

抄 録

15. 中性子捕獲に依り生ずる高エネルギー

原子の反撥

W. F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*,

62, 1930~43 (1940).

緩中性子が種々の原子核により捕獲された時に發する γ 線のエネルギーは 3—6 Mev. であり, mass number の1個増加した元素は放射性にて β -ray を發して變換する. この際 γ 線の運動量 $h\nu/c$ と原子核の受けた反撥とが釣り合ふ. 今, 原子核の質量を M (原子量單位) とすれば, その有するエネルギーは $(h\nu/c)^2 \times 1/2 M$ にて, 若し γ 線のエネルギーを E_γ (Mev.) とすれば 533 (E_γ^2/M ev.) となる. かゝる反撥エネルギーは重い元素の場合でも化學結合のエネルギーに比べ, かなり大きい. 従つて中性子を捕獲した原子を含む分子の分裂が期待される. 放射性原子を含む粒子を追跡する事により, かゝる分裂反應並びにそれに續く高エネルギーの原子, 分子, 自由基又はイオンの反應を検するのが目的である. 後者の反應には反撥エネルギーの一部を必要とする活性化反應と必要としない熱反應とが存在する.

實驗としては 200mg Ra-Be 源より中性子を水槽中の試量(溶液又は固体)に照射し, それを適當に化學處理した後に放射能の移動を Geiger-Müller 計數管にて測定する. Mn^{55} , P^{31} , As^{75} , Cl^{37} , Br^{79} , I^{127} に就いて檢した. 例へば $KMnO_4$ 溶液に照射すると MnO_4^- イオンは反撥の結果 Mn^{47} イオンと酸素原子となる. Mn^{47} は鹽基性では OH^- により水和され $Mn^{47}O_4^-$ にもどるが, 酸性では H_2O を還元して $Mn^{47}O_2$ となる. 實際濾過處理により放射能は前者の場合濾液に残り, 後者では濾紙に来る. 固体の $K-MnO_4$ に照射し, それを種々の pH の水に溶解した結果も略々上と同様である. 交換反應の一例として $KMnO_4$ の鹽基性溶液に照射した後 MnO_4^- を加へ 2分後に Ba^{++} を加へ $BaMnO_4$ として沈澱せしめ, 沈澱と溶液の放射能を檢したに $Mn^{47}O_4^-$ と MnO_4^- との交換は完全に行はれてゐた. しかしてこれは酸素原子の移動ではなく 3d 電子の移動と考へられる.

この他 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , ClO_3^- , IO_3^- 等に就いても同様な實驗をしてゐる. 結論として反撥により分子は 2つの部分になるが, その兩者への結合電子の分配は, 結合が切れない前に分配されてゐたと同一で

ある.

更に, 有機ハロゲン化合物, 例へば CH_3I , C_6H_5Cl 等に就いて實驗してゐる. この際は出來た高エネルギーの X^* 原子が他のハロゲン分子と衝突してそのエネルギーの大部分を失ひ置換反應を起すと考へてゐる. (水渡)

16. 同位核變換による化學活性—— Br^{80} (18分)と CCl_4 との反應J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, 62,

256~61 (1940).

普通の臭素 (Br^{79} , Br^{81}) が中性子を捕獲して生ずる放射性臭素は Br^{80} (半減期 4.4 hr.), Br^{80} (18min), Br^{82} (34 hr.) の混合物である. Br^{80} (4.4 hr.) と Br^{80} (18min) とは同重同位の放射性異性體にて, 前者が核エネルギーの一部を失ひ後者に遷る. この際 70% が γ 線となり残りが變換電子となり出る. かゝる變換により種々の化學反應が起されるが, 茲では熱又は光により起らない Br と CCl_4 との反應がこの變換に伴ひ活性化される事を述べる.

實驗方法. 3 立の ethylbromide に 200mg Ra-Be 源より出る中性子を 20 時間照射する. 150cc. H_2O + 0.05g. $NaBr$ にて抽出し, それを 0.5cc. に濃縮したる後真空裝置内の液體空氣トラップに貯へる. CCl_4 も充分精製して同様に貯へる. 兩者を一定時間混合放置したる後 20% KI 溶液 5cc. にて CCl_4 が無色になる迄洗ひ, Br 抽出液及び残つた CCl_4 に就いて Geiger-Müller 計數管により放射能を測定する.

その結果先づ CCl_4 の放射能を檢するに, 約全體の 30~40% が入つてをり, その放射能の半減期は 18 min. である. 尙, その放射能の深さと Br と CCl_4 との混合時間との關係は丁度 Br^{80} (4.4hr.) $\rightarrow$ Br^{80} (18min.) の生成の理論的關係に一致する. 次に抽出液の放射能を檢するに, 反應後の時間と共に増加して極大値に達した後半減期 4.4 hr. を以て減少する. 要するに Br^{80} (18min.) の約 30% が CCl_4 と反應した結果となる. 更に, 種々の溫度 (25, -10, -50, -190°C) の實驗結果より, 反應は溫度に無關係であるが, 液相と固相とで 3:1 になる事が解つた.

現, 反應機構として從來は變換の際に放出する γ 線又は變換電子による Br 原子の反撥によると考へ

た。しかしこのγ線の線の最大エネルギーは 48.9 Kev. 変換電子のそれは 47.2 Kev にて、それによる反撥エネルギーは夫々 0.2, 3.7 Kcal per mole となる。かゝる小なるエネルギーで Br と CCl_4 とが反応するとは考へられない。他の原因として、変換電子の放出による Br 原子内の電子排列変換が考へられる。この事は X線及び Anger 電子の検出より明らかである。即ちかゝる排列変換により Br 分子、原子又はイオンが活性化されるとする。

Siday によれば Br^{80} (4.4 hr) $\rightarrow$ Br^{80} (18 min) 変換に於ける変換電子は約 30% であると述べてゐる。従つて上述の實驗結果と合せ考へて、変換電子を放出して出来た Br^{80} (18 min) はすべて CCl_4 と反応すると考へられる。(水渡)

17. Br^{80} の同位核変換に伴ふ化學反應の機構

J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3161~5 (1940).

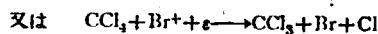
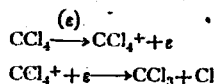
前報(上述)にて放射性 Br^{80} と CCl_4 との反應を液相及び固相にて實驗したが、今回は氣相に於て實驗した。その方法は前報と同様であるが ethyl bromide の代りに ethylene dibromide を用いた。放射性 Br^{80} と CCl_4 との混合氣體を 90 分間 (95, 180°C) 放置するも、 Br^{80} (18min.) は僅か 2% のみしか反應しない事が解つた。(液相では 30% 固相では 12%) この際、光を照射しても暗黒にしても同一である。次に液相にて濃度を種々變化して實驗したに、變換原子の内反應に與かる部分に關し次の實驗式が得られた。

$$\frac{0.34 \text{ Ncc}_4}{1 + \text{NBr}_2} \quad (\text{N は夫々のモル分率})$$

尙、放射性の cinnamic acid dibromide と CCl_4 との反應を検討したに、 Br^{80} (18 min.) の新しい有機化合物が生成した。(50% 收量)。

但、前報にてかゝる反應の原因として Br^{80} (4.4 hr) $\rightarrow$ Br^{80} (18 min.) の際に放出する變換電子により Br 原子内に電子配列變換を起し、かゝる Br^{80} (18 min.) イオン (Br_2^+ 又は Br^+) が CCl_4 と反應すると考へた。しかるに上述の如く氣相にては凝集相よりも非常に收量が悪い。これは出来て直ぐの放射性物質のみが反應性を有し、氣相では CCl_4 と衝突する前にその反應性を失ふとも考へられる。しかし次の如く考へる方がよい。變換電子がその通路附近の CCl_4 をイ

オン化し、それが中和され解離する。即ち

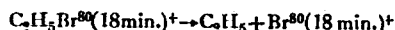
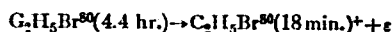


の如く Br^+ の中和エネルギーを CCl_4 が取り解離すると思ふ。

しかし一般に Br^{80} の核變換に伴ふ反應を次の3つに分けて考へて見た。

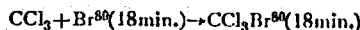
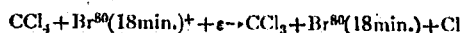
(1) 分解反應では Br を含む分子が變換電子の爲に不安定なイオン状態となり、それが自由基又は Br^{80} (18min) イオンに分解する。

例, bromate ion, ethylene dibromide 等の分解。



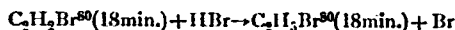
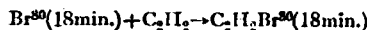
(2); (1) の如くにして出来た Br^{80} (18min.) イオンが電子を取り自由基と結合する。尙、その自由基は Br イオンの中和エネルギーにより附近の分子から作られる。

例, 上述の反應



(3), (1) の如くにして出来た Br^{80} (18min.) イオンが電子を取り普通の分子となる。丁度 Br 原子の光化學的生成に類似する。

例, 放射性 HBr と acetylene との反應,



尙、種々の化學的反應の變換係数より考へ Br^{80} (4.4 hr) $\rightarrow$ Br^{80} (18min.) の際放出する變換電子は約 90% であると思はれる。(水渡)

18. 放射性炭素による光合成 I. 中間生成物の化學的性質

S. Ruben, M. D. Kamen 及 W. Z. Hassid, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3443~50 (1940).

第 1 報 (*J. Am. Chem. Soc.*, 61, 661 (1939)) にて放射性炭素 C^{14} を指示薬に用ひて、緑植物による炭酸瓦斯の還元就いて報告した。今回は *Chlorella* (unicellular green alga) による CO_2 の光又は暗黒同化に就いて述べる。

放射性炭素は Berkeley cyclotron を用ひて 8 Mev. の重水素を B_2O_3 に衝突して得た。即ちその核反應

は $5B^{10} + 1D^{12} + 6C^{11} + 6N^{14}$ にて、生じた活性の C^{11} (半減期21分) は揮発性の酸化物として気相に出るのでその活性瓦斯を加熱した CuO 上を通過せしめて C^*O_2 に酸化し、液体空気のトラップに集めた。それを空気に混じり (1~5% Cu^*O_2) alga を懸濁した水溶液中に導く。但し誘導期を避ける爲、その前に不活性の CO_2 を20~30分間懸濁液に通じて置く。光源は500 watt のランプを用いた。反応後水に溶けた CO_2 又は炭酸を沈澱剤により除き、溶液又は懸濁質中の放射能を Geiger 計数管により測定して炭素同化の度を検する。

先づかゝる放射性指示薬を用ひる方法と従来の Warburg 等のマノメーターによる方法を同時に用ひ實驗したに、光合成速度は兩者共實驗誤差内にて一致した。又種々の抗働質 (HCN, Phenylurethane 等) により同化が一部又は完全に停止する事も兩者にて同様である。これらより活性炭素 C^* の交換反應は起らず、不活性の場合と同様にすべて同化されると思はれる。尚、alga 内の放射能 (C^*) 即ち alga により還元される C^*O_2 量は期待される如く光の照射時間に正しく比例する。

同化により生成される中間物質を確定する爲短時間 (1~5分) C^*O_2 に曝らした後細胞を殺し、不溶性物質は遠心器又は濾過により分離、又は種々の有機溶媒による抽出等を行つた後、化學的に分析した。尚、Chlorella の水に不溶性の部分は72% H_2SO_4 で加水分解した後に處理した。例へば、光合成の理論に重要な役割を占める formaldehyde の如き揮発性の物質の生成を確かめる爲には、 C^*O_2 を通じた懸濁液に carrier として formaldehyde を加へ煮沸し、その蒸氣を2,4-dinitrophenylhydrazine 溶液に通ずる、しかして得られる hydrazone に就て放射能を検したるに不活性であつた。同様に proteins, amino acids, starch 等に就いても検したが不活性にてこれらの内には C^* が含まれてゐなかつた。しかし他の種々の検査の結果、活性分子内には1個の OH 基と COOH 基の存在する事が解つた。

次に Chlorella は暗黒にても C^*O_2 同化を行ふ。その同化量と時間の關係は光同化の際の如く比例せず、或る飽和値に達する。又暗黒同化は光合成に比べ僅少である。しかし抗働質に對する實驗結果は兩者共同一にて、Chlorella pyrenoidosa が Chlorella vulgaris に比べ強い作用を有する事も兩者に就いて

同一である。これは暗黒同化が光合成の第一段である事を暗示する。又、暗黒同化は可逆反應にて、葉綠素の濃度には無關係である。更に光合成では C^*O_2 の一部のみしか C^*OOH 基に還元されぬが、暗黒同化では大部分が C^*OOH 基になつてゐる事が解つた。(水渡)

19. 放射性炭素による光合成 III. 中間生成物の超遠心分離

S. Ruben, M. D. Kamen 及 L. H. Perry,
J. Am. Chem. Soc., 62, 3450~1 (1940).

光合成の問題を解決する目的にて、放射性炭素を用ひて炭酸瓦斯の光又は暗黒同化により生ずる中間生成物を分離確定せんとしてゐるが、前報の如く化學的檢出では不充分であつたので茲では超遠心器によりその分子量を測定した。

一般に超遠心作用による分子量の決定には (1) 沈降速度測定と (2) 沈降平衡測定との2つの方法がある。前者は約1時間で行ひ、後者は數日を要する。従つて C^{11} の半減期が21分であるから前者の方法に依つた。装置は Mc Bain 及 Leyda の opaque analytical ultracentrifuge を用ひた。 C^*O_2 に曝らした Chlorella 水溶液を普通の遠心器にてかけ濾過した後、上述の超遠心器にかけ、廻轉後 C^* の放射能の減少を測定した。その結果は次表の如くである。

C^*O_2 の同化時間	廻轉速度	廻轉時間	沈降速度 恒 數
4分 (光)	2250	85	6.2×10^{-14}
10 " "	2250	90	6.1
10 " "	2400	60	5.7
20 " "	2000	120	7.5
20 (暗黒)	2250	70	8.6

平均値は 7.0×10^{-14} (c. g. s. 單位) である。不幸にして同化條件と沈降速度恒數との關係は得られなかつた。しかし sucrose の沈降速度と比較すると面白い。それは Leyda により實驗的に 1.7×10^{-14} , Mc Bain により理論的に 2.3×10^{-14} の値が得られてゐる。即ち sucrose の約4倍の分子量を有する。(水渡)

20. 放射性炭素による光合成 IV 成中間生成物の分子量及び光合成の一理論

S. Ruben 及 M. D. Kamen, *J. Am. Chem.*

Soc., 62, 3451~5 (1940).

一般に擴散恒数 D と沈降速度恒数 s とから次式により分子量 M が計算される。(R: 瓦斯恒数, V : 溶質の比容積, ρ : 溶媒の密度)

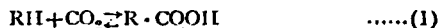
$$M = \frac{RTs}{D(1-\rho V)}$$

D の値は前報(上述)に得られてゐる。 s は次の如く sintered glass plate technique により求めた。 C^*O_2 に曝した Chlorella 溶液を約1分間煮沸し遠心器により分離したる後、上液を diffusion cell に入れ C^* の放射能の測定より擴散速度を得た。その平均値は $0.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。即ち、 $\rho = 1 \text{ g/cc}$ にて $s = 7.0 \times 10^{-14}$, $D = 0.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるが、KBr を加へた溶液では $\rho = 1.22 \text{ g/cc}$ にして $s = 6.2 \times 10^{-14}$, $D = 0.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となるから $V = \frac{s_2 D_1 - s_1 D_2}{s_2 D_1 \rho_1 - s_1 D_2 \rho_2} = 0.57 \text{ cc/g}$. を得た。

これらの値より分子量を計算したるに、光合成及び暗黒反応いづれも約1000となつた。即ち生成物は大きな分子である。

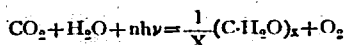
Willstätter 及 Stoll の考へに従ひ光合成の多くの説は次の2つの假定に基づいて立てられてゐる。(1) CO_2 と chlorophyll との附加化合物の生成。(2) その formaldehyde への光還元。しかし附加化合物に就いては直接の證明は未だなく、寧ろ前述の如く、 CO_2 が高分子内の $COOH$ 基への變換が考へられる。又 formaldehyde も検出されなかつた。

扱て、一次反應は光化學反應ではなく(熱反應多分酵素による接觸反應)と考へる。即ち

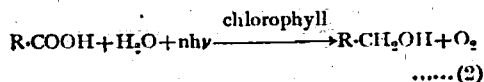


これは C^* が $COOH$ 基に存在する事及び小さな分子に就いて計算すればこの反應の自由エネルギー變化が5~10 kcal である事より程當である。尙、紫外線が光合成を抑制するが、それは(1)式の暗黒變換を防ぐのであらう。 CO_2 の一次還元過程はすべての場合に起るが、光合成と暗黒反應との主なる差は前者に於ては二次反應が光化學吸熱であり、後者に於ては發熱反應であると思はれる。

二次的の光化學反應に關しては、光合成の一般式



の代りに



と考へる。formaldehyde 生成には135 kcal 要するに對し、上式に要するエネルギーは約110 kcal である。かくの如く高分子機構は熱力學的のみならず、低濃度物質の重合を考へなくてよいので動力學的にも都合がよい。

又、光合成と暗黒反應の生成物が前述の如く略々同一の分子量及び化學的性質を有する事より(1)(2)兩式のRは同一であらう。しかも(2)式の $R \cdot CH_2OH$ が更に他の CO_2 を取り、これを繰返して長い carbohydrate chain を作ると考へる。

半減期の長い活性炭素を用ふれば、更に詳細な研究が出来る。(水渡)

21. 酸素水素反應(Ⅰ) 第三爆發限界

O. Oldenberg 及 H. S. Sommers; *J. Chem.*

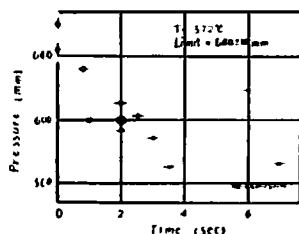
Phys. 9, 114~7 (1941).

前報 [*J. Chem. Phys.*; 8, 468 (1940), 本誌14巻抄録252頁] に於ては KCl を塗附したパイレックス管に於ける酸素水素反應の第二限界壓に關して報告したが、この報告に於てはそれに引續いて、第三爆發限界に就て得られた結果を述べて居る。

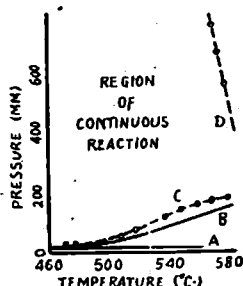
第三限界壓に於ては全壓が高くなるので容器を破壊する恐れがあるから之を抑制するつもりで容器内壁に KCl を厚く塗つた。その結果、360cc. のパイレックス(或は石英)容器で、47~77cm.Hg. の無壓、540~575°C に於て數百回に亘つて爆發を起す事が出来たが一度も容器は破壊されなかつた。容器の大きさは直徑 5cm. 長さ12cm. のものを用ひた。

高温に加熱された容器内に先づ水素を入れてから酸素を入れるのであるが、この順序を逆にすると始めから爆發になつて了ひ易い。これは恐らく、第二限界以下で見られる爆發に屬するものであらう。扱斯くして第三爆發限界を求め様とするのであるが、常に相當の誘導期間が現れる。而してこの誘導期間の長さは最初の壓力が高い程短くなる傾向があるのに何回も初壓を變へて誘導期間と初壓の關係を求め之を延長して誘導期間零の時に對する壓力をとつて、第三限界とした。その一例を示すと第一圖の如きもので第二圖は斯くして得た限界曲線である。 [*J. Chem. Phys.* 7, 279 (1939), 本誌第13巻抄録203頁のものと同じなり。]

この反應機構としては大體 B. Lewis-von Elbe の理論に従て、



第一圖



第二圖



の如き三重衝突に依て H_2O_2 なる中間物質が出来て、これが低圧では餘り重要な意味を持たないが、壓力が高くなるとその生命が長引き



の様な過程の可能性もあつて連鎖反應が促進される様になる結果、第三爆發限界が現れると云ふ様な考へ方も出来るが、決定的な事は何も云へない。

Lewis 時の説に依ると容器の直徑 d と水素の爆發壓の間に

$$[\text{H}_2]_0 d^2 = \text{const.}$$

と云ふ關係があつて $[\text{O}_2]$ には無關係の様に云はれて居る。處が H_2 の壓力を 40cm. に固定しておいて O_2 の方を 22.4cm. にすると直ちに爆發が起るのであるが、 O_2 を 4.1~12.2cm. にすると爆發が全然起らなかつた。この結果は上の理論と少し違ふ様であるがこれで上の理論を全然否定するわけにもゆかない。容器の大きさに就ては、5cm. の直徑の場合に比して、6.2cm. の場合には爆發溫度が 572°C から 565°C 迄低下した。傾向としては上記理論に従つて居るわけである。併しこの時 Frank 等の云ふ様に對流現象の様なものも考慮せねばならない [Frank-Kamenetzky; *Acta Physicochim.*, 10, 365 (1939); O. K. Rice; *J. Chem. Phys.*, 8, 727 (1940)].

又バイレックス管に KCl を塗つた場合は塗らない場合に比して爆發溫度が高くなる。即ち、高壓で

は、KCl は、低速度反應も爆發反應も抑制する傾向に働くが、第二限界壓附近では KCl は低速度反應も抑制するのに爆發反應は促進して居る(第二圖)。何れも爆發現象に對して表面の影響を示すものであるが、而もその傾向が全く異つて居る事は注意すべき處である。こんな事から考へると、第二限界に於ける爆發は表面反應で第三限界では氣相反應と表面反應とが同時に並行して起つて居る様に見えるがはつきりした事はわからない。(後藤)

22. 銀の存在に於ける酸素水素反應

H. R. Heiple 及 B. Lewis. *J. Chem. Phys.*, 9, 120 (1941).

Hinshelwood 等の研究 (*Proc. Roy. Soc.*, 139, 521 (1933)) に依ると 700°C 附近に於ける銀の容器中では、酸素水素混合體の連鎖反應が抑制されたかの如き觀を呈すると云ふ事である。即ち石英容器中では反應が爆發的にさへなる様な溫度でも銀の容器内では、遅い表面反應しか起らないのである。若し連鎖反應の始源が氣相中に在りとすれば、上の事實は單に銀の表面が活性物質(連鎖傳播物質)を破壊すると云ふ事では説明出来ない事になる。寧ろ、連鎖傳播者は蒸氣の状態に在る銀或は銀の化合物の爲に氣相中で破壊されると考へた方がよいと云ふ事は既に著者の述べて居る處である。(Lewis & von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, (1938) 68頁)

そこで、この推論を實證する爲に次の様な實驗が行はれたのである。即ち硝子管の中央に銀片を置いて、 $625^\circ\sim 660^\circ\text{C}$ の程度に加熱する。この時の銀の蒸氣壓は殆ど測定出来ない程度である。茲に水素を通じても別に何も蒸發した形跡はない。然るに酸素を一時間許りも通すと褐色の沈積が硝子面上に現れる。(反射光で見ると青紫色に見える。) 酸素水素混合體を30分許り通じると、今度は金屬光澤をもつた緑褐色の厚い沈積物が明瞭に現れる。窒素の場合には極めて微かな沈積物が認められた。

上述の沈積物は硝子に溶け込んで居るので、これを溶解して除く事が出来ない。併し銀は分光學的に檢出出来る。磁器を用いるとこの表面沈積物は硝酸で溶解されるから銀の檢出は容易である。

酸素中での銀の蒸發と云ふ事は、既に知られて居る事實であつてこれは銀の揮發性酸化物が出来る爲

で、これが硝子表面で又分解するものと考へられて居る。併し酸素水素混合体に依る銀の蒸発現象は、それとは異り、表面反応に於ける銀原子の壊散 (sputtering) に依るものではないかと考へられる。恐らくこの銀原子の連鎖反応を抑制するものであらう、これで銀の容器内の現象に關する謎が解けた事になる。

尙、著者達は、酸素水素爆発反応の第三限界に就て特に容器の大きさ、表面の性質、不活性氣體、及び温度等の影響に注意して研究を續けて來たが、表面で連鎖が破壊される事及び連鎖の分枝と云ふ事を假定して説明出来るから、第三爆発限界も、分枝的連鎖反応に熱効果の重疊したものと考へる著者等の説を支持するものと述べて居る。(後藤)

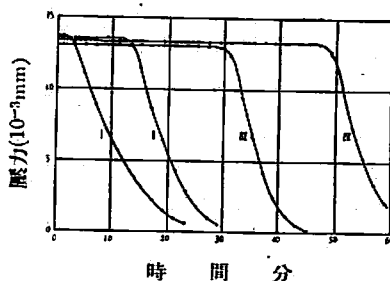
23. Pd 觸媒の CO に依る被害

M. G. T. Burrows 及 W. H. Stockmayer, *Proc. Roy. Soc., A*, 176, 474~83 (1940).

先に Chapman 及 Gregory は Pd を 700°C に於て先づ H_2 中で 1 時間續いて真空中數時間の處理を行つた後、常温に於て酸水素反應を行はせると、始め 90 分間も反應が完全に抑制される事を見出した。(本誌 9, 抄録 p. 3, 4 参照) 所が其後 Cadwallander は、等しい装置で、 O_2 及 H_2 中で無聲放電を交互に繰返へす事數日間に及んだ處、induction period が出なくなつたのである。此事實の説明として、硝子の部分から CO_2 が逃げ出し、之は液態空氣の温度でも 10^{-6}mmHg 程度の蒸氣壓を持つてゐるから、液態空氣の trap で捕獲出來ぬ微量の CO_2 が加熱 Pd 上で H_2 に依つて CO に還元され、此 CO が Pd の毒物として働き induction period を出すものとした。即ち豫め CO_2 が出なくなる迄装置を清浄にすれば、induction period が現れないし、更に斯く induction period の出なくなつた装置へ極微量の CO を入れてやれば、Chapman 等が觀察したと同様の induction period を出す事が出來たのである。

そこで著者は上記の如く無聲放電處理に依り induction period の出なくなつた状態に於て、Pd に對する CO の毒作用の特性を調べた所、次の如き諸點を明かにした。

1) Pd に 3 時間微量の CO を接觸せしめて後、約 0.1mmHg の $(2\text{H}_2+\text{O}_2)$ 瓦斯を導入反應せしめる



曲線 I : $\text{CO} = 0.78 \times 10^{-5}\text{mm}$; 1.5 分子層
 曲線 II : $\text{CO} = 1.56 \times 10^{-5}\text{mm}$; 3 分子層
 曲線 III : $\text{CO} = 2.6 \times 10^{-5}\text{mm}$; 5 分子層
 曲線 IV : $\text{CO} = 3.64 \times 10^{-5}\text{mm}$; 7 分子層

と、圖の如く CO の量の増すにつれて induction period が長くなる。又反應を完全に抑制するに足る最小量は大概單分子層である事が分つた。

2) CO と $(2\text{H}_2+\text{O}_2)$ 瓦斯を同時に反應管に導入すると、始め一分間以内に少し反應し、其後一旦反應は完全に抑制され、而して一定時間後反應は正常通り進行する。之は CO 被覆が非常に早く且つ完全である事を物語る。

3) CO を豫め Pd に接觸せしめ而る後 $(2\text{H}_2+\text{O}_2)$ 瓦斯を入れて現はれる induction period の長さは、 $(2\text{H}_2+\text{O}_2)$ 瓦斯の壓力の大となる程短くなる。又酸水素混合瓦斯が當量比でない時は、induction period は O_2 の分壓の大なる程短くなるが、 H_2 の分壓によつて大體無影響である。

又 Pd に $(\text{CO}+\text{O}_2)$ を適當時間接觸せしめて置いて後、 $(2\text{H}_2+\text{O}_2)$ を導入した時は、induction period は現はれぬが、之に反して $(\text{CO}+\text{H}_2)$ を接觸せしめて置いて後、 (H_2+O_2) を導入すれば induction period が現はれる。

4) 以上の如く CO は一時的の毒物で、 O_2 に依つては勿論、酸水素混合物中の O_2 に依つても取去られるものである。

5) induction period の長さは反應温度の上昇と共に短くなる。

以上の實驗結果から、De la Rive の假説を支持し、吸着に關して若干の假定を置く事によつて現象を説明せんと試みる事は次の如くである。

即ち De la Rive に依れば、金屬觸媒に依る酸水素反應は、前以て酸化された金屬が、水素に依つて還元される事の連鎖だとするのであるが、著者に依

れば、 CO_2 生成も之と類似と見て、金属酸化物が CO に依つて還元され CO_2 が生成する。此の反覆だと考へる。今 Pd に CO が接触すれば、其量が単分子層を造るだけあれば、速に強固な被覆をなし、 O_2 がやつて来て金属と酸化物を造る隙を殆んど與へない。従つて水及 CO_2 の生成を極度に減少せしめる。其結果として induction period を生ずる。 CO の量の増すにつれて被覆膜の強固性が大となり、induction をより顯著ならしめる。之に反して CO の量が小であれば、酸化物が出来易く従つて CO の取去る速さは大となり、水生成速度は速に最大となる。

(小野)

24. 固体による蒸気の吸着と表面電位差

A. A. Frost 及 V. R. Hurka, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3335~40 (1940).

一般に瓦斯が金属に吸着する場合其の金属の熱イオン仕事函数や光電子限界値に影響を與へる事は明かな事實である。又吸着によつて所謂ポルタポテンシアル或は表面電位が影響を受けるであらう事は想像に難くない。Dean, Gatty 及び Rideal (*Trans. Farad. Soc.*, 36, 161 (1940)) は種々の異相界面に吸着層によつて生ずる電位差を論議してゐる。

此の論文は實際に表面電位を測定にかけて吸着によつて生ずる影響を調査したもので、斯る意味で興味ある實驗である。著者の行つた實驗の方法は吸着問題を研究する上に於いて新味があり又將來性がある。

實驗は二つの部分に分れてゐて最初は直接に電気計を用ひて測定し、次に振動電極の方法で測定が行はれてゐる。(前者を直接法と呼び後者を間接法と假稱する。)

直接法

此の方法の装置は二つの金鍍金の圓筒形の電極より成り、一方の電極にはパラフィンやコロヂオン膜等の種々の吸着体の薄膜をつけて之に對する瓦斯吸着の影響を32型のラヂオ管より成る電気計によつて測定にかけるのである。詳細は Nottingham の連結法に従ひ眞空管グリッドに電極の一方を連結せしめてある。

測定値は(最大値をとる)第一表の如くである。

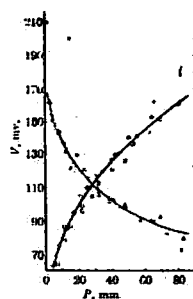
第一表
電位差 (ミリボルト)

蒸 氣	一方の電極表面	
	パラフィン	コロヂオン
H_2O	0	-75
NH_3	+150	-100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+50	-400
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	+100	-400
CHCl_3	-120	-250
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+100	-300
Camphor	+50	-100
CCl_4	0	-100
C_6H_6	0	-120

表に於て+は吸着体の薄膜のある電極が一方の電極に對して電位の増加を示したと云ふ意味である。電位變化は恐らく表面に於ける吸着分子の双極子によるものと考へられパラフィンに對する CCl_4 , C_6H_6 等が 0 であると云ふ事は其等の吸着分子の双極子能率が餘り無いと考へられるからである。 CHCl_3 が-である事は注目すべきである。

間接法(振動板法)

此の方法の装置は主要すると、二つの金鍍金の平行板コンデンサーより成り、一方の板を 200 サイクル(毎秒)で振動せしめる。其の時表面の電位が二つの板の間に差違があれば其のサーキットには交流が流れる。此の微弱交流を増幅装置にかけ、電位差計の系と連結して測定を行ふのである。測定は一方の板にパラフィン或は p-ニトロアニリン等の吸着体薄膜をつけ、之に對して種々の瓦斯の影響が調査されてゐる。エチルアセートに就いては第一圖の如くなつてゐる。縦軸は電位(ミリボルト)、横軸は瓦斯



の壓力 (mm.Hg.) をとつてある。圖中正の傾斜を有する曲線はエチルアセート—パラフィンで、負の傾斜を有する曲線はエチルアセート—p-ニトロアニリンである。表面がパラフィンと p-ニトロアニリンとでは吸着による電氣的性質が

正反對の傾向を示してゐる事は注目すべきである。

間接法の實驗としては此の外にパラフィンに對す

るクロロホルムの測定があるが、ポテンシアルと瓦斯壓力との關係は、壓力が増加する程ポテンシアルが低下すると云ふ結果を得てゐる。

又パラフィンに對するベンゼンの吸着に就いても測定を行つてゐるが、之は上記同様ポテンシアル瓦斯壓力曲線は負の傾斜を示してゐる。

今表面はパラフィンで直接法の數値をとつて比較すると下表の如くなり、

瓦	ス	直接法	間接法
エチルアセテート		+100 m. v.	+110 m. v.
クロロホルム		-120	-210
ベンゼン		0	-30

數値の符號は一致してゐる事が解る。測定にかかるポテンシアルが正であるか負であるかと云ふ事は吸着層に於ける双極子の配列によると考へられ、クロロホルムはパラフィン表面に吸着した場合吸着分子の双極子は正電荷が表面に直ぐ出てゐない様な状態で配列され、一方エチルアセテート分子は正電荷が表面に直ぐむき出しに出てゐる状態で配列されてゐると考へる事が出来る。(川北)

25. ガラスの表面に於ける水晶石の膜について

J. W. French, *Nature*, 146, 687 (1940).

數年前に Mr. Dennis Taylor は透過する光の量を増さんが爲に光學的表面を疊らすと云ふ特許を取つた。其の後此の方法は Langmuir, Blodgett, Strong Cartwright 等の人々に依り相續いて研究せられ種々なる條件が提出せられた。

之等の現象に對する説明としては大體に於て次の三つの條件が上げられる。(1) 膜の外側と内側の兩面に於て同じ量丈の光が反射せられる。(2) 其の光の相がお互に干涉して目に見える「反射光の範圍」に於てはお互に消される。(3) 水晶石の膜(他の人々の研究の場合には水晶石以外に種々なる物があるが)は或る厚さを持たねばならない。

之等の條件は干涉に依つて表面の反射を減少せし

めると云ふ方法であつて眞に重要な光の透過に對する條件ではない。實際の場合透過を問題にする限りに於ては膜の厚さは適當に加減すると云ふ必要はない。それは唯機械的な考察に依つてのみ決定されるのであつて他に何等の説明を必要としないのではなからうか?

空氣と硝子の境を入つたり出たりする時に透過する光の量は Young の式 $\frac{(N-1)^2}{(N+1)^2}$ (N は硝子の屈折率) から決定されるのであり相互關係のある場合には更に一般的なる $\frac{(N_1-N_2)^2}{(N_1+N_2)^2}$ が用ひられるのである。例へば屈折率 1.65 のフリントガラスのレンズに 100 の光が來たとすると空氣からフリントレンズ表面に入る時に 94 丈通りフリントレンズ中から空氣へ出る時に 88.6 丈通る從つて全體としての光の損失は 11.6 である。

若し此の際屈折率 1.35 の水晶石の膜がフリントレンズの表面に重ねられたとすると空氣から水晶石膜に入る時に 97.8, 水晶石膜からフリントレンズへ行く時に 96.82, フリントレンズから水晶石膜へ行く時に 95.85, 水晶石膜から空氣中へ出る時に 93.75 の光を通す從つて全體として前の 11.64 の損失に對し 6.25 の損失で済むわけである。之は實際に膜をつけて調べた場合の結果と一致してゐる。

若しつける物の屈折率が 1.285 になれば全體の光の損失はもつと少くなり 6.05 となるわけである。若しつける物の屈折率がガラスの屈折率の平方根になれば最も良いわけであるから(此の點 Blodgett 等の結果と一致してゐる。)ガラスの屈折率のもつと大きい物があれば最も良いわけである。と云ふのは實際に得られる膜として水晶石よりも屈折率の小さい物が無いからである。

反射を問題にした場合にはかなり廣い制限内に於て膜の厚さは光の透過に對して影響はないけれども back reflection (背面の反射) には明かに關係があるわけである。之は干涉の結果として光の強さに關係があるからである。(土橋)