隆極線オツシログラフの化學への應用に就て

小野宗三郎

吾々が常に知りたいと望みながら共變化が早過ぎて追跡の困難乃至不可能であつた事が多く ある. 急速な物理的乃至化學的平衡に達する迄の過程例へば固體への氣體の吸着する際の平衡 に速する迄の過程だとか或は爆發の生起衰退の模様だとか其他幾多ある. 然るに陰極線オツシ ログラフとは電氣的變化を慣性の無い電子の變位に移して其變化を遅れ無く追跡記錄するもの である. 其故上述の急速物理化學的變化の內, 夫が同時に電氣變化である時或は電氣的現象に 變化を生ぜしめる場合には, 此オツシログラフに依つて其變化を明視化する事が可能となる譯 である. 其故オツシログラフは此方面に有力なる手段となるものであつて將來の發展が豫想さ れるので今迄に現はれた二三の例を列舉して紹介をしやうと思ふ. オツシログラフに就ては內 外に適當な著書のあることであるから文末に參考書名を記すに止める事とする.

â 體吸着現象への應用¹

周間一氣體系に就て、(A) 氣壓を或一定壓(真空をも含む)から他の一定壓に急に變化した場 合、(B) 或は又固體の溫度を急に變化した場合、平衡に速する迄に固體表面に起る急速過程を 明かにする事は吸着現象を研究する上に極めて重要な事である。 夫れにも拘らす其變化を追跡 するのに適當な方法の無かつた為に 未だ此方面は未開拓と言つてよい狀態にある。 Johnson 及 Vick は W が清浄な時電子放出の作用函数 φ₁ が 4.56 Volt であるのに O₂ で表面が汚れて ゐる時は φ₂=9.2 Volt と成る事及び電子放出が溫度に依つて Rickardson の式に従つて變化す る事に着目して上記の如き早い吸着蒸發或は溫度變化を電子放出能に變換して之をオツシログ



ラフに取つたのである.

装置, 第一圖に於て, T は反應管であつて中央に W 線像が張つてある. 熱電子流は陽極

小野・陰極線オツシログラフの化學への應用に就て (紹介) ・ Vol. XII

A に依つて挿集されて、無誘導抵抗 R, を通る。 共結果オツシログクフ CR.O² の上下の偏 向板に電位差として掛けられる。G は保護管で A の約四倍の面積を持つ。圖の左部にあるの は直線的 Time Sweeper である。働作の要點を述べると、五極管の制御グリッドが充分大きい 負荷を持ち補助グリッドが正規の正電位を持つ時は、陽極電壓が 50 Volt 以上であれば、陽 極電流は陽極電流に無關係である。開閉器 Sa を閉ちるとオッシログラフの光點は電池 Sa に 依つて輝膜の左側に來る。B₄ の150 Volt 全部を五極管の陽極に掛けると、安定電流 Ia 一之 は制御グリッドに依つて可變である一が流れる。Sa を開けると、蓄電池 C は充電され、オッ シログラフの時間傾向板の電位 V は高電位に反對する様に増加して來る。 其故效果的左陽極 電壓 Va は落ちて來る。然し Va は最大値から出發し、100 Volt 低下しても Ia に實質的に變 化がないのである。依つて

$$I_{a} = -C \frac{dV}{dt}$$

であるから、 dV dt 印ち光點移動速度は輝膜の右端を過ぎる迄一定と成つてゐる。 而も 此速度 は常電池の容量 C を適當に構定し而してグリツドバイアスを P なるポテンシオメーターで 調節する事に依つて追跡すべき現象に應じて任意に變じ得る。 Sa は二極開閉器であつて, 一組 の極は前述の時間軸起動に用ひ、他の一組は反應管の繊維の温度を變化するとか氣體送入の係 の磁石切斷器を開けるとか反應を始動せしめるのに用ひる。 Sa のどちら 側かに リレー 或は delay を挿入する事に依つて反應を Time Sweeper の始動する時刻より一定時間先き或は後に 起させるやうに出來る。第一圖はリレーを挿入して直列抵抗を短絡する事に依つて, 繊係温度 を念に上げる事を示す。 Sa 及び Sa を切換へると標準振動が現象軸に入つて來て, 之と時間軸 とで混く圖形を反應一時間圖形と同一の乾板に燒付けて反應の時間の標準としてゐる。因みに オツシェグラフと反應器との時間の選れの總和は 10⁻¹ 秒以内であり, 寫眞撮影可能の最大光 點移動速度は 2×10⁶ cm/秒である。

實驗. a) 10⁻⁰ mmHg 懸の O. によつて固體表面の汚される場合. 恒温に於て氣壓を變じ た時に平衡に達する迄の過程を研究するのに,反應系を一方からポムプで引きながら他方から 氣體を送入して,以つて固體に 10⁻⁰ mmHg 程度の壓力の氣體を接觸せしめた時の變化が如何 なるかに就て行はれた. 即ち Knudsen の式に從ひ體積 V の瓦斯溜の時間等及び時間 1 に於け る氣壓を夫々 P。及 Pi として, 長さ l, 經 d なる導管を經て一定壓 p' で引く眞空ポンプに 織がる系を考へる. 此系の大いさと眞空度が分子流の條件を滿足するものであれば

$$\frac{\mathbf{p}_{t} - \mathbf{p}'}{\mathbf{p}_{0} - \mathbf{p}'} = e^{-\frac{C}{V^{t}}} ; \quad C = \frac{62.8 \times 10^{3}}{M^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{T}{273}\right) \frac{d^{3}}{1}$$
(1)

が成立する, M は氣體の分子量, T は絕對溫度, C は "conductance"である。斯くの如き 氣相條件に於て氣體沈積を行つた時のオツシログラフは第二圖の實線の如くになる。Wへの酸 素の吸着が 10⁻³秒以下で完了した事を示す。圖より見れば,最初部分的に O. で被覆されてゐ たのが先づ急に清淨と成り積いて最初よりもづつと高度に汚れる事が, 10⁻⁵mm 程度の微量の O. 送入に依る熱電子電流の上昇及低下に依つて認定されるのである。點線は(1)式に依つて計 算された繊維に接觸される氣體の壓力の時間的變化を示す.

b) 温度を上げる場合。吸着膜で被覆されてゐる繊維の温度を急に上げて恒溫に於ける蒸發 過程を見るのが主なる目的である。共為に最初の熱的不安定な部分を分離出来る條件を撰ばね ばならぬ。其故先づ清淨 W の温度急昇の際の平衡になる迄の過程を知らねばならぬ。 Langmuir

52

及 Jones³⁾ に依れば、最初温度 T, なる針金を急に温度 T。に成る様に切り換へてから熱的平



衡に近づく際の時間 t に於ける溫度を Tt とすれば次式が成立する.

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} = e^{i\left\{\frac{W(t - u - u')}{RT_2}\right\}}$$
(2)

式中 W は温度を T。に保つ為に要するエネルギー(ワット), H は熱容量 $\left(\frac{-99}{\underline{b}}, \underline{\psi}\right)$ n 及 n' は温度及び W に特有な恒數である.



第三圖に於て,實線は清淨 W を2065°K から急に 2445°K に上昇せしめた時の電子電流の上 昇を示すオツシログラフ記録で第四圖の上方曲線より圖示されたものである, 監線は (2) 式か ら計算される繊維の温度上昇であり, 波線は重理論温度に對應して Richardson の式より算出 される熱電子流の上昇を示す.曲線の比較をして見ると、(2)式の小さな範圍の温度上昇に於て の理論を 300° といふ上昇に迄擴張したにも拘らず、オツシログラフは計算される電子流に敏 感に追隨してゐる事が分る.而して此結果は再生的である.實線の最初の部分の遅れ約0.1秒は リレーの為めである.第四圖の下側の曲線は最初酸素を吸着せしめた後 2065° から急に 2445°

に上昇せしめた時の記録で最初の温度では比較的安定であるが、より高温となると早く蒸發し て清淨面の電子放出能への復歸が指數函數的である事を示す。第四/圖の同様な寫眞である。

c) 10⁻⁶ mmHg 以上の壓力の O₂ に依つて汚される場合、Lamgmuir 及 Johns⁹ の研究に依 れば、酸素は 10⁻⁶ mmHg の壓力下に W 上に單原子層を形成し、之が生成は瞬間的であると 汚へられ共安定性は 2000°K にて敷分、2500°K にて1~2秒の程度である。更に高壓になると、 酸化反應が優勢と成り其結果 WO₃ の生成と成り、之は非常に蒸發しやすいとある。今2000°K に於て 10⁻⁶ mmHg 以上の酸素を送入して W を汚した時の蒸發過程を見ると第五圖に見る やうに電子電流は 10⁻⁶ mmHg 以下で汚した面の電子電流を示す中央の水平線よりすつと小と



成るが、2000°K といふ温度で蒸發が僅か2秒位で完了して(安定な O: 吸着膜では数分)清淨 面に相當した値に成るが、僅に残つてゐる酸素の為にか更に再び汚れて電子電流は低下して行 く事を示す。W 上の酸素膜は二種ある事は之からも明瞭である.⁵⁾

吸着粒子の滯溜時間並に蒸發熱。斯くの如く W 上の酸素吸着膜の生成蒸發過程が熱電子流 の變化として明視化されたので、次には更にオツシログラフから W 上の酸素吸着粒子の滯溜 時間及蒸發熱の算出を行つた。 Langmuir⁰¹ に依れば、熱電子電流 i を變化せしめる如き吸着 層に依つて被覆された面の部分 Ø は次の如くして表はされる。

$$\theta = \frac{\log i_{\theta} - \log i_{h}}{\log i_{1} - \log i_{\theta}}$$
(3)

ie, i, 及 ie は夫々部分的に被覆された面, 完全被覆面及清淨面の熱電子電流を示す. 此式は被 覆度が稀薄であるといふ假定の下に成立する.

T なる温度に於て吸着粒子の W 上の平均滯溜時間を τ とすれば, θ は又時間 t に依つて 継化する。

$$\theta_t = \theta_0 e^{-i/\tau}$$

(4)

θ。及 θ, は夫×時間零及 ι に於ける被殺部分を示す。又 τ は温度及蒸發熱に關係する筈で ある。即ち

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT}$$

(5)

τ。の意味に就ては後述するが、其物理的解釋及數值は確定的でない.

前述の如く第四圖の上方の曲線は清淨 W の温度を T,より急に T。に上昇せしめた時の電子電流の上昇であり、下の方は始め T,で酸素を吸着したものを同じく T。に上昇した時、T。 に於て徐々に蒸發に依つて電子電流が恢復してゆく模様を示すものである。上曲線は熱的平衡

の成立する時刻を示すが故に下曲線の 其時刻以後の部分は 恒温蒸發過程を 示すものに他なら ぬ、此過程に於て時間 t₁ 及 t₂ に於ける被覆部分を失々 0₁ 及 0₂ とすれば、(3)式より

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{\log i_0(2) - \log i_0}{\log i_0(1) - \log i_0}$$

又(4)式より

$$\log \frac{\theta_2}{\theta_1} = -\frac{t_2 - t_1}{\tau} \tag{6}$$

即ち第四闘の如き一組の曲線から、温度 T₂ に於ける r の値が(6)式の直線の傾きから出て 來る. 斯くして T₂ が 2377°~2548°K 迄の種々の温度に於ける實驗を總括すれば、第六圖を



得る. 卽ち之より 2548°K に於て τ=0.36秒であるが, 温度の降下と共に大となつて, 2362°K では τ=3.49秒と成る.

又(5)式より log τ を温度の逆數に對して圖示すれば,第七圖の如き直線を得る. 之より蒸



發熱 Eは E=147.000±3.000 カロリー/瓦原子 と成る。(Langmuir の結果は, 温度 1856~

No. 2

2070°K で 162.000 カロリーである。) 此 E の値は繊維の條件に依つて種々變動する。 即ち長 らく使用して酸化還元を繰り返へした試料では此値は大きくなり、反對に面が汚れて電子放出 が炭素不純物を思はしめる如き特性を有する時は E の値は小さく成る。

又 で。の數値は第七圖から 8×10⁻¹⁴ 秒であつて, Frenkel の理論¹¹に依れば結晶格子上の原 子の振動の週期は 10⁻¹³ 秒であるが, 之と數値的によく一致してゐる.

以上の結果を要約すると、W上のO。の吸着膜の沈積過程及蒸發過程の研究であつて、O。 壓10⁻⁶mmHg で 10⁻³秒以内に安定な吸着膜を造り、過剰のO。に依つて、WO。生成が優勢 と成り膜は不安定と成る.安定なO。吸着膜の 2377~2548°K の範圍に於ける 蒸發速度を調 べ、吸着粒子の平均滞溜時間が 2548°K で 0.36秒、2362°K で 3.49秒なる事が分つた.又蒸 發熱は147.000±3.000カロリーと算定された.

ポムベ内の爆發の研究⁵⁾

爆發の研究方法として色々あるであらうが、此處で開題として居るのは、爆發が起ればイオン化が起り系内の電導度が増加するとし之を尺度として爆發の强さ、進行速度、繼續時間及び 減衰する模様等を見而して可燃物のアンチノツク性(Klopfestigkeit)に何等かの關連を付けん とするにある。

第八岡は共装置を示す。I はブラウン管、d は發振管で650サイクルの振動を出し、之は e に



依つて増巾され更に「に依つて變壓されて、ブラウン管に掛けられる. 振動回路は圖より明か な如く爆發ボムベ 11 內の兩極間即ち h なる銅輪とボムベの壁が短絡されぬ限り切られてゐ る. h は先端の輪以外は絕緣物で被覆されてゐる. l は發火させる為の電極で, 位置は挿入個所 の 20mm 下, 之より h 輪迄 110mm にしてある. i は瓦斯送入用, k は壓力測定用導管である. 111 は蓄音器を改造した寫眞裝置で, 發火と撮影とを司る. 要領は廻轉盤に接觸子が付いてゐ て一囘轉に一度, 丁度カメラが光點の正面に來た時, 高周波裝置の一次問路を閉ちる様になつ てゐる. 剃刀接觸子 O は開閉器 P に通じ, 夫は此囘路を再び中斷する. 共故發火は囘路が n のみならず P にも閉ぢてゐる時のみ起る. 囘路が閉ぢると q なるシャツターが開く. ボムベ が短絡されず 650 の振動が入つてない間は陰極線集束を正確に 50 サイクルとして置くと, 廻

轉せる乾板上に光點が波形を帯くので之を以て時間の標準とする事が出来る。

斯くして水素及び種々の炭化水素と空氣混合物の爆發に依つて得られるオツシログラフは第 九嗣の如くである.爆發は左より右に進行し、最初左側は50サイクルの波形が現はれ、續いて



第九國 左上より右下へ順次に, II:(第一表實驗2); ヘプタン(20); メタン(4); エチレン(上方が 實驗8); ペンゼン(10及11); ヘクサン(15); チクロヘキサン(17); チクロヘキモン(18).

現はれる小さいキツクは獣火を示す。而して最後に 650 サイクルの振動が大きい振巾を以て現 はれる之の振巾は爆發の强さに關係するものであり、繊糖時間はイオン化時間と呼ばれる。獣 火からイオン化の時迄の時間は、爆發が獣火點から h 迄進行する時間を表はすものとして、之

實驗番號	氣體の種類	可燃物の含有量(%)	イオン化時間(秒)	州の進行速度 (米/ _{で売の} 秒)
1	<u>ж</u>	35.49	0.04::	>20
2	水析	46.20	0.036	>20
3	* # ~	9.33	-	2.82
4	メタン	19.13	0.057	2.89
5	エチレン	5.52		5,24
6	エチレン	6.37		5.79
7	エチレン	7.28		6.11
8	エチレン	8.96	0.076	4.78
9	エチレン	9.13		3.66
10	ペンゼン	2,75	0.085	2.62
11	ベンゼン	3.01	0.085	2.89
12	ペンゼン	3.23	0.060	2.97
13	ベンゼン	4.04	1999 B	2.56
14	ヘキサン	2.80	0.054	1.67
15	ヘキサン	3.18	0.065	2.34
16	ヘキサン	3.28		2.44
17	チクロヘキサン	3.07	0.100	3.33
18	チクロヘキセン	2.74	0.107	3.66
19	チクロヘキセン	3.67	-	2.04
20	ヘプタン		0.045	2.90
21	水素	26.07	0.058	>20
22	水 業	44.17	0.050	>20
23	ベンゼン	2.65	0.068	2.33
24	水 素	25.32	0.063	
25	メタン	8.75	0.031	
26	エチレン	7.38	0.087	
27	ベンゼン	3.05	0.082	
28	ベンゼン	4.06	0.064	

第 一 表

Vol. XII

より畑の進行速度を算出してゐる。第一表は斯くして得られた結果を示す。實驗21~23は銅輪 と點火點との距離を 20mm とした場合、實驗24~28 は銅線の被覆を取つて輪と點火點との距 離を 110mm にしたもので, 後者の場合は點火と同時にイオン化振動が入つて來るから焙の進 行速度は算出出來ぬ。

以上の結果を見ると、イオン化時間に就ては、同一の混合物でも組成に依つて變化するもの であるが、混合物は丁度爆發域の中央に位する組成を取つてゐるのであつて、上記各種の可燃 物空氣混合物のイオン化時間の大小の順に並べると; H₂、ヘプタン、メタン、ヘクサン、エチ レン、ベンゼン、チクロヘキサン、及びチクロヘキセン、水素が最小で脂肪族之に續き、芳香 族が最大である、此順列はモーター内のアンチノツク性の順列とよく一致するのである。又爆 發圖形を各瓦斯に就て模型的に比較すると第十圖の如くに成る、爆發の終止期に於てイオンの



衰退の仕方に差がある事が分る。水素及脂肪族のものは芳香族のものに比して短い尻尾を持つ てゐる輪狀電極の位置を變へても圖形の位置を變するが著しく形を變へることはなく、又絶緣 被覆物を取つてもイオン化時間を長くするが、衰退期の模様には變化がない。

3) 威應コイルに依る氣體發火の機構の研究"

電気放電に依る發火(Ignition)現象は、夫に與る因子が多様であるので非常に複雑であつて 非機構に関する理論も熟説(Thermal Theory)及動起說(Excitation Theory)等があるが確定的 のものはない、感聴コイル放電に依るものも共主なる因子である二次囘路のインダクタンス成 分(Component)及容量成分の影響が古くから調べられてゐるが、此二つの因子谷の獨自の役 割をもつと明瞭にしたい必要があつた譯である。Finch等は此因子の各一つを他に影響を與へ ずに變化せしめて其發火をオツシログラフに取つて組織的に研究したのである。

ー次回路切斷に依る (2CO+O₂+5% H₂)混合氣體中の發火の代表的な電流一時間オツシロ グラムは第十一圖 (7) の如くである.上部曲線はインダクタンス成分に依るものであり,原點 近くの曲線の缺除部分は容量成分に依るものである。一次回路を再び閉ちる事に依つて放電を 終止せしめる迄の時間を特別の裝置に依つて 任意に調節して,(8)~(12)なるオツシログラフ を得た。即ちインダクタンス成分の繼續時間に依る影響を見た譯である。發火中の放電兩極間 の電位差は一定である事が別のオツシログラフから實測されるので,電流一時間曲線の面積か ら,發火の際消費されるエネルギーが算出される。第2表は斯くしてインダクタンス成分に對 する發火の關係を表はしたものであつて,インダクタンス成分は非常に大きい役割を演ずるも のである事が分る.又發火を起すのに最小のエネルギーが存在する事が分る.

又容量成分を調節した時現はれる結果を述べると、蓄電器に依つて短絡された放電開瞭に直 列に二極管を入れ、繊維を充分加熱したものと之と同じで蓄電器を取去つて容量成分を消去し たものとを比較すると、(2CO+O₂+H₂%)混合氣體に對して共發火力に殆んど差がないのであ



二	参 № オツシログラム	インダクタンス成分 いエネルギー m.J.	インダクタンス成分 の概頼時間 m. sec.	贫火力 = [^{1000/成小} 發火壓] mmilg	最小發火脈 mmlig
放電終了後	8	20.5	2.81	9.4:	106
$\mathbf{T}_{\mathbf{a}}$	<u>Ω</u>	9.2	0.79	7.70	1:30
T_{a}	10	7.4	0.59	• 7.41	149
T,	11	5.2	0.39	6.50	154
Ŧ,	12	2.4	0.20	5.13	195
T		¥90.15	0.02	4.26	225

Vol. XII

る、又二極管を蓄電器に依つて短絡し、繊維を冷いまいにして置いて、正常な容量成分だけで インダクタンス成分が無視出來る位に小さい時は、(2CO+O₂+5% H₂)混合氣體に對しては、 容量成分のみを以てしては、どうしても發火せしめ得ない。又(CH₄+O₂)混合氣體に對しては、 非常に高い壓力の時のみ發火せしめ得る。更に放電の尖頭電流及インダクタンスのエネルギー に對する發火力の關係が、(2CO+O₂+5% H₂)、(CH₄+2O₂)及び(2H₂+O₂)混合氣體に就て 定量的に調べられた、結局發火力にはインダクタンス成分のエネルギーが一番大きい役割を演 する事が明かにされた。

4) 高速度粒子計劃への應用

近時目覺しく發展した原子核內化學反應に於て不可缺な高速度粒子の確認計數する方法の一つとして廣く用ひられてゐるので事新く述べるまでもないがついでに"Newer Alchemy"¹⁰⁾の



一節を拜借して簡單に附加する事とする。例へ ば粒子の計数には、第十二圖の如くa粒子は金 屬薄膜 A を通して確認室に入るが、平行に絕 縁して置かれた B 板に依つて止められる。3~ 5 ミリ離れてわる此兩板には兩極間に出來るイ オンを迅速に取り除く為め充分なる電壓が掛け られる。一個の a 粒子が入れば共為に B の電 歴の僅かの上昇となつて現はれるから、之を適 営に増申して現象傾向板に掛ければよい。斯く



して得られるオツシログラフは第十三闘の如きもので 垂直線は一つ一つの a 粒子の 出現に相 當するフレである. 寫真フヰルムを迅速に運動せしめて一分間に 1000 程度の粒子を分離記録 する事が出來る. 同様にしてプロトンやヂュトロンでも計數出來るが寫真から分るやうに等し い速度のものでもイオン化力の差によつてプロトンに依る"kick"は a 粒子に依るもの \約 1/4 と成つてゐるので, 兩者の區別が出來る.

下の寫眞は中性子に依つて反跳せしめられた ヘリウム 核の計數を示す。5000 の中性子に對して高々一個の反跳 He 核が生する事と成る。 a 粒子等に依る原子內化學反應の生成物の計數 も同様にして行はれる。

以上陰極線オツシログラフの 化學への應用の 二三の例を 羅列するに止まつて 別に結論はない。將來の發展を期待して擱筆する。

麥考書

文

E. A. Alberti; Braunsche Kathodenstrahlen und ihre Anwendung (Springer 1932).

R. A. Wattson-Watt, J. F. Hert & L. H. Bainbridge-Bell; Application of Cathode Ray Oscillograph in Radio Reserch (IIis, Maj. Stat. Off. 1933).

米澤滋及高橋明; 上記 Walt の著書の課本(コロナ 単昭和十年)・

鈴木久王及大河平光雄; ブラウン管(工政會 昭和十

- Johnson M. C. & Vick F. A., Proc. Roy. Soc. (A), 151, 296 次 308 (1935).
- Cosor Type C, Gass forcussing type; Bedfovd, J. Inst. Elect Engr., 71, 75 (1932).
- Langmuir & Jones, Gen. Elect. Rev. 30, 408 (1927).
- Isangmuir & Jones; Chem. Rev. 13, 147 (1953);
 後藤, 物化進; 9, 110 (昭和十年) 紹介参照
- 5) Roberts, Proc. Roy. Soc. [A], 152, 445 (1935).

一年).

- 鈴木久王及大河平光雄; ブラウン管の應用(昭和九 年).
- 淺尾荘一郎; ブラウン 皆並に電子顕微鏡論. (電子工學講座,共立社,昭和十二年).
- 笠井完; 陰極線オツシログラフ (昭和十二年)。
- J. T. McGreogor-Morris & J. A. Henly : Cathode Ray Oscillegraphy (Chapman 1936).

獻

- 6) Langmuir, Phy. Rev. 22, 357 (1923).
- 7) Frenkel, Z. Physik., 26, 117 (1924).
- .8) Tausz J., Görlächer u. Lorentzen J., Z. ang. Chem., 44, 693 (1931).
- Bradford B. W. & Finch G. L., Chem. Rev. 21, 221 (1037).
- Lord Rutherford, "Newer Alchemp." (Cambridg 1937).