

抄 録

27. p-H₂ と o-D₂ の NO による常磁性
轉移(重水素核の磁気能率)L. Farkas & U. Garbatski, *J. Chem.**Phys.*, 6, 260~3 (1938).

p-H₂ と o-D₂ の常磁性轉移速度を比較する事は兩原子核の磁気能率の比を知り、又此の轉移に關する Wigner や Kalkar & Teller の量子理論の檢證をする上に於て甚だ興味がある。O₂ によつては既に行はれたが、本報では NO について行つてゐる。



NO は基底状態の $^2\Pi_{1/2}$ level は反磁性で $^2\Pi_{3/2}$ level が常磁性なる事を考へて、實驗結果から速度恒数を計算すると k_{H_2} の方が k_{D_2} より10倍大きくなる。又 O₂ の作用と比較すると、NO の方が5倍作用が強烈である。NO の方がより活性なる理由は以前には迴轉量子の 0→1 轉移 (337 cal) のエネルギーと NO の $^2\Pi_{3/2}$ level (353 cal) のエネルギーの間の一種の共鳴に依るものと説明されたが、本實驗に於て o-D₂ の際は (170 cal) かやうなエネルギーの共鳴が無いにもかかわらず NO の方が5倍強烈であるから、此の原因は結局不明なれども、反磁性の $^2\Pi_{1/2}$ 状態も轉移に作用があるとなると、NO と O₂ は大體同じ活性度となる。

實驗に依て得た速度恒数を Wigner の理論式と Kalkar & Teller の次の理論式とに入れて原子核の

$$\frac{k_{\text{H}_2}^{(27)}}{k_{\text{D}_2}^{(27)}} = \frac{\mu_{\text{H}}^2 S_{\text{D}} (2S_{\text{H}}+1) [\xi(S_{\text{H}}+1) + S_{\text{H}}]}{2\mu_{\text{D}}^2 S_{\text{H}} (2S_{\text{D}}+1) [S_{\text{D}}+1 + \xi S_{\text{D}}]},$$

$$\xi = \frac{\sum_{J=\text{odd}} (2J+1) e^{-E_J/RT}}{\sum_{J=\text{even}} (2J+1) e^{-E_J/RT}}, \quad \begin{array}{l} S: \text{mechanical} \\ \text{moment of} \\ \text{proton or} \\ \text{deuteron} \end{array}$$

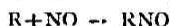
磁気能率の比 $\mu_{\text{H}}/\mu_{\text{D}}$ を求めると、Wigner の式では O₂, NO 共に $\mu_{\text{H}}/\mu_{\text{D}}=3.8$, Kalkar の式では O₂ の時4, NO の時3.3となる。後者の O₂ と NO の値が一致しないのは此の理論の基礎假定の温度 2T と T に於ては NO 分子のエネルギー分布が最早等しくないからで、結局 Wigner と Kalkar の兩者からの値の差は甚だ少なく、兩者の理論の何れが事實に近いか決定し難いと著者は云つてゐる。今 $\mu_{\text{H}}/\mu_{\text{D}}=3.8$ とし、Stern の分子線の偏れから求めた $\mu_{\text{H}}=2.46$ n. magneton を入れると、 $\mu_{\text{D}}=0.65$ n. m. となり、Rabi

の原子線の偏れから求めた $\mu_{\text{D}}=0.85$ n. m. と可なり差があるが、此れは幾分の實驗の誤差と、Rabi の方法では Deuteron-electron のスピン×スピンの相互作用が入つて来るから幾分高い値となつたもので、轉移の場合は分子の磁場に於ける行動を考へねばならないから、Stern の値を用ゐて重水素核の磁気能率として、0.65 n. m. となつた。(仲田)

28. 有機物の均一分解反應の抑制

F. O. Rice and O. L. Polly, *J. Chem.**Phys.*, 6, 273~9 (1938).

有機化合物の均一分解反應の抑制については、二つの過程が考へられる。即其の第一は添加物質が連鎖遊離基と結合して分子を作り、依て反應速度を減退せしめるもので、酸化窒素、alkyl nitrite 等は之に屬する。即



第二の種類の抑制は、他の物質を加へる事により置換が起り、連鎖過程を續けるにはあまり有效でない様な他の基によつて、連鎖遊離基が置換へられる事に依て起る。プロピレンは、炭化水素、エーテル、アセトン、アセトアルデヒドの分解を抑制するが、その作用は連鎖遊離基 R が allyl-基に依つて置換へられるからである。



而も allyl-基はメチル基やエチル基程に連鎖に有効でないから抑制が起るのである。

炭化水素又はエーテルの場合には之等の作用は同一であるが、アセトン又はアセトアルデヒドの場合には酸化窒素又は alkyl nitrite とプロピレンとは著しき對照をなす。

著者はそこで、アセトアルデヒドの分解に於ける ethyl nitrite の抑制作用について實驗を行つた。即 300°C に於て、酸素により誘起せられる連鎖は、抑制劑の濃度が酸素と同一であるか、若くはそれ以上の時完全に抑制される。500°C に於ては ethyl nitrite の抑制作用はあまり有効でなく、ethyl nitrite 自身は短い連鎖を誘起する。酸素により誘起せられる場合、酸素一分子に對して一個の ethyl nitrite の添加は、連鎖の長さに對して、500°C では殆ど影響はないが、300°C の時は完全に抑制される。少量の酸化窒素の

30. 波長 546 mμ 及 436 mμ の光による アセチレンの臭素化

K. I. Müller u. H.-J. Schumacher, *Z. physik. Chem.* [B], 39, 352~70 (1938).

Booher 及 Rollefson は以前に此の問題を研究して、アセチレンの濃度の大小に依り、反応速度の異なる事を見て、一つの反応機構を決定した。然るに著者は此の實驗結果に疑問を懐き、又 Rollefson の反応機構中に Br_2 -基を假定して居る事に對しても、以前に反對を表明した。そこで此の反応機構を決定するために、此の實驗を行つたのである。

波長 436 mμ 及 546 mμ の光に依て、アセチレン及臭素から二臭化エチレンの生成を、60°C 及 120°C の間で測定した。而してアセチレンは 15~160 mm、臭素は 15~80 mm に變化せしめ、又之にヘリウム、窒素、炭酸ガス及二臭化エチレン等を約 1400 mm 迄加へてその影響を見た。

反応速度はアセチレンの濃度が大なる時その濃度に比例して大となる。之は Rollefson の主張と全く反對である。光の強さは 436 mμ 及 546 mμ のものに對して、夫々 1.1×10^{15} hv/min 及 4×10^{15} hv/min であつたが、反応速度は此の光の強さの一乗に比例する。臭素の影響は臭素の壓力が大になるに従て次第に少くなる。結局反應速度式として次の如きものを得た。

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = + \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2]}{dt} = \frac{k[\text{Iaba}][\text{C}_2\text{H}_2]}{[\text{Br}_2] + k'} \dots\dots\dots (1)$$

以上の結果から反應機構として次の如きものが考へられる。

- (1) $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$
 $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br}_2^* \quad \text{Br}_2^* + \text{M} \rightarrow 2\text{Br} \quad (546\text{m}\mu)$
- (2) $\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}$
- (3) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} + \text{Br} = \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 + \text{Br}$
- (4) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 + \text{Br}$
- (5) $\text{Br} \rightarrow \text{器壁} = \frac{1}{2}\text{Br}_2$

此等の反應式より (1) なる速度式が得られる。而して上の機構は Br_2 -基を取扱つて居ない。

窒素、炭酸ガス、ヘリウム、二臭化エチレンを加へて全壓と k との關係を見ると、100 mm 迄の小さい壓では全壓に比例するが、之より次第に全壓の影響は小となり、約 600 mm なる限界に至つて全壓の

影響はなくなる。

臭素原子は此の反應の條件では器壁反應で消えると考えられる。而して臭素原子は擴散又は對流に依て器壁に達する。低壓の場合には主として擴散が起り、その速度は壓力に逆比例する。壓力が増すと、原子の濃度が大となり、従て臭素化の速度も増す。然るに此の反應は發熱反應であるから、次第に對流の影響が現れて、壓力の影響が減少する。而して充分大なる壓力に至ると、原子が器壁に達する速度は可なり小となる。一方器壁の近くでは原子が強く接觸して居るために、原子の濃度が一定になり、原子の消失する速度は、専ら原子濃度に關係して、全壓には無關係になるのである。

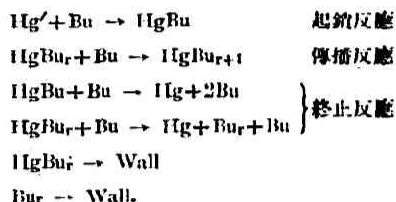
k 及 k' の溫度係數から、(2), (3), (4) の反應の活性化熱が夫々 3 kcal, 11 kcal, 5 kcal として出された。又量子收量は 90°C でアセチレン及臭素の壓力が共に 100 mm、全壓が 200 mm の時 $4 \cdot 10^4$ Mol/hv であつた。
(長谷川)

31. ブタジエンの光重合

G. Gee, *Trans. Farad. Soc.*, 34, 712~28 (1938).

ブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$) は 2300 Å 以上の波長では吸収はないが、水銀蒸氣の存在で水銀燈 (2537 Å) を照射すると光重合を起す。重なる生成物は不揮発性の重合物で反應管壁に附着する。副生成物としては、反應溫度が 15°C では、二重合物及びブテンが多く、100°C では水素が多い。

氣相の光化學反應の機構は、先づ水銀原子の勵起より、連鎖反應にて進む (Bu はブタジエン)。



量子生成率はブタジエンの初壓には關係なく、約 0.3 で小である。

此の實驗の條件では熱反應は見出されてゐないが、光を切つた後にも、指數函数的に減衰する暗黒反應が數秒持續する。これは反應管壁での重合反應である。表面の影響を見るに、量子收率は變化しないが、暗黒反應速度は壁の表面積と共に増加する。その機構は、



Pa なる活成重合物が、可逆的に Bu を吸収し、(PaBu) なる吸着複合物となり、Bu 一分子増加した Pa' となる。Pi は不活性複合物である。

連鎖反応は活性重合物への Bu の附加反応であり、終止反応は、Bu 分子内の安定形への異性化である。

(八木)

32. 活性中心の特殊性より観たる觸媒被毒

Ⅶ. 酸化アルミニウム上に於ける、エチルアルコール脱水反応の動力學

Ⅷ. 酸化アルミニウム上のアルコール脱水反応に於て、同族列アルコール分子 $C_nH_{2n+2}O$ の方位について

Ⅸ. 酸化アルミニウム上のアルコール脱水反応に於て、同族列アルコール分子 $C_nH_{2n+2}O$ に於けるメチル置換體の活性化熱に對する影響

Alexander Bork u. A. A. Tolstopjatowa, *Acta Physicochim. U. R. S. S. S. R.*, 8, 577-616 (1938).

Ⅷ. 著者は以前にアルコール脱水反応に於ても、アルコール脱水素反応と同様な、次の式が成立すべき事を示した。

$$\frac{dm}{dt} = k_1 \frac{M-m}{M} \quad (1)$$

M: 単位時間に反応管に入る反應物質のモル数。

m: 単位時間に反應する物質のモル数。

反應物質に豫め生成物を加へた時、単位時間に反應管に入る全モル数を N とすると、(1)から

$$k = m \frac{\frac{a_2}{a_1}(N-M) + M}{M - \frac{m}{2}} \quad (2)$$

$k = k_1$, t は實驗中一定にして置いた。 a_1, a_2 は夫々今の場合アルコール及水の吸着係数をあらはす。

$N = M$ のとき

$$k = \frac{Mm}{M - \frac{m}{2}} \quad (3)$$

次に(2)より

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{kM - m(\frac{k}{2} + M)}{m(N-M)} \quad (4)$$

又

$$m = \frac{kM}{\frac{a_2}{a_1}(N-M) + M + \frac{k}{2}} \quad (5)$$

今反應生成物による逆反應の影響を考へて見ると、

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{x_0 - x}{x_0 \left(\frac{a_2}{a_1} + \frac{a_3}{a_1} - 1 \right) x} - k_2 \frac{\frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{a_3}{a_1} x_2}{\left[x_0 + \left(\frac{a_2}{a_1} + \frac{a_3}{a_1} - 1 \right) x \right]^2} \quad (6)$$

x_0 : 初濃度, a_3 : エチレンの吸着係数, 此の式に於て

$$\frac{a_2}{a_1} + \frac{a_3}{a_1} - 1 = 0 \quad (7)$$

と假定すれば

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{x_0 - x}{x_0} - k_2 \frac{\frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{a_3}{a_1} x_2}{x_0^2} \quad (8)$$

此の式の第一項は(1)に一致し、第二項は(7)なる關係により 0.25 を越える事はない。實際の場合に於ては此の項を無視し得る。

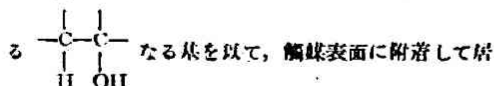
酸化アルミニウム觸媒の活性度を常に一定に保ち乍ら、エチルアルコールの脱水反應が實驗せられた。

外挿法により純アルコールに對して得た m の値から、(3)により k を求め、更に(5)により計算せる m の理論値と、m の實驗値とはよく一致した。又 $\frac{a_2}{a_1}$ なる水とエチルアルコールの吸着係数の比は 350°C に於て 0.65 であることを見出した。即エチルアルコールの脱水反應も(1)に依て進行することが確められた。

又種々の温度に於て得た m の實驗値から k を求め、之より活性化熱を出し、更に各温度に於ける理論的な k の値が得られ、次いで m の理論値を計算せるに、よく前の實驗値と一致した。此の事は、 $\frac{a_2}{a_1}$ が此の實驗の範囲内では温度に全く無關係か、又は少しは關係しても、 $\frac{a_2}{a_1}(N-M)$ が M に比較して非常に小さいために、k に影響を與へない事を示す。而して此の反應は零次反應になるのではない事を見出した。

Ⅷ. エチル-, n-プロピル-, i-プロピルアルコールについて、Ⅶに於けると同様な實驗を行つた。此の場合も前と同様、m の實驗値と計算値とはよく一致した。即之等のアルコールの脱水反應も、(1)に依て進行する事を示して居る。而して n-プロピル-, エチル-, i-プロピルアルコールについて $\frac{a_2}{a_1}$ なる値は

夫々0.63, 0.65, 0.66なる値を得た。又(7)なる關係より理論的にも、各アルコールの吸着係数が等しくなればならぬ。各アルコールが同じ吸着係数を有する事から、之等のアルコール分子は、各々共通な



なる基を以て、觸媒表面に附着して居ると考へられる。二性子炭型 Dublett-Typus の説によるとアルコールの脱水反應に於て一つの活性中心に依て $\begin{array}{c} >C-C< \\ | & | \end{array}$ よりエチレン炭化水素を生じ、他の活性中心に依て $\begin{array}{c} | & | \\ H & O- \end{array}$ より水を生ずる。

而して各分子の觸媒表面上の滞在時間は各の分子量の平方根に比例する。即

$$\frac{\tau_{C_nH_{2n}+9O}}{\tau_{C_nH_{2n}+O}} = \sqrt{\frac{\mu_{C_nH_{2n}+2O}}{\mu_{C_nH_{2n}+O}}}$$

$$\frac{\tau_{C_nH_{2n}}}{\tau_{C_nH_{2n}}} = \sqrt{\frac{\mu_{C_nH_{2n}}}{\mu_{C_nH_{2n}}}}$$

II. Dohse は以前に、ボーキサイト上に於ける、アルコール脱水反應に對する置換體の影響について研究したが、それに依ると、 α -位置に於けるメチル基は、活性化熱を 5500 cal 減少せしめ、 β -, γ -位置に於けるメチル基は、夫々 2500, 500 cal を減少せしめる。そこで著者はエチル-, n -プロピル-, n -ブチル-, i -ブチル-, i -プロピル及 s -ブチルアルコールについて同様の實驗を行ひメチル基による影響を見た。而して次の如き結果を得た。

n -プロピル-, n -ブチル-, エチルアルコールの活性化熱はすべて 20220 cal, s -ブチル-, i -プロピルアルコールは 16000 cal, i -ブチルアルコールは 16450 cal であった。以上の結果より見ると、 β -炭素及 γ -炭素に於けるメチル基は、活性化熱に變化を與へない。 s -ブチル-, i -プロピルアルコールは、夫々 n -プロピル-, エチルアルコールの α -位置にメチル基の入つたものであるが、後者はその活性化熱は等しいのであるから、前者も等しくなる筈である。而して 4220 cal の減少は α -位置のメチル基の影響である。 i -ブチルアルコールには、 β -位置に二つのメチル基が入つて居るために、エチルアルコールよりも 3770 cal の減少を生じたと考へられる。而して Dohse の得た結果とは必ずしも一致しない値を得た。(長谷川)

33. シリカ・ゲルの撻變性

H. Freundlich & D. W. Gilling J. Chem.

Sci., 546 (1938).

シリカ・ゲルは從來撻變性を示さぬものとされて居り、實際之に超音波をかけても液化しなかつた [Freundlich etc. Koll. Beih. 37, 215 (1933)]. 處がその後、著者等が超音波に依る膠質の粘度の減少の研究中、上述の事は酸性ゲルの時に限るものである事を發見した。これは普通シリカ・ゲルをつくる時には HCl 溶液中に酢酸曹達を注ぎながらつくるから HCl 過剰になつて居るのである。この HCl 過剰のシリカ・ゾルを透析すると、徐々に凝固してゲルとなるが、斯うしてつくれたゲルは振盪したり、超音波をかけると液化するのである。勿論放置すれば又ゲルになる。斯んな性質が現れるのは多少アルカリ性の時で、pH 8.5~9.5 の程度の時である。而してこの範圍と云ふのは、シリカ・ゾルが、電解質で凝固する範圍に相當するものである。[Freundlich, Koll. Z. 39, 28 (1926)]. (後藤)

34. 撻變性(Thixotropy)の絕對單位に依る測定

C. F. Goodeve & G. W. Whitfield Trans.

Farad. Soc., 34, 511~20 (1938).

一般に膠質溶液の粘性が Newton 力學の法則に従はないと云ふ事はよく知られて居る事實で之に關する研究も多いが、この異常現象を表現す可き方法測定法に適切なるものがない爲にその理論的研究の進歩が阻れて居たわけである。然るに主として Freundlich 一派に依てなされた撻變性に關する研究が進むに連れてこの問題にも亦新しい局面が展開されて來た。

多くの膠質溶液は撻拌すると粘性が減少し放置すれば又元の状態に歸ると云ふ傾向がある (Ostwald の所謂構造粘性)。極端な場合にはゲルが振盪に依て液狀になる事がある。この等温可逆的な粘性の減少する現象を指して Freundlich は Thixotropy と名付けたのである。斯の種の現象の定量的測定は色々な方面から試みられた。併し何れも實驗的不便さや、不確實さを伴ふ上に、その膠質溶液の撻變性とその殘留粘性 (Residual viscosity) との區別が出来なかつた。

そこで著者等は、この現象の定量的定義を與へん

と試みたのであるが、之には時間的な要素と構造に關する強さを意味する要素をどうしても含まねばならない。前者に對しては時間的な粘性の變化を考へればよい。併し連續的に一定の強さの破壊作用を溶液に與へるならば結局は内部構造の突然成立の割合と外力に依る破壊の割合との間に平衡が成立する筈である。

そこで比較的弱い撓變性を示す系即ち内部構造が一部分成立する様な系に對して次の様な動力學的考察が可能となる。

今、外見上の粘度を η 、内部構造の完全に破壊された時の粘度 (Residual viscosity) を η_0 とする時次の様な關係が成立する様な x なる量を考へる。

$$\eta - \eta_0 = k'x \dots \dots \dots (1)$$

但し k' は單位の x に對する粘度 (dynes sec. cm⁻²) に相當する。若しこの系が、Newtonian fluid (Newton 力學的にとり扱へる液體) 中で動く處の固體性の "Cells" を含み、且つその數從てその容積が、放置されると増加するものと考へると、上の x は單位容積中に含まれるその Cell の全容積を意味する事になる。若し又、上の膠質粒子間に結合が起るとすれば x はこの結合體の濃度を現す事になる。そして、その x の最高値を x_m とする。

上の様な定義に依つて、内部構造の突然發生の割合は x の増大の割合と云ふ事になり、これはまだ結合されぬ膠質粒子の濃度 ($x_m - x$) に依て左右されるものと考へられる。今その關係を簡単に

$$\frac{dx}{dt} = k''(x_m - x)^a \dots \dots \dots (2)$$

と表し得るものとする。この a は反應次數に相當する値で、Smoluchowski に依れば $a=2$ とされて居る。

次にこの内部構造は外からの破壊作用に依て壊されるのであるが、この割合を破壊力 s に比例するものと假定すると、次の様に表される。

$$-\frac{dx}{dt} = Ksx \dots \dots \dots (3)$$

K は單位狀態の s 及び x に對する單位時内に起る Cell (或は結合體) の破壊數に相當する。

從て平衡狀態に於ては (2) と (3) とが釣合ふのであるから、結局

$$x = \frac{k''(x_m - x^a)}{Ks} \dots \dots \dots (4)$$

と云ふ事になる。破壊作用の大なる時或は内部構造性の弱い時には x は x_m に比して小さいと考へられ

るから (4) は近似的に次の如く書直せる。

$$x = \frac{k'x_m^a}{Ks} \dots \dots \dots (5)$$

即ち、(1) から

$$\eta - \eta_0 = \frac{k'k''x_m^a}{K} \frac{1}{s} = \frac{\theta}{s}$$

但し $\theta = \frac{k'k''x_m^a}{K}$ であつて、これは一定の系に就て恒數である。之を "coefficient of thixotropy" と呼ぶ事とすると、これは、上の構造粘性の増大の割合と破壊の割合との比を表す事になる。而してこれは單位表面積に對する力として測定される値である。

要するに、膠質溶液の見かけの粘度は内部構造破壊作用 s の逆數と直線關係にあると云ふ事になる。但しこれは s が比較的大なる場合であつて、 s が小なる時はこの見かけの粘度の増加の割合は減少する。故に之を換言すれば上の撓變係數 θ は s が相當大なる時の $\eta - \frac{1}{s}$ 曲線の極限傾斜を意味する事になる。而して上の曲線が $\frac{1}{s} = 0$ に於て粘度軸を截る點が η_0 即ち殘留粘度に相當し、これは所謂内部構造が完全に破壊されて、各粒子が夫々獨立に運動する時の粘度を意味するものであつて純媒質の粘度より大であるのが普通である。

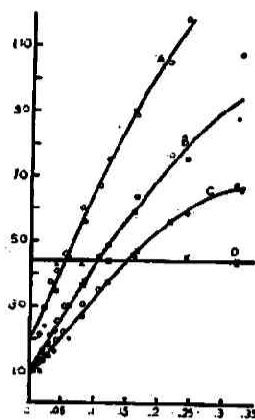
次にその測定法であるが、之には Couette 式の廻轉粘度計が用ひられた。普通は同心圓筒型を用ひて、外管を一定速度で廻轉する時、内管が之に伴つてネズれる角度を読むのであるが、著者は同心圓兼管を用ひた。この時求める粘度 η は次の如く與へられる。

$$\eta = \frac{F}{A} \cdot \frac{1}{s}$$

但し F はネズれを生ぜしめる力、 A は兩管相對する表面積、而して破壊作用 s は廻轉速度を兩管の間隔で除した値で示される。この間隔が大になる時は補正を施さねばならない。

實驗例として、mineral oil 中に 11% の炭素粉末を分散した懸濁體 (印刷用インク) を用ひ、上述の方法で、 η と $\frac{1}{s}$ の關係を求めて次の表及び圖に示す様な結果を得た。

附圖の 曲 線	油の 粘度	懸濁液の撓 變性係數 (dynes/cm ²)	殘 留 粘度 (poises)	備 考
A	13	470	18	3 per cent linoleic acid 添加
B	5	340	8.5	
C	5	245	8.3	



図の●印及び○印は夫々 0.98 及び 0.72 (radians, sec.⁻¹) の迴轉速度の下に 観測された粘度であつて 迴轉速度に依る大差を示して居ない。

即ち A, B 二曲線に於て $\eta - \frac{1}{s}$ の關係は相當廣範圍に互り大體 (6) 式に従ふ事がわかる。即ちこれらに現れる見かけの粘度は撓變性を帯び、高速度迴轉操作に依て破壊される事が示されるのである。 $\frac{1}{s}$ の大なる處では多少上の關係から逸背が認められる。C の場合は B の試料に微量の linoleic acid を加へたものであるが B に比して可成撓變性が減少して

居り、而も留殘粘度は殆ど變つて居ない事は興味ある事である。又 D なる水平線は粘度のわかつた Newtonian oil (普通の粘性を有する油) のみを用ひた場合でこの時には明かに η は $\frac{1}{s}$ に無關係になつて構造粘性を示して居ない。

尚、撓變性の甚しい場合即ゲルになつて了ふ様な場合に就ても考察されて居るが之に就ての詳しい事は後報に譲つて居る。(後藤)

35. 超音波の膠質溶液の粘度に及ぼす影響

H. Freundlich & D. W. Gillings, *Trans.*

Farad. Soc., 34, 649-660 (1938).

超音波が膠質溶液に作用した場合、其溶液が異常な所謂構造粘性を示す如きものに於てのみ、粘度の減少を起すことが各種の物質に就て觀察された。〔粘度測定法は上記抄録参照、超音波振動数：214 キロサイクル〕即ち迴轉速度を横軸とし之に對するフレの角を圖示すれば直線とならず、從つて異常粘度を示すものから出發すれば、異常性を消失して直線となると同時に粘度を減少して直線が横軸に對して倒れて來るといふ一般的な模様を示す。見掛上同じ粘度減少と言つても、尚詳細に觀察すれば、決して單一な原因に依るものでなくして各々の場合大いに異なる。先づ其内主な粘度降下の原因となるものは cavitation に依るものであつて、外壓 (10 氣壓) [或場合には真空] の適用に依つて此影響を除けば、超音場に於いて粘度減少が消失する例がある。即ちゴム、コッ

ン・エロー及ステアリン酸ソーダの場合が之に屬する。コットン・エローの場合、棒狀で流動重屈折性ある粒子が僅かの作用で小粒子に破壊され重屈折性を消失することが觀察された。之に反してステアリン酸曹達の場合にはより大きい棒狀粒子が出現し、超音波作用なき時にも徐々に起る熟成を促進したかの如き有様を呈する。次に cavitation の作用を除いても尚粘度減少が止まらぬ場合がある。即ちゼラチン及び寒天が此例であつて、ゼラチンの場合、一度粘度減少したものを放置すれば、再び粘度を増加し行く、而も其恢復が相當速い、此性質は新しく造つた試料にのみ現れる。先のゴムの場合にも粘度の恢復が認められる。以上の如く超音波に依つてゲルの構造が破壊されるのに色々種類があるやうで、ゼラチン等の場合には可逆的な破壊であり、コットン・エローのやうな場合には其可逆性が微弱であると見られる。 V_2O_5 やベンゾプルブリンの如きものでは異常粘性あるにも拘らず粘度減少は殆んど認められず、又オレイン酸曹達の如き正常な粘性を持つものでは全く認められなかつた。(小野)

36. 膠質系に於ける v. d. Waals 力

H. C. Hamaker, *Rec. trav. chim.*,

57, 61-72 (1938).

膠質系の諸性質に重要な役割をなす二個の粒子間に働く牽引力に關し、その作用範圍は原子間の場合と同程度であるとする者もあるが、コロイド粒子の大きさに相當した範圍に及ぶとしてよい。これは London-v. d. Waals 力に依ると考へられる。著者は茲に二個の球體間の v. d. Waals 力に就き論じ次の式を得た。

$$\text{エネルギー} \quad E = A \cdot E_Y(x)$$

$$\text{力} \quad F = \frac{A}{D_1} \cdot F_Y(x)$$

茲に A は $10^{-12} \sim 10^{-13}$ erg の恒數、 $E_Y(x)$, $F_Y(x)$ は $x = \frac{D_2}{D_1}$, $y = \frac{d}{D_1}$ (D_1, D_2 は兩球の直徑、 d は兩球間の最短距離) に關する函數にて $x \ll 1$ の時

$$E_Y(x) = \frac{y}{12(y+1)} \cdot \frac{1}{x}$$

$$F_Y(x) = \frac{y}{12(y+1)} \cdot \frac{1}{x^2}$$

である。

茲、ゾルに於ける粒子間の相互作用はそのエネル

ギーがブラウン運動の運動エネルギーと同一程度又はそれ以上の時に現はれると假定してよい。従つてその力の範囲はかゝる粒子の熱運動の平均運動エネルギーに等しいエネルギーの及ぶ距離に相當する。即ち

$$\Delta E_y(x) = kT = 4 \times 10^{-14} \text{erg (室温)} \dots (1)$$

Δ 及び $y(y \geq 1)$ の一定値に對して x (即ち力の範囲 d と最小球の直径の比) が定まる。且つ球の直径が増すと共に d が増加する。然して $E_y(x)$, $F_y(x)$ に幾に求めた数値を入れ次の結論に達する。(a) 二個の粒子間の v. d. Waals 力の及ぶ範囲は最小粒子の直径の 0.06~0.5 倍であり, (b) 最小粒子の大きさに比例し, 他の粒子の大きさにより餘り左右されぬ。尚粒子が球でなく不規則な形の時はその整向が問題となる。

更に, Freundlich の bentonite に關する thixotropy の實驗, Bradley の石英, 剛酸鹽の球間の凝集力の實驗, Buzaph の水中の石英粉末の平滑面への凝集に關する實驗結果に就き論じ, これら種々の條件の下に觀察された力が上述の理論より得られる値と略一致する事を見た。[然しこれらが眞に v. d. Waals 力であると云ふ直接の證明はない。]

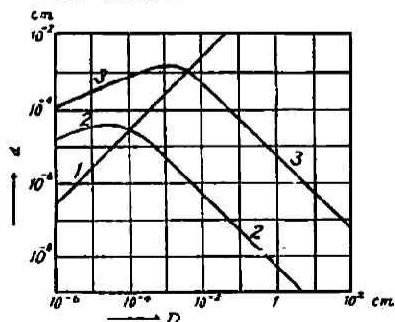
尚, ブラウン運動が觀察出来ぬ如き大きなコロイド粒子には (1) の代りに他の假定を要する。その時の作用範囲は力が粒子の重量と同一なる如き距離であるとする。即ち

$$\frac{\Delta}{D} F_y(x) = \frac{1}{6} \pi D^2 s g \dots (2)$$

茲に s は密度, $g = 981 \text{ cm. sec}^{-2}$ である。又, 撞球の球の如き大きな球體に關しては (鋭敏な天秤で丁度力が觀察されるから)

$$\frac{\Delta}{D} F_y(x) = \frac{1}{6} \pi D^2 s g \times 10^{-6} \dots (3)$$

の關係が成立する。



$y=1$ のとき (1) (2) (3) より球の直径と作用範囲との關係を求むるに圖の如くである。

(水渡)

37. Dilatancy

E. J. W. Verwey & J. H. De Boer, *Rec.*

trans. chim., 57, 332~9 (1938).

Dilatancy とは O. Reynolds (1885) により発見された現象にて, thixotropy に類似してゐる。弱き重力に對しては液體の如く舉動するが, 強き重力即ち急激な變形に對しては強く抵抗し, しかもその力を除くと再びもとの流體の性質を示す現象を云ふ。例へば石英粉末の高濃度の水中浮遊體に筥を靜かに入れると液は流れるが, 急に入れると強く抵抗する。

今, 例へば平均直径 3μ のカーボニル鐵 (100 gm) に無極性液體として四鹽化炭素の適量 (18 cm³) を混ぜると固き可塑性のペーストとなる。次にこれにオレイン酸の微量 (鐵粒子の表面を一分子層で覆ふに充分な量 50 mg) を加へると直ちに粘性度を低下し, 流動體即ち四鹽化炭素中の鐵粒子浮遊體と變ずる。しかして鐵粒子の沈下した部分と四鹽化炭素の澄んだ上層に分れる。前者の部分は尚流動性にて, dilatancy の現象をよく示す。

種々の物質の粉末 (Fe, Ni, SiO₂, タール, BaCO₃, Fe₂O₃, ガラス) 及び種々の無極性液體 (CCl₄, C₆H₁₀, n-C₁₀H₁₈, リグロイン) に就き上述の現象を検したるに, オレイン酸添加による流動化現象と生成した流動體の dilatancy 現象との間に平行關係が存在する。且つ, かゝる現象は金屬又は極性の強い無機物質に於て強く, 極性の弱い物質では弱い。溶液の種類には餘り關係しない。

可塑性ペーストは各粒子が v. d. Waals 力で互に連つた爲 close-packing とならず蜂集狀の loose packing の構造を有し, その間を液體が満すと考へる。オレイン酸添加により金屬又は極性物質の粒子は, その表面とオレイン酸の極性の COOH 基との間の強き力により, その基を内側にして取りまかれる。従つて粒子間の距離は大となり最早 v. d. Waals 力は作用しなくなり, 流動性となる。又粒子は滑り合ひ close packing に變ずるから餘分の液を分離する。尚, 生成流動體の dilatancy の現象をかゝる電氣二重層を有する close-packing の構造によりよく説明してゐる。

(水渡)

38. 銀の極微作用 (Oligodinamie) I.

J. Heiss, *Biochem. Z.*, 290, 99~103 (1937).

極微量の金屬が微生物に對して示す著しい作用を

指して、Oligodinamie と呼ぶのであるが、銀の示すバクテリアに対する殺菌性もこの種の現象として知られて居る。併しその意味は明瞭ではない。純銀線丈ではこの作用が現れないで、1) 熔中で加熱するとか、2) 室中に永く放置するとか、3) アルコールやエーテル中に漬けておくとか、4) H_2O_2 で処理するとか、又は 5) 食鹽中で陽極処理をするとか云ふ風な操作を施した時に始めて現れるので、この時可溶性の化合物が生成されてこれが殺菌性を示すと云ふ事も考へられる。併しまだ斯様な銀の化合物の作用か或はそれと元の銀との間の關係に依てこの作用が現れるのかが疑問になつたので、次の様な實驗が試みられた。

實驗 1) 殺菌性の試験には *Staphylococcus aureus* の培養基を用ひ、之に純銀線及び銀線的一端に AgCl を附着させたものを挿入した。その結果は圖の様に純銀線 (a) には何の變化も現れないが、AgCl をつけた方 (b) の周囲には明かに無菌帯が現れた。×印の處は銀線を培養基から外に露出させた部分で、無菌帯はこの露出部を越して又現れるのである。2) 次に之に別の純銀線を (C 部) 直角に交らせて接觸させると、今度はその線の周囲迄も無菌帯が出来る。3) 長い銀線的一端に AgCl をつけて培養基に漬けた後先の方から一定時間置きに切り放して行くとその殺菌性の現れ方の時間的推移がわかる。AgCl で活性化された部分との接觸時間が 40 分以下の程度には殺菌性が現れて居ない。4) 二本の銀線の方に AgCl をつけ、この間を長い鐵線で空中を通して橋をかけると矢張他の端の純銀線に殺菌性が現れる。

この作用は AgCl の代りに $AgNO_3$, Ag_2O , $CuCl_2$ を用ひても認められた。又 Ag の代りに他の重金属を用ひても同様であつた。

以上の様な實驗結果から、斯くの如き金屬の Oligodinamie は濃淡電池が形成される事に關聯するも



のであらうと考へられる。この理論的取扱ひに關しては次報に譲つて居る。(萩野)

39. 限外顯微鏡の新光源高壓水銀燈

K. Hoffmann, *Kolloid-Z.*, 83, 9~13 (1938).

限外顯微鏡の能力特にその判読し得る銳敏度は投射光線の明るさ従つて用ひた光源の光度に關係する。光源として今日迄電燈弧光燈太陽等が用ひられた。之等の光源は何れも高温輻射光を利用したもので、その光度は表面温度に依つて左右される。太陽の表面温度は約 $6000^{\circ}C$ にして、恐らく之以上の温度を固体に對して望むことは出来なだらうから高温輻射光として太陽に勝るものはない。

近頃用ひられて來た高壓水銀燈の弧光放電に於て得られる光は水銀の躍起原子より放出されるものであるから此の場合の光度は或定つた容積中の原子の數従つて壓力に比例することになる故に壓力を高めることに依つて非常に強い光が得られる譯である。

著者の用ひた高壓水銀燈は第一圖に示す如く石英製の球狀放電室がありその中には完全に氣化して充分な壓力を生ずるだけの水銀が入れてある。10 amp. 40 atm. で既に 40,000 stillb の光度に達し、之は弧光燈の光度の 2 倍になつてゐる。40 atm. の水銀蒸氣を得るには $675^{\circ}C$ の温度が必要である。此の温度に相當する壓力に赤熱状態にある石英體が耐えねばならぬ。1/10sec. の如き短時間の過負荷に依つて太陽の光度 165,000 stillb よりも大なる値 250,000 stillb を得た。

此の高壓水銀燈を限外顯微鏡の光源として用ひる爲に細隙のある保護箱點火を容易且つ確實ならしめる高周波交流線輪弧光の垂直な網隙光を直角に廻すプリズム第三圖等が用ひられてゐる。

高壓水銀燈の限外顯微鏡用光源としての利點は光度が甚だ大にして膠質粒子により強く屈折され且つ寫眞作用の強い短波長の光に富んでゐるので今迄出



A

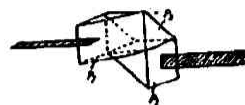
B

第二圖

来なかつた活潑なブラウン運動をするヒドロゾルの微粒子の顕微鏡寫眞を取ることが出来る點である。

第二圖 A は炭素弧光燈、B はこの水銀燈で撮つた膠質粒子の寫眞である。

(山北)



第三圖