

## 抄 録

26. アルキルハライドの廻轉異性體  
W. F. Edgell 及 G. Glockler, *J. Chem. Phys.*, 9, 375-6 (1941).

アルキルハライドに廻轉異性體の存することは實驗上異論なき事實である。その存在する型がシーストランス型であるか否か問題である。

$\text{CH}_3\text{Br}$  に於ける C-Br 特有の振動は  $603\text{ cm}^{-1}$  であり、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  では  $566\text{ cm}^{-1}$  である。 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  以上のものでは廻轉異性體に基く二つの振動数を生ずる。

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	$563\text{ cm}^{-1}$	$648\text{ cm}^{-1}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$563$ *	$642$ *
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	$564$ *	$642$ *
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	$563$ *	$647$ *

同様な現象が Cl 及び I の置換體によつても見られる。この振動は  $\text{CH}_2\text{X}$  基に隣つてゐる炭素原子に直接に結合する置換基によつて定まると云へる。

$\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{Y}$  型に屬する分子が  $\text{CH}_2\text{X}$  基と  $\text{CH}_2\text{Y}$  基の間に一定の方向性を持つのは 1-2ニクロルエタンに於ける關係と同様である。

現在二ハロゲン化エタンにはシーストランスの異性體が存在すると一般に考へられてゐる。トランス型の存在は水島、森野兩氏の固體ハロゲン化エタンに於て唯一の異性體として存在が確定せられた。

Kohlrausch 等の如くシス型をもう一つの異性體とするとその安定性を説明するのが困難である。寧ろ液體としては  $\text{C}_2$  型 ( $\text{CH}_2\text{X}$  基がトランス型より  $120^\circ$  廻轉した型) を取る方が従來の結果と一致するラマンに於て  $1600\text{ cm}^{-1}$  以下の偏光線の数はトランス 2, シス 9,  $\text{C}_2$  6 である。實際見出されてゐるのは 8 であるからトランスと  $\text{C}_2$  型をとればよく合ふ。電子廻折像及び雙極子測定の結果よりそのポテンシャル曲線はトランス構造から  $120^\circ$  の所に二つ極少が生ずる。又電子廻折よりすれば Cl-Cl の距離は  $44 \pm 0.1$  及び  $3.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$  となり、トランス及び  $\text{C}_2$  型の理論値とよく一致する。

この型の分子には何れもシス型の異性體の存在が證明し得ない。エタンすら振れ型  $\text{D}_{3h}$  型がよい様に思はれる。二ハロゲン化エタンでは液狀では恐らく振れ型 (トランス,  $\text{C}_2$  型) のみ存在してゐる。エチレンハライドの場合もトランス  $\text{C}_2$  構造が存在する

ものと思はれる。尚  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{R}$  型のアルキルハライドは  $\text{CH}_2\text{X}$  基の振動に關して二ハロゲン化エタンと同様な舉動をするから  $\text{CH}_2\text{X}$  基が  $\text{CH}_2\text{R}$  基に關して定まる廻轉の位置はトランス型とそれより  $120^\circ$  廻轉した型を持たねばならぬ。(石川)

27. 電子衝撃によつて沃度蒸氣中に生ずる負イオン

R. Buchdahl, *J. Chem. Phys.*, 9, 146-52 (1941).

著者は Lozier に依ると同様な装置を用ひて沃度蒸氣 ( $6 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$  mmHg) に電子を衝突させその衝突電子の速度を種々に (0—7V) 變じて生ずる負イオンの量及びその運動のエネルギーを測定した。

沃度分子のイオン生成に關する電子獲得斷面  $\sigma_i$  は次の如く定義出来る。

$$\sigma_i = \frac{I_i}{I_e \cdot \text{No of molecules/cm}^2 \times d \times f}$$

$d$  は電子の通過する距離、 $f$  は装置の構造に關する定數、 $I_i$  及び  $I_e$  はイオン及び電子電流。

$\sigma_i$  は衝撃電子速度の變化に伴つて變化し 0.4 V にて最大となり、1.75 及び 2.5 V にて極大を示す (3.5 V は不明瞭)。このイオンが  $\text{I}_2 + e \rightarrow \text{I}^- + \text{I}$  の反應から出来ることは  $\text{I}^-$  が持つ運動のエネルギーが上の反應から得られる運動エネルギーの理論値と一致することから判る。これから沃度の電子親和力を求めると  $3.0 \pm 0.2 \text{ V}$  が得られ従來の値と一致する。上の反應の最大收量は  $8 \times 10^{-4}$  と考へられるが上式の  $d$  が確定出来ぬから決定値ではない。

沃度分子の解離エネルギーはその原子の電子親和力よりも小さいから  $\text{I}_2 + e \rightarrow \text{I}^- + \text{I} + (E_{kin})$  は零速度電子によつても可成のイオンを生ずるが零から電子速度の増加と共にその收量を増し 0.4 V にて最大となる。その後急に減少する。 $\text{I}_2$  ポテンシャル曲線の底から  $\text{I}_2^-$  ポテンシャル曲線の垂直距離が 0.4 V に相當するから上の轉移が起る。

1.75 V 及 2.5 V の極大は沃度分子と電子の非弾性衝突によるものと考へられる。沃度分子の電子衝撃による直接勵起によると考へるよりは寧ろ  $\text{I}^-$  及び  $\text{I}^*$  のポテンシャル曲線の交點が 2.5 V 附近にあるので  $\text{I}_2 + e \rightarrow \text{I}^- + \text{I}^*$  の如き反應が起つてイオン生成量の減少がこの附近で妨げられて極大が出来るものと

想像される。

(石川)

### 28. 無聲放電によるオゾン発生

W. H. Otto 及 W. H. Bennett, *J. Chem.*

*Phys.*, 8, 890-903 (1940).

反應容器は亜鉛引きの鐵板製のものでその容量は18立方呎、この内に放電電極として次の三種類を使用した。第一は0.005時の眞直なタングステン線に1/4時の眞鍮の支持を添へたもの、第二0.001時のタングステンの針金の小片を針金に直角に並べて多數取付けたもの、第三は0.0009時のニツケル合金線にロヂウムを鍍金したものをを用ひた。對電極は二箇用ひてその面が空氣翼を形作る様に排列して放電によつて生じたオゾンを放電による電氣風によつて混合せられる様に工夫した。ガスは空氣を用ひて適當な溫度を與へ埃を除いた。生じたオゾンは0.0369立方呎を取り出して KI を通じて定量した。

毎アンペアに毎秒生ずるオゾンの發生量

(ミリ瓦にて)

放電	0.001 $\mu$ ニツケルにロヂウ ム鍍金せるもの	0.001 $\mu$ タングステ ン	0.005 $\mu$ タングス テン
d. C. +	1.05	1.20	1.95
a. C.	2.85	5.70	16.5
d. C. +	1.13	1.58	2.4
d. C. -	5.25	7.80	29.1
d. C. +	1.13	1.65	2.48

上の表より次の四つの事が判る。

- 1) 放電面の曲率半徑が少なればオゾン發生速度は少である。
- 2) ロヂウム被膜の作用は酸化膜の生成を妨げて曲率半徑を減少する。
- 3) 生成速度は放電電極が負極の方が正極よりも大である。
- 4) (3)の現象は小なる針金より大なる針金の場合によくおこる。

又16500箇の電子の中ただ一つの電子がオゾン分子を作ることになる。

他の金屬を放電電極として用ふると鋼鐵ではタングステンと同様に酸化膜が出来て被膜は銹色を呈する。白金では放電部分に正負何れの極でも稠密な眞黒な被膜が生ずる。この生成が大であるとオゾン發生速度も大である。酸化被膜は絶縁層として働きこれが破壊すると局部的な流光を生ずる。

空氣中に無聲放電をすると電極の周りに電離鞘(ionizing sheath), オゾン化鞘(ozonizing sheath)及び附着鞘(attachment sheath)の三つの部分を中心より外部に向つて上の順序に出来る。今假に負電極を考へるに電離鞘は電極面に生ずる少數電子が電場によつて突進して電離を起し雪崩狀に(avalanch)増加して $10^{-10}$  Coulomb 位迄に達する部分である。次のオゾン化鞘にてはかくして出来た電子が周囲の正イオンの作用によつてその速度が12.5V 以下に減じて酸素分子と衝突して $O+O_2 \rightarrow O_3$ の反應がおこる部分である。この外側に電子が分子狀酸素を勵起して遂に分子に附着して分子狀酸素イオンを作る部分がある、これを附着鞘と云ふ。電極が正の場合は電離鞘及びオゾン化鞘の幅が狭くて充分電子が電離をさせないし又分子を解離出来ないのでオゾンの生成量が少い、併しこの場合生ずる正イオンが鞘の厚さを増すし又解離がおこるときに勵起がおこつて紫外線を出して酸素分子を分解するので生成量は少し増す。一般に負電極の針金の太さが増すと鞘の幅も増すのでオゾンの収量は大になる。正電極の場合は電極の太いものは電極附近の電場が弱いから衝突によつてよく解離が起る。

(石川)

### 29. プロパンのカドミウム光増感反應

E. W. R. Steacie, D. J. LeRoy 及 R. Potvin,

*J. Chem. Phys.*, 9, 306-14 (1941).

エタン、プロパン、ブタンの原子狀水素との反應、水銀増感反應等は既に著者等により發表されたが、本研究はプロパンの水銀増感反應(本誌14,抄録71(昭15))に關聯してなされたものである。

使用した光の波長は主として3261Å 之は Cd( $5^2P_1$ )の原子に相當する。反應方法は前報と同様で一定量のプロパン(壓力約10cm)を反應管に循環せしめ、後に生成物を分析する。水素及びプロパンによるカドミウム3261Åの吸收は本實驗に於ては殆ど完全である。

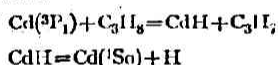
反應物質がプロパンのみの場合、反應の初速度は $4 \times 10^{-6}$  mol/sec で、之は量子生成率約0.6に當る。プロパンの壓力が高くなると反應速度は壓力に無關係になるが、低壓の場合は速度は減少する。之は恐らく光の吸收が不完全なためと思はれる。溫度の影響は265°-310°C迄は殆どないが、之より低温になると速度は減少する。之は反應管中の Cd の蒸氣が不充

分となるためであらう。

生成物の中の瓦斯状のものは水素、メタン、ブタンより成る。反応初期に於て水素、メタン、生成量は時間に比例する。末期に到つて水素の生成は幾分急速になるが之は二次反応が増すためである。生成物の中 $-80^{\circ}\text{C}$ にて液状のもの量はプロパンの消費量と非常によく平行してゐる。これは此等の生成が反応の一次的な部分にあることを示す。その成分は主としてヘキサン (2-Me-pentane, 3,2-di-Me-butane) であるが、之に少量のペンタン、ヘプタンを混じて居る。

反応物質がプロパンと水素なるときも反応速度は同じである。又瓦斯状生成物も大體同じであつて、反応時間が短い時は生成物は殆ど同じであるが、長くなると、水素の量が少くなり、メタンの量が多くなる。此の場合も液状生成物の量はプロパン消費量とよく平行して居る。その成分も大體よく似てゐるが、此の場合にはヘキサンが少くなり、高沸點の生成物が多くなる。

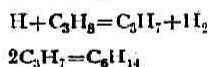
以上の結果と、水銀増感反応の結果と比較して第一次過程は



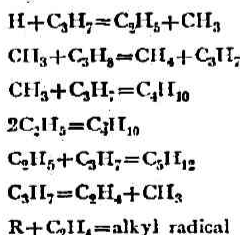
水素の存在するときは



主なる第二次反応は



なる水素とヘキサンの生成反応であるが、その外に次の如き反応も考へられる。



水素の存在する場合、反応時間が長くなると一次的に出来たブタン又はペンタンと水素とが反応してメタンの量が多くなる。

ヘキサンはプロピル基の再結合により生ずるが、此の場合二次水素の結合は弱いから生成するのはイ

ソプロピル基である。生ずべき2,3-di-Me-butane 及び2-Me-pentane の量を概算して見ると実験値に大體一致する。又ヘブタンは hexyl 基とメナル基とより出来ると思はれるが、同様に此の際出来るのはイソヘキシル基である。かゝる豫想と分析結果とはよく一致する。

水銀増感反応の場合の生成物は殆ど水素とヘキサンのみであつたが、本実験では其の外にメタン、ブタン、ペンタン等も相當出来る。此の事は CdH は HgH よりも安定で、 $300^{\circ}\text{C}$  では相當長い生命 (約  $10^{-7}$  sec) を有して居るために



なる反応が容易に起るためであると想像される。

(長谷川)

### 30. アセトンの高温光分解とプロパンに對するメチル自由基の作用

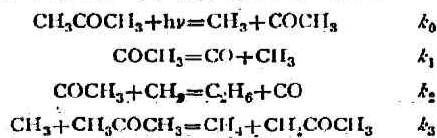
A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*,  
65, 708—14 (1941).

アセトンは  $2000\sim 3200 \text{ \AA}$  の光でメチル基、アセチル基を生じて分解することが知られてゐる。此の様にして作ったメチル基とプロパンとを反応せしめた。光源には高壓水銀燈を用ひ靜的方法にて反応せしめ、反応生成物を分析した。

先づアセトンのみの光分解を  $520^{\circ}\text{K}\sim 620^{\circ}\text{K}$  で行つた。その生成物中の永久瓦斯はメタンと一酸化炭素であると考へられる。CH<sub>4</sub>/CO なる比はアセトンの腔には無關係で、log(CH<sub>4</sub>/CO) と温度の逆数とは直線關係にある事から、7100 cal なる活性化エネルギーが得られる。 $480^{\circ}\sim 577^{\circ}\text{K}$  に行つた実験では生成物中の全炭化水素のモル数と一酸化炭素のモル数とは等しくなる。流動法により反応生成物の量を多くして分析した結果、メチルエチルケトンが出来た事を確認した。又メタンの生成は器壁に附着する物によつて影響を受ける。

次にプロパンとアセトンの比が2:1である如き瓦斯を用ひて  $530^{\circ}\sim 610^{\circ}\text{K}$  で實驗した。生成物中には水素及び不飽和炭化水素は認められなかつた。

以上の結果より次の如き機構が考へられる。



$CH_3 + CH_2COCH_3 = C_2H_5COCH_3$   $k_1$   
 メタンと一酸化炭素の比を  $B$  とすれば、定常状態に於て  $(1-B)/B = k_0k_2/k_1k_3$  となり、従つて  $B$  はアセトンの壓に無関係となる。生じたアセチル基が器壁に附着して、之がメチル基と反応してメチルエチルケトンを作る。アセトン光分解の際に出来る少量のプロパン、ブタンは第一に出来たエタンにメチル基が作用してエチル基を生じ、之がメチル基、アセチル基又はエチル基自身と反応して生ずるものと考へられる。斯くの如くして得られる全反応の中にある一酸化炭素のモル数と全炭化水素のモル数とは等しい。

プロパンを加へた場合にはメチル基はプロパンに作用してプロピル基を作るが、之は不飽和化合物を作らずに、メチル基又はアセチル基と反応してブタンを作る。分解して自由基を作るアセトンの量と、その中のプロパンと反応するものとの比をとり、その対数と温度の逆数とを plot すると直線関係を得る。之より 5200 cal なる活性化エネルギーを得る。此の事よりメチル基とプロパンとの反応は均一反應であつて、不均一反應なるメチル基とアセトンとの反応と共に進行する事が判る。

Smith 及 Taylor の言へる如くプロパンの二次水素は、一次水素よりも結合が弱いためにイソプロピル基を生じ、従つてイソブタンを生ずる。分析によればイソブタンとブタンとの比は 2:1 であるので、之より一次水素と二次水素の活性化熱の差は 2060 cal なる結果を得た。此の値は Taylor 等の値とよく一致してゐる。(長谷川)

31. 有機反応熱 X. 環式オレフィンの臭化反応熱

M. W. Lister, *J. Am. Chem. Soc.*,

63, 143-9 (1941).

不飽和化合物の水素化又は臭素化の反応熱を測定して、それと分子構造との関係を求めんとする。熱量計は液相系反応に用ひられる容積 500 cc. の頸の長い球形の Dewar 瓶にて、白金抵抗寒暖計により Mueller 型橋を用ひて温度を測定する。種々のオレフィンの四酸化炭素溶液約 450 cc. と再蒸留した臭素 3~4 gr. 入のアンプルを熱量計に入れ、アンプルを割つて反応せしめる。オレフィンが臭素の約 3 倍過剰になつてをり、反応後遊離臭素及び臭化水素は検出されない。反応器及び反応液の熱容量は毎回

反応前後に二度測定する。オレフィン及びその二臭化物の四酸化炭素への溶解熱は同様に直接熱量計により測定した。

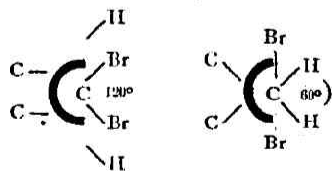
更にこれらの溶液内反応の測定値より氣相中の値を知る爲に、各物質の蒸發熱を知る必要がある。石英發條マンメーターにより種々の温度に於ける蒸氣壓 (0.1 mm. より 100 mm. の間) を測定して Trouton 則より 27°C に於ける蒸發熱を計算した。それより氣相系の反応熱として次の値が得られた。尚、前報にて得た水素化反応熱 (82°C) を擧げてをく。

反 應	反應熱 - $\Delta H_{1300}$ (cal./mole)	〔水素化 反應熱〕
Cyclopentene + Br <sub>2</sub> → C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	28610	26915
Cyclohexene + Br <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>	33630	28592
Cycloheptene + Br <sub>2</sub> → C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub>	30440	26386
Cyclooctene + Br <sub>2</sub> → C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub>	20310	23525
n-Heptene-1 + Br <sub>2</sub> → C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub>	30240	
n-Butene-1 + Br <sub>2</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	28900	

即ち cyclohexene が最大の反應熱を有する。これらの結果より反應物の構造を論じてゐる。例へば一般に附加反應に repulsion 説と attraction 説とがあるが、上の結果は前者の説に都合がよい。又、水素化反應と臭化反應との反應熱より環式パラヒインの置換反應の熱を求めてゐる。



この差 3350 cal は次の構造變化に伴ふエネルギー變化を示すと述べてゐる。



(水渡)

32. 酸素分子の熱的活性化

H. D. Hagstrum 及 J. T. Tate, *Phys.*

*Rev.*, 59, 509-13 (1941).

酸素中での電子衝撃過程の研究中に、著者等に依り發見された事であるが、O<sub>2</sub> に對する CO<sub>2</sub>, COH<sub>2</sub>

O 等の割合が、電子発生源たるタングステン繊維の温度に依り著しく左右される傾向がある。[*Phys. Rev.*, 57, 1071 (1940)]. これは加熱金属繊維の上で何か觸媒反応の起る爲であらうと考へられるので之を更に追求して見たのである。

タングステン繊維を使ふと、電子源や觸媒として作用する丈でなく、 $WO_3$  が出来るので之を避ける爲に電子源としては低温度で電子を発生する酸化物被覆繊維をマックスベクトロメーター内に用ひ、その銅管に高温度觸媒として白金繊維を併用した。電子衝撃室は $10^{-4}$  mm Hg の程度に保つ様に $O_2$ を流した。そして白金繊維の温度を色々變へた時に、 $O_2^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $CO^+$  或は  $H_2O^+$  等の各イオン相互の割合がどの程度に影響されるかをスペクトロメーターで観察し様とするのである。勿論實驗前に白金繊維は充分高温度で排氣されてある。

その結果わかつた事は、白金の温度が1280°Kに達する迄は $O_2^+$ の量は一定値を示すが、この温度を越すと低下し始め、1740°Kでは元の46%にもなつて了ふ。それと同時に、 $CO_2$ ,  $CO$  及び  $H_2O$  の割合は増加し始めるのである。この傾向は白金繊維を含む銅管を液體空氣で冷却しても依然として現れる。但しこの時、 $H_2O^+$  と  $CO_2^+$  の増加は現れない。そしてこの現象は連続的に見られるのではなくて、或時間の後には $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  及び  $H_2O$  の割合は一定値を示すに至るのである。 $O_2$  の低下が元の半分になる様な條件の時には、これは數分間の程度で定常状態になるのである。

これは、白金繊維表面で $O_2$ が活性化吸着を行ひ、これが活性化された分子として蒸發し硝子壁に吸着して居るHやCを含む物質と反應して、 $CO_2$ ,  $CO$  或は  $H_2O$  になる爲であらうと考へられた。その根拠として次の様な事が擧げられて居る。

(1) 實驗前に豫めよく排氣してあるから、この現象が白金繊維中に含まれた不純物の爲とは思はれない。

(2) 白金表面上で $O_2$ が他のHやCを含む蒸氣と反應したとも考へられない。そんな蒸氣があればマックスベクトロメーターに現れる筈である。又 $O_2$ の中に含まれた不純物の爲ならばもつと持続的に現れる筈である。

(3) 次に考ふ可きは硝子壁上の不純物であるが硝子壁は豫め加熱排氣處理がしてあるから残留吸着

物質がありとすれば餘程蒸氣壓の小さなものに違ひない。

次に、 $O_2$ が白金表面上で活性化される型式として次の様な三つの可能性が考へられる。

(1) 準安定活性状態として $^1d_R$ 及び $^1\Sigma_R^+$ の二種が考へられる。これは夫々1.0及び1.6 Voltsに相當する状態である。

(2) 更に一層高い準安定振動状態として $O_2$ の解離點(5.082 Volts)に近い状態が考へられる。

(3)  $O_2$ が解離して原子状となる場合(5.082 Volts) これらの状態の中比較的低温では(1)の場合が最も起り易いわけである。液體空氣に浸けても餘り變らぬし持続的でもない所から見ても原子状の酸素が出來て居るとは考へられない。

白金繊維の温度が充分高い時には(2)の場合が最も起り易いと云ふ事が推定出来る。

尙  $H_2$ に就ても同様の實驗が行はれ、白金繊維の温度が約2200°K附近から $H_2^+$ の減少が現はれると云ふ結果を得て居る。そしてこれは $H_2$ が白金表面で原子状に解離する事に依るものであると推定された。

(附記：低壓酸素中で白金線を加熱する時酸素が減少して $CO_2$ や $CO$ が出來ると云ふ現象は、既に佐々木、平木兩氏の研究[日化61, 419(昭15)]に於て認められ、それは、グリーンズ蒸氣の炭化物と酸素とが白金線上で反應する事に起因する事が推定されて居るのであるが、上記報文中に於ては、斯う云ふ事に就て全く考慮が拂はれて居ない)。

(後藤)

### 33. 金属オスmium觸媒上の吸着と酸素 同位元素交換

W. R. F. Guyer, G. G. Joris 及 H. S. Taylor,  
*J. Chem. Phys.*, 9, 287-94 (1941).

茲に著者等は鐵及びタングステン上に於ける酸素の同位元素交換反應に就いて報告した(本誌14, 抄録10(昭15))が、今回は Haber がアムモニア合成觸媒としてよい結果を得た Os 觸媒に就いて吸着及び交換反應を研究した。

Os-觸媒は ammonium osmium chloride を水素氣流中で300°Cに熱して作つた。

水素の吸着は83°Kより573°K迄測定した。此の



吸着は活性化吸着であり、83°Kに於てはその一部は van der Waals 吸着である。窒素の van der Waals 吸着も 80°K より次第に減少する。吸着は 350°K で極小となり、再び 428°K で極大となるが、此の増加は窒素の活性化吸着に歸せられる。窒素の 80°K に於ける等温線より Emmett 及 Brunauer の方法により 1 瓦の Os 觸媒の表面積は 30.8 平方メートルとなるが、此の中 1 気圧に於ける活性化吸着に有効な面積は極大点(428°K)に於ても 4% に過ぎない。273°~573°K の温度範囲に於て窒素の吸着は水素の吸着の 10% よりも小である。かゝる Os-觸媒は 673°K に於て絶えず Sinter して居る。

窒素の同位元素交換反応は前報と同様な方法で行はれた。250°C~300°C の範囲で行つた結果より活性化熱 21.0~21.8 kcal を得たが、酸素によつて被毒した觸媒に対して 26.1 kcal なる値を得た。280°C に於ける反応速度は窒素の懸には無關係であつて水素によつて著しく抑制され、3% の水素が存在すればその影響が現はれ、50% 以上存在すれば反応は起らない。

アムモニアの分解は 300°C に於て交換反応の少く共 6 倍の速度であり、その生成物は  $3H_2:N_2$  なる組成である。

以上の結果より窒素交換反応の速度は窒素脱着の速度より遅い事が判る。此の際の窒素の吸着する活性中心は少く、吸着せる窒素原子は非常に離れてゐるので、その移動が速度を決定する。アムモニア分解の場合はその吸着が大となるために移動距離が小さく従つて分解速度が大となると考へられる。

Fe の場合とは反對に、交換反応は少量の水素によつて抑制されるが、之は水素の吸着が大なるために窒素の移動が妨げられるためと思はれる。

此の外に反応は窒素原子の移動ではなく、窒素分子の吸着-脱着に依り起るとしたり、又窒素分子の吸着は原子への解離は完全ではなく、結合手の一部であるとする考へも可能であるが、未だ決定的な事は言へない。

交換反応の活性化エネルギーが Fe の場合が 50 kcal であるのに比べて、Os の場合は 22 kcal であるのは Os と N との結合が Fe よりも遙に不安定である事が考へられ、事實 Fe の窒化物は存在する事は知られてゐるが、Os には存在しない。

(長谷川)

#### 34. オルソパラ水素轉移に対する觸媒としての固體自由基

J. Turkevich 及 P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1077-9 (1941).

低温に於けるオルソパラ水素の轉移は、吸着された水素に対する常磁性觸媒の不均一磁場の影響に歸せられて居る。固體の自由基は、その自由な軌道とされて居ない原子價のために常磁性を有する筈であるから、此の様なものが果して觸媒作用を有するか否かを検討しようとするのが本研究の目的である。觸媒として用ひたのは  $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl で、之は製法が比較的簡單であり、固體状態で非常に解離し、尙空氣中で安定である。

$\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl 及びその hydrazine の帯磁率を測定した結果、 $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl は液體空氣の温度では常磁性であり、且つ完全に自由基である事が判つた。酸化亞鉛は極く僅か常磁性である。

自由基は液體空氣の温度では水素の吸着をなさないが、酸化亞鉛は相當な吸着量を示す。

オルソパラ水素轉移は自由基及び酸化亞鉛共に極く緩慢であるが、此の兩者を等量によく混じたものは速くなる轉移を示す。

此の事よりオルソパラ水素轉移の不均一接觸反応には 2 の要素、即ち不均一磁場(今の場合は自由基により生ずる)及び水素が此の磁場に長時間接觸する事(酸化亞鉛上への van der Waals 吸着)が必要な事が判る。(長谷川)

#### 35. 水素電極の過電壓と電氣二重層の構造

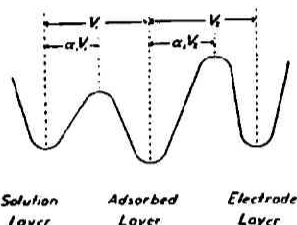
G. E. Kimball, S. Glasstone 及 A. Glassner, *J. Chem. Phys.*, 9, 91-6 (1941).

電極反應への絶對反應速度論の應用により、イオン放電又はイオン化過程の比速度として次式が與へられた。(本誌 14, 60, 15, 49 紹介参照)

$$S = (kT/h) \exp(-\Delta F^*/RT) \exp(\alpha V/RT) \dots (1)$$

茲に  $V$  を電極に於ける實際のポテンシャルとすべきか、單に過電壓とすべきか、は問題である。例へば水素イオンの放電に際しては實驗的に過電壓を用ふべきであり、他方簡單に理論的には全ポテンシャルとすべきである。本論文ではこの問題を電極表面に二種の異なる電氣二重層が存在すると假定して解決

してゐる。今電極より遠い方のイオン層を“溶液層 solution layer,” 内方のイオン層を“吸着層 adsorbed layer”と呼ぶ。溶液内のプロトンは先づ溶液層に達し、第一のエネルギー障壁を越えて吸着層に移り、第二のエネルギー障壁を越えて“電極層 electrode layer”に達するとする。しかし電極層に於けるプロトンは吸着水素原子又は吸着水分子の一部として存在するのであらう。プロトンのかかる層を通る際のポテンシャルエネルギー面は圖の如くである。



尚、溶液と溶液層、及び電極層と電極との間のポテンシャル差は非常に小と考へる。しかして著者等は (1) 式とかゝる假定より理論的に次の如き結果を得た。

非常に薄い酸性溶液に浸つてゐる極く低圧の水素瓦斯で覆はれた電極では吸着層での水素イオン濃度が非常に小であるから、電極ポテンシャルは溶液層と電極層とより成る二重層により作られる。この際  $V_1$  及び  $V_2$  は全ポテンシャル  $V$  に夫々  $\frac{d_1}{d_1+d_2}$   $\frac{d_2}{d_1+d_2}$  ( $d_1$  は溶液層と吸着層と、 $d_2$  は吸着層と電極層との距離) を乗じたものである。若し溶液の水素イオン濃度又は水素瓦斯の壓力の増加により吸着層での水素イオン濃度が増して、より以上の増加に抗する様になれば、溶液の水素イオン濃度は  $V_1$  へのみ又水素壓力の増加は  $V_2$  へのみ影響する様になる。

以上は平衡の場合であるが、電流が流れる場合にはポテンシャル分配は次のいづれかにより定まる。速度決定が溶液層より吸着層へのプロトン移行にあるか、又は吸着層より電極層への移行にあるか、前者を吸着支配、後者を放電支配と呼ぶ。理論的に放電支配であると云ふ結論になつた。即ち速度は過電圧により決定されるもので全ポテンシャルによるものでない。又、平衡電圧は主として溶液層と吸着層との間に生ずるが、過電圧は吸着層と電極層との間に生ずるものである。

更にかゝる二つのエネルギー障壁の性質に就いて

論じ、かかる障壁はプロトンが或る水分子より他の分子への移行によるものであらうと述べてゐる。

(水波)

36. 水素過電圧の理論

J. A. V. Butler, *J. Chem. Phys.*, 9,

279-80 (1941).

Eyring, Glasstone 及 Laidler (*J. Chem. Phys.*, 7, 1053 (1939), 前項参照) は水素過電圧に絶対反應速度論を應用して次の結論を得た。活性化エネルギーの差がなければ水素瓦斯の發生速度は水素イオン濃度に無關係であるから、速度決定過程は水素イオンよりも寧ろ“水分子”を含む。その理由は速度式

$$I = I_0 e^{eVF/RT}, \quad I_0 = B e^{-\Delta H^0/RT} \dots (1)$$

にて恒数  $B$  が水素イオン濃度に無關係であり、與へられた過電圧では、活性化エネルギー  $\Delta H^0$  により電流が決定される事による。しかしこの説には種々の不明確な點も多く、又著者等の主眼とする  $B$  の代りに

$$I_0 = B^1 [H^+] e^{-\Delta H^0/RT} \dots (2)$$

に於ける恒数  $B^1$  に対しても考へる必要がある。

或る水酸イオン濃度の鹽基性溶液に於て水素イオン濃度は温度により變化するから鹽基性溶液では  $\Delta H$  の決定に補正を加ふべきである。 $\Delta H$  の見かけの値は

$$\left( \frac{d \log I_0}{d(1/T)} \right)_V = - \frac{\Delta H^0}{R}$$

で表はされ水素イオン濃度の一定なる場合に比べ次の係数だけ異なる。

$$\frac{d \log [H^+]}{d(1/T)} = \frac{d \log Kw}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_w}{R}$$

茲に  $Kw$  は水のイオン化恒数、 $\Delta H_w$  はイオン化熱である。 $\Delta H^0 = \Delta H^0 - \Delta H_w$  にて、 $\Delta H_w = 13.6$  Kcal として、種々の金屬に對する 0.2 N- $H_2SO_4$  及び 0.2 N-NaOH 溶液に就いて  $B$  及び  $B^1$  を求めたるに  $B^1$  の方がよき恒数を示した。更に Kimball や Bowden 説に關し少しく論じてゐる。

(水波)

37. 顔料亞麻仁油懸濁液の透電恒数

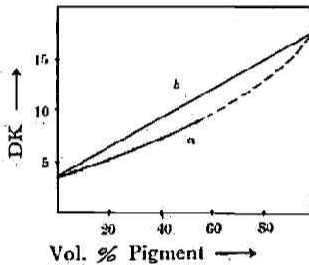
F. Wachholtz 及 A. Franceson, *Kolloid-Z.*,

92, 75-93, 158-69 (1940).

液體とその中に分散されてゐる固體との間の界面現象を究明するための一方法として透電的手段を用ひ、種々の顔料の亞麻仁油懸濁液に就いて、系全體

としての透電恒数が、系を構成せる各成分の透電恒数と如何なる関係にあるかを調べた。液體系の透電恒数はそのまま普通の容量測定法により、固體顔料の透電恒数は浸液法によつて得られた。

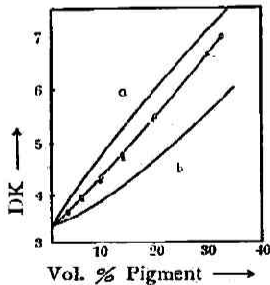
顔料の含有率が50%に達する程の高濃度のものになると、系全體の偏極が各成分の偏極の算術和として表はされると云ふ（低濃度の場合には大して問題にするに及ばない）關係からの偏倚が著しく大となる。一例として普通の鉛丹の場合を示したのが第一圖である。



第一圖

DK Werte für gewöhnliche Bleimennige  
a) gemessen × × ×  
b) berechnet nach der arithmetische Mischungsformel

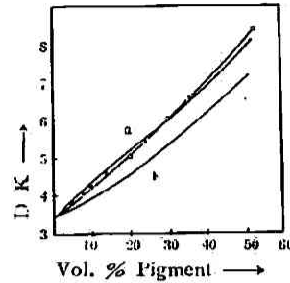
著者等は son Fray が比傳導度の計算に當つて用ひた様な模型により、立方形の顔料粒子が個々に分れて液體の中に分散されてゐる場合と互に細狀に連續して存在する場合とに分けて計算してみると、實測値は各の場合の二つの限界曲線の一つに一致するか丁度兩者の中間に来る。例へば第二圖甲は二種の



第二圖 甲

DK-Werte gemessen an:  
zinkweiß „grob“ ○ ○ ○  
zinkweiß „fein“ × × ×  
berechnet:  
a) obere Grenze für Typ III (son Frey)  
b) untere Grenze für Typ III (son Frey)

亞鉛華乙は二種の鉛丹の場合を示す。濃度透電恒数曲線の形は顔料粒子の特性に關係してゐるものゝ様



第二圖 乙

DK-Werte gemessen an:  
gewöhnlicher Bleimennige ○ ○ ○  
Solntiermennige × × ×  
berechnet  
a) Obere Grenze für Typ III (son Frey)  
b) Untere Grenze für Typ III (son Frey)

である。

次に茲に得られた濃度透電恒数曲線を基礎にし、分散粒子の形を考慮し、分散相の濃度と系全體としての透電恒数の間の關係を示す Bruggeman, Lichtenecker 並に Rother 及び Wiener の諸式を比較考察してみると Wiener の式が最もよく適合する。但し針狀單斜晶系のクロム酸鉛の懸濁液に就いてはよく當嵌らない。

要するに顔料と亞麻仁油との二成分系に於て各成分の混合の種類と顔料粒子の形狀とをよく吟味せずして普通の混合の式をそのまま用ひることは非常に危険な結論に到達し易いことになる。(山北)

### 38. 銀ゾルの二重層

H. R. Kruyt 及 H. L. van Nouhuys,  
Kolloid-Z. 92, 325—42 (1940).

貴金屬ゾルミセルの二重層に關して現在行はれてゐる見解は完全に一致してゐない。Pauli は例へば稀薄な苛性曹達水溶液中に散亂された銀ゾルの二重層は次の如き構造を有するものと考へた。



これに對して Ueerwey 及び de Boer は負電荷を有する炭素粒子が COO<sup>-</sup> 原子團によつて解離されると云ふ。Kruyt や de Kadt の考へとは別に Trumki の示した如く粒子の表面には、酸素の一分子層が存在してゐて酸素電極の様な舉動をし、H<sup>+</sup> 及び OH<sup>-</sup> がポテンシャルを決定するイオンとして働いてゐると云ふ説を立てた。



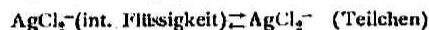
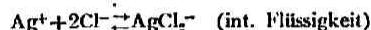
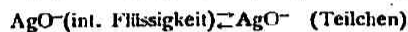
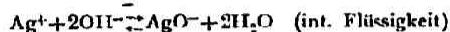
著者等は銀ゾルを使つて

i) 如何なる状況の下に安定なる銀ゾルを生成するか(解膠)

ii) 普通の銀ゾルが種々の電解質に対してどんな反應を示すか。

と云ふ二點に着目して上述の二つの見解の何れが妥當なるかを検討した。

著者等の研究結果から引出される結論に従へば錯イオンによる解膠は分散媒の構成に關聯したポテンシヤルで定められ、次の如き平衡状態によつて示される。



錯イオンの解膠は熱力學的に表はされるポテンシヤル曲線でうまく説明出来る。しかも此のポテンシヤル曲線は、銀粒子のミセル間の液體に対して酸素でなしに銀のポテンシヤルを假定してゐる事情を考へに入れねばならない。

(山北)

### 39. 非水懸濁液の粘度

E. W. J. Mandles., *Trans. Farad. Soc.*,

36, 1007-17 (1940).

1) 種々の有機液體中に同種固體を分散させたもの。

2) 同種有機液體中に種々の固體を分散させたもの。

以上二つの場合に就て濃度の廣い範圍に亘り、壓力可變型粘度計を用ひて粘度を測定した。

懸濁液の粘性係數  $\eta$  と分散媒の粘性係數  $\eta_0$  との比  $\eta/\eta_0$  は  $\eta_0$  の値の大小によつて多少變化することが解つた。グリセリンの様な、粘性の大なる液體では、 $\eta/\eta_0$  の値が比較的大きく n-ヘキサンの様な粘性の小なる液體では  $\eta/\eta_0$  が比較的小さい。又此の比は温度の上昇と共に低下し、遂には1に近づく。

低粘度の液體中に於ける石炭の懸濁液に就ては低濃度に於て Einstein の粘度式  $\eta = \eta_0 (1 + 2.5V)$  (但し V は分散粒子の部分比容) 輕油中に於けるカオリン並に酒精中に於ける雲母に就いては、低濃度に於ても、その粘性係數が Einstein の理論値の4倍になる。

異つた固體を同種の液體中に分散させたものでは大なる變化が認められ、粘性係數は雲母の懸濁液では低く、シリカのそれでは高い。

懸濁液の粘性係數が Einstein の理論値よりも高くなるのは、分散粒子の進行運動とその相互作用による層狀流動の混亂に起因するものゝ如くである。粘稠な液と然らざる液とを分散媒とした懸濁液の粘度の差異は低粘度の液體中に於けるよりも高粘度の液體中に於て分散粒子の回轉運動の遅いのに歸せられる。

(山北)

## 新 刊

T. B. Smith, *Analytical Processes: A Physico-Chemical Interpretation*. Pp. viii+470. (London: Edward Arnold and Co., 1940.) 18s. net.

P. Arthur, *Lecture Demonstrations in General Chemistry*. (International Chemical Series.) Pp. xvi+455. (New York and London: McGraw-Hill Book Co., 1940) 26s.

L. J. Bercher, *Physical Chemistry, A Brief Course with Laboratory Experiments*. Pp. 429. (New York: Prentice-Hall, 1940.) \$ 3.00.

J. Jeans, *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*. Pp. 311. (Cambridge: University Press, 1940.)

A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*. Third Ed. Vol. I. Pp. 1698. (New York: D. Van Nostrand Co., 1940.) \$ 12.00.

J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*. Pp. 615. (New York: McGraw-Hill Book Co., 1940.) \$ 6.00.