

る硝子に就ては次の如き結果を得たり。

温度 (°C)	550	580	600	620	650	700	750	800
$\alpha$ (mg/mm)	—	—	15.23	14.51	13.68	14.00	13.16	11.34
$\lambda$ (mg/mmMin)	$1.8 \times 10^7$	$5.8 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$	$2.3 \times 10^5$	$7.6 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	$7.4 \times 10^2$

次に著者等は温度を上昇しつゝある場合硝子糸の熱膨脹による伸長速度  $V_1$  と表面張力に依る収縮速度  $V_2$  とを計算比較せる結果より収縮點に於ては常に  $V_2 \geq V_1$  なる關係が存在する事を確め硝子糸 (或は箔) の収縮の現象は Berggren に従ひ速度の問題として取扱ふ可きものなる事を述べたり。

尙著者等は硝子の糸の長さの變化に就て (1) 収縮して球狀となるか、(2) 一度収縮し次に伸びるか (3) 始めより伸びるのみなるかの3つの場合ある事を認めたるが此れに就ては糸の上端に加はる壓を考へ (1)  $\frac{2\alpha}{\gamma} > \frac{1}{\pi\gamma^2} (M_0 + m)$  が高温まで満足せらるゝ時は収縮のみ起り、(2) 低温度にて  $\frac{2\alpha}{\gamma} > \frac{1}{\pi\gamma^2} (M_0 + m)$ 、高温にて  $\frac{2\alpha}{\gamma} < \frac{1}{\pi\gamma^2} (M_0 + m)$  なるか否は糸の上部にて  $\frac{2\alpha}{\gamma} < \frac{1}{\pi\gamma^2} (M_0 + m)$  なる間糸の上部直徑が漸次細くなる場合は一度収縮して次に伸び (3) 荷重が大にして  $\frac{2\alpha}{\gamma} < \frac{m}{\pi\gamma^2}$  なるが或は糸の上部の伸長が下部の伸長より常に大ならば全體として伸びを認むる事を述べたり。

## ポーラログラフに依る銅錯鹽の研究 (第一報)

志 方 益 三

著者は滴下水銀極及び Polarograph (J. Heyrovsky, and M. Shikata; Rec. Tra. Chim. Pays Bas. Tome XLIV 496, 1925) を用ひて銅イオンの析出電位を溶液中に共存する酸基の種類及び濃度の關係を明かにし銅錯鹽研究の一助とせんを試みた。

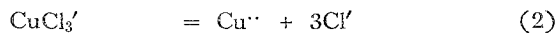
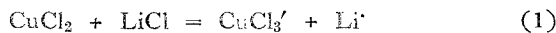
CuCl<sub>2</sub>-LiCl系 CuCl<sub>2</sub>-KCl系 CuCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl系 CuSO<sub>4</sub>-NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系 CuSO<sub>4</sub>-NaCl-Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系 CuSO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系等に就て研究を行つた。

錯鹽を形成しない金属イオンに於ては、水銀極に就ては共存する酸基の種類、濃度に無關係である。

然るに銅の場合には、共存する Cl', 又は SO<sub>4</sub>' の濃度は其析出電位に著明の影響を及ぼし、猶又電解電流電壓曲線に極大電流を現はす。

曲線に極大電流を現はれるのは今日迄の水銀極に於ける結果は急激に吸着が他の共存物質に依り阻害せらるゝか若くは、金属イオンが錯鹽イオン又は加水状態に於て陰荷電を有する場合に限られて居る。故に極大電流の存在は錯イオン生成の一證とする事が出来る。

故に CuCl<sub>2</sub>-LiCl 系に於て、Lithium trichlorocuprate の存在を假定して



の電離を考へて  $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}']}{[\text{CuCl}_3']}$  について、計算するに、銅の全濃度  $4.4 \times 10^{-4} n$  の場合に  $K = (2.6 \sim 4.9) \times 10^{-9}$  (平均  $3.98 \times 10^{-9}$ ) であつて、かゝる計算としては甚だ満足す可き一致である。又同様の計算を CuCl<sub>2</sub>-KCl 系に就て行へば  $K = 0.994 \times 10^{-9}$  及び  $1.26 \times 10^{-9}$  で満足す可き一致である。故に CuCl<sub>2</sub>-MeCl 系に於ける CuCl<sub>3</sub>' (Trichlorocuprate ion) の存在は確定したと云ひ得る。

此事は中庸の濃度に就ては相律的研究に依り既に明かであつたが、本實驗の如き低濃度に於て加水分解等が認められず、正常關係を示す事は特記す可き事項である。

次に CuSO<sub>4</sub>-MeSO<sub>4</sub>-(NaCl) 系に就て檢するに、此場合全銅濃度が等しい時に CuCl<sub>2</sub>-MeCl 系の析出電位が常に陽であるから

$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4'']^2}{[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2']}$  の如き平衡恒数は鹽化物の場合に比して遙かに大なる事を示すものである。但其解離恒数は一定の値を與へず、關係が、稍複雑なる事を示して居る。

酸化銅アンモニヤ溶液を同様に電解すれば、二個の極大を示す。もし此場合に、銅アンモニヤ錯鹽として tricupric tetra ammio oxide  $3\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$  及び Cupric diammino oxide  $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3$  が共存するにせばかく二段の極大電流は自然な事である。然乍ら之は確定的には結論し得ぬ。