



室蘭工業大学研究報告 第1巻第1号 全1冊

メタデータ	言語: eng 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2922

室 蘭 工 業 大 學
研 究 報 告

第 一 卷 第 一 號

昭 和 二 十 五 年 六 月

MEMOIRS
OF THE
MURORAN COLLEGE OF TECHNOLOGY

VOL. I. NO. 1

JUNE, 1950

MURORAN, HOKKAIDO
JAPAN

Editing Committee

Prof. S. Iguchi—*President, Chairman of the Committee.*

Prof. K. Hatori—*Mechanical Engineering.*

Prof. Y. Kinokuniya—*Mathematics.*

Prof. M. Masuda—*English.*

Prof. K. Mikami—*Civil Engineering.*

Prof. N. Nishida—*Metallurgical Engineering.*

Prof. F. Sato—*Mining Engineering.*

Prof. H. Sato—*Chemical Engineering.*

Prof. S. Sawa—*Electrical Engineering.*

All communications regarding the memoirs should be addressed to the chairman of the committee.

These publications are issued at irregular intervals. When they amount to about 800 pages, they form one volume.

室蘭工業大學研究報告第一卷第一號

目 次

	頁
On the Mechanism of the Electrolytic Polishing of Alminum K. Nishida ...	1
On Operational Equatins Y. Kinokuniya ...	13
Mean Position Y. Kinokuniya ...	25
・ ニウマチツク・ハンマピツクの性能 (ピストン・ストロークの研究) 前野 良久 ...	29
反應管における流速, 溫度および組成分布の間の關係について 進藤 益男 ...	51
接觸反應速度の數表現とその應用例 進藤 益男 ...	63
高壓におけるアンモニア合成速度について 進藤 益男 ...	75
A Table of the Coefficients of the Interpolation Formula of Steffensen M. Yoshida ...	85
A Table of the Coefficients of the Derivatives Formulas Based upon the Interpolation Formula of Steffensen M. Yoshida ...	97
室蘭附近の火山岩 佐藤 文男 ...	113

**On the Mechanism of the Electrolytic Polishing
of Aluminum Part I.
On the behaviour of perchloric acid-acetic anhydride mixture**

Keizo Nishida

Abstract

The author measured the electric conductivities, the decomposition voltages, and other properties of $\text{HClO}_4-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ -electrolyte of many kinds of composition which was used for electrolytic polishing; and discussed the results and the mechanism of the phenomena.

§ 1 Introduction

In recent years, electrolytic polishing has been applied very usefully to the surface-treatment and the preliminary treatment for the disclosure of the structure of metals. Many metals (alloys) and electrolytes available are found to be useful.

Moreover, the mechanism of electrolytic polishing is partially explained on the base of the solubility of metal, the concentration-polarization of solution, and the anodic oxidation of metal.¹⁾ But the behaviour is not fully understood.

For the purpose to discuss the mechanism in detail, the author measured the anodic single potential during the current-density-bath-voltage measurement.

Dr. P. A. JACQUET says in his report as follows, "J'ai mesuré par la méthode classique le potential anodique, les courbes obtenues sont beaucoup plus régulières, mais elles ne présentent aucun avantage pour l'étude du phénomène et son utilisation pratique." But the details of their results are not mentioned.

For the author, however, the current-density-bath-voltage curve alone could not reveal the behaviour of anode, especially of its surface, and of the viscous substance on the anode; but of the whole both on polishing only.

Next, there are many theories that acetic anhydride is an inhibitor,

1) P. A. JACQUET: Trans. Electrochem. Soc., 69, (1936) 629.

S. TAJIMA: J. Electrochem. Assn. Japan, 13, (1945) 64; 14, (1946), 4; 41; 129; 164.

N. TAKAHASHI: Bull. Inst. Phy. Chem. Res. Japan, 22, (1943) 1; 10.

but by the author, there are also some respects which prove such a reagent to be not merely an inhibitor, and Dr. P. A. JACQUET used the solution contained as much anhydride as possible.

As to the evolution of gas in the treatment, it is very important to suggest the mechanism, which is to be reported in the next paper.

All the results obtained here are measured at 18°C.

§ 2 On the electrolyte

(a) The consideration in preparation of the electrolyte mixtures.

The reagents used are perchloric acid HClO_4 , 60% aqueous solution and pure acetic anhydride. These are mixed and named as follows:

Name of Soln.	Vol. of HClO_4 (60% aq. soln.)	Vol. of $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
Soln. (y)	2.5 (cc)	97.5 (cc)
Soln. (x)	5.0	95.0
Soln. (a)	10.0	90.0
Soln. (b)	20.0	80.0
Soln. (c)	30.0	70.0
Soln. (d)	40.0	60.0
Soln. (d-e)	45.0	55.0
Soln. (e)	50.0	50.0
Soln. (f)	60.0	40.0
Soln. (g)	80.0	20.0
Soln. (Q)	100.0	0.

When acetic anhydride is poured into the aqueous solution of HClO_4 , cooled, the evolution of heat and the contraction of the volume of the solution are observed. The states and the colour of the solutions in preparation and after the uses for many measurements, are summed up in Table I.

TABLE I

Name of Soln.	On mixing	Colour after mixing	After the use for many measurements, and after a long time
Soln. (y)	On mixing, it boiled partly to a certain quantity of $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ liquid, but more $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ did not, and was warmed merely. This range is between Soln. (y) and Soln. (b).	Orange	At first, the colour became deeper, and after a long time it changed dark red.
Soln. (x)		Reddish orange	At first, deeper than Soln. (y) but after a long time, it equaled to Soln. (y).
Soln. (a)		Orange, but paler than Soln. (x).	Suddenly became reddish orange, and after a long time equaled to Soln. (y).
Soln. (b)		Orange, but paler than Soln. (a).	Became more reddish, but even after a long time the colour did not change.

Name of Soln.	On mixing	Colour after mixing	After the use for many measurements, and after a long time
Soln. (c)	From Soln. (c) to Soln. (g), boiling on mixing was found partly to the last.	More paleorange of colour than the previous soln. Nearer the composition to Soln. (g), paler the colour.	The colour became a little deeper than the solution before use.
Soln. (d) ~ Soln. (g)			The colour is likely as stated above, but almost did not show any change.

(b) The measurement of electric conductivity.

By the method of the Kohlrausch bridge, with platinum electrodes (platinized) and H type vessel, the following results are obtained. (Fig 1.)

From these results it is found that if we increase the quantity of $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ the electric conductivity is decreased. Moreover, a gap is found

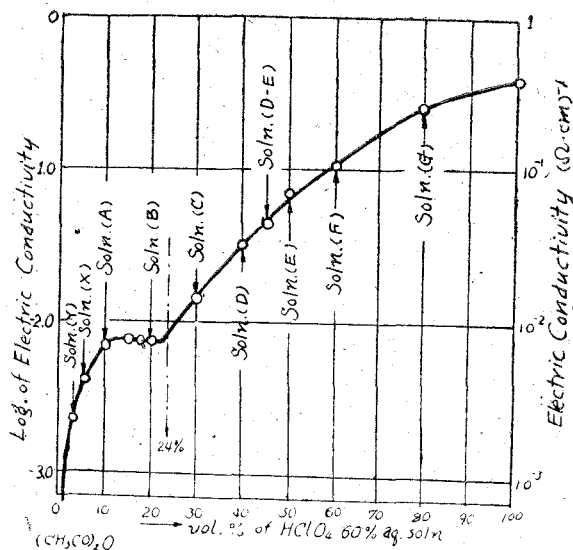


Fig. 1. Composition-Electric Conductivity Curve.

between the compositions of HClO_4 aqueous solution (10% and 20%). So the properties of the solutions of these compositions are considered to be different from other normal ones.

These phenomena are probably explained as follows: when $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ is mixed with aqueous solution of HClO_4 , the hydration of acetic anhydride will occur,



So the concentration of HClO_4 against free water will increase. If such a change is calculated in each solution, the composition of its constituents is indicated in Fig. 2.

This figure shows that the aqueous solution of 60% HClO_4 is perfectly

dehydrated with 76 cc. of $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, when the total volume of solution is 100 cc.

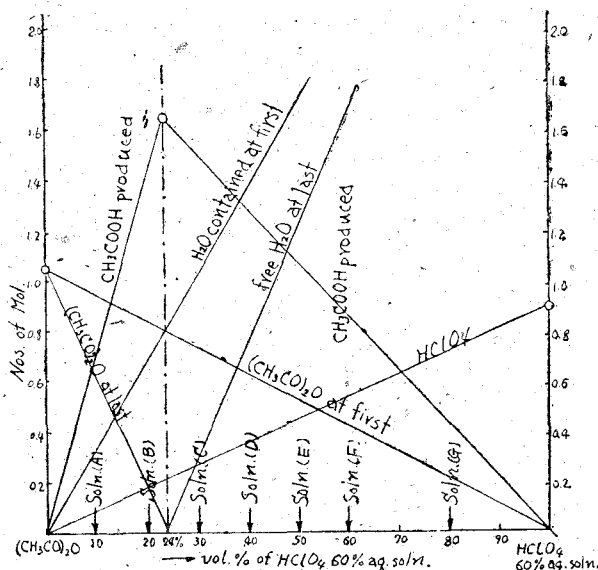
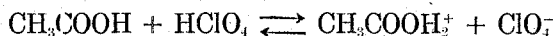
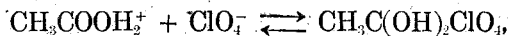


Fig. 2. Numbers of Mol of Each Constituent in 100 cc of the different Solutions at 18°C.

As shown in Table I, when the solution has less HClO_4 than that composition, it is coloured different from the other solutions when mixed. Thus the phenomenon that shows the constant value of electric conductivity between 10% and 20% of HClO_4 aqueous solution, will be understood by the following reactions:¹⁾

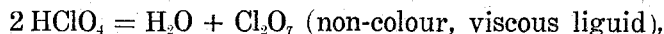


and

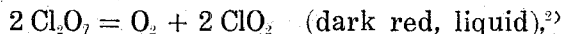


these $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ and ClO_4^- ions are partly in the form of "ionpair"; then the equilibrium of the latter reaction will be maintained between Soln. (a) and Soln. (b), so the concentration of these ions will be constant and the electric conductivity will be also constant.

Moreover, with the coloration of the so-called anhydride solution HClO_4 , will be partly decomposed:



and this Cl_2O_7 will be decomposed, too,



1) I. M. KOLTOFF and A. WILLMAN: J. Am. Chem. Soc., 56, (1934) 1007.

2) G. F. GOODEVE and F. D. RICHARDSON: J. Chem. Soc. (London).

or



and these will dissolve in acetic acid.

(c) The measurement of the decomposition voltage and of the single potential of anode.

i) The measurement of the decomposition voltage of solutions.

The apparatus used is shown in Fig. 3, schematically. Anode is platinum (planed): $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 2$ in area, and cathode is aluminum plate (99.8% Al): $3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 2$ in area. The distance between these parallel electrodes is 3.5cm.

In Fig. 3, V is voltmeter, A is ammeter, C is electrolytic bath, and E is applied electromotive force. The reason why aluminum should be used as cathode is that it is very convenient to compare the behaviour of anode at this measurement with that of the following electrolytic polishing of aluminum when the same cathode is used.

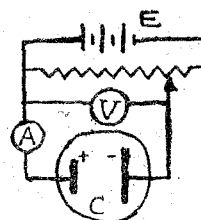


Fig. 3. The Apparatus for Measurement of Decomposition Voltage.

These results obtained are given in Fig 4. From these curves the decomposition voltage of Soln. (y) and Soln. (x) is not ascertained, but in Soln. (a) it is about 5 volts, and others are almost 4 volts.

ii) The measurement of the single electrode potential of anode.

At the same time of the measurement of i) the single electrode potential of platinum (planed) anode is obtained. By this method the values are measured immediately after the current is cut off. The time required to measure after cutting off the current is 3 to 5 seconds.

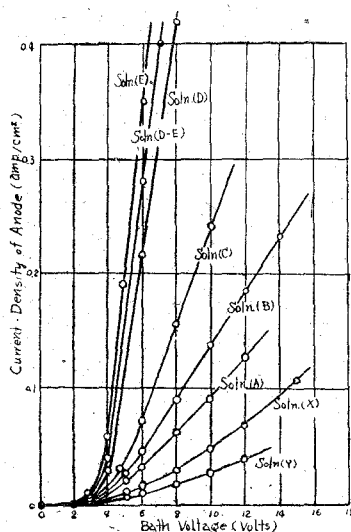
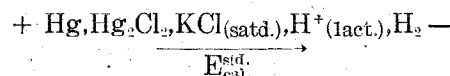


Fig. 4. Current-Density—Bath Voltage Curves.

The apparatus for the measurement is shown abbreviately in Fig. 5. Anode is contacted to the end of the salt bridge which is combined to calomel cell (saturated). Then the value (E) of the single potential is for Pt; soln. The value ($E_{\text{cal.}}^{\text{std.}}$) of calomel cell is

E
 $- 0.25203$ volt, which is also the value of the cell:



Thus, when E is plus, this electrode corresponds to the metal which is baser than H_2 in

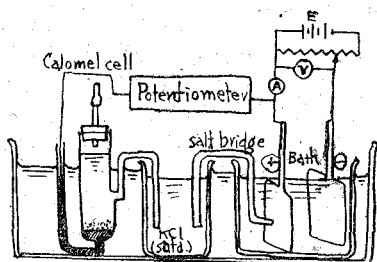


Fig. 5. The Apparatus for Measurement of Anodic Single Potential.

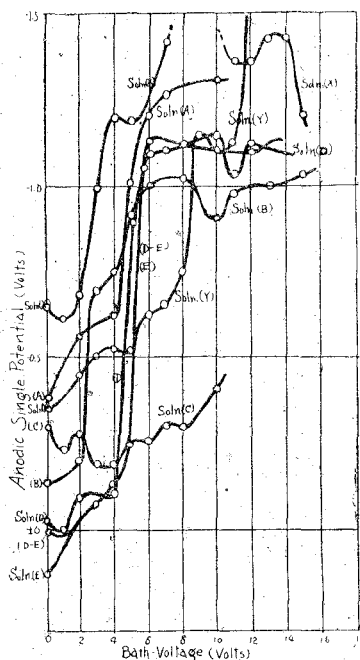


Fig. 6. Bath-Voltage-Anodic Single Potential Curves.

Near the concentration of Soln. (f) its value is maximum, and the less HClO_4 , the less the irregularity. While increasing HClO_4 than Soln. (f), this property decreases and disappears (this is the case of 60% HClO_4 aqueous solution especially).

The horizontal part of the curve of current-density is not found in Soln. (y) to Soln. (b). With Soln. (c) it appears, and as the concentration of HClO_4 increases, the range of this part increases, and reaches maximum in Soln. (f), which shows the constant value even at the voltage of 40 volts.

The value of the constant current-density increases with more of HClO_4 .

the standard single electrode potential; and when E is minus, the electrode corresponds to the metal nobler than H_2 .

These results are shown in Fig. 6. Apparently they will ascertain the results obtained from the decomposition voltage.

From the change of curve the value (E) becomes nobler as the current increased. Moreover in Soln. (d-e) to Soln. (e) the value of the potential is constant even if the current increases. It is likely the value of the gas evolved. But the property of the gas is not determined.

§ 3 On the case of electrolytic polishing of aluminum

a) The measurement of current-density-bath-voltage in each solution.

The anode used in aluminum plate (99.8 % Al). $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times$ in area exposed, and cathode is also aluminum plate (in the same state as anode), $3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 2$ in area exposed, and they are dipped vertically and aperted 3.5cm.

The results are summed up in Fig. 7.

The behaviour of the solution is explained as follow:

i) On the irregular change of current-density

If the concentration of HClO_4 is increased, the irregularity becomes larger,

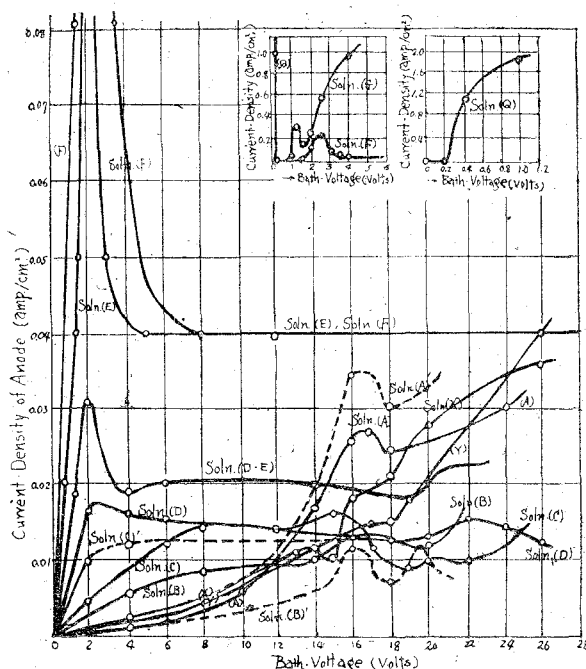


Fig. 7. Current-Density of Anode—Bath-Voltage Curves

and is 0.04 amp./cm² in Soln. (e) and Soln. (f). The fact that the current-density at the constant part is equal in these two solution of different composition will show that it is likely controlled by the behaviour of anode and anolyte in these solutions, and the mechanism of the anodic phenomena is the same in each other.

With Soln. (g) and the solutions of more HClO₄ this part is shortened, and is not found with pure 60% HClO₄ aqueous solution.

ii) The relation of the gas-evolution to the current-density.

If we increase the current-density with soln. (c) to Soln. (f), the gas is evolved more violently at first, but before the beginning of its irregularity, the gas diminishes abruptly. In the part where the current-density is constant, the gas is hardly found. These phenomena are more clearly observed in Soln. (f).

Beyond the part the current increases suddenly as the bath-voltage increases, and the gas is evolved again, which has been already seen and common in the solution of such mixtures.

In Soln. (y) to Soln. (b) the initial evolution of gas is not found.

iii) On the phenomenon of the oscilation of voltage and current.

This phenomenon has been reported by others. At the time the evolution of gas diminishes the needles of both ammeter and voltmeter begin to

oscillate. This oscillation is maximum with Soln. (e) to Soln. (f), and the current drops sooner than it rises. This change is maximum on the top of the irregularity of current-density and it becomes slowly small with voltage. Sometimes it stops awhile. These behaviours are shown in Fig. 8, which is the relation between current-density and bath-voltage. At first, when the voltage increases, current-density increases along the curve AB and at B it falls suddenly to the value C, then it oscillates between C and D. The values in the curves in Fig. 7 during the oscillation are mean values of these two limits.

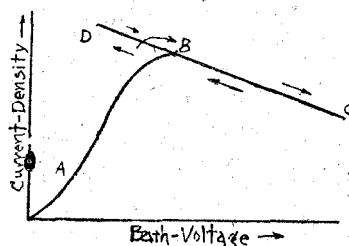


Fig. 8. The phenomenon of the Oscillation of voltage and current.

However, this phenomenon is not only confined with aluminium anode, but also it has been seen in such a case where the formic acid is oxidized anodically with platinum electrode,¹⁾

b) The measurement of bath-voltage-single potential of anode in each solution.

As shown in Fig. 9 the values are obtained with the aid of potentiometer by the same way as ii) in b) of §2, which is given in Fig. 9. The behaviour of the solution is explained as follows:

With the increase of HClO_4 , the initial potential tends to baser state and the potential at the case of constant current-density has the same tendency as the initial one. However it must be noticed that these values are not absolute, considering from the way of measurement, and that the initial value of the potential is much affected by the condition of the surface of metal. Nevertheless these data will indicate some of the behaviour of anode. For comparison's sake, two curves of Soln. (a) and Soln. (b) are given in the figure respectively. It is most important how the potential of anode changes relatively in each solution.

From Soln. (y) to Soln. (a) the anodic potential goes to the noble state till the bath-voltage of 12 volts and then it falls suddenly to the baser state. From Soln. (b) to Soln. (c) the potential falls at first and with higher voltage it does not change greatly, but is unstable. From Soln. (d) to Soln. (f), different from Soln. (b) and Soln. (c), there is given a smooth curve, which is attributed to the stable potential of anode, after the initial change (the shiftness towards the baser state) even by this method. In Soln. (g) and pure 60% HClO_4 aqueous solution, such a constant part of potential is not observed.

1) E. MÜLLER and S. TANAKA: Zeit. für Electrochem., 24, (1928), 256.



Fig. 9. Bath-Voltage - Anodic Single Potential of Aluminum Curves.

c) The consideration of the above stated phenomena.

The single potential (E) of anode for Al; soln is obtained in cutting

$\xrightarrow{E}$

off the current, which indicates the stable potential. So, if there is only the concentration-polarization, as seen with platinum anode, it must be $(\Delta E/\Delta V) < 0$ — where ΔE ; ΔV is the increment of the potential of anode and of bath-voltage respectively-, or the potential will tend nobler with bath-voltage in the curve. This corresponds to the primary part of the curves of Soln. (y), Soln. (x) and Soln. (a).

But if $(\Delta E/\Delta V) > 0$, probably it must be the state which indicates that the anode becomes more soluble into the solution. Strictly speaking, the surface of anode as a test-piece will become active with higher bath-

voltage and come to the different state, then the potential will be stable, which is the case of the solutions with more HClO_4 . However, it must be noticed that the value of the stable potential is baser as the concentration of HClO_4 increases.

Moreover, these behaviours of anode may be attributed to the growth of something on the surface, on the other hand, these may correspond to its flatenning as seen from the brightenning even in this measurement.

With Soln. (e) and Soln. (f) the stable potential of anode is remarkably constant, so the relation between anode and solution will be always constant with increasing bath-voltage. For Soln. (b) and Soln. (c) this relation will be more unstable.

JACQUEST¹⁾ and UHLIG²⁾ suggested the surface of the metal polished anodically to be the metal itself, and MOOR³⁾, TAKAHASHI⁴⁾, and TAJIMA⁵⁾ have concluded it to be covered with oxide film. But by the author the surface during the treatment may be different from that picked up. Whether the metal itself may be exposed in the solution during the process, it may be very possible that the metal itself of the surface may be covered with oxide film when picked up, and it may be determined to be oxide by the next experiments. For example, it has been found by the author that there occurs the removal of the surface film during a second process in Soln. (b) from the once polished metal.

There is another case where the oxide film will be produced on the metal and dissolved in the solution time to time. In this case the reaction of the oxide with the solution may take place partly or on the whole surface. So, even if the surface of metal may not dissolve into the solution, it may be done by the so-called scale-off.

Mr. TAJIMA concluded the existance of the oxide film by the experimental result the surface polished anodically is nobler in some solutions (for example water, NaCl aqueous solution, and etc.) than the surface of the same metal which is treated by HCl .

But, by the author, there may be oxide film on the aluminum anode even with other treatments. Especially the surface treated by other methods must have more irregularity than that of electrolytic polishing, so the potential of metal may behave as concluded above⁶⁾.

Nowadays these popular solutions of this type are in the state of "anhydride," or near the composition of Soln. (b) in this experiment. From

1) JACQUEST: loc. cit.,

2) H. H. UHLIG: Trans. Electrochem. Soc., 78, (1940), 265.

3) H. H. MOOR: Ann. der Physik. 33, (1938), 133.

4) N. TAKAHASHI: loc. cit.,

5) S. TAJIMA: loc. cit.,

6) T. TAKEI: "The Experimental Electrochemistry," (1939) Kyōritsu-Sha, Tokyo Vol. 1 p. 237.

the result of electric conductivity the favourable concentration will be always maintained in these solutions. But the results from the stable potential and the constant current-density lead to the conclusion that the solution range useful to the process will be between Soln. (b) and Soln. (f).

The reason why the solutions of higher concentration of HClO_4 have not been used, may be by the other factor, or "pitting action", which is not discussed in this paper. On this problem, it will be taken up in the next paper.

Summary

(1) The acetic acid which comes from the hydration of acetic anhydride plays a reservoir of ClO_4^- ion in the solution, so-called "non-aqueous", which corresponds to the composition of Soln. (b), and is most favorite in the process of the electrolytic polishing.

(2) But from the anodic potential and current-density as above mentioned, the composition of the electrolyte for use is between Soln. (b) and Soln. (f).

(3) And the theories of electrolytic polishing which have been reported are discussed partly.

Finally it must be mentioned that this study of mine is entirely thanks to the Grants in Aid of Scientific Research (donated by the Ministry of Education).

(Received November 1, 1945)

On Operational Equations

Yoshio Kinokuniya

Abstract

This paper deals with regular solutions of the operational equations: (A) $\cdots P(u) = f(x, y, z)$, (B) $\cdots P(u) = \phi(x, y, z, u)$ where P is supposed as a certain partial differential compound operator of rational integral form. For (A), some important formal solutions are given with some examples and especially for the equation $P(u) = D_t^n(u)$ (P and D are independent) the Initial-value-Problem is studied on an important theorem.

For (B) P is shown its composition by means of function-theoretical calculus and is characterized by the parameters λ, μ, ν and a function $\phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$, which corresponds to a solution in the sense of one-to-one as far as the solutions are regular.

It has been my attempt to reach after some new points of view on partial differential equations, which might look over them more systematically than the classic methods, and there have been found out two ways on the whole. In this paper, giving each chapter to each of them I will show some important results. The above-mentioned title has been chosen to explain the methods to state, but in this paper I do not mean to expand the field beyond the differential equation's.

Chapter I Formal Calculus

1. Definition of the Operator P . In this chapter equations of the form

$$P(u) = f(x, y, z) \quad (\text{A})$$

will be principally investigated, while in the next chapter equations of the form

$$P(u) = \phi(x, y, z; u) \quad (\text{B})$$

will be discussed, giving another definition for P , which is different because of calculating method but not essentially. In this chapter the operator P is defined by the following six assumptions: (i) If $f(x, y, z)$ is a function which is continuous and has every partial derivative as continuous in a certain domain, $P(f)$, $P^2(f)$, $P^3(f)$, $\dots$; $P^{k+1}(f) = P\{P^k(f)\}$, are all continuous in the same domain. (In this case f will be called "endlessly operatable" or "operatable for the operator P ".) (ii) $P(0) = 0$. (iii) If h is a function of certain variables independent of x, y, z , $P(hf) = hP(f)$. (iv) If Q is another operator of the same ensemble as P , $(P \pm Q)(f) = P(f) \pm$

$Q(f)$. (v) $PQ(f) = QP(f)$; $PQ(f) = P\{Q(f)\}$. (vi) If $g(x, y, z)$ is another operatable function, $Q(f \pm g) = P(f) \pm P(g)$.

The assumption (ii) makes our operator impossible to include any integration's or general inversion's process, for which the operator must be defined under another system of restrictions. And we must pay attention to the ensemble to which our operator belongs, for if we take two operators

$$P = x^2 \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{and} \quad Q = \frac{\partial}{\partial x}$$

then $QP = PQ + 2x \frac{\partial}{\partial x}$ i.e. $PQ \neq QP$. In this case we see the assumption (v) is not satisfied, and P and Q belong to different ensembles. But if two operators are written in the forms

$$R_1 = a_0 + a_1 P + \dots + a_\lambda P^\lambda$$

$$R_2 = b_0 + b_1 P + \dots + b_\nu P^\nu$$

where a_k ($k = 0, 1, 2, \dots, \lambda$) and b_k ($k = 0, 1, 2, \dots, \nu$) are all constant coefficients, they conform to the condition (v), viz.

$$R_1 R_2 = R_2 R_1$$

and both R_1 and R_2 belong to the same ensemble as P .

2. **Reiteration Principle.** If $f(x, y, z)$ is an endlessly operatable function for the operator P , a function defined in the form

$$u_0(x, y, z) = f - P(f) + P^2(f) - P^3(f) + \dots \quad (2, 1)$$

satisfies the formal relation

$$P(u_0) = P(f) - P^2(f) + P^3(f) - P^4(f) + \dots$$

and therefore makes a solution of the operational equation

$$(1 + P)(u_0) \equiv u_0 + P(u_0) = f(x, y, z).$$

Here we take the operator $(P-1)$ in place of P and find (A) is solved formally by $u(x, y, z)$ which is defined as

$$u(x, y, z) = \sum_{k=0}^{\infty} (1-P)^k(f). \quad (2, 2)$$

This solution is, in point of fact, a special one of the following cases.

$g(x, y, z)$ be an arbitrary operatable function, then the function $v(x, y, z)$ defined as follows is found to be a formal solution of (A):

$$v(x, y, z) = g(f_0 - f_1 + f_2 - f_3 + \dots) \quad (2, 3)$$

where $f_{k+1} = P(f_k g) - f$ ($k = 0, 1, 2, \dots$), $f_0 = f$. Here naturally comes another yet similar way solves (A), i.e. if $h(t)$ is supposed as an arbitrary continuous function of t independent of x, y, z for which naturally

$$P(h) = hP(1)$$

and is taken in place of g in (2, 3), it is found that

$$w(x, y, z; t) = h \sum_{k=0}^{\infty} (1-hP)^k(f) \quad (2, 4)$$

solves (A) too: Moreover $u = \partial w / \partial t$ may solve $P(u) = 0$, but by some computation this solution v is proved to be but a trivial one which vanishes identically and therefore the series of type (2, 4) can converge and give a solution of (A) only when $w(x, y, z; t)$ is shown to be independent of t , while the solution (2, 2) remains to be tested in this respect.

There is another method to be stated about, which is particular yet important. Let us suppose the following conditions: (a) There exists an operator S for which the equation $S(v) = 0$ is solved by $v = h(t) (\equiv h_0 \equiv 0)$, and the equations $S(h_{j+1}) = h_j$ have their solutions h_{j+1} for every $j = 0, 1, 2, \dots$ (b) t is independent of x, y, z . Let $g(x, y, z)$ be taken as an arbitrary operatable function for P to make a function of the definition

$$u(x, y, z; t) = \sum_{j=0}^{\infty} h_j g_j \quad (2, 5)$$

where $g_0 = g$, $P^j(g) = g_j$ ($j = 1, 2, \dots$), then

$$P(u) = \sum_{j=0}^{\infty} P(h_j g_j) = \sum_{j=0}^{\infty} h_j P(g_j) = \sum_{j=0}^{\infty} h_j g_{j+1}$$

$$S(u) = \sum_{j=0}^{\infty} S(h_j g_j) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j S(h_j) = g_0 S(h_0) + \sum_{j=0}^{\infty} g_j h_{j-1} = gS(h) + \sum_{j=0}^{\infty} h_j g_{j+1}$$

accordingly

$$(P-S)(u) = -gS(h) = 0$$

i. e. the equation

$$(P-S)(u) = 0 \quad (2, 6)$$

is solved by (2, 5).

But it must be noted that this last course involves the inverse process by the condition (a) viz.

$$h_{j+1} = S^{-1}(h_j)$$

which means a general inversion and belongs not to the ensemble restricted by the primarily shown assumptions. because $S^{-1}(0) = h \neq 0$ i. e. (ii) is not satisfied.

3. Examples.

Ex. 1) Put $P = a - Q$ and suppose $Q^n(f) = 0$ in (2, 4), then we have

$$(1-hP)^{\nu}(f) = \{C_0^{\nu} A^{\nu} + C_1^{\nu} A^{\nu-1} hQ + \dots + C_{n-1}^{\nu} A^{\nu-n+1} (hQ)^{n-1}\} (f) \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots)$$

where $A = 1 - ah$. Hence we gain

$$\begin{aligned} w(x, y, z; t) &= h \left\{ \frac{1}{1-A} + \frac{hQ}{1} \frac{\partial}{\partial A} \left(\frac{1}{1-A} \right) + \dots + \frac{(hQ)^{n-1}}{n-1} \frac{\partial^{n-1}}{\partial A^{n-1}} \left(\frac{1}{1-A} \right) \right\} (f) \\ &= h \left\{ \frac{1}{1-A} + \left(\frac{1}{1-A} \right)^2 hQ + \dots + \left(\frac{1}{1-A} \right)^n (hQ)^{n-1} \right\} (f) \\ &= \left(\frac{1}{a} + \frac{Q}{a^2} + \dots + \frac{Q^{n-1}}{a^n} \right) (f) \end{aligned}$$

as far as $|A| = |1 - ah| < 1$.

This solution takes the eliminated form in regard to the agent function $h(t)$, but it is not always the case. For instance, if we take the case $P = d/dx$ and $f = x$ we have

$$w(x, t) = h \sum_{k=0}^{\infty} (x - kh) = xh\infty - h^2\infty^2.$$

So we can have no $h(t)$ to be effective for this case.

Ex. 2) A formal solution of "reiterated type" of the equation

$$c^2 \Delta u - u_{tt} = 0; \Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, c = \text{const.}$$

is given by

$$u(x, y, z, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a}{2k} + \frac{bt}{2k+1} \right) t^{2k} c^{2k} \Delta^k g$$

where a, b are arbitrary constant numbers and $g(x, y, z)$ is an arbitrary operable function for Δ .

Ex. 3) If $v(x, y, z)$ is another solution of (A) from $u(x, y, z)$ defined by (2, 2),

$$P(v) = f \quad u = \sum_{k=0}^{\infty} (1 - P)^k P(v)$$

and moreover it can be shown that the relation

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} (1 - P)^k P^2 \sum_{j=0}^{\infty} (1 - P)^j (v)$$

is effective. Therefore if we denote

$$\sum_{k=0}^{\infty} (1 - P)^k P \equiv \mathfrak{E}_1, \quad \sum_{k=0}^{\infty} (1 - P)^k P^2 \sum_{j=0}^{\infty} (1 - P)^j \equiv \mathfrak{E}_2,$$

for an arbitrary solution of (A) we see

$$u = \mathfrak{E}_1(v) = \mathfrak{E}_2(v).$$

Ex. 4) If (2, 2) converges, both of

$$\hat{u}(\xi) = f + \xi R(f) + \xi^2 R^2(f) + \dots$$

$$\psi(\xi) = u + \xi R(u) + \xi^2 R^2(u) + \dots$$

$$; f = f(x, y, z), \quad R \equiv (1 - P), \quad |\xi| < 1$$

converge and $\psi(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} R^k(\hat{u})$. (I cannot afford to demonstrate this theorem thoroughly in this limited paper, and I wish to leave it off here, expecting another opportunity of publishing it in detail.)

Ex. 5) For the equation

$$P(u) = u_{tt}; \quad P, \text{ independent of } t$$

there can be shown two solutions of our type, viz.

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^{2k+1}}{(2k+1)!} P^k(g) = \frac{\sinh(t\sqrt{P})}{\sqrt{P}}(g)$$

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^{2k}}{(2k)!} P^k(g) = \cosh(t\sqrt{P})(g)$$

where g is an arbitrary operatable function for P .

4. On $(P - D_t^n)(u) = 0 \dots\dots$ Initial-value-Problem. Setting $D_t^n \equiv \frac{\partial^n}{\partial t^n}$ and 1 in place of S and $h(t)$ in (2, 5) and (2, 6) respectively, the simultaneous relation:

$$\left. \begin{aligned} \hat{u}_n &= \sum_{k=0}^{\infty} P^k(g) t^{nk} / \underline{nk} \\ P(\hat{u}_n) &= D_t^n(\hat{u}_n); n, \text{ a positive integer} \end{aligned} \right\} \quad (4, 1)$$

is brought about.

According to Stirling's formula

$$\underline{nk} = \sqrt{2\pi nk} (nk)^{nk} e^{-nk}$$

hence

$${}^k\sqrt{\underline{nk}} = {}^{2k}\sqrt{2\pi nk} (nk)^n e^{-n} \sim (nk/e)^n \quad \text{as } k \rightarrow \infty$$

therefore if

$$\lim_{k \rightarrow \infty} {}^k\sqrt{|P^k(g)| / \underline{nk}} \leq 1 \quad (4, 2)$$

$${}^k\sqrt{|P^k(g)|} \leq (n/e)^n \quad \text{for big } k \quad (4, 3)$$

when (4, 1) converges for $|t| < 1$. Then, as it is, P may be called "equivalent to D_t^n " as far as related to $\hat{u}_n$ in the above-mentioned sense, and henceforward we may say $g(x, y, z)$ is "of n -th order for P " in the equivalency when (4, 2) or (4, 3) is satisfied.

$g(x, y, z)$ be of n -th order for P , then $(\hat{u}_{n+i})(i = 0, 1, 2, \dots)$ all converge and

$$P(\hat{u}_{n+i}) = D_t^{n+i}(\hat{u}_{n+i})$$

that is easily veriflicated. And by some analytic-function-theoreical considerations the following fact is demonstrated: $\dots\dots$ If $u(x, y, z; t)$ is regular for $|t| < 1$ when x, y, z belong to certain domains respectively and

$$P(u) = D_t^i(u); \quad P, \text{ independent of } t,$$

$u(x, y, z; 0)$ is of 1-st order for P and

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} t^k [P^k(u) / \underline{k}]_{t=0}$$

The inverse case of this theorem is true, too, i.e. $\dots\dots$ If $g(x, y, z)$ is operatable and of 1-st order for P , the equation $P(u) = D_t^i(u)$ is solved uniquely on condition that $u(x, y, z; t)$ has his initial value at $t = 0$ as

$$u(x, y, z; 0) = g(x, y, z)$$

1) Cf. CAUCHY-HADAMARD's theorem, e.g. KNOPP: Funktionentheorie, I (1937), S. 68, or T. TAKENOUCI: Kansu Ron, I (1937), p. 235.

and is regular for $|t| < 1$.

But as far $n > 1$, the solutions of

$$P(u) = D_t^n(u); \quad P, \text{ independent of } t \quad (C)$$

are no longer unique even if $u(x, y, z; 0)$ is given. In this case, it is important to take up an analytic regular solution of (C) $u_n(x, y, z; t)$ in the expression:

$$u_n(x, y, z; t) = \sum_{k=0}^{\infty} g_n^{(k)} t^k / k$$

where

$$g_n^{(k)} = [(D_t^k u_n(x, y, z; t))]_{t=0} \quad (4, 4)$$

$$\text{Let us posit; } u_{ni}(x, y, z; t) = \sum_{k=0}^{\infty} g_n^{(nk+i)} t^{nk+i} / nk+i, \quad (4, 5)$$

then it can be verficated that

$$P(u_{ni}) = D_t^n(u_{ni}) \quad (i = 0, 1, 2, \dots, n-1).$$

Therefore

$$u = \sum_{i=0}^{n-1} \lambda_i u_{ni} \quad (4, 6)$$

solves (C) on every parameter's combination $(\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_{n-1})$ on condition that

$$u(x, y, z; 0) = g_n^{(0)}(x, y, z).$$

Of the solutions (4, 6) the primary one $u = u_n(x, y, z; t)$ makes only a special case for $\lambda_0 = \lambda_1 = \dots = \lambda_{n-1} = 1$.

Ultimately, in the case $n > 1$, the unicity is really brought about as follows.

THEOREM: If $g_n^{(i)}(x, y, z)$ ($i = 0, 1, 2, \dots, n-1$) are arbitrarily given as of n -th order for P , (C) is solved uniquely by

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} g_n^{(k)} t^k / k; \quad g_n^{(n+j)} = P(g_n^{(j)}) \quad (j = 0, 1, 2, \dots)$$

on condition that $g_n^{(i)}(x, y, z) = [D_t^i(u)]_{t=0}$ ($i = 0, 1, 2, \dots, n-1$).

Chapter II Function-Theoretical Calculus.

1. Definitions. Denoting by E the set of combinations (x, y, z) of the three variables: $x \in D_1, y \in D_2, z \in D_3$

where D_1, D_2, D_3 are certain domains in x -, y -, z -planes of complex number respectively, let us call a function $f(x, y, z)$ "regular in E ", when $f(x, y, z)$ is regular for $x \in D_1$, for $y \in D_2$, and $z \in D_3$.

In this chapter the operator P is supposed as expressed by a certain rational integral form of finite degree of

$$D_x \equiv \partial/\partial x, \quad D_y \equiv \partial/\partial y, \quad D_z \equiv \partial/\partial z$$

the coefficients of which are all regular functions in E . And the function

$\phi(x, y, z; u)$ is posited as regular for (x, y, z) and u , a complex value belongs to a certain domain D^* of the Gauss-plane. If we denote by G the set of $(x, y, z; u)$ of the above-stated conditions, ϕ may be called "regular in G ".

2. Composition of the Operator P . To investigate the solutions of the equation $P(u) = \phi(x, y, z; u)$ (B)

which are regular in E , it is convenient firstly to take simply closed analytic curves c_1, c_2, c_3 in domains D_1, D_2, D_3 respectively and denote by $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$ domains enclosed by c_1, c_2, c_3 , because by the Cauchy's theorem¹⁾ the relation:

$$u(x, y, z) = \frac{-1}{8\pi^3 i} \int_{c_1} \frac{d\xi}{\xi - x} \int_{c_2} \frac{d\eta}{\eta - y} \int_{c_3} \frac{d\zeta}{\zeta - z} \cdot u(\xi, \eta, \zeta) \quad (2, 1)$$

is effected when $x \in \vartheta_1, y \in \vartheta_2, z \in \vartheta_3$.

If (2, 1) is effected

$$P(u) = \frac{-1}{8\pi^3 i} \int_{c_1} d\xi \int_{c_2} d\eta \int_{c_3} d\zeta \cdot u(\xi, \eta, \zeta) P \left\{ \frac{1}{(\xi - x)(\eta - y)(\zeta - z)} \right\}$$

Then if we set:

$$P \left\{ \frac{1}{(\xi - x)(\eta - y)(\zeta - z)} \right\} = \frac{p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)}{(\xi - x)^{\lambda+1}(\eta - y)^{\mu+1}(\zeta - z)^{\nu+1}} \quad (2, 2)$$

we can possibly associate λ, μ, ν as non-negative integers and $p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$ has non of $(\xi - x), (\eta - y), (\zeta - z)$ as factor.....that is to say

$$(p)_{\xi-x} \neq 0, \quad (p)_{\eta-y} \neq 0, \quad (p)_{\zeta-z} \neq 0, \quad \text{if } p \neq 0. \quad (2, 3)$$

By the way, if $u(x, y, z)$ is regular in E

$$\phi(x, y, z) = \phi(x, y, z; u(x, y, z)) \quad (2, 4)$$

must be regular in E too, hence by the Cauchy's theorem

$$\phi(x, y, z) = \frac{-1}{8\pi^3 i} \int_{c_1} d\xi \int_{c_2} d\eta \int_{c_3} d\zeta \cdot \frac{\phi(\xi, \eta, \zeta)}{(\xi - x)(\eta - y)(\zeta - z)}. \quad (2, 5)$$

Then if we set

$$w(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \equiv \frac{\phi(\xi, \eta, \zeta)}{(\xi - x)(\eta - y)(\zeta - z)} - \frac{p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) u(\xi, \eta, \zeta)}{(\xi - x)^{\lambda+1}(\eta - y)^{\mu+1}(\zeta - z)^{\nu+1}} \quad (2, 6)$$

$$\int_{c_1} d\xi \int_{c_2} d\eta \int_{c_3} d\zeta \cdot w(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) = 0 \quad (3, 7)$$

because

$$P(u) = \frac{-1}{8\pi^3 i} \int_{c_1} d\xi \int_{c_2} d\eta \int_{c_3} d\zeta \cdot \frac{p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) u(\xi, \eta, \zeta)}{(\xi - x)^{\lambda+1}(\eta - y)^{\mu+1}(\zeta - z)^{\nu+1}}$$

and according to (B) and (2, 4)

$$\phi(x, y, z) - P(u) = 0. \quad (2, 8)$$

Moreover, if we set

1) KNOPP: Funktionentheorie, I, S. 61; also T. TAKENOUCHI: Kansu Ron, I, p. 199.

$$\begin{aligned}\phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) &\equiv (\xi - x)^{\lambda+1}(\eta - y)^{\mu+1}(\zeta - z)^{\nu+1}w(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \\ &= (\xi - x)^{\lambda}(\eta - y)^{\mu}(\zeta - z)^{\nu} \cdot \Phi(\xi, \eta, \zeta) - p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)u(\xi, \eta, \zeta) \quad (2, 9)\end{aligned}$$

$\phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$ is regular for $(\xi, \eta, \zeta), (x, y, z) \in E$, because $\Phi(\xi, \eta, \zeta), (\xi - x), (\eta - y), (\zeta - z), p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$ and $u(\xi, \eta, \zeta)$ are all regular in E . Hence by the Cauchy's theorem

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} \phi}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} &= -\frac{|\lambda| |\mu| |\nu|}{8\pi^3 i} \int_{c_1} d\xi \int_{c_2} d\eta \int_{c_3} d\zeta \cdot \frac{\phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)}{(\xi - x)^{\lambda+1}(\eta - y)^{\mu+1}(\zeta - z)^{\nu+1}} \\ &= -\frac{|\lambda| |\mu| |\nu|}{8\pi^3 i} \int_{c_1} d\xi \int_{c_2} d\eta \int_{c_3} d\zeta \cdot w(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)\end{aligned}$$

Then according to (2, 7)

$$\left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} \phi}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} = 0, \quad (2, 10)$$

while by (2, 9)

$$\left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} \phi}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} = |\lambda| |\mu| |\nu| \cdot \Phi(x, y, z) - \left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) u(\xi, \eta, \zeta)}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}}$$

Therefore

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{|\lambda| |\mu| |\nu|} \left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} p u}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}},$$

then comparing with (2, 8) we see directly

$$\begin{aligned}P &= \frac{1}{|\lambda| |\mu| |\nu|} \sum_{i=0}^{\lambda} \sum_{j=0}^{\mu} \sum_{k=0}^{\nu} c_i^{\lambda} c_j^{\mu} c_k^{\nu} \left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu-i-j-k} p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)}{\partial \xi^{\lambda-i} \partial \eta^{\mu-j} \partial \zeta^{\nu-k}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} \cdot D_x^i D_y^j D_z^k \quad (2, 11) \\ &\quad ; \quad C_k^{\nu} \equiv |\nu| / |k| \nu - k\end{aligned}$$

If the case $P = p(x, y, z; x, y, z)$, where P contains non of D_x, D_y, D_z really, is omitted as a trivial case, we can go with the supposition that

$$\lambda, \mu, \nu \text{ are three non-negative integers which do not all vanish.} \quad (2, 12)$$

3. Loosened Relation. Let us denote as

$$\begin{aligned}\omega(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) &\equiv (\xi - x)^{\lambda}(\eta - y)^{\mu}(\zeta - z)^{\nu} \\ H(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) &\equiv \omega \phi(u) - p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \cdot u \\ \phi(u) &\equiv \phi(\xi, \eta, \zeta; u); \quad u = u(\xi, \eta, \zeta)\end{aligned} \quad (3, 1)$$

then (2, 9) effects the relation

$$\begin{aligned}H(\xi, \eta, \zeta; x, y, z; u) &= \phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \\ &\quad ; \quad u = u(\xi, \eta, \zeta),\end{aligned} \quad (3, 2)$$

when H is to be considered naturally accompanied only to P and ϕ and therefore in our case (3, 2) is equivalent to (B) itself.

$\phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$ is considered as a regular function of the restriction (2, 10), therefore if for a function $h(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$ the relation

$$h(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) = H^{-1}(\xi, \eta, \zeta; x, y, z; \phi) \quad (3, 3)$$

is found effective, by (2, 10) and (3, 1)

$$\left[\phi(x, y, z; h) \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} - \frac{1}{\lambda \mu \nu} \left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} p h}{\partial \xi^\lambda \partial \eta^\mu \partial \zeta^\nu} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} = 0$$

Then according to (2, 11)

$$\left[P \{ h(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \} \right]_{\substack{\bar{x}=x \\ \bar{y}=y \\ \bar{z}=z}} = \phi(x, y, z; h(x, y, z)). \quad (3, 4)$$

This is the "loosened relation".

4. ϕ and the Solutions. The function's set of $h(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$ in the loosened relation (3, 4) is given by means of all the regular functions as far as their values belong to the domain $D^{*1)}$, and generally bigger than the set of regular solutions of (B). This is realized when P is given as $P = \partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z$ and $\phi = u^2$ for example, where $p = (\xi - x)(\eta - y) + (\eta - y)(\zeta - z) + (\zeta - z)(\xi - x)$, $\lambda = \mu = \nu = 1$ and $u = 1/(A - ax - by - cz)$ makes a solution and for

$$\frac{(\xi - x)(\eta - y)(\zeta - z)}{(A - a\xi - b\eta - c\zeta)^2} = \frac{(\xi - x)(\eta - y) + (\eta - y)(\zeta - z) + (\zeta - z)(\xi - x)}{A - a\xi - b\eta - c\zeta}$$

$\left[\frac{\partial^3 \phi}{\partial \xi \partial \eta \partial \zeta} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}}$ vanishes if $A - ax - by - cz \neq 0$ and $a + b + c = 1$, but does not generally

vanish if $a + b + c \neq 1$, whereas h is given for any value of $a + b + c$.

Moreover the relation (3, 2) which can be written as

$$\omega(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \phi(\xi, \eta, \zeta; u) - p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) u(\xi, \eta, \zeta) = \phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \quad (4, 1)$$

allows not two different regular solutions of (B) for the same ϕ . This is demonstrated as follows: If there exist two different regular solution u_1 and u_2

$$\begin{aligned} \omega(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \phi(\xi, \eta, \zeta; u_i) - p(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) u_i &= \phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) \\ &; u_i = u_i(\xi, \eta, \zeta) \quad (i = 1, 2) \end{aligned}$$

i. e. $\omega \phi(u_2) - p u_2 = \omega \phi(u_1) - p u_1$; $\phi(u) \equiv \phi(\xi, \eta, \zeta; u)$,

then $\{\phi(u_2) - \phi(u_1)\} / (u_2 - u_1) = p / \omega$.

The left hand is dependent only on ξ, η, ζ and independent of x, y, z , therefore the right hand must be naturally independent of x, y, z , too, that can happen only when $\lambda = \mu = \nu = 0$, hence

$$P \left\{ \frac{1}{(\xi - x)(\eta - y)(\zeta - z)} \right\} = \frac{p}{(\xi - x)(\eta - p)(\zeta - z)}$$

1) See N° 1 of this chapter.

but this has been omitted from our cases as related in (2, 12). q.e.d.

Denoting here by G_ψ the set of possible $\psi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)$ related to the solutions of (B), the above-stated fact can be enounced as follows.

THEOREM: ψ and u correspond one-to-one, as far as u is a regular solution of (B) and $\psi \in G_\psi$.

Next, let us take up the case $\psi = \text{const.} = c$ viz.

$$\begin{aligned} \omega\Phi - pu &= c \\ ; \quad u &= u(\xi, \eta, \zeta), \quad \Phi = \Phi(\xi, \eta, \zeta). \end{aligned} \quad (4, 2)$$

Then according to (3, 1)

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{\partial^{i+j+k} \omega\Phi}{\partial x^i \partial y^j \partial z^k} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} &= \Phi(x, y, z) \left[\frac{\partial^{i+j+k} \omega}{\partial x^i \partial y^j \partial z^k} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} \\ &= 0 \quad \text{if } i \neq \lambda \text{ or } j \neq \mu \text{ or } k \neq \nu \\ &= \Phi(x, y, z) \quad \text{if } i = \lambda, j = \mu, k = \nu. \end{aligned} \right\} \quad (4, 3)$$

On the other hand

$$\left[\frac{\partial^{i+j+k} pu}{\partial x^i \partial y^j \partial z^k} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} = u(x, y, z) \left[\frac{\partial^{i+j+k} p}{\partial x^i \partial y^j \partial z^k} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} \quad (4, 4)$$

And by (4, 2) (4, 3) (4, 4) together it is seen that the regular function pu can be written in the form

$$pu = u(\xi, \eta, \zeta) \{ B(\xi, \eta, \zeta) + \omega(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) A(\xi, \eta, \zeta) \} \quad (4, 5)$$

where A, B are certain regular functions of $(\xi, \eta, \zeta) \in E$.

Substituting (4, 5) in (4, 2), we get

$$\omega\Phi - uB - u\omega A = c$$

from this it is clear that: $\Phi = uA$ and $-uB = c$. And in this case by (4, 5) and (2, 11)

$$P = A(x, y, z) + \frac{B(x, y, z) D_x^\lambda D_y^\mu D_z^\nu}{\lambda \quad \mu \quad \nu} \quad (4, 6)$$

Inversely, in the case P is given by (4, 6) and

$$\phi = A(x, y, z) u \quad (4, 7)$$

for $H(\xi, \eta, \zeta; x, y, z; u)$ defined by (3, 1) it runs

$$\begin{aligned} H &= \{ \omega(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) A(\xi, \eta, \zeta) - B(x, y, z) - \omega A(x, y, z) \} u(\xi, \eta, \zeta) \\ &= \phi(\xi, \eta, \zeta; x, y, z). \end{aligned} \quad (4, 8)$$

Then apparently the restriction (2, 10) is altered by

$$\left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} u(\xi, \eta, \zeta) B(x, y, z)}{\partial \xi^\lambda \partial \eta^\mu \partial \zeta^\nu} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} = 0$$

$$\text{i. e.} \quad D_x^\lambda D_y^\mu D_z^\nu u = 0 \quad (4, 9)$$

Here we see that (4, 9) is equivalent to the case where P is given by (4, 6) and ϕ by (4, 7). And comparing (4, 8) with (4, 5) it is seen that

$$A, B = \text{const.}$$

for the exact possibility of the case (4, 2), when $u = \frac{-c}{B} = \text{const.}$

5. Sequence of Uniform Increments. Differentiating (3, 2) by u successively with regard to (3, 1), we obtain the relations

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial u} - p &= \frac{\partial \psi}{\partial u}, \quad \omega \frac{\partial^k \phi}{\partial u^k} = \frac{\partial^k \psi}{\partial u^k} \\ &; \quad k = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (5, 1)$$

Then, if there is another regular solution $\hat{u}$ of (B) which satisfies the relation:

$$\begin{aligned} \hat{\phi}(\xi, \eta, \zeta; x, y, z) &= H(\xi, \eta, \zeta; x, y, z; \hat{u}) \\ &; \quad \hat{u} = \hat{u}(\xi, \eta, \zeta) \end{aligned} \quad (5, 2)$$

and if the expression:

$$\hat{\phi} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{d^k \phi}{du^k} \frac{(\hat{u} - u)^k}{k!} \quad (5, 3)$$

is effected for every fixed $(\xi, \eta, \zeta), (x, y, z) \in E$, it must coincide with the series

$$\hat{\phi} = \phi - (\hat{u} - u)p + \omega \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial^k \phi}{\partial u^k} \frac{(\hat{u} - u)^k}{k!} \quad (5, 4)$$

In this case, if we suppose

$$\hat{u} = u + \varepsilon \quad (\varepsilon = \text{const.}) \quad (5, 5)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} \hat{\phi}}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} &= \left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} \phi}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} - \varepsilon \left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} p}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} \\ &\quad - \frac{|\lambda| |\mu| |\nu|}{8\pi^3 i} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^k}{k!} \int_{c_1} \int_{c_2} \int_{c_3} \frac{\omega \frac{\partial^k \phi}{\partial u^k} \cdot d\xi d\eta d\zeta}{(\xi-x)^{\lambda+1} (\eta-y)^{\mu+1} (\zeta-z)^{\nu+1}} \end{aligned}$$

The left hand and the first term of the right hand vanish according to (2, 10) and as seen in (2, 11)

$$\left[\frac{\partial^{\lambda+\mu+\nu} p}{\partial \xi^{\lambda} \partial \eta^{\mu} \partial \zeta^{\nu}} \right]_{\substack{\xi=x \\ \eta=y \\ \zeta=z}} = |\lambda| |\mu| |\nu| \cdot A_0,$$

where A_0 , the coefficient of the zero-th power of D_x, D_y, D_z in the composition of P . Hence

$$\varepsilon A_0 = \frac{-1}{8\pi^3 i} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^k}{k!} \int_{c_1} \int_{c_2} \int_{c_3} \frac{\omega \frac{\partial^k \phi}{\partial u^k} \cdot \xi d\eta d\zeta}{(\xi-x)^{\lambda+1} (\eta-y)^{\mu+1} (\zeta-z)^{\nu+1}}$$

by the definition for ω in (3, 1)

$$\begin{aligned}
&= \frac{-1}{8\pi^3 i} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^k}{k} \int_{c_1} \int_{c_2} \int_{c_3} \frac{\frac{\partial^k \phi}{\partial u^k} \cdot d\xi d\eta d\zeta}{(\xi-x)(\eta-y)(\zeta-z)} \\
&= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^k}{k} \frac{\partial^k \phi}{\partial u^k} = \phi(u+\varepsilon) - \phi(u)
\end{aligned}$$

i. e. $\varepsilon A_0 = \phi(u+\varepsilon) - \phi(u) = \phi(\hat{u}) - \phi(u).$

This relation is exactly effected if $A_0 = 0$ and $\phi(u)$ is a function which has ε as a period, but the periodic case does not essentially refer to the condition (2, 10). Leaving out the periodic case, if (5, 3) and (5, 5) are applicable and $\hat{u}$ changes continuously with the uniform increment

$$A_0 = \left[\frac{\partial \phi}{\partial \hat{u}} \frac{d\hat{u}}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=0} = \left[\frac{\partial \phi}{\partial u} \frac{d\hat{u}}{d\varepsilon} \right]_{\substack{\hat{u}=u \\ \varepsilon=0}}.$$

In this last case, it is written

$$\hat{u}(x, y, z) = u(x, y, z) - \frac{A_0}{\frac{\partial \phi}{\partial u}} \cdot \varepsilon + \langle \varepsilon^2 \rangle. \quad (5, 6)$$

Then, substituting (5, 5) we see

$$A_0 / \frac{\partial \phi}{\partial u} = 1 \quad \text{i. e.} \quad A_0 = \frac{\partial \phi}{\partial u}.$$

It is notable that the case of (5, 6) is the case where u is a solution of the implicate relation

$$\frac{\partial \phi(x, y, z; u)}{\partial u} - A_0(x, y, z) = 0. \quad (5, 7)$$

Such a result is important when ε is put as an infinitesimal quantity majorating the increment of u and (5, 6) is approximately effected.

(Received November 5, 1945)

Mean-Position

Yoshio Kinokuniya

Abstract

Lagrange's θ in the remainder's expression in Taylor's expansion $\frac{1}{n!} f^{(n)}(x+\theta h) h^n$ has been discussed especially accurately by Rothe, but when we emphasize the sense of "position" for $x, x+\theta h, x+h$, then are found some important new aspects for these calculi.

The famous classic theorem on the remainder's form in TAYLOR's expansion which LAGRANGE left behind, has been applied in various ways and in various fields. I, too, owe very much to the theorem and ROTHE's what I am going to state in this paper. But I mean to show here the importance of "position" and that is the reason why the title "Mean-Position" should have been chosen for this paper.

1. Mean-Position. When the difference of two values of a function $f(x)$ at two different points $x, x+h$ is written as

$$f(x+h)-f(x) = h^n f^{(n)}(x+\theta h) \cdot \frac{1}{n!} \quad (1, 1)$$

where $0 < \theta < 1$ and $f^{(n)}(x) \equiv \frac{d^n f(x)}{dx^n}$, it makes a special case of LAGRANGE's formula for

$$f'(x) = f''(x) = \dots = f^{(n-1)}(x) = 0. \quad (1, 2)$$

In this case the position $x+\theta h$ (1, 3)

may be called "mean-position of n -th order".

Firstly let us take up the case $n = 1$, when we can write down

$$f(x+h)-f(x) = hf'(x+\theta h) \quad (0 < \theta < 1)$$

$$= hf'(x) + h^{n+1} \frac{f^{(n+1)}(x+\theta_1 h)}{(n+1)!} \quad (0 < \theta_1 < 1)$$

$$f'(x+\theta h) = f'(x) + (\theta h)^n \frac{f^{(n+1)}(x+\theta_2 h)}{n!} \quad (0 < \theta_2 < 1)$$

if $f''(x) = f'''(x) = \dots = f^{(n-1)}(x) = 0$, $f^{(n)}(x) \neq 0$, and $f^{(n+1)}(x)$ is continuous at x . Hence

$$\frac{1}{n+1} \frac{f^{(n+1)}(x+\theta_1 h)}{f^{(n+1)}(x+\theta_2 h)} = \theta^n$$

, therefore $\lim_{h \rightarrow 0} \theta(x, h) = \sqrt[n]{1/(n+1)}$ (1, 4)

This has been firstly shown by ROTHE¹⁾, besides which the following is thinkable. i. e.: For $\phi(n) \equiv \sqrt[n]{1/(n+1)}$

$$\phi(1)(=1/2) < \phi(2) < \dots < \phi(n) < \phi(n+1) < \dots < 1 \quad (1, 5)$$

and $\lim_{n \rightarrow \infty} \phi(n) = 1$,

This result can be made applicable in the following experiment such as: Supposing a potential by $f(x)$, we understand by $f'(x)$ the force at the position x and by

$$\frac{f(x+h) - f(x)}{h} (=f'(x+\theta h))$$

the mean-quotient of the potential slope between x and $x+h$, when the mean-position $x+\theta h$ is inclined not to get near to x beyond the middle-point of x and $x+h$, if the force itself is not invariant in the neighborhood of x .

2. θ of n -th order. The θ shown in (1, 1) has been also discussed accurately by ROTHE²⁾, who has proved that

$$\lim \theta(x, h) = \frac{1}{n+1}, \text{ if } \theta \text{ is of } n\text{-th order.} \quad (2, 1)$$

This result is effected under the condition

$$f^{(n+1)}(x) \neq 0, \quad (2, 2)$$

when it runs

$$f(x+h) - f(x) = f'(x)h + f''(x) \frac{h^2}{2} + \dots + f^{(n-1)}(x) \cdot \frac{h^{n-1}}{(n-1)!} + f^{(n)}(x+\theta h) \cdot \frac{h^n}{n!}. \quad (2, 3)$$

But, if we include the restriction (1, 2) (say: $f'(x) = \dots = f^{(n-1)}(x) = 0$) we can use the relation

$$f(x+h) - f(x) = \int_0^k dh_1 \int_0^{h_1} dh_2 \dots \int_0^{h_{n-1}} f^{(n)}(x+h_n) dh_n \equiv \int_0^y f^{(n)}(x+\xi) d^n \xi.$$

therefore if an arbitrary function is taken up which satisfies the condition that $\phi'(0) \neq 0$, $\phi(0) = 0$ (2, 4)

and $\phi'(x)$ is continuous in $|x| < \delta$ (δ : a real positive number) it is effected that

1) ROTHE: Tohoku Math. Journ., 29 (1928), p. 145; also TAKASU: Biseki. Shingi, I (1930), p. 176.

2) ROTHE: Math. Zeitschr., Bd. 9 (1921), S. 309; also TAKASU: Biseki. Shingi, I, p. 173.

$$\phi(\theta h) = \frac{\int_0^h \phi(\xi) d^n \xi}{\int_0^h d^n \xi} \quad (0 < \theta < 1) \quad (2, 5)$$

and

$$\lim_{h \rightarrow 0} \theta(h) = \frac{1}{n+1}$$

3. **Supplementary Remarks.** It is well-known that if $\phi(x)$ is bounded and continuous in $0 < x < h$

$$\int_0^h \phi(x) d^n x = \frac{1}{n-1} \int_0^h (h-t)^{n-1} \phi(t) dt \quad (3, 1)$$

Still more it may be worth mention that if we put the summations

$$S_1 = \lim_{N \rightarrow \infty} e \sum_{\nu=0}^N \phi(\nu e)$$

$$S_2 = \lim_{N \rightarrow \infty} e^2 \sum_{\nu=0}^N \sum_{\lambda=0}^{\nu} \phi(\lambda e)$$

$$S_3 = \lim_{N \rightarrow \infty} e^3 \sum_{\nu=0}^N \sum_{\lambda=0}^{\nu} \sum_{\kappa=0}^{\lambda} \phi(\kappa e)$$

...

etc. ; $Ne = h$,

then

$$S_n = \frac{1}{n-1} \int_0^h (h-t)^{n-1} \phi(t) dt \quad (3, 2)$$

For the case $f(0)=0$, $f''(0) \neq 0$ we have known that

$$f(x) = f'(\theta x)x \quad (0 < \theta < 1)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \theta(x) = 1/2,$$

but we should not suppose here

$$\frac{f(x)}{x} = \frac{f(x/2)}{x/2} + \langle x^2 \rangle$$

because: $\frac{f(x)}{x} - \frac{f(\theta x)}{\theta x} = \frac{1}{2} f''(0)(1-\theta)x + \frac{1}{3} f'''(0)(1-\theta^2)x^2 + \dots$

therefore if we set $0 = \frac{1}{2} f''(0)(1-\theta)x + \langle x^2 \rangle$

then $\lim_{x \rightarrow 0} \theta(x) = 1 \neq 1/2$

inevitably.

On $\theta(x, h)$ for $h \rightarrow \infty$, we can reach some interesting facts by giving a few restrictions for $f(x)$.

(Received November 5, 1945)

1) KOWALEWSKI: Integralgleichungen (1930), S. 34.

ニウマチツク・ハンマ・ピツクの性能 ピストン・ストロークの研究

前 野 良 久

Characteristics of Pneumatic-Hammerpick An Investigation on Piston Stroke

Yoshihisa Maeno

Abstract

This Paper is a statement of the results of the investigator's own experiment made on the piston stroke of CA-7 Type pneumatic-hammerpick which is influenced by such things as the compressed air pressure, the strength of various springs, and the primary pressure of the spring of the testing machine.

The steel rod, which is fast attached to the piston, has the same motion as the piston stroke. Therefore the end of the steel rod was reciprocated out of the hammerpick body, of which motion the investigator took a photograph. At the same time he made a searching inquiry into the body-swing of the pick itself

I 緒 言

本研究は筆者が日本鑛業會誌、第 56 卷、662 號、312 頁に發表せる、ニウマチツク・ハンマ・ピツクの性能試験機を用い、内地研究員として北海道大學に派遣せられたる折に行つたもので、1 台の CA-7 型機のピストン行程を詳細に測定せるものである。

周知の如く此種の空氣機械のピストンは何等の支えもなくシリング内で自由に往復運動をするものであるから、この運動を外部に取出すために、ピツクの性能に影響のないハンドル部を改造して實驗装置を取付け、ピストンに打棒を付けてこの動きを調べてみたものである。

空氣壓力は 2.0~6.0 瓦毎平方糎ゲージの範圍において色々變え、壓着力（運轉休止の状態で、ピツトが打撃スプリングを押す力）と打撃スプリングも變えて、ピストン行程がどのように變化するかを研究した。

尙打棒を付けたゝめの影響は後述のように打撃曲線を比較する事により調べて見た。

II 實驗裝置及附屬裝置

第1圖に實驗裝置を示す。

第2圖においてピストン a の後部中心に固く捻じ込んだ細いニッケル銅打棒(硬度, 強さ材質等不明) b の先端に取付けられた c なる豆ランプはピストンと全く等しい往復運動を行い, ピストン行程線圖 S を書く。

空氣の漏洩と機械的摩擦損失を防ぐために打棒と裝置の接觸部にグリースを填充せる小室 d を設けた。

又機體の一部にも同様の豆ランプによる光源 e を取付け, 前者即ちピストンの往復運動と同時に撮映して f 曲線を得, 機體の振動による影響を後で補正した。

次に g なる固定細孔から出る光を毎秒 50 サイクルの音叉振動計を用いて斷續せしめ, 時間記録 i を採り, この S, f, i, の三者からピストンの行程—時間線圖を連續的に求める事が出来た。

なお本實驗は暗室内において行い, 光源はいずれも小箱に收められたる 8V の豆電球に規定以上の電壓 (12V~24V) を加えて白光を生ぜしめ, 小箱に細孔を穿つて, この光をキャビネ型寫眞機を用い, オシログラフ用撮映ドラムによりオシログラフ用紙に撮映したものである。

III 實 驗 方 法

「第1表」に示す實驗方式表により, 空氣壓力を 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 疋毎平方糎ゲージの 9 通りに變えて實驗を行つた。

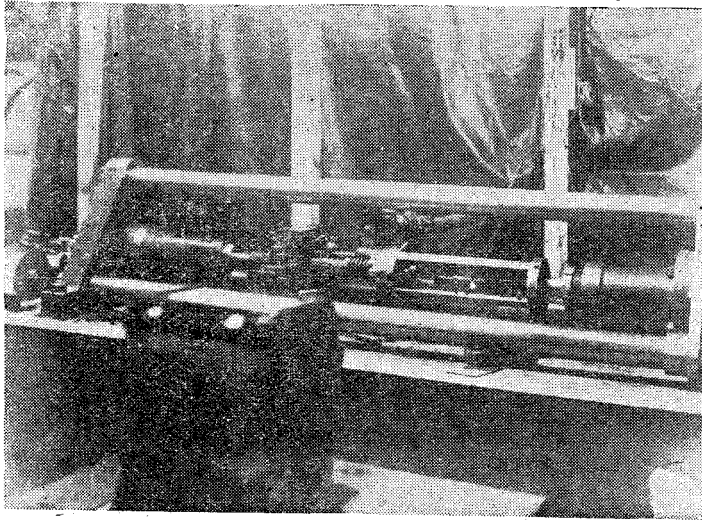
表中實驗番號 100A600 とあるのは壓着力 00 疋, A スプリング使用, 空氣壓力 6.00 疋毎平方糎 G の意である。

本實驗に使用せるピストン重量は打棒共 0.670 疋, 打棒は 0.045 疋, その直径 7mm である。

第 1 表 實 驗 方 式 表

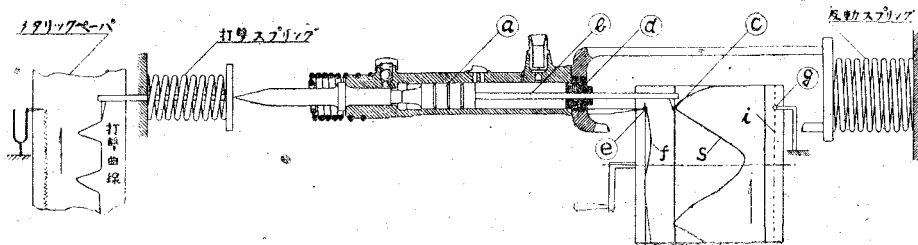
方 式		スプリングの種類及壓着力の變化							
項 目	打撃用スプリングの種類	A				C			
		0		2		0		11	
壓着力	スプリングの縮み mm	0		2		0		11	
	同 上 の 縮 みに 対 する 力 (kg)	0		34		0		34	
ピストンロッドの有無		有	無	有	無	有	無	有	無
實 驗 番 號		R10A	10A	R34A	34A	R10C	10C	R34C	34C

かゝる實驗において、測定装置を取付けたために測定すべきピストンの運動状態に變化を生ぜしめないようにする事は勿論大切であり、この點には十分の考慮を拂つたが、なお打棒と装置間の摩擦抵抗や、空氣の漏洩、及隙間容積の變化もあるので之等の影響を調べるために従來のようにピツクの打撃力をスプリングの縮みによつて測定する打撃曲線を同時に畫かしめ、測定装置を用いない場合の夫れと比較を行つた。その差は後述のように僅少であつた。かくして「第3圖」にその一例を示すピストン行程線圖から「第2表」に代表的8種類を表す如き測定結果を得た。

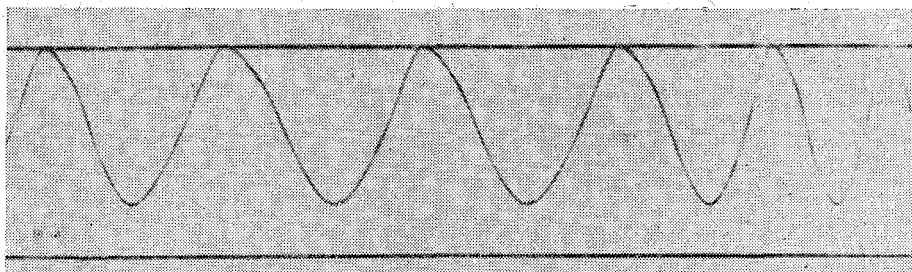


第 1 圖 實 驗 装 置

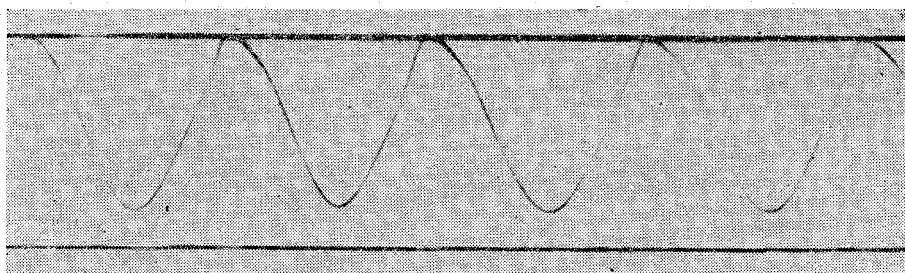
手前撮映装置、向つて左端より 記録紙巻取装置、
打撃スプリング、ピツク、ロッド及び反動スプリング



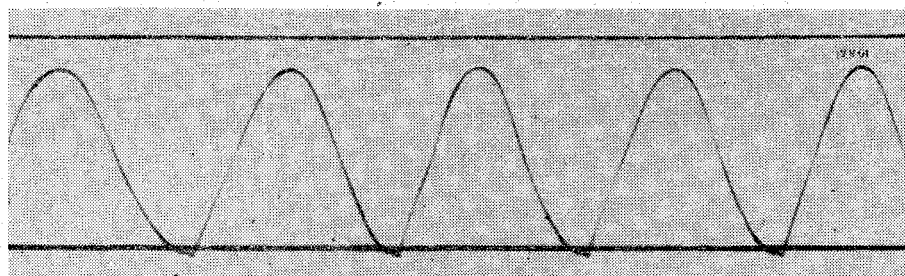
第 2 圖 實 驗 装 置 説 明 圖



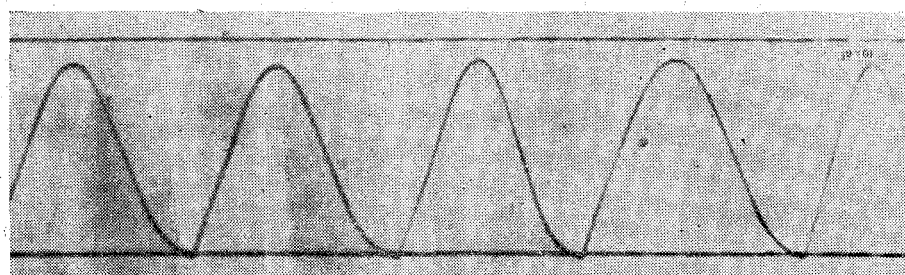
第 3 圖 の 1 壓着力 00 疋 スプリング A 空氣壓力 3.00 疋每平方糎



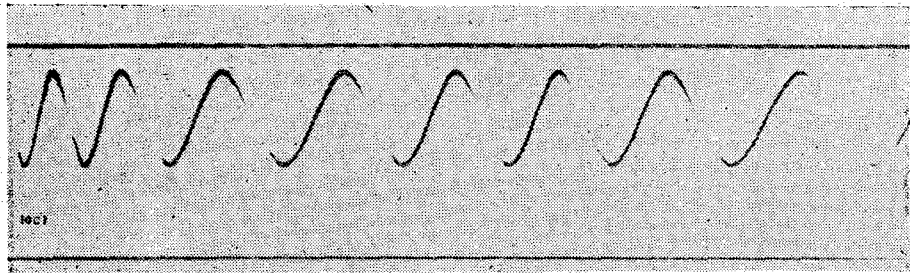
第 3 圖 の 3 壓着力 00 疋 スプリング A 空氣壓力 4.00 疋 每平方糎



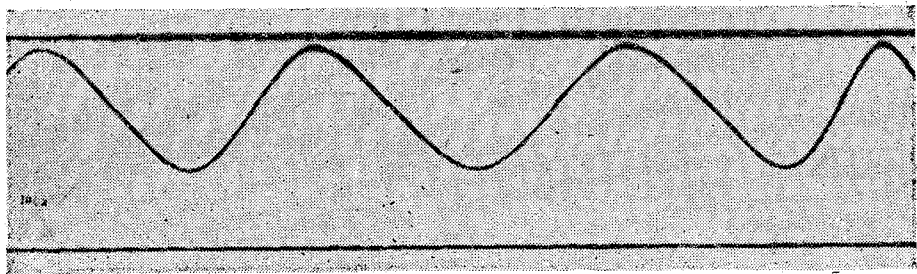
第 3 圖 の 3 壓着力 00 疋 スプリング A 空氣壓力 5.00 疋 每平方糎



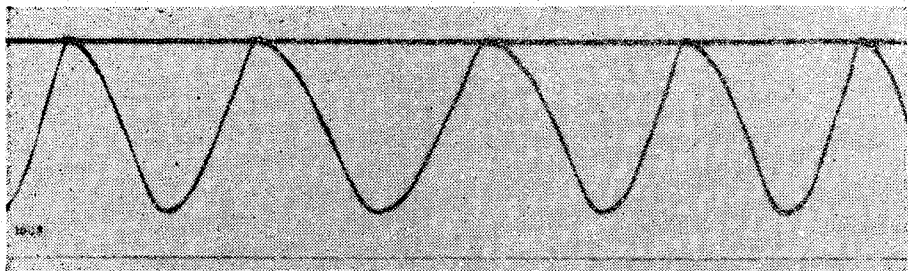
第 3 圖 の 4 壓着力 00 疋 スプリング A 空氣壓力 6.00 疋 每平方糎



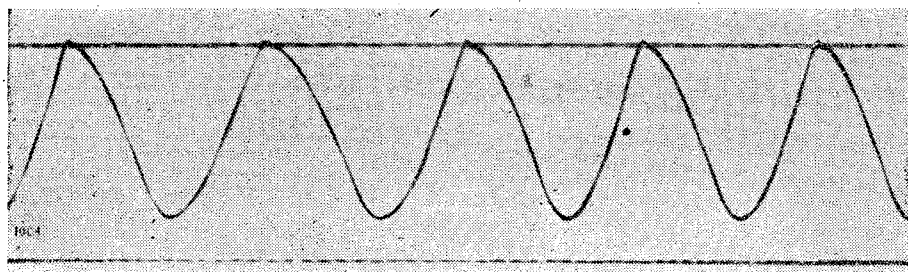
第 3 圖 5 の 壓着力 00 疋 スプリング C 空氣壓力 1 疋 每平方吋



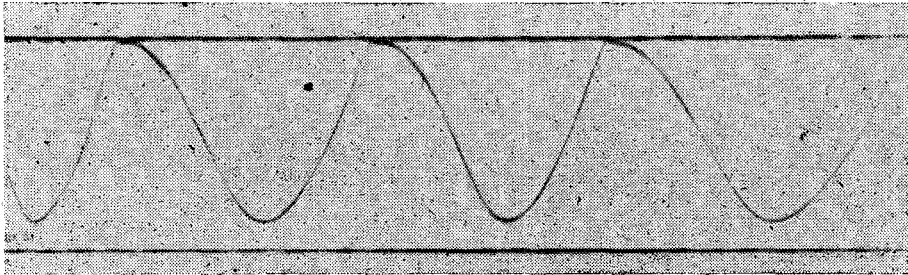
第 3 圖 の 6 壓着力 00 疋 スプリング C 空氣壓力 2.00 疋 每平方吋



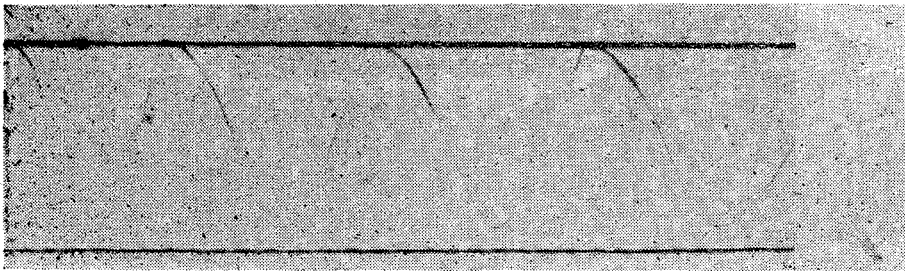
第 3 圖 の 7 壓着力 00 疋 スプリング C 空氣壓力 3.00 疋 每平方吋



第 3 圖 の 8 壓着力 00 疋 スプリング C 空氣壓力 4.00 疋 每平方吋



第 3 圖 の 9 圧着力 00 疋 スプリング C 空氣壓力 5.00 疋 毎平方糎



第 3 圖 の 10 圧着力 00 疋 スプリング C 空氣壓力 6.00 疋 毎平方糎

IV 實 験 結 果

測定値を空氣壓力の變化に従つて整理した結果第 4, 6, 8, 9, 10, 11 圖の線圖を得た。圖中實驗番號 10 A, 10 C, 34 A, 34 C の順に太い實線, 太い破線, 細い實線, 細い破線をもつて表すこととした。

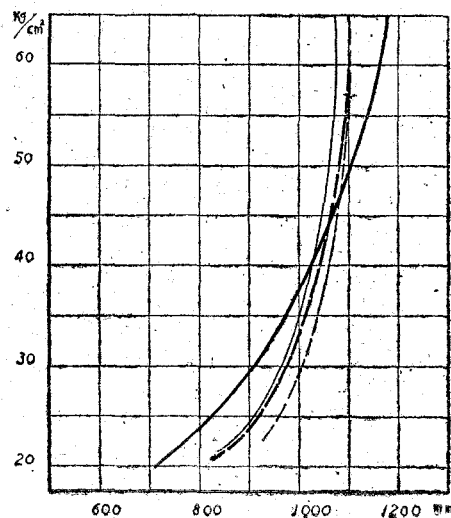
1. ピストン衝程の長さ

第 4 圖にピストン衝程線圖を示す。

ピストン衝程の長さはシリンダ内においてピストンの動き得る長さ S_0 (運動休止の状態でピストンとシャンクヘッドとが接觸する點迄の長さ)を表す。

$S_0 = 125 \text{ mm}$ であるが運轉時の衝程は之よりも小さく, 大凡 70~115 程度の結果が出ている。

ピストンは大凡 2.0 疋毎平方糎 G 前後においてシャンクヘッドを叩き出すが, 之以下の壓力の場合は第 5 圖のようにシャンクを叩く迄

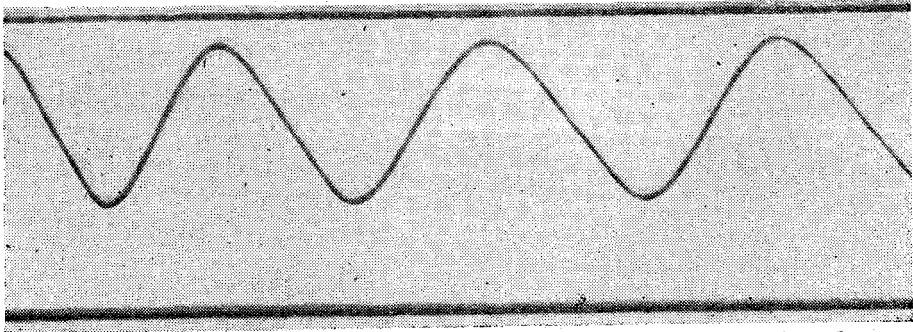


第 4 圖 ピストン衝程線圖

に至らず、シリンダの前部で前進後退共等速の往復運動を行う。

次に空気圧力の上昇と共に衝程は次第に増加するけれ共、圧力 4.5 疋毎平方糎以上になると次第にその度を減少して行く傾向が見られる。

又衝程の長さは被打撃物の種類や、壓着力にも影響されて複雑な状況を示す。



第 5 圖

但し空気圧力 4.5 疋毎平方糎附近においては略等しい値 107 耗程度を示している。

なお各衝程の長さを詳細に調べて見ると全く同じ条件で運動を繼續していても 1~5 % の相違があることを發見した。一例を挙げたれば 10A600 の場合 115, 114, 118, 117, 112, 113, 116 耗の如く僅かではあるが異つた値を示している。

2. 前 進 行 程

第 6 圖に前進速度線圖を示す。こゝで前進速度と稱するものは第 7 圖の

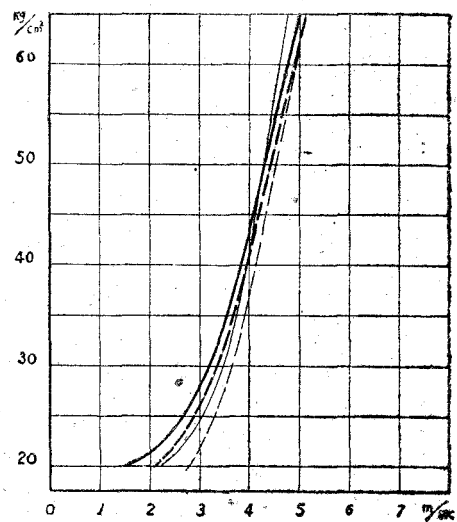
$$V_A \text{ 米毎秒} = S/T_A$$

を以て表すもので、ピストンの平均前進速度ともいうべきものである。

ピストンがシャンクを叩き出す時の V_A は壓着力やスプリングの種類によつて相違はあるが、大凡 2.3 米毎秒位、即ち壓力 2.0~2.5 疋毎平方糎 G 程度である。

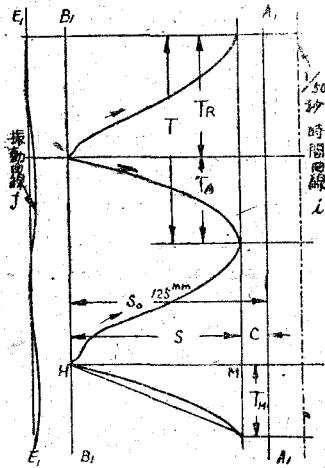
V_A は空気壓力に比例して次第に大となり 4.5 米毎秒 即ち壓力 5 疋毎平方糎 G 附近以上になると増加の度は次第に減少して行く傾向が認められる。

特に注目すべき現象は前進行程の始めに次第に加速せられて行つたピストンが行程の半に



第 6 圖 前進速度線圖

達すると一様に等速運動, もしくは減速運動をするような傾向を示すことである。



第 7 圖

この事はピストンがシヤンクヘッドを叩く前にシリング内に残っている空気を圧縮し, このために餘分のエネルギーを消費し, ピストンの前進速度の増加を防げるのではなかろうかと考えられる。

空気壓力 6.0 疋毎平方糎 G においてはスプリングの種類や壓着力の大小に餘り影響がないように見えるのは面白い現象である。

3. 後 退 行 程

第 7 圖において

$$V_R = S / T_R \text{ 米毎秒}$$

この V_R を後退速度といい線圖に示せるものが第 8 圖である。

ピストンは前進行程の終りにシヤンクヘッドを叩いて速度零の状態になると今度は逆方向に運動を始め, 所謂後退行程に移る。

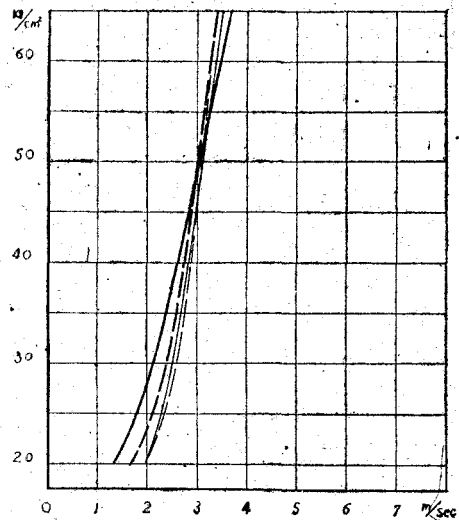
この行程においても漸次加速せられ, 行程の終りに達すると排氣による前部シリング内空気壓力の急激な減少と後部シリング内の空気を壓縮するエヤクツションとにより, 急速且滑らかなる行程線圖を書きつゝ次の前進行程に移る。

空気壓力 2.0, 4.0, 6.0 疋毎平方糎 G の時の平均後退速度 V_R は夫々 2.0, 3.0 3.5 米毎秒であつて, 圖に明かなる通り 4.0 疋毎平方糎 G 以上になると後退速度の増加は著るしく減少し, 之も前進行程と同様に高壓の時程壓着力やスプリングの種類に, 影響されない傾向を示している。

4. 打撃速度並打撃エネルギー

第 7 圖において H 點はピストンがシヤンクヘッドを叩いた瞬間を示すものとし, H 點における行程曲線に対する切線と時間曲線との交點を L とし, H より時間曲線に下した垂線の脚を M' とすれば

$$HM' \text{ 秒} / LM' \text{ 秒} = HM / LM$$



第 8 圖 後退速度線圖

$$= S/T_H$$

$$= V_H \text{ (米毎秒)}$$

この V_H が H 点におけるピストンの速度即ち本打撃時にピストンの持つ速度を表すこととなる (但しカメラドラムが等回速轉をしていない時は時間曲線も一様でなくなるため、點 M における時間曲線を對照して T_H 即ち LM 耗に相當する時間を補正する必要がある)。

斯くして打撃速度線圖第 9 圖を得た。

次に打撃時にピストンの持つエネルギーは $\frac{1}{2} M V_H^2$ である。(米𪔐)

但し V_H : 打撃速度 米毎秒

$$M_K = W_K / G.$$

此處に W_K : ピストン重量 (𪔐)

G : 重力の加速度 (米毎秒毎秒)

よつて

$$\frac{1}{2} M_K V_H^2 = 0.3418 V_H^2$$

打撃時における前進並後退に要した時間の和を T 秒とすれば T は 1 打撃の所要時間で、

$$T = T_A + T_R \text{ (秒)}$$

で表される。之より一分間の換算打撃數を計算すると

$$N = 60 / (T_A + T_R)$$

$$= 60 \times 1/T \text{ (1/分)}$$

よつて 1 分間のピストン打撃エネルギー米𪔐毎分は

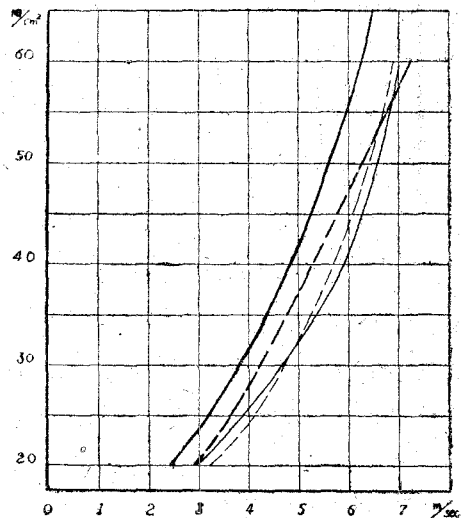
$$L = 0.3418 V_H^2 \times N$$

この L は本打撃時のピストンの持つエネルギーを 1 分間の打撃エネルギー (打撃力ともいう) として表したもので、連續 1 分間運轉せる時の實打撃力の總和とは異つたものである。

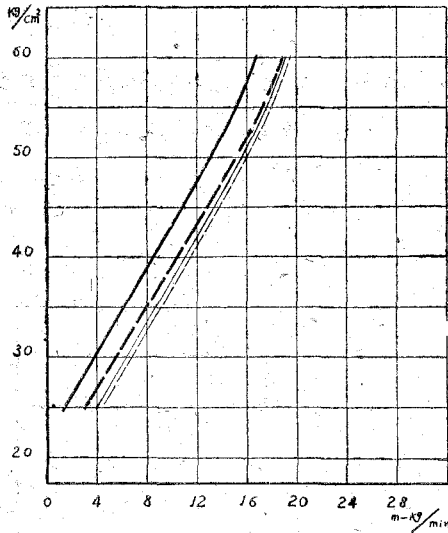
斯くしてピストン打撃力線圖第 10 圖を得た。

打撃速度線圖第 9 圖を見ると打撃速度はいずれも空氣壓力と共に増大し、大凡實驗番號 10A, 10C, 34A, 34C の順にその値を増して行くようである。又その大きさの割合も同様に唯 10C のみが 5.50 𪔐毎平方𪔐 G 以上になつても増加の度を減少せず、直線的にその値を増して行く傾向を示している。

2.50 𪔐毎平方𪔐 G において 10A, 10C, 34A, 34C の順に 3.20, 3.50, 3.75, 4.00 米毎秒、同様に 4.5 𪔐毎平方𪔐 G において 5.30, 5.75, 6.00, 6.25 米毎秒; 6.00 𪔐毎平方𪔐 G では 6.55, 7.20, 6.90, 7.05 米毎秒なる値を示している。



第 9 圖 打撃速度線圖



第 10 圖 ピストン打撃力線圖

第 10 圖のピストン打撃力線圖を見ると曲線が空氣壓力によつて打撃速度と殆んど同様の傾向を持つてゐることが良く解る。しかもその大きさの割合は前者よりも判然としていて、4本の線圖が殆んど平行してゐるといつても差支えなく、壓力 5.0 疋毎平方疋 G 迄は直線的にその値を増し、之以上では急激に増加の度を減少している。

いずれにせよ被打撃物なるスプリングの強弱よりはむしろ壓着力の大小に影響せられてゐる。それで壓着力を大にすればピストン打撃エネルギーも之に比例して増大する。

この事を現場にあてはめて、強弱 2 種のスプリングの代りに硬軟兩種の石炭を扱うものと

考へて見る事が許されるならば、空氣空壓力の一定なる場合硬い石炭に對しては壓着力を與えない時に打撃エネルギーは最も小さく、反對に軟い石炭に強い壓着力を與えて使用する時には最大の効果を發揮するものと想像させられる。

5. 隙 間 容 積

第 7 圖において振動曲線 f の幅を C_f とし、 C をシリンダ後端からピストンの最も戻つた點迄の間隔とすれば隙間容積 $C_0\%$ は

$$C_0 = C \pm C_f / S_0$$

こゝに C_0 は便宜上隙間容積と稱するもので、ピストンが後退し得る限度の A_1A_1 線と實際の後退線 AA 迄の距離 C を線圖上で求め又運轉休止時にピストンが動き得る最大行程距離 $S_0 = 125$ 耗としたもので、機體の振動により線圖に表れた行程の長さは C_f だけ加減して補正する。

然し嚴密に言えばピストンが假りに A_1A_1 迄後退してもシリンダとピストン間にはなお相當の隙間があり、又空氣の通路等による隙間もあるので本當の意味の隙間容積とはいえない。

なおピストンは B_1B_1 線に到達した後もなお前進を續ける場合が多いので、運轉時にピストンの動き得る最大行程距離は S_0 よりも大きくなる筈である。さてこの隙間容積は空氣壓力の増加に反比例してその値を減じて、大凡ピストン行程と逆の値をとる。之を線圖に表したものが第 11 圖である。

壓力 4.0 疋每平方糎 G 迄は強いスプリングを叩いた時の方が弱い B スプリングの時より大きい値を取り且壓着力の小さい時程大きいという現象を示している。然し 5.0 疋每平方糎 G 以上になると殆んど壓着力にもスプリングの種類にも影響されないで 5.0 疋每平方糎では 5~15%, 6.0 疋每平方糎 G ではいずれも 14.5% 前後を示している。

今 10 A について調べて見ると壓力 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 疋每平方糎 G の順に 36.5, 26.5, 19.5, 16.0, 14.0% となつてゐる。

6. 機體の振動

第 7 圖の振動曲線 f より機體の振動を求めそれによつてピストン行程曲線 S を補正した。機體の振動は前掲の第 3 圖に見る如く空氣壓力に比例して増加する。

その有様を調べてみると、ピストンが前進行程を始める際機體はその反動によつて後方に移動する。

機體の最も後方に移動した時にはピストン前進行程の $\frac{2}{3}$ を終れる頃である。然し空氣壓力、スプリングの種類、壓着力等によつて多少の相違はある。

この頃から機體は前方に移動を始め A スプリングにおいては速く、 C スプリングにおいては割合緩かに前進する。

斯くしてピストン後退行程の $\frac{2}{3}$ を終れる頃に最も前方に移動している。

又機體は多くの場合静止時の位置より前進することは稀である。

次に機體がピストンの前進と共に前進することは望ましいことではあるけれど、實際の場合はこの逆の現象が認められ且弱いスプリングの場合程この現象は著しいようである。

7. 裝置の有無による影響

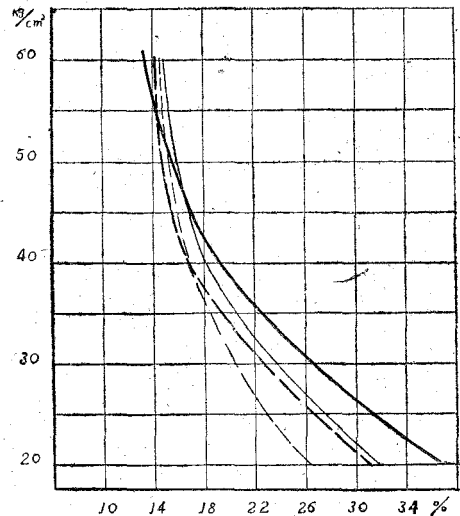
ピストンにロツドを付けたための影響を調べる爲にメタリック・ペーパーに打撃曲線を書かせ、その結果を比較した。

ロツド付のものには記號 “R” を付けて裝置の無い時と區別すると、 R ピストンはその重量

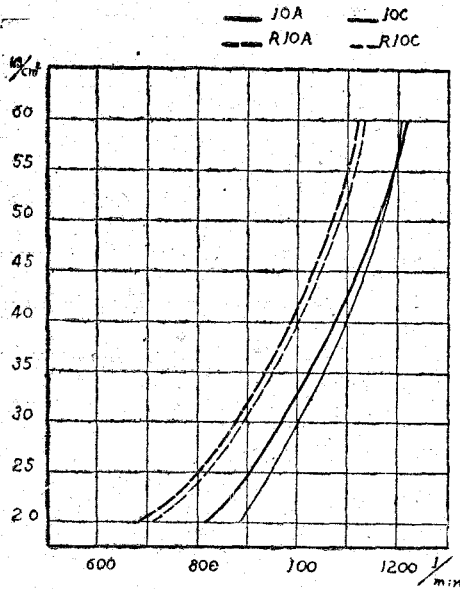
$$W_R = 0.670 \text{ 疋}$$

であり、ロツド無しのもはその重量

$$W = 0.625 \text{ 疋}$$



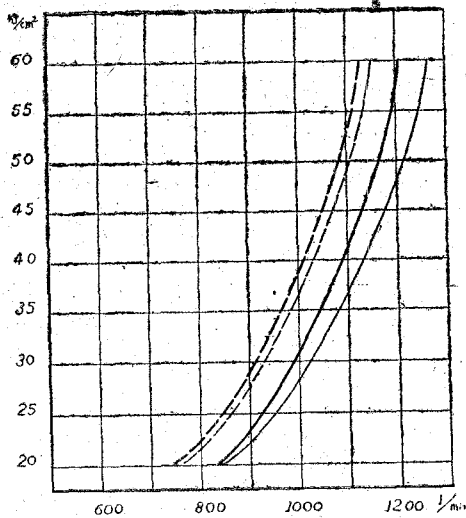
第 11 圖 隙間容積線圖



第 12 圖 打撃数線圖
(壓着力零なる時の比較試験)

的に見るとその差は 5% 以内である。

次に 1 分間の仕事量線圖を見るとロツド付は稍々大きく、空氣壓力には餘り影響されな



第 13 圖 打撃数線圖
(壓着力 34 疋なる時の比較試験)

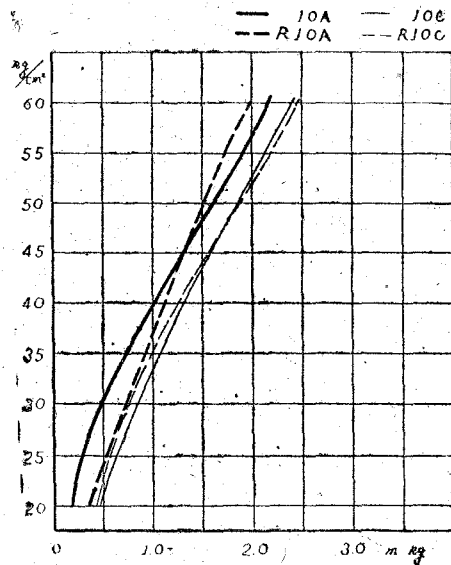
である。

空氣壓力は 2.0 疋每平方糎 G より 6.0 疋每平方糎 G迄 0.5 疋每平方糎宛 9 通りに變化させてその各々について R10A, R34A, R10C, R34C, ロツド (打棒ともいう) なしの時の 10A, 34A, 10C, 34C を實驗した。

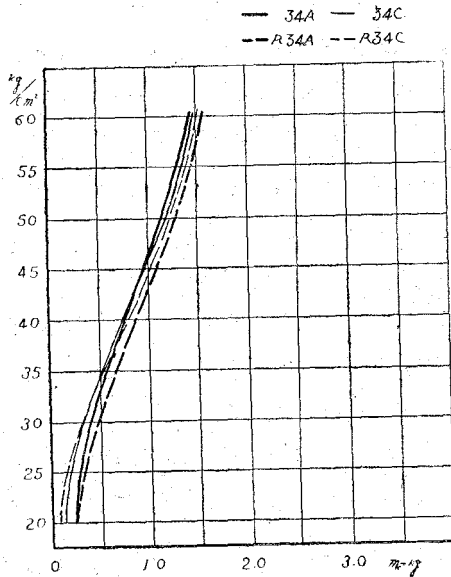
以上の比較實驗の結果第 12, 13, 14, 15, 16, 17 圖の線圖を得た。

打撃數はいずれも 5~10% の減少を見せ空氣壓力の増加と共に幾分その度を強めていることは當然であらう。

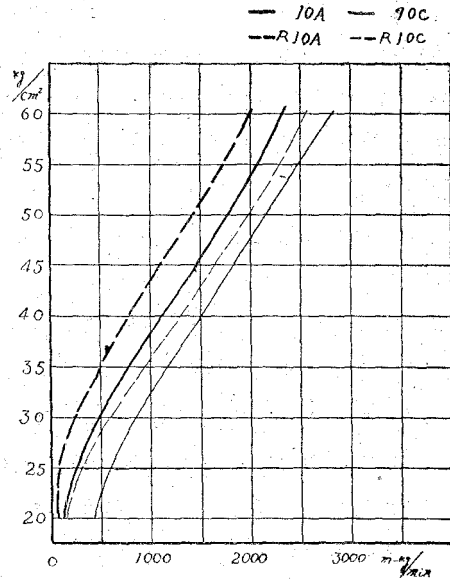
1 打撃の山の高さより算出した 1 打撃の仕事量線圖は前者と逆にロツド付の方がその値大きく、R10A を除きいずれも壓力の上昇と共にその割合も大きくなつてゐるが、全般



第 14 圖 仕事量線圖



第 15 圖 1 打撃の仕事量線圖



第 16 圖 1 分間の仕事量線圖

いという興味のある結果を示していてその差は僅かに 0~10% である。

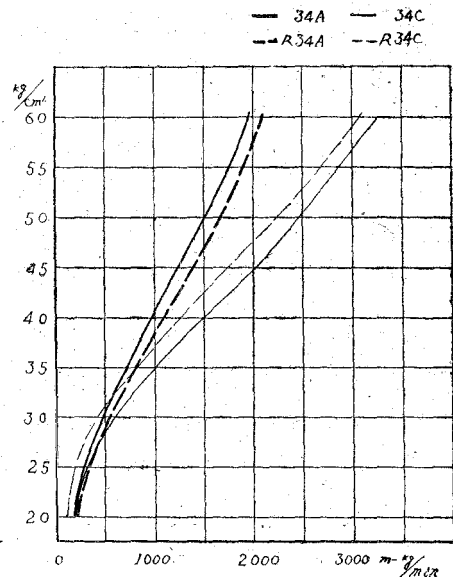
それで總體として考えてみると、隙間容積はロッドを付けたために約 2% 少くなるし、空氣消費量も多少増加するようであるけれ共、最も考慮せねばならぬのはロッドと裝置間の機械的摩擦による影響ではないかと推察せられる。この點裝置に改良すべき餘地もあるわけで目下研究中である。

以上の如く裝置の有無による影響は概して僅少であり、且ピックの性能を決定すべき資料の傾向には差支えないという結果を得た。

V 實驗結果の檢討

以上の結果を見ると、ピストンの衝程曲線は、機體の振動による補正を行うため、寫眞 3 圖に示すものとは幾分異つた曲線となる。

又ピストン衝程の不規則變化の原因は、シリング内空氣壓力の變動と、不完全な空氣辨の作用によるため生ずるものと、機體の振動に起因する打撃時の狀態變化とを考えることが



第 17 圖 1 分間の仕事量線圖

出来る。

前進速度についていえば、打撃時即ちシヤンク・ヘッドを叩く瞬間にピストンは最大速度であることが望ましいので、この点についてピツクの構造上何等かの工夫があつても良いと思はれる。例えばシリンダ前部のエヤ・クツションを除くためにシリンダから直接外部に通ずる二箇の小孔(排氣)の大きさや位置をもうすこし變化せしめたなら如何であろうか、又ピストン前部の形狀を變えてやると前部隙間容積も變化するから之によつて最も効率の良い空氣壓力の時にシヤンク頭を叩くように工夫すること等も考えられる。次に機體の振動は避け得られないものであるから、その振動を利用してピツクの打撃力増大を計ることが得策であろう。

それにはピストンの前進行程の終りに鑽頭を打撃する際、機體も共に前進して鑽の運動を助けるように出来れば理想的である。

機體の振動に費されるエネルギーは相當大きいものでハンマ・ピツクの重量 9.65 疋 とすれば 10A 600 の時には毎分 224 米疋程となる。之をピツクの打撃力毎分 2000 米疋に比べると 11% 程であり、實際には之より餘程大きくなると想像せられるので、この點何等かの考案がありそうに思われる。

次にロツドの有無による影響を調べて判つた事であるが、1 分間の仕事量即ちピツクの出力はロツド付の重いピストンの方が大きいという結果が出ている。

それで重いピストンを用いれば出力を相當上げ得るのではなからうかと考えられる。よつて直徑の幾分大きいピストンを作り、現場シリンダの磨耗から廢却せられたピツクの更生を計るのも一案であらうと思う。

VI 結 言

本實驗は文部省科學研究費並に日本學術振興會の援助費によつて行つたものである。實驗はその一步を踏み出した状態で、現在引續き行つているものであるから目下の結果のみをもつてしては不明なる點も多々あり、將來を期している次第である。

今後更に各種のピツクについても實驗を行い、又進んではシリンダ内の空氣壓力の測定も研究し、ピツクの性能を十分研究したいと考えている。

最後に本實驗について御指導並に御鞭達を賜つた北海道大學教授阿部與博士、又終始熱心に御協力下さつた同鑛山機械研究室の皆様へ深甚の感謝の意を表する次第である。

(昭和 24 年 11 月 5 日受付)

第 2 表 の 1

R10C300

記	録	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mean
1	實 験 番 號	R10C 3001	R10C 3002	R10C 3003	R10C 3004	R10C 3005	R10C 3006	R10C 3007	R10C 30
2	空 氣 壓 力 {	絶 對 壓 Kg/cm ²	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03
3		ゲ ー ジ 壓 Kg/cm ²	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
4		大 氣 壓 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5		空 氣 溫 度 °C	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
6	壓 着 力 {	スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0
7		縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0
8	打 撃 曲 線 {	打 撃 數 毎 分 1/min	870	860	870				867
9		山 の 高 さ mm	14.5	14.3	14.4				14.4
10		1 打 撃 の 仕 事 量 m-Kg	0.81	0.79	0.80				0.8
11		1 分 間 の 仕 事 量 m-Kg/min	703	680	695				693
12		ピストン衝程 mm	102.0	102.0	102.0	102.0	101.0	100.0	
13	前 {	所 要 時 間 Sec	0.0314	0.0311	0.0312	0.0320	0.0300	0.0320	0.0323
14		速 度 m/Sec	2.25	3.28	3.26	3.18	3.40	3.16	3.10
15	後 {	所 要 時 間 Sec	0.0325	0.0331	0.0336	0.0368	0.0337	0.0374	0.0395
16		速 度 m/Sec	3.14	2.67	2.64	2.77	2.64	2.70	2.54
17	一 往 復 {	所 要 時 間 Sec	0.0639	0.0692	0.0698	0.0688	0.0687	0.0694	0.0718
18		換 算 打 撃 數 1/min	939	866	860	872	873	865	836
19	衝 {	換 算 距 離 "S" mm	102.0	102.0	102.0	102.0	102.0	101.0	98.8
20		換 算 時 間 "T _H " Sec	0.0254	0.0237	0.0250	0.0248	0.0250	0.0240	0.0239
21	撃 {	速 度 m/Sec	4.02	4.30	4.08	4.11	4.08	4.20	4.13
22		衝 撃 時 に ピ ス ト ン の 持 つ エ ネ ル ギ ー m-Kg	0.552	0.636	0.570	0.581	0.570	0.601	0.587
23		1 分 間 の 衝 撃 エ ネ ル ギ ー m-Kg/min	520	550	490	506	498	520	491
24		隙 間 の 長 さ mm	25.0	27.5	27.5	27.5	25.0	25.0	25.0
25		隙 間 容 積 %	20.0	22.0	22.0	22.0	20.0	20.0	20.0
26		機 体 振 動 の 幅 mm	1.00	1.25	1.25	1.25	1.25	1.00	1.25

第 2 表 の 2

R10C400

記 録	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mean
1 實 験 番 號	R10C 4001	R10C 4002	R10C 4003	R10C 4004	R10C 4005	R10C 4006	R10C 4007	R10C 40
2 空 氣 壓 力 { 絶 對 壓 Kg/cm ²	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03
3 { ゲ ー ジ 壓 Kg/cm ²	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
4 { 大 氣 壓 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5 空 氣 溫 度 °C	15.0	5.0	15.0	15.0	15.9	15.0	15.0	15.0
6 壓 着 力 { スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0	0
7 { 縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0	0
8 打 撃 數 毎 分 1/min	1000	1000	1010					1003
9 山 の 高 さ mm	18.0	18.3	18.8					18.37
10 曲 線 { 1打撃の仕事量 m-Kg	1.22	1.26	1.33					1.27
11 { 1分間の 仕事量 m-Kg/min	1220	1260	1340					1273
12 ピストン衝程 mm	103.0	107.0	107.0	107.5	107.5	106.5	106.5	
13 前 { 所 要 時 間 Sec	0.0291	0.0270	0.0265	0.0272	0.0270	0.0278	0.0260	
14 進 { 速 度 m/Sec	3.54	3.96	4.03	3.96	3.98	3.84	4.10	
15 後 { 所 要 時 間 Sec	0.0379	0.0352	0.0356	0.0338	0.0327	0.0323	0.0326	
16 退 { 速 度 m/Sec	2.72	3.04	3.01	3.18	3.29	3.30	3.27	
17 一 往 { 所 要 時 間 Sec	0.0670	0.0622	0.0621	0.0610	0.0597	1.0601	0.0586	
18 復 { 換 算 打 撃 數 1/min	895	965	965	983	1005	1000	1023	
19 衝 { 換 算 距 離 "S" mm	103.0	108.0	108.0	108.0	108.0	108.5	108.5	
20 { 換 算 時 間 "T" Sec	0.0200	0.0211	0.0213	0.0216	0.0200	0.0224	0.0205	
21 速 度 m/Sec	5.15	5.12	5.07	5.00	5.40	4.85	5.30	
22 撃 { 衝撃時にピストン の持つエネルギー m-Kg	0.906	0.900	0.880	0.855	1.000	0.805	0.965	
23 { 1 分間の衝撃 エネルギー m-Kg/min	811	868	850	841	1005	805	990	
24 隙 間 の 長 さ mm	22.5	20.0	20.0	21.2	21.2	20.0	20.0	
25 隙 間 容 積 %	18.0	16.0	16.0	16.95	16.95	16.0	16.0	
29 機 体 振 動 の 幅 mm	1.25	1.50	1.50	1.75	1.25	1.50	1.50	

第 2 表 の 3

R10 C500

記	録	I	II	III	VI	V	VI	XII	Mean
1	實 験 番 號	R10C 5001	R10C 5002	R10C 5003	R10C 5004	R10C 5005	R10C 5006	R10C 5007	R10C 50
2	空 氣 壓 力 { 絶 對 壓 Kg/cm ²	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03
3	ゲ ー ジ 壓 Kg/cm ²	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
4	大 氣 壓 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5	空 氣 溫 度 °C	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
6	壓 着 力 { スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0	0
7	縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0	0
8	打 撃 數 毎 分 1/min	1070	1070	1070					1070
9	山 の 高 さ mm	21.5	21.8	21.8					21.70
10	曲 線 { 1 打撃の仕事量 m-Kg 1 分間の	1.80	1.85	1.85					1.833
11	仕 事 量 m-Kg/min	1925	1980	1980					1962
12	ピストン行程 mm	112.5	110.0	110.0	110.0	110.0	109.0	109.0	
13	前 { 所 要 時 間 Sec	0.0238	0.0235	0.0240	0.0240	0.0250	0.0232	0.0240	
14	進 速 度 m/Sec	4.73	4.68	4.58	4.58	4.40	4.70	4.55	
15	後 { 所 要 時 間 Sec	0.0300	0.0345	0.0320	0.0321	0.0322	0.0328	0.0312	
16	退 速 度 m/Sec	3.75	3.19	3.44	3.43	3.42	3.32	3.50	
17	一 { 所 要 時 間 Sec	0.0538	0.0580	0.0560	0.0561	0.0572	0.0560	0.0552	
18	往 復 { 換 算 打 撃 數 /min	1114	1034	1071	1069	1049	1072	1086	
19	衝 { 換 算 距 離 "S" mm	110.0	108.5	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	
20	換 算 時 間 "T _H " Sec	0.0175	0.0165	0.0170	0.0172	0.0180	0.0167	0.0180	
21	速 度 m/Sec	6.30	6.58	6.47	6.40	6.11	6.60	6.11	
22	衝 撃 { 衝 撃 時 に ピ ス ト ン の 持 つ エ ネ ル ギ ー m-Kg	1.36	1.48	1.44	1.40	1.28	1.49	1.28	
23	1 分間の衝撃 エ ネ ル ギ ー m-Kg/min	1515	1530	1542	1500	1345	1598	1392	
24	隙 間 の 長 さ mm	18.7	20.0	19.5	17.5	17.5	18.7	18.7	
25	隙 間 容 積 %	15.0	16.0	15.6	14.0	14.0	15.0	15.0	
26	機 体 振 動 の 幅 mm	2.25	2.25	3.00	3.00	3.00	3.00	2.50	

第 2 表 の 4

R10C600

記 録		I	II	III	IV	V	VI	VII	Mean
1	實 験 番 號	R10C 6001	R10C 6002	R10C 6003	R10C 6004	R10C 6005	R10C 6006	R10C 6007	R10C 60
2	空 氣 壓 力 {	絶 對 壓 Kg/cm ²	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03
3		ゲ ー ジ 壓 Kg/cm ²	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
4		大 氣 壓 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5	空 氣 溫 度 °C	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
6	壓 着 力 {	スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0
7		縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0
8	打 撃 曲 線 {	打 撃 數 毎 分 1/min	1100	1130	1130				1120
9		山 の 高 さ mm	23.5	23.6	24.0				23.70
10		1 打撃の仕事量 m-Kg	2.18	2.20	2.27				2.217
11		1 分間の 仕事量 m-Kg/min	2400	2480	2560				2480
12	ピストン衝程 mm	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	109.0	109.0	
13	前 進 {	所 要 時 間 Sec	0.0223	0.0211	0.0210	0.0218	0.0200	0.0221	0.0215
14		速 度 m/Sec	4.94	5.21	5.25	5.05	5.50	4.93	5.07
15	後 退 {	所 要 時 間 Sec	0.0346	0.0310	0.0313	0.0327	0.0355	0.0290	0.0305
16		速 度 m/Sec	3.18	3.55	3.51	3.40	3.10	3.76	3.57
17	一 往 復 {	所 要 時 間 Sec	0.0569	0.0521	0.0523	0.0545	0.0555	0.0511	0.0520
18		換 算 打 撃 數 1/min	1055	1151	1146	1101	1083	1173	1152
19	衝 撃 {	換算距離 "S" mm	110.0	110.0	108.5	108.5	108.5	112.5	112.5
20		換算時間 "T _H " Sec	0.0141	0.0126	0.0130	0.0127	0.0127	0.0158	0.0144
21		速 度 m/Sec	7.80	8.74	8.35	8.55	8.55	7.12	7.80
22		衝撃時にピストン の持つエネルギー m-Kg	2.09	2.62	2.39	2.50	2.50	1.74	2.08
23	1分間の衝撃 エネルギー m-Kg/min	2204	3020	2738	2750	2710	2040	2400	
24	隙間の長さ mm	21.2	21.2	20.7	20.7	20.7	15.0	15.0	
25	隙間容積 %	17.0	17.0	17.4	17.4	17.4	12.0	12.0	
26	機体振動の幅 mm	3.75	4.00	3.75	3.75	3.75	3.75	4.00	

第 2 表 の 5

R10A300

記 録	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mean
1 実験番号	R10A 3001	R10A 3002	R10A 3003	R10A 3004	R10A 3005	R10A 3006	R10A 3007	R10A 30
2 空気圧力 { 絶対圧 Kg/cm ²	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03
3 { ゲージ圧 Kg/cm ²	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
4 { 大気圧 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5 空気温度 °C	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
6 圧着力 { スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0	0
7 { 縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0	0
8 打撃数毎分 1/min	870	890	820	840	850	870		837
9 撃山の高さ mm	(5.8)	(5.9)	2.5	2.8	3.3	(5.9)		2.9
10 曲線 { 1打撃の仕事量 m-Kg	(0.74)	(0.77)	0.19	0.22	0.27	(0.77)		0.23
11 { 1分間の仕事量 m-Kg/min	(644)	(685)	156	185	229	(670)		190
12 ピストン衝程 mm	96.3	96.3	86.3	86.3	88.8	87.5	102.5	92.0
13 前 { 所要時間 Sec	0.0320	0.0328	0.0320	0.0306	0.0318	0.0308	0.0314	0.0317
14 進 { 速度 m/Sec	3.00	2.93	2.70	2.82	2.79	2.84	3.27	2.91
15 後 { 所要時間 Sec	0.0348	0.0350	0.0381	0.0400	0.0400	0.0400	0.0368	0.0378
16 退 { 速度 m/Sec	2.76	2.75	2.26	2.16	2.22	2.19	2.79	2.45
17 一 { 所要時間 Sec	0.0668	0.0678	0.0701	0.0706	0.0718	0.0708	0.0682	0.0694
18 往復 { 換算打撃数 1/min	900	885	855	850	848	848	879	867
19 衝 { 換算距離 "S" mm	96.3	96.3	90.0	90.0	90.0	90.0	102.5	93.6
20 { 換算時間 "T _H " Sec	0.0238	0.0264	0.0249	0.0246	0.0270	0.0268	0.0250	0.0255
21 { 速度 m/Sec	4.15	3.65	3.62	3.66	3.33	3.36	4.10	3.70
22 撃 { 衝撃時にピストンの持つエネルギー m-Kg	0.590	0.456	0.448	0.321	0.340	0.386	0.577	0.445
23 { 1分間の衝撃エネルギー m-Kg/min	530	412	383	273	288	327	490	386
24 隙間の長さ mm	32.5	32.5	37.5	37.5	36.3	35.0	18.75	32.9
25 隙間容積 %	26.0	26.0	30.0	30.0	29.1	23.0	15.0	27.7
26 機体振動の幅 mm	1.50	1.50	1.50	2.00	1.50	1.55	2.00	1.65

第 2 表 の 6

R 10 A 400

記 録	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mean
1 實 験 番 號	R10A 4001	R10A 4002	R10A 4003	R10A 4004	R10A 4005	R10A 4006	R10A 4007	R10A 40
2 空 氣 壓 力 { 絶 對 壓 Kg/cm ²	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03	5.03
3 { ゲ ー ジ 壓 Kg/cm ²	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
4 { 大 氣 壓 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5 空 氣 温 度 °C	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
6 壓 着 力 { スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0	0
7 { 縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0	0
8 打 撃 打 撃 數 毎 分 1/min	970	970	980	990	980	960		983
9 山 の 高 さ mm	(7.2)	(7.2)	5.1	5.2	5.1	(7.0)		5.1
10 曲 線 { 1 打撃の仕事量 m-Kg	(1.14)	(1.14)	0.57	0.59	0.57	(1.08)		0.58
11 { 1 分間の 仕事量 m-Kg/min	(1070)	(1070)	557	585	557	(1038)		566
12 ピストン衝程 mm	102.5	102.5	102.5	102.5	101.25	102.5	110.0	
13 前 { 所 要 時 間 Sec	0.0294	0.0294	0.0256	0.0256	0.0251	0.0263	0.0300	
14 進 { 速 度 m/Sec	3.49	3.49	4.00	4.00	4.00	3.90	3.67	
15 後 { 所 要 時 間 Sec	0.0330	0.0342	0.0348	0.0363	0.0330	0.0328	0.0322	
16 退 { 速 度 m/Sec	3.11	3.00	2.95	2.83	3.07	3.13	3.42	
17 一 往 復 { 所 要 時 間 Sec	0.0624	0.0636	0.0604	0.0619	0.0581	0.0591	0.0622	
18 { 換 算 打 撃 數 1/min	963	945	995	970	1030	1015	965	
19 衝 { 換 算 距 離 "S" mm	105.0	105.0	105.0	105.0	101.0	102.2	110.0	
20 { 換 算 時 間 "7H" Sec	0.0218	0.0219	0.0206	0.0206	0.0220	0.0200	0.0227	
21 速 度 m/Sec	4.82	4.80	5.10	5.10	4.60	5.10	4.85	
22 撃 { 衝 撃 時 に ピ ス ト ン の 持 つ エ ネ ル ギ ー m-Kg	0.796	0.788	0.890	0.890	0.715	0.895	0.805	
23 { 1 分 間 の 衝 撃 エ ネ ル ギ ー m-Kg/min	767	745	885	864	736	908	778	
24 隙 間 の 長 さ mm	25.0	25.0	25.0	25.0	27.5	23.8	20.0	
25 隙 間 容 積 %	20.0	20.0	20.0	20.0	22.0	19.0	20.0	
26 機 体 振 動 の 幅 mm	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	1.5	1.5	

第 2 表 の 7

R A 10 500

記 録	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mean
1 實 験 番 號	R10A 5001	R10A 5002	R10A 5003	R10A 5004	R10A 5005	R10A 5006	R10A 5007	R10A 50
2 空 氣 壓 力 { 絶 對 壓 Kg/cm ²	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03	6.03
3 { ゲ ー ジ 壓 Kg/cm ²	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
4 { 大 氣 壓 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5 空 氣 溫 度 °C	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
6 壓 着 力 { スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0	0
7 { 縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0	0
8 打 撃 數 毎 分 1/min	1040	1040	1050	1030	1030	1040		
9 山 の 高 さ mm	8.3	8.1	7.5	7.4	7.6	8.2		
10 曲 線 { 1打撃の仕事量 m-Kg	1.51	1.44	1.24	1.20	1.27	1.47		
11 { 1分間の 仕事量 m-Kg/min	1570	1500	1305	1235	1310	1530		
12 ピストン行程 mm	110.0	112.5	113.75	112.5	113.75	108.75	108.75	
13 前 { 所 要 時 間 Sec	0.0223	0.0238	0.0248	0.0241	0.0246	0.0236	0.0234	
14 進 { 速 度 m/Sec	4.93	4.63	4.58	4.67	4.62	4.61	4.64	
15 後 { 所 要 時 間 Sec	0.0298	0.0300	0.0322	0.0309	0.0328	0.0327	0.0339	
16 退 { 速 度 m/Sec	3.69	3.67	3.53	3.64	3.46	3.33	3.21	
17 一 { 所 要 時 間 Sec	0.0521	0.0538	0.0570	0.0550	0.0574	0.0563	0.0573	
18 往復 { 換算打撃數 1/min	1150	1115	1052	1099	1046	1065	1048	
19 { 換算距離 "S" mm	111.25	112.5	115.0	115.0	113.75	113.75	112.5	
20 衝 { 換算時間 "X _u " Sec	0.0194	0.0176	0.0195	0.0188	0.0200	0.0183	0.0186	
21 { 速 度 m/Sec	5.74	6.39	5.91	6.12	5.70	6.21	6.06	
22 撃 { 衝撃時にピストン の持つエネルギー m-Kg	1.13	1.40	1.20	1.28	1.11	1.32	1.25	
23 { 1分間の衝撃 エネルギー m-Kg/min	1300	1560	1260	1394	1160	1405	1310	
24 隙間の長さ mm	22.5	18.0	20.0	20.0	18.0	21.25	21.25	
25 隙間容積 %	18.0	14.4	16.0	16.0	14.4	17.0	17.0	
26 機体振動の幅 mm	2.0	2.05	2.0	2.55	2.0	2.0	2.0	

第 2 表 の 8

R 10 A 600

記 録	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mean
1 實 験 番 號	R10A 6001	R10A 6002	R10A 6003	R10A 6004	R10A 6005	R10A 6006	R10A 6007	R10A 60
2 空 氣 壓 力 { 絶 對 壓 Kg/cm ²	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03	7.03
3 { ゲ ー ジ 壓 Kg/cm ²	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
4 { 大 氣 壓 Kg/cm ²	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
5 空 氣 溫 度 °C	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
6 壓 着 力 { スプリングの縮み mm	0	0	0	0	0	0	0	0
7 { 縮みに對する力 Kg	0	0	0	0	0	0	0	0
8 打 撃 { 打撃數毎分 1/min	1120	1110	1100	1100	1100	—	—	1112
9 { 山 の 高 さ mm	9.2	9.4	9.1	9.0	9.0	—	—	9.1
10 曲 線 { 1 打撃の仕事量 m-Kg	1.85	1.94	1.81	1.78	1.78	—	—	1.83
11 { 1 分間の 仕事量 m-Kg/min	2070	2150	1990	1960	1960	—	—	2026
12 ピストン衝程 mm	114.0	115.0	112.5	112.5	117.0	117.0	116.25	
13 前 { 所 要 時 間 Sec	0.0233	0.0226	0.0240	0.0206	0.0240	0.242	0.0236	
14 進 { 速 度 m/Sec	4.90	5.10	4.70	5.46	4.88	4.83	4.93	
15 後 { 所 要 時 間 Sec	0.0300	0.0315	0.0303	0.0318	0.0288	0.0305	0.0296	
16 退 { 速 度 m/Sec	3.80	3.65	3.71	3.53	4.06	3.84	3.93	
17 一 { 所 要 時 間 Sec	0.0533	0.0541	0.0543	0.0524	0.0528	0.0547	0.0532	
18 往復 { 換算打撃數 1/min	1125	1108	1098	1146	1137	1098	1147	
19 衝 { 換算距離 "S" mm	123.0	121.0	118.5	117.5	125.0	125.0	117.5	
20 { 換算時間 "T _H " Sec	0.0190	0.0187	0.0193	0.0180	0.0192	0.0192	0.0172	
21 { 速 度 m/Sec	6.5	6.5	6.33	6.50	6.50	6.52	6.85	
22 撃 { 衝擊時にピストン の持つエネルギー m-Kg	1.445	1.445	1.380	1.450	1.450	1.460	1.610	
23 { 1 分間の衝擊 エネルギー m-Kg/min	1630	1600	1517	1660	1650	1600	1850	
24 隙間の長さ mm	16.3	17.5	17.5	17.5	16.25	16.25	13.75	
25 隙間容積 %	13.0	14.0	14.0	14.0	13.0	13.0	11.0	
26 機体振動の幅 mm	2.55	2.50	2.50	2.50	2.50	3.00	2.75	

反應管における流速、温度および 組成分布の間の關係について

進 藤 益 男

On the Relation between Temperature Distribution and Yield on Flow Velocity in the Reaction Tube

Masuo Shindo

Abstract

Firstly, supposing the reaction heat produced in the externally cooled reaction tube assuming the reaction of 1st order, the present investigator has tested the relation between temperature distribution and yield on flow velocity, taking into consideration the fact that thermal conductivity undergoes some change according to flow velocity and it is rather anisotropic in the turbulent stage.

Secondly, he has formulated the temperature distribution and conversion degree of the reaction gas mixture in the heat exchanger type reactor as the function of space velocity and inlet gas temperature. In case there is some change in flow velocity and inlet gas temperature, he has discussed how temperature distribution and yield changes, showing, for example, the working behavior of the synthetic ammonia reactor numerically analysed.

§ 1. 序 言

外部冷却式反應管の最高温度上昇と流速との關係については兒玉氏¹⁾等の研究がある。管長が充分長ければ流速を上げるに従い最高温度上昇は高くなり、其の位置はより入口より奥になるという結果が述べられている。しかし此は流れの状態が層流の場合であつて、流れの方向の熱傳導度も流れに垂直な方向のものと同じであり、又其の値が流速によつて變らなと假定しての結果である。流れの状態は通常の操業状況では亂流であり、熱傳導度は分子運動論的なもの、觸媒充填層の場合の觸媒粒子間の輻射によるものの外に亂流による流體力學的混合運動によるものが加わってくる。亂流によるものは流れに垂直な方向のものの方が流れの方向のものより大であり、亂流における反應管の温度と流速の關係を追及するには、

1) 兒玉, 福井: 化學機械 12 (1948) p. 24.

兒玉, 福井, 川崎: 同上 12 (1948) p. 26,

熱傳導度の異方向性および其の値が、流速を大にするに従つて大となることを考慮しなければならない。本報告の前半は此の問題に關するものである。

反應管の流速、溫度、組成分布、收率の間の關係は反應管の化學工學的研究によつて本來の目標である。熱交換型反應管に對する從來の研究は、組成分布、發熱量（吸熱量）の分布を豫め場所の函數として假定し、溫度分布を求めるという進め方をしているので最も重要な流速と收率又は收量の關係に對して全然論及出來なかつた¹⁾。本報告の後半では HARBER-BOSCH 法と同じ型の NH_3 合成管について、 NH_3 合成速度に對し溫度、組成の函數として或る形を假定し、前記の問題に關する具體的な數値計算を行つてみたのである。

§ 2. 外部冷却式反應管における流速と最高溫度上昇との關係

半徑 R の半無限長圓筒型反應管を考え半徑方向の座標は軸上より r 軸方向の座標は入口より測つて l とする。比熱 c 密度 ρ の反應物が速度 v で軸方向に流れているものとし管壁における熱貫流率を U 、單位體積當りの反應速度（接觸反應であれば觸媒充填層單位體積當り）を ϕ 、反應熱を q とする。 v は觸媒充填層の場合は空管とした場合の見掛けのものとし、簡單のため組成變化によらず管中一定とする。流れに垂直な方向の熱傳導度を K 、流れの方向のものを K' とすれば、反應管内の溫度 θ の満足する基礎微分方程式は

$$K \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + K' \frac{\partial^2 \theta}{\partial l^2} - c \rho v \frac{\partial \theta}{\partial l} + q \phi = 0 \quad (1)$$

次に簡單のために ϕ の形を、反應があたかも恒溫で一次的に進むと假定する。

$$\phi = (A)_0 k \exp \left(\frac{-kl}{v} \right) \quad (2)$$

$(A)_0$ は入口における反應物 A の濃度、 k は反應速度常數である。反應物の入口溫度を θ_a 、反應管は外部より一定溫度 θ_0 で冷却されているものとし境界條件を次の如く置く。

$$r = R \quad -K \frac{\partial \theta}{\partial r} = U(\theta - \theta_0) \quad (3)$$

$$l = 0 \quad \theta = \theta_a \quad (4)$$

さて

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{q(A)_0 k R^2}{K}, \quad \beta = \frac{k R}{v}, \quad \gamma = \frac{c \rho v R}{K}, \quad \delta = \frac{K'}{K} \\ h &= \frac{UR}{K}, \quad \frac{l}{R} = x, \quad \frac{r}{R} = y \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

1) 進藤：北大工葉報，第 3 號，p. 97.

と置くと (1) (3) (4) は

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta}{\partial x} + \alpha e^{-\beta x} = 0 \quad (6)$$

$$y = 1.0 \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} + h(\theta - \theta_0) = 0 \quad (7)$$

$$x = 0 \quad \theta = \theta_a \quad (8)$$

以上は K と K' を區別し δ なる記號を導入した以外は兒玉氏等の報告と同じ記號を使い参照に便にした。

$$\theta = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 \quad (9)$$

とし θ_1 は次の方程式を満足する如く定める。

$$\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta_1}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta_1}{\partial x} + \alpha e^{-\beta x} = 0 \quad (10)$$

$$y = 1.0, \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial y} + h\theta_1 = 0 \quad (11)$$

(10), (11) を解いた結果

$$x = 0, \quad \theta_1 = f(y) \quad (12)$$

となつたものとし θ_2 は次の如く定める。

$$\frac{\partial^2 \theta_2}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta_2}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta_2}{\partial x} = 0 \quad (13)$$

$$y = 1.0, \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial y} + h\theta_2 = 0 \quad (14)$$

$$x = 0, \quad \theta_2 = \theta_a - \theta_0 - f(y) \quad (15)$$

そう出来れば (9) の表わす θ は (6), (7), (8) を満足する。

$$\varepsilon^2 = \beta(\beta\delta + \gamma) = \frac{k^2 R^2}{v^2} \delta + \frac{kc\rho R^2}{K} \quad (16)$$

とすれば θ_1 及び θ_2 は次の如くなる。

$$\theta_1 = \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{hJ_0(\varepsilon y)}{\varepsilon J_0'(\varepsilon) + hJ_0(\varepsilon)} - 1 \right\} e^{-\beta x} \quad (17)$$

$$\theta_2 = \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2) J_0(b_i)^2} \left\{ \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{hJ_0(b_i)}{(\varepsilon^2 - b_i^2)} - \left(\theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) \frac{1}{b_i} J_0(b_i) \right\} J_0(b_i y) e^{a_i x} \quad (18)$$

ここに b_i は J_1, J_0 を各々 1 次及び零次の Bessel 函数とし

$$bJ_1(b) - hJ_0(b) = 0 \quad (19)$$

なる方程式の i 番目の正根であり a_i は

$$\delta a^2 - \gamma a - b_i^2 = 0 \quad (20)$$

の負根である。結局

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{hJ_0(\varepsilon y)}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right\} e^{-\beta y} + \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2)J(b_i)^2} \left\{ \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{hJ_0(b_i)}{(\varepsilon^2 - b_i^2)} + \left(\theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) \frac{1}{b_i} J_1(b_i) \right\} J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (21)$$

或は

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{hJ_0(\varepsilon y)}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right\} e^{-\beta y} + \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2)J_1(b_i)} \left\{ \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{1}{(\varepsilon^2 - b_i^2)} + \left(\theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) \frac{1}{b_i} \right\} J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (21)$$

今 $\theta_a = \theta_0 = 0$ と置くと θ は管内と管外との温度差になる。管軸上 $y = 0$ の温度を θ_s とすると

$$\begin{aligned} \theta_s &= \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \left(\frac{h}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right) e^{-\beta} + \sum_i \frac{2h\varepsilon^2}{(h^2 + b_i^2)(\varepsilon^2 - b_i^2)J_0(b_i)} e^{\alpha x} \right\} \\ &= \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \left(\frac{h}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right) e^{-\beta} + \sum_i \frac{2h^2\varepsilon^2}{b_i(h^2 + b_i^2)(\varepsilon^2 - b_i^2)J(b_i)} e^{\alpha x} \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

(20)~(23) において $K = K'$, 即ち $\delta = 1.0$ と置けば兒玉氏等の式と一致する。

もし

$$\varepsilon = b_n \quad (24)$$

ならば (21), (22) の中には形式上無限大になる項が出てくるが其等の項は相殺し次の如くなることが確かめられる。

$$\theta = \theta_0 - \frac{\alpha}{\varepsilon^2} e^{-\beta y} + \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2)J_0(b_i)} \left(\theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (24)$$

又もし發熱量が反應管内到る所均一であれば基礎方程式は (2), (1) における $\exp\left(-\frac{h}{v}\right)$ なる項の代りに 1.0 と置いたものと同形となり (10) に相當するものは次の如くなる。

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta}{\partial x} + \alpha = 0 \quad (25)$$

此を前と同様に解けば

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha}{4} \left(\frac{2+h}{h} - y^2 \right) + \sum_i \frac{2h}{(h^2 + b_i^2)J_0(b_i)} \left\{ h(\theta_a - \theta_0) - \frac{\alpha}{b_i^2} \right\} J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \theta_s &= \frac{\alpha}{4} \left(\frac{2+h}{h} \right) - \sum_i \frac{2h\alpha}{(h^2 + b_i^2)J_0(b_i)b_i^2} e^{\alpha x} \\ &= \frac{\alpha}{4} \left(\frac{2+h}{h} \right) - \sum_i \frac{2h^2\alpha}{(h^2 + b_i^2)b_i^2 J_1(b_i)} e^{\alpha x} \end{aligned} \quad (27)$$

(26), (27) において $h \rightarrow \infty$ とすれば菅原氏等¹⁾ の式が得られる。

もとの問題に歸つて少し吟味してみよう。 δ は ε の値を決める (16) 右邊第一項の中に入っているが v が大きくなると其の項は小となり, ε は δ に殆ど依らなくなる。又 (23) 等においては $|a_i|$ の小なる項が効いてくるが其の a_i を決める (20) 中の δa^2 は小さく殆ど効いてない。そうであれば K' が 0 と異なる値を持つことは v が小さい場合にのみ重要であるということになる。

次に層流の場合は $K = K'$ で v を大きくしても K の値は變らないから, 兒玉氏等²⁾ の示すように v の増加に従い, 最高温度上昇は漸次上がり又最高温度になる位置はより入口より遠くなる。しかし亂流の状態では v が大となるに従い K が大となるから ε は小となる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ なる場合の (23) の括弧内第一項は

$$\frac{\varepsilon^2}{4} \left(\frac{2+h}{h} \right)$$

に收斂する。そうすれば共通因数 $\frac{\alpha}{\varepsilon^2}$ を乗じ (23) の各項はすべて α に比例することになる。 α は K に逆比例するから v が大になるに従い最高温度上昇は大略 K に逆比例して小さくなることが豫想される。ただしこれは v の U と K に對する影響が相殺され v によつて h が變らない場合か, 又は U が非常に大なるため (傳熱の抵抗が殆ど管内にある) h が大である場合である。實驗室で用いる小型の反應管の場合, すでに亂流の状態であるに拘らず v を大きくした場合最高温度上昇が増大することがしばしば經驗される。此は U が小さく (傳熱の抵抗が殆ど管外にある) h は小で, 其の上 v を増しても管内の状態が變化するだけで U が變らない場合だからである。

(例 1) 例として兒玉氏等の與えたモノヴィニルアセチレンの水素添加によるブチレンの製造試験を取る。兒玉氏等は其の温度分布に對する實測結果を (23) において $\delta = 1.0$ とした式を用い次の様な數値を使い近似的に表わし得た。

$$R = 0.0125, \quad k = 648, \quad v = 280$$

$$q = 60, \quad K = 0.2, \quad (A)_0 = 2.2, \quad c\rho = 0.27$$

單位は m, kg, hr, kcal, mol である。計算値は最高温度上昇は $(\theta_z)_{\max} = 35.2$, 最高温度の位置は $(l)_{\max} = 0.10$ であり第一圖の (I) に此を示す。

さて此の場合の組成, 管壁温度, 充填物の大きさ d_k 等は不明であるので $Re \equiv \left(\frac{d_k v \rho}{\mu} \right)$ ははつきり分らないが

$$\rho = 0.27, \quad d_k = 0.005, \quad \mu = 0.1$$

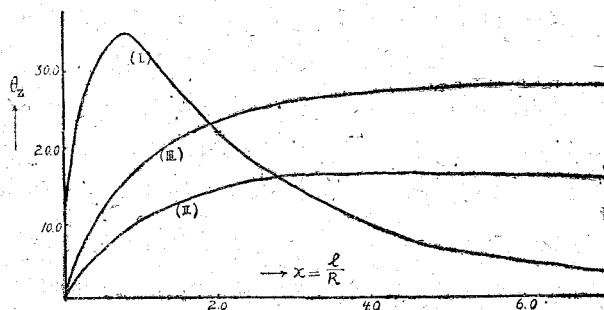
1) 菅原, 近藤: 日本機械學會論文集 No. 27, II (昭 16, 5月) p. 23.

2) 前出

とすれば $(Re) \approx 4.0$ となる。CHILTON 等¹⁾ によれば充填層においては層流から亂流への移動は (Re) が 40 程度のところで起る。よつて此の場合の實驗狀況は層流であり、少しばかり v を増しても依然層流であり、最高溫度上昇は上るであらう。今 v を 10 倍して (Re) が 40.0 に達し完全に亂流の状態になつたとしてみる。亂流による熱傳導度 λ_r ²⁾ は

$$\lambda_r = \lambda_0 g \left(\frac{d_k}{d} \right) \left(\frac{Re}{1000} \right)^{0.83}$$

λ_0 は通常の分子運動による熱傳導度で今は 0.2 である。 d はここの記號の R , $g \left(\frac{d_k}{d} \right)$ は $\frac{d_k}{d}$ の或る定まつている函數である。此の表式から大體の値を推定すれば $\lambda_r \approx 0.27$ となる。輻射によるものは無視し $K = 0.2 + 0.27 = 0.47$, $K' = 0.2$ とし、先ず h は U 及び K に對する v の影響が相殺され不變として θ_z の分布を計算してみると第 1 圖 (II) の如くなり $(\theta_z)_{\max} = 16.5$, $(l)_{\max} = 0.50$ となる。 $(\theta_z)_{\max}$ を (I) と比較すれば大略 K に逆比例した値となつてゐる。 v を更に増せば本文で述べたように $(\theta_z)_{\max}$ は K に逆比例して益々小さくな



第 1 圖

る。次に v によつて K のみが増加して U は前のまま、即ち h が小さくなるとして計算すれば第 1 圖 (III) の如くなり $(\theta_z)_{\max} = 28.6$, $(l)_{\max} = 0.72$ となり最高溫度上昇は (I) の場合よりやや小さくなつてゐる。此の場合は U が K に比べて比較的大きく h が相當大きい場合である。

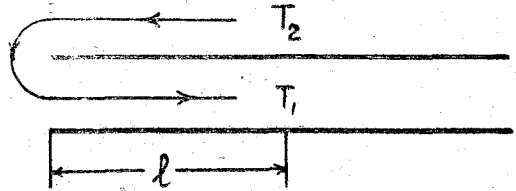
§ 3. 内部熱交換式反應管における流速と溫度、收率の關係

第 2 圖のような、反應物は低溫度で反應層の外部を流れて此を冷却しつつ自身の溫度を高め、然る後流れの方向を逆轉し反應層内に入る最も簡単な形式を考える。反應層の入口より測つた座標を l とし、流れの方向に直角な斷面は l によつて異ならないとする。又例えば反應層が圓壺型であれば溫度および組成は l のみならず管軸よりの距離にも依存するが、こ

1) CHILTON & COLBURN: Ind. Eng. Chem., 23 (1931) p. 913.

2) 進藤: 前出

こでは簡單のため反應層内の温度 T_1 , 外側流體の温度 T_2 , 反應物の組成は l のみに依存するものとする。反應による發生熱量を l の函数として (2) と同様に假定した小西氏等¹⁾の研究があるが, ここでは反應速度を全壓, 組成, 温度の函数として知つて置いて此を基礎として流速と温度上昇との關係のみならず最も重要な目標である収量との關係をも



第 2 圖

追求しようとするのである。簡單のため反應は一つとする。

N_i : 流れの方向に垂直な反應層單位斷面を單位時間に通過する i なる化學種の kg-mol 數。kg-mol/m²·hr

N'_i : 同じく外側流動層に對するもの。此は l によらず一定である。

C_i : i なる化學種の kg-mol 熱容量。

A : 流れの方向に垂直な反應層總斷面積。m²

B : 同じく外側流動層に對するもの。

V : 反應層單位體積當りの 1 なる生成物の生成速度。kg-mol/m³·hr

Q : 1 なる生成物 1 kg-mol 當りの反應熱。Kcal/kg-mol

U : 熱貫流率。Kcal/m²·hr·°C

F : 全熱交換面積。m²

L : 反應層の長さ。m

C_i は温度によつて N_i は l によつて變るが簡單のため $\sum_i C_i N_i$, $\sum_i C_i N'_i$ は l に依らないとする。又亂流で流れの方向の傳熱を無視し得るとすれば

$$\frac{dN_i}{dl} = V \quad (23)$$

$$A \sum_i C_i N_i \frac{dT_1}{dl} = AVQ - \frac{FU}{L} (T_1 - T_2) \quad (29)$$

$$-B \sum_i C_i N'_i \frac{dT_2}{dl} = \frac{FU}{L} (T_1 - T_2) \quad (30)$$

今 0 なる添字で $l=0$ の所の値とし

$$N_i = \sum_i N_i \quad \frac{N_i}{N_0} = y_i \quad (31)$$

とすれば (28) の代りに

$$\frac{dy_i}{dl} = \frac{V}{N_0} \quad (32)$$

1) 小西: 戰時研究。

$$N_0(y_1 - y_{1,0}) = \int_0^l V dl \quad (33)$$

(29) と (30) を邊々相加え積分して (33) を使えば

$$\begin{aligned} A \sum_i C_i N_i (T_1 - T_{1,0}) - B \sum_i C_i N_i' (T_2 - T_{2,0}) \\ = A Q \int_0^l V dl = A Q N_0 (y_1 - y_{1,0}) \end{aligned} \quad (34)$$

即ち T_1 , T_2 , N_1 (或は y_1) の間には一つの関係があり (28), (29), (30) なる三元方程式は二元になし得る。此等の三元或は二元聯立一階常微分方程式は V が T_1 , N_i 等の複雑な函数なので非線型であり解に対する簡単な表式は得られない。しかし其の中に含まれている常数が具體的に與えられるか、 V , 其のものの數値が與えられれば數値積分法 (例えば RUNGE-KUTTA の方法) で具體的に解くことが出来る。

實例をあげる前に定性的考察をなして置く。

$$A \sum_i C_i N_i \doteq B C_i N_i' \doteq A N_0 \bar{C}$$

としてみると

$$\frac{dT_1}{dl} = \frac{VQ}{N_0 \bar{C}} - \frac{FU}{AL} \frac{1}{N_0 \bar{C}} (T_1 - T_2) \quad (35)$$

$$\frac{dT_2}{dl} = - \frac{FU}{AL} \frac{1}{N_0 \bar{C}} (T_1 - T_2) \quad (36)$$

U は流速の従つて又 N_0 の 0.8~0.9 乗に比例すると見做し得るから $U/N_0 \bar{C}$ は N_0 を増すに従つて減少する傾向にある。故に

a) A , L , F を一定にして置き N_0 を従つて又空間速度を増せば y_1 , T_1 , T_2 等の l に對する傾きは少くとも $l=0$ のところでは小さくさる。全體として其の分布は平均値からのへだたりが小さくなり l に對する分布曲線は平らになる。

b) 貫流率 U を大にするようにすれば (例えば B を小さくして) 反應層の後半で T_1 , T_2 , が全體として下りかならずしも有利になるとは限らない。

c) 空間速度, 反應層の體積 AL を (接觸反應であれば觸媒量を) 一定にし反應管の形を變える場合に對しては, (32) より定性的に直に y_1 の全變化に對して何等言うことは出来ない。¹⁾ U は A , B , N_0 に依るから T_1 の分布が y_1 の變化其の他に對して最も有利となるように $FU/(AL)(N_0 \bar{C})$ がきまる如く A , B , F の値を吟味選擇しなければならない。此の場合 A を一定にして置いても 觸媒充填管の數を増して F を大きくすることが出来る。熱傳達率は管徑とか相當直徑を小さくすれば大きくなるから (質量速度を一定にして置けば) U は大になる。結局 FU は大となる。 FU が大きくなつても U を大きくした場合と同様に反應層の後半の

1) 入口溫度を固定して L を大にした場合全體として溫度が下ることになる。

温度が下りすぎればかならずしも有利でない。

(例 2) HARBER-BOSCH 法による NH_3 合成の 1 例¹⁾を見ると、温度は反應初期 550~600°C, 反應終期 470~510°C, 觸媒量 615 l, 空間速度 18,000~26,000, 操業壓力 300 Atm, 合成管の大きさは外徑 660, 内徑 500 高さ 12,000 mm. NH_3 濃度は合成前 1.5~2%, 合成後 8~12% となつている。合成管の高さの中反應層の長さは 7.5 m 程度であろう。温度とか NH_3 の出口濃度が大略上記の値になるように反應速度 V の形を假定し、次に流速或は反應層入口温度を變えた場合、其が温度分布、收量にどう影響してくるか實算してみる。

合成管の寸法は詳細に分らないが小西氏の研究に出ているものなどを参照し觸媒充填管は内徑 50, 外徑 60, 長さ 7,460 mm のもの 48 本; 其の中 18 本は月型の斷面を持つとする。觸媒充填管を其の中に入れている圓筒管の内徑は 440 mm, 中央に 100 mm の管があるとす。結局

$$A = 0.9825 \text{ m}^2, \quad F = 56.25 \text{ m}^2, \quad L = 7.46 \text{ m}$$

觸媒充填層體積 615 l, $B = 0.0480 \text{ m}^3$, 相當直徑 = 0.022 m とする。空間速度は入口ガスについて 22,000, 従つてガス送入量は 604 kg-mol/hr, 入口の NH_3 は 1.75% 即ち 10.58 kg-mol/hr, 入口温度 540°C とする。 C_i は常壓の値に高壓に對する補正を加え次の如く假定する。但し觸媒層平均温度は 550°C, 外側流體平均温度は 490°C と見做し、此の二つの温度におけるもので代用する。

	C_{NH_3}	C_{N_2}	C_{H_2}
觸 媒 層 (550°C)	14.03	7.26	7.09
外 側 (490°C)	14.06	7.28	7.09

次に V は次の諸點を考慮してきめる。二重に助觸された Fe 觸媒による NH_3 合成速度は EMMETT 等の報告している實測値を著者が解折したところによると 475°C では高壓になるに従い P に比例する形式より P^2 に比例する形式へ移る²⁾。又 370~450°C 33.3~100 Atm の實測値を検討したところによると温度を上げるに従い P^n に比例するとすると n なる指數が大きくなる (400°C では $n = 1.0$ である)³⁾。よつて $P = 300$, 反應層平均温度 550°C 程度とし P^2 に比例する速度表式を假定する。活性化エネルギーは LARSON 等の 31.6 Atm, 420°C 及び 450°C の實驗より推定した値 21.6 Kcal を参照し⁴⁾ 25 Kcal とする。結局

$$V_i = 2.85 \times 10^3 \exp \left(\frac{-25,000}{RT} \right) \left\{ \frac{P^2(1-x)^3}{x} - \frac{3.079}{K_P} P(1-x) \right\}, \text{ kg-mol/m}^3 \cdot \text{hr.}$$

1) 柴田：硫安工業の概要 p. 23.

2) 進藤：北大工彙報 第 3 號 p. 136.

3) "：本集に同時登載, p. 71.

4) 本頁 2) と同じ.

とする。 x は NH_3 のモル分率, K_p は平衡恒数で T の函数であり LARSON 等の式より計算する。 Q は 300 Atm. 500°C 及び 600°C の K_p の値より 13.01×10^3 Kcal/kg-mol とする。前式は 475°C 以下におけると同様正反応が $1/x$ に比例するとしている。即ち NH_3 が活性點を殆ど占有していると假定した式であるが $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の高温になると或はそうでなくなるかも知れない。

次に U の値であるが此を推定するには先ず混合ガスの熱傳導度 λ , 粘性係数 μ を推定しなければならないが今のところ困難である。75% H_2 , 25% N_2 に対する低温における實測値より適當に Sutherland 常数を定め $\lambda_{55^\circ\text{C}} = 0.175$, $\lambda_{400^\circ\text{C}} = 0.167$ Kcal/m $\cdot$ hr $\cdot$ $^\circ\text{C}$, $\mu_{55^\circ\text{C}} = 0.101$, $\mu_{400^\circ\text{C}} = 0.096$, kg/m $\cdot$ hr としてみて (高壓に対する補正は還元溫度 T_r が大であるため無視した) 前報告¹⁾ で述べた實驗式より反應層と管壁との間の熱達率を出してみると 1909 Kcal/m 2 ·hr $\cdot$ $^\circ\text{C}$ となる。亂流によるものと輻射による熱傳導度を比較してみると後者は前者の $1/100$ 程度である。管外熱傳達率は相當直徑等より推定すると 427 となる。管材料の λ を 20.0 とすると $U = 370$ となる。此の値を用いて計算すると反應層の後半で T_1, T_2 が全體として著しく下り過ぎ實際の状況を説明し得ない。ここでは

$$U = 144.4 \text{ Kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$$

とする。

次に (31) の N_0 は $l = 0$ の値であるが $l = 0$ で既に NH_3 は 1.75% 含まれているので, 1.75% の NH_3 が全部 N_2 と H_2 に分解していると考えた場合の總モル數を改めて N_0 とする。(32) はやはり成立し, 且

$$y_1 = \frac{x}{1+x}$$

であるから²⁾ (28) 或は (32) の代りに

$$\frac{dx}{dl} = \frac{(1+x)^2}{N_0} V \quad (37)$$

$$A \sum_i C_i N_i \rightleftharpoons B \sum_i C_i N_i' = 4382 \text{ Kcal/hr}$$

となるから (37), (35), (36) を Runge-Kutta の方法で數值的に解くと第3圖(I) の如く T_1, T_2 x 對 l の關係が得られる。反應層溫度 T_1 の最高値は 598°C x の出口の値 $x_e = 0.1018$ となっている。 $AN_0 = 615$ kg-mol/hr で入口の x は 0.0175 であるから入口の量を差引き NH_3 の收量は 46.2 kg-mol/hr となる。

同様な計算を入口の流速即ち N_0 を 20% 減少して行つてみる。 U は流速の 0.83 乗に

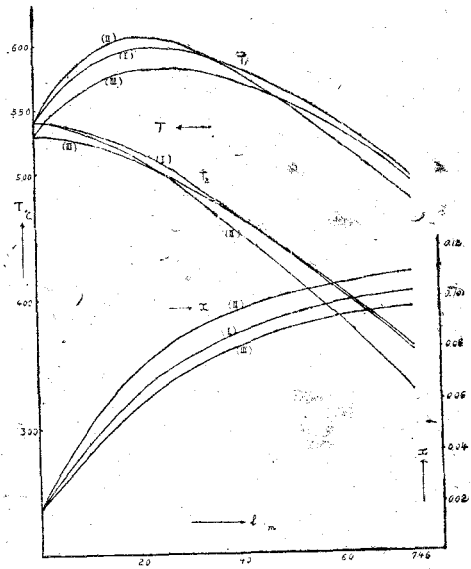
1) 進藤: 北大工彙報 第3號. p. 97.

2) 同上 p. 136.

比例するものとし $U = 144.4 \times \left(\frac{80}{100} \right)^{0.83}$ とし他の數値は前のままとすれば計算結果は第三圖 (II) の如くなり最高温度は 607°C , $x_e = 0.1095$, NH_3 の收量は 40.1 kg-mol/hr となる。即ち流速増加による反應物の送入, 循環による動力の増加等が許されるならば (II) の狀況では流速を増せば收量は増すのである。

次に流速は (I) と同じとし入口温度を 10°C 下げてみると第三圖 (III) の如くなり $x_e = 0.09607$, 收量は 43.3 kg-mol/hr となり (III) の狀況では觸媒の壽命, 反應管の耐久等の點よりまだ温度を上げてよいならばそうした方が收量は大きくなる。

なお (I) と (II) の温度分布を比較してみると流速大である (I) の方が温度變化の範圍が狭くなり曲線が平らになっている。



第 3 圖

§ 4. 要 約

先ず外部冷却式反應管に對して反應による發生熱量を一次反應型と假定し, 亂流の場合は熱傳導度が流速によつて變ることおよび異方向性を持つことを考慮し, 流速と温度分布の關係を吟味した。次に内部熱交換型反應管に對し反應速度を温度, 組成の函數として表わし, 流速, 入口温度を變えた場合, 温度分布および收率が如何に變るかを論じ, NN_3 合成管の具體的數値計算例を示した。

此の研究は著者が北大工學部在職中同學岡本教授指導のもとに始めたものである。同教授に深謝する。(昭和 24 年 7 月, 日本化學會北海道大會講演)

(昭和 24 年 11 月 10 日受付)

接觸反應速度の冪表現と其の應用例

(接觸反應速度の近似表現)

進 藤 益 男

An Approximate Theory of the Catalytic Reaction

Masuo Shindo

Abstract

The physical meaning of γ in the Temkin-Pyzhev's theory as to the adsorption velocity of one chemical species has been interpreted as a factor originated from the repulsion potential of the adsorbed atoms.

Expanding this theory to the case where many chemical species exist, the present investigator has formulated a general, approximate expression which is applicable to the catalytic reaction.

For example, the following results have been obtained from this theory.

(1) In the oxidation of SO_2 on Pt catalyst the adsorption stage of O_2 or SO_2 must be rate-determining.

(2) The experimental results on the synthesis of NH_3 on doubly promoted Fe Catalyst at 10 atoms and inhibitive action O_2 to that reaction have been analysed and interpreted with success.

§ 1. 序 論

TEMKIN¹⁾等は NH_3 合成速度の反應動力學的研究に際し一種の化學種の吸着、脱着に對する半實驗的理論を提出した。それは次の如くである。

v_a : 吸着點一個當りの吸着速度

v_d : 同じく脱着速度

p : 吸着する化學種の氣相における分壓

p_a : 着目している吸着状態と平衡を呈すべき吸着化學種の氣相における分壓

θ : 吸着點が吸着化學種によつて占められている割合

k_a, k_d, g, h : いずれも常數

とすれば

1) TEMKIN & PYZHEV : Acta physicochimica (U.S.S.R.) 12 (1940) p. 327.

$$\theta = -\frac{1}{f} \ln a_0 p_a \quad (1)$$

$$v_a = k_a p \exp(-g\theta) \quad (2)$$

$$v_d = k_d \exp(h\theta) \quad (3)$$

$$\text{但し} \quad f \equiv g+h \quad a_0 = \frac{k_a}{k_d} \quad (4)$$

(2), (3) を前提して p を p_a と置き $v_a = v_d$ とすれば (1) が得られることは明らかである。
(1) の θ を (2), (3) に代入すれば θ を含まない吸着化学種の分圧のみによつて表わされた v_a, v_d の表式が得られる。

$$v_a = k_a p (a_0 p)^{-\gamma} \quad (5)$$

$$v_d = k_d (a_0 p)^{1-\gamma} \quad (6)$$

$$\text{但し} \quad \gamma \equiv \frac{g}{g+h} = \frac{g}{f} \quad 1-\gamma = \frac{h}{f} \quad (7)$$

(2), (3) の解釋としては第一に吸着點の性能 (吸着に對する活性化エネルギー, 吸着ポテンシヤル等) が連續的になつていて, 例えば v_a は θ なる吸着率においては $\theta=0$ の場合に比し活性化エネルギーが θ に比例して増すため (吸着ポテンシヤルの低い點より逐次占められてゆくからである) (2) のようになると考えられるが, 第二の説明としては, 活性點は一種類しかないが θ が増すに従つて吸着しようとする化学種に對してすでに吸着している化学種からの反撥ポテンシヤルが作用し其の大きさが θ に比例するのであるという説明もある。TEMKIN 等の原報には此の理論の實際成立することを示す例が引用されている。又 EMMETT¹⁾ の紹介によると BRUNAUER 等²⁾ は EMMETT³⁾ 等の NH_3 合成用 Fe 觸媒に對する N_2 の吸着實驗を解析し (1), (2), (3) が成立していることを確かめ, 此の場合の γ として 0.724 なる値を得ているとのことである。

とにかく一種の化学種の吸着に對する TEMKIN 等の理論は相當有力なことは此等の實例で明らかであるから, 此の報告では, もう少し正確な接觸反應の理論よりこれを吟味し, 次に多種類の化学種が吸着し得る場合に擴張し, これを基礎として一般の接觸反應速度の近似表現を求めてみる。

§ 2. TEMKIN 等の理論の吟味と γ の物理的意味

以下活性點は一種類とし, 吸着化学種よりの反撥ポテンシヤルを考慮するという立場を

1) EMMETT & KUMMER: Ind. Eng. Chem. 35, (1943) p. 677.

2) BRUNAUER, LOVE & KEENAN: J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) p. 751.

3) EMMETT & BRUNAUER: ibid., 56 (1934) p. 56.

とる。一種の化學種 (種々なる記號に 1 という添字を附す) の吸着點 1 個當りの吸着速度 v_{a1} 等⁽¹⁾ は

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a_1^* \lambda_1 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a_1^*}{1 + a_1 \lambda_{a1}} \lambda_1 \quad (8)$$

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_1 \frac{a_1^*}{a_1} \quad (9)$$

θ_0 : 吸着點の空いている確率で此の場合は吸着し得る化學種は一種類としているから $(1 - \theta_1)$ に等しい。

a_1^* : 1 なる化學種の氣相より吸着状態に移る途中の遷移状態に對する状態和

a_1 : 1 なる化學種の吸着状態に對する状態和

λ_1 : 1 なる化學種の氣相における絶対活動量

λ_{a1} : 同じく吸着状態に對する絶対活動量。ここでは吸着速度を問題にしているのであるから勿論吸着平衡の状態ではなく λ_1 と λ_{a1} は異なる。

κ は通過係數, k は Boltzmann 常數 h は Planck 常數である。 a_1^* , a_1 は溫度 T を一定にして置いても θ によつて變わるのであるが, 最も簡単に次の如く表わし得るものとする。

$$a_1^* = a_{10}^* \exp\left(\frac{-u_{11}^* \theta_1}{RT}\right), \quad a_1 = a_{10} \exp\left(\frac{-u_1 \theta_1}{RT}\right) \quad (10)$$

u_{11}^* は着目している吸着點の周りの吸着點が全部吸着化學種によつて占められている場合, それらと遷移状態にある化學種との間の反撥ポテンシャル, u_{11} は同様吸着している狀態種との間のものである。そうすれば (8), (9) は

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a_{10}^* \exp\left(\frac{-u_{11}^* \theta_1}{RT}\right) \lambda_1 \quad (11)$$

$$v_{a1} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_1 \frac{a_{10}^*}{a_{10}} \exp\left\{\frac{(u_{11} - u_{11}^*) \theta_1}{RT}\right\} \quad (12)$$

λ_1 は p に比例するから (11), (12) が (2), (3) の如く表わされるためには近似的に

$$\exp(-g\theta) \propto (1 - \theta_1) \exp\left(\frac{-u_{11}^* \theta_1}{RT}\right) \quad (13)$$

$$\exp(h\theta) \propto \theta_1 \exp\left\{\frac{(u_{11} - u_{11}^*) \theta_1}{RT}\right\} \quad (14)$$

でなければならない。それがためには例えば (13) の場合 $(1 - \theta_1)$ の θ_1 による變化の度合が $\exp$ の頂に比し小でなくてはならないから $(1 - \theta_1) \approx 0$, 即ち $\theta_1 \approx 1.0$ では (13) は成立し得ない。(2) を直接みても $\theta \approx 1.0$ であつても $v_a \approx 0$ で不合理である。 $\theta_0 \approx 1.0$ の場合は (3) が成立し得ない。従つて θ_0 , θ_1 が 1.0 にいずれも殆ど等しくなければ (1), (2), (3) は近似的

1) 進藤: 北大工彙報 第 1 號 (昭 23) p. 14, 同 第 3 號 p. 113.

に成立する可能性があることになる。此の場合 r の物理的意味を考えてみると大略

$$g \propto \frac{u_{11}^*}{RT}, \quad h \propto \frac{u_{11} - u_{11}^*}{RT}$$

であるから

$$r = \frac{g}{g+h} \doteq \frac{u_{11}^*}{u_{11}} \quad (15)$$

即ち r は周りの吸着化学種から遷移状態の化学種に対する反撥ポテンシャルと吸着状態に対する同様のものとの比で明瞭な物理的意味を持ち 1.0 より小さい数な筈である。

§ 3. 多種類の化学種の吸着に対する擴張

TEMKIN 等の一種類の化学種の吸着理論を多種類の化学種が競つて吸着し得る場合に擴張しよう。異なる化学種に 1, 2, ..., n , ... の番號を附し, i なる化学種に関する量は i なる添字を附して標識しよう。§ 2 と同様な記號を使い

$$\begin{aligned} v_{ai} &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_0 a_i^* \lambda_i = \kappa_i \frac{kT}{h} \frac{a_i^*}{1 + \sum_j a_n \lambda_{cn}} \lambda_i \\ &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_0 a_{i0}^* \exp \left\{ \frac{-(u_{i1}^* \theta_1 + u_{i2}^* \theta_2 + \cdots + u_{in}^* \theta_n + \cdots)}{RT} \right\} \lambda_i \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{ai} &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_i \frac{a_i^*}{a_i} = \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_i \frac{a_{i0}^* \exp \left\{ \frac{-(u_{i1}^* \theta_1 + \cdots + u_{in}^* \theta_n + \cdots)}{RT} \right\}}{a_{i0} \exp \left\{ \frac{-(u_{i1} \theta_1 + \cdots + u_{in} \theta_n + \cdots)}{RT} \right\}} \\ &= \kappa_i \frac{kT}{h} \theta_i \frac{a_{i0}^*}{a_{i0}} \exp \left\{ \frac{(u_{i1} - u_{i1}^*) \theta_1 + \cdots + (u_{in} - u_{in}^*) \theta_n + \cdots}{RT} \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

θ_0 は $1 - \sum_n \theta_n$ に等しい。又 例えば u_{ii} は着目點に吸着している i なる化学種と、其の周りの點全部に n なる化学種が吸着している場合、それらとの間の反撥ポテンシャルを表わす。

(16), (17) を更に次の如く近似的に表わそう。

$$v_{ai} = k_{ai} \exp \left\{ -(g_i \theta_1 + \cdots + g_{in} \theta_n + \cdots) \right\} \lambda_i \quad (18)$$

$$v_{ai} = k_{ai} \exp \left\{ (h_{i1} \theta_1 + \cdots + h_{in} \theta_n + \cdots) \right\} \quad (19)$$

吸着平衡に対しては、(18) と (19) を等置しかつ $\lambda_i = \lambda_{ai}$ なることを注意し

$$\frac{k_{ai}}{k_{ai}} \lambda_{ai} = \exp \left\{ (h_{i1} + g_{i1}) \theta_1 + \cdots + (h_{in} + g_{in}) \theta_n + \cdots \right\} \quad (20)$$

$$f_{in} \equiv h_{in} + g_{in}, \quad k_i \equiv \frac{k_{ai}}{k_{ai}} \quad (21)$$

とすれば

$$f_{i1}\theta_1 + f_{i2}\theta_2 + \dots + f_{in}\theta_n + \dots = \ln k_i \lambda_{ai}, \quad i = 1, 2, \dots, n \dots \quad (22)$$

なる吸着等温式が得られる。(22) 中の λ は吸着状態に對する絶對活動量であり、(22) は吸着平衡でない場合にも成立する。(22) を $\theta_1, \dots, \theta_i, \dots$ の聯立一次方程式と見做し解けば

$$\theta_i = m_{i1} \ln k_1 \lambda_{a1} + \dots + m_{in} \ln k_n \lambda_{an} + \dots, \quad i = 1, 2, \dots, n, \dots \quad (23)$$

を得る。 m_{jk} は f_{in} 等の函数である。これを (18), (19) に代入すれば

$$\begin{aligned} v_{ai} &= k_{ai} \lambda_i \times (k_1 \lambda_{a1})^{-(g_{i1} m_{11} + g_{i2} m_{21} + \dots + g_{in} m_{ni} + \dots)} \\ &\quad \times (k_n \lambda_{an})^{-(g_{i1} m_{1n} + \dots + g_{in} m_{nn} + \dots)} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} v_{ai} &= k_{ai} \times (k_1 \lambda_{a1})^{(h_{i1} m_{11} + h_{i2} m_{21} + \dots + h_{in} m_{ni} + \dots)} \\ &\quad \times \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (25)$$

(25) の別の表わし方を求めるため (18), (19) より (20) の關係を参照すれば

$$v_{ai} / v_{ai} = \lambda_i / \lambda_{ai} \quad (26)$$

(26) はもともと $\theta_i / \theta_0 = a_{ai} \lambda_{ai}$ なる關係より (16), (17) で既に成立している關係である。(26) を使えば (21) の第 2 式を参照し、

$$\begin{aligned} v_{ai} &= v_{ai} \frac{\lambda_{ai}}{\lambda_i} = k_{ai} k_i \lambda_{ai} (k_1 \lambda_{a1})^{-(g_{i1} m_{11} + \dots + g_{in} m_{ni} + \dots)} \\ &\quad \times (k_i \lambda_{ai})^{-(g_{i1} m_{1i} + \dots + g_{in} m_{ni} + \dots)} \\ &= k_{ai} (k_1 \lambda_{a1})^{-(g_{i1} m_{11} + \dots + g_{in} m_{ni} + \dots)} \\ &\quad \times (k_i \lambda_{ai})^{1 - (g_{i1} m_{1i} + \dots + g_{in} m_{ni} + \dots)} \end{aligned} \quad (27)$$

(27) において $1 - (\dots)$ の形の指數を持つのは $(k_i \lambda_{ai})$ だけである。(25) の代りに (27) を用いてもよい。さて例えば (24) を見れば i なる化學種の吸着速度は n なる化學種が吸着していれば n なる化學種の吸着状態の絶對活動量 λ_{an} のある冪に逆比例することになる。以後 (5), (6), (24), (25), (27) 等を吸着及び脱着速度の露表現と呼ぶことにする。

若し

$$\frac{g_{i1}}{f_{i1}} = \dots = \frac{g_{in}}{f_{in}} = \dots \equiv \gamma_i \quad (28)$$

ならば (22) より

$$\begin{aligned} g_{i1}\theta_1 + g_{i2}\theta_2 + \dots + g_{in}\theta_n + \dots &= \gamma_i (f_{i1}\theta_1 + \dots + f_{in}\theta_n + \dots) = \ln (k_i \lambda_{ai})^{\gamma_i} \\ v_{ai} &= k_{ai} \lambda_i (k_i \lambda_{ai})^{-\gamma_i} \end{aligned} \quad (29)$$

$$v_{de} = k_{de} (k_i \lambda_{ai})^{1-r_i} \quad (30)$$

となり一種の化學種の吸着の場合と同じ形の表現が得られる。さて $k_i \equiv k_{ad}/k_{de}$ であるが (16) (17) を各々 (18), (19) の如く表わしたのであるから近似的に

$$k_i \approx a_{i0}^* / \left(\frac{a_{i0}^*}{a_{i0}} \right) = a_{i0} \quad (31)$$

次に此の近似表現の適用範囲であるがそれは (16), (17) を (18), (19) の如く表わして良いかどうかの吟味をすればよい。§2 と同様に $\theta_0, \theta_1 \dots \theta_i \dots$ の中のどれも殆ど 1.0 に等しくなければ近似的に成立する可能性がある。

§4. 接觸反應速度の表現

接觸反應速度の理論は吸着理論と反應速度論を結合して得られるのであるが、前節に多種類の化學種の吸着理論を導入したから此の取扱を接觸反應速度の理論にまで及ぼしてみよう。

始原系を δ , 生成系を ϵ とし

$\bar{v}$: 活性點 1 個當りの正反應の速度

$\bar{v}$: 同上逆反應の速度

λ_δ : 始原系の絶対活動量

λ_ϵ : 生成系の絶対活動量

a^* : 1 個の活性點上における $\delta \rightarrow \epsilon$ の遷移状態に対する状態和

とすれば接觸反應速度の一般論¹⁾より

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a^* \lambda = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_{ai}} \lambda_\delta \quad (32)$$

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a^* \lambda_\epsilon \quad (33)$$

n は活性點に吸着し得る化學種に番號を附したものであり、例えば i なる化學種は 2 個以上の分子から成立しているとしても適用できるのである。着目している活性點の周りの活性點には全部 n なる化學種が吸着しているとした場合、それと其の活性點上で遷移状態にある反應系との間の反撥ポテンシャルを u_n^* とし

$$a^* = a_0^* \exp \left\{ \frac{-(u_1^* \theta_1 + \dots + u_n^* \theta_n + \dots)}{RT} \right\} \quad (34)$$

の如く近似し得るとすれば (16) を (17) で近似したと同様 (32) を次の如く近似し得る可能

1) 遠藤: 北大工業報. 第 3 號. p. 113.

性がある。

$$\bar{v} = k\lambda_3 \exp \left\{ -(g_1\theta_1 + g_2\theta_2 + \dots + g_n\theta_n + \dots) \right\} \quad (35)$$

θ_n 等はやはり (23) の如く表わされるからこれを代入して (24) と同様な次の表式を得る。

$$\bar{v} = k\lambda_3 \prod (k_n\lambda_{an})^{-\alpha_n} \quad (36)$$

$$\bar{v} = \bar{v} \frac{\lambda_3}{\lambda_3} = k\lambda_3 \prod (k_n\lambda_{an})^{-\alpha_n} \quad (37)$$

即ち n なる吸着化學種が存在すれば反應速度は $(k_n\lambda_{an})^{\alpha_n}$ に逆比例する。此の場合の α_n は一種の化學種の吸着の場合の γ に對應するものであるがかならず 1.0 より小さいとは斷定できない。 $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n, \dots$ を含んでいない (36), (37) を以後接觸反應速度の羈表現と呼ぶことにする。

§ 5. 應用例 (1) 白金網による SO_2 の接觸酸化速度

周知の如く BODENSTEIN 等¹⁾は白金網を觸媒とする SO_2 酸化の實驗結果を次のようにまとめている。例えば SO_2 の分壓を p_{SO_2} で表わせば

$$v = k \frac{p_{\text{SO}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^{0.5}} \quad (\text{O}_2 \text{ 過剰の場合}) \quad (38)$$

$$v = k' \frac{p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^{0.5}} \quad (\text{SO}_2 \text{ 過剰の場合}) \quad (39)$$

これに對する反應機構の説明として最初には觸媒面上に相當な厚さで SO_3 が吸着しているため、例えば O_2 過剰の場合は SO_2 が其の膜を擴散して行く速さが律速的であるとした。後に SO_3 の吸着膜は單分子層に過ぎず又活性化エネルギーが3次元の擴散にしては高すぎるところから、觸媒表面の2次元的擴散が律速的であるとした。しかし此の説明は反應速度が何故 p_{SO_3} の 0.5 乗に逆比例するかを明らかにしたわけではない。

さて § 4 の理論よりみれば O_2 過剰の場合は SO_2 の吸着が、 SO_2 過剰の場合は O_2 の吸着が律速的であるとして説明できる。其の際活性點は一部 SO_3 によつて占められ $0 < \theta_{\text{SO}_3} < 1.0$ であるため反應速度は p_{SO_3} のある羈、此の場合は 0.5 乗に逆比例するのである。活性化エネルギーが相當高いことも律速段階が吸着であるとすれば難點ではなくなる。

§ 6. 應用例 (2) Fe 觸媒による 10Atm. における HN_3 合成速度

著者²⁾は先に LARSON 等³⁾の二重に助觸された Fe 觸媒による NH_3 合成速度の實驗を

1) BODENSTEIN & FINR: Z. Phys. Chem., 60 (1907) p. 1.

2) 進藤: 北大工業報. 第 3 號. p. 136.

3) LARSON & TOUR: Chem. and Met. Eng. 26, II (1922) p. 647.

解析したが其の中に次のような結果を得ていた。

mv_0 : 觸媒充填層單位體積當りの NH_3 合成速度 ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$)

P : 全 壓 (Atm.)

x : NH_3 のモル分率

とすれば、

(420°C, 31.6 Atm. $0.04 < x$)

$$mv_0 = 9.72 \times 10^{-9} \frac{P(1-x)^2}{x} - 3.07 \times 10^{-6} \quad (40)$$

反應機構としては



活性點の狀況は $\theta_{\text{NH}_3} \approx 1.0$ として説明して置いた。ところで同温度の 10 Atm. の實驗結果を解析してみると (40) は少し大き過ぎる結果を與える。此は NH_3 の分壓が低くなれば

$$0 < \theta_{\text{NH}_3} < 1.0 \quad (41)$$

となるからであると解釋して置いた。

さて (41) の狀況では § 4 の理論が適用可能かも知れないから活性點には一部 NH_3 のみが吸着しているものとし NH_3 に對する α を 0.5 とし

$$\frac{1}{(Px)^{0.5}} \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p}(Px) \right\},$$

K_p は平衡恒數

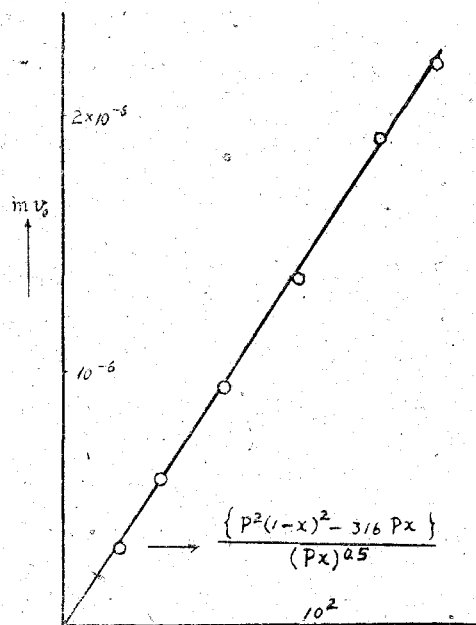
の値を實測から得られている mv_0 の數値と對應させ點綴してみると第一圖に示すように殆ど直線となる。即ち

(420°C, 60 Atm., $0.0135 < x$)

$$mv_0 = 1.50 \times 10^{-8} \frac{P^2(1-x)^2}{(Px)^{0.5}} - 4.74 \times 10^{-6}(Px)^{0.5} \quad (43)$$

$$0 < \theta_{\text{NH}_3} < 1.0$$

が確かめられた。



第 1 圖

§ 7. 應用例 (3) NH 合成用 Fe 觸媒に對する O の阻害作用

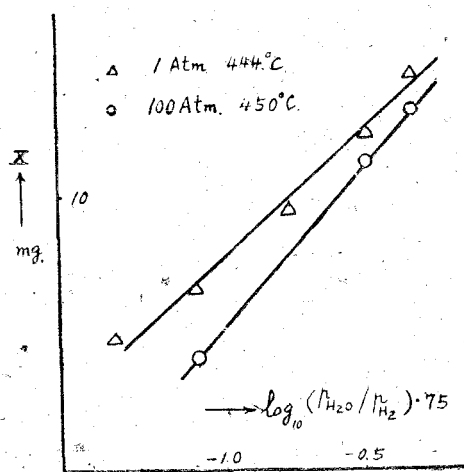
ALMQUIST 等¹⁾は (S.V) を 5000, 温度は 444°C とし種々に助觸された Fe 觸媒によつて NH_3

1) ALMQUIST & BLACK: J. Am. Chem. Soc., 48 (1926) p. 2816, 2820.

の常壓合成を行つた。入口ガスは H_2 對 N_2 が 3 : 1 の混合ガスに O_2 或は H_2O を其のモル分率を種々に變えて (絶對量は小) 混合したものを使つている。出口の NH_3 のモル分率が定常的に一定となるまで出口の H_2O の濃度を時間的に追跡し、入口の O_2 或は H_2O の種々なるモル分率に對し觸媒充填層内に残留する O_2 の量と NH_3 合成率を實測した。 O_2 の場合も H_2O を入口でまぜて置く場合も O の量さえ等しければ合成率も O_2 の残留量も同じとなつている。EMMETT¹⁾ 等は更に 450°C, 100 Atm. で同様な實驗を行つている。これらの實驗の定量的結果として O_2 の吸着量は $(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.5}$ に比例し NH_3 合成率は O_2 の吸着量に逆比例すること及び酸素は H_2O としてではなく活性點上に存在しているだろうことが彼等によつて述べられている。此の實驗では阻害物質の氣相における分壓、總吸着量、問題に

第 1 表 921 番 觸 媒

全 壓	溫 度	f_{H_2O}	X^2	$NH_3\%$	$(f_{H_2O}/f_{H_2})/75$
1	444°C	0.0004	4.8	0.205	0.04
1	"	0.0008	6.6	0.170	0.08
1	"	0.0016	9.4	0.120	0.16
1	"	0.0032	12.2	0.093	0.32
1	"	0.0048	14.5	0.075	0.48
100	450°C	0.08	4.1	4.40	0.08
100	"	0.33	11.3	2.45	0.33
100	"	0.48	13.1	2.16	0.48



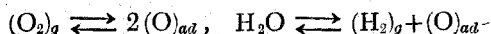
第 2 圖

している反應に對する影響等が實測されているのであるから § 3, 4 の理論が此の場合あてはまるかどうか検討できる。彼等の Al のみによつて助觸された 921 番觸媒に對する結果を第一表に示す。

X は残留している O_2 の量を mg で表わしたものである。 $NH_3\%$ は NH_3 のモル分率 x の出口の値 x_e に對應する。 x は反應管の位置によつて異なるのであるが x は非常に小さいから p_{H_2O}/p_{H_2} の計算には p_{H_2} は、全壓が 1 Atm. の場合は 0.75 Atm. 100 Atm. の場合は 75 Atm. とし、又 p_{H_2O} は全區間入口の値と同じとしてある。今 X 對 $\log_{10} (p_{H_2O}/p_{H_2})$ の圖を作ると 第 2 圖の如く 1 Atm. 444°C の場合と、100 Atm. 450°C の場合とは大略一致した直線となる。 X は § 1, 3 の θ に比例する量であるから此の結果は、絶對活性動量が (p_{H_2O}/p_{H_2}) に比例するもの即ち O 或は O_2 が活性點上に吸着していることを示す。1 Atm. と 100 Atm. に對する兩直線が完全に一致していないのは溫度の差異が最も大きい原因であらう。

1) EMMETT & BRUNAUER; J. Am. Chem., Soc., 52 (1930) p. 2682.

又此の實驗で出口から出てくる酸素はすべて H_2O としてであるから、 g をもつて氣相, ad をもつて吸着状態を示すものとすれば

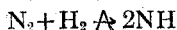


が成立していて $(\text{O}_2)_g$ は非常に小さくなっているのであろう。筆者¹⁾は前に LARSON 等²⁾の二重に助觸された Fe 觸媒による 10 Atm. における H_2O の阻害實驗の検討において、活性點には H_2O が強く吸着していると考えたが、1 Atm. 及び 100 Atm. と壓の變化した場合の此の實驗の検討により、それは訂正されなくてはならない。

次に出口の x_e を使つて O の阻害作用を反應動力學的に解析してみよう。反應速度式として次の二つを取つてみる。



$$mv_0 = \alpha' \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} Px \right\} \quad (41)$$



$$mv_0 = \alpha'' \left\{ P^2(1-x)^2 - \left(\frac{3.079}{K_p} \right)^2 \frac{(Px)^2}{P^2(1-x)^2} \right\} \quad (42)$$

(41), (42) はいずれも活性點上には何も化學種が吸着していない場合の式であるが若し O が其の一部に吸着していれば §4 より α は適當な α_1 なる指數により $(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^{\alpha_1}$ に逆比例することが言える可能性がある。

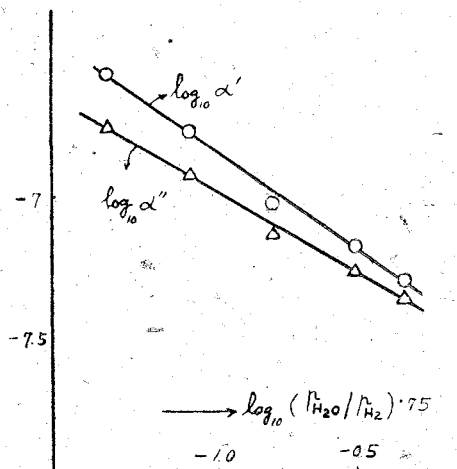
$$\int_{x_e}^{x_0} \frac{dx}{(1+x)^2 mv_0} = \frac{10^7 \times 8.07}{(S.V)} \quad (43)$$

を使い通常の方法により、先ず 1 Atm. の場合について種々なる入口の H_2O のモル分率に對しそれに対応する x_e より α' , α'' を計算してみると第 2 表の如くなる。

第 2 表

$p_{\text{H}_2\text{O}}$	$\alpha' \times 10^7$	$\alpha'' \times 10^7$
0.0004	2.83	1.79
0.0008	1.71	1.19
0.0016	0.93	1.45
0.0032	0.66	1.08
0.0048	0.50	0.85

$\log_{10} \alpha'$, $\log_{10} \alpha''$ 對 $\log_{10} (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ を圖示すると



第 3 圖

1) 66頁 脚註 2).

2) 同上 3).

第3圖の如く殆ど直線となり §4 の理論が成立していることが判る。即ち

$$mv_0 = 1.41 \times 10^{-9} \frac{1}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.701}} \left\{ P^2(1-x)^2 - \frac{3.079}{K_p} Px \right\} \quad (44)$$

或は

$$mv_0 = 3.43 \times 10^{-9} \frac{1}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.581}} \left\{ P^2(1-x)^2 - \left(\frac{3.079}{K_p} \right)^2 \frac{x^2}{(1-x)^2} \right\} \quad (45)$$

(44) と (45) のどちらが良く實驗結果を表わし得るかは判定できなかつた。次に 100 Atm. の場合は NH_3 の分壓が大となり NH_3 も相當活性點上に吸着しているものと想像されるから α' , α'' は (p_{H_2O}/p_{H_2}) のある露のみならず (p_{NH_3}) のある露にも逆比例するであろう。今 (p_{NH_3}) の露指數 α_2 を種々に變えそれに對し (p_{H_2O}/p_{H_2}) の最も適當な指數 α' を求め、それが (44) 或は (45) と同じになるように試誤法で追跡すると次のような表式に到達する。

$$mv_0 = \frac{\alpha'_0}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.701}} \left\{ \frac{P^2(1-x)^2}{(Px)^{0.55}} - \frac{3.079}{K_p} (Px)^{0.45} \right\} \quad (46)$$

或は

$$mv_0 = \frac{\alpha''_0}{(p_{H_2O}/p_{H_2})^{0.581}} \left\{ \frac{P^2(1-x)^2}{(Px)^{0.475}} - \left(\frac{3.079}{K_p} \right)^2 \frac{(Px)^{0.525}}{P^2(1-x)^2} \right\} \quad (47)$$

α'_0 , α''_0 を (43) を使い求めてみると第3表の如くなり大體一致した値が得られる。

即ち §4. の理論において二種の化學種が活性點上に存在している場合の一例が得られた。

第 3 圖

f_{H_2O}	$\alpha'_0 \times 10^{12}$	$\alpha''_0 \times 10^{12}$
0.08	3.96	7.51
0.33	3.96	7.09
0.48	3.94	7.25

§8 要 約

一種の化學種の吸着に對する TEMKIN-PYZHEV の近似理論を、吸着化學種の反撥ポテンシャルを考慮に入れる立場より吟味し γ の物理的意味に論及した。次にこれを多種の化學種の吸着し得る場合に擴張し、これを基礎とし、露表現と名附けた、接觸反應速度に對する近似式を導いた。此の理論の應用として、(1) 白金網による SO_2 の接觸酸化は SO_2 或は O_2 の吸着が律速的となつてゐることを主張し (2) 二重に助觸された Fe 觸媒による 10 Atm. における NH_3 合成速度を、(3) 又 NH_3 合成用 Fe 觸媒に對する酸素の阻害作用を解析した。

此の研究は著者が北大工學部在職中同學岡本教授の指導のもとに始めたものである。同教授に深謝する。(昭和24年4月、日本化學會年會、同7月同會北海道大會に於て講演)

(昭和24年11月10日受付)

高圧におけるアムモニア合成速度について

(續 報)

進 藤 益 男

On the Rate of the Ammonia Synthesis at High Pressures

Masuo Shindo

Abstract

The present investigator has analysed the experimental data of NH_3 synthesis over doubly promoted Fe catalyst at temp. $370\sim 450^\circ\text{C}$, at pressure $33.3\sim 100$ atm. and three different inlet gas compositions by EMMETT & his coworkers.

It may be said that the investigator's formerly proposed expression was rather preferable to TEMKIN's since better agreements with exp. data have been reached under all experimented conditions.

It seems that when the synthetic velocity is proportional to P^n , P the working pressure, n is unity at $400\sim 450^\circ\text{C}$ and tends to increase as the temp. is raised.

§ 1. 序 言

著者は¹⁾先に LARSON²⁾等の二重に助觸された Fe 觸媒による 31.6 Atm. (420°C および 450°C) および 100 Atm. (450°C) における NH_3 合成實驗を解析し、正反應度が全壓 P に比例する速度表式および反應機構を提出した。又 10 Atm. における速度が 31.6 および 100 Atm. の實測値より定めた表式によつて表わし得ないのは NH_3 の活性點に對する吸着率 θ_{HN_3} が高壓の場合は殆ど 1.0 であるが 10 Atm. では 1.0 より相當小さくなるためであると解釋して置いた。又 EMMETT³⁾ によつて示された 475°C ($100\sim 1500$ Atm.) における測定値を解析し、高壓になるに従ひ反應機構は正反應速度が P に比例するものより P^2 に比例するものに移ることを推定した。

ところが TEMKIN⁴⁾等は NH_3 合成の律速段階は N_2 の吸着であるとし、彼等の一種の化學種に對する吸着理論より正反應速度が $P^{1/2}$ に比例する速度表式を提出した。これによつ

1) 進藤：北大工彙報 第3號 (昭24) p. 136.

2) LARSON & TOUR：Chem. and Met. Eng. 26 II (1922) p. 647.

3) EMMETT：Fixed Nitrogen (1932) Chap. VIII p. 227.

4) TEMKIN & PYZHEV：Acta Physicochimica (U.S.S.R.) 12 (1940) p. 327.

て LARSON¹⁾等の測定値を解析してみると 10 および 31.6 Atm. における測定値は一つの表式にまとめ得たが 100 Atm. のものははづれる。彼等はこれを 100 Atm. における実験では何等がの原因で觸媒能が低下したためであると説明している。EMMETT²⁾等は 33.3, 66.6 100 Atm. (370, 400, 450°C) 入口組成を種々に變えて合成実験を行い。其の結果を TEMKIN 等の表式によつて解拆しているが、其式によつて実験結果を全て表わし得たとは言えない。

最近著者は TEMKIN 等の吸着理論を多種の化學種の吸着の場合にまで擴張し、更に接觸反應速度の露表現と名付けた一つの近似理論を導入した。此の理論により著者が LARSON 等の実験の解析において 10 Atm. の実験では $0 < \theta_{\text{NH}_3} < 1.0$ であると推定したことはより定量的に保證される³⁾ それであるから少くとも 100 Atm. 以下では著者の提出した機構がより妥當である。此の報告では EMMETT⁴⁾等の新しい実験結果を種々なる立場より解析し比較してみる。又前に高壓になるに従い P^2 に比例する速度表式を持つ多重衝突が律速的となることを推定しているが、溫度を漸次上げていつた場合反應機構がどう變つてゆくかということにも着目してみよう。

§ 2. 解析への準備

前報告⁵⁾と同じく平衡常數 K_p に対しては LARSON の式による。EMMETT⁶⁾等は種々なる實測値より NH_3 合成速度に対する TEMKIN 等の表式に適合する反應速度常數を求めそれらが一致して出てくるかどうかを調べている。即ち著者が第一法と名付けた方法によつていのでここでもこれと對比に便にするため、反應機構が從つて又速度表式が組成によつて變化しないものと假定し第一法を使うことにする。⁷⁾

N_0 : 入口の單位斷面へ單位時間に送入するスガの全モル數 mol/sec·cm²

N_i : 流れの方向に垂直な觸媒充填層單位斷面を單位時間に通過する i となる化學種のモル數。 $i = 1, 2, 3$ をもつて各々 NH_3 , H_2 , N_2 を示すものとする。 N_i は入口よりの距離の函數である

y_i : N_i/N_0 , y_1 を特に y 又 y_i の入口の値を $y_{i,0}$ とする

n_i : i なる化學種のモル分率, 特に $n_1 \equiv x$ とする

L : 反應管長

しかる時は第一法の基礎方程式は

1) 71頁 脚註 2).

2) EMMETT & KUMMER: Ind. Eng. Chem. 35 (1943) p. 677.

3) 進藤: 本研報. p. 60.

4) 本頁 2).

5) 71頁 脚註 1).

6) 本頁 2).

7) 進藤: 北大工業報. 第 3 號 (昭 24) p. 113.

$$\int_{y_0}^{y_e} \frac{1}{V} dy = \frac{L}{N_0} \equiv (f.c) \quad (1)$$

$$V = kg(y) \quad (2)$$

ここに

y_e : y の出口の値

V : 觸媒充填層單位體積當りの NH_3 合成速度 ($\text{mol/sec}\cdot\text{cm}^3$) で P を全壓とすれば NH_3 , H_2 , N_2 の分壓 P_x , P_n , P_{n_3} の函数である。

従つて V を (2) の如く表わせば

g : 入口組成及 y の函数

k : 反應速度常數

ということになる。

$$\left. \begin{aligned} P_x &= P \frac{N_1}{N_0 - N_1} = P \frac{y}{1-y} \\ P_{n_2} &= P \frac{N_{2,0} - \frac{3}{2}N_1}{N_0 - N_1} = P \frac{y_{2,0} - \frac{3}{2}y}{1-y} = P \left\{ y_{2,0}(1+x) - \frac{3}{2}x \right\} \\ P_{n_3} &= P \frac{N_{3,0} - \frac{1}{2}N_1}{N_0 - N_1} = P \frac{y_{3,0} - \frac{1}{2}y}{1-y} = P \left\{ y_{3,0}(1+x) - \frac{1}{2}x \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3) 第一式より y と x の關係は明らかであるが (1) において y の代りに x を y_e の代りに出口の x の値 x_e を用い又 (f.c) を出口で測られた空間速度 (S/V) を用いて表わせば

$$\int_{x_0}^{x_e} \frac{dx}{(1+x)^2 f(x)} = k \frac{8.071 \times 10^7}{(S/V)(1+x_e)} \quad (4)$$

$$\text{但し } V = kf(x) = kg(y) \quad (5)$$

であり $f(x)$ は $g(y)$ を x を用いて表わしたものである*。

§ 3. 反應機構と速度表式との對應

(4) の $f(x)$ の函数形は反應機構によつて異なる。ここでは如何なる機構又は速度表式が實驗を良く説明し得るかを吟味しようとするのであるから反應機構と $f(x)$ の函数形の對應を豫め記して置く。

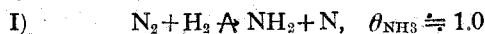
今 a, b, c をもつて各々入口ガス組成が, H_2 對 N_2 のモル數の比で示して $3:1, 1:1, 1:3$ の場合を表わすことにする。各成分の分壓は

$$a, \quad P_x, \quad P_{n_2} = \frac{3}{4} P(1-x), \quad P_{n_3} = \frac{1}{4} P(1-x)$$

* (4) の被積分函数中の $(1+x)^2$ は TEMKIN 等の報告では $(1+x)$ とされている。又 EMMETT 等の報告では $(1+x)^3$ とされていていずれも $(1+x)$ なる因數が過, 不足である。

$$\left. \begin{aligned} \text{b, } Px, Pn_2 &= \frac{1}{2} P(1-2x), Pn_3 = \frac{1}{2} P \\ \text{c, } Px, Pn_2 &= \frac{1}{4} P(1-5x), Pa_3 = \frac{1}{4} P(3+x) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

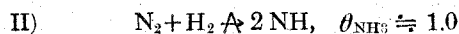
又 θ_i をもつて i なる化学種の活性點に對する吸着率とし、以下此の報告で考察する各機構に I~V の番號を附ける。



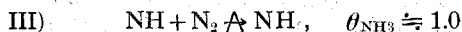
なる反應機構及吸着状態では

$$f(x) = \frac{1}{Px} \left[(Pn_2)(Pn_3) - \frac{1}{K_p} \left\{ \frac{(Px)}{(Pn_2)^{\frac{1}{2}}} \right\} (Pn)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{a. } f(x) &= \frac{3}{16} \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{1}{K_p \sqrt{3}} \\ \text{b. } &= \frac{1}{4} \frac{(1-2x)}{x} - \frac{1}{K_p} \frac{1}{(1-2x)^{\frac{1}{2}}} \\ \text{c. } &= \frac{P}{16} \frac{(1-5x)(3+x)}{x} - \frac{1}{K_p} \frac{(3+x)^{\frac{1}{2}}}{(1-5x)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

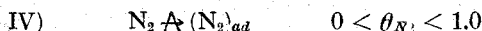


$$\begin{aligned} \text{a. } f(x) &= \frac{3}{16} \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{1}{3K_p^2} \frac{x}{\frac{3}{16}P(1-x)^2} \\ \text{b. } &= \frac{1}{4} \frac{P(1-2x)}{x} - \frac{1}{K_p^2} \frac{x}{\frac{1}{4}P(1-2x)^2} \\ \text{c. } &= \frac{P}{16} \frac{(1-5x)(3+x)}{x} - \frac{1}{K_p^2} \frac{1}{\frac{1}{16}P(1-5x)^2} \end{aligned}$$



或は $NH_2 + H \rightleftharpoons NH_3, \theta_{NH_3} \doteq 1.0$

$$\begin{aligned} \text{a, } f(x) &= 3^{\frac{1}{2}} \frac{3}{16} \frac{P(1-x)^2}{x} - \frac{1}{K_p} \\ \text{b, } &= \frac{1}{4} \frac{P(1-2x)^{\frac{1}{2}}}{x} - \frac{1}{K_p} \\ \text{c, } &= 3^{\frac{1}{2}} \frac{P}{16} \frac{(1+\frac{x}{3})^{\frac{1}{2}}(1-5x)^{\frac{1}{2}}}{x} - \frac{1}{K_p} \end{aligned}$$

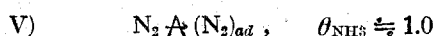


$(N_2)_{ad}$ は吸着状態の N_2 を示す。此の場合は TEMKIN 等の提出したものである。吸着速度が $(N_2)_{ad}$ と平衡を呈すべき N_2 の分壓 p_a の 0.5 乗に逆比例するものとすれば

$$p_a \propto \frac{(Px)^2}{(Pn_2)^3}$$

であるから

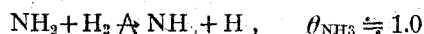
$$\begin{aligned} \text{a. } f(x) &= \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{16} \frac{P^{1.5}(1-x)^{3.5}}{x} - \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{3K_p^2} \frac{1}{\frac{3}{16} P^{3.5}(1-x)^{1.5}} \\ \text{b. } &= \frac{1}{(2)^{\frac{1}{2}} 4} \frac{P^{1.5}(1-2x)^{1.5}}{x} - \frac{2(2)^{\frac{1}{2}}}{K_p^2} \frac{x}{P^{0.5}(1-2x)^{1.5}} \\ \text{c. } &= \frac{3}{32} \frac{P^{1.5}(1+\frac{x}{3})(1-5x)^{1.5}}{x} - \frac{8}{K_p^2} \frac{x}{P^{3.5}(1-5x)^{1.5}} \end{aligned}$$



$$\text{a. } f(x) = \frac{1}{4} \frac{(1-x)}{x} - \frac{1}{K_p^2} \frac{64}{27} \frac{x}{P^2(1-x)^3}$$

反應機構が I, II, III, の場合は $f(x)$ の第一項は従つて又正反應速度はいづれも P に比例し, IV の場合は $P^{1.5}$ に V の場合は $P^3 = 1.0$ に比例している。

正反應速度が $P^{1.5}$ に比例するのはかならずしも IV の場合ばかりではない。例へば¹⁾



の場合とか, 又は I, III 等において $\theta_{\text{NH}_3} \rightleftharpoons 1.0$ の代りに $\theta_{\text{NH}_2} \rightleftharpoons 1.0$ としてもそうなる。

§ 4. 計算結果と其の検討

各機構 I~V を假定し入口の H_2 對 N_2 のモル比が 3:1, 1:1, 1:3 なる各々の場合に對應し前節の a, b, c の表式を用い, どの反應機構に對する表式が同じ温度の實測値に對し最も良く一致した k の値を與えるか検討する。EMMETT²⁾ 等の二重に助觸された Fe 觸媒による NH_3 合成實驗の結果は (S/P) 對 x_e の圖として示さされている。これより各々の (S/P) に對する x_e の値を知り I~V の中の i なる機構を假定して計算した k の値を k_i と書くことにする。これから記載する各表で, 例えば 400°C, 100 Atm., 3:1 と書いてある見出しのものは温度 400°C, 全壓 10 氣壓, 入口組成が H_2 對 N_2 のモル比 3:1 の狀況で種々なる空間速度のもとに行われた實測を解析したものである。又例えば (S/P) の横に $\times$ を附したものは原報の $\times$ を附せられた實測に對應する。

第 1 表の結果を見ると 400°C で入口組成 3:1 の場合は全壓が 33.3~100 Atm. の間にある限り, 反應機構は I, II, III 等正反應速度が P に比例するものが $P^{1.5}$ に比例する IV より一致した k の値を與えていることが判る。

400°C で入口組成が 1:1, 1:3 の場合も P の變化に對する k の一致という觀點から, やはり I, II, III 等が良い。一方温度, 全壓を一定にし入口組成を 3:1, 1:1, 1:3 と變えた場合

1) 71頁 脚註 1).

2) 72頁 脚註 2).

第 1 表

400°C, 100 Atm, 3:1					400°C, 66.6 Atm, 3:1					400°C, 33.3 Atm, 3:1				
$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$	$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$	$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
1.0	1.99	1.74	1.74	2.07	2.0	2.28	2.05	1.31	2.94	2.5	2.41	2.13	1.40	4.31
2.5	2.15	2.02	1.24	2.38	2.5	2.22	2.04	1.28	2.93	5.0	2.24	2.04	1.30	4.12
5.0	1.93	1.80	1.11	2.10	5.0	2.21	2.09	1.28	2.98	7.5	2.08	1.93	1.20	3.89
7.5	1.68	1.62	0.97	1.89	7.5	2.10	2.01	1.21	2.96	10.0	1.91	1.75	1.10	3.53
10.0	1.60	1.56	0.92	1.81	10.0	1.81	1.73	1.04	2.46	12.5	1.80	1.69	1.04	3.39
12.5	1.52	1.47	0.88	1.71	12.5	1.69	1.63	0.98	2.32	15.0	1.72	1.60	0.99	3.20
15.0	1.36	1.34	0.78	1.55	15.0	1.62	1.59	0.93	2.25	× 6.5	1.94	1.79	1.12	3.60
					× 6.0	2.09	1.94	1.20	2.78	× 12.0	1.74	1.64	1.07	3.29
					× 11.5	1.86	1.80	1.07	2.56	× 16.0	1.51	1.40	0.87	2.80
					× 17.5	1.29	1.28	0.74	1.82					

第 2 表

400°C, 100 Atm, 1:1				
$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.5	1.79	1.63	1.84	2.37
5.0	1.70	1.58	1.75	2.31
7.5	1.72	1.63	1.75	2.32
10.0	1.63	1.56	1.66	2.26
12.5	1.47	1.39	1.49	1.99
15.5	1.29	1.26	1.30	1.80

400°C, 50 Atm, 1:1

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
4.0	1.56	1.40	1.58	2.84
5.5	1.58	1.43	1.61	2.92
7.5	1.52	1.41	1.54	2.87
10.0	1.29	1.23	1.31	2.47
12.5	1.14	1.09	1.15	2.20
15.0	1.01	0.96	1.01	1.95

400°C, 33.3 Atm, 1:1

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
4.0	1.42	1.26	1.44	3.14
5.0	1.39	1.24	1.42	3.09
7.5	1.34	1.23	1.36	3.01
10.0	1.31	1.22	1.31	2.99
15.0	0.93	0.87	0.93	2.14

第 3 表

400°C, 100 Atm, 1:3				
$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.0	1.04	0.92	1.71	1.94
5.0	1.11	1.01	1.90	2.11
10.0	1.08	1.00	1.73	2.05
12.5	1.01	0.96	1.82	1.95
17.0	0.86	0.84	1.56	1.71

400°C, 66.6 Atm, 1:3

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.5	1.03	0.88	1.85	2.25
5.0	1.02	0.90	1.82	2.27
7.5	1.01	0.91	1.80	2.29
10.0	0.93	0.85	1.62	2.12
12.5	0.85	0.79	1.44	1.92
17.0	0.78	0.73	1.34	1.83

400°C, 33.3 Atm, 1:3

$(S'V) \cdot 10^{-4}$	$k_I \cdot 10^8$	$k_{II} \cdot 10^8$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
4.0	1.10	0.89	1.96	3.16
5.0	1.16	0.84	2.09	2.78
7.5	1.08	0.90	1.97	3.20
10.0	1.04	0.89	1.81	3.12
12.5	0.94	0.82	1.67	2.89
15.0	0.87	0.78	1.55	2.73

に對する k の一致という觀點からは IV がよくなつてゐる。どれか一つの機構に従つて反應が進んでゐるとすれば之は矛盾である。ところが機構 I, II では k は入口組成が 3:1 から 1:3 に進むに従つて大きくなり、機構 III の場合は逆に小さくなる傾向を示している。それで實際は I, II, III が合なり合つて起つていて、其の割合が組成によつて漸次變るのかも

第 4 表

450°C, 100 Atm, 3:1				
(SV)·10 ⁻⁴	k_I ·10 ⁸	k_{II} ·10 ⁸	k_{III} ·10 ⁸	k_{IV} ·10 ⁹
1.0	7.40	5.40	4.27	6.46
2.5	7.50	6.26	4.33	7.41
5.0	7.61	6.29	4.40	7.39
7.5	7.36	6.52	4.25	7.64
10.5	7.18	6.44	4.15	7.52
12.5	7.61	6.93	4.39	8.10
15.0	7.29	6.71	4.21	7.83
+ 6.5	7.86	6.66	4.54	7.82
+ 10.0	7.37	6.66	4.25	7.80
+ 13.0	6.77	6.26	3.91	7.31
+ 16.0	6.25	5.81	3.61	6.76
× 6.5	6.99	6.05	4.03	7.09
× 17.0	5.42	5.05	3.13	5.89

450°C, 66.6 Atm, 3:1				
1.0	7.32	4.97	4.23	7.24
2.5	7.55	5.68	4.36	8.20
5.0	7.20	5.90	4.16	8.45
7.5	6.99	5.90	4.04	8.43
10.0	6.65	5.80	3.84	8.27
12.0	6.35	5.57	3.67	7.94
15.0	6.07	5.35	3.50	7.61
+ 6.0	6.42	5.33	3.71	7.61
+ 12.0	6.02	5.25	3.47	7.48
+ 17.0	4.89	4.31	2.82	6.16

450°C, 33.3 Atm, 3:1				
3.0	7.77	5.61	4.49	11.4
5.0	6.99	5.36	4.03	10.8
7.0	6.41	5.26	3.70	10.6
10.0	6.19	5.19	3.57	10.5
12.5	5.79	4.92	3.34	9.91
15.0	5.56	4.83	3.21	9.71
+ 6.0	5.93	4.77	3.42	9.64
+ 12.0	4.99	4.23	2.88	8.63
+ 16.0	4.33	3.85	2.50	7.75

第 5 表

450°C, 100 Atm, 1:1		
(SV)·10 ⁻⁴	k_{III} ·10 ⁸	k_{IV} ·10 ⁹
3.5	5.11	5.73
5.0	4.98	5.75
7.5	5.32	6.29
10.0	5.28	6.42
12.5	5.01	6.22
15.0	4.69	5.90

450°C, 50 Atm, 1:1		
4.0	4.54	6.84
5.0	4.55	6.89
7.5	4.52	7.29
10.0	4.21	6.99
12.5	3.83	6.48
15.0	3.72	6.37

450°C, 33.3 Atm, 1:1		
4.0	4.43	8.01
5.0	4.25	7.93
7.5	3.96	7.76
10.0	3.72	7.45
12.5	3.62	7.17
15.5	3.49	6.56

知れない。

450°C, 3:1 では I, II, III (+の印のものは IV) が, 1:1 では III, 1:3 では IV が P の變化に對し一致した k の値を與える。入口組成を變えて k を調べてみると III が最も良い。

次に 370°C に對しては 3:1 の場合に對する k_V のみを示す。

第 6 表

450°C, 100 Atm, 1:3		
$(S/V) \cdot 10^{-4}$	$k_{III} \cdot 10^8$	$k_{IV} \cdot 10^9$
3.5	4.91	4.03
5.0	4.95	4.16
7.5	4.93	4.31
10.0	4.77	4.32
12.5	4.74	4.24
14.0	4.43	4.06

450°C, 66.6 Atm, 1:3

3.0	4.61	4.39
5.0	4.54	4.57
7.5	4.44	4.74
10.0	4.21	4.73
12.5	3.93	4.49
15.0	3.66	4.26
17.0	3.52	4.13

450°C, 33.3 Atm, 1:3

4.0	3.44	4.78
5.0	3.45	4.85
7.5	3.44	5.17
10.0	3.52	5.53
12.5	3.48	5.56
15.0	3.32	5.44

第 7 表

370°C, 100 Atm, 3:1		
$(S/V) \cdot 10^{-4}$	$x_e \cdot 100$	$k_V \cdot 10^7$
1.5	3.75	5.38
2.5	2.78	4.87
5.0	1.64	3.33
7.5	1.26	2.94
10.0	1.00	2.47
12.5	0.85	2.25
15.0	0.76	2.16

370°C, 66.6 Atm, 3:1

2.5	2.53	4.09
5.0	1.67	3.44
7.5	1.28	3.02
10.0	1.04	2.66
12.5	0.90	2.55
15.0	0.80	2.40

370°C, 33.3 Atm, 3:1

2.0	2.12	2.25
2.5	1.89	2.22
5.0	1.29	2.05
7.5	1.03	1.96
10.0	0.88	1.95
12.5	0.75	1.73
15.0	0.65	1.59

第7表では特に (S/V) に對する x_e の値を表記して置いた。100 Atm. と 66.6 Atm. では大略 (S/V) 對 x_e の關係は一致している。即ち 合成速度は大略 P に無關係となつてゐる。機構 V を假定すれば、正反應は P^2 に比例し、即ち P に無關係となるので反應機構として V のみを假定してみたのである。

全圧が 33.3~100 Atm の範囲で温度を 370°C, 400°C, 450°C と漸次高めて行つた場合正反応速度は $P^{1.5}$ から P^1 に比例する様になつてゐる。これから想像して温度を上げて行くと、正反応速度を P^2 に比例するとすると、 n なる指數が漸次大きくなるように反応機構が變化して行くのかも知れない。但し高温になつて活性點に對する吸着物質が追い拂われるようになると n は其に應じてかはる。しかしとにかく、入口組成を工業上と同じく H_2 對 N_2 が 3:1 の場合のみに限れば 33.3~100 Atm, 400~450°C の範囲では反応機構は I, II, III 等正反応の速度表式が P^1 に比例するものが最も良く適合している。

§ 5. 全圧が大になつた場合に関する補遺

序言で述べたように著者は前に¹⁾ EMMETT 等²⁾の二重に助觸された Fe 觸媒による 475°C 種々なる全圧における實測値を解析し同温度では 100 Atm 以上では正反応速度は P^2 に比例することを見出している。其の際 100, 300, 600 Atm に對するものは正反応速度が P^1 に比例する形式で反応速度常数を求めて置いたがこれはむしろ TEMKIN 等の IV の如く $P^{1.5}$ に比例するとした方がよい。そうすれば次の

(475°C, 100 Atm, $0.065 < x$)

$$V = 1.43 \times 10^{-9} \times \frac{P^{1.5}(1-x)^{2.5}}{x} - 4.79 \times 10^{-4} \frac{x}{P^{0.5}(1-x)^{1.5}} \quad (7)$$

(475°C, 300 Atm, $0.13 < x$)

$$V = 1.89 \times 10^{-9} \frac{P^{1.5}(1-x)^{2.5}}{x} - 5.61 \times 10^{-4} \frac{x}{P^{0.5}(1-x)^{1.5}} \quad (8)$$

(475°C, 600 Atm, $0.22 < x$)

$$V = 1.86 \times 10^{-9} \frac{P^{1.5}(1-x)^{2.5}}{x} - 4.16 \times 10^{-4} \frac{x}{P^{0.5}(1-x)^{1.5}} \quad (9)$$

100~600 Atm, で $P^{1.5}$ に比例しているということは一應 IV なる機構で反應が進んでいると考えられるが、100 Atm 以下では正反応速度が P に比例し 1000 Atm 以上では P^2 に比例することから、100~10000 Atm では両者が重なり合い見掛け上 $P^{1.5}$ に比例するとも考えられる。

§ 6. 要 約

EMMETT 等の二重に助觸された Fe 觸媒による 370, 400, 450°C, 33.3~100 Atm, 入口組成を三通りに變えて行つた NH_3 合成の實測値を種々なる反應機構, 速度表式より解析し比

1) 71頁 脚註 1).

2) 同上 2).

較検討した。入口組成を工業上と同じとすれば 400~450°C では正反応速度が P に比例する著者が前に提出した形式が最も良く實測値を表わす。尚温度を高めるに従い、正反応速度を P^n に比例するとする場合、 n なる指数が増す傾向があることを認めた。

此の研究は著者が北大工學部在職中同學岡本教授指導のもとに始めたものである。同教授に深謝する。(昭和 24 年 4 月、日本化學會年會講演)

A Table of the Coefficients of the Interpolation Formula of Steffensen

Masao Yoshida

Abstract

In this report the present writer gives a table of the numerical values for the coefficients of the interpolation formula of Steffensen. The values are computed to ten significant figures and odd differences are also included.

The interpolation formula of Steffensen is one of the most useful formulas for interpolation. Representing by $y(x)$ the function to be tabulated, by x the argument, and by h the tabular interval, the formula may be written as follows:⁽¹⁾

$$y(x+ph) = y(x) - \bar{S}_1(p)\delta_{-\frac{1}{2}} + S_1(p)\delta_{\frac{1}{2}} - \bar{S}_2(p)\delta_{-\frac{3}{2}} + S_2(p)\delta_{\frac{3}{2}} - \bar{S}_3(p)\delta_{-\frac{5}{2}} + S_3(p)\delta_{\frac{5}{2}} - \dots,$$

where $\bar{S}_n(p) = \binom{-p+n}{2n}$ and $S_n(p) = \binom{p+n}{2n}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$). This formula employs odd differences only according to the scheme:

$x-h$	y_{-1}			
		$\delta_{-\frac{1}{2}}$	$\delta^3_{-\frac{1}{2}}$	$\delta^5_{-\frac{1}{2}} \dots$
x	y_0			
		$\delta_{\frac{1}{2}}$	$\delta^3_{\frac{1}{2}}$	$\delta^5_{\frac{1}{2}} \dots$
$x+h$	y_1			

So far as the writer remembers, the numerical values for these coefficients seem to have not been given as yet notwithstanding the practical value of this formula. The object of the present report is to give the numerical values of these coefficients. A table of these values are given on the following pages.

This table contains the numerical values over the range from $p = 0.00$ to $p = 1.00$ by intervals of 0.01 for the first six coefficients $\bar{S}_n(p)$, $S_n(p)$ ($n = 1, 2, 3$). The values of the first four coefficients $\bar{S}_n(p)$, $S_n(p)$ ($n = 1, 2$) are exact, and those of $\bar{S}_3(p)$ and $S_3(p)$ are computed to ten significant figures with the possible errors less than half one unit in the last place. For convenience in the application of this formula, difference-table is also included in the modified form:

x	y_0	$\delta_{-\frac{1}{2}}$	$\delta^3_{-\frac{1}{2}}$	$\delta^5_{-\frac{1}{2}} \dots$
$x+h$	y_1	$\delta_{\frac{1}{2}}$	$\delta^3_{\frac{1}{2}}$	$\delta^5_{\frac{1}{2}} \dots$

(1) See for example, L.M. MILNE-THOMSON: The Calculus of Finite Differences, (1933), p. 74; K. HAYASHI: Interpolation and Numerical Computation (in Japanese) (1943), pp. 47-48.*

p	$\bar{S}_1$	δ	S_1	δ	p
0.00	0.00000	-0.00505	0.00000	0.00495	0.00
0.01	-0.00495	-0.00495	0.00505	0.00505	0.01
0.02	-0.00980	-0.00485	0.01020	0.00515	0.02
0.03	-0.01455	-0.00475	0.01545	0.00525	0.03
0.04	-0.01920	-0.00465	0.02080	0.00535	0.04
0.05	-0.02375	-0.00455	0.02625	0.00545	0.05
0.06	-0.02820	-0.00445	0.03180	0.00555	0.06
0.07	-0.03255	-0.00435	0.03745	0.00565	0.07
0.08	-0.03680	-0.00425	0.04320	0.00575	0.08
0.09	-0.04095	-0.00415	0.04905	0.00585	0.09
0.10	-0.04500	-0.00405	0.05500	0.00595	0.10
0.11	-0.04895	-0.00395	0.06105	0.00605	0.11
0.12	-0.05280	-0.00385	0.06720	0.00615	0.12
0.13	-0.05655	-0.00375	0.07345	0.00625	0.13
0.14	-0.06020	-0.00365	0.07980	0.00635	0.14
0.15	-0.06375	-0.00355	0.08625	0.00645	0.15
0.16	-0.06720	-0.00345	0.09280	0.00655	0.16
0.17	-0.07055	-0.00335	0.09945	0.00665	0.17
0.18	-0.07380	-0.00325	0.10620	0.00675	0.18
0.19	-0.07695	-0.00315	0.11305	0.00685	0.19
0.20	-0.08000	-0.00305	0.12000	0.00695	0.20
0.21	-0.08295	-0.00295	0.12705	0.00705	0.21
0.22	-0.08580	-0.00285	0.13420	0.00715	0.22
0.23	-0.08855	-0.00275	0.14145	0.00725	0.23
0.24	-0.09120	-0.00265	0.14880	0.00735	0.24
0.25	-0.09375	-0.00255	0.15625	0.00745	0.25
0.26	-0.09620	-0.00245	0.16380	0.00755	0.26
0.27	-0.09855	-0.00235	0.17145	0.00765	0.27
0.28	-0.10080	-0.00225	0.17920	0.00775	0.28
0.29	-0.10295	-0.00215	0.18705	0.00785	0.29
0.30	-0.10500	-0.00205	0.19500	0.00795	0.30
0.31	-0.10695	-0.00195	0.20305	0.00805	0.31
0.32	-0.10880	-0.00185	0.21120	0.00815	0.32
0.33	-0.11055	-0.00175	0.21945	0.00825	0.33
0.34	-0.11220	-0.00165	0.22780	0.00835	0.34
0.35	-0.11375	-0.00155	0.23625	0.00845	0.35
0.36	-0.11520	-0.00145	0.24480	0.00855	0.36
0.37	-0.11655	-0.00135	0.25345	0.00865	0.37
0.38	-0.11780	-0.00125	0.26220	0.00875	0.38
0.39	-0.11895	-0.00115	0.27105	0.00885	0.39
0.40	-0.12000	-0.00105	0.28000	0.00895	0.40
0.41	-0.12095	-0.00095	0.28905	0.00905	0.41
0.42	-0.12180	-0.00085	0.29820	0.00915	0.42
0.43	-0.12255	-0.00075	0.30745	0.00925	0.43
0.44	-0.12320	-0.00065	0.31680	0.00935	0.44
0.45	-0.12375	-0.00055	0.32625	0.00945	0.45
0.46	-0.12420	-0.00045	0.33580	0.00955	0.46
0.47	-0.12455	-0.00035	0.34545	0.00965	0.47
0.48	-0.12480	-0.00025	0.35520	0.00975	0.48
0.49	-0.12495	-0.00015	0.36505	0.00985	0.49
0.50	-0.12500	-0.00005	0.37500	0.00995	0.50

p	$\bar{S}_1$	δ	S_1	δ	p
0.50	-0.12500	-0.00005	0.37500	0.00995	0.50
0.51	-0.12495	0.00005	0.38505	0.01005	0.51
0.52	-0.12480	0.00015	0.39520	0.01015	0.52
0.53	-0.12455	0.00025	0.40545	0.01025	0.53
0.54	-0.12420	0.00035	0.41580	0.01035	0.54
0.55	-0.12375	0.00045	0.42625	0.01045	0.55
0.56	-0.12320	0.00055	0.43680	0.01055	0.56
0.57	-0.12255	0.00065	0.44745	0.01065	0.57
0.58	-0.12180	0.00075	0.45820	0.01075	0.58
0.59	-0.12095	0.00085	0.46905	0.01085	0.59
0.60	-0.12000	0.00095	0.48000	0.01095	0.60
0.61	-0.11895	0.00105	0.49105	0.01105	0.61
0.62	-0.11780	0.00115	0.50220	0.01115	0.62
0.63	-0.11655	0.00125	0.51345	0.01125	0.63
0.64	-0.11520	0.00135	0.52480	0.01135	0.64
0.65	-0.11375	0.00145	0.53625	0.01145	0.65
0.66	-0.11220	0.00155	0.54780	0.01155	0.66
0.67	-0.11055	0.00165	0.55945	0.01165	0.67
0.68	-0.10880	0.00175	0.57120	0.01175	0.68
0.69	-0.10695	0.00185	0.58305	0.01185	0.69
0.70	-0.10500	0.00195	0.59500	0.01195	0.70
0.71	-0.10295	0.00205	0.60705	0.01205	0.71
0.72	-0.10080	0.00215	0.61920	0.01215	0.72
0.73	-0.09855	0.00225	0.63145	0.01225	0.73
0.74	-0.09620	0.00235	0.64380	0.01235	0.74
0.75	-0.09375	0.00245	0.65625	0.01245	0.75
0.76	-0.09120	0.00255	0.66880	0.01255	0.76
0.77	-0.08855	0.00265	0.68145	0.01265	0.77
0.78	-0.08580	0.00275	0.69420	0.01275	0.78
0.79	-0.08295	0.00285	0.70705	0.01285	0.79
0.80	-0.08000	0.00295	0.72000	0.01295	0.80
0.81	-0.07695	0.00305	0.73305	0.01305	0.81
0.82	-0.07380	0.00315	0.74620	0.01315	0.82
0.83	-0.07055	0.00325	0.75945	0.01325	0.83
0.84	-0.06720	0.00335	0.77280	0.01335	0.84
0.85	-0.06375	0.00345	0.78625	0.01345	0.85
0.86	-0.06020	0.00355	0.79980	0.01355	0.86
0.87	-0.05655	0.00365	0.81345	0.01365	0.87
0.88	-0.05280	0.00375	0.82720	0.01375	0.88
0.89	-0.04895	0.00385	0.84105	0.01385	0.89
0.90	-0.04500	0.00395	0.85500	0.01395	0.90
0.91	-0.04095	0.00405	0.86905	0.01405	0.91
0.92	-0.03680	0.00415	0.88320	0.01415	0.92
0.93	-0.03255	0.00425	0.89745	0.01425	0.93
0.94	-0.02820	0.00435	0.91180	0.01435	0.94
0.95	-0.02375	0.00445	0.92625	0.01445	0.95
0.96	-0.01920	0.00455	0.94080	0.01455	0.96
0.97	-0.01455	0.00465	0.95545	0.01465	0.97
0.98	-0.00980	0.00475	0.97020	0.01475	0.98
0.99	-0.00495	0.00485	0.98505	0.01485	0.99
1.00	0.00000	0.00495	1.00000	0.01495	1.00

p	$\bar{S}_2$	δ	δ^3	p
0.00	0.00000 00000 0	0.00083 74162 5	-5050 0	0.00
0.01	0.00082 90837 5	0.00082 90837 5	-4950 0	0.01
0.02	0.00164 93400 0	0.00082 02562 5	-4850 0	0.02
0.03	0.00246 02837 5	0.00081 09437 5	-4750 0	0.03
0.04	0.00326 14400 0	0.00080 11562 5	-4650 0	0.04
0.05	0.00405 23437 5	0.00079 09037 5	-4550 0	0.05
0.06	0.00483 25400 0	0.00078 01962 5	-4450 0	0.06
0.07	0.00560 15837 5	0.00076 90437 5	-4350 0	0.07
0.08	0.00635 90400 0	0.00075 74562 5	-4250 0	0.08
0.09	0.00710 44837 5	0.00074 54437 5	-4150 0	0.09
0.10	0.00783 75000 0	0.00073 30162 5	-4050 0	0.10
0.11	0.00855 76837 5	0.00072 01837 5	-3950 0	0.11
0.12	0.00926 46400 0	0.00070 69562 5	-3850 0	0.12
0.13	0.00995 79837 5	0.00069 33437 5	-3750 0	0.13
0.14	0.01063 73400 0	0.00067 93562 5	-3650 0	0.14
0.15	0.01130 23437 5	0.00066 50037 5	-3550 0	0.15
0.16	0.01195 26400 0	0.00065 02962 5	-3450 0	0.16
0.17	0.01258 78837 5	0.00063 52437 5	-3350 0	0.17
0.18	0.01320 77400 0	0.00061 98562 5	-3250 0	0.18
0.19	0.01381 18837 5	0.00060 41437 5	-3150 0	0.19
0.20	0.01440 00000 0	0.00058 81162 5	-3050 0	0.20
0.21	0.01497 17837 5	0.00057 17837 5	-2950 0	0.21
0.22	0.01552 69400 0	0.00055 51562 5	-2850 0	0.22
0.23	0.01606 51837 5	0.00053 82437 5	-2750 0	0.23
0.24	0.01658 62400 0	0.00052 10562 5	-2650 0	0.24
0.25	0.01708 98437 5	0.00050 36037 5	-2550 0	0.25
0.26	0.01757 57400 0	0.00048 58962 5	-2450 0	0.26
0.27	0.01804 36837 5	0.00046 79437 5	-2350 0	0.27
0.28	0.01849 34400 0	0.00044 97562 5	-2250 0	0.28
0.29	0.01892 47837 5	0.00043 13437 5	-2150 0	0.29
0.30	0.01933 75000 0	0.00041 27162 5	-2050 0	0.30
0.31	0.01973 13837 5	0.00039 38837 5	-1950 0	0.31
0.32	0.02010 62400 0	0.00037 48562 5	-1850 0	0.32
0.33	0.02046 18837 5	0.00035 56437 5	-1750 0	0.33
0.34	0.02079 81400 0	0.00033 62562 5	-1650 0	0.34
0.35	0.02111 48437 5	0.00031 67037 5	-1550 0	0.35
0.36	0.02141 18400 0	0.00029 69962 5	-1450 0	0.36
0.37	0.02168 89837 5	0.00027 71437 5	-1350 0	0.37
0.38	0.02194 61400 0	0.00025 71562 5	-1250 0	0.38
0.39	0.02218 31837 5	0.00023 70437 5	-1150 0	0.39
0.40	0.02240 00000 0	0.00021 68162 5	-1050 0	0.40
0.41	0.02259 64837 5	0.00019 64837 5	-950 0	0.41
0.42	0.02277 25400 0	0.00017 60562 5	-850 0	0.42
0.43	0.02292 80837 5	0.00015 55437 5	-750 0	0.43
0.44	0.02306 30400 0	0.00013 49562 5	-650 0	0.44
0.45	0.02317 73437 5	0.00011 43037 5	-550 0	0.45
0.46	0.02327 09400 0	0.00009 35962 5	-450 0	0.46
0.47	0.02334 37837 5	0.00007 28437 5	-350 0	0.47
0.48	0.02339 58400 0	0.00005 20562 5	-250 0	0.48
0.49	0.02342 70837 5	0.00003 12437 5	-150 0	0.49
0.50	0.02343 75000 0	0.00001 04162 5	-50 0	0.50

p	ξ_2	δ	δ^3	p
0.50	0.02343 75000 0	0.00001 04162 5	— 50 0	0.50
0.51	0.02342 70837 5	—0.00001 04162 5	50 0	0.51
0.52	0.02339 58400 0	—0.00003 12437 5	150 0	0.52
0.53	0.02334 37837 5	—0.00005 20562 5	250 0	0.53
0.54	0.02327 09400 0	—0.00007 28437 5	350 0	0.54
0.55	0.02317 73437 5	—0.00009 35962 5	450 0	0.55
0.56	0.02306 30400 0	—0.00011 43037 5	550 0	0.56
0.57	0.02292 80837 5	—0.00013 49562 5	650 0	0.57
0.58	0.02277 25400 0	—0.00015 55437 5	750 0	0.58
0.59	0.02259 64837 5	—0.00017 60562 5	850 0	0.59
0.60	0.02240 00000 0	—0.00019 64837 5	950 0	0.60
0.61	0.02218 31837 5	—0.00021 68162 5	1050 0	0.61
0.62	0.02194 61400 0	—0.00023 70437 5	1150 0	0.62
0.63	0.02168 89837 5	—0.00025 71662 5	1250 0	0.63
0.64	0.02141 18400 0	—0.00027 71437 5	1350 0	0.64
0.65	0.02111 48437 5	—0.00029 69962 5	1450 0	0.65
0.66	0.02079 81400 0	—0.00031 67037 5	1550 0	0.66
0.67	0.02046 18837 5	—0.00033 62562 5	1650 0	0.67
0.68	0.02010 62400 0	—0.00035 56437 5	1750 0	0.68
0.69	0.01973 13837 5	—0.00037 48562 5	1850 0	0.69
0.70	0.01933 75000 0	—0.00039 38837 5	1950 0	0.70
0.71	0.01892 47837 5	—0.00041 27162 5	2050 0	0.71
0.72	0.01849 34400 0	—0.00043 13437 5	2150 0	0.72
0.73	0.01804 36837 5	—0.00044 97562 5	2250 0	0.73
0.74	0.01757 57400 0	—0.00046 79437 5	2350 0	0.74
0.75	0.01708 98437 5	—0.00048 58962 5	2450 0	0.75
0.76	0.01658 62400 0	—0.00050 36037 5	2550 0	0.76
0.77	0.01606 51837 5	—0.00052 10562 5	2650 0	0.77
0.78	0.01552 69400 0	—0.00053 82437 5	2750 0	0.78
0.79	0.01497 17837 5	—0.00055 51562 5	2850 0	0.79
0.80	0.01440 00000 0	—0.00057 17837 5	2950 0	0.80
0.81	0.01381 18837 5	—0.00058 81162 5	3050 0	0.81
0.82	0.01320 77400 0	—0.00060 41437 5	3150 0	0.82
0.83	0.01258 78837 5	—0.00061 98562 5	3250 0	0.83
0.84	0.01195 26400 0	—0.00063 52437 5	3350 0	0.84
0.85	0.01130 23437 5	—0.00065 02962 5	3450 0	0.85
0.86	0.01063 73400 0	—0.00066 50037 5	3550 0	0.86
0.87	0.00995 79837 5	—0.00067 93562 5	3650 0	0.87
0.88	0.00926 46400 0	—0.00069 33437 5	3750 0	0.88
0.89	0.00855 76837 5	—0.00070 69562 5	3850 0	0.89
0.90	0.00783 75000 0	—0.00072 01837 5	3950 0	0.90
0.91	0.00710 44837 5	—0.00073 30162 5	4050 0	0.91
0.92	0.00635 90400 0	—0.00074 54437 5	4150 0	0.92
0.93	0.00560 15837 5	—0.00075 74562 5	4250 0	0.93
0.94	0.00483 25400 0	—0.00076 90437 5	4350 0	0.94
0.95	0.00405 23437 5	—0.00078 01962 5	4450 0	0.95
0.96	0.00326 14400 0	—0.00079 09037 5	4550 0	0.96
0.97	0.00246 02837 5	—0.00080 11562 5	4650 0	0.97
0.98	0.00164 93400 0	—0.00081 09437 5	4750 0	0.98
0.99	0.00082 90837 5	—0.00082 02562 5	4850 0	0.99
1.00	0.00000 00000 0	—0.00082 90837 5	4950 0	1.00

p	S_2	δ	δ^3	p
0.00	0.00000 00000 0	-0.00082 90837 5	4950 0	0.00
0.01	-0.00083 74162 5	-0.00083 74162 5	5050 0	0.01
0.02	-0.00168 26600 0	-0.00084 52437 5	5150 0	0.02
0.03	-0.00253 52162 5	-0.00085 25562 5	5250 0	0.03
0.04	-0.00339 45600 0	-0.00085 93437 5	5350 0	0.04
0.05	-0.00426 01562 5	-0.00086 55962 5	5450 0	0.05
0.06	-0.00513 14600 0	-0.00087 13037 5	5550 0	0.06
0.07	-0.00600 79162 5	-0.00087 64562 5	5650 0	0.07
0.08	-0.00688 89600 0	-0.00088 10437 5	5750 0	0.08
0.09	-0.00777 40162 5	-0.00088 50562 5	5850 0	0.09
0.10	-0.00866 25000 0	-0.00088 84837 5	5950 0	0.10
0.11	-0.00955 38162 5	-0.00089 13162 5	6050 0	0.11
0.12	-0.01044 73600 0	-0.00089 35437 5	6150 0	0.12
0.13	-0.01134 25162 5	-0.00089 51562 5	6250 0	0.13
0.14	-0.01223 86600 0	-0.00089 61437 5	6350 0	0.14
0.15	-0.01313 51562 5	-0.00089 64962 5	6450 0	0.15
0.16	-0.01403 13600 0	-0.00089 62037 5	6550 0	0.16
0.17	-0.01492 66162 5	-0.00089 52562 5	6650 0	0.17
0.18	-0.01582 02600 0	-0.00089 36437 5	6750 0	0.18
0.19	-0.01671 16162 5	-0.00089 13562 5	6850 0	0.19
0.20	-0.01760 00000 0	-0.00088 83837 5	6950 0	0.20
0.21	-0.01848 47162 5	-0.00088 47162 5	7050 0	0.21
0.22	-0.01936 50600 0	-0.00088 03437 5	7150 0	0.22
0.23	-0.02024 03162 5	-0.00087 52562 5	7250 0	0.23
0.24	-0.02110 97600 0	-0.00086 94437 5	7350 0	0.24
0.25	-0.02197 26562 5	-0.00086 28962 5	7450 0	0.25
0.26	-0.02282 82600 0	-0.00085 56037 5	7550 0	0.26
0.27	-0.02367 58162 5	-0.00084 75562 5	7650 0	0.27
0.28	-0.02451 45600 0	-0.00083 87437 5	7750 0	0.28
0.29	-0.02534 37162 5	-0.00082 91562 5	7850 0	0.29
0.30	-0.02616 25000 0	-0.00081 87837 5	7950 0	0.30
0.31	-0.02697 01162 5	-0.00080 76162 5	8050 0	0.31
0.32	-0.02776 57600 0	-0.00079 56437 5	8150 0	0.32
0.33	-0.02854 86162 5	-0.00078 28562 5	8250 0	0.33
0.34	-0.02931 78600 0	-0.00076 92437 5	8350 0	0.34
0.35	-0.03007 26562 5	-0.00075 47962 5	8450 0	0.35
0.36	-0.03081 21600 0	-0.00073 95037 5	8550 0	0.36
0.37	-0.03153 55162 5	-0.00072 33562 5	8650 0	0.37
0.38	-0.03224 18600 0	-0.00070 63437 5	8750 0	0.38
0.39	-0.03293 03162 5	-0.00068 84562 5	8850 0	0.39
0.40	-0.03360 00000 0	-0.00066 96837 5	8950 0	0.40
0.41	-0.03425 00162 5	-0.00065 00162 5	9050 0	0.41
0.42	-0.03487 94600 0	-0.00062 94437 5	9150 0	0.42
0.43	-0.03548 74162 5	-0.00060 79562 5	9250 0	0.43
0.44	-0.03607 29600 0	-0.00058 55437 5	9350 0	0.44
0.45	-0.03663 51562 5	-0.00056 21962 5	9450 0	0.45
0.46	-0.03717 30600 0	-0.00053 79037 5	9550 0	0.46
0.47	-0.03768 57162 5	-0.00051 26562 5	9650 0	0.47
0.48	-0.03817 21600 0	-0.00048 64437 5	9750 0	0.48
0.49	-0.03863 14162 5	-0.00045 92562 5	9850 0	0.49
0.50	-0.03906 25000 0	-0.00043 10837 5	9950 0	0.50

p	S_2	δ	δ^3	p
0.50	-0.03906 25000 0	-0.00043 10837 5	9950 0	0.50
0.51	-0.03946 44162 5	-0.00040 19162 5	10050 0	0.51
0.52	-0.03983 61600 0	-0.00037 17437 5	10150 0	0.52
0.53	-0.04017 67162 5	-0.00034 05562 5	10250 0	0.53
0.54	-0.04048 50600 0	-0.00030 83437 5	10350 0	0.54
0.55	-0.04076 01562 5	-0.00027 50962 5	10450 0	0.55
0.56	-0.04100 09600 0	-0.00024 08037 5	10550 0	0.56
0.57	-0.04120 64162 5	-0.00020 54562 5	10650 0	0.57
0.58	-0.04137 54600 0	-0.00016 90437 5	10750 0	0.58
0.59	-0.04150 70162 5	-0.00013 15562 5	10850 0	0.59
0.60	-0.04160 00000 0	-0.00009 29837 5	10950 0	0.60
0.61	-0.04165 33162 5	-0.00005 23162 5	11050 0	0.61
0.62	-0.04166 58600 0	-0.00001 25437 5	11150 0	0.62
0.63	-0.04163 65162 5	0.00002 93437 5	11250 0	0.63
0.64	-0.04156 41600 0	0.00007 23562 5	11350 0	0.64
0.65	-0.04144 76562 5	0.00011 65037 5	11450 0	0.65
0.66	-0.04128 58600 0	0.00016 17962 5	11550 0	0.66
0.67	-0.04107 76162 5	0.00020 82437 5	11650 0	0.67
0.68	-0.04082 17600 0	0.00025 58562 5	11750 0	0.68
0.69	-0.04051 71162 5	0.00030 46437 5	11850 0	0.69
0.70	-0.04016 25000 0	0.00035 46162 5	11950 0	0.70
0.71	-0.03975 67162 5	0.00040 57837 5	12050 0	0.71
0.72	-0.03929 85600 0	0.00045 81562 5	12150 0	0.72
0.73	-0.03878 68162 5	0.00051 17437 5	12250 0	0.73
0.74	-0.03822 02600 0	0.00056 65562 5	12350 0	0.74
0.75	-0.03759 76562 5	0.00062 26037 5	12450 0	0.75
0.76	-0.03691 77600 0	0.00067 98962 5	12550 0	0.76
0.77	-0.03617 93162 5	0.00073 84437 5	12650 0	0.77
0.78	-0.03538 10600 0	0.00079 82562 5	12750 0	0.78
0.79	-0.03452 17162 5	0.00085 93437 5	12850 0	0.79
0.80	-0.03360 00000 0	0.00092 17162 5	12950 0	0.80
0.81	-0.03261 46162 5	0.00098 53837 5	13050 0	0.81
0.82	-0.03156 42600 0	0.00105 03562 5	13150 0	0.82
0.83	-0.03044 76162 5	0.00111 66437 5	13250 0	0.83
0.84	-0.02926 33600 0	0.00118 42562 5	13350 0	0.84
0.85	-0.02801 01562 5	0.00125 32037 5	13450 0	0.85
0.86	-0.02668 66600 0	0.00132 34962 5	13550 0	0.86
0.87	-0.02529 15162 5	0.00139 51437 5	13650 0	0.87
0.88	-0.02382 33600 0	0.00146 81562 5	13750 0	0.88
0.89	-0.02228 08162 5	0.00154 25437 5	13850 0	0.89
0.90	-0.02066 25000 0	0.00161 83162 5	13950 0	0.90
0.91	-0.01896 70162 5	0.00169 54837 5	14050 0	0.91
0.92	-0.01719 29600 0	0.00177 40562 5	14150 0	0.92
0.93	-0.01533 89162 5	0.00185 40437 5	14250 0	0.93
0.94	-0.01340 34600 0	0.00193 54562 5	14350 0	0.94
0.95	-0.01138 51562 5	0.00201 83037 5	14450 0	0.95
0.96	-0.00928 25600 0	0.00210 25962 5	14550 0	0.96
0.97	-0.00709 42162 5	0.00218 83437 5	14650 0	0.97
0.98	-0.00481 86600 0	0.00227 55562 5	14750 0	0.98
0.99	-0.00245 44162 5	0.00236 42437 5	14850 0	0.99
1.00	0.00000 00000 0	0.00245 44162 5	14950 0	1.00

p	$\bar{S}_3$	δ	δ^3	δ^5	p
0.00	0.00000 00000 00	-0.00016 72013 20	1258 21	-51	0.00
0.01	-0.00016 60903 48	-0.00016 60903 48	1241 55	-51	0.01
0.02	-0.00033 09455 69	-0.00016 48552 21	1224 38	-48	0.02
0.03	-0.00049 44432 25	-0.00016 34976 56	1206 73	-46	0.03
0.04	-0.00065 64626 43	-0.00016 20194 18	1188 62	-47	0.04
0.05	-0.00081 68849 61	-0.00016 04223 18	1170 04	-48	0.05
0.06	-0.00097 55931 75	-0.00015 87082 14	1150 98	-40	0.06
0.07	-0.00113 24721 87	-0.00015 68790 12	1131 52	-48	0.07
0.08	-0.00128 74088 45	-0.00015 49366 58	1111 58	-39	0.08
0.09	-0.00144 02919 91	-0.00015 28831 46	1091 25	-45	0.09
0.10	-0.00159 10125 00	-0.00015 07205 09	1070 47	-36	0.10
0.11	-0.00173 94633 25	-0.00014 84508 25	1049 33	-44	0.11
0.12	-0.00188 55395 33	-0.00014 60762 08	1027 75	-35	0.12
0.13	-0.00202 91383 49	-0.00014 35988 16	1005 82	-41	0.13
0.14	-0.00217 01591 91	-0.00014 10208 42	983 48	-32	0.14
0.15	-0.00230 85037 11	-0.00013 83445 30	960 82	-40	0.15
0.16	-0.00244 40758 27	-0.00013 55721 16	937 76	-32	0.16
0.17	-0.00257 67817 63	-0.00013 27059 36	914 38	-33	0.17
0.18	-0.00270 65300 81	-0.00012 97483 18	890 67	-34	0.18
0.19	-0.00283 32317 14	-0.00012 67016 33	866 62	-32	0.19
0.20	-0.00295 68000 00	-0.00012 35682 86	842 25	-29	0.20
0.21	-0.00307 71507 14	-0.00012 03507 14	817 59	-29	0.21
0.22	-0.00319 42020 97	-0.00011 70513 83	792 64	-30	0.22
0.23	-0.00330 78748 85	-0.00011 36727 88	767 39	-28	0.23
0.24	-0.00341 80923 39	-0.00011 02174 54	741 86	-25	0.24
0.25	-0.00352 47802 73	-0.00010 66879 34	716 08	-25	0.25
0.26	-0.00362 78670 79	-0.00010 30868 06	690 05	-27	0.26
0.27	-0.00372 72837 52	-0.00009 94166 73	663 75	-20	0.27
0.28	-0.00382 29639 17	-0.00009 56801 65	637 25	-27	0.28
0.29	-0.00391 48438 49	-0.00009 18799 32	610 48	-17	0.29
0.30	-0.00400 28625 00	-0.00008 80186 51	583 54	-24	0.30
0.31	-0.00408 69615 16	-0.00008 40990 16	556 36	-16	0.31
0.32	-0.00416 70852 61	-0.00008 01237 45	529 02	-23	0.32
0.33	-0.00424 31808 33	-0.00007 60955 72	501 45	-13	0.33
0.34	-0.00431 51980 87	-0.00007 20172 54	473 75	-20	0.34
0.35	-0.00438 30896 48	-0.00006 78915 61	445 85	-13	0.35
0.36	-0.00444 68109 31	-0.00006 37212 83	417 82	-15	0.36
0.37	-0.00450 63201 54	-0.00005 95092 23	389 64	-15	0.37
0.38	-0.00456 15783 53	-0.00005 52581 99	361 31	-12	0.38
0.39	-0.00461 25493 97	-0.00005 09710 44	332 86	-10	0.39
0.40	-0.00465 92000 00	-0.00004 66506 03	304 31	-11	0.40
0.41	-0.00470 14997 31	-0.00004 22997 31	275 65	-11	0.41
0.42	-0.00473 94210 25	-0.00003 79212 94	246 88	-8	0.42
0.43	-0.00477 29391 94	-0.00003 35181 69	218 03	-6	0.43
0.44	-0.00480 20324 35	-0.00002 90932 41	189 12	-7	0.44
0.45	-0.00482 66818 36	-0.00002 46494 01	160 14	-8	0.45
0.46	-0.00484 68713 83	-0.00002 01895 47	131 08	-0	0.46
0.47	-0.00486 25879 68	-0.00001 57165 85	102 02	-8	0.47
0.48	-0.00487 38213 89	-0.00001 12334 21	72 88	-1	0.48
0.49	-0.00488 05643 58	-0.00000 67429 69	43 75	-5	0.49
0.50	-0.00488 28125 00	-0.00000 22481 42	14 57	4	0.50

p	$\bar{S}_3$	δ	δ^3	δ^5	p
0.50	- 0.00488 28125 00	- 0.00000 22481 42	14 57	4	0.50
0.51	- 0.00488 05643 58	0.00000 22481 42	- 14 57	- 4	0.51
0.52	- 0.00487 38213 89	0.00000 67429 69	- 43 75	5	0.52
0.53	- 0.00486 25879 68	0.00001 12334 21	- 72 88	- 1	0.53
0.54	- 0.00484 68713 83	0.00001 57165 85	- 102 02	8	0.54
0.55	- 0.00482 66818 36	0.00002 01895 47	- 131 08	0	0.55
0.56	- 0.00480 20324 35	0.00002 46494 01	- 160 14	8	0.56
0.57	- 0.00477 29391 94	0.00002 90932 41	- 189 12	7	0.57
0.58	- 0.00473 94210 25	0.00003 35181 69	- 218 03	6	0.58
0.59	- 0.00470 14997 31	0.00003 79212 94	- 246 88	8	0.59
0.60	- 0.00465 92000 00	0.00004 22997 31	- 275 65	11	0.60
0.61	- 0.00461 25493 97	0.00004 66406 03	- 304 31	11	0.61
0.62	- 0.00456 15783 53	0.00005 09710 44	- 332 86	10	0.62
0.63	- 0.00450 63201 54	0.00005 52581 99	- 361 31	12	0.63
0.64	- 0.00444 68109 31	0.00005 95092 23	- 389 64	15	0.64
0.65	- 0.00438 30896 43	0.00006 37212 83	- 417 82	15	0.65
0.66	- 0.00431 51980 87	0.00006 78915 61	- 445 85	13	0.66
0.67	- 0.00424 31808 33	0.00007 20172 54	- 473 75	20	0.67
0.68	- 0.00416 70852 61	0.00007 60955 72	- 501 45	13	0.68
0.69	- 0.00408 69615 16	0.00008 01237 45	- 529 02	23	0.69
0.70	- 0.00400 28625 00	0.00008 40990 16	- 556 36	16	0.70
0.71	- 0.00391 48438 49	0.00008 80186 51	- 583 54	24	0.71
0.72	- 0.00382 29639 17	0.00009 18799 32	- 610 48	17	0.72
0.73	- 0.00372 72837 52	0.00009 56801 65	- 637 25	27	0.73
0.74	- 0.00362 78670 79	0.00009 94166 73	- 663 75	20	0.74
0.75	- 0.00352 47802 73	0.00010 30868 06	- 690 05	27	0.75
0.76	- 0.00341 80923 39	0.00010 66879 34	- 716 08	25	0.76
0.77	- 0.00330 78748 85	0.00011 02174 54	- 741 86	25	0.77
0.78	- 0.00319 42020 97	0.00011 36727 88	- 767 39	28	0.78
0.79	- 0.00307 71507 14	0.00011 70513 83	- 792 64	30	0.79
0.80	- 0.00295 68000 00	0.00012 03507 14	- 817 59	29	0.80
0.81	- 0.00283 32317 14	0.00012 35682 86	- 842 25	29	0.81
0.82	- 0.00270 65300 81	0.00012 67016 33	- 866 62	32	0.82
0.83	- 0.00257 67817 63	0.00012 97483 18	- 890 67	34	0.83
0.84	- 0.00244 40758 27	0.00013 27059 36	- 914 38	33	0.84
0.85	- 0.00230 85037 11	0.00013 55721 16	- 937 76	32	0.85
0.86	- 0.00217 01591 91	0.00013 83445 20	- 960 82	40	0.86
0.87	- 0.00202 91383 49	0.00014 10208 42	- 983 48	32	0.87
0.88	- 0.00188 55395 33	0.00014 35988 16	- 1005 82	41	0.88
0.89	- 0.00173 94633 25	0.00014 60762 08	- 1027 75	35	0.89
0.90	- 0.00159 10125 00	0.00014 84508 25	- 1049 33	44	0.90
0.91	- 0.00144 02919 91	0.00015 07205 09	- 1070 47	36	0.91
0.92	- 0.00128 74088 45	0.00015 28831 46	- 1091 25	45	0.92
0.93	- 0.00113 24721 87	0.00015 49366 53	- 1111 58	39	0.93
0.94	- 0.00097 55931 75	0.00015 68790 12	- 1131 52	48	0.94
0.95	- 0.00081 68849 61	0.00015 87082 14	- 1150 98	40	0.95
0.96	- 0.00065 64626 43	0.00016 04223 18	- 1170 04	48	0.96
0.97	- 0.00049 44432 25	0.00016 20194 18	- 1188 62	47	0.97
0.98	- 0.00033 09455 69	0.00016 34976 56	- 1206 73	46	0.98
0.99	- 0.00016 60903 48	0.00016 48552 21	- 1224 38	48	0.99
1.00	0.00000 00000 00	0.00016 60903 48	- 1241 55	51	1.00

p	S_3	δ	δ^3	δ^5	p
0.00	0.00000 00000 00	0.00016 60903 48	-1241 55	51	0.00
0.01	0.00016 72013 20	0.00016 72013 20	-1258 21	51	0.01
0.02	0.00033 53877 91	0.00016 81864 71	-1274 36	50	0.02
0.03	0.00050 44319 77	0.00016 90441 86	-1290 01	52	0.03
0.04	0.00067 42048 77	0.00016 97729 00	-1305 14	55	0.04
0.05	0.00084 45759 77	0.00017 03711 00	-1319 72	55	0.05
0.06	0.00101 54133 05	0.00017 08373 28	-1333 75	53	0.06
0.07	0.00118 65834 86	0.00017 11701 81	-1347 25	60	0.07
0.08	0.00135 79517 95	0.00017 13683 09	-1360 15	53	0.08
0.09	0.00152 93822 17	0.00017 14304 22	-1372 52	63	0.09
0.10	0.00170 07375 00	0.00017 13552 83	-1384 26	56	0.10
0.11	0.00187 18792 18	0.00017 11417 18	-1395 44	64	0.11
0.12	0.00204 26678 27	0.00017 07886 09	-1405 98	57	0.12
0.13	0.00221 29627 29	0.00017 02949 02	-1415 95	67	0.13
0.14	0.00238 26223 29	0.00016 96596 00	-1425 25	60	0.14
0.15	0.00255 15041 02	0.00016 88817 73	-1433 95	67	0.15
0.16	0.00271 94646 53	0.00016 79605 51	-1441 98	65	0.16
0.17	0.00288 63597 84	0.00016 68951 31	-1449 36	65	0.17
0.18	0.00305 20445 59	0.00016 56847 75	-1456 09	68	0.18
0.19	0.00321 63733 69	0.00016 43288 10	-1462 14	70	0.19
0.20	0.00337 92000 00	0.00016 28266 31	-1467 49	69	0.20
0.21	0.00354 03777 03	0.00016 11777 03	-1472 15	69	0.21
0.22	0.00369 97592 63	0.00015 93815 60	-1476 12	72	0.22
0.23	0.00385 71970 68	0.00015 74378 05	-1479 37	74	0.23
0.24	0.00401 25431 81	0.00015 53461 13	-1481 88	73	0.24
0.25	0.00416 56494 14	0.00015 31062 33	-1483 66	72	0.25
0.26	0.00431 63674 01	0.00015 07179 87	-1484 72	80	0.26
0.27	0.00446 45486 70	0.00014 81812 69	-1484 98	72	0.27
0.28	0.00461 00447 23	0.00014 54960 53	-1484 52	81	0.28
0.29	0.00475 27071 08	0.00014 26623 85	-1483 25	75	0.29
0.30	0.00489 23875 00	0.00013 96803 92	-1481 23	84	0.30
0.31	0.00502 89377 76	0.00013 65502 76	-1478 37	76	0.31
0.32	0.00516 22100 99	0.00013 32723 23	-1474 75	85	0.32
0.33	0.00529 20569 94	0.00012 98468 95	-1470 28	79	0.33
0.34	0.00541 83314 33	0.00012 62744 39	-1465 02	88	0.34
0.35	0.00554 08869 14	0.00012 25554 81	-1458 88	80	0.35
0.36	0.00565 95775 49	0.00011 86906 35	-1451 94	88	0.36
0.37	0.00577 42581 44	0.00011 46805 95	-1444 12	87	0.37
0.38	0.00588 47842 87	0.00011 05261 43	-1435 43	86	0.38
0.39	0.00599 10124 35	0.00010 62281 48	-1425 88	88	0.39
0.40	0.00609 28000 00	0.00010 17875 65	-1415 45	91	0.40
0.41	0.00619 00054 37	0.00009 72054 37	-1404 11	91	0.41
0.42	0.00628 24883 35	0.00009 24828 98	-1391 86	90	0.42
0.43	0.00637 01095 08	0.00008 76211 73	-1378 71	92	0.43
0.44	0.00645 27310 85	0.00008 26215 77	-1364 64	95	0.44
0.45	0.00653 02166 02	0.00007 74855 17	-1349 62	95	0.45
0.46	0.00660 24310 97	0.00007 22144 95	-1333 65	93	0.46
0.47	0.00666 92412 05	0.00006 68101 08	-1316 75	1 00	0.47
0.48	0.00673 05152 51	0.00006 12740 16	-1298 85	93	0.48
0.49	0.00678 61233 50	0.00005 56080 99	-1280 02	1 03	0.49
0.50	0.00683 59375 00	0.00004 98141 50	-1260 16	96	0.50

p	S_3	δ	δ^3	δ^5	p
0.50	0.00683 59375 00	0.00004 98141 50	-1260 16	96	0.50
0.51	0.00687 98316 85	0.00004 38941 85	-1239 34	1 04	0.51
0.52	0.00691 76819 71	0.00003 78502 86	-1217 43	97	0.52
0.53	0.00694 93666 10	0.00003 16846 39	-1194 65	1 07	0.53
0.54	0.00697 47661 37	0.00002 53995 27	-1170 75	1 00	0.54
0.55	0.00699 37634 77	0.00001 89973 40	-1145 85	1 07	0.55
0.56	0.00700 62440 45	0.00001 24805 68	-1119 88	1 05	0.56
0.57	0.00701 20953 53	0.00000 58518 08	-1092 86	1 05	0.57
0.58	0.00701 12096 15	-0.00000 08862 33	-1064 79	1 08	0.58
0.59	0.00700 34788 52	-0.00000 77307 63	-1035 64	1 10	0.59
0.60	0.00698 88000 00	-0.00001 46788 52	-1005 39	1 09	0.60
0.61	0.00696 70725 20	-0.00002 17274 80	-974 05	1 09	0.61
0.62	0.00693 81990 07	-0.00002 88735 13	-941 62	1 12	0.62
0.63	0.00690 20852 99	-0.00003 61137 08	-908 07	1 14	0.63
0.64	0.00685 86405 89	-0.00004 34447 10	-873 38	1 13	0.64
0.65	0.00680 77775 39	-0.00005 08630 50	-837 56	1 12	0.65
0.66	0.00674 94123 93	-0.00005 83651 46	-800 62	1 20	0.66
0.67	0.00668 34650 89	-0.00006 59473 04	-762 43	1 12	0.67
0.68	0.00660 98593 79	-0.00007 36057 10	-723 22	1 21	0.68
0.69	0.00652 85229 41	-0.00008 13364 38	-682 75	1 15	0.69
0.70	0.00643 93875 00	-0.00008 91354 41	-641 13	1 24	0.70
0.71	0.00634 23889 43	-0.00009 69985 57	-593 27	1 16	0.71
0.72	0.00623 74674 43	-0.00010 49215 00	-554 25	1 25	0.72
0.73	0.00612 45675 75	-0.00011 28998 68	-508 98	1 19	0.73
0.74	0.00600 36384 41	-0.00012 09291 34	-462 52	1 28	0.74
0.75	0.00587 46337 89	-0.00012 90046 52	-414 78	1 20	0.75
0.76	0.00573 75121 41	-0.00013 71216 48	-365 84	1 28	0.76
0.77	0.00559 22369 13	-0.00014 52752 28	-315 62	1 27	0.77
0.78	0.00543 87765 43	-0.00015 34603 70	-264 13	1 26	0.78
0.79	0.00527 71046 18	-0.00016 16719 25	-211 33	1 28	0.79
0.80	0.00510 72000 00	-0.00016 99046 18	-157 35	1 31	0.80
0.81	0.00492 90469 54	-0.00017 81530 46	-102 01	1 31	0.81
0.82	0.00474 26352 79	-0.00018 64116 75	-45 36	1 30	0.82
0.83	0.00454 79604 39	-0.00019 46748 40	12 59	1 32	0.83
0.84	0.00434 50236 93	-0.00020 29367 46	71 86	1 35	0.84
0.85	0.00413 38322 27	-0.00021 11914 66	132 48	1 35	0.85
0.86	0.00391 43992 89	-0.00021 94329 38	194 45	1 33	0.86
0.87	0.00368 67443 24	-0.00022 76549 65	257 75	1 40	0.87
0.88	0.00345 08931 07	-0.00023 58512 17	322 45	1 33	0.88
0.89	0.00320 68778 83	-0.00024 40152 24	338 48	1 43	0.89
0.90	0.00295 47375 00	-0.00025 21403 83	455 94	1 36	0.90
0.91	0.00269 45175 52	-0.00026 02199 48	524 76	1 44	0.91
0.92	0.00242 62705 15	-0.00026 82470 37	595 02	1 37	0.92
0.93	0.00215 00583 91	-0.00027 62146 24	666 65	1 47	0.93
0.94	0.00186 59403 45	-0.00028 41155 46	739 75	1 40	0.94
0.95	0.00157 39978 52	-0.00029 19424 93	814 25	1 47	0.95
0.96	0.00127 43098 37	-0.00029 96880 15	890 22	1 45	0.96
0.97	0.00096 69653 22	-0.00030 73445 15	967 64	1 45	0.97
0.98	0.00065 20610 71	-0.00031 49042 51	1046 51	1 48	0.98
0.99	0.00032 97017 35	-0.00032 23593 36	1126 86	1 50	0.99
1.00	0.00000 00000 00	-0.00032 97017 35	1208 71	1 49	1.00

A Table of the Coefficients of the Derivatives Formulas Based upon the Interpolation Formula of Steffensen

Masao Yoshida

Abstract

In the present work the writer gives a table of the numerical values of the coefficients of the derivatives formulas obtained from the interpolation formula of Steffensen. The values are computed to ten decimal places and difference-table is also included.

It is frequently necessary to determine the derivatives of the functions from their tabular values. Interpolation formulas for such purpose are readily obtained by taking derivatives of the various interpolation formulas. In this report the writer gives a table of the coefficients of the derivatives formulas obtained from the interpolation formula of Steffensen⁽¹⁾:

$$y(x+ph) = y(x) - \bar{S}_1(p)\delta_{\frac{1}{2}} + S_1(p)\delta_{\frac{1}{2}} - \bar{S}_2(p)\delta^3_{-\frac{1}{2}} + S_2(p)\delta^3_{\frac{1}{2}} - \bar{S}_3(p)\delta^5_{-\frac{1}{2}} + S_3(p)\delta^5_{\frac{1}{2}} - \dots$$

By the successive differentiation of the above formula, we have

$$hy'(x+ph) = -\bar{S}'_1(p)\delta_{-\frac{1}{2}} + S'_1(p)\delta_{\frac{1}{2}} - \bar{S}'_2(p)\delta^3_{-\frac{1}{2}} + S'_2(p)\delta^3_{\frac{1}{2}} - \bar{S}'_3(p)\delta^5_{-\frac{1}{2}} + S'_3(p)\delta^5_{\frac{1}{2}} - \dots$$

and

$$h^2y''(x+ph) = -\delta_{-\frac{1}{2}} + \delta_{\frac{1}{2}} - \bar{S}''_2(p)\delta^3_{-\frac{1}{2}} + S''_2(p)\delta^3_{\frac{1}{2}} - \bar{S}''_3(p)\delta^5_{-\frac{1}{2}} + S''_3(p)\delta^5_{\frac{1}{2}} - \dots,$$

where the accents denote differentiations with respect to p .

The following table gives the numerical values of the coefficients $\bar{S}_n'(p)$, $S_n'(p)$ ($n=1, 2, 3$); $\bar{S}_n''(p)$, $S_n''(p)$ ($n=2, 3$) for the evaluation of the first and second derivatives of tabulated functions by means of the above formulas. These coefficients are computed from $p=0.00$ to $p=1.00$ at intervals of 0.01 to ten decimal places except the exact values of $\bar{S}'_1(p)$ and $S'_1(p)$. Odd differences are also given for convenience in the application of the interpolation formula of Steffensen.

(1) See p. 85.

p	$\bar{S}_1'$	S_1'	p	$\bar{S}_1'$	S_1'
0.00	- 0.50	0.50	0.50	0.00	1.00
0.01	- 0.49	0.51	0.51	0.01	1.01
0.02	- 0.48	0.52	0.52	0.02	1.02
0.03	- 0.47	0.53	0.53	0.03	1.03
0.04	- 0.46	0.54	0.54	0.04	1.04
0.05	- 0.45	0.55	0.55	0.05	1.05
0.06	- 0.44	0.56	0.56	0.06	1.06
0.07	- 0.43	0.57	0.57	0.07	1.07
0.08	- 0.42	0.58	0.58	0.08	1.08
0.09	- 0.41	0.59	0.59	0.09	1.09
0.10	- 0.40	0.60	0.60	0.10	1.10
0.11	- 0.39	0.61	0.61	0.11	1.11
0.12	- 0.38	0.62	0.62	0.12	1.12
0.13	- 0.37	0.63	0.63	0.13	1.13
0.14	- 0.36	0.64	0.64	0.14	1.14
0.15	- 0.35	0.65	0.65	0.15	1.15
0.16	- 0.34	0.66	0.66	0.16	1.16
0.17	- 0.33	0.67	0.67	0.17	1.17
0.18	- 0.32	0.68	0.68	0.18	1.18
0.19	- 0.31	0.69	0.69	0.19	1.19
0.20	- 0.30	0.70	0.70	0.20	1.20
0.21	- 0.29	0.71	0.71	0.21	1.21
0.22	- 0.28	0.72	0.72	0.22	1.22
0.23	- 0.27	0.73	0.73	0.23	1.23
0.24	- 0.26	0.74	0.74	0.24	1.24
0.25	- 0.25	0.75	0.75	0.25	1.25
0.26	- 0.24	0.76	0.76	0.26	1.26
0.27	- 0.23	0.77	0.77	0.27	1.27
0.28	- 0.22	0.78	0.78	0.28	1.28
0.29	- 0.21	0.79	0.79	0.29	1.29
0.30	- 0.20	0.80	0.80	0.30	1.30
0.31	- 0.19	0.81	0.81	0.31	1.31
0.32	- 0.18	0.82	0.82	0.32	1.32
0.33	- 0.17	0.83	0.83	0.33	1.33
0.34	- 0.16	0.84	0.84	0.34	1.34
0.35	- 0.15	0.85	0.85	0.35	1.35
0.36	- 0.14	0.86	0.86	0.36	1.36
0.37	- 0.13	0.87	0.87	0.37	1.37
0.38	- 0.12	0.88	0.88	0.38	1.38
0.39	- 0.11	0.89	0.89	0.39	1.39
0.40	- 0.10	0.90	0.90	0.40	1.40
0.41	- 0.09	0.91	0.91	0.41	1.41
0.42	- 0.08	0.92	0.92	0.42	1.42
0.43	- 0.07	0.93	0.93	0.43	1.43
0.44	- 0.06	0.94	0.94	0.44	1.44
0.45	- 0.05	0.95	0.95	0.45	1.45
0.46	- 0.04	0.96	0.96	0.46	1.46
0.47	- 0.03	0.97	0.97	0.47	1.47
0.48	- 0.02	0.98	0.98	0.48	1.48
0.49	- 0.01	0.99	0.99	0.49	1.49
0.50	0.00	1.00	1.00	0.50	1.50

p	$\bar{S}_2'$	δ	δ^3	p
0.00	0.08333 33333	-0.00080 81667	10001	0.00
0.01	0.08247 51667	-0.00085 81666	9998	0.01
0.02	0.08156 80000	-0.00090 71667	10001	0.02
0.03	0.08061 28333	-0.00095 51667	10001	0.03
0.04	0.07961 06667	-0.00100 21666	9998	0.04
0.05	0.07856 25000	-0.00104 81667	10001	0.05
0.06	0.07746 93333	-0.00109 31667	10001	0.06
0.07	0.07633 21667	-0.00113 71666	9998	0.07
0.08	0.07515 20000	-0.00118 01667	10001	0.08
0.09	0.07392 98333	-0.00122 21667	10001	0.09
0.10	0.07266 66667	-0.00126 31666	9998	0.10
0.11	0.07136 35000	-0.00130 31667	10001	0.11
0.12	0.07002 13333	-0.00134 21667	10001	0.12
0.13	0.06864 11667	-0.00138 01666	9998	0.13
0.14	0.06722 40000	-0.00141 71667	10001	0.14
0.15	0.06577 08333	-0.00145 31667	10001	0.15
0.16	0.06428 26667	-0.00148 81666	9998	0.16
0.17	0.06276 05000	-0.00152 21667	10001	0.17
0.18	0.06120 53333	-0.00155 51667	10001	0.18
0.19	0.05961 81667	-0.00158 71666	9998	0.19
0.20	0.05800 00000	-0.00161 81667	10001	0.20
0.21	0.05635 18333	-0.00164 81667	10001	0.21
0.22	0.05467 46667	-0.00167 71666	9998	0.22
0.23	0.05296 95000	-0.00170 51667	10001	0.23
0.24	0.05123 73333	-0.00173 21667	10001	0.24
0.25	0.04947 91667	-0.00175 81666	9998	0.25
0.26	0.04769 60000	-0.00178 31667	10001	0.26
0.27	0.04588 88333	-0.00180 71667	10001	0.27
0.28	0.04405 86667	-0.00183 01666	9998	0.28
0.29	0.04220 65000	-0.00185 21667	10001	0.29
0.30	0.04033 33333	-0.00187 31667	10001	0.30
0.31	0.03844 01667	-0.00189 31666	9998	0.31
0.32	0.03652 80000	-0.00191 21667	10001	0.32
0.33	0.03459 78333	-0.00193 01667	10001	0.33
0.34	0.03265 06667	-0.00194 71666	9998	0.34
0.35	0.03068 75000	-0.00196 31667	10001	0.35
0.36	0.02870 93333	-0.00197 81667	10001	0.36
0.37	0.02671 71667	-0.00199 21666	9998	0.37
0.38	0.02471 20000	-0.00200 51667	10001	0.38
0.39	0.02269 48333	-0.00201 71667	10001	0.39
0.40	0.02066 66667	-0.00202 81666	9998	0.40
0.41	0.01862 85000	-0.00203 81667	10001	0.41
0.42	0.01658 13333	-0.00204 71667	10001	0.42
0.43	0.01452 61667	-0.00205 51666	9998	0.43
0.44	0.01246 40000	-0.00206 21667	10001	0.44
0.45	0.01039 58333	-0.00206 81667	10001	0.45
0.46	0.00832 26667	-0.00207 31666	9998	0.46
0.47	0.00624 55000	-0.00207 71667	10001	0.47
0.48	0.00416 53333	-0.00208 01667	10001	0.48
0.49	0.00208 31667	-0.00208 21666	9998	0.49
0.50	0.00000 00000	-0.00208 31667	10001	0.50

p	$\bar{S}_2'$	$\bar{\epsilon}$	$\bar{\epsilon}^3$	p
0.50	0.00000 00000	-0.00208 31667	10001	0.50
0.51	-0.00208 31667	-0.00208 31667	10001	0.51
0.52	-0.00416 53333	-0.00208 21666	9998	0.52
0.53	-0.00624 55000	-0.00208 01667	10001	0.53
0.54	-0.00832 26667	-0.00207 71667	10001	0.54
0.55	-0.01039 58333	-0.00207 31666	9998	0.55
0.56	-0.01246 40000	-0.00206 81667	10001	0.56
0.57	-0.01452 61667	-0.00206 21667	10001	0.57
0.58	-0.01658 13333	-0.00205 51666	9998	0.58
0.59	-0.01862 85000	-0.00204 71667	10001	0.59
0.60	-0.02066 66667	-0.00203 81667	10001	0.60
0.61	-0.02269 48333	-0.00202 81666	9998	0.61
0.62	-0.02471 20000	-0.00201 71667	10001	0.62
0.63	-0.02671 71667	-0.00200 51667	10001	0.63
0.64	-0.02870 93333	-0.00199 21666	9998	0.64
0.65	-0.03068 75000	-0.00197 81667	10001	0.65
0.66	-0.03265 06667	-0.00196 31667	10001	0.66
0.67	-0.03459 78333	-0.00194 71666	9998	0.67
0.68	-0.03652 80000	-0.00193 01667	10001	0.68
0.69	-0.03844 01667	-0.00191 21667	10001	0.69
0.70	-0.04033 33333	-0.00189 31666	9998	0.70
0.71	-0.04220 65000	-0.00187 31667	10001	0.71
0.72	-0.04405 86667	-0.00185 21667	10001	0.72
0.73	-0.04588 88333	-0.00183 01666	9998	0.73
0.74	-0.04769 60000	-0.00180 71667	10001	0.74
0.75	-0.04947 91667	-0.00178 31667	10001	0.75
0.76	-0.05123 73333	-0.00175 81666	9998	0.76
0.77	-0.05296 95000	-0.00173 21667	10001	0.77
0.78	-0.05467 46667	-0.00170 51667	10001	0.78
0.79	-0.05635 18333	-0.00167 71666	9998	0.79
0.80	-0.05800 00000	-0.00164 81667	10001	0.80
0.81	-0.05961 81667	-0.00161 81667	10001	0.81
0.82	-0.06120 53333	-0.00158 71666	9998	0.82
0.83	-0.06276 05000	-0.00155 51667	10001	0.83
0.84	-0.06428 26667	-0.00152 21667	10001	0.84
0.85	-0.06577 08333	-0.00148 81666	9998	0.85
0.86	-0.06722 40000	-0.00145 31667	10001	0.86
0.87	-0.06864 11667	-0.00141 71667	10001	0.87
0.88	-0.07002 13333	-0.00138 01666	9998	0.88
0.89	-0.07136 35000	-0.00134 21667	10001	0.89
0.90	-0.07266 66667	-0.00130 31667	10001	0.90
0.91	-0.07392 98333	-0.00126 31666	9998	0.91
0.92	-0.07515 20000	-0.00122 21667	10001	0.92
0.93	-0.07633 21667	-0.00118 01667	10001	0.93
0.94	-0.07746 93333	-0.00113 71666	9998	0.94
0.95	-0.07856 25000	-0.00109 31667	10001	0.95
0.96	-0.07961 06667	-0.00104 81667	10001	0.96
0.97	-0.08061 28333	-0.00100 21666	9998	0.97
0.98	-0.08156 80000	-0.00095 51667	10001	0.98
0.99	-0.08247 51667	-0.00090 71667	10001	0.99
1.00	-0.08333 33333	-0.00085 81666	9998	1.00

p	S_2'	δ	δ^3	p
0.00	-0.08333 33333	-0.00085 81666	9998	0.00
0.01	-0.08414 15000	-0.00080 81667	10001	0.01
0.02	-0.08489 86667	-0.00075 71667	10001	0.02
0.03	-0.08560 38333	-0.00070 51666	9998	0.03
0.04	-0.08625 60000	-0.00065 21667	10001	0.04
0.05	-0.08685 41667	-0.00059 81667	10001	0.05
0.06	-0.08739 73333	-0.00054 31666	9998	0.06
0.07	-0.08788 45000	-0.00048 71667	10001	0.07
0.08	-0.08831 46667	-0.00043 01667	10001	0.08
0.09	-0.08868 68333	-0.00037 21667	9998	0.09
0.10	-0.08900 00000	-0.00031 31667	10001	0.10
0.11	-0.08925 31667	-0.00025 31667	10001	0.11
0.12	-0.08944 53333	-0.00019 21666	9998	0.12
0.13	-0.08957 55000	-0.00013 01667	10001	0.13
0.14	-0.08964 26667	-0.00006 71667	10001	0.14
0.15	-0.08964 58333	-0.00000 31666	9998	0.15
0.16	-0.08958 40000	0.00006 18333	10001	0.16
0.17	-0.08945 61667	0.00012 78333	10001	0.17
0.18	-0.08926 13333	0.00019 48334	9998	0.18
0.19	-0.08899 85000	0.00026 28333	10001	0.19
0.20	-0.08866 66667	0.00033 18333	10001	0.20
0.21	-0.08826 48333	0.00040 18334	9998	0.21
0.22	-0.08779 20000	0.00047 28333	10001	0.22
0.23	-0.08724 71667	0.00054 48333	10001	0.23
0.24	-0.08662 93333	0.00061 78334	9998	0.24
0.25	-0.08593 75000	0.00069 18333	10001	0.25
0.26	-0.08517 06667	0.00076 68333	10001	0.26
0.27	-0.08432 78333	0.00084 28334	9998	0.27
0.28	-0.08340 80000	0.00091 98333	10001	0.28
0.29	-0.08241 01667	0.00099 78333	10001	0.29
0.30	-0.08133 33333	0.00107 68334	9998	0.30
0.31	-0.08017 65000	0.00115 68333	10001	0.31
0.32	-0.07893 86667	0.00123 78333	10001	0.32
0.33	-0.07761 88333	0.00131 98334	9998	0.33
0.34	-0.07621 60000	0.00140 28333	10001	0.34
0.35	-0.07472 91667	0.00148 68333	10001	0.35
0.36	-0.07315 73333	0.00157 18334	9998	0.36
0.37	-0.07149 95000	0.00165 78333	10001	0.37
0.38	-0.06975 46667	0.00174 48333	10001	0.38
0.39	-0.06792 18333	0.00183 28334	9998	0.39
0.40	-0.06600 00000	0.00192 18333	10001	0.40
0.41	-0.06398 81667	0.00201 18333	10001	0.41
0.42	-0.06188 53333	0.00210 28334	9998	0.42
0.43	-0.05969 05000	0.00219 48333	10001	0.43
0.44	-0.05740 26667	0.00228 78333	10001	0.44
0.45	-0.05502 08333	0.00233 18334	9998	0.45
0.46	-0.05254 40000	0.00247 68333	10001	0.46
0.47	-0.04997 11667	0.00257 28333	10001	0.47
0.48	-0.04730 13333	0.00266 98334	9998	0.48
0.49	-0.04453 35000	0.00276 78333	10001	0.49
0.50	-0.04166 66667	0.00286 68333	10001	0.50

p	S_2'	δ	δ^3	p
0.50	-0.04166 66667	0.00286 68333	10001	0.50
0.51	-0.03869 98333	0.00296 68334	9998	0.51
0.52	-0.03563 20000	0.00306 78333	10001	0.52
0.53	-0.03246 21667	0.00316 98333	10001	0.53
0.54	-0.02918 98333	0.00327 28334	9998	0.54
0.55	-0.02581 25000	0.00337 68333	10001	0.55
0.56	-0.02233 06667	0.00348 18333	10001	0.56
0.57	-0.01874 28333	0.00348 78334	9998	0.57
0.58	-0.01504 80000	0.00369 48333	10001	0.58
0.59	-0.01124 51667	0.00380 28333	10001	0.59
0.60	-0.00733 33333	0.00391 18334	9998	0.60
0.61	-0.00331 15000	0.00402 18333	10001	0.61
0.62	0.00082 13333	0.00413 28333	10001	0.62
0.63	0.00506 61667	0.00424 48334	9998	0.63
0.64	0.00942 40000	0.00435 78333	10001	0.64
0.65	0.01389 58333	0.00447 18333	10001	0.65
0.66	0.01848 26667	0.00458 68334	9998	0.66
0.67	0.02318 55000	0.00470 28333	10001	0.67
0.68	0.02800 53333	0.00481 98333	10001	0.68
0.69	0.03294 31667	0.00493 78334	9998	0.69
0.70	0.03800 00000	0.00505 68333	10001	0.70
0.71	0.04317 68333	0.00517 68333	10001	0.71
0.72	0.04847 46667	0.00529 78334	9998	0.72
0.73	0.05389 45000	0.00541 98333	10001	0.73
0.74	0.05943 73333	0.00554 28333	10001	0.74
0.75	0.06510 41667	0.00566 68334	9998	0.75
0.76	0.07089 60000	0.00579 18333	10001	0.76
0.77	0.07681 38333	0.00591 78333	10001	0.77
0.78	0.08285 86667	0.00604 48334	9998	0.78
0.79	0.08903 15000	0.00617 28333	10001	0.79
0.80	0.09533 33333	0.00630 18333	10001	0.80
0.81	0.10176 51667	0.00643 18334	9998	0.81
0.82	0.10832 80000	0.00656 28333	10001	0.82
0.83	0.11502 28333	0.00669 48333	10001	0.83
0.84	0.12185 06667	0.00682 78334	9998	0.84
0.85	0.12881 25000	0.00696 18333	10001	0.85
0.86	0.13590 93333	0.00709 68333	10001	0.86
0.87	0.14314 21667	0.00723 28334	9998	0.87
0.88	0.15051 20000	0.00736 98333	10001	0.88
0.89	0.15801 98333	0.00750 78333	10001	0.89
0.90	0.16566 66667	0.00764 68334	9998	0.90
0.91	0.17345 35000	0.00778 68333	10001	0.91
0.92	0.18138 13333	0.00792 78333	10001	0.92
0.93	0.18945 11667	0.00806 98334	9998	0.93
0.94	0.19766 40000	0.00821 28333	10001	0.94
0.95	0.20602 08333	0.00835 68333	10001	0.95
0.96	0.21452 26667	0.00850 18334	9998	0.96
0.97	0.22317 05000	0.00864 78333	10001	0.97
0.98	0.23196 53333	0.00879 48333	10001	0.98
0.99	0.24090 81667	0.00894 28334	9998	0.99
1.00	0.25000 00000	0.00909 18333	10001	1.00

p	$\bar{S}_3'$	δ	δ^3	p
0.00	-0.01666 66667	0.00010 48335	-1640	0.00
0.01	-0.01654 93335	0.00010 73332	-1694	0.01
0.02	-0.01641 96700	0.00012 96635	-1733	0.02
0.03	-0.01627 78500	0.00014 18200	-1790	0.03
0.04	-0.01612 40525	0.00015 37975	-1834	0.04
0.05	-0.01595 84609	0.00016 55916	-1883	0.05
0.06	-0.01578 12635	0.00017 71974	-1926	0.06
0.07	-0.01559 26529	0.00018 86106	-1969	0.07
0.08	-0.01539 28260	0.00019 98269	-2015	0.08
0.09	-0.01518 19843	0.00021 08417	-2055	0.09
0.10	-0.01496 03333	0.00022 16510	-2097	0.10
0.11	-0.01472 80827	0.00023 22506	-2135	0.11
0.12	-0.01448 54460	0.00024 26367	-2176	0.12
0.13	-0.01423 26408	0.00025 28052	-2214	0.13
0.14	-0.01396 98885	0.00026 27523	-2250	0.14
0.15	-0.01369 74141	0.00027 24744	-2286	0.15
0.16	-0.01341 54462	0.00028 19679	-2322	0.16
0.17	-0.01312 42170	0.00029 12292	-2355	0.17
0.18	-0.01282 39620	0.00030 02550	-2389	0.18
0.19	-0.01251 49201	0.00030 90419	-2420	0.19
0.20	-0.01219 73333	0.00031 75868	-2452	0.20
0.21	-0.01187 14468	0.00032 53865	-2480	0.21
0.22	-0.01153 75086	0.00033 39332	-2512	0.22
0.23	-0.01119 57699	0.00034 17387	-2538	0.23
0.24	-0.01084 64845	0.00034 92854	-2565	0.24
0.25	-0.01048 99089	0.00035 65756	-2591	0.25
0.26	-0.01012 63022	0.00036 36067	-2617	0.26
0.27	-0.00975 59261	0.00037 03761	-2641	0.27
0.28	-0.00937 90447	0.00037 68814	-2663	0.28
0.29	-0.00899 59243	0.00038 31204	-2684	0.29
0.30	-0.00860 68333	0.00038 90910	-2709	0.30
0.31	-0.00821 20426	0.00039 47907	-2724	0.31
0.32	-0.00781 18246	0.00040 02180	-2747	0.32
0.33	-0.00740 64540	0.00040 53706	-2763	0.33
0.34	-0.00699 62071	0.00041 02469	-2781	0.34
0.35	-0.00658 13620	0.00041 48451	-2795	0.35
0.36	-0.00616 21982	0.00041 91638	-2812	0.36
0.37	-0.00573 89969	0.00042 32013	-2826	0.37
0.38	-0.00531 20407	0.00042 69562	-2838	0.38
0.39	-0.00488 16134	0.00043 04273	-2850	0.39
0.40	-0.00444 80000	0.00043 36134	-2862	0.40
0.41	-0.00401 14867	0.00043 65133	-2871	0.41
0.42	-0.00357 23606	0.00043 91261	-2881	0.42
0.43	-0.00313 09098	0.00044 14508	-2888	0.43
0.44	-0.00268 74231	0.00044 34867	-2896	0.44
0.45	-0.00224 21901	0.00044 52330	-2901	0.45
0.46	-0.00179 55009	0.00044 66892	-2905	0.46
0.47	-0.00134 76460	0.00044 78549	-2913	0.47
0.48	-0.00089 89167	0.00044 87293	-2912	0.48
0.49	-0.00044 96042	0.00044 93125	-2915	0.49
0.50	0.00000 00000	0.00044 96042	-2917	0.50

p	S_3'	δ	δ^3	p
0.50	0.00000 00000	0.00044 96042	-2917	0.50
0.51	0.00044 96042	0.00044 96042	-2917	0.51
0.52	0.00089 89167	0.00044 93125	-2915	0.52
0.53	0.00134 76460	0.00044 87293	-2912	0.53
0.54	0.00179 55009	0.00044 78549	-2913	0.54
0.55	0.00224 21901	0.00044 66892	-2905	0.55
0.56	0.00268 74231	0.00044 52330	-2901	0.56
0.57	0.00313 09098	0.00044 34867	-2896	0.57
0.58	0.00357 23606	0.00044 14508	-2888	0.58
0.59	0.00401 14867	0.00043 91261	-2881	0.59
0.60	0.00444 80000	0.00043 65133	-2871	0.60
0.61	0.00488 16134	0.00043 36134	-2862	0.61
0.62	0.00531 20407	0.00043 04273	-2850	0.62
0.63	0.00573 89969	0.00042 69562	-2838	0.63
0.64	0.00616 21932	0.00042 32013	-2826	0.64
0.65	0.00658 13620	0.00041 91638	-2812	0.65
0.66	0.00699 62071	0.00041 48451	-2795	0.66
0.67	0.00740 64540	0.00041 02469	-2781	0.67
0.68	0.00781 18246	0.00040 53706	-2763	0.68
0.69	0.00821 20426	0.00040 02180	-2747	0.69
0.70	0.00860 68333	0.00039 47907	-2724	0.70
0.71	0.00899 59243	0.00038 90910	-2709	0.71
0.72	0.00937 90447	0.00038 31204	-2684	0.72
0.73	0.00975 59261	0.00037 68814	-2663	0.73
0.74	0.01012 63022	0.00037 03761	-2641	0.74
0.75	0.01048 99089	0.00036 36067	-2617	0.75
0.76	0.01084 64845	0.00035 65756	-2591	0.76
0.77	0.01119 57699	0.00034 92854	-2565	0.77
0.78	0.01155 75086	0.00034 17387	-2533	0.78
0.79	0.01187 14468	0.00033 39382	-2512	0.79
0.80	0.01219 73333	0.00032 58865	-2480	0.80
0.81	0.01251 49201	0.00031 75363	-2452	0.81
0.82	0.01282 39620	0.00030 90419	-2420	0.82
0.83	0.01312 42170	0.00030 02550	-2389	0.83
0.84	0.01341 54462	0.00029 12292	-2355	0.84
0.85	0.01369 74141	0.00028 19679	-2322	0.85
0.86	0.01396 98885	0.00027 24744	-2286	0.86
0.87	0.01423 26408	0.00026 27523	-2250	0.87
0.88	0.01448 54460	0.00025 28052	-2214	0.88
0.89	0.01472 80827	0.00024 26367	-2176	0.89
0.90	0.01496 03333	0.00023 22506	-2135	0.90
0.91	0.01518 19843	0.00022 16510	-2097	0.91
0.92	0.01539 28260	0.00021 08417	-2055	0.92
0.93	0.01559 26529	0.00019 98269	-2015	0.93
0.94	0.01578 12635	0.00018 86106	-1969	0.94
0.95	0.01595 84609	0.00017 71974	-1926	0.95
0.96	0.01612 40525	0.00016 55916	-1883	0.96
0.97	0.01627 78500	0.00015 37975	-1834	0.97
0.98	0.01641 96700	0.00014 18200	-1790	0.98
0.99	0.01654 93335	0.00012 96635	-1738	0.99
1.00	0.01666 66667	0.00011 73332	-1694	1.00

p	S_p'	δ	δ^3	p
0.00	0.01666 66667	0.00011 73332	-1694	0.00
0.01	0.01677 15002	0.00010 43335	-1640	0.01
0.02	0.01686 36700	0.00009 21698	-1590	0.02
0.03	0.01694 30171	0.00007 93471	-1540	0.03
0.04	0.01700 93875	0.00006 63704	-1484	0.04
0.05	0.01706 26328	0.00005 32453	-1432	0.05
0.06	0.01710 26098	0.00003 99770	-1376	0.06
0.07	0.01712 91809	0.00002 65711	-1321	0.07
0.08	0.01714 22140	0.00001 30331	-1264	0.08
0.09	0.01714 15827	-0.00000 06313	-1203	0.09
0.10	0.01712 71667	-0.00001 44160	-1149	0.10
0.11	0.01709 88511	-0.00002 83156	-1086	0.11
0.12	0.01705 65274	-0.00004 23237	-1026	0.12
0.13	0.01700 00930	-0.00005 64344	-964	0.13
0.14	0.01692 94515	-0.00007 06415	-899	0.14
0.15	0.01684 45130	-0.00008 49385	-837	0.15
0.16	0.01674 51938	-0.00009 93192	-771	0.16
0.17	0.01663 14168	-0.00011 37770	-707	0.17
0.18	0.01650 31113	-0.00012 83055	-637	0.18
0.19	0.01636 02136	-0.00014 28977	-570	0.19
0.20	0.01620 26667	-0.00015 75469	-503	0.20
0.21	0.01603 04203	-0.00017 22464	-430	0.21
0.22	0.01584 34314	-0.00018 69889	-362	0.22
0.23	0.01564 16638	-0.00020 17676	-287	0.23
0.24	0.01542 50888	-0.00021 65750	-215	0.24
0.25	0.01519 36849	-0.00023 14039	-143	0.25
0.26	0.01494 74378	-0.00024 62471	-65	0.26
0.27	0.01468 63410	-0.00026 10968	8	0.27
0.28	0.01441 03953	-0.00027 59457	88	0.28
0.29	0.01411 96095	-0.00029 07858	164	0.29
0.30	0.01381 40000	-0.00030 56095	244	0.30
0.31	0.01349 35912	-0.00032 04088	323	0.31
0.32	0.01315 84154	-0.00033 51758	404	0.32
0.33	0.01280 85130	-0.00034 99024	489	0.33
0.34	0.01244 39329	-0.00036 45801	567	0.34
0.35	0.01206 47318	-0.00037 92011	654	0.35
0.36	0.01167 09751	-0.00039 37567	740	0.36
0.37	0.01126 27368	-0.00040 82383	824	0.37
0.38	0.01084 00993	-0.00042 26375	911	0.38
0.39	0.01040 31537	-0.00043 69456	1000	0.39
0.40	0.00995 20000	-0.00045 11537	1088	0.40
0.41	0.00948 67470	-0.00046 52530	1180	0.41
0.42	0.00900 75127	-0.00047 92343	1268	0.42
0.43	0.00851 44239	-0.00049 30888	1363	0.43
0.44	0.00800 76169	-0.00050 68070	1453	0.44
0.45	0.00748 72370	-0.00052 03799	1549	0.45
0.46	0.00695 34391	-0.00053 37979	1645	0.46
0.47	0.00640 63877	-0.00054 70514	1733	0.47
0.48	0.00584 62566	-0.00056 01311	1833	0.48
0.49	0.00527 32296	-0.00057 30270	1933	0.49
0.50	0.00468 75000	-0.00058 57296	2035	0.50

ρ	S_3'	δ	δ^3	ρ
0.50	0.00468 75000	-0.00058 57296	2035	0.50
0.51	0.00408 92713	-0.00059 82287	2132	0.51
0.52	0.00347 87567	-0.00061 05146	2236	0.52
0.53	0.00285 61798	-0.00062 25769	2336	0.53
0.54	0.00222 17742	-0.00063 44056	2440	0.54
0.55	0.00157 57839	-0.00064 59903	2542	0.55
0.56	0.00091 84631	-0.00065 73208	2651	0.56
0.57	0.00025 00769	-0.00066 83362	2753	0.57
0.58	-0.00042 90994	-0.00067 91763	2863	0.58
0.59	-0.00111 87795	-0.00068 96801	2967	0.59
0.60	-0.00181 86667	-0.00069 98872	3081	0.60
0.61	-0.00252 84529	-0.00070 97862	3188	0.61
0.62	-0.00324 78193	-0.00071 93664	3299	0.62
0.63	-0.00397 64360	-0.00072 86167	3412	0.63
0.64	-0.00471 39618	-0.00073 75253	3524	0.64
0.65	-0.00546 00443	-0.00074 60825	3640	0.65
0.66	-0.00621 43195	-0.00075 42752	3752	0.66
0.67	-0.00697 64122	-0.00076 20927	3870	0.67
0.68	-0.00774 59354	-0.00076 95232	3988	0.68
0.69	-0.00852 24903	-0.00077 65549	4102	0.69
0.70	-0.00930 56667	-0.00078 31764	4226	0.70
0.71	-0.01009 50420	-0.00078 93753	4342	0.71
0.72	-0.01089 01820	-0.00079 51400	4466	0.72
0.73	-0.01169 06401	-0.00080 04581	4585	0.73
0.74	-0.01249 59578	-0.00080 53177	4710	0.74
0.75	-0.01330 56641	-0.00080 97063	4835	0.75
0.76	-0.01411 92755	-0.00081 36114	4957	0.76
0.77	-0.01493 62963	-0.00081 70208	5085	0.77
0.78	-0.01575 62180	-0.00081 99217	5211	0.78
0.79	-0.01657 85195	-0.00082 23015	5341	0.79
0.80	-0.01740 26667	-0.00082 41472	5468	0.80
0.81	-0.01822 81128	-0.00082 54461	5598	0.81
0.82	-0.01905 42980	-0.00082 61852	5730	0.82
0.83	-0.01988 06493	-0.00082 63513	5862	0.83
0.84	-0.02070 65805	-0.00082 59312	5994	0.84
0.85	-0.02153 14922	-0.00082 49117	6129	0.85
0.86	-0.02235 47715	-0.00082 32793	6263	0.86
0.87	-0.02317 57921	-0.00082 10206	6400	0.87
0.88	-0.02399 39140	-0.00081 81219	6536	0.88
0.89	-0.02480 84836	-0.00081 45696	6676	0.89
0.90	-0.02561 88333	-0.00081 03497	6812	0.90
0.91	-0.02642 42819	-0.00080 54486	6954	0.91
0.92	-0.02722 41340	-0.00079 98521	7096	0.92
0.93	-0.02801 76800	-0.00079 35460	7234	0.93
0.94	-0.02880 41965	-0.00078 65165	7382	0.94
0.95	-0.02958 29453	-0.00077 87488	7522	0.95
0.96	-0.03035 31742	-0.00077 02289	7670	0.96
0.97	-0.03111 41162	-0.00076 09420	7813	0.97
0.98	-0.03186 49900	-0.00075 08733	7962	0.98
0.99	-0.03260 49994	-0.00074 00094	8111	0.99
1.00	-0.03333 33333	-0.00072 83339	8257	1.00

p	$\bar{S}_2''$	δ	S_2''	δ	p
0.00	-0.08333 33333	-0.00505	-0.08333 33333	0.00495	0.00
0.01	-0.08828 33333	-0.00495	-0.07828 33333	0.00505	0.01
0.02	-0.09313 33333	-0.00485	-0.07313 33333	0.00515	0.02
0.03	-0.09788 33333	-0.00475	-0.06788 33333	0.00525	0.03
0.04	-0.10253 33333	-0.00465	-0.06253 33333	0.00535	0.04
0.05	-0.10708 33333	-0.00455	-0.05708 33333	0.00545	0.05
0.06	-0.11153 33333	-0.00445	-0.05153 33333	0.00555	0.06
0.07	-0.11588 33333	-0.00435	-0.04588 33333	0.00565	0.07
0.08	-0.12013 33333	-0.00425	-0.04013 33333	0.00575	0.08
0.09	-0.12428 33333	-0.00415	-0.03428 33333	0.00585	0.09
0.10	-0.12833 33333	-0.00405	-0.02833 33333	0.00595	0.10
0.11	-0.13228 33333	-0.00395	-0.02228 33333	0.00605	0.11
0.12	-0.13613 33333	-0.00385	-0.01613 33333	0.00615	0.12
0.13	-0.13988 33333	-0.00375	-0.00988 33333	0.00625	0.13
0.14	-0.14353 33333	-0.00365	-0.00353 33333	0.00635	0.14
0.15	-0.14708 33333	-0.00355	0.00291 66667	0.00645	0.15
0.16	-0.15053 33333	-0.00345	0.00946 66667	0.00655	0.16
0.17	-0.15388 33333	-0.00335	0.01611 66667	0.00665	0.17
0.18	-0.15713 33333	-0.00325	0.02286 66667	0.00675	0.18
0.19	-0.16028 33333	-0.00315	0.02971 66667	0.00685	0.19
0.20	-0.16333 33333	-0.00305	0.03666 66667	0.00695	0.20
0.21	-0.16628 33333	-0.00295	0.04371 66667	0.00705	0.21
0.22	-0.16913 33333	-0.00285	0.05086 66667	0.00715	0.22
0.23	-0.17188 33333	-0.00275	0.05811 66667	0.00725	0.23
0.24	-0.17453 33333	-0.00265	0.06546 66667	0.00735	0.24
0.25	-0.17708 33333	-0.00255	0.07291 66667	0.00745	0.25
0.26	-0.17953 33333	-0.00245	0.08046 66667	0.00755	0.26
0.27	-0.18188 33333	-0.00235	0.08811 66667	0.00765	0.27
0.28	-0.18413 33333	-0.00225	0.09586 66667	0.00775	0.28
0.29	-0.18628 33333	-0.00215	0.10371 66667	0.00785	0.29
0.30	-0.18833 33333	-0.00205	0.11166 66667	0.00795	0.30
0.31	-0.19028 33333	-0.00195	0.11971 66667	0.00805	0.31
0.32	-0.19213 33333	-0.00185	0.12786 66667	0.00815	0.32
0.33	-0.19388 33333	-0.00175	0.13611 66667	0.00825	0.33
0.34	-0.19553 33333	-0.00165	0.14446 66667	0.00835	0.34
0.35	-0.19708 33333	-0.00155	0.15291 66667	0.00845	0.35
0.36	-0.19853 33333	-0.00145	0.16246 66667	0.00855	0.36
0.37	-0.19988 33333	-0.00135	0.17011 66667	0.00865	0.37
0.38	-0.20113 33333	-0.00125	0.17886 66667	0.00875	0.38
0.39	-0.20228 33333	-0.00115	0.18771 66667	0.00885	0.39
0.40	-0.20333 33333	-0.00105	0.19666 66667	0.00895	0.40
0.41	-0.20428 33333	-0.00095	0.20571 66667	0.00905	0.41
0.42	-0.20513 33333	-0.00085	0.21486 66667	0.00915	0.42
0.43	-0.20588 33333	-0.00075	0.22411 66667	0.00925	0.43
0.44	-0.20653 33333	-0.00065	0.23346 66667	0.00935	0.44
0.45	-0.20708 33333	-0.00055	0.24291 66667	0.00945	0.45
0.46	-0.20753 33333	-0.00045	0.25246 66667	0.00955	0.46
0.47	-0.20788 33333	-0.00035	0.26211 66667	0.00965	0.47
0.48	-0.20813 33333	-0.00025	0.27186 66667	0.00975	0.48
0.49	-0.20828 33333	-0.00015	0.28171 66667	0.00985	0.49
0.50	-0.20833 33333	-0.00005	0.29166 66667	0.00995	0.50

p	$\bar{S}_2''$	δ	S_2''	δ	p
0.50	-0.20833 33333	-0.00005	0.29166 66667	0.00995	0.50
0.51	-0.20828 33333	0.00005	0.30171 66667	0.01005	0.51
0.52	-0.20813 33333	0.00015	0.31186 66667	0.01015	0.52
0.53	-0.20788 33333	0.00025	0.32211 66667	0.01025	0.53
0.54	-0.20753 33333	0.00035	0.33246 66667	0.01035	0.54
0.55	-0.20708 33333	0.00045	0.34291 66667	0.01045	0.55
0.56	-0.20653 33333	0.00055	0.35346 66667	0.01055	0.56
0.57	-0.20588 33333	0.00065	0.36411 66667	0.01065	0.57
0.58	-0.20513 33333	0.00075	0.37486 66667	0.01075	0.58
0.59	-0.20428 33333	0.00085	0.38571 66667	0.01085	0.59
0.60	-0.20333 33333	0.00095	0.39666 66667	0.01095	0.60
0.61	-0.20228 33333	0.00105	0.40771 66667	0.01105	0.61
0.62	-0.20113 33333	0.00115	0.41886 66667	0.01115	0.62
0.63	-0.19988 33333	0.00125	0.43011 66667	0.01125	0.63
0.64	-0.19853 33333	0.00135	0.44146 66667	0.01135	0.64
0.65	-0.19708 33333	0.00145	0.45291 66667	0.01145	0.65
0.66	-0.19553 33333	0.00155	0.46441 66667	0.01155	0.66
0.67	-0.19388 33333	0.00165	0.47611 66667	0.01165	0.67
0.68	-0.19213 33333	0.00175	0.48786 66667	0.01175	0.68
0.69	-0.19028 33333	0.00185	0.49971 66667	0.01185	0.69
0.70	-0.18833 33333	0.00195	0.51166 66667	0.01195	0.70
0.71	-0.18628 33333	0.00205	0.52371 66667	0.01205	0.71
0.72	-0.18413 33333	0.00215	0.53586 66667	0.01215	0.72
0.73	-0.18188 33333	0.00225	0.54811 66667	0.01225	0.73
0.74	-0.17953 33333	0.00235	0.56046 66667	0.01235	0.74
0.75	-0.17708 33333	0.00245	0.57291 66667	0.01245	0.75
0.76	-0.17453 33333	0.00255	0.58546 66667	0.01255	0.76
0.77	-0.17188 33333	0.00265	0.59811 66667	0.01265	0.77
0.78	-0.16913 33333	0.00275	0.61086 66667	0.01275	0.78
0.79	-0.16628 33333	0.00285	0.62371 66667	0.01285	0.79
0.80	-0.16333 33333	0.00295	0.63666 66667	0.01295	0.80
0.81	-0.16028 33333	0.00305	0.64971 66667	0.01305	0.81
0.82	-0.15713 33333	0.00315	0.66286 66667	0.01315	0.82
0.83	-0.15388 33333	0.00325	0.67611 66667	0.01325	0.83
0.84	-0.15053 33333	0.00335	0.68946 66667	0.01335	0.84
0.85	-0.14708 33333	0.00345	0.70291 66667	0.01345	0.85
0.86	-0.14353 33333	0.00355	0.71646 66667	0.01355	0.86
0.87	-0.13988 33333	0.00365	0.73011 66667	0.01365	0.87
0.88	-0.13613 33333	0.00375	0.74386 66667	0.01375	0.88
0.89	-0.13228 33333	0.00385	0.75771 66667	0.01385	0.89
0.90	-0.12833 33333	0.00395	0.77166 66667	0.01395	0.90
0.91	-0.12428 33333	0.00405	0.78571 66667	0.01405	0.91
0.92	-0.12013 33333	0.00415	0.79986 66667	0.01415	0.92
0.93	-0.11588 33333	0.00425	0.81411 66667	0.01425	0.93
0.94	-0.11153 33333	0.00435	0.82846 66667	0.01435	0.94
0.95	-0.10708 33333	0.00445	0.84291 66667	0.01445	0.95
0.96	-0.10253 33333	0.00455	0.85746 66667	0.01455	0.96
0.97	-0.09788 33333	0.00465	0.87211 66667	0.01465	0.97
0.98	-0.09313 33333	0.00475	0.88686 66667	0.01475	0.98
0.99	-0.08828 33333	0.00485	0.90171 66667	0.01485	0.99
1.00	-0.08333 33333	0.00495	0.91666 66667	0.01495	1.00

p	$\bar{s}_3''$	δ	δ^3	p
0.00	0.01111 11111	0.00125 82496	-5050	0.00
0.01	0.01235 26949	0.00124 15838	-4951	0.01
0.02	0.01357 71178	0.00122 44229	-4849	0.02
0.03	0.01478 38949	0.00120 67771	-4751	0.03
0.04	0.01597 25511	0.00118 86562	-4649	0.04
0.05	0.01714 26215	0.00117 00704	-4550	0.05
0.06	0.01829 36511	0.00115 10296	-4450	0.06
0.07	0.01942 51949	0.00113 15438	-4351	0.07
0.08	0.02053 68178	0.00111 16229	-4249	0.08
0.09	0.02162 80949	0.00109 12771	-4151	0.09
0.10	0.02269 86111	0.00107 05162	-4049	0.10
0.11	0.02374 79615	0.00104 93504	-3950	0.11
0.12	0.02477 57511	0.00102 77896	-3850	0.12
0.13	0.02578 15949	0.00100 58438	-3751	0.13
0.14	0.02676 51178	0.00098 35229	-3649	0.14
0.15	0.02772 59549	0.00096 08371	-3551	0.15
0.16	0.02866 37511	0.00093 77962	-3449	0.16
0.17	0.02957 81615	0.00091 44104	-3350	0.17
0.18	0.03046 88511	0.00089 06896	-3250	0.18
0.19	0.03133 54949	0.00086 66438	-3151	0.19
0.20	0.03217 77778	0.00084 22829	-3049	0.20
0.21	0.03299 53949	0.00081 76171	-2951	0.21
0.22	0.03378 80511	0.00079 26562	-2849	0.22
0.23	0.03455 54615	0.00076 74104	-2750	0.23
0.24	0.03529 73511	0.00074 18896	-2650	0.24
0.25	0.03601 34549	0.00071 61038	-2551	0.25
0.26	0.03670 35178	0.00069 00629	-2449	0.26
0.27	0.03736 72949	0.00066 37771	-2351	0.27
0.28	0.03800 45511	0.00063 72562	-2249	0.28
0.29	0.03861 50615	0.00061 05104	-2150	0.29
0.30	0.03919 86111	0.00058 35496	-2050	0.30
0.31	0.03975 49949	0.00055 63838	-1951	0.31
0.32	0.04038 40178	0.00052 90229	-1849	0.32
0.33	0.04078 54949	0.00050 14771	-1751	0.33
0.34	0.04125 92511	0.00047 37562	-1649	0.34
0.35	0.04170 51215	0.00044 58704	-1550	0.35
0.36	0.04212 29511	0.00041 78296	-1450	0.36
0.37	0.04251 25949	0.00038 96438	-1351	0.37
0.38	0.04287 39178	0.00036 13229	-1249	0.38
0.39	0.04320 67949	0.00033 28771	-1151	0.39
0.40	0.04351 11111	0.00030 43162	-1049	0.40
0.41	0.04378 67615	0.00027 56504	-950	0.41
0.42	0.04403 36511	0.00024 68896	-850	0.42
0.43	0.04425 16949	0.00021 80438	-751	0.43
0.44	0.04444 08178	0.00018 91229	-649	0.44
0.45	0.04460 09549	0.00016 01371	-551	0.45
0.46	0.04473 20511	0.00013 10962	-449	0.46
0.47	0.04483 40615	0.00010 20104	-350	0.47
0.48	0.04490 69511	0.00007 28896	-250	0.48
0.49	0.04495 06949	0.00004 37438	-151	0.49
0.50	0.04496 52778	0.00001 45829	-49	0.50

p	$\bar{S}_3''$	δ	δ^s	p
0.50	0.04496 52778	0.00001 45829	— 49	0.50
0.51	0.04495 06949	—0.00001 45829	49	0.51
0.52	0.04490 69511	—0.00004 37438	151	0.52
0.53	0.04483 40615	—0.00007 28896	250	0.53
0.54	0.04473 20511	—0.00010 20104	350	0.54
0.55	0.04460 09549	—0.00013 10962	449	0.55
0.56	0.04444 08178	—0.00016 01371	551	0.56
0.57	0.04425 16949	—0.00018 91229	649	0.57
0.58	0.04403 36511	—0.00021 80438	751	0.58
0.59	0.04378 67615	—0.00024 68896	850	0.59
0.60	0.04351 11111	—0.00027 56504	950	0.60
0.61	0.04320 67949	—0.00030 43162	1049	0.61
0.62	0.04287 39178	—0.00033 28771	1151	0.62
0.63	0.04251 25949	—0.00036 13229	1249	0.63
0.64	0.04212 29511	—0.00038 96438	1351	0.64
0.65	0.04170 51215	—0.00041 78286	1450	0.65
0.66	0.04125 92511	—0.00044 58704	1550	0.66
0.67	0.04078 54949	—0.00047 37562	1649	0.67
0.68	0.04028 40178	—0.00050 14771	1751	0.68
0.69	0.03975 49949	—0.00052 90229	1849	0.69
0.70	0.03919 86111	—0.00055 63838	1951	0.70
0.71	0.03861 50615	—0.00058 35496	2050	0.71
0.72	0.03800 45511	—0.00061 05104	2150	0.72
0.73	0.03736 72949	—0.00063 72562	2249	0.73
0.74	0.03670 35178	—0.00066 37771	2351	0.74
0.75	0.03601 34549	—0.00069 00629	2449	0.75
0.76	0.03529 73511	—0.00071 61038	2551	0.76
0.77	0.03455 54615	—0.00074 18896	2650	0.77
0.78	0.03378 80511	—0.00076 74104	2750	0.78
0.79	0.03299 53949	—0.00079 26562	2849	0.79
0.80	0.03217 77778	—0.00081 76171	2951	0.80
0.81	0.03133 54949	—0.00084 22829	3049	0.81
0.82	0.03046 88511	—0.00086 66438	3151	0.82
0.83	0.02957 81615	—0.00089 06896	3250	0.83
0.84	0.02866 37511	—0.00091 44104	3350	0.84
0.85	0.02772 59548	—0.00093 77962	3449	0.85
0.86	0.02676 51178	—0.00096 08371	3551	0.86
0.87	0.02578 15949	—0.00098 35229	3649	0.87
0.88	0.02477 57511	—0.00100 58438	3751	0.88
0.89	0.02374 79615	—0.00102 77896	3850	0.89
0.90	0.02269 86111	—0.00104 93504	3950	0.90
0.91	0.02162 80949	—0.00107 05162	4049	0.91
0.92	0.02053 68178	—0.00109 12771	4151	0.92
0.93	0.01943 51949	—0.00111 16229	4249	0.93
0.94	0.01829 36511	—0.00113 15438	4351	0.94
0.95	0.01714 26215	—0.00115 10296	4450	0.95
0.96	0.01597 25511	—0.00117 00704	4550	0.96
0.97	0.01478 38949	—0.00118 86562	4649	0.97
0.98	0.01357 71178	—0.00120 67771	4751	0.98
0.99	0.01235 26949	—0.00122 44229	4849	0.99
1.00	0.01111 11111	—0.00124 15838	4951	1.00

p	S_3''	δ	δ^3	p
0.00	0.01111 11111	-0.00124 15838	4951	0.00
0.01	0.00985 28615	-0.00125 82496	5050	0.01
0.02	0.00857 84511	-0.00127 44104	5150	0.02
0.03	0.00728 83949	-0.00129 00562	5249	0.03
0.04	0.00598 32178	-0.00130 51771	5351	0.04
0.05	0.00466 34549	-0.00131 97629	5449	0.05
0.06	0.00322 96511	-0.00133 38038	5551	0.06
0.07	0.00198 23615	-0.00134 72896	5650	0.07
0.08	0.00062 21511	-0.00136 02104	5750	0.08
0.09	-0.00075 04051	-0.00137 25562	5849	0.09
0.10	-0.00213 47222	-0.00138 43171	5951	0.10
0.11	-0.00353 02051	-0.00139 54829	6049	0.11
0.12	-0.00493 62489	-0.00140 60438	6151	0.12
0.13	-0.00635 22385	-0.00141 59896	6250	0.13
0.14	-0.00777 75489	-0.00142 53104	6350	0.14
0.15	-0.00921 15451	-0.00143 39962	6449	0.15
0.16	-0.01065 35822	-0.00144 20371	6551	0.16
0.17	-0.01210 30051	-0.00144 94229	6649	0.17
0.18	-0.01355 91489	-0.00145 61438	6751	0.18
0.19	-0.01502 13385	-0.00146 21896	6850	0.19
0.20	-0.01648 88889	-0.00146 75504	6950	0.20
0.21	-0.01796 11051	-0.00147 22162	7049	0.21
0.22	-0.01943 72822	-0.00147 61771	7151	0.22
0.23	-0.02091 67051	-0.00147 94229	7249	0.23
0.24	-0.02239 86489	-0.00148 19438	7351	0.24
0.25	-0.02388 23785	-0.00148 37296	7450	0.25
0.26	-0.02536 71489	-0.00148 47704	7550	0.26
0.27	-0.02685 22051	-0.00148 50562	7649	0.27
0.28	-0.02833 67822	-0.00148 45771	7751	0.28
0.29	-0.02982 01051	-0.00148 33229	7849	0.29
0.30	-0.03130 13889	-0.00148 12838	7951	0.30
0.31	-0.03277 98385	-0.00147 84496	8050	0.31
0.32	-0.03425 46489	-0.00147 48104	8150	0.32
0.33	-0.03572 50051	-0.00147 03562	8249	0.33
0.34	-0.03719 00822	-0.00146 50771	8351	0.34
0.35	-0.03864 90451	-0.00145 89629	8449	0.35
0.36	-0.04010 10489	-0.00145 20038	8551	0.36
0.37	-0.04154 52385	-0.00144 41896	8650	0.37
0.38	-0.04298 07489	-0.00143 55104	8750	0.38
0.39	-0.04440 67051	-0.00142 59562	8849	0.39
0.40	-0.04582 22222	-0.00141 55171	8951	0.40
0.41	-0.04722 64051	-0.00140 41829	9049	0.41
0.42	-0.04861 83489	-0.00139 19438	9151	0.42
0.43	-0.04999 71385	-0.00137 87896	9250	0.43
0.44	-0.05136 18489	-0.00136 47104	9350	0.44
0.45	-0.05271 15451	-0.00134 96962	9449	0.45
0.46	-0.05404 52822	-0.00133 37371	9551	0.46
0.47	-0.05536 21051	-0.00131 68229	9649	0.47
0.48	-0.05666 10489	-0.00129 89438	9751	0.48
0.49	-0.05794 11385	-0.00128 00896	9850	0.49
0.50	-0.05920 13889	-0.00126 02504	9950	0.50

p	S_3''	δ	δ^3	p
0.50	-0.05920 13889	-0.00126 02504	9950	0.50
0.51	-0.06044 08051	-0.00123 94162	10049	0.51
0.52	-0.06165 83822	-0.00121 75771	10151	0.52
0.53	-0.06285 31051	-0.00119 47229	10249	0.53
0.54	-0.06402 39439	-0.00117 08438	10351	0.54
0.55	-0.06516 98735	-0.00114 59296	10450	0.55
0.56	-0.06628 98439	-0.00111 99704	10550	0.56
0.57	-0.06738 28051	-0.00109 29562	10649	0.57
0.58	-0.06844 76822	-0.00106 48771	10751	0.58
0.59	-0.06948 34051	-0.00107 57229	10849	0.59
0.60	-0.07048 88839	-0.00100 54838	10951	0.60
0.61	-0.07146 30335	-0.00097 41496	11050	0.61
0.62	-0.07240 47439	-0.00094 17104	11150	0.62
0.63	-0.07331 29051	-0.00090 81562	11249	0.63
0.64	-0.07418 63822	-0.00087 34771	11351	0.64
0.65	-0.07502 40451	-0.00083 76629	11449	0.65
0.66	-0.07582 47439	-0.00080 07038	11551	0.66
0.67	-0.07658 73335	-0.00076 25896	11650	0.67
0.68	-0.07731 06439	-0.00072 33104	11750	0.68
0.69	-0.07799 35051	-0.00068 28562	11849	0.69
0.70	-0.07863 47222	-0.00064 12171	11951	0.70
0.71	-0.07923 31051	-0.00059 83829	12049	0.71
0.72	-0.07978 74439	-0.00055 43438	12151	0.72
0.73	-0.08029 65335	-0.00050 90896	12250	0.73
0.74	-0.08075 91439	-0.00046 26104	12350	0.74
0.75	-0.08117 40451	-0.00041 48962	12449	0.75
0.76	-0.08153 99822	-0.00036 59371	12551	0.76
0.77	-0.08185 57051	-0.00031 57229	12649	0.77
0.78	-0.08211 99439	-0.00026 42438	12751	0.78
0.79	-0.08233 14335	-0.00021 14896	12850	0.79
0.80	-0.08243 88839	-0.00015 74504	12950	0.80
0.81	-0.08259 10051	-0.00010 21162	13049	0.81
0.82	-0.08263 64822	-0.00004 54771	13151	0.82
0.83	-0.08262 49051	0.00001 24771	13249	0.83
0.84	-0.08255 22439	0.00007 17562	13351	0.84
0.85	-0.08241 98735	0.00013 23704	13450	0.85
0.86	-0.08222 55439	0.00019 43296	13550	0.86
0.87	-0.08196 79051	0.00025 76438	13649	0.87
0.88	-0.08164 55822	0.00032 23229	13751	0.88
0.89	-0.08125 72051	0.00038 83771	13849	0.89
0.90	-0.08080 13339	0.00045 58162	13951	0.90
0.91	-0.08027 67335	0.00052 46504	14050	0.91
0.92	-0.07968 18439	0.00059 48896	14150	0.92
0.93	-0.07901 53051	0.00066 65438	14249	0.93
0.94	-0.07827 56822	0.00073 96229	14351	0.94
0.95	-0.07746 15451	0.00081 41371	14449	0.95
0.96	-0.07657 14439	0.00089 00962	14551	0.96
0.97	-0.07560 39335	0.00096 75104	14650	0.97
0.98	-0.07455 75439	0.00104 63896	14750	0.98
0.99	-0.07343 08051	0.00112 67438	14849	0.99
1.00	-0.07222 22222	0.00120 85829	14951	1.00

(Received November 15, 1949)

室蘭附近の火山岩

佐藤文男

Volcanic Rocks in the Muroran District, Hokkaido

Fumio Sato

Abstract

It is the investigator's attempt to study following items during his petrological, chemical inquiries into the volcanic rocks in Muroran District (a part of the peninsula).

1. General Geology.
2. Occurrence and classification of these rocks.
3. quantitative studies.

By pursuing these studies, the investigator obtained such results as follow :

1. This province can be divided into two formations.
 - A. Lower formation generally consists of Green Tuff, Liparitic Tuff, intercalated Tufaceous Sand Stone and Shale. Its formation can be subdivided into zones on the basis of rock properties and its sedimentations.
 - a. Bokoi Green Tuff, sand stone bed.
 - b. Wanishi Liparitic Tuff bed.
 - c. Harikaramoi Liparitic Tuff bed.
 - B. Upper formation consists of Agglomerate intercalated Tufaceous Sand Stone and Shale.
 - C. The Geological Age of lower formation is considered to be Miocene period (in correlated with Kunnui Series in S-W province of Hokkaido) and Upper formation is considered to be Pliocene period (in correlated with Kuromatsunai Series in S-W province of Hokkaido).
2. These formations have been intruded by various kinds of volcanic dykes as follows :
 - a, Liparite.
 - b, Quartz Andesite.
 - c, Quartz bearing Augite andesite.
 - d, Tow Pyroxene Andesite.
 - e, Augite Andesite.
 - f, Propyrite.
 - g, Basalt, Basaltic Andesite.
3. The chemical composition of Volcanic rocks were determined with the analytical results and it was shown as follows :
 - a, SiO_2 contains from 52.72% to 71.60%.
 - b, CaO contains more than results of Dalys analysis.
 - c, K_2O contains less than results of Dalys analysis.
 - d, The rocks which contains about 60% of SiO_2 are most widely distributed in this district such as :
 - Two Pyroxene Andesite.
 - Augite Andesite.
 - Propyrite.

- e, The composition of Plagioclase has fairly basic position with the influence of CaO .
- 4. The results of studies in variation Diagram of Volcanic rocks show that the content of each element has the following relations:
 - a. The increase and decrease relation between the amount of $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ and SiO_2 was shown relative.
 - b. The increase and decrease relation between the amount of Al_2O_3 or CaO , or Fe_2O_3 and SiO_2 was shown reverse.
 - c. The increase and decrease relation between the amount of CaO and Fe_2O_3 was shown parallel.
 - d. Cali-alkali index showed from 6.55 to 60.0; its value proved to be high in Japanese-Petrological Province.

I. 序 言

室蘭市附近の地質圖幅は未だ刊行されていない。筆者は昨年度半島部の地質調査に着手して、その野外調査も一先ず終了した。更に本年度は、奥地鷲別岳を中心とした山岳地帯の野外踏査を実施すると共に、その傍ら半島部の調査資料について、研究、整理をした。特に地質部門については、奥地の山岳地帯との関連性があるので、更に今後の調査研究の結果にまつて、全貌も詳らかにされることになるうが、さしあたり、本地域に露出されている火山岩について、極めてその概況であるが、整理されたので報告する。踏査の不充分的點、未詳點、又岩石檢鏡實驗も種々の事情のため、結果を求めることの出来なかつた處、分析値も全分析が大半終了出来なかつた等、残された事項が多くあるが、これらは總て、今後の研究に俟つこととして、今日迄に終了した部分のみを取り纏めて、報告することにした。

本稿を草するに當り、御懇篤なる御教示を賜つた原田教授に深謝の意を表する。又調査にあたり、協力を仰いだ澤田理學士、並びに野外に、實驗室において、研究に援助された本學教官香川義郎氏に對して感謝したい。

II. 地 質 概 況

本地域は彎曲する半島で、外側即ち太平洋に面する海岸は、地勢急峻で斷層性海蝕崖を呈する海岸で、内側即ち室蘭港（噴火灣）に向つて屋根形に稍緩傾斜を一般に呈する。又外側は海蝕に抵抗を有する火山岩の、種々の規模を有する岩脈が發達するために、極めて出入に富んだ地形を呈して、自然の美觀を添えている。

本地域は大觀するに、殆ど全く火山性碎屑物の累積よりなつて、その主なるものは綠色乃至青色を呈する所謂綠色凝灰岩、白色乃至灰白色を呈する石英粗面岩質凝灰岩、又は白色凝灰岩、同時に場所によつては、集塊質乃至角礫質の凝灰岩に移化されていることが少なくない。又一方には通常の堆積物である砂岩、頁岩、泥岩も一部では可成りの厚い互層をなして

いる處があるが、いずれも凝灰質である。又本地域には處々に灰白色、灰黑色、赤褐色の風化面を有する集塊岩が發達して、上述の岩層中に挾在されている。

本地域の地層は上述の各岩層の性質及び其の成層狀態より、次の如く分類することにした。

1. 室蘭層群

本層群に屬すると見做される堆積層は、本地域では廣く分布する。半島構成上重要な位置を占めているのである。主として白色乃至灰白色の石英粗面岩質凝灰岩、綠色凝灰岩、凝灰質砂岩、頁岩よりなるが、然し堆積相により、場所によつて著しくその成層狀態を異にしている。著者は次の三累層に分ち、之を室蘭層群と假稱しておく。

a. 母戀綠色凝灰岩、砂岩層

本層は半島の中央部母戀地區に主として發達する地層で、軟質、粗鬆の凝灰岩、凝灰質砂岩で淡綠色を帯びる所が多い。本岩層は集塊質又は角礫質凝灰岩に移過されている處がある。チャラチナイ海岸、佛坂、日鋼正門前、同埠頭、中濱、マスイチ濱附近では、所謂綠色凝灰岩が著しく挾在されている。又風化面が赤褐色の集灰岩を交え、尙場所によつては淡灰乃至淡綠青色の凝灰質頁岩を挾在する。

b. 輪西石英粗面岩質凝灰岩層

本層はトツカリシヨ岬～母戀驛線を堺とする半島の以北に廣く發達する岩層で、白色又は灰白色の石英粗面岩質凝灰岩を主として、之に凝灰質砂岩、凝灰質頁岩、灰白色の集塊岩を夥しく挾在する。然しトツカリシヨ岬附近では、石英粗面岩、安山岩、凝灰岩、頁岩の大小岩礫を含み、角礫質に移化されて、その堆積相の著しい變化を示している。ハリカラモイ海岸の石英粗面岩質凝灰岩とは相前後して、整合的に堆積されたものと考えられる。

c. ハリカラモイ石英粗面岩質凝灰岩層

本層はハリカラモイ海岸より半島の先端部に近い所まで發達する岩層で、白色乃至灰白色の極めて厚い岩層で、石英粗面岩、安山岩、凝灰岩、頁岩等の大小の角礫を含む極めて特徴ある凝灰岩層である。上部には凝灰質砂岩、凝灰質頁岩、泥岩を挟み、又稀に集塊岩が挾在することがある。又ハリカラモイ海岸では綠色凝灰岩を挾在する。

以上本層群の概観であるが、これらは本道西南部に廣く發達する。新第三紀の訓縫統¹⁾に對比されるものであろう。

2. 小橋内噴出物層

1) 長尾巧, 佐々保雄: 地質雜 40 卷 483 號 (昭'8) p. 754, 755.

„ „ 480 („) p. 561.

„ 41 485 („) p. 214.

本層は室蘭驛～小橋内海岸，チャラナイ～オーツク海岸，電信濱，イタンキ岬等に發達する岩層で，主として灰白色の集塊岩よりなつていて，之に凝灰質砂岩，同頁岩，白色の泥岩を挟在する處がある。室蘭驛～小橋内海岸では，角礫質に移過されている處が少くない。小橋内噴出物層と假稱しておく。下部層との關係は電信濱の本層は不整合に相接するものようである。知り得る限りでは本層は，本道西南部に廣く發達する，新第三紀の黒松内統¹⁾に對比されるものであらう。

III. 種類と産状

本地域に廣く露出されている火山岩類は，前述の地層を貫き，大小種々の規模を有する岩脈で，その種類は SiO_2 が 71% 前後の酸性岩より， SiO_2 が 52% 前後の鹽基性岩に及ぶ次の種類がある。

- a. 石英粗面岩
- b. 石英安山岩
- c. 含石英輝石安山岩
- d. 複輝石安山岩
- e. 輝石安山岩
- f. 變朽安山岩
- g. 玄武岩並びに玄武岩質安山岩

之を顯微鏡下において，斑晶鑛物の多少，石基の構造，化學成分により更に幾つかの型に分類を試みた。その詳細は別項にゆずることとする。

次にこれらの岩脈と堆積層との關係は，凡そ次の通りである。

1. 母戀綠色凝灰岩，砂岩層を貫いているもの
 - a. 石英粗面岩 (マスイチ，ハリカラモイ海岸に露出するもの)
 - b. 石英安山岩 (日鋼埠頭附近に露出するもの)
 - c. 含石英輝石安山岩 (室蘭バス會社裏，母戀局裏，母戀奥に露出するもの)
 - d. 變朽安山岩 (チャラチナイ，窓岩海岸に露出するもの)
 - e. 輝石安山岩 (ボンモイ，オーツク海岸，母戀奥に露出するもの)
 - f. 玄武岩質安山岩 (測量山の骨格をなすもの)
2. 輪西石英粗面岩質凝灰岩層を貫いているもの
 - a. 複輝石安山岩 (母戀富士の骨格，輪西驛西，奥輪西，ダイヤモンド岬，御前水右手

1) 長尾巧，佐々保雄：地質雜 40 卷 485 號 (昭 9) p. 225.

„ 40 480 („) p. 571.

„ 41 485 („) p. 227.

の山に露出するもの)

b. 玄武岩 (御前水の左手の山)

3. ハリカラモイ石英粗面岩質凝灰岩層を貫いているもの

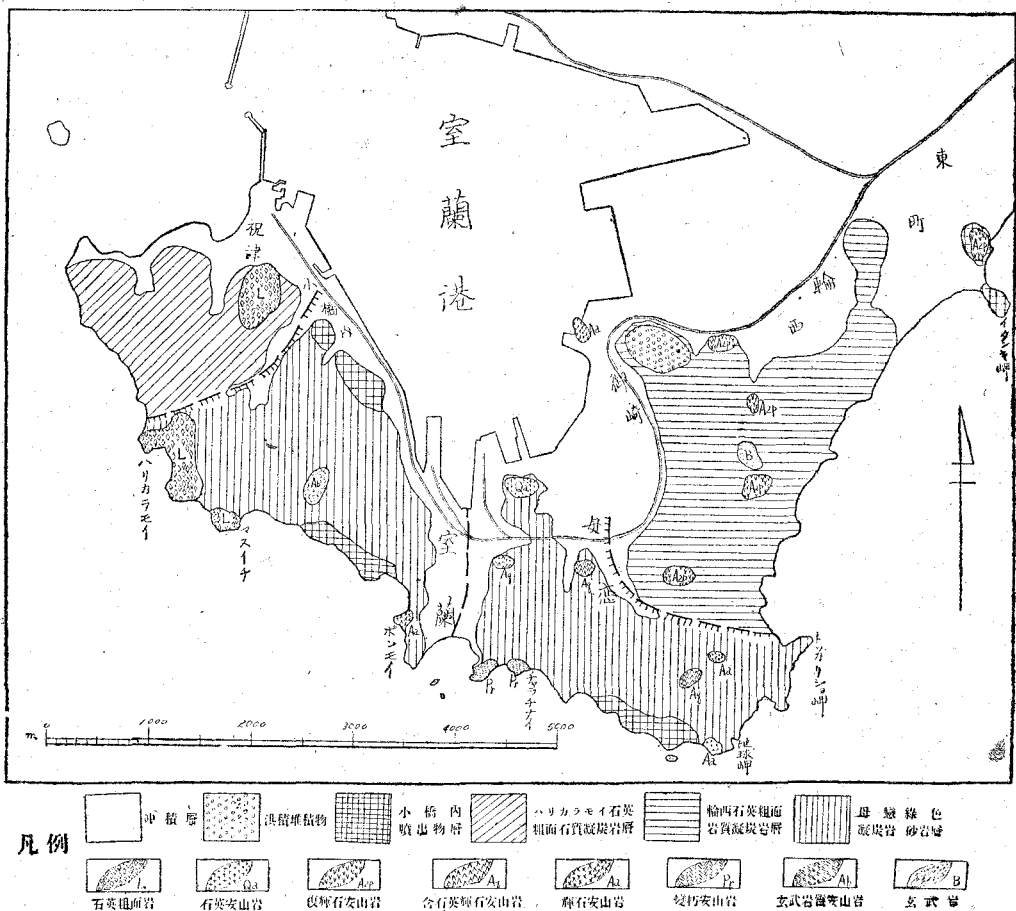
石英粗面岩 (祝津岬に露出するもの)

4. 小橋内噴出物層を貫いているもの

複輝石安山岩 (イタンキ岬に露出するもの)

以上各種類の火山岩の噴出時代については、本道西南部地方において、既に多く報告¹⁾されているが、本地域においても、石英粗面岩を始め、その多くは室蘭層群堆積後、小橋内噴出物層堆積以前のものではなかろうか、更に今後の研究に俟つて明らかにされることであろう。

第1圖 室蘭市半島部地質略圖



1) 長尾巧, 佐々保雄: 地質雑 41 卷 488 號 (昭 9) p. 221.

IV. 肉眼的並に顯微鏡的の性質

前述の如く本地域に露出する火山岩は廣き分布を有し、又其の種類も多いが、これらについてその概要を述べる。

1. 石英粗面岩 (祝津岬, ハリカラモイ並びにマスイチ海岸に岩脈をなすもの)

三地域に露出せる本岩は、殆ど同一のものであるが、著者は岩石の有する化學成分より特に SiO_2 の含有量によつて二つの型に分けた。

a. α 型—石英粗面岩

本型に屬するものは祝津岬、並びにハリカラモイ海岸に露出する。肉眼的に帶緑灰色乃至淡灰白色の粗糲の斑狀岩で、之を鏡下で窺うと、斑晶として石英、斜長石、角閃石、並びに稀に普通輝石の小結晶を含有している。石英は大型で最大 1.2~1.0 mm の結晶であるが、岩漿熔融のため概ね圓形又は灣入形を呈して、かつ破碎されているものがある。斜長石と共に多量に存在する。斜長石は自形又は半自形で大型の結晶が多く、最大 3.0~2.0 mm 前後で聚片双晶をするものが多く、累帯構造の發達が著しい。(010) に垂直なる斷面での、アルバイト双晶片から測つた最大消光角から、凡そ $\text{Ab}_{50}\sim\text{Ab}_{45}$ の成分を有する曹灰長石に相當する。表面變質するものもあり、絹雲母化、綠泥石化が著しい。磁鐵礦、褐色の玻璃質物質の包裹物があるが、比較的に少い。有色礦物としては角閃石が最も多いが、其の量は前述の二礦物に比しては極めて少量である。然も一般に小さく、最大 4.0~3.0 mm の柱狀結晶で、青綠色で多色性が著しい。X=淡黃青色、Z=暗青綠色、磁鐵礦縁を有する。變質の度著しく、綠泥石化、磁鐵礦化している。普通輝石は極めて稀に含有されており、半自形で淡綠色、多色性は殆どなく、0.25 mm 前後である。磁鐵礦の斑晶は少いが、石基中に粒狀をして多量に存在する。

石基は微針狀の斜長石、粒狀の輝石、磁鐵礦、玻璃質物質の外に石英がある。又多量の放射纖維狀の集合物の綠泥石とからなつている。概ね隱微晶質構造を呈している。

本岩を化學分析に付したところ第1表のような結果を得た。Daly の流紋岩、並びに石英安山岩の兩成分に比較してみた。分析値は流紋岩に可成り近い値を示している。然し Fe_2O_3 (FeO を含む)、 CaO はそのいずれよりも多く、之に反して K_2O はそのいずれよりも少い。このことは、礦物成分にも現われて珪酸の量に比して、稍基性の斜長石の成分を示している。

b. β 型—石英粗面岩

新鮮なものは極めて緻密な帶青綠色の斑狀岩で、之を鏡下で窺うと、斑晶としては石英、斜長石、角閃石、稀に普通輝石の小晶を含有している。石英は大型のもので最大 1.3 mm 前後で多量に含有され、岩漿熔融のために、概ね圓形を呈しており、破碎されたものが多く、

又破砕面に沿つて褐色の玻璃質物質によつて浸潤されている。斜長石は石英と同じ大型で最大 2.3 mm に達する。かつ多量に含有されている。聚片双晶をなすが、累帯構造は著しくない。(010) 面に垂直な断面でのアルバイト双晶片で測つた最大消光角から、凡そ $Ab_{50} \sim Ab_{45}$ の曹灰長石に相當する。表面は比較的に新鮮で變質の度は少い。磁鐵礦粒、綠泥石、玻璃質物質を包裹する。有色礦物としては、角閃石が最も多いが、其の量は前の礦物に比しては極めて少量である。最大 0.7 mm 前後の柱狀結晶で、青綠色、多色性が著しい。普通輝石は稀に含有され、淡綠青色、多色性は殆どない。磁鐵礦の斑晶は少量で、石基中に粒狀をして多量に含有されている。

石基は暗灰色で、斜長石、輝石、綠泥石、玻璃質物質、石英からなつており、隱微晶質構造を呈している。

本岩を化學分析に付したが、第 1 表の如き結果を得た。之を Daly の石英安山岩、並びに流紋岩の平均化學成分と比較したが、本岩は α 型より更によく石英安山岩に近い。CaO は更に α 型より多く、 K_2O はそのいずれよりも少い。又 SiO_2 は α 型よりも可成り少い。 α 型と β 型を分類した點はここにあるが、構成礦物成分並びに石基の構造は α 型に酷似している。

第 1 表

	石英粗面岩 (祝津)	石英粗面岩 (ハクカラモイ)	石英粗面岩 (マスイチ)	90種石英安山岩 ¹⁾ の平均化學成分	24種流紋岩の ²⁾ 平均化學成分
SiO ₂	71.60	71.10	67.80	65.63	72.90
Al ₂ O ₃	13.71	13.87	14.28	16.25	14.18
Fe ₂ O ₃	} [*] Fe ₂ O ₃ 4.04	} 4.00	} 5.75	2.33	1.65
FeO				1.90	0.31
MgO	0.75	0.75	0.95	1.41	0.42
CaO	3.70	3.85	4.50	3.46	1.13
Na ₂ O	3.64	3.65	3.55	3.97	3.54
K ₂ O	1.27	1.20	1.25	2.67	3.94
H ₂ O +	—	—	—	1.50	1.33
H ₂ O —	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	0.57	0.48
P ₂ O ₅	—	—	—	0.15	0.01
MnO	—	—	—	0.06	0.13
Total				100.00	100.00

1) R. A. DALY, Igneous rocks and the depths of the earth, (1933) p. 15.

2) R. A. DALY, loc. cit, (1933) p. 9.

備考

H₂O(±)・TiO₂・P₂O₅・MnO は定量せず。* Fe₂O₃ は全鐵分を表わす。

2. 石英安山岩 (日鋼埠頭附近に岩脈をなすもの)

本岩は日本製鋼所前の埠頭附近に岩脈をなして露出する。肉眼的に帯緑灰色の粗鬆の斑状岩で、之を鏡下に窺うと、斑晶として石英、斜長石、角閃石、紫蘇輝石、普通輝石を有している。石英は大なる斑晶で最大 2.0 mm に達する。圓味を有し、かつ破碎されている。表面は新鮮である。磁鐵礦粒を多量に包裹する。斜長石は最大 1.7 mm に達する。自形又は半自形で聚片双晶をするものが多く、累帯構造の發達は不良である。(010)に垂直な断面でのアルバイト双晶片から測つた最大消光角から $Ab_{45} \sim Ab_{55}$ の曹灰長石に相當する。表面の新鮮なものは少い。輝石類、磁鐵礦粒、綠泥石、褐鐵礦物質を包裹する。角閃石は自形又は半自形、最大 1.3 mm 多色性が著しい。X=黄綠色、Z=暗綠色、直消光に近い。磁鐵礦縁を有する。紫蘇輝石は平均 0.3 mm 前後のもので直消光、多色性が著しい。X=淡黄綠色、Z=緑青色、變質して綠泥石化、褐鐵礦化しているものがある。普通輝石は淡緑色で多色性を欠き、最大 1.1 mm で新鮮なものは少い。綠泥石化、磁鐵礦化する。半自形、粒状をなすものが多い。磁鐵礦、斜長石の包裹物がある。

石基は褐灰色で析子状、針状の斜長石、粒状の輝石、磁鐵礦、玻璃質物質からなる。微品質の構造を有する。

第 2 表

	石英安山岩	90種石英安山 ¹⁾ 岩の平均成分	24種流紋岩 ²⁾ の平均成分
SiO ₂	63.46	65.68	72.90
Al ₂ O ₃	14.60	16.25	14.18
Fe ₂ O ₃	* 7.87	2.33	1.65
FeO	—	1.90	0.31
MgO	2.25	1.41	0.40
CaO	5.55	3.46	1.13
Na ₂ O	3.45	3.97	3.54
K ₂ O	1.00	2.67	3.94
H ₂ O+	---	1.50	1.33
H ₂ O-	---	---	---
TiO ₂	---	0.57	0.43
P ₂ O ₅	---	0.15	0.01
MnO	---	0.06	0.13
Total		100.00	100.00

1) R.A. DALY, Igneous rocks and the depths of the earth, (1933), p. 15.

2) R.A. DALY, loc. cit, p. 9, 1933.

H₂O(±), TiO₂, P₂O₅, MnO, は定量せず。

* Fe₂O₃ は全鐵分を表わす。

本岩を化學分析に付したが、第2表の如き結果が得られた。Daly の石英安山岩、並びに流紋岩の平均化學成分と比較した。本岩は最も良く石英安山岩に近い成分を有している。即ち、SiO₂, Al₂O₃ においては稍少いが、之に反して Fe₂O₃ (FeO を含む), CaO においては遙かに多い。又アルカリ特に K₂O はそのいずれよりも少い値を有している。

3. 複輝石安山岩 (母戀富士、輪西、奥輪西、御前水、イタンキ岬に岩脈をなすもの)

五地域に露出する本岩を、斑晶の量、其の大きさ、並びに石基の構造によつて、四つの型に分類した。

a. α型—複輝石安山岩

本岩を代表するものは、イタンキ岬海岸に露出するもので、肉眼的に帯赤色のものと、黒灰色の稍粗鬆の斑状岩で、之を鏡下で窺うと斑晶として多数の斜長石、輝石類が含有されている。特に有色鉱物の量が多く、かつ大型の結晶を示すことが本岩の特徴である。斜長石は自形又は半自形で大型の結晶が多い。一般に 1.0 mm 前後である。表面は一般に新鮮であるが、帯赤色の本岩では破碎面に沿い、赤褐色の褐鐵礦質物質により著しく染侵されている。果帯構造の發達は餘り良くない。聚片双晶が多く (0|0) に垂直な断面でのアルバイト双晶片から測つた最大消光角より、凡そ $Ab_{85} \sim Ab_5$ の曹灰長石に相當する。輝石類、磁鐵礦の包裹物が多く、特に輝石類は自形又は半自形を呈する大型の結晶が包裹され、又其の先端を突入しているものがある。有色鉱物である紫蘇輝石、並びに普通輝石は、其の量と大きい結晶を有することが、本岩の特徴である。紫蘇輝石は柱狀の自形又は半自形の結晶で、淡青綠色、直消光、多色性が著しい。最大 1.2 mm 前後である。帯赤色の本岩中のものは變質の度が著しく、綠泥石化、磁鐵礦化、褐鐵礦化するものが多い。又結晶の周縁は黒色の磁鐵礦縁を有するものが多い。普通輝石は最大 2.0 mm に達する大型結晶があり、淡綠色で多色性を缺く、紫蘇輝石により突入されているものがある。又磁鐵礦、斜長石の包裹物を有する。磁鐵礦は斑晶として存在する事は少い。石基中に粒状をして含有されている。

石基は暗灰色で斜長石の微晶、輝石類、磁鐵礦、綠泥石、灰色又は褐色の玻璃、褐鐵礦等よりなつて微晶質構造を呈している。

本岩を化學分析に付したところ第 3 表のような結果を得た。之を Daly の紫蘇輝石安山岩の平均成分と比較したが、 Al_2O_3 は遙かに少く、 MgO も少いが、 Fe_2O_3 (FeO を含む) は稍多く、 CaO も多かつた。大體において Daly の分析に近い値を得た。

b. β 型—複輝石安山岩

本岩を代表するものは、輪西驛前國道面に沿つた石切場に露出するもので、斑晶として斜長石、輝石類が認められるが α 型に比較して特に輝石類の含有量が少い。斜長石は一般に 1.0 mm 前後で、果帯構造は著しくない。變質の度少く、表面の新鮮なものが多い。(0|0) に垂直な断面に現われたアルバイト双晶片から測つた最大消光角から、凡そ $Ab_{85} \sim Ab_5$ の曹灰長石に相當している。双晶は特に聚片双晶が著しくみられる。磁鐵礦、輝石類等の包裹物がある。有色鉱物である紫蘇輝石、普通輝石は α 型に比較して其の量は少い。

c. γ 型—複輝石安山岩

本岩を代表するものは、母戀富士を構成する岩體で、肉眼的には淡綠色の斑状岩で、之を鏡下で窺うと、斑晶として石英、斜長石、輝石類等を含有しているが、 α 型、 β 型に比較して其の形は小さく、有色鉱物の量が少い。かつ又本岩は石英を含有している。この石英は最大 0.25 mm で概ね圓形を呈して、表面は新鮮である。かつ少量含有されている。斜長石は

概ね聚片双晶を示して、平均 0.7~0.6 mm の小型の結晶で、累帯構造はその發達が不良である。(0|0) の面に垂直な断面でのアルバイト双晶片から測つた、最大消光角から、凡そ Ab_{45} ~ Ab_{35} の曹灰長石に相當している。表面が新鮮なものは少くて、變質の度が著しい。輝石類、磁鐵礦粒等の多數の包裹物が含有されている。有色礦物である紫蘇輝石、普通輝石は小型の結晶で、その量も少い。即ち紫蘇輝石は最大 0.25 mm でその量も少く、淡綠色、多色性を有し、直消光をする。普通輝石は小型の粒狀の結晶が多く、最大 0.6 mm、一般に 0.4 mm 前後で、多色性を缺き、綠泥石化したものが多くみられる。磁鐵礦は斑晶としては、多くは含有されず、石基中に粒狀をなして存在する。

石基は暗灰色で、微針狀の斜長石、輝石粒、磁鐵礦粒等の外に、輝石類の綠泥石化したもの、破璃質物質によつて構成される。潜晶質の構造を呈する。

本岩を化學分析に付したところ、第 3 表の如き値を得た。

Daly の紫蘇輝石安山岩の平均成分と比較して、大體 α 型と同様であることが知られた。

d. δ 型—複輝石安山岩

本岩を代表するのは奥輪西及びイタンキ岬北側に露出するもので、肉眼的に帶綠灰色の粗糲の岩石で、鏡下では斑晶として斜長石、輝石類が含有されている。兩者とも α 型、 β 型と共に大型の結晶であるが、石基の

構造を異にすることが特徴である。

斜長石は聚片双晶が多く認められ、

最大 1.3 mm 一般には 0.8~0.6 mm 前後で、表面の新鮮なものが多い。

(0|0) に垂直なアルバイト双晶片か

ら測つた最大消光角より、凡そ Ab_{45}

~ Ab_{35} の曹灰長石に相當する。磁鐵

礦、輝石類の包裹物がある。紫蘇輝

石は本岩中にはかなり多量に存在し

て、最大 0.8 mm に達する柱狀結晶

で、直消光、多色性が著しい。普通輝

石は淡綠色で多色性は殆どなく、最

大 1.8 mm に達するものがある。一

般に表面は新鮮である。磁鐵礦、斜

長石を包裹する。磁鐵礦は斑晶とし

ては殆ど認められない。石基中に又

第 3 表

	複輝石安山岩 (イタンキ岬)	複輝石安山岩 (母戀富士)	20種紫蘇輝石 ¹⁾ 安山岩の平均成分
SiO ₂	60.86	59.35	59.48
Al ₂ O ₃	14.80	15.51	17.38
*Fe ₂ O ₃	} 9.20	} 9.55	2.96
Fe ₂ O ₃			3.67
FeO	2.50	2.55	3.28
MgO	7.15	7.20	6.61
CaO	3.01	2.95	3.41
Na ₂ O	0.87	0.85	1.64
K ₂ O	—	—	0.74
H ₂ O+	—	—	—
H ₂ O—	—	—	—
TiO ₂	—	—	0.48
P ₂ O ₅	—	—	0.20
MnO	—	—	0.15
Total			100.00

1) R.A. DALY, Igneous rocks and the depths of the earth, (1933) p. 16.

備 考

H₂O(±), Ti₂O, P₂O₅, MnO は定量せず。

* Fe₂O₃ は全鐵分を表わす。

は他礦物中に含有される。

石基は褐灰色で斜長石の微晶、輝石類、磁鐵礦粒より構成されて、微粒顆狀の構造を呈する。石基中には玻璃質物質も含有されている。 δ 型に分類されたものは、この構造によるものである。

4. 含石英輝石安山岩 (母戀驛前, 奥母戀右手山, 室蘭バス會社前に岩脈をなすもの)

三地域に露出する本岩は礦物成分、石基の構造によつて二つの型に分類した。

a. α 型—含石英輝石安山岩

本岩を代表するものは、母戀驛前、室蘭バス會社前に露出するもので、肉眼的には灰黑色、又は黝黑色、緻密且つ堅い岩石で、鏡下に窺うと、斑晶として斜長石、輝石の外に、稀に石英が含有されている。斜長石は最大 2.0 mm 前後の自形又は半自形の結晶で、累帯構造の發達がある。(0|0)面に垂直な断面のアルバイト双晶片から測つた最大消光角から、凡そ $Ab_{45} \sim Ab_{55}$ の曹灰長石に相當し、表面の變質の度は少い。輝石類、斜長石、磁鐵礦を包裹する。普通輝石は斑晶としてはその量が少く、最大 1.4 mm に達するが、一般には 0.35~0.2 mm 前後で、新鮮なものは少い。變質して綠泥石化、褐鐵礦化しているものが多い。淡綠色、多色性はない。石英は斑晶としては極めて稀で大きさ 1.0 mm に達する。表面は新鮮で圓味を有する。磁鐵礦は粒狀をして散在し斑晶としては少い。

石基は灰色で玻璃質物質、針狀の斜長石、輝石粒、綠泥石、磁鐵礦よりなる。微晶質の構造を呈する。又本岩は變朽安山岩化作用を受けている。

b. β 型—含石英輝石安山岩

本岩を代表するものは母戀奥右手に露出するもので、肉眼的に黝黑色、緻密の岩石で、鏡下に斑晶として斜長石、少量の輝石、稀に石英が見られる。斜長石は最大 1.3 mm、その量は極めて少ない。一般に新鮮で包裹物も少い。成分の決定は薄片からは好條件のものは得られず、決定困難であつたが、多分 α 型に近いものであろう。石英は最大 1.0 mm に達するが、極めて稀に存在する。普通輝石は淡綠色で最大 0.2 mm 位のもので、稀にしかなく、多色性はない。磁鐵礦は斑晶としては稀で、石基中に散在する。

石基は暗灰黑色で微針狀の斜長石が、玻璃質物質中に散在し、有色礦物は認められない。ハイアロピリテックの構造を呈する。本岩は α 型に比較して、極めて斑晶礦物の量が少いこと、又石基の構造を異にしている。

5. 輝石安山岩 (母戀奥, ダイヤモンド岬, オーツク海岸, ボンモイ海岸に岩脈をなすもの)

各地域に露出する本岩は、礦物成分の多少、變質の度によつて二つの型に分類した。

a. α 型—輝石安山岩

本岩を代表するものは、母戀奥並びにダイヤモンド岬に露出するもので、肉眼的には灰色又は帯緑灰色の粗粒の岩石で、有色鉱物としては輝石が含有されるが、その量は少ない。斜長石は最大 1.8 mm に達する、聚片双晶がよく発達する。累帯構造の発達は著しくない。(010)面に垂直な断面のアルバイト双晶片で測つた最大消光角から凡そ、 $Ab_{45} \sim Ab_{55}$ の曹灰長石に相當する。輝石類、磁鐵礦粒が包裹されている。普通輝石はその量少く、最大 0.6 mm 前後で淡緑色、多色性はない。新鮮なものが多く、變質しては綠泥石化している。磁鐵礦の斑晶は少く、石基中に微晶をして含有される。

石基は褐灰色で、微針狀の斜長石、玻璃質物質、磁鐵礦粒、輝石類で構成され、綠泥石も認められる。微晶質の構造を呈している。

b. β 型一輝石安山岩

本岩を代表するものはオーツク海岸、ボンモイ海岸に露出するもので、肉眼的に黝黒色の緻密な岩石で、鏡下に窺えば、斑晶として斜長石があり、有色鉱物は餘り認められないが、又は大部分變質し褐鐵礦化して、極めて少量の輝石が含有されている。斜長石は最大 1.9 mm に達するものもあるが、一般には 1.0~0.8 mm 前後で、累帯構造の発達は良好である。聚片双晶が著しく、かつ表面の變質の度が著しい。(010)に垂直な断面のアルバイト双晶片から測つた、最大消光角によつて、凡そ

$Ab_{45} \sim Ab_{55}$ の曹灰長石に相當する。普通輝石は斑晶として新鮮なものは極めて量が少く小型で、最大 0.6 mm 前後である。總べて變質して綠泥石化、特に磁鐵礦化するものが大部分である。磁鐵礦は二次的に變質したものが多し。

石基は灰色で極めて微針狀の斜長石、綠泥石、磁鐵礦粒より成る。微晶質の構造を有する。ボンモイ海岸のものは多量の綠泥石の微晶がある。

本岩を化學分析に付して第4表の如き結果を得た。Daly の普通輝石安山岩並びに紫蘇輝石安山岩の平均成分と比較してみた。 SiO_2 は兩

第 4 表

	輝石安山岩 (オーツク海)	33種普通輝 ¹⁾ 石安山岩の平均成分	20種紫蘇輝 ²⁾ 石安山岩の平均成分
SiO_2	61.45	57.50	59.48
Al_2O_3	14.86	17.33	17.38
$*Fe_2O_3$			
Fe_2O_3	} 9.30	3.78	2.96
FeO		3.62	3.67
MgO	2.30	2.86	3.28
CaO	6.71	5.83	6.61
Na_2O	3.25	3.53	3.41
K_2O	0.80	2.36	1.64
$H_2O +$	---	1.88	0.74
$H_2O -$	---	---	---
TiO_2	---	0.97	0.48
P_2O_5	---	0.30	0.20
MnO	---	0.22	0.15
Total		100.00	100.00

1) R.A. DALY, Igneous rock and the depth, of the earth, (1933) p. 16.

2) R.A. DALY, Igneous rocks and the depths of the earth, (1933) p. 16.

備考 H_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO は定量せず。

* Fe_2O_3 は全鐵分を表わす。

者のいずれよりも多く、 Al_2O_3 、 MgO はいずれよりも少く、 Fe_2O_3 (FeO を含む)、 CaO は多い。即ち本岩は化学成分よりは、Daly の輝石安山岩に近い成分を有しているが、 SiO_2 、 Al_2O_3 が少く、 Fe_2O_3 (FeO を含む)、 CaO は遙かに多い特徴を示している。

6. 變朽安山岩 (チャラチナイ、窓岩海岸に岩脈をなすもの)

本岩は肉眼的に帶緑灰色、緻密でやや粗鬆のもので、特徴ある岩石である。鏡下では斑晶として斜長石があり、有色礦物は總べて綠泥石化しており、二次的の石英も含まれている。斜長石は最大 1.3 mm に達するが、一般に小さい。累帯構造の發達は極めて不良。新鮮なものは少く、大部分は變質されて陶土化、方解石化、絹雲母化されている。又二次的の石英の晶出もある。(010) に垂直な斷面で、アルバイト双晶片で測つた最大消光角から、 $\text{Ab}_{90} \sim \text{Ab}_{45}$ の中性長石、又は曹灰長石の平均成分のものが多し。聚片双晶は著しく包裹物は少い。輝石は總べて變質され、綠泥石化しその量が多く、深青色で多色性は著しい。 $X = \text{綠黃色}$ 、 $Z = \text{深綠青色}$ である。一般に 0.8~0.6 mm 程度である。黄鐵礦は斑晶としては多くは含有されず、石基中に含まれる。

石基は針狀、粒狀の斜長石、綠泥石、二次的の石英、黄鐵礦等より構成されている。變朽安山岩としての特徴を呈している。

7. 玄武岩 (御前水左手山、測量山の骨格を構成し岩脈をなすもの)

二地域に露出する本岩は、極めてよく酷似しているが、測量山の本岩は玄武岩質である。

a. 御前水玄武岩

本岩は肉眼的に細粒、緻密の灰色の岩石で、斑晶は極めて稀である。鏡下では斜長石が稀に双晶して、大型の斑晶を呈し、最大 1.3 mm 前後のものがあり、表面は極めて新鮮である。その成分の決定は斑晶の少い點より、困難であつたが、凡そ Ab_{60} 位のかなり基性の曹灰長石に相當するものであろう。普通輝石は斑晶としては殆ど認められない。磁鐵礦も斑晶はなく、石基中の微晶として多量に存在する。

石基は短冊狀の斜長石が多量にあり、平均 0.25 mm 前後で、その間を 0.05~0.04 mm 程度の粒狀をした輝石が埋め、かつ磁鐵礦粒も多量に見られる。完晶質填間構造を呈する。

b. 測量山玄武岩質安山岩

本岩は灰色の稍細粒、緻密の岩石で肉眼的に、御前水のものより斑晶が多く、斑狀岩を呈する。鏡下では斑晶として斜長石、稀に輝石の存在が見られる。斜長石は最大 2.0 mm に達する大型の結晶がある。且つかなり多量に存在する。累帯構造の發達は不良である。多くは聚片双晶をする。(010) 面に垂直な斷面におけるアルバイト双晶片から測つた、最大消光角によつて、凡そ $\text{Ab}_{55} \sim \text{Ab}_{60}$ の基性の曹灰長石に相當する。表面は比較的に新鮮であるが

變質しているものもある。輝石は普通輝石で存在は稀である，最大 1.0 mm. 多色性を有する。淡綠色である。磁鐵礦は斑晶とし認めてられるものはなく，石基中に多量に微晶として存在する。

石基は多量の短冊狀の斜長石の微晶が散在し，その間を粒狀の輝石，磁鐵礦粒によつて占められている。斜長石は平均 0.12~0.08 mm で玻璃質は認められない。完晶質填間構造を呈する。

御前水玄武岩並びに測量山玄武岩質安山岩を化學分析に付したが，第 5 表の如き結果を得た。Daly の玄武岩，普通輝石安山岩の平均成分と比較してみれたが，兩者共に玄武岩に比して， SiO_2 ， Al_2O_3 ， CaO が稍多く， MgO は稍少い値を得た。一般に兩者共に玄武岩と普通輝石安山岩の中間の値を示していることが知られた。

第 5 表

	玄 武 岩 (御 前 水)	玄武岩質安山岩 (測 量 山)	198 種玄武岩 ¹⁾ の平均成分	33種普通輝石安 ²⁾ 山岩の平均成分
SiO_2	53.78	52.72	49.06	57.50
Al_2O_3	16.95	18.10	15.70	17.33
* Fe_2O_3	} 11.85	} 11.50	5.38	3.78
FeO			6.37	3.78
MgO	3.20	3.30	6.17	2.86
CaO	8.50	9.02	8.95	5.83
Na_2O	2.70	2.70	3.11	3.53
K_2O	0.80	0.85	1.58	2.36
$\text{H}_2\text{O}+$	---	---	1.62	1.88
$\text{H}_2\text{O}-$	---	---	---	---
TiO_2	---	---	1.36	0.79
P_2O_5	---	---	0.45	0.30
MnO	---	---	0.31	0.32
Total			1000.00	100.00

1) R. A. DALY, Igneous rocks and the depths of the earth, (1933) p. 17.

2) R. A. DALY, Igneous rocks and the depths of the earth, (1933) p. 16.

備 考

$\text{H}_2\text{O}(\pm)$, TiO_2 , MnO , P_2O_5 は定量せず。

* Fe_2O_3 は全鐵分を表わす。

以上本地域に露出する各種岩石の概要の記載をしたが，岩石の種類及びその型式と，斑晶礦物成分及びその量との関係を示す一覽表を第 6 表として掲げておいた。

第 6 表

斑 晶 鑛 物 岩 石 種 類		石 英	長 石	角閃石	普輝 通石	紫輝 蘇石	磁鐵鑛	綠泥石	備 考
石英粗面岩	α 型	××	×××	××	×		×	××	SiO ₂ 71.60%
	β 型	×××	×××	××	×		××	×	SiO ₂ 67.80%
石 英 安 山 岩		××	×××	×	××	××	××	×	
複 輝 石 安 山 岩	α 型		××××		××××	××××	×	×	
	β 型		×××		×××	×××	××	×	
	γ 型	×	×××		××	×	×××	×××	
	δ 型		××××		××××	××××	××	××	
含 石 英 輝石安山岩	α 型	×	××××		×××		×××	×××	
	β 型	×	×		×		×		
輝石安山岩	α 型		××××		××		×××	×	
	β 型		×××		×		×××	×××	
變 朽 安 山 岩		××	×××		××		×××	××××	
玄 武 岩	御前水 玄武岩		×		×		×	×	SiO ₂ 53.78%
	玄武岩 質安山 岩		×××		×		×	×	SiO ₂ 52.72%

備 考 ×× 印は 斑晶鑛物相互の比較量を示す。

V. 岩石學的, 化學的の特性

以上の如く火山岩の個々について記載を行つたが、之を總括してみれば、各岩は岩石學的、化學的の共通の特性があることが知られる。即ち總べての岩石の斑晶斜長石が第7表に示すように、珪酸量に比してかなり灰長石分に富んだものであること、即ち化學成分よりはCaOに富み、之に反してK₂Oが著しく少い事が特性であらう。このことは神津教授の本邦火山の特徴として指摘されていることによく一致する¹⁾。又そのアルカリ-石灰指數を求めたが、第2圖の如く、凡そ65.5~66.0間にあることが求められた。之はPeacock石灰系列に屬する。又最近八木建三氏により有珠火山岩が65.5であることが發表されたが²⁾、本地域のもの之に近い値を示している。然し第8表³⁾に示すように本邦火山岩岩石區中でも、最も高い範圍に入つている。次に火山岩のSiO₂の含有量も本道火山岩は71%~51%の範圍に

1) 河野義禮：岩鑛 22 卷 6 號 (昭 14) 總 236.

2) 八木建三：岩鑛 32 卷 6 號 (昭 24) 總 16.

3) 岩崎岩次：火山の化學, 化學集書 7 (昭 23) p. 167.

4) 石川俊夫：地質雜 52 卷 622-627 號 (昭 22) p. 64.

ある⁴⁾ことが報告されているが、本地方のものはこの範囲に入るので、良く符合する。又 SiO_2 が 60% 前後のものが最も広い分布を有すること、反対に SiO_2 70% 前後並びに 52% 前後の岩石の分布は極めて局部的であることは注目に値する。

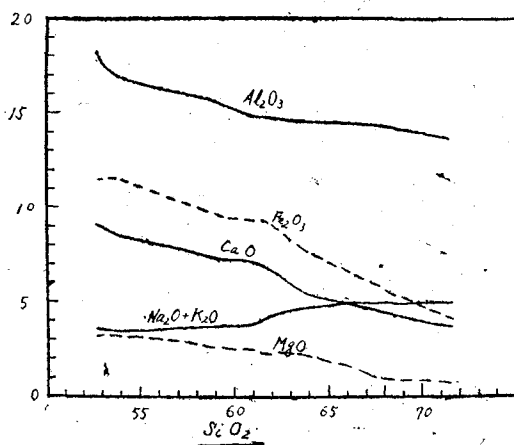
第 7 表

事 岩 石 種 類		SiO_2 %	CaO %	K_2O %	斜長石の成分
石 英 粗 面 岩	α 型	71.60	3.70	1.27	$\text{Ab}_{60} \sim \text{Ab}_{45}$
	β 型	67.80	4.50	1.25	$\text{Ab}_{50} \sim \text{Ab}_{45}$
石 英 安 山 岩		63.45	5.55	1.00	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
複輝石安山岩	α 型	60.86	7.15	0.87	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
	β 型	—	—	—	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
	γ 型	59.35	7.20	0.85	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
	δ 型	—	—	—	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
含 石 英 輝石安山岩	α 型	60.67	—	—	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
	β 型	57.72	—	—	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35} ?$
輝石安山岩	α 型	—	—	—	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
	β 型	61.45	6.71	0.80	$\text{Ab}_{45} \sim \text{Ab}_{35}$
變 朽 安 山 岩		55.23	—	—	$\text{Ab}_{60} \sim \text{Ab}_{45}$
玄 武 岩	御 前 水 玄 武 岩	53.78	8.50	0.80	$\text{Ab}_{30} ?$
	質安山岩	52.72	9.02	0.85	$\text{Ab}_{35} \sim \text{Ab}_{30}$

第 8 表

場 所	アルカリ— 石灰指数
本邦及び朝鮮 (I) の火山岩 (603個) より求めたもの	61.3
本邦火山岩 (II) (I より大 部分のアルカリ岩を除く)	65.0
同 (III)	65.5
同 (IV)	66.2
環日本海新生代アルカリ岩 石區	63.1

第 2 圖



VI. 火山岩の化学成分相互の關係と珪酸分の變化

本地域に噴出されている各種類の火山岩の化学成分と、 SiO_2 の含有量との關係を示す成分變化曲線は、第2圖の如くなつたが、凡そ次の事が知られた。

1. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ と SiO_2 との増減關係は同じである。
2. Al_2O_3 , CaO , $^*\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等と SiO_2 とは反對の増減關係を有する。
3. CaO と $^*\text{Fe}_2\text{O}_3$ との増減關係はかなり一致されている。

又、噴出時代と珪酸分の變化については、既に火山活動についての SiO_2 の分増進又は低減に、變化されつつあることが報告されているが、本地域において火山岩は噴出時代の相互の關係が詳らかにされない現在、推定も困難のことであるが、少くとも本地域の石英粗面岩は最初の噴出物であり、又小橋内噴出物層を貫ぬいている複輝石安山岩を除いては、玄武岩類は後期に噴出されたものでなかろうか、然る時は、少くとも酸性より鹽基性へと珪酸分の變化があつたのではないだろうか。

VII. 結 言

今迄、本地域の火山岩類について述べたが、要約すると次の通りである。

1. 本地域は火山性碎屑岩よりなり、その岩質と堆積狀態より、之を二層群に大別した。即ち主として綠色凝灰岩、石英粗面岩質凝灰岩、凝灰質砂岩よりなつたものを、室蘭層群と假稱して下部層とし主として集塊岩、凝灰質砂岩よりなつたものを小橋内噴出物層として、上部層とした。
2. 室蘭層群は更に、母層綠色凝灰岩、砂岩層、輪西石英粗面岩質凝灰岩層、ハリカラモイ石英粗面岩質凝灰岩層の三層に細別した。
3. 下部層及び上部層を夫々、本道西南部の新第三紀、中、鮮新世の訓縫統、並びに黒松内統に對比した。
4. 火山岩の産狀と堆積層との關係を明らかにせんとした。
5. 火山岩の種類を分かち、更に幾つかの型に分類して、その各々の記載を試みた。
6. 酸性より鹽基性に至る幾つかの岩石の主要成分の分析を試み、Daly の平均分析値と比較したが、常に CaO が多く、 K_2O がとみに少いことが知られた。
7. 斜長石の成分は SiO_2 の含有量に比して、常に灰長石分に富んでいた。
8. SiO_2 の含有量が、本道火山岩の含有量の範圍内にあつた。
9. アルカリ-石灰指數を求めたが、凡そ、66.5~66.0 の間にあり、本邦の岩石區中で

1) 種子田定勝：岩礦 33 卷 4 號 (昭 24) p. 131.

も最も大きい方であつた。

10. SiO_2 が 60% 前後の岩石が最も廣い分布を有し、70% 前後並びに 52% 前後のものは極めて局部的の分布しかもつていなかった。
11. 噴出岩の化學成分と SiO_2 の關係を成分變化曲線で表わし、 SiO_2 の増減に對する他の成分の關係を吟味した。
12. 噴出岩の噴出時代と SiO_2 の増減關係を詳らかにせんとしたが、噴出時代の相互の關係の未詳の點が多く、結果は得られなかつた。

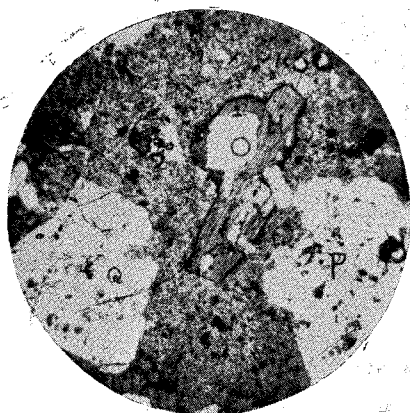
以上本地域の火山岩について、その概要を報告したのであるが、殘された多くの部門、特に地質を始め未着手、又は未了になつた處があるが、更に今後の研究に俟つて改めて報告する。

欄筆するに當たり本研究のために色々と便宜を與えられた本學當局に感謝する。なお本研究に要した費用の一部は、文部省科學研究費によつた。併せてここに明記して感謝する。

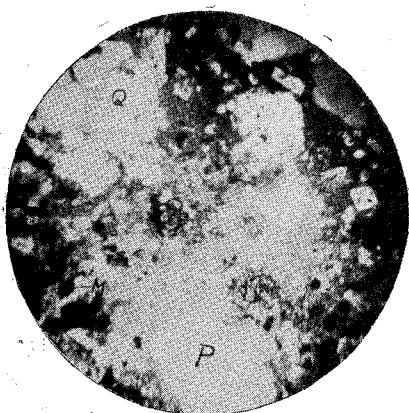
第 1 圖 版 説 明 (顯微鏡寫眞)

- 第 1 圖 石英粗面岩 (α 型)
平行ニコル $\times 24$
石英 (Q), 斜長石 (P), 綠色角閃石 (H).
- 第 2 圖 石英安山岩 (日鋼前)
直交ニコル $\times 24$
石英 (Q), 斜長石 (P), 普通輝石 (A), 磁鐵礦 (M).
- 第 3 圖 複輝石安山岩 (γ 型)
平行ニコル $\times 60$
斜長石 (P), 普通輝石 (A), 磁鐵礦 (M).
- 第 4 圖 同 上 (α 型)
平行ニコル $\times 24$
斜長石 (P), 普通輝石 (A), 紫堇輝石 (Hy).
- 第 5 圖 含石英輝石安山岩 (α 型)
直交ニコル $\times 60$
石英 (Q), 斜長石 (P), 普通輝石 (A) 磁鐵礦 (M).
- 第 6 圖 輝石安山岩 (β 型)
直交ニコル $\times 60$
斜長石 (P), 綠泥石化せるもの (C).

第 1 圖 版



第 1 圖



第 2 圖



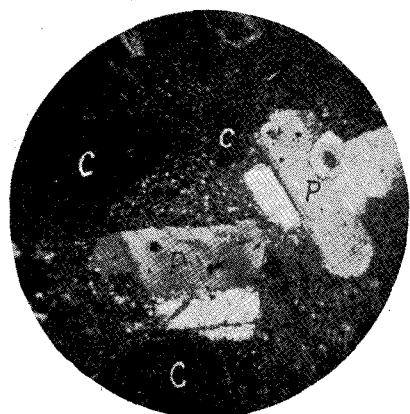
第 3 圖



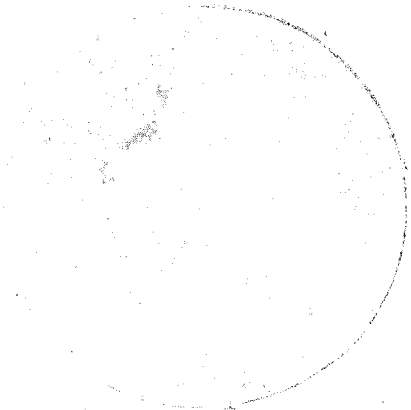
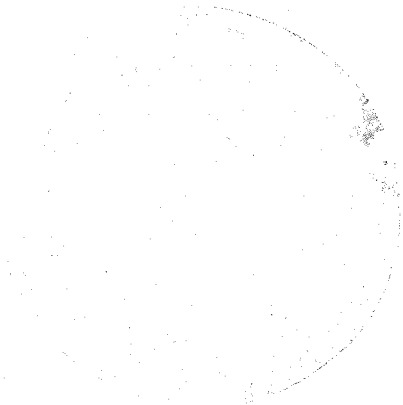
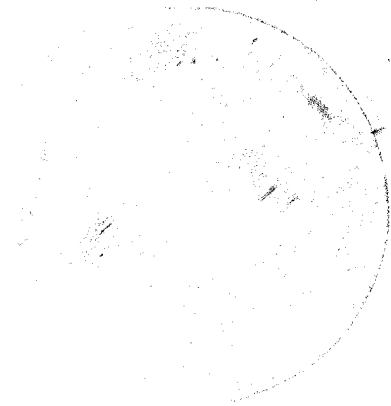
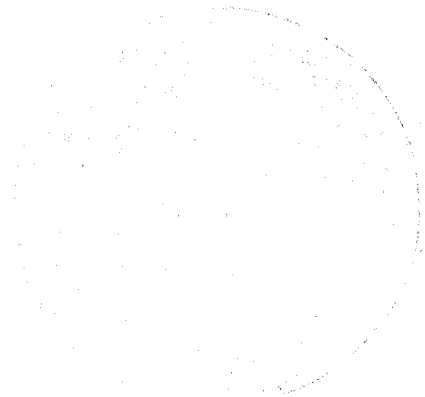
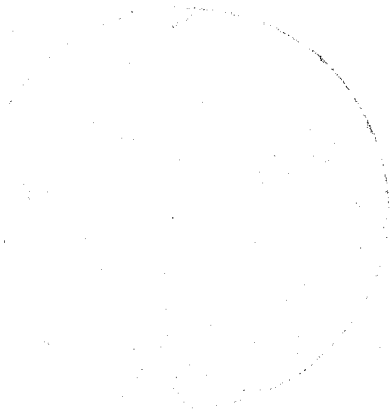
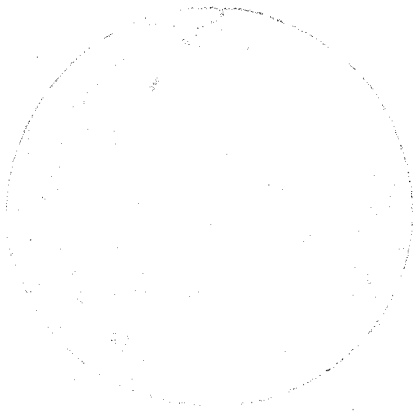
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



第 2 圖 版 説 明 (顯微鏡寫眞)

第 1 圖 變朽安山岩 (チャラチナイ海岸)

平行ニコル $\times 60$

石英 (Q), 斜長石 (P), 綠泥石 (C), 磁鐵礦 (M).

第 2 圖 玄武岩質安山岩 (測量山)

直交ニコル $\times 60$

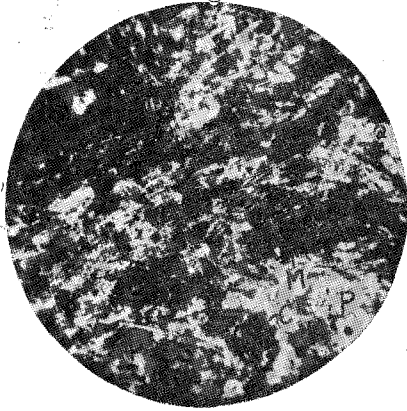
斜長石 (P), 普通輝石 (A), 磁鐵礦 (M).

第 3 圖 玄武岩 (御前水左手山)

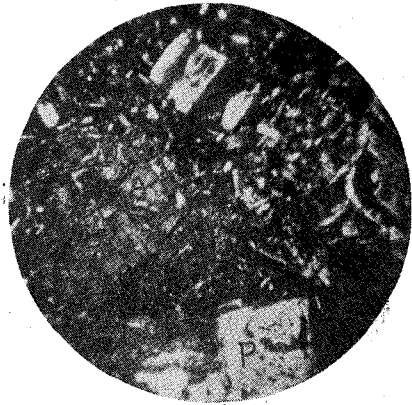
直交ニコル $\times 60$

斜長石 (P), 普通輝石 (A), 磁鐵礦 (M).

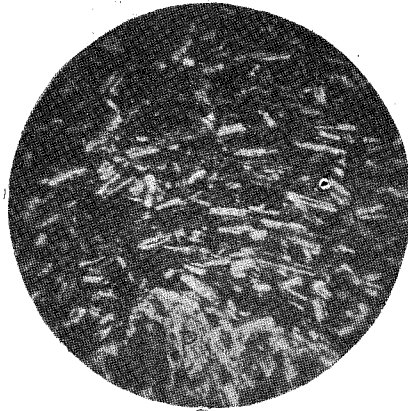
第 2 圖 版



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

昭和二十五年六月一日印刷
昭和二十五年六月五日發行

〔非賣品〕

編輯兼
發行者
室蘭工業大學

札幌市北一條西三丁目二番地

印刷者
山中 幸三

札幌市北一條西三丁目二番地

印刷所
文榮堂印刷所

PRINTED BY
BUN'EIDO PRINTING CO.

No. 2, Kita 1, Nishi 3, Sapporo
Tel. 160, 851

Contents

Vol. I, No. 1

June, 1950

Whole No. 1

	Page
On the Mechanism of the Electrolytic Polishing of Alminum. By K. Nishida	1
On Operational Equations. By Y. Kinokuniya.....	13
Mean Position. By Y. Kinokuniya	25
Characteristics of Pneumatic-Hammerpic (An Investigation on Piston Stroke). By Y. Maeno	29
On the Relation between Temperature Distribution and Yield on Flow Velocity in the Reaction Tube. By M. Shindo	51
An Approximation Theory of the Catalytic Reaction. By M. Shindo	63
On the Rate of the Ammonia Synthesis at High Pressures. By M. Shindo	75
A Table of the Coefficients of the Interpolation Formula of Steffensen. By M. Yoshida	85
A Table of the Coefficients of the Derivatives Formulas Based upon the Interpolation Formula of Steffensen. By M. Yoshida...	97
Volcanic Rocks in the Muroran District, Hokkaido. By F. Sato	113