが明瞭に區別された。即ち低温 (20°K) に於て van der Waals 吸着熱 (W_I) は平均800 cal/Mol を與へ、90°K 以上に於ては平均15,000 cal/Mol の活性化吸着熱 (W_{II}) を示し、兩者共吸着量の増大と共に吸着熱は著しく減少した。

活性化吸着に關して、吸着温度から排氣しつつ徐々に温度を上げて脱着速度を測定し、次式によつて脱活エネルギー E_D を計算した。

$$\frac{dm}{dT} = \frac{c}{dT/dt} (n_1 e^{-E_{D1}/RT} + n_2 e^{-E_{D2}/RT} + \dots)$$

(dm/dT は温度 1° 上昇による脱着量, dT/dt は温度上昇速度, n_1 は脱活エネルギー E_{D1} を持つ點

の相對吸着量, c は常數)



第 二 圖

脱活エネルギー (E_D) と吸着熱 (W_{II}) との分布
(水平線はその温度に於て吸着し得る範囲を示す)

その結果第二圖の如く比較的明瞭に辨別される二種類の活性中心が認められた。その一つは脱活エネルギー9~10 Kcal/Mol を持ち全表面の約14%を、他は18~22 Kcal/Mol であつて全表面の約70%を占めてゐる。これに對しその吸着熱は4~21 Kcal/Mol にわたる略直線の帶狀分布をなしてゐる。兩者の間隔は即ち活性化エネルギー E_A であつて、吸着温度による吸着状態の變化をよく説明し得る。例へば195°K に於て、超え得る活性化エネルギーの大きさの場所だけで活性化吸着が行はれ、従つて二種類の吸着状態の存在が定性的並に定量的に説明される。

低温に於ける van der Waals 吸着から活性化吸着への移行即ちトンネル効果は認められなかつた。

(佐藤)

61. 高分子物質オルガノゾルの安定度

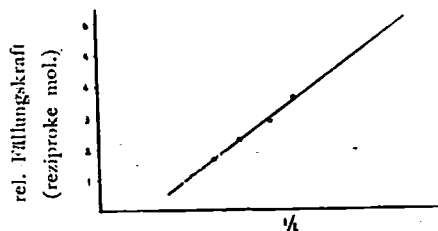
H. Erbring, *Kolloid-Z.*, 90, 257~68 (1940).

高分子物質が有機溶剤に溶解する際、溶質に對する溶媒の作用を、化學的な觀點からのみでなく、物理的特に透電恒數及極子能率等の如き透電的な性質から考察することは、溶解現象を立入つて觀察するに役立つことと思はれる。かゝる見地からなされたのが Wo. Ostwald 及び H. Orloff, H. Erbring 及び K. Wenstöp (本誌 13, 抄録 10) 並に W. Moll, (本誌 14, 抄録 27) 等の仕事である。

著者は Polyvinylchlorid の Methyläthylketon 溶液 Polyisobutylene の Methylchlorid 溶液, Polymethylacrylsäuremethylester, Kautschuk, Polystyrol の Ben-

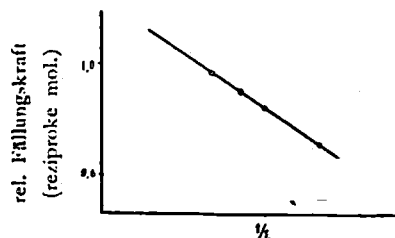
zol 溶液, Benzylcellulose の Äthylazetat 溶液に同属列アルコール類を添加する時生ずる濁りを光電池を附けた比濁計によつて観測した。アルコール類の凝結力を同一程度の濁りを生ずるに必要な各アルコールの量で比較すると Polyvinylchlorid, Polyisobutylen, Kautschuk, Polystyrol の場合は, アルコールの分子量の増加と共に凝結力は減少し, Polymethacrylsäuremethylester Azetylcellulose の場合は丁度逆になり, Benzylcellulose の場合は Hexylalkohol に於て最小値を示した。

Polyisobutylen と Polymethacrylsäuremethylester



第一圖 甲

Polymethacrylsäuremethylester



第一圖 乙

Polyisobutylen

とに就ては上記の光學的方法と同一の條件の下に凝結現象を粘度的に追跡しても何等特異性は見出されなかつた。

高分子物質オルガノゾルに添加されたアルコール類の凝結能と炭素数との間には簡単な關係が認められアルコールの透電恒数の逆数とアルコールのモル数の逆数で表はした凝結能とは、例へば第一圖の如く直線的に示され凝結作用は高分子物質に吸着されたアルコール双極子間の力に基くものとされてゐる。

(山北)