

酸性白土に擔持させる $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分量が夫々 5, 10, 20%になるやうに調製した觸媒を用ひてみた結果, 5~10%含有のものが適當で, 20%にしても反應率を向上させることが出来なかつた。

3) 觸媒の壽命と復活

この觸媒は 250~350°C で活性が強く, しかも相當長時間の使用に耐へ得るのであるが, 漸次その活性が低下するので, これを 300~350°C に加熱しつゝ空氣或は水蒸氣を 2~3 時間通過させると殆ど復活し, この操作を數回繰返して 400時間使用してみたが, まだ活性が半減した程度であつた。

4) 混合觸媒と助觸媒

酸性白土に $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 10%入れ更に夫々 5%の Al_2O_3 , 10%の BaCrO_4 , 10%の ZnCrO_4 , 0.2%の CuCrO_4 , 0.1%の Ag_2CrO_4 , を含有する數種の觸媒を用ひて實驗したところ, 0.2% CuCrO_4 の添加は著しく效果的であることがわかつたので, 更に CuCrO_4 の含量をかへて, 夫々 1%, 0.1%, 0.05%宛含有する觸媒についてしらべた結果, 0.2~0.1%のものが最適で, 助觸媒として CuCrO_4 が有效であることを見出した。

5) 廢ガスを循環させて反復使用した結果

反應管を出た廢ガスを循環させて反復使用するときでも, 廢ガス中に含まれる CO_2 , CO , CH_4 , H_2 等がこの反應に悪い影響を及ぼさないことを認めた。

半 導 體 の 研 究 其 の 一

過 酸 化 鉛 の 整 流 性 に 就 て

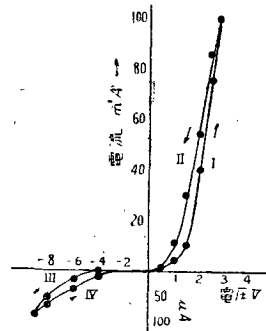
阿 部 清
田 中 哲 郎
三 浦 葆

半導體の整流機構を明かにし出来得れば新しい整流器を得る目的を以て種々の半導體につき實驗を行つたが, その内過酸化鉛に關する研究結果を茲に報告する。

試料は硝酸鉛の溶液を電解しニッケル陽極板上に電着した過酸化鉛を用ひた。先づ鐵針の先を鋭くしたものを過酸化鉛の表面に軽く接觸せしめた場合, この接觸點に現はれる整流現象について述べる。

最初針を負にし電圧を零から漸次高めて行き約3ヴォルト迄上昇せしめた後、漸次電圧を下
降せしめると第1圖の右側Ⅰ、Ⅱ、に示す如き電流電圧曲線
が得られる。この際電圧上昇と下降とで異なる曲線を畫くのが
普通である。次に針を正にした場合低電圧（1ヴォルト以下）
に於ては接觸點に於ける抵抗は相當小さく針が負の場合と大
差は無いが、電圧を高めて數ヴォルトに達すると急に抵抗が
高まり電流を殆ど通じなくなる。この際ある電氣量が針より
過酸化鉛に向つて流れる事に依り接觸點に絶縁性の皮膜が形
成されるものの如くである。而してこの絶縁性の皮膜が形成
せられた後、その電流電圧曲線を求めると第1圖の左側Ⅲ、Ⅳ、

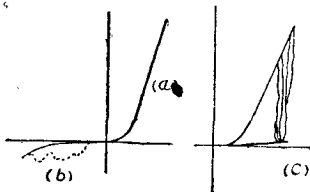
第1圖



に示す如きものが得られる。この際にも電圧の上昇と下降とで常に異なる曲線を畫く。次にこの
様にして絶縁層の形成せられた状態のままスイッチを切換へて再び正方向特性曲線（針の負の
場合）を取ると第1圖右側の如き曲線は再現せられず電流は最初の場合より著しく減少し且つ
曲線は非常に不規則となつて定つた曲線を得ることは不可能である。それ故第1圖は嚴密には
特性曲線を表はすものとは云ひ難い。

この様な複雑な現象を究める爲に次の如き實驗を行つた。即ちセレン整流器に依り整流せら
れた60サイクルの半波を試料に加へて正方向のみの特性をブラウン管オツシログラフに畫かし
むれば、第2圖（a）の如くなる。次にスイッチを切換へて逆方向の半波電圧を加へた場合、

第2圖



切換へた瞬間唯一度だけ第2圖（b）の點線に示した如
き不規則な波形を畫きその後は實線の如き曲線を畫く。
即ち接觸點に絶縁層が形成せられる爲には點線で示され
る如き或る電流が流れる必要があることが明かに觀取せ
られる。而して一度逆方向電圧を加へた後で再び正方向
に切換へた場合には第2圖（a）の如き曲線は再現せら

れず第2圖（c）の如き不規則な曲線を畫くのである。

以上の結果から明かな通りこの整流現象はセレン整流器等の整流現象に比べると不完全であ
つて靜特性曲線を求めることも嚴密には不可能であるが、假りに第1圖Ⅱ、Ⅳ、の曲線からそ
の整流比を求めると整流比は數万にも及ぶのである。

接觸點に60サイクルの交番電圧を加へてブラウン管オツシログラフ
上に書かれる動電特性曲線は第3圖の如くなり、整流せられた波形は
第4圖の如きものとなる。之に依つて見れば一度逆方向電圧の爲に形

第3圖 第4圖



成せられた絶縁層は正方向のある電圧が加はる迄破壊せられず、それ以上の電圧に依り始めて
破壊せられて大なる正方向電流を通ずるものと解釋せられる。

次に周波數を60サイクルから10000サイクル迄變化して動電特性を調べて見たが特性上根本

的な變化は認められなかつた。又逆耐電壓を測定せんとしたが、ある電壓で一度破壊が起つても次の瞬間直ちに再び絶縁層が形成せられ、電壓の上昇と共に逆耐電壓が上昇した。

以上は鐵針を用ひた場合であるが、タングステン、アルミニウム等の針を用ひた場合にも殆ど同様の結果が得られた。然し白金の針を用ひた場合には整流現象は全然認められなかつた。それ故この整流現象の原因は針の尖端接觸部に生ずる金屬酸化物に存在するのではないかと考へられる。即ち針を陽極とした場合針の尖端が酸化せられ薄い酸化物層を生じ、この層が所謂堰層となつて整流作用が生ずると解釋せられる。而して第1圖より明かな通りその電流密度は極めて大であるから安定な絶縁性皮膜を作ることが出来れば、整流器として極めて優秀なものが得られるものと考へられる。

ポリスチロール皮膜の延伸並に 熱處理に就いて

平 林 清

重合度を異にした合成高分子物質の皮膜の延伸並熱處理に依る、光學的異方性の變化と機械的性質の變化に関する研究の續報であつて、今回はポリスチロール皮膜に就いて報告した。

實 驗： (イ) 試 料 a ……重合度約 400~500 (低分子量：Trolitol)

 b ……重合度約 3000. (高分子量：自然重合物)

(ロ) 皮膜製法——ベンゾール溶液、ガラス板上、蒸發法、12~8 μ の厚さ。

(ハ) 延伸操作——主としてグリセリン浴中 (比較：溫水浴中)

最適溫度 低—100°C~130°C, 高—110°C~145°C

(ニ) 測定、複屈折度……ライツ偏光顯微鏡、ペレツク、コンペンセーター。

強 伸 度……K. S. センセーター。

結 果： (1) 強度—複屈折度の關係は高、低重合度のもの共に延伸に徒つて直線的關係を以つて上昇するが、常に高重合度のものがより高い値を持つて居つた。

(2) 伸度は低重合度のものと、高重合度のものに於いて明瞭な差異が認められ、高重合度のものに於いては高延伸測に極大の山が現れる、

(3) 後熱處理による複屈折度並強伸度は既報の二三の、高分子皮膜に比して遙かに急激な低落を示すが、完全には元の無配位狀態に還らず、多少の履歴性を保持する。