

抄

録

1. 熱エネルギー中性子の捕獲断面積 I.

F. Rasetti, *Phys. Rev.*, 58, 869~70 (1940).

遅速中性子により誘導される β -activity の最初の観測以来、活性度は單に「強い」とか「弱い」と報告されるのみで定量的な實驗は少ない。Rh や Ag の如く活性化の大きな断面積を有する元素に對してのみ正確な測定がされてゐる。中性子捕獲反應に對する断面積を求める目的にて、他の種々の元素に關して活性化の測定を行つた。

Ra-Be 源を表面下 3 cm のパラヒン中に置き、検出板 ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) をパラヒン表面にのせ更にその上に熱中性子による活性化を増加する爲に他のパラヒン塊を重ねる。 β -activity は小さな薄いガラス製計數管を用ひて、少くとも全減衰期を通じて測定した。誤差は主として検出板の薄膜の不均一性や電子の後方散亂による。検出板として出来るなれば金屬箔を用ひた。化合物は Al 又は Ni 箔上に溶解し固化する、までに傾けて流す事により薄膜を作つた。Na, K は酸化を防ぐため Al 箔の間につゝみ込んだ。この場合 Al や Ni の活性度は殆んど影響がない。検出板

自身及び計數管壁による吸收に對する補正は從來の實驗結果によつた。活性度の一部は共鳴中性子に原因するから、検出板の兩面を Cd にて蔽ひ測定してその補正を加へた。活性度より断面積を求めるには、單位時間に検出板を通過する熱中性子の數を知らねばならぬ。この爲め既に吸收測定(第一報, *Phys. Rev.*, 58, 554 (1940); 本誌 14, 277 抄録)よりして断面積の知られた Mn^{55} ($\sigma_{\text{Mn}} = 0.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$) を標準として選んだ。從つて求める元素の断面積 σ は次式により得られる。

$$\sigma = \sigma_{\text{Mn}} \frac{N_{\text{Mn}}}{N} \frac{A}{A_{\text{Mn}}}$$

茲に A は活性度、 N は 1 cm^2 内の同位元素の原子數である。その結果は表の如くである。但し σ は全元素でなく、捕獲反應に有效な同位元素に關するものである。最後の行は第一報(前出)の結果である。 V^{51} , I^{127} はよく一致する。 As^{75} の異なるのは、 As^{75} の β -スペクトルの構造の複雑な爲であらう。この事は他の元素に對しても誤差として入つて来る。 P^{31} に關しては今回の方がより正確である。

元素及び同位元素	使用した化合物	同位元素の G/cm^2	活性同位元素の減衰週期	熱中性子による活性度(一分間)	吸收される活性度(一分間)	$\sigma \times 10^{24} \text{ cm}^2$	$\sigma \times 10^{24} \text{ cm}^2 \text{ I.R.}$
Mn^{55}	Mn	0.032	2.6 hr.	3500	5100	9.4	9.4
Na^{23}	Na	0.07	15 hr.	350	980	0.35	
Al^{27}	Al	0.18	2.4 min.	700	1300	0.21	
P^{31}	P	0.028	14 day	~70	~120	~0.2	1
K^{41}	K	0.003	15 hr.	~45	~100	~1.4	
V^{51}	V_2O_5	0.012	3.8 min.	850	1100	5.2	6.8
Cu^{63}	Cu	0.27	12.8 hr.	100	5000	1.8	
Cu^{65}	Cu	0.13	5 min.	970	3300	1.2	
As^{75}	As	0.068	27 hr.	1600	2600	3.1	6.5
Br^{79}	NaBr	0.0035	18 min.	200	290	7	
Br^{79}	NaBr	0.0035	4.4 hr.	170	250	6	
Sb^{121}	Sb	0.073	2.8 day	600	1850	3.3	
I^{127}	PbI_2	0.009	25 min.	300	440	6.5	6.8

(水渡)

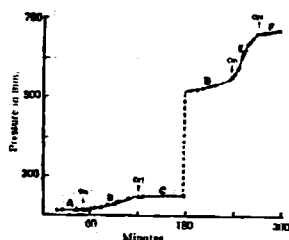
2. Acetaldehyde と Ethylbromide の混合物の高温光分解

J. G. Roof 及 F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*,
62, 2912~5 (1940).

Ethyl-bromide の熱分解に於いてエチル基を生ずるといふ機構を吟味するために, Acetaldehyde との混合物に就いて高温光分解を研究した。

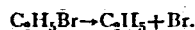
Acetaldehyde のみの 3130 Å の光での光分解の常温に於ける量子収率は 0.2~0.3 であるが 310°C で 100~180, 357°C では 230~250 である。光分解生成物は CO, C₂H₄, CH₄, H₂ 等である。

Ethylbromide と Acetaldehyde との混合物の 311°C に於ける反応は圖の如し。A は Acetaldehyde のみ

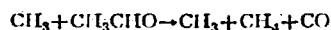
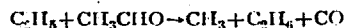


25 mm(Hg) の壓力の場合で殆んど反応しないが, B で 3130 Å の光の當てたる時は 0.45 mm/分の割合で壓力増加し, C で光を隔ち 265 mm(Hg) の Ethylbromide を加へる。D での熱分解は 0.9 mm/分で, E で再び光を當てたるときは, 5.5 mm/分で壓力増加を示す。混合物に光を當てたる時の分解速度は, 混合物の熱分解と Acetaldehyde のみの光分解の速度の和よりも大で, 新しい現象の起りつゝあることを示す。

その機構は先づ, Ethylbromide が分解し,



生じた C₂H₅ 基が Aldehyde と作用し,



の如く連鎖的に反応し, 光分解では光を吸収し勵起された Acetaldehyde 分子が C₂H₅Br と衝突し, エネルギーを與へ, C₂H₅Br が分解し, それが Acetaldehyde 分解の新しい連鎖反応を起すものと考へられる。

(八木)

3. 芳香族炭化水素による光増感及び螢光

W. West 及 W. E. Miller, *J. Chem. Phys.*,
8, 849~60 (1940).

ヘキサン溶液中の沃化エチルの光分解はベンゼン, ナフタレン及び之等の誘導體の存在によつて促進される。之は増感剤によつて吸収された光のエネルギーが失はれる事なく沃化エチルに傳へられて反応が進むものと考へられて居る。

ナフタレン及び沃化エチルのヘキサン溶液の吸収スペクトルは各單獨溶液の和に等しい事から, かかる混合溶液では沃化エチルとナフタレンとの間に complex は存在せず, エネルギーの傳達は衝突に際して起ると考へるべきである。

3130~2537 Å の光によるナフタレン及びその誘導體の螢光について實驗した處, その量子生成率は變化しなかつた。此の事は螢光はすべて同一のエネルギー準位より發せられ, 之より高い準位(前解離の領域)に勵起されたもの一旦此の準位に落ちてから螢光を發するものと思はれる。此の螢光の消失を各種沃化物について見ると $1/I_0 = 1/(1 + k_q[EtI])$ なる關係を得た。此處に I_0 は消失及び非消失螢光の強さ, k_q は常數である。又同一の條件でも液の粘性が増すと消失は減少する。沃化エチルの螢光消失能は螢光體の種類により非常に異り, 而もそれは沃化エチル光分解の増感作用と平行關係がある。

沃化エチルの光分解の速度はナフタレンにより吸収される光量子に比例するが, 全體の I₂ の量子生成率はナフタレンには, 無關係であつて, 沃化エチルに吸収されたエネルギーはそれが直接に吸収されたものであるも, 増感剤より得たものであつても, 其の後の過程は同一なる事を示す。沃化物の濃度と量子生成率 ϕ との關係は $1/\phi = a + b(1/[EtI])$ であつて, 之と前式より得た常數を比較する事により, 螢光を發し得る分子の數は増感し得る分子の數よりも相當少い事を知る。沃化エチルのみの分解ではその量子生成率は波長によつて異なるが, 増感反應では同一である。

結局光化學的に勵起されたナフタレン分子のエネルギーは, 衝突の際に其鳴によつて沃化エチルに傳達されるか, 螢光として發せられるか, 又は分子の内部に分散されてしまふ。沃化エチルのみの光分解が 3130 Å では振動準位の高いもののみ反應が可能であるに反し, 増感剤により容易になるのは, 増感剤

の添加により N^+-Et-I なる構造によつてエネルギー準位が低下するためであるとして説明される。

(長谷川)

4. 各種溶媒に於ける沃化エチルの光分解

W. West 及 J. Fitelson, *J. Am. Chem. Soc.*,
62, 3021-6 (1940).

沃化エチルの光分解に際し、その量子生成率は氣相よりも液相に於ける方が大であるが、本研究は各種溶媒を用ひてその影響を見たのである。反応は大抵 2610 Å の光を用ひた。表は各種溶媒に於ける量

Solvent	Quantum. yield	ΔI_{I_2}
Diethyl ether	0.66	680
Ethyl acetate	.60	
Ethyl alcohol	.59	710
Benzene	.43	180
Hexane	.39	0
Chloroform	.38	100
Carbon tetrachloride	.38	0
Acetic acid	.36	490
Methyl iodide	.36	480
Chlorobenzene	.16	131
Carbon disulfide	.15	0
CCl_4 70%+EtOH 30%	.90	

子生成率を示す。 ΔI_{I_2} は I_2 を不活性溶媒に溶した溶液の吸収の波長から活性溶媒溶液による短波長への波長の移動である。

結局 I_2 の生成率は沃化エチルの濃度、光の強さ、温度に無関係であるが、波長及び溶媒の種類に關係する。溶媒は2種に分けられ、その活性のものは I_2 溶液は褐色で ΔI_{I_2} は約 700 Å に達するが、不活性のものは紫色で波長の移動は 500-600 Å である。溶媒の此の他の性質と生成率との間には何等の關係も見出されなかつた。

氣相に於ては光の吸収によつて生じたエチル基と原子との再結合が大であると考えられる。液相では光を吸収して電子的に勵起された分子と正常の分子と反應すると云ふ機構は困難で、やはり自由基と原子とに解離すると思はれる。而して2箇の原子が遭遇すれば直に結合する様にして生成率を増すのが溶媒の作用である。温度の影響の少いのは I の結合反應の活性化エネルギーの小さな事を示す。活性溶

媒では $S \cdots I + Et = S + EtI$ (S : 溶媒) の活性化エネルギーが I の結合の活性化エネルギーよりも大であると考えられる。而して I 原子と溶媒との complex の安定度は波長の移動が大なる程大である。

二硫化炭素及びクロロベンゼンに於て生成率の小さな事は、之等自身が光を吸収してそのエネルギーを沃化エチルに與へない事により説明される。純沃化メチルでは生成率は非常に小さいが、之を溶媒に用ひると大となる。此の機構も前と同様に考へられるが、此の場合沃化メチルに吸収されたエネルギーは分散する事なく沃化エチルに傳へられる。

(長谷川)

5. 染料による増感光化学酸化反應の量子生成率

F. Hurd 及 R. Livingston, *J. Phys. Chem.*,
44, 865-73 (1940).

酸化還元反應の染料による増感作用の報告は1910年以來五十に餘るが、定量的研究は少ない。この反應は生化学的に興味あるが、茲では物理化学の見地より種々の染料による二三の物質の光酸化の量子生成率を測定した。

光源は水冷式石英製毛管水銀燈、200 watt ランプ又は 500 watt アーク燈にて、ガラス・フィルターを用ひた。強度測定には Moll-表面熱電對と Leeds & Northrup-ガルバノメーターに依つた。例へば沃度 (I^-) の光酸化に於ては、夫々の染料と KI の溶液に少量の $NaAsO_2$ (10^{-3} ~ 10^{-4} M) と緩衝液として H_2PO_4 又は H_2PO_3 (磷酸として 0.005 M) を加へ、酸素瓦斯を通じながら光を照射する。茲に $NaAsO_2$ は測定を妨げる I_3^- の生成を防ぐ。 I^- の定量にはチオ硫酸の標準液滴定によつた。fluorescein には 3650 Å, indigotetrasulfonate には 5780 Å, 他の染料に對しては 5460 Å を使用した。結果は下表の如くである。

染料	初 濃 度		量子生成率
	染料 (M)	I^- (M)	
Fluorescein	5×10^{-5}	0.4	0.055
Eosin	5×10^{-5}	0.05	0.011
"	2×10^{-5}	1.00	0.29
"	2×10^{-5}	3.00	1.05
Rose bengal	1×10^{-6}	0.05	0.021

Neutral red	5×10^{-6}	1.00	0.11
"	5×10^{-6}	1.00	0.13
Phenosafranine	5×10^{-6}	0.50	0.036
"	1×10^{-5}	1.00	0.10
"	5×10^{-6}	1.00	0.18
Safranine T	5×10^{-6}	1.00	0.15
Indigodisulfonate	8×10^{-6}	0.05	0.0014
"	8×10^{-6}	1.00	0.0035
Indigotetrasulfonate	7×10^{-6}	0.50	0.011
"	7×10^{-6}	0.50	0.011
"	7×10^{-6}	1.00	0.068

この他チオ硫酸 ($S_2O_3^{--}$)、酢酸 ($C_2O_4^{--}$) 及び アセトン又はメチル・アルコール溶液中の allylthiourea

の光酸化に就いても実験した。これらの量子生成率を総合すれば次表の如くである。

茲に, m は受働物質の濃度が大なる際の極大値を意味す。第二行は添加物のない稀薄溶液の各染料の螢光發生率 (fluorescence yield) である。量子生成率として, allylthiourea に就いては一光量子により消費される酸素のモル数であるが, I^- にては酸化される I^- のモル数にて前者の如くすれば $1/4$ になる。

總て受働物質の濃度が増加すれば量子生成率は 1 に近づく。無螢光性染料には増感作用が少である。しかし増感作用と螢光性との間に平行関係はない。この事は従來の説に反対であるが、最近の高級分子の螢光説には適合する。

染料	螢光發生率	受働物質			
		Allylthiourea	$C_2O_4^{--}$	$S_2O_3^{--}$	I^-
Ethyl. chlorophyllide	0.08	1.0 m			
Porphyrin	~0.1	1.0 m			
Acid rhodamine	<0.8				1.0m
Fluorescein	0.8				1.0m
Eosin	0.2	+		0.11	1.0m
Rose bengal	0.02		<0.003		0.14
Neutral red	僅少		<0.003	0.03	0.13
Phenosafranine	僅少		<0.003		0.18
Safranine T	僅少				0.15
Methylene blue	僅少	+	<0.0005		
Indigodisulfonate	ナシ?				0.004
Indigotetrasulfonate	ナシ?				0.007

(水渡)

6. Asym-Dimethylhydrazine と NO の混合ガスの爆発

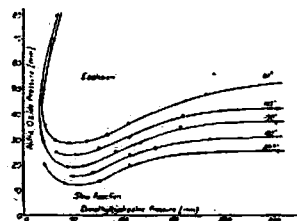
D. A. Bamford 及 C. H. Bamford, *Trans.*

Farad. Soc., 36, 1036~42 (1940).

hydrazine 蒸気の spark ignition に繼續して, asym-Dimethylhydrazine に就いて実験した。之の純粋な蒸気は爆発しないが、増感剤として少量の NO を混じるときは速かに多量の Dimethylhydrazine を爆発に到らしめる。

反応管は直径 3.5mm. 長さ 6.6cm. のバイレック管で 2mm. の Spark gap を置いて、二つのタングステン電極を反応管のほぼ中央に入れる。

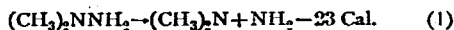
此際爆発に対する壓力の上限及び下限界が存し、爆発領域は初期温度の上昇に伴ひて廣まる。之を圖



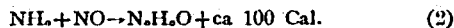
に示す。爆発に於いて、Dimethylhydrazine は全部は反應せず 80%~70% が極限である。反應生成物

は, H_2 , CH_4 , N_2 , CO , C_2H_4 , C_2H_6 , NH_3 , HCN , H_2O , MeNH_2 , N_2H_4 等である。

爆発は熱反応に依りて起るものと考へられる spark に依りて先づ Dimethylhydrazine が分解し,



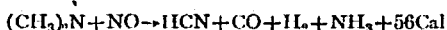
此時生ずる NH_2 が NO と反応し,



又



等の如く進行する。NO の少いときは NH_3 の生成多く, NO が増加するに従つて NH_3 の生成は減少することより, (2) 及び (3) の反応を考へ得る。(2) に於いて遊離した反応熱が新しい Dimethylhydrazine 分子の解離を誘起し, NO のないとき爆発の起らないのは (3) の反応が主として起り反応連鎖に必要な熱を供給しないためである。(2) の他に



等も又爆発の誘起に與ると考へられる。(八木)

7. 水中での Benzene Diazonium の 分解の動力學

E. A. Moelwyn-Hughes 及 P. Johnson, *Trans. Farad. Soc.*, 36, 948~56 (1940).

單分子反応の速度恒数 k は, 反應温度に關して一般に次式で示される。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT} \quad (1)$$

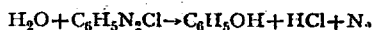
活性化エネルギー E_A は, 實驗温度の範囲内では恒数と考へられるが, 著者は k の値を精密に測定すれば, 活性化エネルギーも又温度に依つて變化し, 近似的に次の一次函数として表はし得ることを實驗的に求めた。即ち

$$E_A = E + JT. \quad (2)$$

従つて積分型では,

$$\ln k = C + (J/R) \ln T - E/RT \quad (3)$$

此處に J は恒数である。Arrhenius の式よりも (3) 式によく合致する例は, 水素イオン觸媒による glykosides の加水分解, alkylhalides の加水分解, 脂肪酸水溶液よりの CO_2 の放出, 糖類の mutarotation, 等の例がある。著者は更に Benzene Diazonium に於いてもかゝる結果を得た。



600cc. の二個バイレックスフラスコの方に試料と水を, 他方に水のみを入れ, 兩者を Xylene manometer の兩側に継ぎ, 分解生成物たる N_2 の壓力を測定して, 比較的速い反應をも精密に測定し得た。

此の反應の速度恒数は單分子式に合致し, 11 實驗は充分再現性を示し得, 又初濃度の 16 倍の變化にもかかわらず速度恒数は全く變化しないことを示した。292.99°K と 333.17°K の間で 8 つの異なる温度に對する E_A を求め, それを (2) 式に代入して, E と J に關する 8 個の二元一次方程式を解きて, $E = 37.332 \text{ cal}$, $J = -32.48$ なる値を得た。 $R = 1.9869 \text{ cal per g. mol per degree}$ として, $J/R = 18$ なる如くすれば, $J = -35.7642$ となり, $E = 38.2000 \text{ cal}$ となる。

従つて (3) 式は,

$$\ln k = 157.067 - \frac{38200}{RT} - 18 \ln T$$

にて示される。

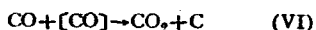
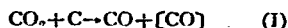
(八木)

8. 二酸化炭素の還元

A. F. Semechkova 及 D. A. Frank-Kamenetzky, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 12, 879~98 (1940).

CO_2 瓦斯の固體炭素による還元反應の動力學を靜的方法によつて研究した。温度範圍は 600~900°C, 壓力は 50~200 mmHg であつて, その壓力及び瓦斯の組成の時間的變化を測定した。反應速度は平衡を遠く離れた状態に於て測定した。又固體炭素に對する瓦斯の擴散の影響は實驗の結果全く無視し得る事が判つた。

反應の機構を次の如く假定する。



[] は收着された分子を示す。

2 つの極端な場合を考へる。第一に新しく眞空にされた C 上の反應の初速度は

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = -k_1 \text{CO}_2 \quad (1)$$

$$\frac{dCO}{dt} = k_1 CO_2 - k_2 CO \quad (2)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} [k_1 CO_2 + k_2 CO] \quad (3)$$

θ は瓦斯により被はれて居る面積の fraction, Γ は表面の吸着の capacity をあらはす。

今1つの極端な場合として, $\frac{d\theta}{dt} = 0$ のときは

$$\frac{dCO_2}{dt} = -\frac{k_1 k_4 CO}{k_1 p_0 + k_4} \quad (4)$$

$$\therefore \ln CO_2 = \ln p_0 - k' t \quad (5)$$

$$k' = \frac{k_1 k_4}{k_1 p_0 + k_4} \quad (6)$$

従つて

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_1} + \frac{p_0}{k_4} \quad (7)$$

即ち k' の逆数は p_0 即ち CO_2 の初圧と直線関係にある。

CO_2 曲線より $\frac{dCO}{dt}$ の初速度を求め、之より (2) を用ひて k_1 を知り、一方又 (5) により $\ln CO_2$ 曲線より k' を求める事が出来る。かくして求めた $\frac{1}{k'}$ と p_0 とを plot するとよき直線関係を得る。而してこの関係は無炭素に限らず各種の mineral を吸着せるものについても得られる。又各種温度に於ける k_1 及び k_4 より (I) 及び (IV) なる反応の活性化エネルギーを得た。(I) は種々の炭素について同一の値 26~27 kcal を得た。(IV) に対して脱着のエネルギー E_2 を得るが、之は表面の状態、特に mineral の吸着によつて強く影響を受ける。

k_1 を単位濃度の瓦斯が単位表面積について単位時間に反応する量、又 k_4 を単位重量についての反応速度とすると、反応管の容積を ω cc., 炭素の 1g に對する面積を σ cm²/g とする時

$$k\sigma = k \frac{\omega}{g}$$

$$k' = k \frac{\omega}{g\sigma}$$

(I) の反応に對して各種炭素の平均として、

$$k_1 g = 1.9 \times 10^4 e^{-\frac{20800}{RT}}$$

又 σ もすべての炭素について等しいとして

$$k_1' = 0.3 e^{-\frac{20800}{RT}}$$

此の値より steric factor として

$$f = 1.65 \times 10^{-5}$$

を得る。 Γ の計算結果より考察して、各 CO 分子は

3.5×10^{-15} cm² なる面積を占める事になるが、之は合理的な値であると思はれる。

(IV) の如き脱着の過程の速度恒数の絶対値は $a = \frac{k_2}{\Gamma}$ で與へられる。 σ の値は炭素の種類により非常に異なる。 E_2 なる脱着エネルギーの炭素に對して

$$a = 2.0 \times 10^{-2} e^{\frac{E_2}{2500}} e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

なる實驗式を得る。

各種の炭素の作用の相違は σ と E_2 なる2つの factor によりあらはされる。

Meyer が高眞空に於て行つた實驗結果によれば非常に高温では炭素表面は本實驗に於ける如きものと異つた性質を示すが之については更に研究を要する。

此の實驗に於て低温では CO_2 の活性化吸着が起り、之によつての還元が抑制せられる。(長谷川)

9. 不均一過程への絶対反應速度理論の應用

(I) 氣體の吸着と脱着

K. J. Laidler, S. Glasstone 及 H. Eyring,

J. Chem. Phys., 8, 659~67 (1940).

固体による氣體の吸着を著者等は氣體分子と固体表面の吸着中心との間の反應と見做し、之に絶対反應速度理論を應用して種々の形式の吸着に對して吸着速度式、脱着速度式及び吸着等温式を導いた。論文の全部を紹介することは限られたる紙面では不可能であるから基本的な部分のみを抄録する。

A) 吸着速度 (i) 吸着分子が表面上を移動しない場合。先づ一吸着分子が一吸着點を占有する場合について述べよう。今 g, s, π の記號で夫々氣體分子吸着點活性複合物を代表し、 N, c, f を夫々の數、濃度、分配函數、 V を氣體の體積、 S を吸着表面積として是等三種の状態の間に $K = \frac{c_{\pi}}{c_g c_s} = \frac{N_{\pi}}{(N_g/V) N_s}$ の如き平衡を考へれば、之は又統計力學的に $K = \frac{f_{\pi}}{(f_g/V) f_s}$ で表はすことが出来る。此の兩式より $c_{\pi} = c_g c_s f_{\pi}/f_g f_s$ が得られる。茲に $f_g = f_g/V$ 。然る時は絶対反應速度理論により吸着速度 v_1 は

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\pi}}{f_g f_s} e^{-\epsilon_1/kT} \quad (1)$$

で與へられる。茲に f_{π} は常の如く完全分配函數 f_{π}^* から移行の自由度に対する分配函數のみを引出した殘部を表はす。此の式に今考へてゐる吸着の條件に従つて各々の f 又は F に適當な數値又は式を代

入して整理すれば結局

$$v_1 = c_g c_s \frac{\sigma}{\sigma_0} \cdot \frac{h^3}{8\pi^2 I (2\pi m k T)^{3/2}} \cdot e^{-\epsilon_1/kT} \quad (2)$$

が得られる。σ, σ₀ は夫々気体分子、活性複合物の対称数、ε₁ は吸着の活性化エネルギーを表はす。

若し一吸着分子が隣接二吸着点を占有する場合は、一吸着點に隣接して s 個の吸着點が存在するとせば二元吸着點の数は $\frac{1}{2} s c_s$ となり V₁ は上式の $\frac{1}{2} s$ 倍となる（此の式を (2a) 式とす）。(2a) 式は又解離吸着の場合にも適用出来ることが證明されてゐる。

(ii) 吸着分子が表面上を移動する場合、(省略) Emmett 等の行つた Fe-Al₂O₃ 觸媒への H₂ 及び N₂ の吸着速度の實驗値と (2a) 式から得られる理論値とを比較して論じ、相當の開きはあるが大體に於て満足すべき一致であると述べてゐる。

(B) 脱着速度 移動しない吸着層から吸着分子が脱着する場合のみを取扱ふ。吸着分子を n の添字で表はし、之と活性複合物との間に $K = \frac{c_s}{c_n} = \frac{N_s/S}{N_n/S} = \frac{f_s}{f_n}$ の如き平衡を考へれば前と同様にして脱着速度 v₂ は、

$$v_2 = c_n \frac{kT}{h} \frac{f_s}{f_n} e^{-\epsilon_2/kT} \quad (3)$$

で表はされる。茲に ε₂ は脱着の活性化エネルギーを表はす。此の式を P₁ への CO, W への O₂ の吸着の實驗結果と比較してゐる。

(C) 吸着等温式 (1) と (3) を等置し、又 θ を既に吸着された部分とすれば

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c_g \frac{f_s}{F_g f_n} e^{\epsilon/kT} \quad (4)$$

を得、茲に ε は ε₂ - ε₁ で吸着熱に相當する。f_s = 1, F_g = (2πmkT)^{3/2} b_g/h³ と置き、又吸着分子は移動しないものとせる故 f_n の代りに内部自由度に關する分配函数 b_n で置き替へ、更に c_g の代りに p/kT を用ふれば (4) 式は

$$\frac{\theta}{1-\theta} = P \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}} \cdot \frac{b_n}{b_g} \cdot e^{\epsilon/kT} \quad (5)$$

となり Fowler によつて導かれたものと同じになる。又 $\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{ap}{1+ap}$ 若くは $\theta = \frac{ap}{1+ap}$ と書き替へられ Langmuir の吸着等温式と同じ形になる。

著者は更に解離吸着、吸着分子間に相互作用のある場合、及び既に一部吸着された表面への吸着、被

毒表面等について夫々の式を導いて論じてゐるが省略する。 (志田)

10. シリカ・ゲルによる溶液内吸着に對する 水素結合説の應用

A. L. Elder 及 R.A. Springer,
J. Phys. Chem., 44, 943-9 (1940).

種々の溶媒中より種々の有機酸をシリカ・ゲルに吸着せしめ、その吸着量の測定結果をシリカ・ゲルと吸着物質間に生じる水素結合の爲として説明した。

種々の有機酸を有機溶媒に溶かし、それに 5g. のシリカ・ゲルを加へ 20°C にて 48 時間振盪した後、酸の殘量を phenolphthalein を指示薬としてアルカリにて滴定する事により吸着量を決定する。シリカ・ゲルは Soxhlet に入れ蒸溜水にて 500 回洗滌したる後 400°C にて活性化したものを用いた。

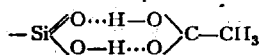
その結果、炭素原子数の大なる酸程吸着量は少ない。即ち

acetic > propionic > crotonic > benzoic > palmitic
の順である。又同一溶質に關しては次の如き溶媒の順になる。

carbon tetrachloride > toluene > nitrobenzene
> dioxane > water.

扱て、水素結合説によれば、プロトンが二個の電氣的陰性の原子間に橋を作り會合せしめる。この説により上述の吸着を説明しよう。シリカ・ゲルは 9% の水分を含有する時最大の吸着力を示すもので、若し總ての水が追出されれば構造變化を來し最早吸着劑として役に立たぬ。従つて水の少量を含有する無水珪酸と云ふより珪酸自身と考へる方がよい。即ち水酸基の存在が考へられる。9% の水は SiO₂ 三個に對して H₂O 一個に相當する。今、水が水酸基に分れて結合するとすれば、三個の SiO₂ に對し二個の OH 基となる。しかし全部表面にあるとは考へられぬから、かゝる水酸基は表面に網目狀に分布してゐると考へる。この水酸基の存在により水素結合を作る可能性がある。Si は金屬元素にて SiO₂ に於ける Si-O 結合にて電子は Si より O に接近して存在する。従つて O は強い陰性であり、安定なる水素結合を生じ得る。ゲル中の O の電子對が有機酸の不安定な H と結合すると考へ、又酸中の CO-OH 基の O の電子對がゲル中の OH 基の H に結合すると考へる。但し、後者は前者程強くない。

例へば



更に各酸に就き考へるに、上述の水素結合の強さは

formic > benzoic > acetic > propionic > palmitic

の順となり、吸着の實驗結果と略一致する。benzoic 酸の違いは吸着に於ける分子の大きさ及び形の影響の爲である。この事は crotonic 酸に就いても云へる。次に吸着に對する溶媒の影響に關しては、溶媒とシリカ・ゲル間に水素結合を作り吸着される爲と考へる。シリカ・ゲルとの水素結合力は

carbon tetrachloride < toluene < nitrobenzene
< dioxane < water

の順で大となり、吸着實驗に於ける順と正しく逆になりよく説明し得られる。

要するに、シリカ・ゲルの有機酸への吸着力は (a) 兩者間の水素結合の強度、(b) 酸分子の大きさ及び形、(c) ゲルと溶質及び溶媒との水素結合の強度の差等により決定されると考へる。(水渡)

11. 油-水界面現象

[I] 分子複合體の形成と油-水乳濁質の安定度

Schulman 及 Cockbain, *Trans. Farad. Soc.*,
36, 651~61 (1940).

曾て、Schulman 及び Rideal [*Proc. Roy. Soc., B*, 122, 29, 46 (1937)] は、水面に膜がつた cholesterol, gliadin その他の物質の薄膜の下に、種々の物質を混入すると、その水面薄膜に分子的結合が起る事を認めた。そしてその反應が、薄膜物質と混入物質との極性間のみにみ起る場合には、薄膜に對して後者の吸着が起り、同時に表面電位及び膜の硬化が伴ふのである。極性間のみならず無極性部分間の結合が強く起る時には、薄膜の分子構造に透入變化 (Penetration) が起り、表面電位のみならず表面張にも變化が認められたのである。

本報に於ては油-水及び水-油乳濁質の安定度の觀察に依つて上の様な現象が油-水界面にも起り得る事を指摘し様とするのである。

先づ水の中に鹽油 “Nujol” を分散せしめた所の所謂油-水乳濁質を得るのに必要な種々の乳化劑に關して比較研究が行はれた。乳化劑の効果の比較には手で10秒間振盪した後、二相に分離する迄の時間

を用ひて居る。

Schulman-Stenhagen [*Proc. Roy. Soc., B*, 126, 356 (1938)] の實驗に依れば、水-空氣界面に於ては sodium cetyl sulphate に對して、cholesterol, cetyl alcohol 或は elaidyl alcohol [trans $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$] が強く作用するが elaidyl alcohol の cis 型異性體の oleyl alcohol は殆ど作用が認められない事が知られて居る。

そこで、これらの現象が、Nujol-水界面に對して如何なる效果を示すかを、乳化作用から觀察せんとして次表の様な實驗を行つた。

第一表

10cc. "Nujol."	40 cc. Water.	remarks
140 mg. cholesterol	—	No emulsion
—	75 mg. Na cetyl sulphate	Very poor emulsion
140 mg. cholesterol	75 mg. Na cetyl sulphate	Excellent emulsion (liquid)
140 mg. oleyl alcohol	75 mg. Na cetyl sulphate	Very poor emulsion
140 mg. elaidyl alcohol	75 mg. Na cetyl sulphate	Very good emulsion (viscous)
140 mg. cetyl alcohol	75 mg. Na cetyl sulphate	Very good emulsion (grease)

この結果を見ると、水面薄膜の場合に於て固體膜、粘性膜、及び液狀膜の得られる條件に全く對應して、グリーズ狀、粘性、液狀の乳濁質が得られる事がわかつた。即ち、cholesterol と cetyl-sulphate が共存する時には、cholesterol 膜に sulphate が透入して、液狀膜を形成し、從て液狀乳濁質が得られるものと解釋する事が出来るのである。又 cetyl alcohol 膜は cetyl sulphate と複合して固體膜をつくり、グリーズ狀乳濁質が出来るのである。粘性乳濁質をつくる場合も全く同様に考へられる。即ち第一表から、次の結論が得られる。

1) 油-水乳濁質の安定度は、油溶性物質と水溶性物質が、油-水界面に於て結合して生ずる複合膜の形成に依つて著しい影響を受ける。

2) この油-水界面に生ずる複合膜の安定度は、水-空氣界面の場合と同じく、無極性部分の立體化學的關係に密接な關係がある。

極性部分の影響は第二表及び第三表に示す實驗に依て明瞭に認められた。

第二表

10 cc. "Nujol."	40 cc. Water.	Remarks
140mg. cholesterol stearate	250 mg. cetyl sulphate	No emulsion.
140mg. cholesterol acetate	250 mg. cetyl sulphate	Very poor emulsion.
140mg. cholesterol	250 mg. cetyl sulphate	Excellent emulsion.

第三表

10 cc. "Nujol."	40 cc. Water.	Remarks.
100 mg. cholesterol	70 mg. cetyl sulphate	Stability excellent.
100 mg. cholesterol	70 mg. cetyl sulphate	Stability excellent.
100 mg. cholesterol	70 mg. sodium palmitate	Stability good.
100 mg. cholesterol	70 mg. cetyl trimethyl ammonium bromide	Stability good.
100 mg. cholesterol	70 mg. sodium taurocholate	No emulsion.
100 mg. cholesterol	70 mg. sodium glycocholate	No emulsion.
100 mg. cholesterol	70 mg. sodium desoxycholate	No emulsion.

次に、乳濁質の安定度は油粒子の大きさと重要な関係があり、粒子が大きい程不安定であるのは周知の事実であるが、大體 4μ の程度になると可成り安定であると云ふ事は實驗的に確められて居る所である。今 40 cc. の、水中に 10cc. の Nujol を入れて 4μ の油粒子を得たとすると、この界面を包むに要する cholesterol は Nujol の三分の二(即ち 16mg)でよいと云ふ事になる。これは油-水界面で cetyl sulphate 分子及び cholesterol が占める面積を夫々 $20A^2$ 及び $40A^2$ とし、且つその界面で兩者互に等量宛結合して居ると云ふ假定の下に計算されたものであるが、乳濁質の安定度と、Cholesterol の濃度との関係を測定して見ると大體近い値が得られた。

斯くの如き實驗の結果、安定な乳濁質を得るのに必要な条件として、次の五ヶ條が挙げられて居る。

1) 油-水界面に安定な複合膜の形成される事。而してその複合膜は、油溶性と水溶性の二種類の物質から成つて居る事が必要である。

2) 界面張力が出来る丈小さくなる事。實際水面で安定な複合膜が出来ると 60 dyne/cm も界面張力

が下る事が知られて居る。[Rideal-Schulman 前出]。油-水界面でも、石鹼に依て 3 dyne/cm 迄張力が下り得る。

3) 水溶性物質の濃度が必要度より少しく過剰である方が、(1)及び(2)の條件が充たされ易い。

4) 界面複合膜は、凝縮液状膜である方がよい。

5) 油粒子が電氣的に帶電して居る方がよい。乳化剤としての複合膜の作用も、一部は界面にイオンを集合させると云ふ所にあると考へられる。

尚、一般に油粒子は小さい程安定であるとは云つたが、直径 0.5μ 以下になると Brown 運動が強くなるので乳濁質の安定度にとつては却て都合が悪く、實際これより小さい粒子は得られない。生物體の細胞に於ても 0.5μ 以下では餘程被膜が強靱でない限り存在し難いと云はれて居るのは上の現象と比較して注意すべき事である。

最後にゼラチンの様な蛋白質では乳化作用は極めて微弱であるが油の方に、cholesterol, oleic acid elaidic acid 或は oleyl alcohol 等を混入すると可成り乳化作用が強くなると云ふことが附加へられて居る。

(後藤)

12. 油-水界面現象

〔I〕 水-油乳濁質の生成

Schulman 及 Cockbain, *Trans. Farad. Soc.*,

36, 661~8 (1940)

前報に於て述べた如く、油-水乳濁質の生成条件としては、(1)界面薄膜が凝縮性液状膜で(2)帶電して居る事が必要であつたが、本報に於ては、若し(1)界面薄膜が凝縮性固状膜で(2)無帶電性の状態をとり得る場合には、油-水乳濁質が水-油乳濁質へ轉換すると云ふ現象に就て述べんとするのである。

代表的な實例を挙げると第一表の如きものである。

第一表

乳・化 剤	界 面 膜	乳濁質の性質
1) Heptadecylamine + HCl (pH 2.0)	液状(帶電+)	油-水
2) (1) + (NaPO ₃) ₂	固状(中性)	水-油
3) (1) + Na ₂ SO ₄	固状(中性)	水-油
4) (1) + tannic acid	液状(+)	油-水
5) Heptadecylamine + Na tannate (pH 7~8)	固状(中性)	水-油
6) Heptadecylamine + 3N. HCl	固状(中性)	水-油
7) Heptadecylamine alone (pH 7.0)	アミンが油相に溶解する爲に乳濁體を生ぜず。	

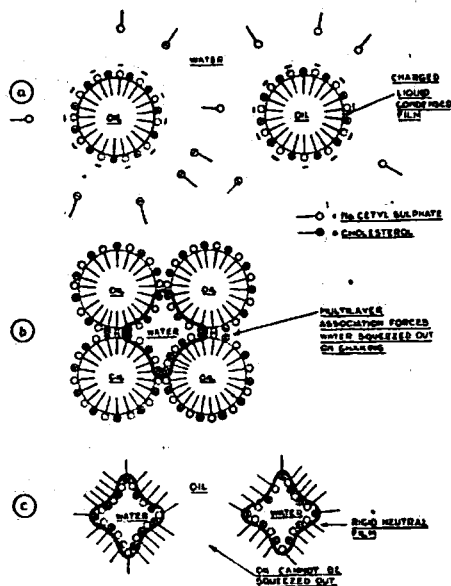
但し表中の界面膜の性質は、空気-水界面に就て觀察した結果で、それが乳化作用に全く對應して居る事がこの實驗に依つて明瞭に認められる。

陰性に帯電する石鹼を乳化剤に用ひると一般に油-水乳濁質を得るのであるが、之に Ca 或は Ba 鹽を加へると水-油乳濁質に轉換する。Cholesterol と sodium cetyl sulphate で乳化した油-水乳濁質も Ba 或は Ca 鹽で轉換が起る。これは、界面膜が液狀帶電性から固狀無帶電性になつた爲であると考へられる。實際空氣-水界面に於て、石鹼分子薄膜及び cholesterol-cetyl sulphate 複合膜は Ba 及 Ca 鹽に依つて固化される事が知られて居る。

上の場合は油-水系から水-油系への轉換現象であるが始めから水-油乳濁質を得る事も出来る。即ち水溶性物質として digitonin を用ひ油溶性の方に cholesterol を用ひると水-Nujol 乳濁質が得られるのである。而して digitonin や cholesterol だけでは何れも乳化剤としての作用はないものである。digitonin の代りに acid saponin を用ひてもよい。

この種の水-油乳濁質を顯微鏡で見ると、粒子は不規則な形の袋の様に見える。(油-水の場合は球形をして居るのが普通である。

そこで著者等はこの現象を説明する爲に次の様な圖を掲げて居る。即ち (a) の如き油-水乳濁質が、



Ba 或は Ca イオンに依つて荷電を失ふと (b) の様に粒子間の凝縮が起つて、終には界面膜が水の中に包んで (c) の様になると云ふのである。そして、これは Langmuir-Blodgett の行つた水面薄膜から金屬面へ果糖分子膜を移す場合と全く同じ意味の現象であると述べて居る。(後藤)

13. 固體表面に形成せられたる膜の X 線及び光學的性質

S. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*

62, 374-8 (1940).

固體表面に形成された複分子層の厚さを測定するに種々なる方法のある事は周知の事實であり既に本誌上に於ても度々紹介せられてゐる。〔本誌第12巻161頁, 174頁, 第14巻43頁〕そして其の結果は大體に於て一致してゐるのである。

處が精密に研究して見ると、X 線を用ひて測定した値と光學的に干渉計を用ひて測定した値との間に3.6%も相違があると云ふ事が報告せられた。〔*Phys. Rev.*, 52, 525 (1937), *Phys. Rev.*, 53, 534 (1938)〕X 線に於ける屈折の補正及び光學的測定の場合に起り得る位相の變化の補正を加へても猶此の3.6%の相違は説明出来なかつた。其所で著者は次の如き實驗をやつた結果此の相違は膜の構造に依る違ひであると云ふ事を明かにした。

Table I に實驗結果を示す。

d_0 は光學的に測定した複分子層の厚さである。1000層よりも少い厚さの膜は全部 Blodgett に依つて光學的分光計を用ひて測定した値である。〔*J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007 (1935)〕Film 1, 2 は Holley に依り Film 4, 5 は著者に依り夫々干渉計を用ひて測定された値である。 d_r は著者が Holley の方法〔*Phys. Rev.*, 53, 534 (1938)〕を用ひ X 線に依つて測定した膜の格子間隔を表はしてゐる。

Table I より次の如き結論が得られる。

1) Ba-Stearate, Ba-Cu-Stearate 膜の複分子層に對しては X 線の格子間隔の方が光學的に測定した厚さよりも大きく、Cu-Stearate 膜に對しては此の逆である。

2) Ba-Stearate と Ba-Cu-Stearate 膜に對し X 線に依る方法と光學的測定方法との相違は3.5%であり、Cu-Stearate 膜に對しては0.7%である。

Table I

Film. No.	Type	No of layers	d_0 , Å	d_r , Å	$d_0 - d_r$, Å
1	Ba—Cu—Stearate.	1100—100	48.57	50.45	—1.88
2	Ba—Cu—Stearate.	1100—100	48.44	50.25	—1.81
3	Cu—Stearate	328	47.82	47.20	0.62
4	Cu—Stearate	1100—100	46.91	46.38	0.53
5	Cu—Stearate	1100—100	46.67	46.91	0.76
6	Cu—Stearate	404	48.08	47.15	0.93
7	Ba—Stearate	319	48.52	49.92	—1.40
8	Ba—Stearate	316	48.19	50.30	—2.11

次に Ba-Stearate と Cu-Stearate とを種々の割合に混じった膜について測定すると X 線に依つても光學的測定に依つてもその厚さは Cu の量が増す(同時に Ba の量が減る)に従つて減少する事に變りはないが X 線の格子間隔の方がはるかに大きな割合で減少するのである。

Blodgett と Langmuir に依り述べられてゐる [Phys. Rev., 51, 980 (1937)] Skeletonized film と unskeletonized film とは最初の組成が同じであれば同じ X 線の格子間隔を與へる。

Ba-Cu-Stearate 膜の rotation photograph に於て零層の反射のみが與へられてゐると云ふ事からして膜の面に垂直な方向には正規な配列をしてゐるが平行な方向には正規な配列をしてゐないと云ふ事が分る。

是等の結果からして次の様な膜の構造が考へられる。即ち膜は無定形のステアリン酸か又はステアリン酸の結晶の模型の中に安定に存在する金屬 ステアレート多くの小さな結晶から成り立つてゐて是等の結晶は膜の面に垂直な方向に同じか或ひは殆んど同じに配列されてゐるが平行な方向には勝手な配置をしてゐる。其所で X 線の測定に於ては金屬ステアレートの結晶の格子間隔を測つてゐるのであり、光學的の測定法に於ては各々の層についての厚さの統計的平均値を與へてゐるわけである。

X 膜と Y 膜について撮つた X 線寫眞が同じである事からして膜の構造はくっつけ方には關係がない事が分る。

今考へた膜の構造は Porter 及 Wyman の接觸電位に依る測定法 [J. Am. Chem. Soc., 60, 1083] に對する Langmuir の見解 [J. Am. Chem. Soc., 60, 1190 (1938)] とも一致してゐる。

更に多くの小さい結晶が膜の中で形成せられてゐると云ふ此の假定はエチルステアレート膜に對する二つの X 線格子間隔の平均値が Malkin に依つて見出されたるエチルステアレートの自然結晶形の一つ [J. Chem. Soc., 2796 (1931)] と同じであると云ふ事に依つても支持されると述べてゐる。(土橋)

14. 燐酸硝子中の金屬イオンの状態に關する 磁氣的證明

S. S. Bhatnager, B. D. Khosla 及 Ram Chand,
J. Indian Chem. Soc., 57, 515~20 (1940).

種々様々な寶石、鑲石又は硝子類の着色現象に就いては今迄に種々な研究討論が爲されてゐる。著者等は帶磁率の測定に依つて其れ等の論證を明確にした。即種々な原子價の状態ではイオンの帶磁率は Stoner 及 van Vleck の式に依り

$$\chi_m = \frac{NB^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)]$$

で示され、S と L との價は元素の原子價状態に依り決定計算される故實驗値と比較對照する事に依つて原子價状態は決定される。

實驗は純粋な各金屬の酸化物を作り之を混じたる硝子を製し、例へばマンガンの時は純粹の $Mn(NO_3)_2$ を焼いて MnO_2 を作つて使用し、無色の硝子に還元する時には密閉したマッフル爐の中で灰の無い酒石酸で熔融物を還元した。熔融物はデシケーター中で冷却し乳鉢で粉碎し帶磁率の測定は Gouy の磁氣天秤で測定した。測定はマンガン、コバルト、ニッケル各燐酸硝子に就いて行つてゐる。

硝子の分析はマンガンの場合は荳鹽法で行ひ、コバルトは α -Nitroso- β -Naphthol 法で定量し、ニッケルは dimethylglyoxime 法で分析した。

硝子の製造の際の加熱冷却の時間の變化に對する帯磁率の變化は實驗的誤差の範圍内 (-0.389 から -0.391×10^{-6}) であつた。

測定値の結果は式で2價のマンガンに就いて計算すると⁶S 状態で Spin moment $S=5/2$, Orbital moment $L=0$ を入れて計算すると 30°C で 260.6×10^{-6} となり脱色硝子の實驗値 260.7×10^{-6} と良く一致してゐる。故に脱色ガラス中のマンガン化合物は2價である事が證明された。

着色マンガン硝子中のマンガンは澤山の研究者に

依つて3價とされてゐるが3價とすると⁵D₀の状態にあり L は2となる筈であるが, Sommerfeld, Bose, Stoner, 其の他の人々が鐵屬のイオンに對しては L は省略して0として居り其れを適用すると 25°C では 181.9×10^{-6} となる。若し L を省略せぬとすると 227.3×10^{-6} となる。實驗値は2價と3價との計算値との間にあり, 此れは丁度2價と3價との混合物である事が證明された譯であり, 其の混合比に於ける價を取ると良く一致し2價は脱色硝子であり3價が着色の役目をする事が證明された。

No.	Manganic ion in total Mn	χ		χ ionic (obs.)
		L (Operative)	L (Quenched)	
1	14.5%	259.5×10^{-6}	253.2	252.1×10^{-6}
2	15.2	259.2	252.5	249.9
3	13.1	259.9	254.2	250.0
4	12.6	260.2	254.5	253.1
5	12.7	260.1	254.4	253.5

コバルト硝子に於ても帯磁率の測定結果還元した時とせぬ時と帯磁率の値に變化はない事からコバルトイオンの性質は何の變化も受けない事が證明された。例へばコバルトの關砂球反應の時酸化燐又は還元燐何れでも着色状態の變らぬ事實と良く一致する。

ニッケル硝子の時は、還元せぬ時黄色であるが、此れはイオンの帯磁率から2價のニッケル量に依るとされ、酒石酸で還元した時は不透明體を呈し性質は Ferromagnetic であり金屬状態のニッケルの存在を示してゐる。(國井)

新 刊

M. Straumanis und A. Ievinš, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. 1. Aufl. 106 S. Mit 36 Abb. (Berlin: Julius Springer, 1940) Kart. 9. 60 RM.

H. Dörrie, Grundriss der Physik mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. 1. Aufl. 836 S. mit 456 Abb. (Breslau: Ferd. Hirt., 1940) Geh. 18.—RM., geb. 20.—RM.

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 3. Aufl. 616. S. mit 26 Abb. (Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1940.) Geh. 20.—RM., Lw. 21. 80 RM.

S. Berkman, J. C. Morrell and G. Egloff, Catalysis, Inorganic and Organic. Pp. xi+1130. (New York: Reinhold Publishing Corp., 1940.) \$ 18.00.

R. J. A. Barnard, Elementary Dynamics of the Particle and Rigid Body. (London: Mac Millan & Co., 1940.) 5s. net.

E. G. Chambers, Statistical Calculation for Beginners. Pp. viii+110. (Cambridge: University Press, 1940.) 7s. 6d. net.

T. B. Crumpler and J. H. Yoe, Chemical Computations and Errors. Pp. xiv+247. (New York: John Wiley and Sons, 1940.) 18s. net.

J. P. Lawrie, Methane: its Production and Utilization. Pp. 66. (London: Chapman and Hall, 1940.) 6s. net.