



## 室蘭工業大学研究報告 第1巻第2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	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2923">http://hdl.handle.net/10258/2923</a>

室蘭工業大學  
**研 究 報 告**

第一卷 第二號

昭和二十六年六月

---

**MEMOIRS**  
OF THE  
**MURORAN COLLEGE OF TECHNOLOGY**

---

VOL. I. NO. 2  
JUNE, 1951

---

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—*Metalurgical 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 第一卷第二號

### 目 次

		頁
On Operational Calculus .....	Y. Kinokuniya	1
A Numerical Table of the Laguerre Polynomials .....	M. Yoshida	15
粉碎微粒子の大きさの分布について .....	小田島 晟	27
音聲英語における強勢の研究 .....	増 田 貢	39
On an Analytic Method of the Synchronous Machines .....	G. Miura	45
固体誘電体の熱破壊に対する解釋 .....	北 村 正 一	55
パーメンジュールの交番磁歪特性について .....	二 木 治 郎	63
On the Direct Synthesis of Phenylchlorosilanes with Many Catalysts and Fractional Distillation Analysis .....	H. Kimura	69
海藻類の完全利用に關する研究 (第1報) .....	佐 藤 久 次 森 田 睦 夫	79
タール酸ピッチの接觸乾溜について .....	小 松 藤 男	85
電極反應速度の解析について .....	進 藤 益 男	101
水素電極反應の理論および機構について .....	進 藤 益 男	115
On the Mechanism of the Electrolytic Polishing of Aluminum (Part. II) .....	K. Nishida	143
鹽基性平爐における生ドロマイトタール爐床について .....	田 中 章 彦 及 川 弘 弘	161
On the Motion of a Blowing Hammer .....	N. Naito	169
北海道における鑄物砂について (第1報) .....	菊 地 千 之	177





# On Operational Calculus

Yoshio Kinokuniya

## Abstract

Let  $F(P)$  be the abridgement of  $F(P)(\varphi)$  and  $P, Q$  be commutative operators, then if  $F(y)$  is analytic the mean-value theorem and the TAYLOR-expansion have their analogies for  $F(P+tQ)$ . If  $F(P)G(Q)$  converges  $F(xP)G(xQ)$  is regular in  $|x| < 1$ . And some other important facts are shown basing on the fact that when some of the operators are being principally investigated the rest can be regarded as parametric elements. In the last paragraph, two generalizations of the LAPLACE-transformation are shown.

## Introduction

In algebra an operation which is defined by the equality

$$d(uv) = d(u)v + ud(v)$$

is called derivation<sup>1)</sup>. This is a generalization for differentiation of the first order, so it will be very natural if we define the operator by the following three conditions: (i) if  $P(uv) = P(u)v + uP(v)$ ,  $P$  is called of the first order; (ii) if an operator  $Q$  is expressed by a rational integral form of the  $n$ -th degree of some operators of the first order,  $Q$  is called of the  $n$ -th order; (iii) for any operator of the first order  $Q$ ,  $Q^{-1}(u)$  cannot be discontinuous in the range where its values are bounded.

The present author has been interested to name these operators as *derivars* (of finite order, say) and make a study of them, but he has come across a difficulty, that the process

$$\varphi = P^2(u) \longrightarrow P^{-1}(\varphi) = P(u)$$

cannot be posited as a unique correspondence. So the operators mean in this paper derivars and not inverse derivars.

If a function  $\varphi(x_1, \dots, x_n)$  and the result  $P(\varphi)$  are analytic both in a domain (of  $(x_1, \dots, x_n)$ ),  $\varphi$  is called operatable<sup>2)</sup> for  $P$  there.

To build up an algebraic system of operators and to study its topological proprieties is of course important, but when we are going to research about unknown practical principles, it seems rather circuitous to manange

1) The word "differentiation" can be used, too, instead of "derivation".

2) Cf. Y. KINOKUNIYA: On Operational Equations, Mem. Muroran Coll. Tch. Vol. I, No. 1 (1950) p. 13.

our eyes only upon the proprieties of the topological structure. So the author attempts in this paper, to show a simple composition of neighbouring, starting from the fact, that when some of the operators are being principally investigated the rest of them can be regarded as parametric elements.

### § 1. Analogies to Differential Calculi

Suppose the operator  $\mathbf{P}$  relates to  $(\xi) \equiv (\xi_1, \dots, \xi_n)$  and is independent of  $x$  and the function  $\varphi(\xi) \equiv \varphi(\xi_1, \dots, \xi_n)$  independent of  $x$  is operatable for  $\mathbf{P}$ , then positing

$$f(x, y) = x^k y^l, \quad u = f(x, \mathbf{P})(\varphi) \quad (1, 1)$$

and denoting

$$\mathbf{D}_x \equiv \partial/\partial x$$

we have

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_x^i \mathbf{P}^j(u) &= \mathbf{D}_x^i \mathbf{P}^j \{x^k \mathbf{P}^l(\varphi)\} = k(k-1)\dots(k-i+1)x^{k-i} \mathbf{P}^{l+j}(\varphi) \\ &= \mathbf{P}^j \mathbf{D}_x^i(x^k) \mathbf{P}^l(\varphi) = \mathbf{P}^j \mathbf{D}_x^i(u) \end{aligned}$$

i.e.

$$\mathbf{D}_x^i \mathbf{P}^j(u) = \mathbf{P}^j \mathbf{D}_x^i(u) = \mathbf{P}^j \frac{\partial^i f}{\partial x^i}(\varphi) = \left\{ \frac{\partial^i f}{\partial x^i} \mathbf{P}^j \right\}(\varphi). \quad (1, 2)$$

This relation gives an important operation by which we may reach a definition of neighbourhood of any operator.

If  $F(y)$  is an integral function of finite degree, we can write

$$F(\mathbf{P} + t\mathbf{R}) = \sum a_{ij} t^j \mathbf{P}^i \mathbf{R}^j,$$

then if the function  $f$  is operatable for  $\mathbf{P}$  which is commutative with  $\mathbf{R}$  (say,  $\mathbf{P}\mathbf{R} = \mathbf{R}\mathbf{P}$ ) and the variable  $t$  is independent of  $f$ ,  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{R}$ , the function  $g(t)$  defined by

$$g(t) = F(\mathbf{P} + t\mathbf{R})(f) \quad (1, 3)$$

is an integral function of the same degree with  $F(y)$ . Hence, by the mean-value theorem

$$g(t) - g(0) = g'(\theta_1 t) t \quad (0 < \theta_1 < 1)$$

where it holds that

$$\begin{aligned} g'(t) &= \mathbf{D}_t F(\mathbf{P} + t\mathbf{R})(f) = \frac{\partial F(\mathbf{P} + t\mathbf{R})(f)}{\partial t} \\ &= F'(\mathbf{P} + t\mathbf{R}) \mathbf{R}(f), \end{aligned}$$

so we have

$$\{F(\mathbf{P} + t\mathbf{R}) - F(\mathbf{P})\}(f) = F'(\mathbf{P} + \theta_1 t\mathbf{R}) t\mathbf{R}(f). \quad (1, 4)$$

This theorem may be called the *mean-value theorem* too, and if some

suitable conditions are given on the convergency, we may put  $F(y)$  as a general regular function of  $y$ , for which the theorem (1, 4) effects. It will need no further explanation that the TAYLOR-expansion can be applied too, viz.

$$\left\{ F(\mathbf{P} + t\mathbf{R}) - F(\mathbf{P}) \right\} (f) = \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} F^{(k)}(\mathbf{P}) \frac{t^k \mathbf{R}^k}{k} + \frac{F^{(n)}(\mathbf{P} + \theta_n t\mathbf{R})}{n} t^n \mathbf{R}^n \right\} (f) \quad (1, 5)$$

( $0 < \theta_n < 1$ )

in the range where  $F(\mathbf{Y})(f)$  is continuous ( $D, n$ )<sup>1)</sup> ( $\mathbf{Y} \equiv \mathbf{P} + t\mathbf{R}$ ).

It may be very convenient, when we omit the explanative symbol ( $f$ ) and simply use the abridged notation

$$F(\mathbf{P} + t\mathbf{R}) - F(\mathbf{P}) = F'(\mathbf{P} + \theta_1 t\mathbf{R}) t\mathbf{R} \quad (1, 6)$$

instead of (1, 4). And it will be rather general if we say (1, 6) is effective for a certain range of operation (which means (1, 6) holds for any operatable function  $f$  the value of which belongs to a certain range), because we can thus associate with a manifold of functions  $f$ .

On putting  $n \rightarrow \infty$  in (1, 5), we gain an operational series and then, if the range of convergence is found to be  $|t| < \rho$ , the operator  $\rho\mathbf{R}$  may be called the radius of convergence though it is of course an abstract one. Thus we have a system of neighbourhood.

## § 2. On the Convergence Problem

In this paragraph the summation theorem of WEIERSTRASS gives important helps for our aspects. Two lemmas can be induced by this theorem and we gain some methods of investigation on the convergence of our operational series.

WEIERSTRASS' THEOREM<sup>2)</sup>: *If  $f_n(z)$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) are the functions which are all regular throughout a contour  $C$  and its interior and the series*

$$f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(z)$$

*converges uniformly on  $C$ ,  $f(z)$  converges uniformly in the generalized sense and regular inside  $C$ . Moreover, on termwise differentiation,*

$$f^{(k)}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n^{(k)}(z)$$

*holds with the uniform convergence in the generalized sense inside  $C$ .*

**Lemma 1:** *If the series  $\sum_{n=0}^{\infty} a_n$  is convergent*

1) This means: the given function has its  $n$ -th derivative as continuous in the given range. Then, consequently,  $F, F', \dots, F^{(n-1)}$  are all continuous in the same range, too.

2) Cf. L. BIBBERBACH: *Lehrbuch der Funktionentheorie I* (1930), S. 155.

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad (2, 1)$$

converges and regular in  $|x| < 1$ .

**Lemma 2:** When  $f_k(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(k)} z^n$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) are all convergent and the series  $f(z) = \sum f_k(z)$  converges uniformly in the generalised sense in  $|z| < r$ ,  $f(z)$  is regular in the same range and for its expansion

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \quad (2, 2)$$

we have

$$a_n = \sum_{k=0}^{\infty} a_n^{(k)} \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

**Proof of Lemma 1<sup>1)</sup>:** Since  $\sum a_n$  is convergent, we can find an integer  $N$  for any  $\varepsilon > 0$  such as

$$|a_n| < \varepsilon \quad \text{for every } n > N,$$

then if we write

$$f_n(x) = a_0 + a_1 x + \dots + a_n x^n$$

we have

$$|f_{n+i}(x) - f_n(x)| < \varepsilon \rho^{n+1} (1 + \rho + \rho^2 + \dots) = \varepsilon \rho^{n+1} / (1 - \rho)$$

for any  $i (= 0, 1, 2, \dots)$  and any  $n > N$ , in  $|x| < \rho < 1$ .

Besides, we can choose an integer  $k$  for which

$$\frac{\rho^k}{1 - \rho} < 1$$

if we fix  $\rho < 1$ . So it follows that

$$|f_{n+i}(x) - f_n(x)| < \varepsilon \frac{\rho^n}{\rho^{k-1}} \rightarrow 0 \quad \text{as } n \rightarrow \infty$$

independently of  $i$ , hence  $f_n(x)$  converges uniformly in  $|x| < \rho$ , i.e. on denoting by  $f(x)$  the limiting function we see,  $f_n(x)$  converges to  $f(x)$  uniformly in the generalized sense in  $|x| < 1$ . Then, by WEIERSTRASS' theorem,  $f(x)$  is regular in  $|x| < 1$ . Q.E.D.

**Proof of Lemma 2:** Directly by WEIERSTRASS' theorem  $f(z)$  is regular and

$$a_n = \frac{1}{[n]} f^{(n)}(0) = \frac{1}{[n]} \sum_{k=0}^{\infty} f_k^{(n)}(0) = \sum_{k=0}^{\infty} a_n^{(k)}. \quad \text{Q.E.D.}$$

Let us posit two operational series

1) Lemma 1 is well-known as ABEI's first theorem, but the author gives its demonstration to show it can be thought as involved in WEIERSTRASS'.

and

$$\left. \begin{aligned} F(xP) &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k (xP)^k, \\ G(yQ) &= \sum_{k=0}^{\infty} b_k (yQ)^k \end{aligned} \right\} \quad (2, 3)$$

where  $a_k, b_k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) are constant coefficients and suppose that: (i)  $P$  and  $Q$  are commutative (i.e.  $PQ = QP$ ); (ii)  $G(Q)$  gives an operatable function for  $F(P)$ . Then it may give a critical problem how we shall understand the range of  $G(Q)$ , because, as has been remarked in the previous paragraph, we associate with the manifold of functions  $\varphi$  when we regard  $G(Q)$  as the value of  $G(Q)(\varphi)$ . But in this paper let us adopt as  $G(Q)$  the value of a given function at a given (therefore fixed) point  $(\xi_1, \dots, \xi_n)$ , whose coordinates are all independent of  $x$  and  $y$ .

By the supposition (ii) the series

$$F(P)G(Q) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k P^k (G(Q))$$

is convergent, which implies, by the supposition (i), that

$$F(P)G(Q) = F(P) \sum_{k=0}^{\infty} b_k Q^k = \sum_{k=0}^{\infty} b_k Q^k F(P)$$

is convergent. So, in regard to Lemma 1, we have  $F(xP)G(Q)$  to be convergent and regular for  $x$  in  $|x| < 1$  and  $F(P)G(yQ)$  to be convergent for  $y$  in  $|y| < 1$ ; and then by the similar considerations on  $F(xP)G(Q)$  and  $F(P)G(yQ)$  instead of  $F(P)G(Q)$  we conclude that  $F(xP)G(yQ)$  is regular in  $|x| < 1$  and  $|y| < 1$ , and for fixed  $y$  (or  $x$ ) the convergence of the series (with respect to  $x$  (or  $y$ )) is uniform in the generalized sense. Hence,  $F(xP)G(yQ)$  converges throughout  $|x| < 1$  and regular there, because by WEIERSTRASS' theorem

$$\frac{\partial F}{\partial x} G + F \frac{\partial G}{\partial x}$$

is convergent, so that  $\frac{dFG}{dx}$  exists and is equal to this value. Especially on setting  $F(z) = G(z) = 1/(1-z)$ , we shall obtain the result which was shown in p. 16 of the preceding number of this memoirs as Ex. 4.

Now on denoting

$$f_k(x) = a_k P^k \sum_{i=0}^{\infty} b_i Q^i x^{k+i} \quad (k = 0, 1, 2, \dots),$$

by VITALI'S theorem<sup>1)</sup> we find the series

$$f(x) = f_1(x) + f_2(x) + \dots$$

1) Cf. L. BIEBERBACH: Lehrbuch der Funktionentheorie I, S. 170.

converges uniformly in the generalized sense in  $|x| < 1$ , because by the foregoing result  $f(x) = F(x\mathbf{P})G(x\mathbf{Q})$  and each of  $f_n(x)$  ( $n = 0, 1, \dots$ ) is regular in  $|x| < 1$ . So, according to Lemma 2, on expanding  $f(x)$  in the form

$$f(x) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \dots \quad (2, 4)$$

we find that this series converges uniformly in the generalized sense in  $|x| < 1$  and

$$\begin{aligned} A_0 &= a_0 b_0 \\ A_1 &= a_1 b_0 \mathbf{P} + a_0 b_1 \mathbf{Q} \\ A_2 &= a_2 b_0 \mathbf{P}^2 + a_1 b_1 \mathbf{P}\mathbf{Q} + a_0 b_2 \mathbf{Q}^2 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (2, 5)$$

$$A_n = \sum_{k=0}^n a_k b_{n-k} \mathbf{P}^k \mathbf{Q}^{n-k} \quad (n = 0, 1, \dots)$$

**THEOREM:** *If  $F(\mathbf{P})G(\mathbf{Q})$  converges,  $F(x\mathbf{P})G(x\mathbf{Q})$  is regular in  $|x| < 1$ , and its expansion (2, 4) converges uniformly in the generalized sense in the same range, given its coefficients by (2, 5). It is notable that the radius of convergence of (2, 4) is not less than 1.*

### § 3. Parametric Effects of Operators

To solve an operational (especially differential) equations regarding some operators as parametric elements, is not a new idea in our calculus. In the theory of HEAVISIDE'S operator, the operator  $p \equiv \partial/\partial t$  is supposed as a positive number in the formal process of calculation and is regarded as a parameter when it is combined with another differential operator  $\partial/\partial x$ , where the solution is first put in the form  $u = u(p, x)$ . If we associate a special abstract field of operators and put them in some process as parametric elements, there will happen many extensions of calculi of this kind and the investigations thus will find an important field. So, in this paragraph let us have some examples of this idea.

Ex. 1) For the equation

$$\left( \mathbf{R} \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{P} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) (u) = 0, \quad (3, 1)_1$$

positing  $\mathbf{R}, \mathbf{P}$  as two commutative operators in respect to only  $(x)$ , which are the variables independent of  $t$  and  $\xi$ , simply we may have a solution by

$$u(x; \xi, t) = f(t\mathbf{P} + \xi\mathbf{R}) (\varphi(x)) \quad (3, 1)_2$$

when  $f$  is an analytic function for its argument and  $\varphi(x)$  is operatable for  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{R}$ .

Besides, if we set  $[u]_{\xi=0} = u(x; 0, t)$  in the form

$$u(x; 0, t) = f(tP) (\varphi(x)) \quad (3, 1)_3$$

we have

$$\left[ R \frac{\partial u}{\partial t} \right]_{\xi=0} = f'(tP) PR(\varphi) = Pf'(tP) R(\varphi) = \left[ P \frac{\partial u}{\partial \xi} \right]_{\xi=0}$$

On repeating this process, we have

$$R^\nu \left[ \frac{\partial^\nu u}{\partial t^\nu} \right]_{\xi=0} = f^{(\nu)}(tP) (PR)^\nu (\varphi) = P^\nu \left[ \frac{\partial^\nu u}{\partial \xi^\nu} \right]_{\xi=0}$$

i.e.

$$R^\nu f^{(\nu)}(tP) (\varphi) = \left[ \frac{\partial^\nu u}{\partial \xi^\nu} \right]_{\xi=0} - s_\nu \quad \text{with } P^\nu (s_\nu) = 0.$$

Then,

$$u = \left\{ f(tP) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{f^{(i)}(tP)}{|i|} R^i \xi^i \right\} (\varphi) + S$$

$$; \quad S = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{s_i}{|i|} \xi^i,$$

which means:

$$u = f(tP + \xi R) (\varphi) + S. \quad (a)$$

And if we take the similar consideration on

$$u = f(x; \xi, 0) (\varphi)$$

we shall gain another solution

$$u = f(tP + \xi R) (\varphi) + \bar{S} \quad (b)$$

where  $\bar{S} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\bar{s}_i}{|i|} t^i$  with  $R^i (\bar{s}_i) = 0$  ( $i = 1, 2, \dots$ ).

To regard (a) and (b) as the same solution we should have  $S = \bar{S}$  to be described in the form

$$S = \bar{S} = \sum \sigma_{ij} \xi^i t^j \quad \text{with } P \left( \frac{\sigma_{ij}}{j+1} \right) = R \left( \frac{\sigma_{i-1, j+1}}{i} \right),$$

while the solution (3, 1), makes a special case for

$$\sigma_{ij} = 0 \quad \text{for every } i, j = 0, 1, 2, \dots$$

Ex. 2) For the equation

$$\left\{ \left( P \frac{\partial}{\partial \xi} \right)^2 + \left( R \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 \right\} (u) = 0 \quad (3, 2)_1$$

we have a solution by

$$u = f(tP + i\xi R) (\varphi) + g(tP - i\xi R) (\varphi) \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (3, 2)_2$$

under suitable conditions on  $f, g, \varphi$  and  $\psi$ .



Ex. 3) To solve the equation

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2 \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial \eta \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta \partial z} \right) (u) = 0 \quad (3, 3)_1$$

$\xi, \eta, \zeta, x, y$  and  $z$  being independent, we have a convenience to write  $\frac{\partial}{\partial \xi} = \theta_1, \dots, \frac{\partial}{\partial \zeta} = \theta_2, \frac{\partial}{\partial x} = D_1, \dots, \frac{\partial}{\partial z} = D_3$  and suppose  $u$  in the form

$$u = f(\lambda_1 x + \lambda_2 y + \lambda_3 z),$$

because for this case, we may set

$$\lambda_1 = \kappa_1 \varphi(\xi, \eta, \zeta), \quad \lambda_2 = \kappa_2 \varphi, \quad \lambda_3 = \kappa_3 \varphi \quad (\kappa_i = \text{const.}, i = 1, 2, 3)$$

which leads to a solution

$$u = f(\kappa_1 x + \kappa_2 y + \kappa_3 z) g\left(\frac{\xi}{\kappa_1} - \frac{\eta}{\kappa_2}, \frac{\eta}{\kappa_2} - \frac{\zeta}{\kappa_3}, \frac{\zeta}{\kappa_3} - \frac{\xi}{\kappa_1}\right) \quad (3, 3)_2$$

when  $f, g$  are arbitrary functions being differentiable for their arguments respectively.

Ex. 4) If the operators  $P_k (k = 1, 2, 3, \dots, s)$  are expected with the probabilities  $w_k (x_1, \dots, x_\nu)$  respectively, we may have the expected operator

$$P = w_1 P_1 + \dots + w_s P_s. \quad (3, 4)_1$$

Putting here

$$P(\varphi) = \phi \quad (3, 4)_2$$

and

$$D_k = \frac{\partial}{\partial x_k}$$

we have:

$$D_k \phi(x_1, \dots, x_\nu) = \sum_{i=1}^s (D_k w_i) P_i(\varphi) + \sum_{i=1}^s w_i P_i(D_k(\varphi)),$$

on condition that  $D_i$  are all commutative with  $P_k (i = 1, 2, \dots, \nu; k = 1, 2, \dots, s)$ ; so we may write symbolically

$$d\phi = (dP)(\varphi) + P(d\varphi). \quad (3, 4)_3$$

Then, under the restriction that  $d\phi = 0$ , we may have

$$(dP)(\varphi) + P(d\varphi) = 0$$

i.e.

$$- \left\{ \int dP \right\}(\varphi) = \int P(d\varphi) = \text{constant}. \quad (3, 4)_4$$

Ex. 5) We may have a new type of operational equation in

$$u_{\theta_1} P_1(w_1) + u_{\theta_2} P_2(w_2) + \dots + u_{\theta_n} P_n(w_n) = f(u) \quad (3, 5)_1$$

where  $w_k$  are operatable functions for  $P_k, k = 1, 2, \dots, n$ .

For this case, it will be very convenient if we can find the differentiable functions  $a_k(\theta_1, \dots, \theta_n, u)$  such as

$$P_k(w_k) = a_k, \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (3, 5)_2$$

because we have then the well-known equation of the 1-st order

$$u_{\theta_n} a_1 + u_{\theta_n} a_2 + \dots + u_{\theta_n} a_n = f(u).$$

So, the system (3, 5)<sub>2</sub> will be called a subsidiary system of the equation (3, 5)<sub>1</sub>.

This idea will be applicable in the equations of higher order, for instance

$$P(u) \equiv \sum_{k=0}^n u^{(k)}(\theta) P_k(w_k) = f(u) \quad (3, 6)_1$$

and in this case we may have a subsidiary system by

$$P_k(w_k) = a_k(\theta), \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (3, 6)_2$$

and consequently reach at the equation of one-dimension

$$\sum_{k=0}^n \frac{d^k u}{d\theta^k} a_k(\theta) = f(u).$$

But, we are not dealing with a new idea in the above course of calculation. In fact, we learn in the theory of primitive solutions<sup>1)</sup> we are given with the type of solutions

$$u = u(\theta); \quad \theta = \theta(x_1, \dots, x_m)$$

and this case gives more complex types of operations, when we posit as

$$P(u) = \sum_{k=1}^n \frac{d^k u}{d\theta^k} P_k(\theta)$$

because  $P_k(\theta)$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ) cannot be regarded then as linear operations but give ones which have not yet been introduced by the author in this series of papers. So we see: it should give a natural source of calculations if we put up the metamorphisms of the theory of primitive solutions to find the way of calculation for the complex operations of higher order.

#### § 4. On Limiting Metamorphoses

If there is a sequence of functions  $f_n$  ( $n=1, 2, \dots$ ), which are operatable for the same operator  $P$  and converges to a function  $f(x)$ , it is very convenient if we can have the relation

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(f_n) = P(f) \quad (4, 1)$$

But it is sometimes not simple, especially for the case when the equation is satisfied but bit by bit in the given domain; we have some well-known types of examples which do not conform to the expectation (4, 1) but are

1) Cf. H. BATEMAN: Partial Differential Equations (1931), p. 95.

very interesting. For instance, by the function defined as

$$\begin{aligned} g(\xi, x) &= x(1 - \xi) & (x \leq \xi) \\ &= \xi(1 - x) & (x \geq \xi) \end{aligned}$$

which is called GREEN'S function, the equation  $y'' = 0$  is solved except the point  $x = \xi$  in the interval  $-\infty < x < \infty$  and by the function

$$y = \sum_{s=1}^n f_s g(x, \xi_s)$$

is solved the same equation bit by bit (say: except  $x = \xi_1, \dots, \xi_n$ ). But

$$y = \int_0^1 g(x, \xi) f(\xi) d\xi$$

does no more solve the equation but gives a solution of the equation  $y''(x) + f(x) = 0$ . In the following the author will show an analogy of this fact in the operational calculus.

Suppose that: (i) the function  $u(\xi, x)$  is operatable for  $\mathbf{R}$  which is independent of  $\xi$ ; (ii)

$$\mathbf{R}(u) = a_\xi \quad (0 \leq x < \xi), \quad (4, 2)$$

and

$$\mathbf{R}(u) = b_\xi \quad (\xi \leq x \leq 1),$$

where both  $a_\xi$  and  $b_\xi$  are constants as far as  $x$  does not move beyond  $\xi$ , and  $f(\xi) = a_\xi - b_\xi$  is a continuous function of  $\xi$  in  $0 \leq \xi \leq 1$ ; (iii) the integral

$$\int_0^1 u(\xi, x) d\xi = U(x) \quad (4, 3)$$

exists. Then by (iii) we can choose  $\xi_{n,k}$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ) such as

$$0 = \xi_{n,0} < \xi_{n,1} < \dots < \xi_{n,n} = 1$$

and

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\xi_{n,k} - \xi_{n,k-1}) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots)$$

so that on positing

$$U_n(x) = \sum_{k=1}^n (\xi_{n,k} - \xi_{n,k-1}) u(\xi_{n,k}, x)$$

we may have

$$\lim_{n \rightarrow \infty} U_n(x) = U(x). \quad (4, 4)$$

In this case, if  $\mathbf{D} \equiv \partial/\partial x$  is commutative with  $\mathbf{R}$ , for

$$\mathbf{P} \equiv \mathbf{DR} \quad (4, 5)$$

it may hold that

$$\mathbf{P}(U(x)) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \mathbf{R}(U(x+\varepsilon)) - \mathbf{R}(U(x)) \right\} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \mathbf{R} \left\{ U(x+\varepsilon) - U(x) \right\}.$$

So, if  $\lim P(U_n) = P(U)$ , we may have

$$\begin{aligned} P(U(x)) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} R \left[ \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n \left\{ u(\xi_{n,k}, x + \varepsilon) - u(\xi_{n,k}, x) \right\} (\xi_k - \xi_{k-1}) \right] \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left[ \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n \left\{ R(u(\xi_{n,k}, x + \varepsilon)) - R(u(\xi_{n,k}, x)) \right\} (\xi_k - \xi_{k-1}) \right] \end{aligned}$$

where we may possibly suppose  $\xi_{n,k} \ni x, x + \varepsilon$  for  $k, n = 1, 2, \dots$ , hence in accordance with the suppositions (4, 2) and (4, 3)

$$\begin{aligned} P(U(x)) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left[ \int_0^{x+\varepsilon} a_\xi d\xi + \int_{x+\varepsilon}^1 b_\xi d\xi - \int_0^x a_\xi d\xi - \int_x b_\xi d\xi \right] \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left[ \int_x^{x+\varepsilon} a_\xi d\xi - \int_x^{x+\varepsilon} b_\xi d\xi \right] \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_x^{x+\varepsilon} f(\xi) d\xi. \end{aligned}$$

Since  $f(x)$  is continuous we gain

$$P(U(x)) = f(x) \tag{4, 6}$$

while directly from (4, 2)  $P\{U_n(x)\} = 0$  for every  $x \ni \xi_{n,k}$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ).

On the loosened relation

$$[P(h(x, \xi))]_{x=\xi} = \varphi(h(x, x)) \tag{4, 7}$$

where  $h(x, \xi)$  is a solution of the system

$$\left. \begin{aligned} \omega(x, \xi) \varphi(h) - p(x, \xi) h &= \phi(x, \xi)^{1)} \\ \left( \frac{\partial^{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n} \phi(x, \xi)}{\partial x_1^{\nu_1} \partial x_2^{\nu_2} \dots \partial x_n^{\nu_n}} \right)_{(x)=\xi} &= 0 \end{aligned} \right\} \tag{4, 8}$$

we may find another similarity of GREEN'S case, positing

$$U_j(x) = \sum_{\nu=1}^{N_j} \eta_{j,k}(x) h(x, \xi_{j,k})$$

where

$$\begin{aligned} \eta_{j,k} &= 1 && \text{when } (x) \in D_{j,k} \\ &= 0 && \text{when } (x) \notin D_{j,k} \quad (k = 1, 2, \dots, N_j); \end{aligned}$$

$(x) \equiv (x_1, \dots, x_n)$ ;  $\xi_{j,k} \in D_{j,k}$ ,  $D_{j,k} \cap D_{j,k'} = 0$  if  $k \neq k'$  and  $D = D_{j,1} + \dots + D_{j,N_j}$ ; diameter of  $D_{j,k} \leq 1/j$  ( $k = 1, 2, \dots, N_j$ ). In this case, if  $h(x, \xi)$  is bounded and regular in  $D$   $U_j$  converges to a limiting function  $u(x, x)$ , but we cannot say generally  $\lim_{j \rightarrow \infty} P(U_j(x)) = P(u(x, x))$ .

### § 5. Generalizations of Laplace-transformation

In operational analysis, especially in practical mathematics, the theory

1) For the details cf. Y. KINOKUNIYA: On Operational Equations. Mem. Muroran Coll. Tech. Vol. I, No. 1.

of LAPLACE-transformation<sup>1)</sup> has given us many contributions. So, it will be a natural try to research for any analogous course or generalization of this standpoint.

For such a purpose as merely to raise the dimension of the variable's set we may have an answer simply by the following means, when we define the symbol  $\mathfrak{L}$  (or  $\mathfrak{L}_\nu$ ) by

$$\mathfrak{L}A(t_1, \dots, t_\nu) = p_1 \cdots p_\nu \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty e^{-p_2 t_1 - \cdots - p_\nu t_\nu} A(t_1, \dots, t_\nu) dt_1 \cdots dt_\nu \quad (5, 1)$$

and call the transformation

$$f(p_1, \dots, p_\nu) = \mathfrak{L}A(t_1, \dots, t_\nu) \quad (5, 2)$$

the *Laplace-transformation of  $\nu$ -dimension*. In this case we have the inverse transformation

$$A(t_1, \dots, t_\nu) = \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^\nu \int_{c_1 - i\infty}^{c_1 + i\infty} dp_1 \cdots \int_{c_\nu - i\infty}^{c_\nu + i\infty} \frac{f(p_1, \dots, p_\nu)}{p_1 \cdots p_\nu} e^{p_1 t_1 + \cdots + p_\nu t_\nu} dp_\nu \quad (5, 3)$$

which is to be named *Mellin's formula of  $\nu$ -dimension*. The unit-function  $\mathbf{1}$  will be defined as

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^\nu \int_{-i\infty}^{i\infty} dp_1 \cdots \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{e^{p_1 x_1 + \cdots + p_\nu x_\nu}}{p_1 \cdots p_\nu} dp_\nu, \\ &= 1 \quad \text{when } x_1 > 0, x_2 > 0, \dots, x_\nu > 0, \\ &= 0 \quad \text{when } x_j < 0 \text{ for at least one } j (= 1, 2, \dots, \nu). \end{aligned}$$

And we may have many results which are induced analogously from the theory of *L*-transformation of 1-dimension.

But, if we persist on our standpoint which has been shown in Paragraph 2, the conditions would differ accordingly. When two commutative operators  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{R}$  are independent of the variable  $t$ , we have the definition in the form

$$\mathfrak{L}A(\mathbf{P}, t\mathbf{R}) = p \int_0^\infty A(\mathbf{P}, t\mathbf{R}) e^{-pt} dt \quad (5, 3)$$

the inversion of which is

$$\mathfrak{L}^{-1} f(p; \mathbf{P}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c - i\infty}^{c + i\infty} \frac{f(p; \mathbf{P}, \mathbf{R})}{p} e^{pt} dp. \quad (5, 5)$$

To deal with the last generalization, we have the equation

$$(p - \mathbf{P})(u) = f(t; \dots)$$

to be solved by

$$u = \frac{1}{p - \mathbf{P}} (f(t)) = e^{t\mathbf{P}} \int_0^t e^{-x\mathbf{P}} f(x; \dots) dx \quad (5, 6)$$

1) Cf. G. DOETSCH: Theorie und Anwendung der LAPLACE-Transformation (1937).

and as for the unicity problem of the solutions KINO-theorem on the equation  $\mathbf{P}(u) = p^\nu(u)^{1)}$  will come in close relation.

Instead of the form  $A(\mathbf{P}, t\mathbf{R})$  we can adopt different types  $A(\mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_i; t\mathbf{R})$ ,  $G(\mathbf{P})\varphi(t; \dots)$  and so on, but these will make no difference to our principle.

(Received August 25, 1950.)

---

1) Y. KINOKUNIYA: On Operational Equations. Mem. Muroran Coll. Tch. Vol. I, No. 1.



## A Numerical Table of the Laguerre Polynomials

Masao Yoshida

By the Laguerre polynomial of the  $n$ -th degree we mean the polynomial defined by the following :

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) .$$

In this report the present writer gives a table of the numerical values of the polynomials  $L_n(x)$ ,  $n = 2, 3, 4, 5, 6$  and  $7$ ; from  $x = 0.00$  to  $x = 1.00$  at intervals of  $0.01$ , from  $x = 1.00$  to  $x = 5.00$  at intervals of  $0.05$ , and from  $x = 5.0$  to  $x = 10.0$  at intervals of  $0.1$ .

Numerical values of the  $L_n(x)$  given in this table are exact except those for  $n = 6$  and  $7$  from  $x = 0.00$  to  $x = 5.00$ , which are correct to ten decimal places with the possible errors less than half one unit in the last place.



$x$	$L_2(x)$	$L_3(x)$	$L_4(x)$	$L_5(x)$	$x$
0.00	2.0000	6.000 000	24.0000 0000	120.00000 00000	0.00
0.01	1.9601	5.820 899	23.0471 8401	114.05980 02499	0.01
0.02	1.9204	5.643 592	22.1086 7216	108.26840 39968	0.02
0.03	1.8809	5.468 073	21.1843 6881	102.53462 02257	0.03
0.04	1.8416	5.294 336	20.2741 7856	96.94726 38976	0.04
0.05	1.8025	5.122 375	19.3780 0625	91.47515 59375	0.05
0.06	1.7636	4.952 184	18.4957 5696	86.11712 32224	0.06
0.07	1.7249	4.783 757	17.6273 3601	80.87199 85693	0.07
0.08	1.6864	4.617 088	16.7726 4896	75.73862 07232	0.08
0.09	1.6481	4.452 171	15.9316 0161	70.71583 43451	0.09
0.10	1.6100	4.289 000	15.1041 0000	65.80249 00000	0.10
0.11	1.5721	4.127 569	14.2900 5041	60.99744 41449	0.11
0.12	1.5344	3.967 872	13.4893 5936	56.29955 91168	0.12
0.13	1.4969	3.809 903	12.7019 3361	51.70770 31207	0.13
0.14	1.4596	3.653 656	11.9276 8016	47.22075 02176	0.14
0.15	1.4225	3.499 125	11.1665 0625	42.83758 03125	0.15
0.16	1.3856	3.346 304	10.4183 1936	38.55707 91424	0.16
0.17	1.3489	3.195 187	9.6830 2721	34.37818 82643	0.17
0.18	1.3124	3.045 768	8.9605 3776	30.29965 50432	0.18
0.19	1.2761	2.898 041	8.2507 5921	26.32053 26401	0.19
0.20	1.2400	2.752 000	7.5536 0000	22.43968 00000	0.20
0.21	1.2041	2.607 639	6.8689 6881	18.65601 18399	0.21
0.22	1.1684	2.464 952	6.1967 7456	14.96844 86368	0.22
0.23	1.1329	2.323 933	5.5369 2641	11.37591 66157	0.23
0.24	1.0976	2.184 576	4.8893 3376	7.87734 77376	0.24
0.25	1.0625	2.046 875	4.2539 0625	4.47167 96875	0.25
0.26	1.0276	1.910 824	3.6305 5376	1.15785 58624	0.26
0.27	0.9929	1.776 417	3.0191 8641	- 2.06517 46407	0.27
0.28	0.9584	1.643 648	2.4197 1456	- 5.19845 70368	0.28
0.29	0.9241	1.512 511	1.8320 4881	- 8.24303 08649	0.29
0.30	0.8900	1.383 000	1.2561 0000	-11.19993 00000	0.30
0.31	0.8561	1.255 109	0.6917 7921	-14.07018 26651	0.31
0.32	0.8224	1.128 832	0.1389 9776	-16.85481 14432	0.32
0.33	0.7889	1.004 163	-0.4023 3279	-19.55483 32893	0.33
0.34	0.7556	0.881 096	-0.9323 0064	-22.17125 95424	0.34
0.35	0.7225	0.759 625	-1.4509 9375	-24.70509 59375	0.35
0.36	0.6896	0.639 744	-1.9584 9984	-27.15734 26176	0.36
0.37	0.6569	0.521 447	-2.4549 0639	-29.52899 41457	0.37
0.38	0.6244	0.404 728	-2.9403 0064	-31.82103 95168	0.38
0.39	0.5921	0.289 581	-3.4147 6959	-34.03446 21699	0.39
0.40	0.5600	0.176 000	-3.8784 0000	-36.17024 00000	0.40
0.41	0.5281	0.063 979	-4.3312 7839	-38.22934 53701	0.41
0.42	0.4964	-0.046 488	-4.7734 9104	-40.21274 51232	0.42
0.43	0.4649	-0.155 407	-5.2051 2399	-42.12140 05943	0.43
0.44	0.4336	-0.262 784	-5.6262 6304	-43.95626 76224	0.44
0.45	0.4025	-0.368 625	-6.0369 9375	-45.71829 65625	0.45
0.46	0.3716	-0.472 936	-6.4374 0144	-47.40843 22976	0.46
0.47	0.3409	-0.575 723	-6.8275 7119	-49.02761 42507	0.47
0.48	0.3104	-0.676 992	-7.2075 8784	-50.57677 63968	0.48
0.49	0.2801	-0.776 749	-7.5775 3599	-52.05684 72749	0.49
0.50	0.2500	-0.875 000	-7.9375 0000	-53.46875 00000	0.50

$x$	$L_2(x)$	$L_3(x)$	$L_4(x)$	$L_5(x)$	$x$
0.50	0.2500	-0.875 000	- 7.9375 0000	-53.46875 00000	0.50
0.51	0.2201	-0.971 751	- 8.2875 6399	-54.81340 22751	0.51
0.52	0.1904	-1.067 008	- 8.6278 1184	-56.09171 64032	0.52
0.53	0.1609	-1.160 777	- 8.9583 2719	-57.30459 92993	0.53
0.54	0.1316	-1.253 064	- 9.2791 9344	-58.45295 25024	0.54
0.55	0.1025	-1.343 875	- 9.5904 9375	-59.53767 21875	0.55
0.56	0.0736	-1.433 216	- 9.8923 1104	-60.55964 91776	0.56
0.57	0.0449	-1.521 093	-10.1847 2799	-61.51976 89557	0.57
0.58	0.0164	-1.607 512	-10.4678 2704	-62.41891 16768	0.58
0.59	-0.0119	-1.692 479	-10.7416 9039	-63.25795 21799	0.59
0.60	-0.0400	-1.776 000	-11.0064 0000	-64.03776 00000	0.60
0.61	-0.0679	-1.858 081	-11.2620 3759	-64.75919 93801	0.61
0.62	-0.0956	-1.938 728	-11.5086 8464	-65.42312 92832	0.62
0.63	-0.1231	-2.017 947	-11.7464 2239	-66.03040 34043	0.63
0.64	-0.1504	-2.095 744	-11.9753 3184	-66.58187 01824	0.64
0.65	-0.1775	-2.172 125	-12.1954 9375	-67.07837 28125	0.65
0.66	-0.2044	-2.247 096	-12.4069 8864	-67.52074 92576	0.66
0.67	-0.2311	-2.320 663	-12.6098 9679	-67.90983 22607	0.67
0.68	-0.2576	-2.392 832	-12.8042 9824	-68.24644 93568	0.68
0.69	-0.2839	-2.463 609	-12.9902 7279	-68.53142 28849	0.69
0.70	-0.3100	-2.533 000	-13.1679 0000	-68.76557 00000	0.70
0.71	-0.3359	-2.601 011	-13.3372 5919	-68.94970 26851	0.71
0.72	-0.3616	-2.667 648	-13.4984 2944	-69.08462 77632	0.72
0.73	-0.3871	-2.732 917	-13.6514 8959	-69.17114 69093	0.73
0.74	-0.4124	-2.796 824	-13.7965 1824	-69.21005 66624	0.74
0.75	-0.4375	-2.859 375	-13.9335 9375	-69.20214 84375	0.75
0.76	-0.4624	-2.920 576	-14.0627 9424	-69.14820 85376	0.76
0.77	-0.4871	-2.980 433	-14.1841 9759	-69.04901 81657	0.77
0.78	-0.5116	-3.038 952	-14.2978 8144	-68.90535 34368	0.78
0.79	-0.5359	-3.096 139	-14.4039 2319	-68.71798 53899	0.79
0.80	-0.5600	-3.152 000	-14.5024 0000	-68.48768 00000	0.80
0.81	-0.5839	-3.206 541	-14.5933 8879	-68.21519 81901	0.81
0.82	-0.6076	-3.259 768	-14.6769 6624	-67.90129 58432	0.82
0.83	-0.6311	-3.311 687	-14.7532 0879	-67.54672 38143	0.83
0.84	-0.6544	-3.362 304	-14.8221 9264	-67.15222 79424	0.84
0.85	-0.6775	-3.411 625	-14.8839 9375	-66.71854 90625	0.85
0.86	-0.7004	-3.459 656	-14.9386 8784	-66.24642 30176	0.86
0.87	-0.7231	-3.506 403	-14.9863 5039	-65.73658 06707	0.87
0.88	-0.7453	-3.551 872	-15.0270 5664	-65.18974 79168	0.88
0.89	-0.7679	-3.596 069	-15.0608 8159	-64.60664 56949	0.89
0.90	-0.7900	-3.639 000	-15.0879 0000	-63.98799 00000	0.90
0.91	-0.8119	-3.680 671	-15.1081 8639	-63.33449 18951	0.91
0.92	-0.8336	-3.721 088	-15.1218 1504	-62.64685 75232	0.92
0.93	-0.8551	-3.760 257	-15.1288 5999	-61.95278 81193	0.93
0.94	-0.8764	-3.798 184	-15.1293 9504	-61.17198 00224	0.94
0.95	-0.8975	-3.834 875	-15.1234 9375	-60.38612 46875	0.95
0.96	-0.9184	-3.870 336	-15.1112 2944	-59.56890 86976	0.96
0.97	-0.9391	-3.904 573	-15.0926 7519	-58.72101 37757	0.97
0.98	-0.9586	-3.937 592	-15.0679 0384	-57.84311 67968	0.98
0.99	-0.9799	-3.969 399	-15.0369 8799	-56.93588 97999	0.99
1.00	-1.0000	-4.000 000	-15.0000 0000	-56.00000 00000	1.00

$x$	$L_2(x)$	$L_3(x)$	$L_4(x)$	$L_5(x)$	$x$
1.00	-1.0000	-4.000 000	-15.0000 0000	-56.00000 00000	1.00
1.05	-1.0975	-4.135 125	-14.7264 9375	-50.91362 53125	1.05
1.10	-1.1900	-4.241 000	-14.3119 0000	-45.20301 00000	1.10
1.15	-1.2775	-4.318 375	-13.7649 9375	-38.96120 09375	1.15
1.20	-1.3600	-4.368 000	-13.0944 0000	-32.24832 00000	1.20
1.25	-1.4375	-4.390 625	-12.3085 9375	-25.14160 15625	1.25
1.30	-1.5100	-4.387 000	-11.4159 0000	-17.71043 00000	1.30
1.35	-1.5775	-4.357 875	-10.4244 9375	-10.02137 71875	1.35
1.40	-1.6400	-4.304 000	-9.3424 0000	-2.13824 00000	1.40
1.45	-1.6975	-4.226 125	-8.1774 9375	5.87792 21875	1.45
1.50	-1.7500	-4.125 000	-6.9375 0000	13.96375 00000	1.50
1.55	-1.7975	-4.001 375	-5.6299 9375	22.07354 65625	1.55
1.60	-1.8400	-3.856 000	-4.2624 0000	30.15424 00000	1.60
1.65	-1.8775	-3.689 625	-2.8419 9375	38.14534 59375	1.65
1.70	-1.9100	-3.503 000	-1.3759 0000	46.00393 00000	1.70
1.75	-1.9375	-3.296 875	0.1289 0625	53.68457 03125	1.75
1.80	-1.9600	-3.072 000	1.6656 0000	61.14432 00000	1.80
1.85	-1.9775	-2.829 125	3.2275 0625	68.34266 96875	1.85
1.90	-1.9900	-2.569 000	4.8081 0000	75.24151 00000	1.90
1.95	-1.9975	-2.292 375	6.4010 0625	81.80509 40625	1.95
2.00	-2.0000	-2.000 000	8.0000 0000	88.00000 00000	2.00
2.05	-1.9975	-1.692 625	9.5990 0625	93.79509 34375	2.05
2.10	-1.9900	-1.371 000	11.1921 0000	99.16149 00000	2.10
2.15	-1.9775	-1.035 875	12.7735 0625	104.07251 78125	2.15
2.20	-1.9600	-0.688 000	14.3376 0000	108.50368 00000	2.20
2.25	-1.9375	-0.328 125	15.8789 0625	112.43261 71875	2.25
2.30	-1.9100	0.043 000	17.3921 0000	115.83907 00000	2.30
2.35	-1.8775	0.424 625	18.8720 0625	118.70484 15625	2.35
2.40	-1.8400	0.816 000	20.3136 0000	121.01376 00000	2.40
2.45	-1.7975	1.216 375	21.7120 0625	122.75164 09375	2.45
2.50	-1.7500	1.625 000	23.0625 0000	123.90625 00000	2.50
2.55	-1.6975	2.041 125	24.3605 0625	124.46726 53125	2.55
2.60	-1.6400	2.464 000	25.6016 0000	124.42624 00000	2.60
2.65	-1.5775	2.892 875	26.7815 0625	123.77656 46875	2.65
2.70	-1.5100	3.327 000	27.8961 0000	122.51343 00000	2.70
2.75	-1.4375	3.765 625	28.9414 0625	120.63378 90625	2.75
2.80	-1.3600	4.208 000	29.9136 0000	118.13632 00000	2.80
2.85	-1.2775	4.653 375	30.8090 0625	115.02133 84375	2.85
2.90	-1.1900	5.101 000	31.6241 0000	111.29101 00000	2.90
2.95	-1.0975	5.550 125	32.3555 0625	106.94881 28125	2.95
3.00	-1.0000	6.000 000	33.0000 0000	102.00000 00000	3.00
3.05	-0.8975	6.449 875	33.5545 0625	96.45131 21875	3.05
3.10	-0.7900	6.899 000	34.0161 0000	90.31099 00000	3.10
3.15	-0.6775	7.346 625	34.3820 0625	83.58873 65625	3.15
3.20	-0.5600	7.792 000	34.6496 0000	76.29563 00000	3.20
3.25	-0.4375	8.234 375	34.8164 0625	68.44433 59375	3.25
3.30	-0.3100	8.673 000	34.8801 0000	60.04857 00000	3.30
3.35	-0.1775	9.107 125	34.8385 0625	51.12356 03125	3.35
3.40	-0.0400	9.536 000	34.6896 0000	41.68576 00000	3.40
3.45	0.1025	9.958 875	34.4315 0625	31.75285 96875	3.45
3.50	0.2500	10.375 000	34.0625 0000	21.34375 00000	3.50

$x$	$L_2(x)$	$L_3(x)$	$L_4(x)$	$L_5(x)$	$x$
3.50	0.2500	10.375 000	34.0625 0000	21.34375 00000	3.50
3.55	0.4025	10.783 625	33.5810 0625	10.47848 40625	3.55
3.60	0.5600	11.184 000	32.9856 0000	- 0.82176 00000	3.60
3.65	0.7225	11.575 375	32.2750 0625	- 12.53471 65625	3.65
3.70	0.8900	11.957 000	31.4481 0000	- 24.63707 00000	3.70
3.75	1.0625	12.328 125	30.5039 0625	- 37.10449 21875	3.75
3.80	1.2400	12.688 000	29.4416 0000	- 49.91168 00000	3.80
3.85	1.4225	13.035 875	28.2605 0625	- 63.03239 28125	3.85
3.90	1.6100	13.371 000	26.9601 0000	- 76.43949 00000	3.90
3.95	1.8025	13.692 625	25.5400 0625	- 90.10496 84375	3.95
4.00	2.0000	14.000 000	24.0000 0000	-104.00000 00000	4.00
4.05	2.2025	14.292 375	22.3400 0625	-118.09496 90625	4.05
4.10	2.4100	14.569 000	20.5601 0000	-132.35951 00000	4.10
4.15	2.6225	14.829 125	18.6605 0625	-146.76254 46875	4.15
4.20	2.8400	15.072 000	16.6416 0000	-161.27232 00000	4.20
4.25	3.0625	15.296 875	14.5039 0625	-175.85644 53125	4.25
4.30	3.2900	15.503 000	12.2481 0000	-190.48193 00000	4.30
4.35	3.5225	15.689 625	9.8750 0625	-205.11522 09375	4.35
4.40	3.7600	15.856 000	7.3856 0000	-219.72224 00000	4.40
4.45	4.0025	16.001 375	4.7810 0625	-234.26842 15625	4.45
4.50	4.2500	16.125 000	2.0625 0000	-248.71875 00000	4.50
4.55	4.5025	16.226 125	- 0.7684 9375	-263.03779 71875	4.55
4.60	4.7600	16.304 000	- 3.7104 0000	-277.18976 00000	4.60
4.65	5.0225	16.357 875	- 6.7614 9375	-291.13349 78125	4.65
4.70	5.2900	16.387 000	- 9.9199 0000	-304.84757 00000	4.70
4.75	5.5625	16.390 625	- 13.1835 9375	-318.28027 34375	4.75
4.80	5.8400	16.368 000	- 16.5504 0000	-331.39968 00000	4.80
4.85	6.1225	16.318 375	- 20.0179 9375	-344.16867 40625	4.85
4.90	6.4100	16.241 000	- 23.5839 0000	-356.54999 00000	4.90
4.95	6.7025	16.135 125	- 27.2454 9375	-368.50624 96875	4.95
5.0	7.00	16.000	- 31.0000	-380.00000	5.0
5.1	7.61	15.639	- 38.7759	-401.45001	5.1
5.2	8.24	15.152	- 46.8864	-420.60032	5.2
5.3	8.89	14.533	- 55.3039	-437.15243	5.3
5.4	9.56	13.776	- 63.9984	-450.81024	5.4
5.5	10.25	12.875	- 72.9375	-461.28125	5.5
5.6	10.96	11.824	- 82.0864	-468.27776	5.6
5.7	11.69	10.617	- 91.4079	-471.51807	5.7
5.8	12.44	9.248	- 100.8624	-470.72768	5.8
5.9	13.21	7.711	- 110.4079	-465.64049	5.9
6.0	14.00	6.000	- 120.0000	-456.00000	6.0
6.1	14.81	4.109	- 129.5919	-441.56051	6.1
6.2	15.64	2.032	- 139.1344	-422.08832	6.2
6.3	16.49	- 0.237	- 148.5759	-397.36293	6.3
6.4	17.36	- 2.704	- 157.8624	-367.17824	6.4
6.5	18.25	- 5.375	- 166.9375	-331.34375	6.5
6.6	19.16	- 8.256	- 175.7424	-289.68576	6.6
6.7	20.09	- 11.353	- 184.2159	-242.04857	6.7
6.8	21.04	- 14.672	- 192.2944	-188.29568	6.8
6.9	22.01	- 18.219	- 199.9119	-128.31099	6.9
7.0	23.00	-22.000	- 207.0000	- 62.00000	7.0

$x$	$L_2(x)$	$L_3(x)$	$L_4(x)$	$L_5(x)$	$x$
7.0	23.00	- 22.000	-207.0000	- 62.00000	7.0
7.1	24.01	- 26.021	-213.4879	10.70899	7.1
7.2	25.04	- 30.288	-219.3024	89.86368	7.2
7.3	26.09	- 34.807	-224.3679	179.48657	7.3
7.4	27.16	- 39.584	-228.6064	267.57376	7.4
7.5	28.25	- 44.625	-231.9375	366.09375	7.5
7.6	29.36	- 49.936	-234.2784	470.98624	7.6
7.7	30.49	- 55.523	-235.5439	582.16093	7.7
7.8	31.64	- 61.392	-235.6464	699.49632	7.8
7.9	32.81	- 67.549	- 234.4959	822.83851	7.9
8.0	34.00	- 74.000	-232.0000	952.00000	8.0
8.1	35.21	- 80.751	-228.0639	1086.75849	8.1
8.2	36.44	- 87.808	-222.5904	1226.85568	8.2
8.3	37.69	- 95.177	-215.4799	1371.99607	8.3
8.4	38.96	-102.864	-206.6304	1521.84576	8.4
8.5	40.25	-110.875	-195.9375	1676.03125	8.5
8.6	41.56	-119.216	-183.2944	1834.13824	8.6
8.7	42.89	-127.893	-168.5919	1995.71043	8.7
8.8	44.24	-136.912	-151.7184	2160.24832	8.8
8.9	45.61	-146.279	-132.5599	2327.20801	8.9
9.0	47.00	-156.000	-111.0000	2496.00000	9.0
9.1	48.41	-166.081	- 86.9199	2665.98799	9.1
9.2	49.84	-176.528	- 60.1984	2836.48768	9.2
9.3	51.29	-187.347	- 30.7119	3006.76557	9.3
9.4	52.76	-198.544	1.6656	3176.03776	9.4
9.5	54.25	-210.125	37.0625	3343.46875	9.5
9.6	55.76	-222.096	75.6096	3508.17024	9.6
9.7	57.29	-234.463	117.4401	3669.19993	9.7
9.8	58.84	-247.232	162.6896	3825.56032	9.8
9.9	60.41	-260.409	211.4961	3976.19751	9.9
10.0	62.00	-274.000	264.0000	4120.00000	10.0

$x$	$L_6(x)$	$x$	$L_7(x)$
0.00	720.00000 00000	0.00	5040.00000 00000
0.01	677.33760 44964	0.01	4692.46267 34118
0.02	635.74087 18849	0.02	4355.33397 31807
0.03	595.19556 36259	0.03	4028.44013 21031
0.04	555.68754 83177	0.04	3711.60912 58837
0.05	517.20280 12656	0.05	3404.67066 26398
0.06	479.72740 40531	0.06	3107.45617 24401
0.07	443.24754 41124	0.07	2819.79879 68792
0.08	407.74951 42973	0.08	2541.53337 86865
0.09	373.21971 24550	0.09	2272.49645 13710
0.10	339.64464 10000	0.10	2012.52622 89000
0.11	307.01090 64880	0.11	1761.46259 54134
0.12	275.30521 91908	0.12	1519.14709 49725
0.13	244.51439 26720	0.13	1285.42292 13436
0.14	214.62534 33631	0.14	1060.13490 78163
0.15	185.62509 01406	0.15	843.12951 70570
0.16	157.50075 39036	0.16	634.25483 09960
0.17	130.23955 71524	0.17	433.36054 07501
0.18	103.82882 35674	0.18	240.29793 65792
0.19	78.25597 75895	0.19	54.91989 78777
0.20	53.50854 40000	0.20	- 122.91911 68000
0.21	29.57414 75025	0.21	- 293.36307 96792
0.22	6.44051 23047	0.22	- 456.55440 36707
0.23	- 15.90453 82989	0.23	- 612.63395 22423
0.24	- 37.47308 23434	0.24	- 761.74104 92557
0.25	- 58.27709 96094	0.25	- 904.01348 87695
0.26	- 78.32847 20378	0.26	- 1039.58754 48083
0.27	- 97.63898 41447	0.27	- 1168.59798 10970
0.28	- 116.22032 34345	0.28	- 1291.17806 07620
0.29	- 134.08408 08131	0.29	- 1407.45955 59978
0.30	- 151.24175 10000	0.30	- 1517.57275 77000
0.31	- 167.70473 29399	0.31	- 1621.64648 50640
0.32	- 183.48433 02134	0.32	- 1719.80809 51504
0.33	- 198.59175 14468	0.33	- 1812.18349 24165
0.34	- 213.03811 07220	0.34	- 1898.89713 82139
0.35	- 226.83442 79844	0.35	- 1980.07206 02523
0.36	- 239.99162 94513	0.36	- 2055.82986 20304
0.37	- 252.52054 80188	0.37	- 2126.29073 22321
0.38	- 264.43192 36684	0.38	- 2191.57345 40906
0.39	- 275.73640 38726	0.39	- 2251.79541 47176
0.40	- 286.44454 40000	0.40	- 2307.07261 44000
0.41	- 296.56680 77194	0.41	- 2357.51967 58631
0.42	- 306.11356 74035	0.42	- 2403.24985 35003
0.43	- 315.09510 45318	0.43	- 2444.37504 25693
0.44	- 323.52161 00925	0.44	- 2481.00578 83560
0.45	- 331.40318 49844	0.45	- 2513.25129 53039
0.46	- 338.74984 04167	0.46	- 2541.21943 61119
0.47	- 345.57149 83090	0.47	- 2565.01676 07975
0.48	- 351.87799 16943	0.48	- 2584.74850 57283
0.49	- 357.67906 51092	0.49	- 2600.51860 26197
0.50	- 362.98437 00000	0.50	- 2612.42968 75000

$x$	$L_6(x)$	$x$	$L_7(x)$
0.50	-362.98437 50000	0.50	-2612.42968 75000
0.51	-367.80439 01158	0.51	-2620.58310 96427
0.52	-372.14589 19055	0.52	-2625.07894 04659
0.53	-376.02097 49137	0.53	-2626.01598 23987
0.54	-379.43804 71751	0.54	-2623.49177 77154
0.55	-382.40633 06094	0.55	-2617.60261 73367
0.56	-384.93496 14141	0.56	-2608.44354 95984
0.57	-387.03299 04580	0.57	-2596.10838 89871
0.58	-388.70938 36723	0.58	-2580.68972 48446
0.59	-389.97302 24428	0.59	-2562.27893 00382
0.60	-390.83270 40000	0.60	-2540.96616 96000
0.61	-391.29714 18092	0.61	-2516.84040 93329
0.62	-391.37496 59596	0.62	-2489.98942 43848
0.63	-391.07472 35526	0.63	-2460.49980 77908
0.64	-390.40487 90897	0.64	-2428.45697 89818
0.65	-389.37381 48594	0.65	-2393.94519 22633
0.66	-387.98983 13236	0.66	-2357.04754 52594
0.67	-386.26114 75030	0.67	-2317.84598 73272
0.68	-384.19590 13622	0.68	-2276.42132 79372
0.69	-381.80215 01933	0.69	-2232.85324 50234
0.70	-379.08787 10000	0.70	-2187.22029 33000
0.71	-376.06096 08797	0.71	-2139.59991 25477
0.72	-372.72923 74057	0.72	-2090.06843 58667
0.73	-369.10043 90085	0.73	-2038.70109 78996
0.74	-365.18222 53562	0.74	-1985.57204 30209
0.75	-360.98217 77344	0.75	-1930.75433 34961
0.76	-356.50779 94250	0.76	-1874.31995 76087
0.77	-351.76651 60851	0.77	-1816.33983 77557
0.78	-346.76567 61241	0.78	-1756.88383 85117
0.79	-341.51255 10809	0.79	-1696.02077 46611
0.80	-336.01433 60000	0.80	-1633.81841 92000
0.81	-330.27814 98071	0.81	-1570.34351 13052
0.82	-324.31103 56838	0.82	-1505.66176 42732
0.83	-318.11996 14414	0.83	-1439.83787 34274
0.84	-311.71181 98948	0.84	-1372.93552 39942
0.85	-305.09342 92344	0.85	-1305.01739 89477
0.86	-298.27153 33985	0.86	-1236.14518 68238
0.87	-291.25280 24442	0.87	-1166.37958 95028
0.88	-284.04383 29180	0.88	-1095.78032 99616
0.89	-276.65114 82254	0.89	-1024.40615 99937
0.90	-269.08119 90000	0.90	-952.31486 79000
0.91	-261.34036 34716	0.91	-879.56328 61475
0.92	-253.43494 78339	0.92	-806.20729 89978
0.93	-245.37118 66114	0.93	-732.30185 01042
0.94	-237.15524 30253	0.94	-657.90095 00792
0.95	-228.79320 93594	0.95	-583.05768 40305
0.96	-220.29110 73239	0.96	-507.82421 90662
0.97	-211.65458 84203	0.97	-432.25181 17707
0.98	-202.89043 43039	0.98	-356.39081 56485
0.99	-194.00355 71470	0.99	-280.29068 85391
1.00	-185.00000 00000	1.00	-204.00000 00000

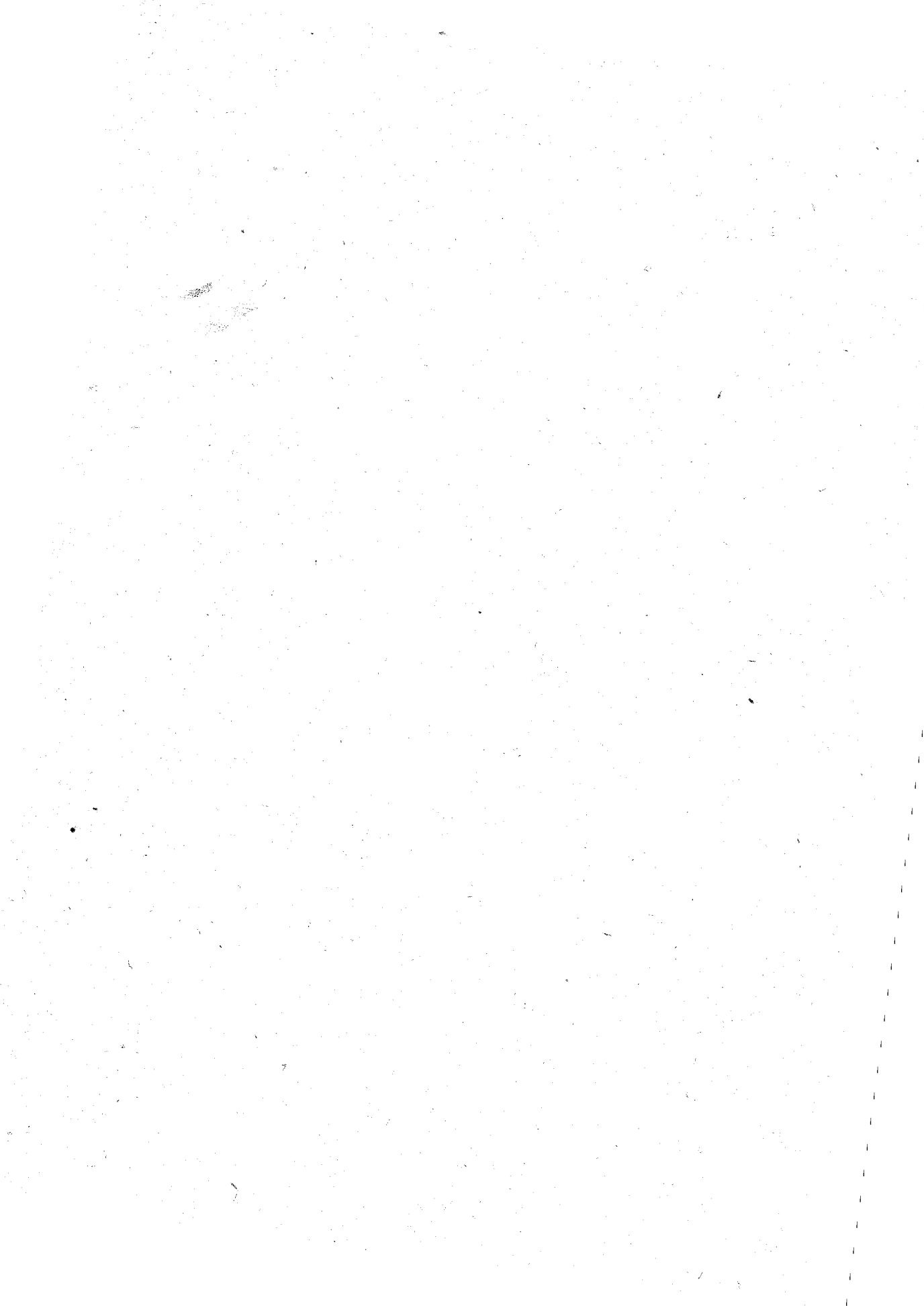
$x$	$L_6(x)$	$x$	$L_7(x)$
1.00	-185.00000 00000	1.00	- 204.00000 00000
1.05	-138.42822 81094	1.05	178.67318 53430
1.10	- 89.76179 90000	1.10	559.32295 19000
1.15	- 39.64298 54844	1.15	932.83385 57602
1.20	11.32646 40000	1.20	1294.59179* 52000
1.25	62.58422 85157	1.25	1640.46234 13086
1.30	113.60632 90000	1.30	1966.76952 93000
1.35	163.90605 38906	1.35	2270.27510 65758
1.40	213.03289 60000	1.40	2548.15823 36000
1.45	260.57150 06406	1.45	2797.99563 36492
1.50	306.14062 50000	1.50	3017.74218 75000
1.55	349.39210 87656	1.55	3205.71196 91164
1.60	390.00985 60000	1.60	3360.55971 84000
1.65	427.70882 82656	1.65	3481.26274 70648
1.70	462.23404 90000	1.70	3567.10327 37000
1.75	493.35961 91406	1.75	3617.65118 40820
1.80	520.88774 40000	1.80	3632.74721 28000
1.85	544.64777 13906	1.85	3612.48654 22555
1.90	564.49524 10000	1.90	3557.20281 51000
1.95	580.31094 50156	1.95	3467.45255 61727
2.00	592.00000 00000	2.00	3344.00000 00000
2.05	599.49093 00156	2.05	3187.80231 99211
2.10	602.73476 10000	2.10	2999.99525 49000
2.15	601.70412 63906	2.15	2711.87913 00883
2.20	596.39238 40000	2.20	2544.90526 72000
2.25	586.81274 41406	2.25	2260.66278 07617
2.30	572.99740 90000	2.30	1960.86575 63000
2.35	554.99672 32656	2.35	1637.34080 65289
2.40	532.87833 60000	2.40	1292.01500 16000
2.45	506.72637 37656	2.45	926.90416 94773
2.50	476.64062 50000	2.50	544.10156 25000
2.55	442.73573 56406	2.55	145.76688 61945
2.60	405.14041 60000	2.60	- 265.88431 36000
2.65	363.99665 88906	2.65	- 688.59090 92320
2.70	319.45896 90000	2.70	-1120.05609 93000
2.75	271.69360 35156	2.75	-1557.95697 02148
2.80	220.87782 40000	2.80	-1999.95371 52000
2.85	167.19915 95156	2.85	-2442.69851 46664
2.90	110.85468 10000	2.90	-2886.84408 19000
2.95	52.05028 68906	2.95	-3327.05187 79992
3.00	- 9.00000 00000	3.00	-3762.00000 00000
3.05	- 72.07472 43594	3.05	-4189.39074 61258
3.10	-136.94557 90000	3.10	-4606.95786 21000
3.15	-203.37857 42344	3.15	-5012.47347 24586
3.20	-271.13369 60000	3.20	-5403.75470 08000
3.25	-339.96655 27344	3.25	-5778.66998 29102
3.30	-409.62851 10000	3.30	-6135.14507 67000
3.35	-479.86741 98594	3.35	-6471.16877 28930
3.40	-550.42822 40000	3.40	-6784.79831 04000
3.45	-621.05356 56094	3.45	-7074.16450 03195
3.50	-691.48437 50000	3.50	-7337.47656 25000



$x$	$L_6(x)$	$x$	$L_7(x)$
3.50	- 691.48437 50000	3.50	-7337.47656 25000
3.55	- 761.46044 99844	3.55	-7573.02667 86023
3.60	- 830.72102 40000	3.60	-7779.19426 56000
3.65	- 899.00532 29844	3.65	-7954.44997 36539
3.70	- 966.05311 10000	3.70	-8097.35941 23000
3.75	-1031.60522 46094	3.75	-8206.58660 88867
3.80	-1095.40409 60000	3.80	-8280.89720 32000
3.85	-1157.19426 48594	3.85	-8319.16133 22133
3.90	-1216.72287 90000	3.90	-8320.35655 89000
3.95	-1273.74018 37344	3.95	-8283.56979 90461
4.00	-1328.00000 00000	4.00	-8208.00000 00000
4.05	-1379.26019 12344	4.05	-8092.95982 52977
4.10	-1427.28311 90000	4.10	-7937.87739 91000
4.15	-1471.83608 73594	4.15	-7742.29776 43805
4.20	-1512.69177 60000	4.20	-7505.88410 88000
4.25	-1549.62866 21094	4.25	-7228.41876 22070
4.30	-1582.43143 10000	4.30	-6909.80396 97000
4.35	-1610.89137 54844	4.35	-6550.06244 41898
4.40	-1634.80678 40000	4.40	-6149.33770 24000
4.45	-1653.98331 74844	4.45	-5707.89418 82414
4.50	-1668.23437 50000	4.50	-5226.11718 75000
4.55	-1677.38144 81094	4.55	-4704.51253 77742
4.60	-1681.28446 40000	4.60	-4143.70613 76000
4.65	-1679.69211 73594	4.65	-3544.44325 87008
4.70	-1672.54219 10000	4.70	-2907.58766 53000
4.75	-1659.66186 52344	4.75	-2234.12054 44336
4.80	-1640.91801 60000	4.80	-1525.13925 12000
4.85	-1616.18750 17344	4.85	- 781.85587 28852
4.90	-1585.35743 90000	4.90	- 5.59561 59000
4.95	-1548.32546 68594	4.95	802.20498 05320
5.0	-1505.00000 0	5.0	1640.00000 00
5.1	-1399.15755 9	5.1	3398.85564 39
5.2	-1267.32185 6	5.2	5256.50104 32
5.3	-1109.17135 1	5.3	7196.86807 73
5.4	- 924.57734 4	5.4	9202.38082 56
5.5	- 713.60937 5	5.5	11254.05468 75
5.6	- 476.53990 4	5.6	13331.60407 04
5.7	- 213.84827 1	5.7	15413.55814 17
5.8	73.77606 4	5.8	17477.38414 08
5.9	383.43100 1	5.9	19499.61774 71
6.0	720.00000 0	6.0	21456.00000 00
6.1	1076.15100 1	6.1	23321.62026 69
6.2	1452.33606 4	6.2	25071.06475 52
6.3	1846.79172 9	6.3	26678.57006 43
6.4	2257.54009 6	6.4	28118.18127 36
6.5	2682.39062 5	6.5	29363.91406 25
6.6	3118.94265 6	6.6	30389.92035 84
6.7	3564.58864 9	6.7	31170.65700 87
6.8	4016.51814 4	6.8	31681.05697 28
6.9	4471.72244 1	6.9	31896.70253 01
7.0	4927.00000 0	7.0	31794.00000 00

$x$	$L_6(x)$	$x$	$L_7(x)$
7.0	4927.00000 0	7.0	31794.00000 00
7.1	5378.96256 1	7.1	31350.35546 99
7.2	5824.04198 4	7.2	30544.35102 72
7.3	6258.49780 9	7.3	29355.92099 13
7.4	6678.42553 6	7.4	27766.52764 16
7.5	7079.76562 5	7.5	25759.33593 75
7.6	7458.31321 6	7.6	23319.38672 64
7.7	7809.72856 9	7.7	20433.76793 57
7.8	8129.54822 4	7.8	17091.78324 48
7.9	8413.19688 1	7.9	13285.11773 31
8.0	8656.00000 0	8.0	9008.00000 00
8.1	8853.19712 1	8.1	4257.36025 29
8.2	8999.95590 4	8.2	- 967.01614 08
8.3	9091.38688 9	8.3	- 6662.34014 17
8.4	9122.55897 6	8.4	- 12822.67607 04
8.5	9088.51562 5	8.5	- 19438.80468 75
8.6	8984.29177 6	8.6	- 26493.09282 56
8.7	8804.93148 9	8.7	- 33984.37007 73
8.8	8545.50630 4	8.8	- 41877.81304 32
8.9	8201.13432 1	8.9	- 50154.83764 39
9.0	7767.00000 0	9.0	- 58788.00000 00
9.1	7238.37468 1	9.1	- 67745.90638 41
9.2	6610.63782 4	9.2	- 76993.13274 88
9.3	5879.29896 9	9.3	- 86490.15433 47
9.4	5040.02041 6	9.4	- 96193.28586 24
9.5	4088.64062 5	9.5	- 106054.63231 25
9.6	3021.19333 6	9.6	- 116022.05429 76
9.7	1833.95740 9	9.7	- 126039.13803 03
9.8	523.43238 4	9.8	- 136045.18789 12
9.9	- 913.58523 9	9.9	- 145975.22460 09
10.0	- 2480.00000 0	10.0	- 155760.00000 00

(Received October 24, 1950.)



# 粉碎微粒子の分布について

(確率論的考察)

小田島 晟

## On the Size Distributions of Crushed Particles

Akira Odajima

### Abstract

This paper deals with the size distributions of the several particles on the probability theory.

The present writer has obtained the following two results. Firstly, in case that crushing process is an independent event, the size distributions are given by the logarithmical normal form. This shows the distributions to be wellknown on gold sol, and so on.

Secondly, he gives the statistical law by the application of crushing mechanism and shows that it satisfies the size distributions of the crushed particles in the rodmill.

### §1. 序 言

コロイド状に分散された物質、または重合度の高い高分子物質等は、それぞれ色々の大きさに分散されて存在するものである。それが如何なる分布になっているかが、重大な問題になることが多い。したがって各方面からの測定も多数行われているが、コロイド分散系の発生機構がそれぞれについて異なる以上、粒子分布という問題を綜括的な一つの法則で與えようとすることは意味がない。ここでは例えば、粉碎機にかけて細粉されて得られた粒子の如く、一種の破壊機構にもとづいてできた粒子が如何なる大きさの分布を示すかを対象としよう。ただしこの立場は單に粉碎の場合のみにとどまるのではなく、逆に凝析現象等にも同様に論ずることができるのであるが、これらについての應用は後報で検討致すことにする。

かような問題を確率論の立場から解析的に論じたのは、有名なコロモゴロフである。彼は粒子の大きさが對數的正規分布に従うことを得たのであるが<sup>1)</sup>、しかし實際の粒子分布はこのように簡單ではないのであつて、色々な擴張が要求されるのである。

1) A. N. KOLMOGOROFF: C. R. de l'Académie des Sciences de Moscow. XXXI. 999, 1941. この文献は戦時中出されたもので手許にはないが、Abstractによりその結果を知ることができる。

## §2. 對數的正規分布

はじめに次の様な粉碎假設を與えると、對數的正規分布になることを證明しよう。

[假設 A] 時刻  $t$  で半徑  $r_t$  の粒子が、時刻  $t + \Delta t$  で半徑

$$r_{t+\Delta t} = r_t \cdot \xi \quad (0 < \xi \leq 1) \quad (1)$$

になるように粉碎が行われる。しかして今 1 箇の粒子が粉碎される過程は、それ以前の状態にも、他の粒子の状態にも無關係であり、かつその大きさに關せず相似的粉碎が行われるものとする。以上は問題を獨立偶然量の累加現象として扱おうとする爲に必要な條件である。

すなわち時刻  $t$  における偶然量  $\xi$  の分布密度を

$$f(\xi; \Delta t) \cdot \Delta \xi \quad (2)$$

とすると、これは  $r_t$  に無關係に  $\xi$  のみの函數である。さて  $x = -\log \xi$  とおけば、(1) 式は

$$y_{t+\Delta t} = -\log r_{t+\Delta t} = -\log r_t - \log \xi = y_{t+x} \quad (3)$$

したがつて偶然量  $y$  に対しては、假設 (A) によつて一樣偶然累加性を満足する<sup>2)</sup>。この際分布密度 (2) 式は次の様に變換される。

$$f(\xi; \Delta t) \cdot d\xi = f(x) \cdot (e^{-x} \cdot dx) \quad (4)$$

ただし  $f(\xi; \Delta t)$  については次の諸量の存在を假定せねばならない。

平均値の存在條件

$$m = \int_{-\infty}^{\infty} y \cdot f(y) \cdot (e^{-y} \cdot dy) \quad (5)$$

有限な分散率の存在條件

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (y - m)^2 \cdot f(y) \cdot (e^{-y} \cdot dy) \quad (6)$$

しかし  $f(\xi; \Delta t)$  の函數型は上記の條件を満足する以外は全く任意である<sup>3)</sup>。

さて一般性を失うことなしに

$$y_0 = -\log r_0 = 0$$

とおくと

2) 伏見康次著：雄率論及統計論。

3) この際  $f(\xi; \Delta t)$  については粉碎されるときに、或る種の法則のための制限を受けるかも知れない。しかしこれは種々複雑な初期條件のもとに粉碎が行われるから、力學的性質としては消されてしまう。(5), (6) の假定が満足されぬ例は後述するが、例えば

$$f(\xi; \Delta t) = \frac{\alpha}{\xi^2} \quad 0 \leq \xi \leq 1.$$

なるときは存在しない。

$$x = y_1 - y_0 = y_2 \quad (7)$$

であるから

$$y_{t_1+t_2} = y_{t_1} + y_{t_2}$$

偶然量の独立性によつて、分布密度に対してはファルツングの法則

$$f(y; t+Dt) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y-y'; t) \cdot f(y'; Dt) e^{-y'} dy' \quad (8)$$

が成立つ<sup>4)</sup>。

無限小な  $\Delta t$  に對して (8) 式の兩邊を展開すると

$$\begin{aligned} f(y; t+\Delta t) &= f(y; t) + \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t + O(\Delta t) \\ f(y-y'; t) &= f(y; t) - y' \frac{\partial f}{\partial y} + y'^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \\ &\quad + \frac{1}{2} y'^2 \left\{ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_{y=y-y'} - \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right\} \quad (0 < \theta < 1) \end{aligned} \quad (9)$$

適當な變數を選んで、平均値  $m = 0$  とすると

$$\text{右邊} = f(y^*; t) + \frac{1}{2} \sigma^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^{*2}} tR \quad (10)$$

剩餘項  $R$  はリンデベルグ型の條件、すなわち

$$\frac{1}{\Delta t} \int_{|y|>\delta} y^2 \cdot f(y; \Delta t) e^{-y} dy \longrightarrow 0 \quad (\Delta t \longrightarrow 0)$$

を興えると、 $O(\Delta t)$  になるのである<sup>5)</sup>。

したがつて (8) 式より

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} \sigma^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^{*2}} \quad (11)$$

が得られ、この解は

$$f(y^*; t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t} \cdot \sigma} e^{-y^{*2}/2\sigma^2 t} \quad (12)$$

故に粒子半径  $r$  に對する分布は、充分大なる  $t$  時間後には

4) 以下について、分布函數  $f(y; t)$  は必要な數字的條件をすべて満足する。

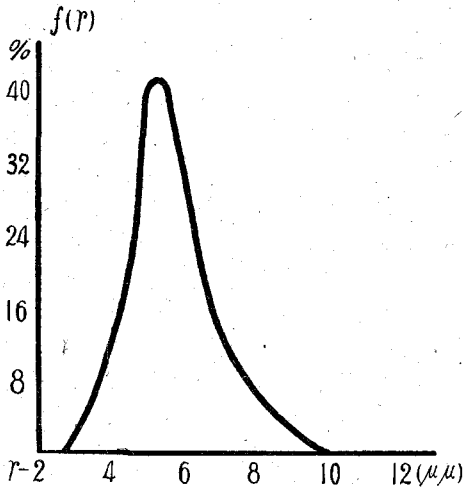
5) リンデベルグ型の條件は、正規分布を得るために數字的に要求されるもので、物理的に満足しない場合もあり得る。例えば  $f(\xi; \Delta t)$  が一様分布 ( $0 \leq \xi \leq 1$ ) であつても既に充たされなくなることが證明され得る。

$$f(r) \cdot dr = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 \cdot t}} e^{-\frac{(\log r - mt)^2}{2\sigma^2 t}} dr \quad (13)$$

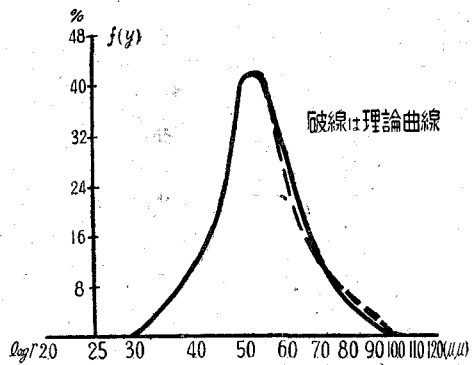
これを對數的正規分布と名づける。

### §3. 應 用 例

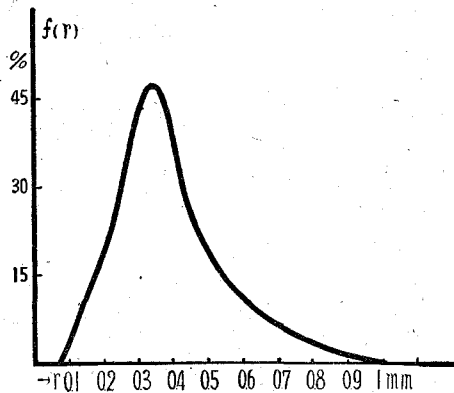
コロイドのサスペンション、エマルジョンにおいて、多くの粒子分布の測定があるが、例えば金のゾルについての分布曲線は（第1圖）で與えられる<sup>6)</sup>。これを對數坐標で表わすと（第2圖）の如き正規分布を示す。砂粒の大きさの分布も又對數的正規分布で表わされる<sup>7)</sup>。（第3圖参照）。



第1圖 金ゾルに對する大きさ分布曲線



第2圖 對數目盛に於ける分布曲線



第3圖 海岸に於ける砂粒の分布 (斜里にて)

一般に對數グラフで表示するとき、變數は

$$x = -\log r$$

と變換され、また確率密度は (4) 式の関係式で與えられる。正規分布の場合においては確率函数が

6) RINDE; Diss Upsale. 1928. 金のコロイドの製成は化學的還元法によるのであるが、このとき [假設 A] がどのように充たされているかは検討せねばならない。

7) 米田勝彦: 北大工學部紀要, 昭和13年。

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(y-\bar{y})^2}{2\sigma^2}}$$

であるから、確率密度

$$f(y) (e^{-y} dy) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(y-\bar{y})^2 + 2\sigma^2 y}{2\sigma^2}} dy = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(y-\bar{y} + \sigma^2/\bar{y})^2}{2\sigma^2}} \quad (14)$$

で與えられ、これと  $f(y)$  とは函数型は變らない。ただしこのとき平均値は、 $\sigma^2/\bar{y}$  だけずれていることに注意しなくてはならない。

粉碎微粒子の分布が對數的正規分布にしたがうことも、例えば、グリーン<sup>8)</sup>、トリベリ<sup>9)</sup>等により實驗的にいわれていた。(第4圖・第5圖参照)。

しかし、ゴードンが行つた各種粉碎機による粒子分布の測定によると<sup>10)</sup> 必ずしも對數的正規分布にはならない(第7圖以下参照)。

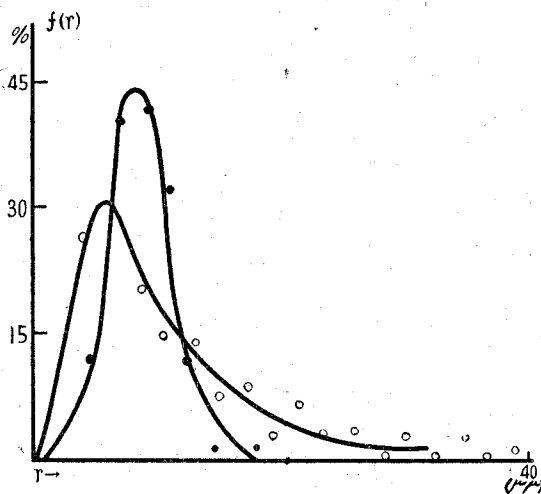
これに對して、次のことを注意せねばならない。

(1) 粉碎時間が統計法則を用いられる程充分ではないこと。

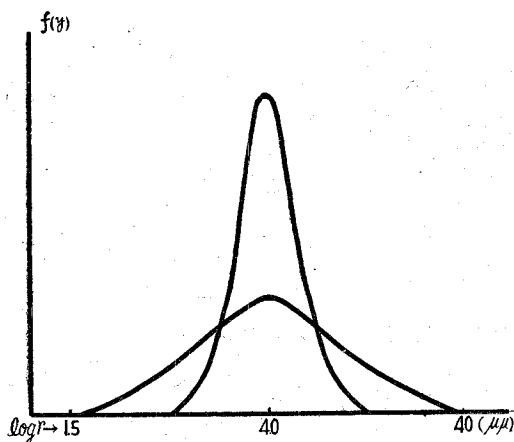
(2) 粉碎機内においては[假設A]なる條件を満足しないこと。

(3) 粉碎確率  $f(\xi; \Delta t)$  が、上述の數學的條件を満足しない。

(1)に對しては、粉碎過程をいわゆる「稀な現象」として取扱うことを要



第4圖 石英の粉碎粒子の大きさの分布曲線



第5圖 對數目盛に於ける分布曲線

8) GREEN, J.: Frank. Inst. 204, 9712 (1927).

9) LAVELAND and TRIVELLI: J. Frank. Inst. 204, 9193, 9377 (1927). 彼等が如何なる方法で測定を行つたか、文献が手許にないために詳びらかではないが、粒子分布は測定方法によつて異なる結果が得られることにも注意すべきである。例えば KRAMER: J. Frank. Inst. 231, 91, 1941. 参照。

10) GAUDIN: Transaction. A.I.M.M.E. (1926).



求する。  $f(y; t)$  を  $y$  に對する階段函数と考えると

$$f(y; t_1 + t_2) = \sum_{y'} f(y - y'; t_1) \cdot f(y'; t_2) \cdot e^{-y'} \quad (15)$$

變數  $y$  のとる値が

$$y = 0, 1, 2, \dots$$

であるから、函数  $f(y)$  の性質を

$$f(1) e^{-2} + f(3) e^{-3} + \dots = 0 (f(1) e^{-1}) \quad (16)$$

とすると、  $t \sim 0$  のとき  $(f(y) e^{-y})$  の平均値はほとんど  $f(1) e^{-1}$  に等しくなる。一方平均値については獨立性の假定により

$$M(t_1 + t_2) = M(t_1) + M(t_2) \quad (17)$$

が成立つから

$$M(t) = M \cdot t \quad (18)$$

したがつて

$$e^{-1} \cdot f(1; t) = M \cdot t + 0(t) \quad (19)$$

故に又

$$f(0; t) = (1 - M \cdot t) + 0(t) \quad (20)$$

これを (15) 式に代入して

$$\begin{aligned} f(y; t + \Delta t) &= f(y; t) \cdot f(0; \Delta t) + f(y-1; t) f(1; \Delta t) e^{-1} + \dots \\ &= f(y; t) (1 - M \cdot \Delta t) + f(y-1; t) M \cdot \Delta t + 0(\Delta t) \end{aligned} \quad (21)$$

$\Delta t \rightarrow 0$  の極限で

$$\frac{1}{M} \frac{df(y; t)}{dt} = f(y-1; t) - f(y; t) \quad (22)$$

この式はポアソン分布を解として有する。

すなわち對數的ポアソン分布

$$f(y; t) = \frac{(Mt)^y e^{-Mt}}{y!} \quad (23)$$

が得られる<sup>11)</sup>。

しかしこれは粉碎粒子の分布を表わさない。というのは、  $\Delta t$  時間に粉碎が行われるのは稀であつても粉碎確率  $(f(y; t) e^{-y} \cdot dy)$  は、その性質より  $y$  の大きな程、すなわち小さな半

11) ポアソン分布は非對象型であるが、時間  $t$  が充分大になれば對象分布に近づく。すなわち正規分布よりの偏差僅少になつて來るのである。

径  $r$  に對する程大になることが自明の理である。これに對しては別な方法を用いなくてはならないのである<sup>12)</sup>。したがつて粉碎確率  $f(y; \Delta t)$  の性質を吟味する必要が起る。

#### § 4. 新しい粒子分布函数について

さて  $f(y; \Delta t)$  に粉碎機構を適用させて問題を論じるために、(15) 式を次のように書こう。

$$f(y; t + \Delta t) = f(y; t) \cdot f(0; \Delta t) \sum_{y'=0}^y f(y-y'; t) \cdot f(y'; \Delta t) e^{-y'} dy' \quad (24)$$

$\Delta t$  をその時間内に、高々 1 回の粉碎しか行われぬように短かくとり、その際の粉碎確率を  $m$  とすると、(24) の

$$\text{右邊} = f(y; t) e^{-y} \cdot (1-m) + \sum f(y-y'; t) \cdot f(y'; \Delta t) e^{-y'} dy' \quad (25)$$

ただし  $f(y'; \Delta t)$  は 1 回の粉碎に對する粒子分布により定められるのである。

固體の衝撃破壊に於て粉碎された粒子の分布についての鈴木氏の實驗によると<sup>13)</sup>、分布函数  $f(r; \Delta t)$  は

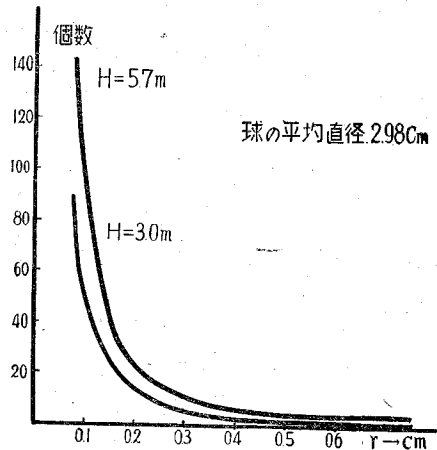
$$f(r; \Delta t) = A \cdot g(h) / r^2 \quad (26)$$

と與えられる。(第 6 圖参照)。

ただし  $r$  は粒子半径、 $h$  は衝撃體を落下させる際のその高さである。

[假設 B] 粉碎分布函数  $f(y; \Delta t)$  として (26) 式を用いる。粉碎はその粒子の大きさに關係せず相似的に行われ、かつ各粒子は同等な確率で粉碎されるものとす。後者に關しては [假設 A] と同等であるが、之は下段の考察によつて導かれるものである<sup>14)</sup>。

さて一般性を失わず  $r_0 = 1$  とおくと、[假設 B] により



第 6 圖 球の衝撃破壊に於ける分布

12) これを一般的に論ずるには、擴張されたポアソン分布を求めることになるのであるが、後報にゆずる。擴張されたポアソン分布については、例えば 北川敏夫：日本數學物理學會誌、昭和 15 年。

13) 鈴木清太郎：Proc. Physico Math. Soc. Jap. 1932, 1935. (26) 式の係数は、高さ、すなわち衝撃エネルギーによつて變るが、ここではその平均値をとることになる。この際、やはり  $1/r^2$  の函数型を満足すると假定した。なおこの際分布函数はリンデベルグ型の條件を満足しないことを注意しよう。

14) 粉碎機内で衝撃體により衝撃をうける確率は粒子の体積に比例する。一方キツクの法則によれば、粒子を相似的に粉碎するに要するエネルギーは体積に比例するのである。したがつて各粒子に單位体積に同等な粉碎エネルギーが與えられるとすれば、 $\Delta t$  時間に粉碎される確率は各粒子に對して同等になる。然るに粉碎に要するエネルギー法則に、リッテンガーの法則というのがある。すなわち相似粉碎に要するエネルギーはその面積に比例するという關係であつて、この兩者の中どちらが良く満足するかはわからない。しかし後者の立場をとると、獨立な確率事象の問題としては扱えなくなるのであるが、その一般化された型式は後報で論じようと思ふ。

$$f(\xi; \Delta t) d\xi = \frac{A d\xi}{\xi^2} = A e^y dy \quad (27)$$

之は特異分布であつて、係数  $A$  は定まらない。

したがつて別に、容積分布函数

$$e(r) dr = \left( \frac{r^3}{r_0^3} \right) f(r) dr = e^{-3y} \cdot f(y) \cdot (e^{-y} dy) \quad (28)$$

を定義する。ただし  $r_0 = 1$  である。

さて、(29) を積分すると

$$A \int_{+\infty}^0 e^{-3y} \cdot e^{+y} dy = \frac{A}{2} \quad (29)$$

であるから、分布函数の性質により

$$(1-m) + \frac{A}{2} = 1 \quad (30)$$

したがつて係数が定まり

$$A = 2m$$

さて容積分布密度に對しては

$$f(y; t + \Delta t) e^{-3y} = f(y; t) (1-m) \cdot e^{-3y} + \sum_{y' \neq 0} e^{-3(y-y')} \times f(y-y'; t) \cdot e^{-3y'} f(y'; \Delta t) (e^{-y'} \cdot dy') \quad (31)$$

なる粉碎過程の式が得られる。

初期條件は、 $t = 0$  で

$$\left. \begin{aligned} f(0; 0) &= 1 \\ f(y; 0) &= 0 \quad y \neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

で與えられる。したがつて  $\Delta t$  後の分布は (31) 式より

$$\left. \begin{aligned} f(0; \Delta t) &= (1-m) \\ f(y; \Delta t) \cdot e^{-3y} &= 2m \cdot e^{-y} \quad (y \neq 0) \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

同様にして、 $2\Delta t$  後には

$$\left. \begin{aligned} f(0; 2\Delta t) &= (1-m)^2 \\ f(y; 2\Delta t) \cdot e^{-3y} &= (2m)^2 \cdot e^{-y} \cdot y + 1(1-m) \cdot me^{-y} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

$3\Delta t$  後には

15)  $\Sigma$  を積分になほして計算する。

$$\left. \begin{aligned} f(0; 3\Delta t) &= (1-m)^3 dy \\ f(y; 3\Delta t) e^{-3y} &= (2m)^3 \frac{e^{-y} y^2}{2!} + 3(2m)^2 (1-m) e^{-y} \cdot y + 3(2m) \cdot (1-m)^2 e^{-y} \end{aligned} \right\} (35)$$

一般に  $n\Delta t$  後における分布は複雑な多項式で與えられるが、次の二つの近似式で表わして見る。

すなわち、 $my \gg 1$  なる場合は

$$\rho_n(y) dy = f(y; n\Delta t) e^{-ny} dy = 2m \frac{(2my)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-2y} \cdot dy \quad (36)$$

次に、 $my \ll 1$  なる場合は

$$\rho_n(y) dy = f(y; n\Delta t) e^{-ny} dy = (1-m)^{n-1} (2m) \times n \times \left(1 + \frac{n-1}{2(1-m)} (2my)\right) e^{-2y} \quad (37)$$

(35) 式は粉碎が非常に起りやすい場合に満足し、(34) 式は粉碎される確率の小さい場合に妥當であると考えられる。いずれも充分大なる  $n$  に對して、すなわち時間が充分すぎることにより、對象分布である正規分布に近づいて行くことがわかる。

石英等のかたいものの粉碎においては、後者 (36) 式の方が妥當であると考えられる。

### § 5. 粉碎機の構造と粒子分布との關係

次にゴーデンによつて得られた、各種粉碎機による粒子分布について、前節の理論式を適用して見よう。

#### (1) ロール粉碎機

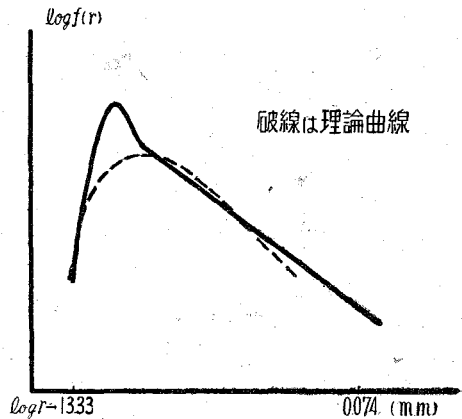
2個のロールが相向つて回轉する中で、この間に供給せられた碎料を喰い込んで、壓縮および剪斷、或は摩擦により粉碎するのであるが、粉碎粒子の大きさの分布は (第7圖) で與えられる。

明らかに極値において特異性を示すが、これは兩ロールの間隔に關係するものと考えられる。

然し未だ充分な検討はできていない。

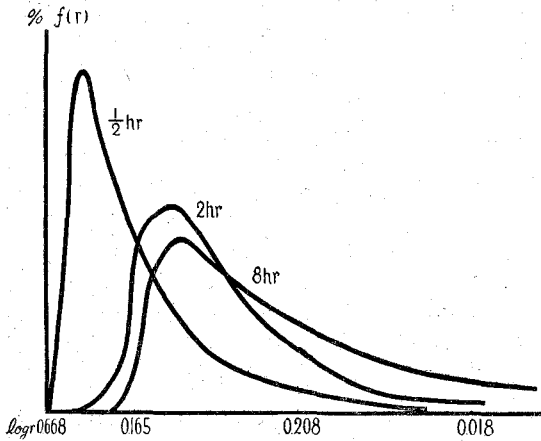
#### (2) ロツド粉碎機

中空の廻轉圓筒の中に鐵棒を入れてあつて、碎料がこの棒と共に胴体内でドラムの回轉により、これと衝擊・摩擦せられて粉碎されるのである。粒子分布の時間的變化は第8圖の

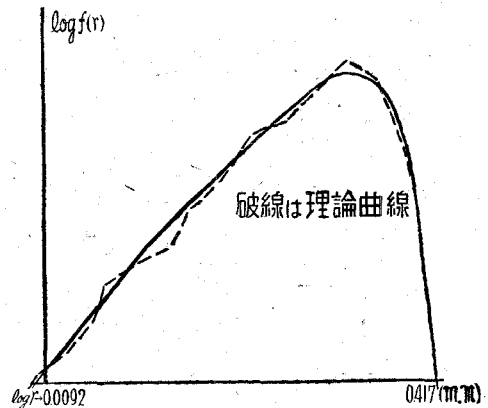


第7圖 ロールミル内で粉碎された粒子の分布

様に、時間と共に分散率が増して行くが、理論式の様に対象型にはなつて行かない。これは粒子の大きさに粉碎確率が関係するからであつて、この点においては理論式は充分ではないのであるが、分布曲線の型は(37)式より得た結果と充分良く一致する。(第9圖参照)。



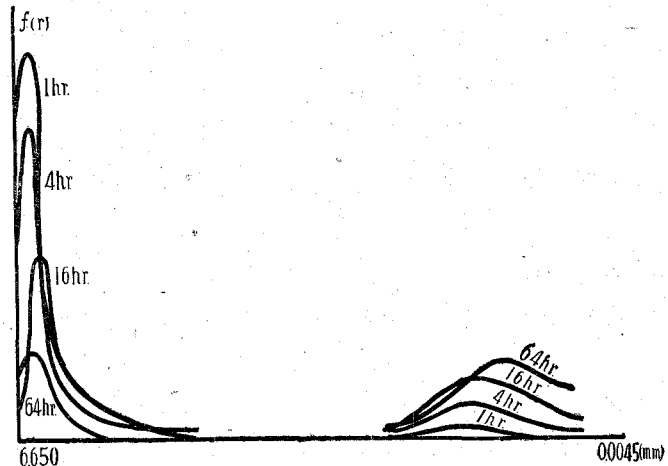
第8圖 ロッドミル内の粉碎粒子の分布の時間的變化



第9圖 ロッドミル内で粉碎された粒子の分布

### (3) ボール粉碎機

ロッドミルと同じ構造であるが、棒の代りに鉄または珪石等の球を入れてある。粒子分布は(第10圖)のように二部分に分かれる。これはボールの大きさと碎料の大きさとの相互関係により、衝撃により破壊されるものと、摩耗により得られたものとに分かれるからである<sup>16)</sup>。ただしこの場合にも充分時間を経ると二つの部分の區別がなくなり、理論曲線に一致してくるのである。すなわち粉碎機構が消されて統計的法則の中に含まれてしまうからである。



第10圖 ボールミル内で粉碎された粒子の分布

16) 微小な粒子の領域は對數的正規分布で近似されるのは興味がある。

## § 6. 要 約

微粒子の大きさの分布を偶然累加現象として扱い對數的規正分布を得た。これはコロイド粒子の分布を與えるものであるが、粉砕粒子の大きさの分布は必ずしもこれで與えられないことが、ゴードン等の實驗で示されているが、粉砕機構を考慮に入れた確率過程のもとに、分布函数を求め實驗値を良く一致する結果を得ることができた。最後に各種ミルにより粉砕された粒子の分布からミル内における粉砕機構を検討したが、これが何らかの手がかりになれば幸いである。

## 追 記

本論文の一部は、著者が北大理學部において既に發表したものであるが、實驗との比較検討を充分行つていなかったため、紙上に掲載しないままになつていたところ、最近ある事情のもとに室蘭工大研報に掲載していただくことになつたものである。したがつて著書としては色々の問題に對して未だ充分研究していないうらみをもつのであるが、不備の點に對しては先輩諸兄の御注意を仰ぐ次第である。

なお本學鑛山科の北助教授から色々文献を御教示下されたが、粉砕微粒子の大きさの分布に、ロズイン、ラムラーの實驗式が知られており

$$f(x) dx = A x^{n-1} e^{-x^n} dx \quad (38)$$

$x$  は粒子半径

で表わされ、實測値と良く一致するとのことであるが、著者の理論式との比較検討は未だ充分行つていない。後報で詳述する豫定である。

最後に本研究に對して終始御鞭撻いただいた北大理學部池田教授、並びに文献を御教示下さつた、北大工學部大和助教授、室蘭工大 北助教授に深甚の謝意を表する次第である。

(昭和 25 年 10 月 30 日受付)



# 音聲英語における強勢の研究

増 田 貢

## A Study of Stress in Spoken English

Mitsugu Masuda

### Summary

It is hardly necessary to say that stress, or what is commonly called accent, is one of the most important things to be studied especially by Japanese scholars of English. Stress in spoken English is not always fixed and unchangeable, as is shown in dictionaries. It varies according to various circumstances. The present treatise deals with this fact accessible to the writer in sentences as well as in words, not merely practically but theoretically likewise.

#### Order of Discussion

I. Introduction .....	
II. Word-stress .....	
1. Stress in Simple Words .....	
2. Stress in Compound-words .....	
III. Sentence-stress .....	
1. Emphatic Stress .....	
2. Even Stress .....	
3. Contrasting Stress .....	
4. Rhythmical Stress .....	
IV. Concluding Remarks .....	

### I. 序 説

強勢 (stress) とはいわゆるアクセント (accent) のことで、ある音または音節が発音される氣息の力をいうのである。英語においてはこの兩語から成る複合詞 stress-accent (強きアクセント) ともいつて日本語における pitch-accent (高さアクセント)、たとえば *káta* (肩) と *katá* (型), *tábi* (足袋) と *tabí* (旅), *káma* (鎌) と *kamá* (釜), *hána* (初) と *haná* (花), *háshi* (箸) と *hashí* (橋) 等と區別することがある。

英語においては強勢は語強勢 (word-stress) と文強勢 (sentence-stress) に分たれる。厳密に言えば、語強勢は語中のいずれかの音節にあるのだから音節強勢 (syllable-stress) と、これに対して文強勢は文中のいずれかの語におかれるので語強勢 (word-stress) というのが正當のように思われる。さて強勢の度合を考えると、SWEET は四段階に分けている、すなわち弱勢



(weak), 中勢 (medium), 強勢 (strong) および最強勢 (emphatic) である。LLOYD はさらに精密に五段階に分けて第一強勢 (full stress), 第二強勢 (secondary stress), 半強勢 (half stress), 弱強勢 (weak stress), 無強勢 (stresslessness) としている。例語をあげていないが、私の考えではたとえば、<sup>2</sup> op-<sup>4</sup> por-<sup>1</sup> tu-<sup>5</sup> ni-<sup>3</sup> ty (数字の順序に従つて強勢が弱まる) のように 1 が第一強勢, 2 が第二強勢, 3 が半強勢, 4 が弱強勢, 5 が無強勢というわけになるのであろう。

つぎに文強勢について考えると、これは語強勢と違つて一定していない。つまり語の強意によつて相違してくる、たとえば：

<sup>1</sup> Did he come <sup>5</sup> to-day? (あの人は實際來たんですか。來たことはほとんど信じられない。)

<sup>3</sup> Did he come to-day? (今日來たんですか。)

<sup>3</sup> Did he come to-day? (今日來たんですか。)

## II. 語 強 勢

### 1. 單 語 の 強 勢

單語における語強勢の位置は一定しておらない。ある程度の規則化はできるが、例外が相当多いために実用的ではない。この方面の研究としては海外に見るべきものなく、わが國では故齋藤秀三郎氏のもの最も周到なものであろう。概則として考えられることはドイツ語と同様に第一音節に強勢がおかれることが普通であつて、これはフランス語系の語も第一音節に戻つて強勢がおかれることである。たとえばフランス語の *cit * (×) から由來の *city* が (×) となり、その他 *prison*, *nature* 等もその例である。つぎに接頭辭にはたとえば *begin*, *assent*, *defence*, *receive* 等の如く強勢がない。もつともこれには例外があることはもちろんでたとえば *promise*, *preface*, *company*, *difference* 等によつて知られる。接尾辭も強勢はおかれませんが、ある若干の接尾辭によつて語根の強勢が變つてくる場合がある。一例をあげれば、-able で終る語は語根の強勢と同様である：*adorable*, *unforgettable*, *acceptable*, *commendable* 等。ところが -able で終る語でも二様に強勢がおかれる語がいくつかある：*d sputable* と *disputable*, *transf rable* と *transf rable*, * nferable* と *inf rable* 等。これらは下線の強勢の方がむしろ普通のようなものである。この場合、語根、つまり元の動詞の強勢とは違つてところに強勢がおかれる語がある：* dmirable*, *c mparable*, *l mentable*, *pr f rable*, *r putable* 等。そのほか接頭辭がきわめて明瞭な意義をもつ場合、均等強勢 (even stress) となることがしばしばある：* nti-climax*, *d sl yal*, * x-pr sident*, *r -arr nge*, * ltra-fashionable* 等。同じ接頭辭でも否定を表わす接頭辭の場合はどうなるか。in-, un- を有する語は一般に接頭辭に中勢 (medium) がおかれる：*inaccurate*, *incorrect*, *inordinate*; *unknown*, *unfortunate*, *unusual* 等。この中勢が時によると強過ぎて均等強勢となることがある、とくに對照を表わす場合にそうである：*ill gal*, *insufficient*

等。なお in- をもつ少数の語において元の語の発音から分離して意義的に関係を失い、その結果強勢が in- という接頭辞におかれる場合がある： *ímpious* (*pious*), *ínfamous* (*famous*), *ífinite* (*finite*) 等。

## 2. 複合詞の強勢

複合詞の強勢を支配する一般原則はつぎの三とおりである：

( ' ' )      ( ' × )      ( × ' )

### (1) ( ' ' )

- (a) 複合詞を構成する兩語が非常にはつきり區別されているとき。この場合ハイフンなしにならべて書かれる語が多い：

Hýde Párk, wéek énd, úpstáirs, dównstáirs, séasíde, áfternóon, píng-póng, plúm púdding, frónt-dóor, tíck-táck, súmmer móorning, cómmón séense, stéel pén, gárden wáall, évening stár, mán cóok, héadwáiter, Wáterlloo, póst éffice 等。

- (b) 形容詞(または副詞) + 形容詞の如き複合詞において：

góod lóoking, hárd bóiled, twénty-fíve 等。

- (c) 分離できない複合詞, その他分離できない要素が著しく強い意義をもつとき：

úndó, mísjúdge, héadmáster, thírteen 等。

### (2) ( ' × )

- (a) 自然物の名はこの強+弱の形式をとる。それはこの構成する兩語が一緒になつて、ある単一の觀念を表示するからである：

áppletrée, bútterflý, góldfish, sándstóne 等。したがつて *bláck bírd* (黒い鳥) と *bláckbírd* (つぐみ) との區別ができてくる。street との複合詞は ( ' × ) となる： *Óxford Stréet*, *hígh stréet*。ところが *road* または *square* との複合はそれに似て非で均等強勢 ( ' ' ) をとる： *Óxford Róad*, *Hánover Squáre*, *párk láne*。

- (b) 複合詞が何かの種類、因果關係、行爲、または現象を表わすとき：

bóokbínder, éarthquáke, fléwerpótt, músicmáster, ráinbów, schóolmáster, stéambóat, wáalking-excúrsion 等。

- (c) 均等強勢の複合詞もしくは多音節語が名詞の前に形容詞的に用いられるとき：

a góod-náatured féllow (ただし *He is góod-náatured.*), hárd-bóiled éggs, thírteen mén, Bérllín wóol 等。したがつて *a seven o'clock dínnér* の *seven o'clock* は ( ' × ) で、*We díne at seven o'clock.* のそれは ( × ' ) となる。

### (3) ( × ' )

- (a) of および and でつなぐ名詞の複合において起る：

bíll of fáre, mánn of the wórlð, cūp and sáucer, knífe and férk 等。

(b) 敬稱と姓名との複合において用いられる：

Míster Smith, Míss Róbertson, Fármer Húghes 等。

(c) góð mórning のような一種の感嘆詞の場合にも起る。

大體以上のように複合詞は gentleman, nobody, somebody, everybody 等の如く第一音節に強勢をもつものが多い。第二音節に強勢をとるものは already, uphold 等でその他 -self および -ever を含む複合詞がそれである。なお注目すべきことは複合詞を構成する兩語が文法形態および意義が明瞭になればなるほど中勢をとる傾向が強いということである：gentleman に對して ragman [rægman], Johnson [dʒónsn] に對して grandson [grændsan] 等。

さらに特記すべきことは out-, over- という接頭辭をもつ語である。名詞または形容詞として用いられるときは第一音節に強勢がある：útbréak, útcást, útländer, útlök, útpátient, útlá; óvercást, óverflöw, óvershöe, óversíght 等。これに反してこれらの接頭辭をもつ動詞は第二音節に強勢がある：ðutbíd, ðutgrów, ðutnúmer, ðutrún; ðverláy, ðverlök, ðverrúle 等。ところが over- をもつ名詞・形容詞および動詞はその over- の意義が「過度・過大」を表わす場合には均等強勢をとる：óver-actíve, óver-cónfidence, óver-óften 等。動詞はこの場合 over- に強い中勢をとる：óvercúltivate, óverdréss, óveréducate 等。

### III. 文 強 勢

#### 1. 強 意 強 勢

文強勢の一般原則は意義的に重要な語に強勢をおくことである。すなわち意味を表現するのに最も缺くべからざる語に強勢をおくのである。たとえば I got wet. という文において第一語は前後の関係からわかる語であり、第二語は單なる連結語である。したがつて強勢は最後の語である wet におかれる。これは消極的強勢であるが、これに對して Look how wet I am. においては very wet という意味を與える wet に強い強勢がおかれる。これは積極的強勢である。大體において新觀念を表わす語はすべて多少こそあれ文強勢がおかれ、これに對してすでにわかっているか、またはもちろんとされ得るような語は強勢がないということになる。

#### 2. 均 等 強 勢

均等強勢は二個の連語中の二音節が均等の強勢をもつことをいう。

(a) 形容詞+名詞 もしくは 名詞+名詞 の二つの場合：

He is a góð mán, I have a góld ríng, This is my fáther's bóok.

またまれに 名詞+形容詞：poet laureate.

- (b) 単語とくに複合詞中に均等強勢が用いられるのが近代英語の特質である：  
híghróad, públic-hóuse 等。
- (c) ある接頭辭はその語根とともに均等強勢をとる：  
ántirádicál, árchbíshop, míscónduct, únbelíef 等。
- (d) 一音節以上の単語中にも起る：  
ámén, brávó, fóurtéén, húlló, húrráh, thírteén 等。

### 3. 對 照 強 勢

對照強勢は英語には非常に多い。すなわち對照を示すために意義的に對(つい)になる語に強勢をおくのである：

the tównmouse and the cóuntrymouse.

He said that cóuntry people were really much lazier than tówn people.

Quite ínside and óutside the house.

thírteen, fourteen, fífteen (單獨の場合は How old are you? に對して thírteén. となる)

しかし時には對照されているにもかかわらず、均等強勢をとることもある：

I don't mind cóld béef, but I cannot stand cóld mútton.

### 4. 律 動 強 勢

律動強勢とはたとえば a góod thínġ であるが、a véry góod thínġ となるような、つまり三つの連続的強勢を避けるために用いられるものである。したがって均等強勢をもつ語は強勢語の前にくると ( ' × ) となる、要するに不均等となる。一例をあげると Bérġín であるがその後に wool がくると Bérġín wóol となる。均等強勢語が氣息群 (breath-group) の終りにある場合、語尾の強勢がしばしば語頭のそれよりも強いことが認められる。この事實は音聲英語におけるつぎの實例がよく證明するところである：

- (a) His age is fóurtéén. Fóurtéén mén.
- (b) They were óutside. An óutside pássenger.
- (c) Some fell by the wáyside. A wáyside ínn.
- (d) She is a príncéss. The Prínccéss Álice.
- (e) I saw him in the áfternóon. Áfternóon cálls.
- (f) Among the Chínése. A Chínése lántern.
- (g) He is going to Bérġín. Bérġín pápers.
- (h) He is very shórt-síghted. A shórt-síghted mán.
- (i) Made of índia-rúbber. An índia-rúbber báll.

## IV. 結 語

英語は古來外國語の影響を多分に受け、いわゆる混成語 (composite language) であるために一定の語強勢の法則というものをお定めることはできないが、語源を同じくするドイツ語と同様に第一音節におかれて發音される傾向のあることは争えぬ事實である。また英米において語強勢が相違する語もかなり多い。

以上述べた強勢の諸變化は無意識に音聲英語において行われている。これをみても規則あつての言語ではないことがわかるのである。要するに語強勢においても文強勢においても心理的に導かれ、意義的重要性を直感して強勢の置き換えを行うことはその本質においてはどこの國語においても共通の現象である。したがつてこの種の文献は英米本國においてはまことに乏しく、むしろヨーロッパ大陸の學者によつて比較的研究されているのが現状である。HENRY SWEET が一國語の研究は理論的にせよ、實用的にせよ、音聲學にその基礎をおかねばならないという言葉を想起して、文字英語 (Written English) より音聲英語へ國狀の變轉と共に注意を向けつつあるわが英語學界において、筆者はここに Stress の現象を科學的に分類して理論づけようとあえて試みたものである。

執筆に當つて鷲山教授の御助言に對して深く感謝の意を表す。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)

# On an Analytic Method of the Synchronous Machines

Goro Miura

## Abstract

The purpose of this paper is to generalize the fundamental equations of synchronous generators as to the standard rectangular coordinates. The analyses dealt here are on three cases, and in one of these the excitation circuit is not considered, in another this is considered without amortisseur, and in another with amortisseur.

## I. Introduction

This is the theoretical studies on extending and generalizing the fundamental equations of rotating electrical machinery which have been derived by R. H. PARK<sup>1)</sup>, G. KRON<sup>2)</sup>, and others<sup>3)</sup>, for the purpose of modifying it for the standard rectangular coordinate systems and in particular analyzing the synchronous alternators. For the analytic method, the author adopted the tensor analysis, basing on the BLONDEL'S two-reaction theory on salient-pole synchronous machines. The tensorial analysis does represent all the physical concepts in problem only by one tensor equation, so that the manifestation is greatly simplified. Lastly, the three-phase turbo-generator was analyzed as an application of this theorem.

## II. Fundamental Equation of Salient-pole Alternator for Standard Rectangular Coordinates

According to the two-reaction theory, current, voltage and flux in each armature phase can be resolved to direct and quadrature components. Now, let the number of the armature phases be three and denote

$$\theta = \omega t + \varphi$$

$$\theta_1 = \theta$$

$$\theta_2 = \theta + 120^\circ$$

$$\theta_3 = \theta - 120^\circ$$

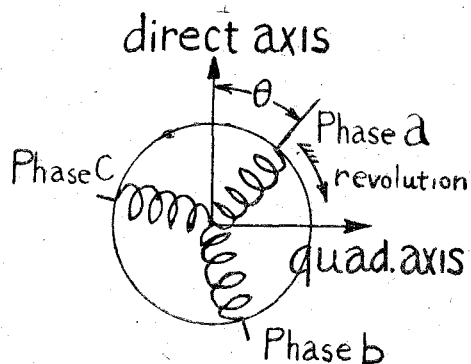


Fig. 1, Three-phase Synchronous Machine.

We have

$$[i] = [C] [i'] \dots\dots\dots (1)$$

$$[e] = [C] [e'] \dots\dots\dots (2)$$

$$[\phi] = [C] [\phi'] \dots\dots\dots (3)$$

where  $[i]$ ,  $[e]$  and  $[\phi]$  concern real axis  $a$ ,  $b$  and  $c$ , and  $[i']$ ,  $[e']$  and  $[\phi']$  concern direct axis  $d$ , quadrature axis  $q$  and zero-sequence axis 0. And

$$[C] = \begin{matrix} & \begin{matrix} d & q & 0 \end{matrix} \\ \begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix} & \begin{bmatrix} \cos \theta_1 & \sin \theta_1 & 1 \\ \cos \theta_2 & \sin \theta_2 & 1 \\ \cos \theta_3 & \sin \theta_3 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} \dots\dots\dots (4)$$

From Eq. (1), (2) and (3)

$$[i'] = [C]^{-1} [i] \dots\dots\dots (5)$$

$$[e'] = [C]^{-1} [e] \dots\dots\dots (6)$$

$$[\phi'] = [C]^{-1} [\phi] \dots\dots\dots (7)$$

and

$$[C]^{-1} = \begin{matrix} & \begin{matrix} a & b & c \end{matrix} \\ \begin{matrix} d \\ q \\ 0 \end{matrix} & \begin{bmatrix} \cos \theta_1 & \cos \theta_2 & \cos \theta_3 \\ \sin \theta_1 & \sin \theta_2 & \sin \theta_3 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \end{matrix} \dots\dots\dots (8)$$

While, from the MAXWELL'S equation, for generator action

$$\left. \begin{matrix} -e_a = r i_a + p \phi_a \\ -e_b = r i_b + p \phi_b \\ -e_c = r i_c + p \phi_c \\ -e_0 = r i_0 + p \phi_0 \end{matrix} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

with

$$p\phi = p(L \cdot i) = \frac{d}{dt} (L \cdot i)$$

Therefore, we obtain the following fundamental equations.

$$\left. \begin{matrix} -e_a = p \phi_a + \phi_q p\theta + r i_a \\ -e_q = p \phi_q - \phi_a p\theta + r i_q \\ -e_0 = p \phi_0 + r i_0 \end{matrix} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

1) PARK; T.A.I.E.E., Vol. 48, 1929.  
 2) KRON; G. E. Rev., Apr. 1935 & Feb. 1936.  
 3) DOHERTY & NICKLE; T.A.I.E.E. Vol. 45, 1926.

On steady synchronous speed running,

$$p\theta = \frac{d}{dt}\theta = \omega = 1 \quad (\text{by the per-unit method})$$

Then Eq. (10) becomes in this case

$$\left. \begin{aligned} -e_a &= p\phi_a + \phi_q + r i_a \\ -e_q &= p\phi_q - \phi_a + r i_q \\ -e_0 &= p\phi_0 + r i_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

where  $r$  is the resistance of armature circuit per phase. Therefore, the fundamental equations of synchronous generators for the standard systems are obtained. In the case of motor action, the direction of armature current reverses, so the negative sign of  $e_a$ ,  $e_q$  and  $e_0$  in Eq. (10) and (11) is dropped off.

### III. Fundamental Equation of Salient-pole Alternator Without Amortisseur

In the preceding section the writer studied the case where an excitation circuit is not considered. Let us now consider the effect of this circuit. Since generally Eq. (11) can be put into as

$$- [e] = [Z][i] \dots\dots\dots (12)$$

we will find the impedance tensor  $[Z]$ .

Inverstigating on Fig. 2, the speed emf and the transformer emf induced by flux cutting and interlinking laws, we have the following tensor  $[Z]$ , taking the per-unit system<sup>4)</sup>.

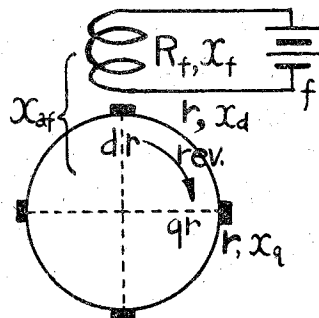


Fig. 2, Generalized machine without amortisseur.

$$[Z] = \begin{matrix} & \begin{matrix} f & d & q \end{matrix} \\ \begin{matrix} f \\ d \\ q \end{matrix} & \begin{bmatrix} R_f + x_f p & x_{af} p & 0 \\ x_{af} p & r + x_d p & x_r p \theta \\ -x_{af} p \theta & -x_a p \theta & r + x_q p \end{bmatrix} \end{matrix} \dots\dots\dots (13)$$

In order to take off the excitation circuit term  $f$  from Eq. (13) with considering still the effect of this existence, we use the so-called short-circuit matrix  $[S]$ .

4) T.A.I.E.E. 1937.



$$[S] = \begin{array}{c} f \\ d \\ q \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline f & 1 & -\frac{x_{af} p}{R_f + x_f p} & 0 \\ \hline d & 0 & 1 & 0 \\ \hline q & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

From the fact that  $[Z'] = [Z][S]$

$$[Z'] = \begin{array}{c} f \\ d \\ q \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline f & R_f + x_f p & 0 & 0 \\ \hline d & x_{af} p & r + x_d(p) p & x_1 p \theta \\ \hline q & -x_{af} p \theta & -x_d(p) p \theta & r + x_1 p \\ \hline \end{array} \dots\dots\dots (14)$$

where

$$x_a(p) = x_a - \frac{x_{af}^2 p}{R_f + x_f p} \dots\dots\dots (15)$$

$$x_a(\infty) = \rho x_a = x_a'$$

$$\rho = \frac{x_f x_a - x_{af}^2}{x_f x_a} = \text{leakage coefficient.}$$

$x_a'$  corresponds to the so-called "direct transient reactance".

Now if the fundamental equation (10) is applied on the above relations, we obtain

$$\left. \begin{array}{l} -e_a = p \phi_a + \phi_q p \theta + r i_a \\ -e_q = p \phi_q - \phi_a p \theta + r i_q \\ \phi_a = F(p) E_f + x_a(p) i_a \\ \phi_q = x_q i_q \\ F(p) = -\frac{x_{af}}{R_f + x_f p} \end{array} \right\} \dots\dots\dots (16)$$

in which  $E_f$  is applied  $d-c$  voltage of the excitation circuit.

And since the machine has not amortisseur windings, the relations between the transient reactances and the sub-transient reactances are:

$$\left. \begin{array}{l} x_a' = x_a'' \\ x_q = x_q' = x_q'' \end{array} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

#### IV. Fundamental Equation of Salient-pole Alternator With Amortisseur

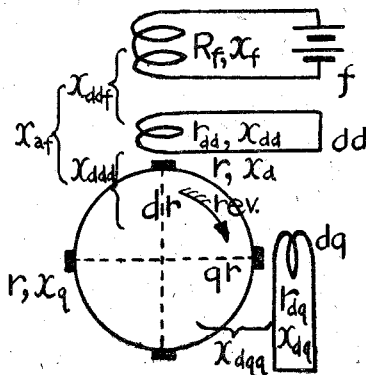


Fig. 3, Generalized machine with amortisseur.

In the fundamental Eq. (12), the impedance tensor  $[Z]$  of this case becomes as follows:

$$[Z] = \begin{matrix} & \begin{matrix} f & dd & d & q & dq \end{matrix} \\ \begin{matrix} f \\ dd \\ d \\ q \\ dq \end{matrix} & \begin{matrix} R_f + x_f p & x_{adf} p & x_{af} p & 0 & 0 \\ x_{adf} p & r_{ad} + x_{ad} p & x_{ada} p & 0 & 0 \\ x_{af} p & x_{ada} p & r + x_a p & x_i p \theta & x_{adq} p \\ -x_{af} p \theta & -x_{ada} p \theta & -x_a p \theta & r + x_i p & x_{dq} p \\ 0 & 0 & 0 & x_{dq} p & r_{dq} + x_{dq} p \end{matrix} \end{matrix} \dots\dots\dots (18)$$

Since in general the amortisseur terms are not necessary, they should be taken off from Eq. (18) as before by using the short-circuit matrix  $[S]$  and the lower-class unit-matrix  $[I]$ .

$$[S] = \begin{matrix} & \begin{matrix} f & d & q \end{matrix} \\ \begin{matrix} f \\ dd \\ d \\ q \\ dq \end{matrix} & \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ -\frac{x_{adf} p}{r_{ad} + x_{ad} p} & -\frac{x_{ada} p}{r_{ad} + x_{ad} p} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -\frac{x_{dq} p}{r_{dq} + x_{dq} p} \end{matrix} \end{matrix}$$

$$[I] = \begin{matrix} & \begin{matrix} f & dd & d & q & dq \end{matrix} \\ \begin{matrix} f \\ d \\ q \end{matrix} & \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{matrix} \end{matrix}$$

From  $[Z'] = [I][Z][S]$

$$[Z'] = \begin{matrix} & \begin{matrix} f & d & q \end{matrix} \\ \begin{matrix} f \\ d \\ q \end{matrix} & \begin{matrix} R_f + x_f(p) p & x_{af}(p) p & 0 \\ x_{af}(p) p & r + x_d'(p) p & x_q(p) p \theta \\ -x_{af}(p) p \theta & -x_d'(p) p \theta & r + x_i(p) p \end{matrix} \end{matrix} \dots\dots\dots (19)$$

where

$$\left. \begin{matrix} x_f(p) = x_f - \frac{x_{adf}^2 p}{r_{ad} + x_{ad} p}, & x_d'(p) = x_d - \frac{x_{ada}^2 p}{r_{ad} + x_{ad} p}, \\ x_q(p) = x_q - \frac{x_{dq}^2 p}{r_{dq} + x_{dq} p}, & x_{af}(p) = x_{af} - \frac{x_{adf} x_{ada} p}{r_{ad} + x_{ad} p}. \end{matrix} \right\} \dots\dots (20)$$

$x_d'(p)$ ,  $x_q(p)$ ,  $x_f(p)$  and  $x_{af}(p)$  are short-circuited impedances due to the existence of amortisseur windings. If this windings are lacked, these

become respectively  $x_a$ ,  $x_q$ ,  $x_f$  and  $x_{af}$  since  $x_{daf} = x_{ada} = 0$  in this case, and Eq. (19) just coincides with Eq. (13).

Let next the excitation current to be taken off too, namely by using matrix  $[S']$

$$[S'] = \begin{matrix} & \begin{matrix} f & d & q \end{matrix} \\ \begin{matrix} f \\ d \\ q \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & -\frac{x_{af}(p)p}{R_f+x_f(p)p} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

From  $[Z''] = [Z'] [S']$

$$[Z''] = \begin{matrix} & \begin{matrix} f & d & q \end{matrix} \\ \begin{matrix} f \\ d \\ q \end{matrix} & \begin{bmatrix} R_f+x_f(p)p & 0 & 0 \\ x_{af}(p)p & r+x_d(p)p & x_i(p)p\theta \\ -x_{af}(p)p\theta & -x_d(p)p\theta & r+x_i(p)p \end{bmatrix} \end{matrix} \dots\dots\dots (21)$$

where

$$x_a(p) = x_a'(p) - \frac{x_{af}^2(p)p}{R_f+x_f(p)p} = x_a - \frac{p^2(x_f x_{ada}^2 - 2x_{ada} x_{daf} x_{af} + x_{da} x_{af}^2) + p(R_f x_{ada}^2 + r_{da} x_{af}^2)}{p^2(x_{da} x_f - x_{ada}^2) + p(r_{da} x_f + R_f x_{da}) + r_{da} R_f} \quad (22)$$

and then

$$x_a(\infty) = x_a - \frac{x_a x_{ada}^2 - 2x_{ada} x_{daf} x_{af} + x_{da} x_{af}^2}{x_f x_{da} - x_{ada}^2} = x_a''$$

$$x_q(\infty) = x_q - \frac{x_{daq}^2}{x_{dq}} = x_q''$$

$x_a''$  and  $x_q''$  correspond to the so-called "direct and quadrature sub-transient reactance" respectively.

Then if the fundamental equation (10) is applied on the above relations, we obtain

$$\left. \begin{aligned} -e_a &= p\phi_a + \phi_q p\theta + r i_a \\ -e_q &= p\phi_q - \phi_a p\theta + r i_q \\ \phi_a &= G(p) E_f + x_a(p) i_a \\ \phi_q &= x_q(p) i_q \end{aligned} \right\} (23)$$

$$G(p) = -\frac{x_{af}(p)}{R_f+x_f(p)p} = -\frac{x_{af}(r_{da}+x_{da}p) - x_{daf}x_{ada}p}{(R_f+x_fp)(r_{da}+x_{da}p) - x_{daf}^2p^2}$$

The transient reactances  $x_a'$  and  $x_q'$  of the machine can be found from  $x_a''$  and  $x_q''$  when it is put  $x_{daf} = x_{ada} = 0$ , then

$$\left. \begin{aligned} x_d' &= \frac{x_f x_d - x_{af}^2}{x_f} \\ x_q' &= x_q \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (24)$$

V. An Analysis of Three-phase Non-salient-pole Alternator

In the preceding sections several fundamental equations which are applicable to several cases are derived. Next, as an application of this theorem, the three-phase turbo-generator will be analyzed and its fundamental equation shall be induced.

The generalized circuit of Fig. 1 can be expressed as Fig. 4. Now let the nomenclature of machine constants be represented as shown in Fig. 4.

Current  $[i]$ , namely  $i_a, i_b$  and  $i_c$  is transformed into  $d$  and  $q$  axis by the transformation tensor  $[C]$ .

$$[i] = [C] [i']$$

in which

	$f$	$a$	$b$	$c$
$f$	1	0	0	0
$dc$	0	0	0	$\cos \theta_3$
$db$	0	0	$\cos \theta_2$	0
$da$	0	$\cos \theta_1$	0	0
$qa$	0	$\sin \theta_1$	0	0
$qb$	0	0	$\sin \theta_2$	0
$qc$	0	0	0	$\sin \theta_3$

The impedance matrix of primitive circuit is

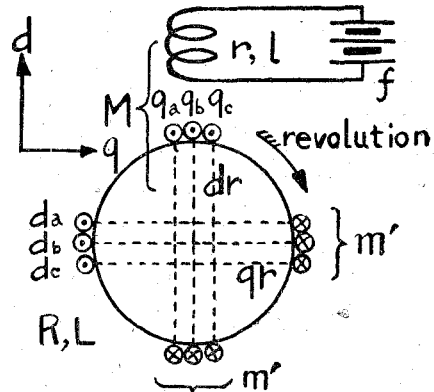


Fig. 4, Generalized 3-phase Cylindrical-rotor machine.

	$f$	$dc$	$db$	$da$	$qa$	$qb$	$qc$
$f$	$r + lp$	$Mp$	$Mp$	$Mp$	0	0	0
$dc$	$Mp$	$R + Lp$	$mp$	$mp$	$mp\theta$	$mp\theta$	$mp\theta$
$db$	$Mp$	$mp$	$R + Lp$	$mp$	$mp\theta$	$mp\theta$	$mp\theta$
$da$	$Mp$	$mp$	$mp$	$R + Lp$	$mp\theta$	$mp\theta$	$mp\theta$
$qa$	$-Mp\theta$	$-mp\theta$	$-mp\theta$	$-mp\theta$	$R + Lp$	$mp$	$mp$
$qb$	$-Mp\theta$	$-mp\theta$	$-mp\theta$	$-mp\theta$	$mp$	$R + Lp$	$mp$
$qc$	$-Mp\theta$	$-mp\theta$	$-mp\theta$	$-mp\theta$	$mp$	$mp$	$R + Lp$

Using the transformation tensor  $[C]$  and its transposed matrix  $[C]'$ , the above impedance  $[Z]$  concerning  $d, q$  axis is transformed into  $[Z']$  concerning  $a, b, c$  axis components.

$$[Z'] = [C]' [Z] [C]$$

	$f$	$a$	$b$	$c$
$f$	$r + lp$	$Mp \cos \theta_1$	$Mp \cos \theta_2$	$Mp \cos \theta_3$
$a$	$Mp \cos \theta_1$	$R + Lp$	$-\frac{m}{2}p$	$-\frac{m}{2}p$
$b$	$Mp \cos \theta_2$	$-\frac{m}{2}p$	$R + Lp$	$-\frac{m}{2}p$
$c$	$Mp \cos \theta_3$	$-\frac{m}{2}p$	$-\frac{m}{2}p$	$R + Lp$

Again,  $[Z']$  is transformed into the symmetrical phase axis components by the symmetrical method using  $[C']$ .

$$[C'] =$$

	$f$	$a$	$b$	$c$
$f$	1	0	0	0
$a$	0	1	1	1
$b$	0	1	$a^2$	$a$
$c$	0	1	$a$	$a^2$

in which  $a = \epsilon^{j120^\circ}$ , and suffix 0, 1 and 2 represent zero-phase, positive-phase and negative-phase sequence respectively, From the fact  $[Z''] = [C']^{-1} [Z'] [C']$

$$[Z''] =$$

	$f$	$a$	$b$	$c$
$f$	$r + lp$	0	$\frac{3}{2} Mp \epsilon^{-j\theta}$	$\frac{3}{2} Mp \epsilon^{j\theta}$
$a$	0	$R + L_0p$	0	0
$b$	$\frac{1}{2} Mp \epsilon^{j\theta}$	0	$R + L_1p$	0
$c$	$\frac{1}{2} Mp \epsilon^{-j\theta}$	0	0	$R + L_2p$

in which  $L_0 = L - m$ , and  $L_1 = L + \frac{m}{2}$ .

Accordingly, the fundamental equation is represented by  $-[e''] = [Z''] \cdot [i'']$ , where every concept is expressed in sequence phase quantities.

## VI. Conclusion

In this paper the author has generally discussed the old problems concerning the fundamental equations of salient-pole machines, and generalized them for the standard rectangular coordinates. Of course, all sorts of transient phenomena, such as sudden short-circuited current or transient stabilities, can be solved and detailed from those fundamental equations. During the analysis of steady phenomena, we will only put  $p = j$  and  $p\theta = 1$ , the solution being quite easy.

(Received October 27, 1950.)



# 固體誘電体の熱破壊に対する解釋

北村正一

## On the Thermal Breakdown Theory of Solid Dielectrics

Shoichi Kitamura

### Abstract

In this paper the thermal breakdown theories of solid dielectrics by Wagner, Becker, Rogowsri, Vock and Ozawa are discussed from the points of view of the high frequency breakdown phenomena and of the radio-heating theory.

The following are the results: (1) When the phenomenon is uniform heating as Fock's theory, we call this 1st. sort of heating, and when this is weak point heating as Wagner's theory, we call this 2nd. sort of heating. (2) The breakdown of solid dielectrics, in the high frequency field, starts with the 1st. sort of heating and comes to an end in the 2nd. sort of heating. (3) From a practical point of view, however, Ozawa's theory has a good application to the calculation of the breakdown voltage in the absence of corona in the high frequency field.

### 1. 緒言

固體誘電体を電極間に挿入して、高電圧を印加した場合に外見上コロナの発生をともなわずに発生する破壊現象に對して、これを熱的に解釋した熱破壊理論が數多く提出されたが、その熱破壊の意味とその現象との關係はまだ統一的に解釋されていない。筆者は二、三の合成樹脂の高周波熱破壊について研究を行つた結果から、過去の理論について考察を試み、高周波熱破壊についての一つの解釋を得たのでここに發表する。

### 2. 代表的理論の概要

固體誘電体の破壊理論については、純電氣的、純熱的および熱電氣的の三つの立場から論ぜられてきた。ここでは、熱的解釋(熱電氣的をも含む)をしている重要な理論について、その解釋の仕方とその破壊電壓の式とを問題にする。なおここで使用する記號は次の通りである。

$V_T$ : 熱破壊電壓で、電界強度が發熱のみに影響すると解釋した場合のもの。

$D$ : 試料の厚さ

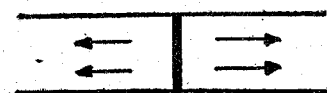


- $K$  : 熱傳導率  
 $\sigma_0$  : 温度  $0^\circ\text{C}$  の等價導電率  
 $a$  : 等價導電率の温度係數  
 $\theta_0$  : 室温または標準温度  
 $\eta$  : 熱放散率

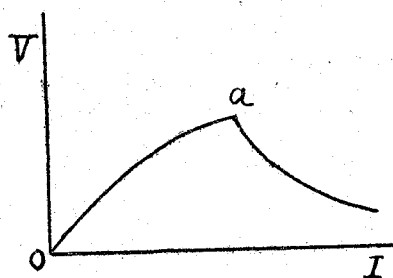
また熱流は一次元流の場合のみを取扱っている。

(1) WAGNER の理論<sup>1)</sup>

最初の熱的解釋は、1922年に、GÜNTHER-SCHULTZE, K. W. WAGNER, STEINMETZ, HAYDEN 等によつて發表されたが、その内で WAGNER のものが最も著名である。



第 1 圖



第 2 圖

WAGNER の出發點は、(1) 絶縁物は電流を通し難いが、等價導電率の温度係數は正で指數函数的に増加すること、(2) 多くの絶縁物は、不均質であるので、常に導電率の高い細溝が電極に対して並列に存在すること、の二つである。この二番目の假定は、破壊時には必ず細孔があくという現象に忠實になろうとしたために與えられたものである。この假定より、熱は第 1 圖の黑色の細溝にのみ發生し、熱は横に放射狀に流れると考えた。この時の電壓と電流の關係は第 2 圖に示すようになり、a 點の電壓を越すと熱的平衡を失つて破壊に至る。そのときの破壊電壓は (1) 式で示される。

$$V_T = D \cdot \sqrt{K} \cdot x \cdot \frac{1}{\sqrt{a \sigma_0 e a \theta a}} \dots\dots\dots (1)$$

- ただし  $\theta_a$  : 破壊時の温度  
 $x$  : 細溝のデイメンシヨに關する函数

この式には  $x$  という測定不能の量が入っているために、實驗的に證明することができなかった。

(2) ROGOWSKI の理論<sup>2)</sup>

ROGOWSKI は WAGNER 理論が不明な量を含み實驗的證明のできないことを指摘し、弱點的細溝にとられずに、均一な發熱による熱的解釋から理論化される熱破壊電壓  $V_T$  と、それのみでは十分な解釋ができないので、電界強度によつてのみ破壊するという電氣的解釋を

1) Journal of A.I.E.E.; 1922, S. 1034.  
 2) Arch. für Elektrotechnik, XIII Bd., 1924, S. 153.

取り入れた、電氣破壊電壓  $V_E$  との二つの解釋を結合した熱電氣的破壊理論を發表した。この考えが出されてきたのは、POOLE が絶縁物の抵抗について提唱した (2) 式からである。

$$R = R_0 e^{-\alpha \theta} \cdot e^{-\frac{E}{E_0}} \dots\dots\dots (2)$$

ただし  $R_0$  :  $\theta = \theta_0$  及び  $E = 0$  のときの比抵抗  
 $E_0$  : 破壊のときの電界強度

(2) 式を導電率で示すと (3) 式になる。

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\alpha \theta} \cdot e^{\frac{E}{E_0}} \dots\dots\dots (3)$$

この理論の結果をまとめると次のようになる。

i) 試料に温度變化のない場合

$$\text{熱電氣破壊電壓 } V_{TE} = E_0 D = V_E \dots\dots\dots (4)$$

この場合は全く電氣破壊であつて、 $V_{TE}$  は厚さに比例する。

ii) 電壓印加によつて温度上昇しかつ試料が非常に厚い場合

$$V_{TE} \doteq \frac{8}{3} \sqrt{\frac{K}{3 \sigma_0 a}} \left(1 - \frac{2K}{D\eta}\right) \doteq V_T \dots\dots\dots (5)$$

ただし  $D\eta \gg 4K$

(5) 式はほとんど熱破壊と解釋され、 $V_T$  は厚さに關係なく一定値をとる。

iii) 電壓印加によつて温度上昇しかつ試料が非常に薄い場合

$$V_{TE} \doteq E_0 D \left[1 - \frac{D^2 E_0^2}{V_T}\right] \dots\dots\dots (6)$$

ただし  $D\eta \ll 2K$

(6) 式は電氣破壊の影響が大きく、 $V_{TE}$  は厚さに比例する。

ROGOWSKI の理論も實驗的に十分に確かめられていない。また破壊溝の生ずることには理論的に言及していない。しかし破壊を熱的・電氣的および熱電氣的の解釋に立つて理論を立てたことは大きい功績である。

(3) FOCK—MOON の理論<sup>3) 4)</sup>

破壊孔にとらわれない純熱的理論の一般化は、FOCK のすぐれた數學的才能によつて定常的一般解が出され、つづいて MOON によつて工學的にやや便利な形に改められた。この

3) Arch. für Elektrotechnik, XIX Bd., 1927, S. 71.  
 4) Trans., A.I.E.E., Sept., 1931, P. 1008.

理論も ROGOWSKI と同様に周波数について考慮をせず、誘電体損を加えていないので、オーム損による発熱として解いている。その結果破壊電圧として (7) 式がある。

$$V_T = \sqrt{\frac{33.6 K}{\alpha \cdot \sigma_0}} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} \theta_0} \chi(D) \quad \dots \dots \dots (7)$$

ただし  $\chi(D)$  :  $D$  の函数

(7) 式では、 $D$  が小のときは  $\sqrt{D}$  に比例し、 $D$  が大のときは  $D$  に無関係となる。MOON によれば熱破壊は初期温度が非常に高い場合と、非常に厚い場合にのみ生ずる。したがってこの理論で當時の一般的破壊を説明することは困難であつたが、數學的取扱いがすぐれていたもので、かなり高く評價されてきた理論である。

#### (4) BECKER の理論<sup>5)</sup>

FOCK によつて、一應熱的解釋による破壊理論はある程度完全なものとされていたが、破壊現象に重點を置く人々には不満があつた。1936 年に至つて、WAGNER の流れを引く R. BECKER は、再び破壊孔を説明しようとして WAGNER 理論を補正した。彼はア・プリオリに弱點の細溝を假定しないで、均一物質中の熱の傳導のみから中央に細溝型の高温度部が発生して、ここが破壊するものとして理論を立て、破壊電圧として (8) 式を提出した。

$$V_T = 2.74 \times 10^6 \cdot \frac{D}{r_0} \sqrt{\frac{K}{\sigma_0 \alpha}} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} \theta_0} \quad \dots \dots \dots (8)$$

ただし  $r_0$  :  $\theta = \theta_0$  になるような破壊孔の中心よりの距離

この式が成立するための假定として電極方向への熱流を無視するという条件に無理がある。この場合も WAGNER と同様に  $V_T$  は厚さに比例し、 $r_0$  という測定できない量を含んでいる。ただ  $r_0$  を適當に選ぶと實驗結果とよく一致するので、一應すぐれた理論としてドイツでは推賞されていた<sup>6)</sup>。

#### (5) 小澤の理論<sup>7)</sup>

大電力の高周波加熱技術が進んだ今日、上述のように解釋された熱破壊理論を再検討することは重要な意味をもつものであるが、高周波加熱から出發して熱破壊理論を提出したのは、小澤以外には見ない。

この理論は函数形式については FOCK-MOON のものとよく似ているが、出發點および取扱い方がちがっている。まず高周波加熱理論より出發して、等價導電率の周波数および温

5) Arch. für Elektrotechnik, XXX Bd., 1936, P. 411.

6) Fortschritte Der Hochfrequenztechnik (1941 年版)

7) 小澤・北村：北大應用電氣第 5 回研究發表會，昭和 25 年 10 月

度による特性を考慮に入れ、それと熱傳導および熱放散の理論とを組合せて、過渡解を含めた一般解を出したものである。破壊電壓の式は(9)式の形になり、ノモグラムによつて容易に算定できるもので、この点においても MOON の方法より優れている。

$$V_T = \frac{2y_1 e^{-\frac{\alpha}{2}\theta_i}}{\sqrt{\frac{0.24\alpha}{K} \sigma_{i0}(f)}} \dots\dots\dots (9)$$

- ただし  $\theta_i$  : この温度以上で  $\alpha$  が正になる温度  
 $y_1$  :  $y \tan y = D\eta/K$  の第一番目の根  
 $\sigma_{i0}(f)$  :  $\theta = \theta_i$ ,  $E = 0$  のときの等價導電率の周波数函数

(9) 式において、非常に厚いときは厚さに無關係に一定値となり、非常に薄いときは  $\sqrt{D}$  に比例する。この理論のすぐれている點は、等價導電率の温度係数の正變點より出發していることと、はじめて過渡解を求めて破壊経過について議論が進められるようにしたことにある。また實用的には、破壊電壓を簡単に知ることができる便利さがある。ただし破壊孔については觸れていない。

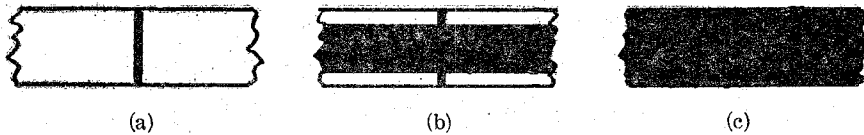
### 3. 理論に対する筆者の解釋

以上述べた主なる理論についてその理論化の態度を見ると、三つの異なる立場を見ることが出来る。第一のものは、現象をできるだけ忠實に表現しようとしたために數學的解は非常に無理な形となつてゐる WAGNER—BECKER の立場である。これを弱點溝發熱説と稱することにする。第二のものは FOCK—MOON の立場で、ただ破壊電壓のみを求めようとし、そのために數學的取扱ひの容易な既知の熱傳導の方程式とオーム損の發熱を用いて、定常状態に加熱されたものとして數學的には嚴密に解いたものである。したがつて第二の立場では現象の説明をねらいとはしていない。この二つの立場の中間的立場と考えられるものが ROGOWSKI および小澤の理論である。しかしこの第三の立場においても、數學的には破壊孔の成立を説明することはできず、ただ破壊電壓の實驗結果との一致のみを目標として立てられたものである。この第二、第三のものを均一發熱説と稱することにする。破壊理論の完全なものとしては、まず現象の進行過程と破壊電壓とを同時に説明するものでなければならない。各々の理論はその歴史的發展の段階において、それぞれの役割をはたして來たのであるが、高周波加熱の發展によつて、この理論は、やがて明らかになりつつある現象の研究から、新しい發展が期待される。小澤の理論はその意味で先驅的役割をなしたものと考えられる。筆者はこれら先輩の跡を整理して、高周波電界中の合成樹脂およびそれに類似の誘電體に適

應して、次のような解釋をなした。

まず破壊電壓の式についてみる。弱點溝發熱説では  $V_T$  は  $D$  に比例し、均一發熱説では  $V_T$  は  $D$  の大のときは  $D$  に無關係に一定の値をとり、 $D$  の小のときは  $\sqrt{D}$  に比例するという明らかな相違を示している。

次に筆者は、WAGNER の示した現象と筆者の研究した現象<sup>8)</sup> とより、破壊現象を試料の断面より見て3箇の形式に分類した。その模型的圖は第3圖に示してある。黒色部が炭化して導電體に變化した部分である。第3圖 (a) の第1形式のものは、細孔を開けて貫通するもので、WAGNER—BECKER が理論化しようとした現象である。この現象の發生するときは、大體破壊電壓が厚さに比例すると考えられる。同 (b) 圖の第2形式のものは、電極間試料の中心部がまず一様に炭化し、それが電極面まで進行しない前に孔を開けて貫通するものである。同 (c) 圖の第3形式は炭化が一様に進行して、電極面に近いところでも明瞭に貫通孔を開けない場合で、純熱的解釋のはじめてできるものである。これら3箇の破壊形式に分れるのは、多くの要素によつて定まるものであるが、それらの關係は未だ不明である。しかし合成樹脂(パークライト、尿素樹脂)およびそれに類似の材料においては、上記の3箇の形式をとることを確かめた<sup>8)</sup>。高周波電界においては、第2、第3の形式をとることから、破壊はまず均一發熱が先行し、弱點溝發熱がおくられて生ずるものと解釋される。すなわち熱破壊は、上述の二つの説のいずれの説のみでは解釋できなく、二説の綜合されたもので解釋されるものと考えられる。



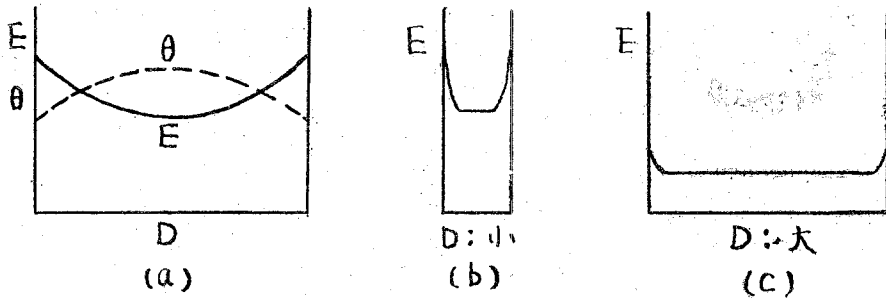
第 3 圖

上述の如く破壊に二種類の發熱形式が共存する理由については、「變化電界による不均質媒質における選擇作用論」<sup>9)</sup> より、次の如く考えた。高周波において、試料の等價導電率の正の範圍では、その厚さの方向に對して温度分布は第4圖 (a) の破線の如くなるので、電界の分布は同圖の實線で示すようになる。この場合は電極接觸面附近の電界が最も強くなるので、この部分より弱點溝的破壊の起る確率が大きとなる。このとき、均一發熱の電界より弱點溝發熱の電界へ移るその臨界電界を  $E_0$  とすれば、 $E < E_0$  までは均一發熱で、 $E \geq E_0$  になると弱點溝發熱となる。すなわち、發熱形式の移り變りは電界條件によるものと解釋するもので ROGOWSKI の熱電氣破壊の解釋とは異なる。第4圖 (b), (c) に示した如く、厚い試料では、

8) 北村：北大應用電氣研究所第5回研究發表會，昭和25年10月

9) 小澤：北大應用電氣研究所彙報 1 (1949), III.

電極面に近い部分の電界は薄いものより小になつて、 $E \geq E_0$  となる厚さの部分が少なくなるが、導電體化が進行すると必ず  $E \geq E_0$  の状態に達する。ただ外見上は破壊孔がはつきりと見えないことが多いので一應上述の3箇の形式に分けたので、厳密には均一發熱のみによつて破壊が完結することはなく必ず最後の段階には弱點溝發熱で現象が完結するものと解釋する。したがつて破壊電壓を求める理論式は非常に複雑となり、一般には解き難いものと思われる。ただ、第2、第3形式の破壊では、理論化の容易な均一發熱説によつて求めた破壊電壓で實用上十分である。



第 4 圖

#### 4. 結 言

以上を要約すると、現象上の觀察と高周波加熱の理論から合成樹脂およびそれに類似の固体誘電体の高周波熱破壊を均一發熱破壊と解釋するのは正確ではないが、一應の理論化として均一發熱説が重要視される。これによつて、ある範囲内の破壊電壓がかなりの近似で計算できる。しかし破壊を正しく解釋するには均一發熱—弱點溝發熱の過程を経るものと解釋すべきであつて、現象としては、内部から均一發熱破壊が進行し電極面附近にいたつて弱點溝發熱破壊となつて完結する。この二種の發熱形式の内いずれの破壊が現象において優越するかは、初期条件および境界条件によつて定まるもので未だ解かれていない。

なおこの報文は、北大應用電氣研究所において淺見教授および小澤助教授の御指導の下に行つた研究の一部であるので、ここに深く感謝する次第である。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)



# パーメンジュールの交番磁歪特性について

二 木 治 郎

## On the Dynamic Magnetostriction-Character of the Permendur

Jiro Futatsugi

### Abstract

In this paper the method of the measurement of the dynamic magnetostriction-character of a new magnetostrictive material, the permendur, is reported. According to the result of the measurement, it is considered that the permendur has a considerably good character as compared with the nickel or the alfero alloy.

### 1. 緒 言

磁歪材料としては古くから鐵，ニッケル，コバルト等がある。これらのうちその磁歪特性の優秀な純ニッケルおよびアルフェル合金 (Al-Fe 合金) は磁歪振動子として利用され、その周波数は水晶振動子よりも低音すなわち可聴音の高部乃至比較的低い超音波の領域内にあつて、水晶振動子とほぼ同様の用途、すなわち發振器のスタビライザー、超音波發生器、機械的濾波器として用いられているが、近來は特に水中超音波送受音器として利用されている。純ニッケルの磁歪特性の詳細はすでに報告されており<sup>1)</sup>、また最近においては鐵、クローム、アルミニウム合金の交流磁歪特性が報告されている<sup>2)</sup>。1948年のJ.A.S.A.<sup>3)</sup>に、最近の電話機に用いられている新しい磁性材料である permendur を材料とした磁歪振動子が水中超音波送受音器として用い得ることが紹介されており、送受音器としての性能が十分實用的であることが述べられているが、その磁歪特性は不明であつて従來の磁歪材料たるニッケルおよびアルフェル等との比較研究は不可能であつた。筆者は磁歪材料の磁歪特性の測定に従事し今般 permendur の環狀資料を入手してその交番磁歪特性を測定したので、その測定結果を報告する次第である。

1) 菊地：磁歪率に關する研究，通信誌，17-4.

2) 仁科・松前：鐵，クローム，アルミニウム系合金の交流磁歪特性について，電學誌，69-20 (昭24)

3) L. CAMP: Magnetostrictive Radial Vibrator used in under water sound signaling. J.A.S.A. My. 1948.



## 2. 試 料

- (a) 経歴 東北金属で製造，日立製作所で打抜，日本電気で焼鈍。  
 (b) 成分 ベルギーコバルト 50%，アームコ鉄 48%，バナジウム 2%。  
 (c) 加工と熱処理 1.7 mm まで加熱圧延，中間焼鈍 850°~900°C，冷間圧延數十回で 0.34 mm までにする。  
 (d) 形状 外径：45 mm，内径：33 mm，厚さ：0.32~0.36 mm，環状。  
 (e) 平均磁路長 12.3 cm  
 (f) 重量 1.98 gr.

## 3. 測 定 理 論

一般に電気音響変成器として電氣的勢力と音響的勢力とを相互に授受する場合の機器の感度を表現する量として

$$W = \frac{|\dot{A}_1 \dot{A}_2|}{R_d} \dots \dots \dots (1)$$

が用いられる<sup>4)</sup>。ただし  $R_d$  は制動インピーダンスの實數部を示し， $\dot{A}_1 \dot{A}_2$  は力係數である。例えば共振周波數における電気音響變換能率  $\eta_0$  は

$$\begin{aligned} \frac{1}{\eta_0} &= \frac{R_d + |\dot{Z}_{m0}| \cos 2 \angle \dot{k}}{|\dot{Z}_{m0}|} \cdot \frac{r}{r_0} \\ &= \left( \frac{r}{W} + \cos 2 \angle \dot{k} \right) \times \frac{r}{r_0} \end{aligned}$$

となり  $\eta_0$  は  $W$  で決定する。此處に  $|\dot{Z}_{m0}|$  は動インピーダンス圓の直径， $\angle \dot{k}$  は複素磁化率の位相角， $r, r_0$  は夫々機械抵抗および輻射抵抗を示す。(1) 式の力係數  $\dot{A}_1 \dot{A}_2$  は環状振動子においては

$$\dot{A}_1 = \dot{A}_2 = 2\pi S \cdot \frac{4\pi \dot{k} I'}{l}$$

であるから<sup>5)</sup>，(1) 式は (2) で表わされる。

$$W = \frac{1}{R_d} \left( 2\pi S \frac{4\pi N}{l} \right)^2 \dot{k}^2 I'^2 = \frac{1}{|\dot{Z}_d| \sin \angle \dot{k}} \left( 2\pi S \frac{4\pi N}{l} \right)^2 \dot{k} I'^2 \dots (2)$$

ただし  $S$  は有効斷面積， $\dot{k}$  は複素磁化率， $I'$  は磁歪率， $l$  は磁路長， $N$  は捲回数で，感度は磁歪活性度  $\dot{k} I'^2$  によつて表わされる。

4) 東北大學電気科談話會記錄

5) 脚註 1) 參照

#### 4. 測定法および測定結果

1枚の資料をとりこれを第1圖のように2枚の同形の薄いベークライト板の間に入れ捲線を施し、これを水平に置いて資料が自由に磁歪振動を行えるようにした。なお資料が振動中制動されるのを防ぐために支柱の部分にふれないように直してやる必要がある。捲線は直流偏倚電流により熱せられると實効抵抗に變化を來すから、この點に注意する必要がある。

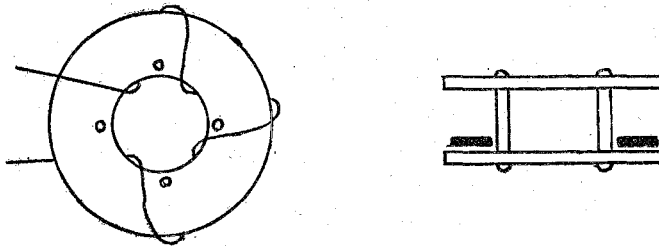


Fig. 1

第2圖に示す測定回路により電源の周波数を漸次變化してバランスを求め、各周波數に對する資料の入力インピーダンスをリアクタンスと實効抵抗に分離して求め、その結果および次式により磁歪定數、磁歪活性度等を算出する<sup>6)</sup>。

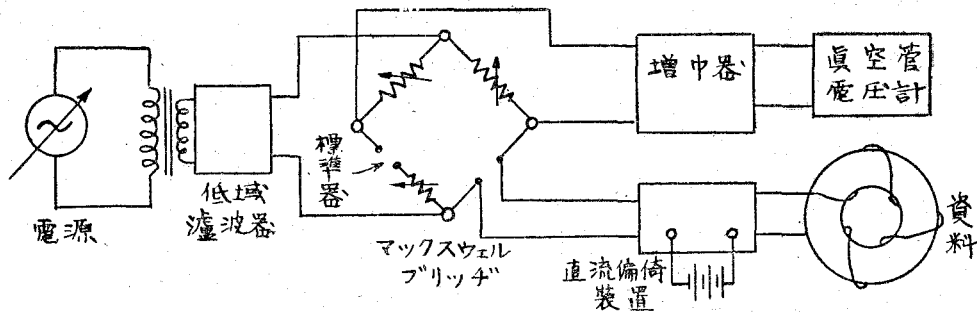


Fig. 2

$$kI' = \frac{R}{2\sqrt{2\pi} \cdot SN} \sqrt{\Delta f \cdot m \cdot Z_{m0} \times 10^9} \text{ dyne/cm}^2 \cdot \text{Oer.}$$

$$k = \frac{R}{8\pi SN^2} \cdot \left( L_d - L_0 + \frac{R_d - R_0}{j\omega} \right) \times 10^9 \text{ e.m.u.}$$

ここに  $R$  は資料の平均半径 (cm),  $S$  は有効断面積 ( $\text{cm}^2$ ),  $m$  は重量 (gr.),  $\Delta f$  は象限周波數差 (サイクル),  $R_d$  および  $L_d$  は資料を制動したときの電気端子の抵抗 ( $\Omega$ ) およびインダクタンス。

6) 菊地：磁歪の測定について、電気の友、昭和15年5月別冊

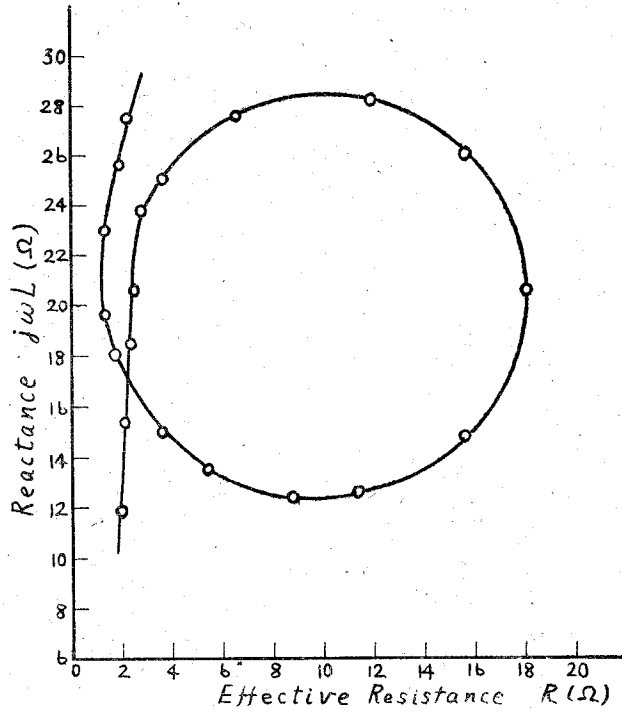


Fig. 3 (a) Impedance Characteristics Permendur

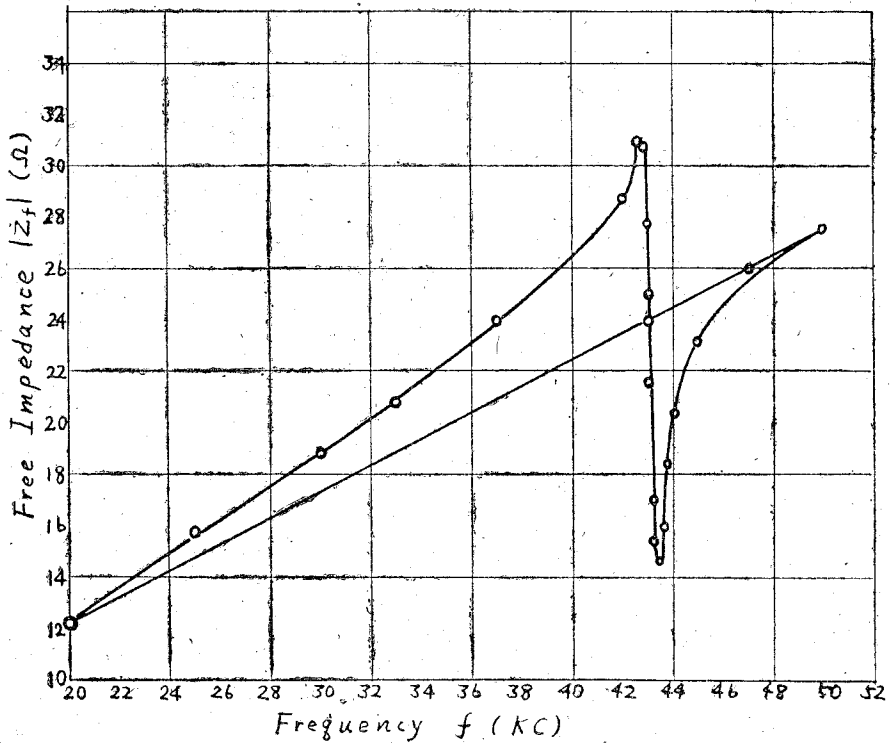


Fig. 3 (b) Impedance Characteristics of Permendur

( $H$ ),  $R_0$  および  $L_0$  は同形同大のトロイダル捲線の空芯の場合の抵抗およびインダクタンス。

測定結果の 1 例を示せば、第 3 圖および第 1 表の通りであり、最適偏倚磁界における磁歪定数は  $0.28 \times 10^6$ 、磁歪活性度は  $0.3 \times 10^{10}$  の値を示し、可なり良いものである。第 3 圖 (b) は同圖 (a) を書き換えて  $|Z_a|$  を求めたものである。

第 1 表

直流偏倚磁界	$H_{ex}$ (Oersted)	2.54
動インピーダンス	$Z_{m0}$ ( $\Omega$ )	17
コードランタル周波数差	$4f$ (kc)	0.84
磁化率	$k$	27.2
磁歪率	$\Gamma \times 10^5 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}$ e.m.u.	0.105
磁歪定数	$k\Gamma$	$0.286 \times 10^6$
磁歪活性度	$k\Gamma^2$	$0.3 \times 10^{10}$

但し  $H_{ex}$  は  $k\Gamma^2$  の最大値に対するものである。

## 5. 結 論

Permendur の交番磁歪特性はかなり良好な値を示している。しかしながら注意深く作られた純ニッケルのそれに比較すれば、本測定値は数分の 1 の値である。これは材料の冷間圧延を数十回施した後の値であるから、圧延後再び適当な熱処理を施せば磁歪特性は非常に良好なものが得られると思われる。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)



# On the Direct Synthesis of Phenylchlorosilanes With Several Catalysts and Fractional Distillation Analysis

Hajime Kimura

## Introduction

On the synthesis of organohalosilanes which are the intermediates of silicone polymer various methods of synthesis have been devised, they may be classified by as either methods, substitution method (i.e. the method of KIPPING-BYGDEN<sup>1)</sup>, WURTZ-FITTIG<sup>2)</sup>, and GRIGNARD<sup>3)</sup>) or direct method (i.e. the method of E. G. ROCHOW<sup>4)</sup>, and TAYLOR, WALDEN<sup>5)</sup>). The direct method, however, has suddenly risen in importance in the modern silicon industry, since this method have been adopted by the Dow-Corning Co-operation.

In the direct method, the mixture of crystalline or elementary silicon and suitable catalyst is caused to react directly with a hydro-carbon halide to produce of organosilicon halides. This is a general reaction for both alkyl and aryl hydrocarbon halides in either the liquid or the vapor phase.

However, it is most convenient to use hydrocarbon chlorides as starting material and to carry out the reaction in the gas phase at a temperature of 200–450°C, depending upon the reactivity of the particular chloride.

It is apparent that at the higher temperatures which may be required for reaction of the more inert chlorides the organic compounds may suffer considerable pyrolysis, with consequent deposition of carbon in the reactive zone. Such decomposition can be avoided in large part by the use of a metallic or a metal oxide catalyst which will reduce the temperature required for effective reaction. Powdered copper is one of such catalysts and has been used satisfactorily in a reaction of methylchloride with elementary silicon to prepare methylchlorosilanes. The use of the former copper catalyst enables one to reduce the reaction temperature by about 200–250°C, and to obtain satisfactory conversion of the methyl chloride without large loss by pyrolysis.

1) BYGDEN : Ber. 44, 2640 (1910).

KIPPING & LLOYD : J.C.S. 79, 449 (1901).

2) SCHUMB, ACKERMANN and SAFFER : J.A.C.S. 60, 2486 (1938).

3) SCHUMB and SAFFER : J.A.C.S. 61, 363 (1939).

4) E. G. ROCHOW and GILLIAM : J.A.C.S. 68, 798 (1941).

GILLIAM : J.A.C.S. 63, 1194 (1941).

5) A. G. TAYLOR and WALDEN : J.A.C.S. 66, 842 (1944).

In this case, the yield of methylchlorosilanes was nearly 100 per cent. On the other hand, it is reported that, in the reaction of chlorobenzene with silicon to form phenylchlorosilanes, finely divided silver is more effective than copper as a catalyst, although the reduction temperature is 250°C, and the yield is about 10%.

By the use of reduction with hydrogen gas at 200°C, Dr. T. YAMADA<sup>6)</sup> has recently obtained excellent results to prepare alkylchlorosilanes, showing about 120% yield by weight,

The author carried out a synthetic experiment of phenylchlorosilanes by the reaction of chlorobenzene with metallic silicon in the presence of copper and silver catalysts reduced on YAMADA'S principle.

The author will make a report in this paper with regard to a preparation of catalysts, a fractional distillation analysis of the products, and an influence of the catalysts on the products or yield.

## Experimental

### a) SYNTHETIC APPARATUS AND GENERAL PROCEDURE

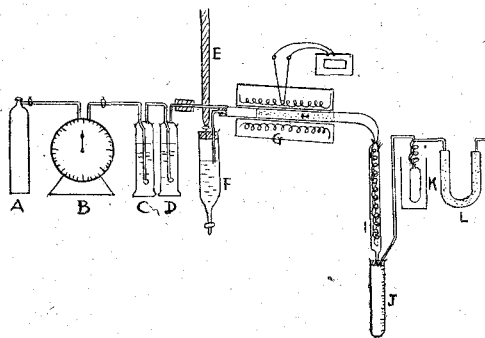


Fig. 1. Apparatus of Synthesis.

The apparatus is shown in Fig. 1.

The reactant consists of metallic silicon powder catalyst, and silica as a carrier in which the latter is 10 per cent of metallic silicon respectively. It packed into a pyrex reaction tube H about 30-40 grams, passing hydrogen gas through the packing at 200°C (in copper catalyst) or 250°C (in silver catalyst), this tube being

heated with electric furnace, then the packing was dried expelling water, and reducing still more, the dehydration was stopped within about 20 hours.

The higher reduction temperature does not show a good activity for the pyrolysis.

After reduction, stopping the flow of hydrogen, raising the reduction temperature, and dropping mercury from burette E, then the reaction was carried on by forcing chlorobenzene in F to the packing.

Some of this product condensed in the adaptor J through the water-

6) 山田・安永・金指：電氣試験所彙報，13卷，9號，31頁。

cooled condenser I and another the component of low boiling point was exhausted through ice-cooled trap K and phosphor pentaoxyde drying tube L.

The above treatment was done with precautions noticing the bad effect of moisture upon this reaction.

The reaction was continuous but the following velocity was unable to be constant which is in 5–10 g/hr. It required about 24 hours and the product could be distilled.

Furthermore, at the begining of reaction, there was seen a good deal of reddish-violet material which seems the product, and in the end, there was much transparent one which seemed the reactant.

For the inspection of this product, the usual flask was used for the high difference of boiling point of these components, (except for the case of molecular silver catalyst), but it could not be distilled for the scanty of the product, so silicon in each fraction was weighed by the Direct Acid Digestion Method<sup>7)</sup>.

For these experiments, commercial benzene was used and metallic silicon (Si 93.6%, Fe 1.82%, Ca 1.41%, Al 2.50%, Mn 0.37%, Mg 0.38%), was from the SHINETSU KAGAKU Co., and powdered to 200 mesh and more.

#### Direct Acid Digestion Method

High-boiling or resinous samples which will yield 70 to 100 m.g. of silicon dioxide are weighed directly in tarred platinum or Vycor crucibles, or 20 to 30 drops of the high-boiling previously noted are dropped from a weighing pipet into a tarred crucible containing 3 to 4 m.l. of 10% ammonium hydroxide. The water is evaporated, preferably by infrared lamp, and then the digestion is carried out. In either case, 4 or 5 drops of chlorobenzene, which reduces frothing on some samples, are added and the contents are agitated or warmed to the solution of the samples. Two m.l. of 15% fuming sulfuric acid are added to the solution at room temperature. Many samples may be speeded up by addition of 0.5 m.l. of fuming nitric acid immediately following addition of the sulfuric acid. Digestion is accomplished by holding over a low flame or by several hours heating on a micro-Kjeldahl rack. When the mass has solidified and danger of frothing is past, the crucible is heated over a Meker burner to complete expulsion of sulfur trioxide fumes. The residue, usually black, is placed in a muffle for 1 hour at 800°C. Residual silicon dioxide is calculated back to silicon in the original sample.

7) J. A. McHARD, P. C. SERVAIS, CLARK: "Determination of Silicon in Organosilicon Compound".



(b) APPARATUS FOR PRECISE FRACTIONAL DISTILLATION  
ANALYSIS AND GENERAL PROCEDURE

The apparatus for precise fractional distillation analysis was the Podbielniak Packed Tower which is a partial condensation type is shown in Fig. 2.

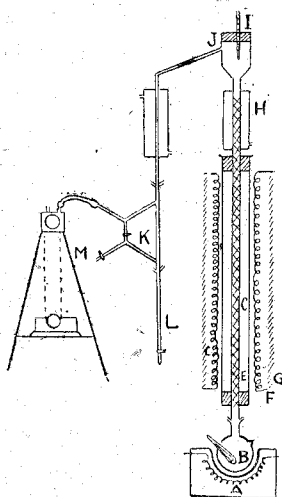


Fig. 2. Apparatus of Fractional Distillation.

A pyrex column C was 4.2 mm (inside diameter)  $\times$  1200 mm (height). On account of perfect and exact control of column thermal conditions and product-withdrawal of this air-jacketed column. It was insulated the heater by asbestos 20 mm in inside diameter. It was surrounded by the nichrom heating wire on the outside of fractionating column.

Many glass cylinders (1.5 mm in diameter, and 3 mm long) were used in packing and their arrangement was at random.

The twice turn wires of nickel were adopted for the higher efficiency.

Then the space ratio was 66%, and reflux ratio was  $50 \pm 5$ .

Ascending vapor was dephlegmated at H and with components of high boiling point were carried out of vacuum distillation. (K; M in this figure is the vacuum adaptor and the vacuum pump respectively).

The theoretical plate number of this column measured 22.5 plates by means of  $C_6H_6-CCl_4$  system and hold up was 24 c.c.

For the research of distillate-temperature relation, the values were read every one minute and the molecular weight of each fraction was measured by the cryoscopic method.

In the rectificational analysis, the following notice must be generally taken, but the author considered only of (b) and (c), and neglected the others for the constant conditions.

- a) Constitution of sample and a specific character for distillation
- b) Total time for distillation
- c) Distillation ratio, reflux ratio, distillatory pressure and all conditions except for (b)
- d) Tenfold for the maximum column volume of over-flow distillate in fractionating section area
- e) Effect of packing
- f) Adiabatic efficiency of column
- g) General design and construction of fractional distillatory apparatus

## (c) RESULTS

Owing to the difference of catalyst preparation could be classified as follows:

## (1) Reduced Copper catalyst

The preparation of the reactant used in this experiment was as follows, sodium silicate was prepared from the warm solution of silica gel as carrier and sodium hydroxyde diluted in 5% solution, added 5% cuppric chloride solution slowly on heating and stirring. In the end, the blue colloid of cuppric hydroxyde was precipitated. This precipitate was washed by decantation until it showed no-color by phenolphthalein indicator and had very slight reaction of  $\text{Cl}^-$  in silver nitrate solution. After the powdered elementary silicon was mixed with its precipitate, filtrated in aspirator, dehydrated with pressing, moulded and dried at about  $60^\circ\text{C}$ , and formed as tablets.

TABLE 1

Temperature $^\circ\text{C}$	Time hr	Weight of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ was flowed g	Flowing velocity g/hr	Yield (g)	Yield %	Weight of sample g	Fractional Distillation (%)				Con- version ratio (%)	Reac- tion ratio %
							L.B.	No reac- tion	H.B.	Resi- due		
350	24.5	112.2	4	44	39.2	50	—	39	—	—	—	—
400	21.4	70.4	3	69.2	98.0	50	11.0	50	2.7	30	1.22	1.73
500	27.0	214.5	7.4	185.2	86.5	30	23.0	143	5.7	20	1.24	0.67

## (2) Silver chloride catalyst

In the process of this synthesis, silver chloride seemed to form as an intermediate, therefore, the author adopted it.

A colloidal silver silicate solution, which was formed from 5% solution of silver nitrate and sodium silicate, was most difficult to filtrate, therefore, so silver chloride was precipitated completely by the addition of a little hydrochloric acid.

And the subsequent treatment was the same as (1)

TABLE 2

Temp. $^\circ\text{C}$	Time hr	Wei- ght sam- ple g	Weight of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ g	Flowing velo- city g/hr	s.g.	Yield		Fractional Distillation (%)				Conve- rsion ratio %	Reac- tion ratio %
						g	%	L.B.	No re- action	H.B.	Resi- due		
400	14.4	40	116.9	6.6	1.21	20	102.8	7.0	107.3	1.0	2.0	0.44	0.37
500	21.5	50	216.1	6.6	1.18	218	100.5	33.9	152.7	26.5	2.7	5.83	2.68
500	9	40	179.5	20.4	1.28	193	107.8	8.2	148.2	7.0	—	0.6	0.31
600	18	30	183.7	9.3	1.15	199	108.2	1.5	148.0	7.2	2.0	0.72	0.36

## (3) Reduced silver catalyst

By reason of a great effect of the reduction of reactant on the catalytic activities, the reduced copper catalyst was prepared with the same principle of copper catalyst: i.e. dilute sodium hydroxyde solution of silica gel was added to dilute silver nitrate solution on heating, so silver oxide was precipitated, then it was washed until it showed slightly alkaline. The subsequent treatment was the same as (1)

TABLE 3

Temp. °C	Time hr	Weight of C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl g	Flow- ing velo- city g/hr.	Yield		Fractional Distillation (%)				Conve- rsion ratio %	Reac- tion ratio %	Weight of sample g
				g	%	L.B	No reac- tion	H.B	Resi- due			
400	7.5	86.3	11.6	84.2	98.0	1.0	82.0	—	0.1	—	—	40
450	"	132.3	6.4	128.4	96.4	11.5	111.0	—	2.2	—	—	"
500	"	184.9	7.6	166.0	90.6	26.9	115.0	14.9	1.8	2.74	1.65	"
550	"	255.8	10.9	239.5	93.5	55.0	149.0	29.0	5.5	3.56	1.49	"

## (4) Molecular Silver catalyst.

The preparation of the reactant used in this experiment was as follows.

Silver chloride that was obtained from silver nitrate was washed till the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was disappeared and then it was reduced with the nascent hydrogen which was produced by the reaction of much dilute sulfuric acid and zinc powder.

Thus, the so-called molecular silver was obtained.

In this operation, to avoid of oxygen, the hydrogen gas was bubbled and washed with hot distilled water till SO<sub>4</sub><sup>-</sup> was disappeared.

Then this catalyst was mixed with the elementary silicon that was preserved in hydrogen gas, and then dried in vaccum and used for sample in powder about 100 g..

TABLE 4

Temp. °C	Weight of cata- lyst g	Time hr	Weight of C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl g	Flow- ing velo- city g/hr	Yield		Fractional Distillation (%)							Reac- tion ratio %
					g	%	L.B	No reac- tion	205°C	220°C	305°C	370°C	Resi- due	
350	1	24	30	2.5	18.7	56.7	1.82	36.4	4.26	2.16	0.3	—	2.42	9.0
400	"	"	50	4.1	30.4	55.3	16.3	17.1	2.18	2.18	1.09	—	2.0	9.5
500	"	"	"	"	28.1	51.3	20.0	13.1	5.46	1.09	1.46	—	1.82	17.0
350	10	"	"	"	34.6	62.9	13.4	26.2	8.73	1.46	1.82	—	1.63	19.3
400	"	"	"	"	32.8	59.7	10.4	24.8	6.19	3.64	4.73	—	1.46	20.7
450	"	"	"	"	37.5	68.2	27.3	10.9	3.27	5.1	7.45	0.73	1.09	19.3
500	"	"	"	"	37.0	67.3	21.1	13.8	4.73	5.27	5.83	—	3.1	20.2
600	"	"	"	"	34.4	71.8	21.8	10.2	4.37	10.9	4.73	—	2.73	16.5

(d) DISCUSSION

1) On the kinds of catalyst

In the above four catalysts, the reduced silver (10% by weight) catalyst and molecular silver (10% by weight) catalyst are considered to be favourable, namely differing from other catalysts the reaction is continuous and the product per unit reactant is much, but as a defect it has high carbonization.

Silver chloride catalyst has low carbonization, but cannot react continuously; on the other hand, the product at initial is more than at final. With the molecular silver catalyst it is obtained that the yield depends upon the preparing process (on account of  $O_2$ ).

2) The most available temperature

The following results are obtained in this experiment.

In the case of silver chloride catalyst, the reaction begins at 400°C and is in the best condition at 500°C.

Reduced silver catalyst has the highest efficiency at 500°C.

Molecular silver catalyst begins at 350°C, but the yield is constant at 500°C. In 600°C the reaction rate becomes to decrease rapidly for the carbonization.

3) On the products

With reduced copper catalyst it is considered that the reaction is the synthesis of phenylchlorosilanes rather than the decomposition of chlorobenzene, because the components of low specific gravity, low boiling point are mainly produced.

But, with silver chloride catalyst, of the first time of reaction there are produced a good deal of such components of high boiling point which have high specific gravity and high silicon content.

On the other hand, at the last time of reaction, there is much diphenyl.

With reduced silver catalyst, it is shown by the above measurement that the resultant is formed on an average.

On the case of molecular silver catalyst which is shown the highest efficiency, it is explained as follows: with 1% of the catalyst, the reaction rate is increased with temperature, because the decomposition and polymerization is accelerated with temperature, then the components of low boiling point and diphenyl is increased.

In this case, the main product  $R_2SiCl_2$  is about constant at higher temperature than 350°C (see Fig. 3).

With 10% of the catalyst, the higher the temperature, the more the components of high boiling point until at 500°C, and at the same time, the less the  $RSiCl_3$ , the more the diphenyl. In this content the  $R_2SiCl_2$  has the maximum efficiency (8%) at 450°C.

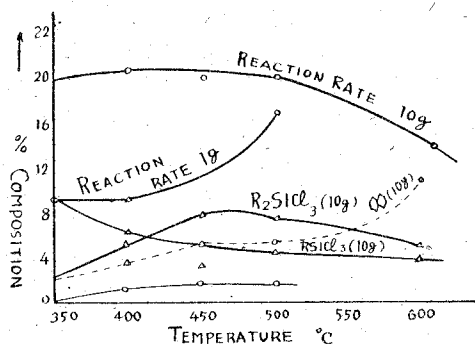


Fig. 3. The change of composition with the reaction temperature

In the end, this molecular silver is one of the best catalysts for the preparation of phenylchlorosilanes, because of the total efficiency being reached to 20%. (see Fig. 3)

4) On the flowing velocity.

The greater the velocity, the less the reaction rate and the more the carbonization may be carried out. The satisfactory value seemed to be 5–12 g/hr.

5) On the rectifying distillation.

Using the above mentioned apparatus by which temperature-control is very difficult, and that with such a reflux ratio, the good plate curve is scarcely obtainable in normal distillation, but it is made in the careful vacuum distillation which is shown in Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, and Fig. 7.

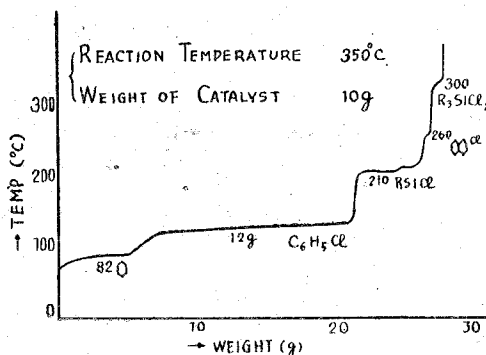


Fig. 4.

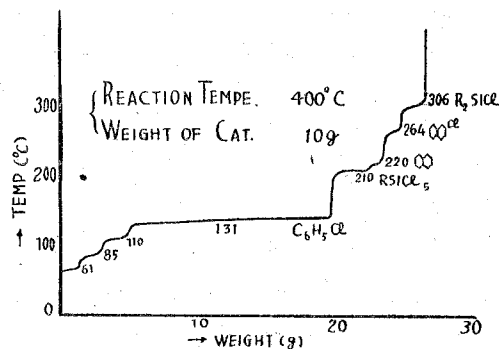


Fig. 5.

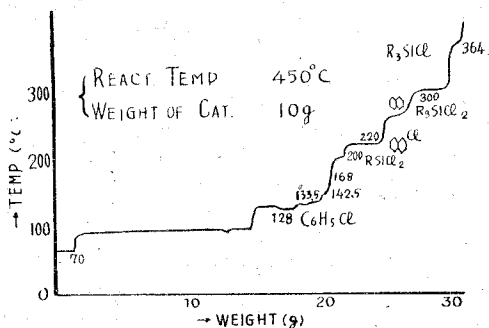


Fig. 6.

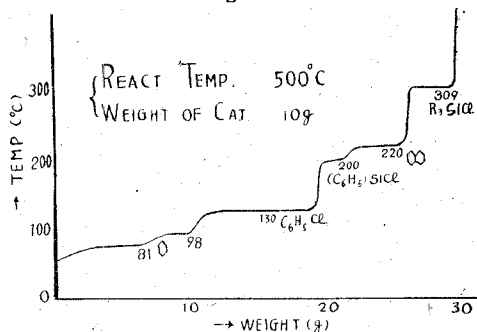


Fig. 7.

However, the column with higher efficiency is necessary for the components of low boiling point.

### Summary

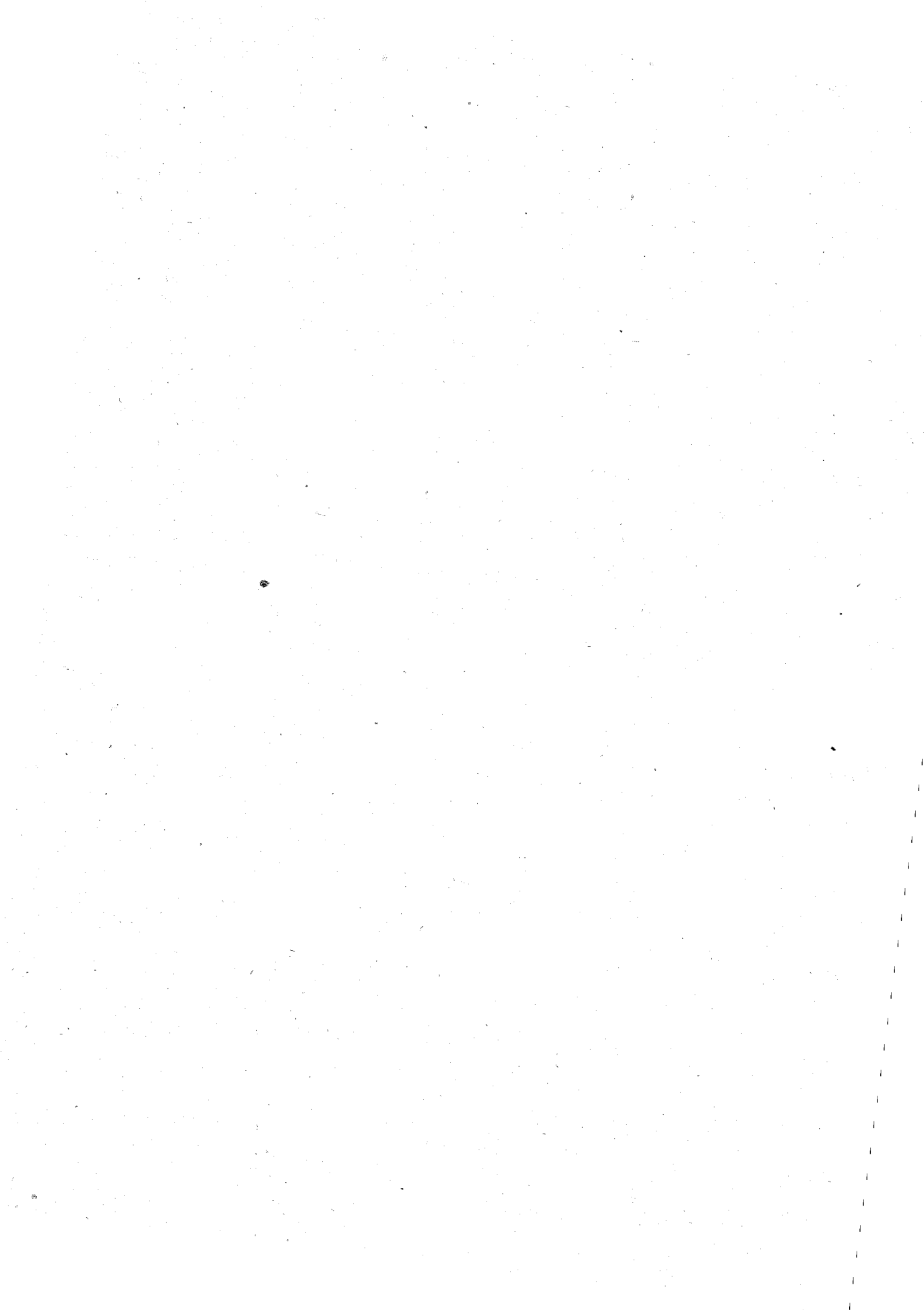
The author carried out the synthetic experiments for direct synthesis of phenylchlorosilanes, and concluded the most available conditions in these reactions (such as kinds of catalyst, reaction temperature, and etc.) by using reduced copper, silver chloride, reduced silver, and molecular silver catalyst.

These experiments lead to the conclusion that the yield of direct synthesis is worse than the substitution method (such as GRIGNARD-method) for phenylchlorosilanes. And yet, by applying rectificational analysis, the author obtained successful results.

The author wishes to express his hearty thanks to Dr. T. YAMADA, E. YASUNAGA and his co-workers (Electrotechnical Laboratory) for their kind guidance and aid in this work and to Professor M. SHINDO for his kind advice in this report.

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 October, 31, 1950.)



# 海藻類の完全利用に関する研究

第一報 アルギン酸製造法の改良 (その一)

佐藤久次 森田睦夫

## On the Perfect Utilization of Sea-weeds. I.

### On the Improvements in the Manufacture of Alginic Acid. (1)

Hisatsugu Sato and Mutsuo Morita

#### Summary

Our intention is to improve manufacturing process of alginic acid from sea-weeds. We have proposed the following process for extraction, filtration and finish.

Firstly, in extracting, materials were pre-treated by hot alkaline solution, and after leaving for several hours kneaded. Secondly, in filtering, a simple and easily passable filtering apparatus was devised which was formed of wire net, quartz sand and glass wool. Lastly, in finishing, alkaline methanol was used to form sodium salt of alginic acid as well as to remove impurities and colouring matters.

われわれは海藻よりするアルギン酸製造工程の改良を企圖した。われわれは抽出、濾過および仕上に對して次の方法を提案した。まず抽出においては、原料は熱アルカリ溶液に依つて前處理され、數時間放置の後捏和された。次に濾過においては、金網、石英砂およびガラス綿から成る簡単な容易に通過する濾過装置が考案せられた。最後に仕上においては、不純物および色素物質を除くと同時に、アルギン酸のナトリウム鹽を作るためにアルカリ性メタノールが用いられた。

#### § 1. 緒 言

わが國における乏しい化學工業資源中、海藻がまず取上げられなければならないもの一つであること、また多様な海藻成分中含量の多大である點、應用的價値の廣い點等から考えて最も注目されなければならない成分は、褐藻類中に含まれるアルギン酸であることも、廣く識者の認めるところである。

こうして十數年來、十指に餘る工場がアルギン酸の製造を開始したのであるが、いずれ



も思わしい結果を得ていないようである。このようにアルギン酸工業が今日なお十分な発展を遂げていない原因はいうまでもなく、価格の點から、また品質の上から需要價値の高い製品を作り得ない點にある。

筆者等はアルギン酸が今日わが國における重要な輸出品として再認識されている機會において海藻類の完全利用する研究の第一着手として、アルギン酸工業振興のため、その製造工程の根本的改良を志し、三の結果を得た。ここにその主要な點につき報告する次第である。

## § 2. 改 良 法

筆者等はアルギン酸の製造工程における次の三工程のそれぞれにおいて、低コスト高品位の製品を得べく次の如き改良法を考察した。

- 1) 藻體を崩壊せしめてアルギン酸を抽出する工程。(抽出工程)
- 2) アルギン酸を含む抽出液を纖維等不溶性殘滓より分離する工程。(濾過工程)
- 3) 抽出液よりアルギン酸を製品として仕上げる工程。(仕上工程)

### (1) 抽 出 工 程

抽出工程については次に述べる冷抽出法を案出した。

12 g の無水炭酸ソーダを 1.5 l の水に溶解した水溶液に細片状風乾昆布<sup>1)</sup> 100 g を浸漬し約 90°C に 10~20 分間加熱攪拌する。後約 6~12 時間放置してから膨潤軟化せる藻體を捏和して完全に糊状となつた時、さらに捏和しながら水を少量宛加え、全容が 5 l に稀釋されたならばさらに 10~20 分間激しく攪拌する。

褐藻類をアルカリ水溶液、鹽類水溶液等と直接加熱攪拌することによりアルギン酸を製出する従來の方法<sup>2)</sup>においては、藻體を十分に崩壊せしめてアルギン酸を完全に抽出するためには 70°C 附近においては少なくとも 2~2.5 時間の強烈な攪拌を要する。

この従來の方法に比べて本法は次の諸點において優れている。

- a) 従來の温抽出法に比べて本法は冷抽出法であり、これによる加熱料費の節約は莫大である。
- b) 本法による攪拌時間は約半時間程度で従來の方法の約 1/4 であつて攪拌動力の節減となる。
- c) 温熱状態におけるアルカリとの接觸時間は従來の方法に比し高々 1/5 程度であり、したがつて抽出によるアルギン酸分子の崩壊を最少限に止め、高粘度の製品を得ることが期

1) まこんぶ (*Laminaria japonica* ARESCHOU), みついしこんぶ (*L. angustata* KJELLMAN)

2) 高橋武雄: 海藻工業 (昭 21), 270~280.

待できる。

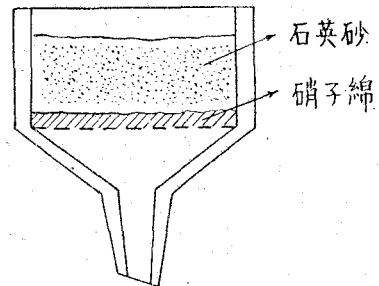
本法による時、低温度において、しかも短時間の攪拌により抽出を完了できるのは専ら浸漬膨潤および捏和の前処理にあることは明らかである。すなわち化学的には藻體中のアルギン酸が浸漬時中にすでにソーダ鹽となり、水易溶性の状態に変化しているためであり、また物理的には捏和による藻體の完全な崩壊によつて藻體表皮は機械的に剝離せられ、藻體のアルギン酸を含む部分が直接抽出液に暴露しているためであると考えられる。

## (2) 濾 過 工 程

濾過工程については次に述べる成層濾過法を考案した。

直徑 20 cm の 10, 12, 14, 16 メツシュの篩 4 箇を順次重ねて粗濾層とする。また内徑 19 cm, 深さ 7.5 cm のヌツチェに下より硝子綿、石英砂を詰めて精濾層とする。硝子綿は 1 cm の厚さに密に壓搾して敷く。石英砂は直徑 0.5~1 mm で 5 cm の厚さに詰める。(第 1 圖)

(1) の抽出工程を経た抽出物はまず粗濾層を通り次で精濾層において減壓濾過せらる。5 l の抽出物は最高減壓度 8 mmHg において約 10 分間で濾過せらる。またその濾過精度は JENA の Glasfrittentrichter の No. 2 あるいは No. 3 と同程度である。



第 1 圖

本法における篩は未崩壊の藻體あるいは大型の不溶性殘滓をあらかじめ除く作用をなす。次の砂層は本濾過法における中樞部分である。すなわちこの部分において膨潤せる纖維質等、從來の濾過機において濾過至難な殘滓が好都合に懸垂除去され、その結果次の硝子綿層における精濾が濾過速度の減退を來すことなく行われ、全體としての濾過能率を高めているものと考えられる。

濾過能率が低下せる場合には濾材の更新を行う。すなわちそのためにはまず篩を水流によつて洗淨する。ついで沈澱物が多量に附着している砂層の上層部 2~3 mm 位を剥ぎとり水流を用いて附着物を洗い去り、必要な場合には砂を再び濾過機の上に加えて前同様濾過する。しかし砂層が 2 cm 以下にならない限り濾過に不都合はないから、洗淨した砂をその都度濾過機の上層に加える必要はない。

濾過及び濾材の更新を繰返してついに硝子綿を更新する必要が起るまでには、このヌツチェにおいて約 300 l 以上の濾過を行うことができる。

そもそも寒天製造、アルギン酸製造等の海藻工業において有効成分を含む抽出液と殘滓とを分離する目的を以て從來より行われている方法としては、壓濾機、袋濾過機、遠心分離

機、真空濾過機等數種があるが、この中唯、袋濾過機を用いる方法のみが特に寒天製造<sup>3)</sup>において實用に供せられ、見るべき成果を擧げているに過ぎない。

これら従來の諸法に比べて本法は次の諸點において著して優れている。

- a) 濾過速度が大きい。
- b) 濾過精度が優秀である。
- c) 濾過能率低下の場合、その賦活が容易である。
- d) 使用資材はすべて入手容易かつ安價である。
- e) 構造が極めて簡單である。

### (3) 仕上工程

仕上工程については次に述べる2法を考案した。

#### (i) 低温凝析および加温離漿法

(2) の濾過工程により得られた清浄な抽出液は液温が 20°C 以下なることを確め (20°C 以上の場合は冷却する) 稀鹽酸 (1:1) 50 cc を加えてよく攪拌する。しかる時は時間の経過と共にゼリー状のアルギン酸が炭酸ガスを抱有し母液上部に浮游凝析するから、なお 1 晝夜放置してよく凝集せしむ。かくて母液とゲルとが明瞭に分れたならば、サイフォンを用いて下層の母液を流し出しゲルだけを残す。

次に多量の母液を含むゲルは攪拌しながら 80~90°C に約 10 分間加熱する。かくするといわゆる離漿現象が起りゲルはその含む大部分の母液を放出し、さらに殘餘の母液も壓搾により容易に除き得る状態となるから、ゲルを布袋に入れ強く壓搾脱液する。得られたアルギン酸にはさらに水 2 l を加え前同様に 80~90°C に 10 分間加熱し、再び布袋を用いて壓搾してアルギン酸のみを取出す。(この温水洗淨を繰返すとゲルに含まれる液の酸性度は著しく低下し、同時にアルギン酸の水和性は再び増加し來り、膨潤を起して壓搾による脱液が困難となるから洗淨は 2~3 回程度に止める)

アルギン酸ソーダ溶液よりアルギン酸を析出せしむることに關する本法の特色ある點を擧げれば次の如くである。

a) アルギン酸ソーダ溶液の液温を 20°C 以下として酸を加えることにより、アルギン酸が微細なるコロイド粒子となつて母液中に分散懸濁することを防止し、したがつてアルギン酸ゲルと母液とに截然と分離することを可能ならしめる結果、サイフォンによる母液とアルギン酸との分離に當つて母液と共に流れ去るアルギン酸をほとんど零とすることができる。

b) 分離せるゲルは従來の如くこれをそのまま壓搾する場合、ゲルより母液を除くこと

3) 柳川鐵之助：寒天 (昭 17), 121~125.

高橋 武雄：海藻工業 (昭 21), 65.

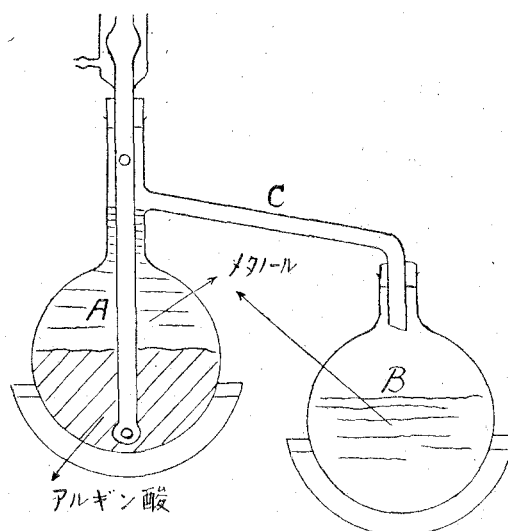
はなはだ困難（極めて強大な圧力およびこれに堪え得る強靱な布袋を必要とする）であり、かつそのために長時間を必要とするものであるが、ゲルを僅少時間単に加熱することにより、その含む大部分の母液を放出せしめ、さらに簡易な壓搾により残餘の母液をも短時間に除くことができる。

c) かくて一旦水和状態が破れたゲルはその後2~3回程度の温水洗浄が可能であり、これにより色素物質の一部および酸、鹽類の多くを除くことができる。

(ii) アルカリ性メタノールによる抽出・脱色およびソーダ鹽化法

(3) の (i) における最後の洗浄を終え、布袋中で強く壓搾して得られるアルギン酸は短纖維状でかなり水和膨潤している。これを第

2圖の如き朝比奈式自動抽出器<sup>4)</sup> (A, B 共に容量 1 l) の A に入れ、同時にメタノールを頸部の分岐点まで加え、さらに微粉末炭酸ソーダ 10 g を加える。一方 B にはメタノール 500 g および十分の沸石を加える。こうしたならば A には還元冷却器を附し、A, B を圖の如く連結してそれぞれ温浴で加熱する。加熱に當つては A の方は沸騰稍手前に止め、B の方は十分激しく沸騰せしめる。しかる時は還元冷却器で冷却したメタノールは A の低部からアルギン酸の間を潜り色素を抽出しながら上面に出て C を經て B に流れ込む。かくして抽出を續ける時



第 2 圖

は A のメタノールは次第に無色透明となり、同時にアルギン酸は外觀が少しく透明で餡色となり（アルギン酸がそのソーダ鹽となるためと考えられる）B のメタノールは濃厚な黄金色を帯びてくる。抽出はアルギン酸ソーダの白色度が増加し、A のメタノールが完全に無色透明となるまで續ける。

抽出が終つたならばまず還元冷却器を取外し、A のメタノールを可及的 he 器に移して A を密栓し B を取外してその代りに冷却器と受器を附し、A を湯煎上で強く加熱すれば A 中のアルギン酸ソーダの乾燥と共にメタノールの回収を行うことができる。かくして鷺別産昆布からはアルギン酸ソーダ 30 g を得た。

ちなみに同品の 0.25% 水溶液の比粘度は 30.5 である。

4) 化學實驗學 II, 2, 152 (河出書房, 昭 15).

通常白色優良なるアルギン酸ソーダを得るために行われているところの、アルギン酸をアルカリ水溶液に溶解し、これよりエタノールを以てアルギン酸ソーダを析出せしめ低温減圧乾燥し製品とする方法に比べ、本法の特色とする點は次の如くである。

- a) エタノールに代るにメタノールを以てして十分である。
- b) アルギン酸は製品の形態として望ましい短繊維状の原形を維持したままソーダ鹽となり、従來の方法に比べて著しく手数が省かれる。
- c) 色素物質除去のために従來の如く漂白剤<sup>6)</sup>を用いないため、高粘度のアルギン酸ソーダを得ることができる。
- d) 高温に乾燥しても着色しないから低温減圧乾燥のような手数を必要としない。

### § 3. 結 語

上述の如く本研究は従來のアルギン酸製造法に種々創意的な工夫を加え、その主要工程に大なる改良をもたらすべき有力な諸因子を有することを疑わない。しかし本研究は實驗室的規模においてなされたものであり、これを大規模に實施した場合、果して期待する如き好結果を得ることができるか否かは明言できないところである。この點に鑑み筆者等はさらに一層研究に努力すると共に、その中間試験實施を期待する次第である。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)

6) 高橋武雄：海藻工業 (昭 21), 291~292.

# タール酸ピッチの接觸乾餾

小松藤男

## The Catalytic Dry Distillation of the Tar Acid Pitch

Fujio Komatsu

(Received October 31, 1950)

### Abstract

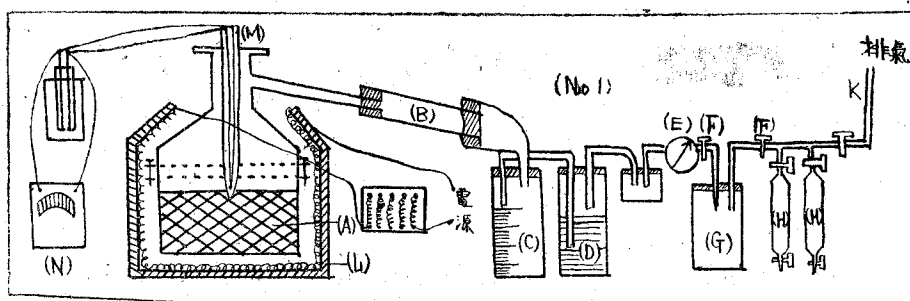
To make researches into the utilization of the tar acid pitch prepared from the coal tar, using the various catalytic agents, we made the catalytic dry distillation at 600°C and studied the nature on the distilled solution and produced gas. Consequently it was seen that there were groups which the cracking temperature was decreased 20°C~30°C with a similar curve and was decreased with a dissimilar one in adding catalytic agent in comparison with no addition of catalytic one, and that the neutral oil undissoluble in 15% sodium hydroxide solution was increased from 10% to maximum 25%. Secondly, making use of the dry distilled gas in fuel, the distilled solution in antiseptic solution, synthetic resins, and the cokes in domestic fuel, and the apparatus being simple, the catalytic agents being very cheap, from the above-mentioned conditions, this experiment has been industrialized intermediately.

### 第1章 序 言

一般に coal tar oil 中の酸性油は主として低沸點溜分、すなわち phenol, cresol 溜分を得るを主眼として回収されている。それ故に酸性油を蒸溜し、phenol, cresol 溜分を除去した残渣は酸性ピッチとして流出せしめるか、または Xylenol 溜分まで回収し、pitch conveyer へ流出せしめ、一般の pitch に混合し、販賣されていた。著者等は利用價値の少ない酸性ピッチ(タール酸ピッチ)の利用研究のために、乾餾によつて、高沸點タール酸を得、さらに接觸劑添加によつて、高沸點タール酸を低沸點成分に変化せしめることができた。次にこれらの溜出液、乾餾ガス、コークスの性状を研究し、中間工業的成果を得ることができた。以下その大要について述べる。

### 第2章 實 験 の 部

#### 第1節 實 験 装 置 (No. 1)



### 第2節 実験の要領

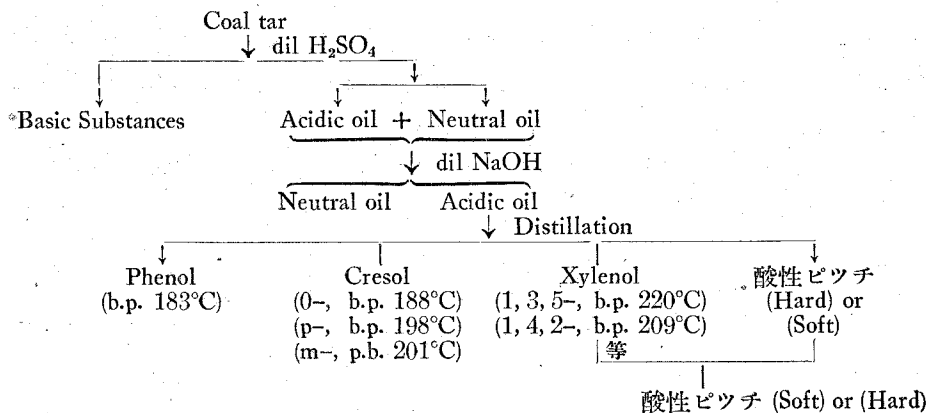
乾餾レトリットAにタール酸ピッチ 500 g を入れ、接觸剤を加える時は均一に混合粉碎し、気密に充填し、下部および両側面より、2kw/hrの電熱により加熱し、溜出する水分、油、瓦斯、残渣コークスを採取秤量する。(No. 1) 圖の装置を示せば

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| (A) : レトリット           | (G) : 瓦斯溜瓶             |
| (B) : 空冷管             | (H) : 瓦斯分析用の瓦斯溜瓶       |
| (C) : 200 c.c. メスシリンダ | (K) : 排 氣              |
| (D) : 10% NaOH 溶液     | (L) : 耐火煉瓦             |
| (E) : Gasflow meter   | (M) : Thermocouple     |
| (F) : cock            | (N) : milli volt meter |

### 第3節 実験試料

- (a) Soft acidic pitch M.p. (水銀法) 42°C  
 (b) Hard acidic pitch M.p. (水銀法) 158°C

タール酸ピッチの製造工程を示せば、



である。

(c) 接觸劑の種類

酸性白土, Bentonite,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $CaO$ , Kaoline, これらの接觸劑は一應脱水乾燥 ( $100^{\circ}\sim 120^{\circ}C$ ) し, 微粉碎にする。

第4節 實驗結果およびその考察

Soft pitch および Hard pitch につき, 接觸劑不添加および添加の場合の19種類に關して實驗を行つた。

(1) Hard pitch 500 g 接觸劑無し。 所要時間 1時40分

T°C	溜出液量 (c.c.)	瓦斯量 (l)	T°C	溜出液量 (c.c.)	瓦斯量 (l)	T°C	溜出液量 (c.c.)	瓦斯量 (l)
41	0	0	361	40	3.760	383	120	14.210
101	0	0.645	361	45	4.140	421	130	17.615
191	1	1.505	366	50	4.505	441	135	19.745
291	5	1.510	366	55	4.800	511	140	23.295
331	10	2.330	371	60	5.360	581	147	28.210
341	15	2.545	371	70	6.085	616	147	31.487
341	20	2.755	371	80	6.660	636	147	32.205
351	25	3.005	371	90	8.025	656	147	34.485
351	30	3.225	371	100	9.700	666	147	35.130
356	35	3.440	372	110	10.910	671	147	36.540

溜出油	157 g - 147 c.c.	中性油	15%
水分	23.4 c.c.	蒸溜油	133 g
脱水油	133.6 g - 123.6 c.c.	屈折率 (27°C)	1.583°
coke	288 g	比重 (20°C)	1.092

脱水油につき, 蒸溜試験を行つた。試料 100 c.c. とす。

蒸溜試験

溜分 %	b.p.	溜分 %	b.p.	溜分 %	b.p.	溜分 %	b.p.
初溜	198.48	20	241.85	40	295.09	60	330.00
5	213.13	25	252.55	45	307.15	65	335.00
10	222.68	30	268.04	50	315.34	70	340.30
15	231.05	35	279.50	55	322.23	72.5	346.57



(2) Hard pitch 500 g 酸性白土 250 g (接觸劑) 所要時間 2時 20分

T°C	液 量 (c.c.)	瓦斯量 (l)	T°C	液 量 (c.c.)	瓦斯量 (l)	T°C	液 量 (c.c.)	瓦斯量 (l)
40	0	0	315	60	5.155	356	160	27.370
75	0	0.310	335	70	6.240	375	170	36.550
110	1	0.815	345	80	7.515	415	180	42.015
125	5	1.895	345	90	8.515	455	185	47.065
135	10	2.005	345	100	9.815	505	190	59.015
145	15	2.135	345	110	10.495	545	196	72.995
165	20	2.365	350	120	12.985	580	196	81.915
225	30	3.030	352	130	16.505	630	196	94.565
275	40	3.695	354	140	17.715			
305	50	4.685	355	150	24.060			

溜出油	217 g - 196 c.c.	中性油	20%
水分	41 c.c.	蒸溜油	
脱水油	155 c.c.	比重	1.060 (20°C)
cokes	487 g	屈折率	1.5810 (27°C)

## 蒸 溜 試 験

溜 分 %	b.p.	溜 分 %	b.p.	溜 分 %	b.p.	溜 分 %	b.p.
初溜	171.19	20	240.66	40	315.45	60	341.45
5	217.27	25	260.70	45	324.17	65	346.63
10	229.04	30	285.32	50	339.24	70	356.40
15	231.86	35	305.71	55	339.25	carbonize	

(3) Soft pitch 500 g 接觸劑無し。 所要時間 1時 30分

T°C	液 量	瓦斯量	T°C	液 量	瓦斯量	T°C	液 量	瓦斯量
38	0	0	280	90	0.280	353	200	2.250
148	1	0.01	288	100	0.310	358	210	3.250
258	5	0.02	298	110	0.420	358	220	4.650
268	10	0.03	305	120	0.450	358	230	7.950
268	20	0.045	312	130	0.550	358	240	12.450
268	30	0.06	318	140	0.700	358	250	21.250
268	40	0.08	328	150	0.800	368	260	29.000
270	50	0.95	331	160	0.950	418	270	38.15
273	60	0.110	333	170	1.150	528	281	44.55
275	70	0.200	338	180	1.280	608	281	52.00
278	80	0.250	348	190	1.650	668	281	60.00

溜出液	296 g, 281 c.c.	中性油	10%
cokes	156 g	蒸溜油	
水	29 c.c.	比重 (20°C)	1.0570
脱水油	252 c.c.	屈折率 (27°C)	1.5810

蒸 溜 試 験

溜分 % (vol.)	b.p.	溜 分	b.p.	溜 分	b.p.	溜 分	b.p.
初	197.01	25	224.65	50	244.94	75	333.63
5	212.60	30	227.26	55	254.24	80	346.83
10	214.66	35	230.06	60	269.00	85	358.11
15	218.82	40	234.51	65	298.75		
20	223.98	45	239.76	70	322.55		

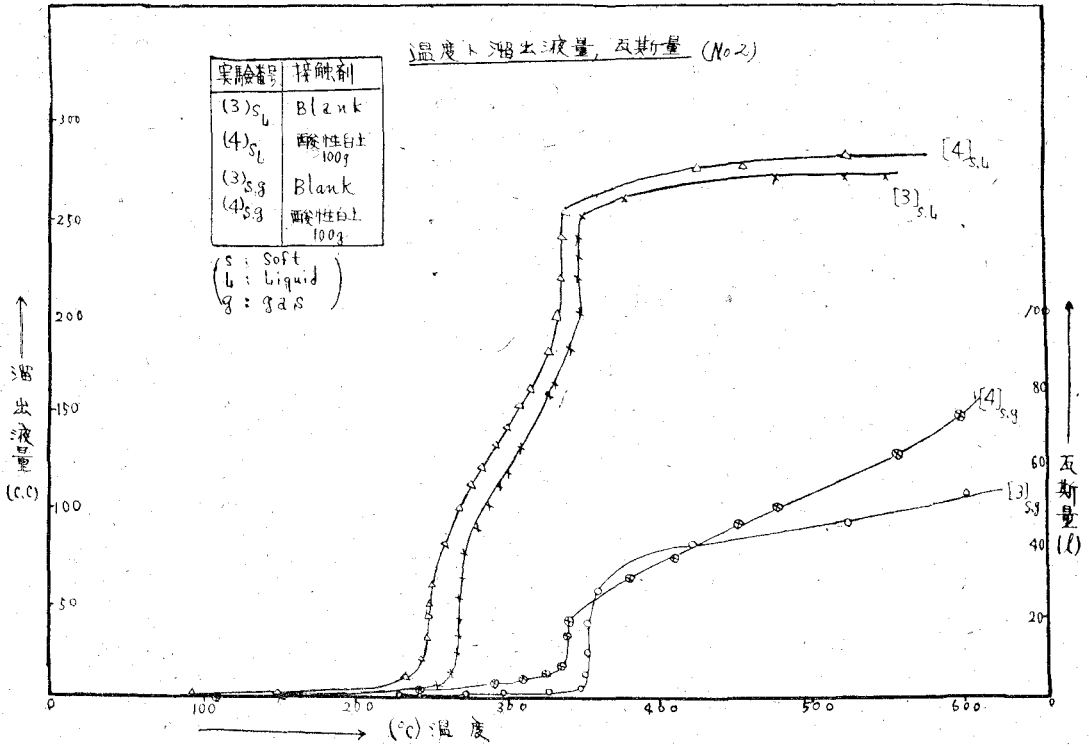
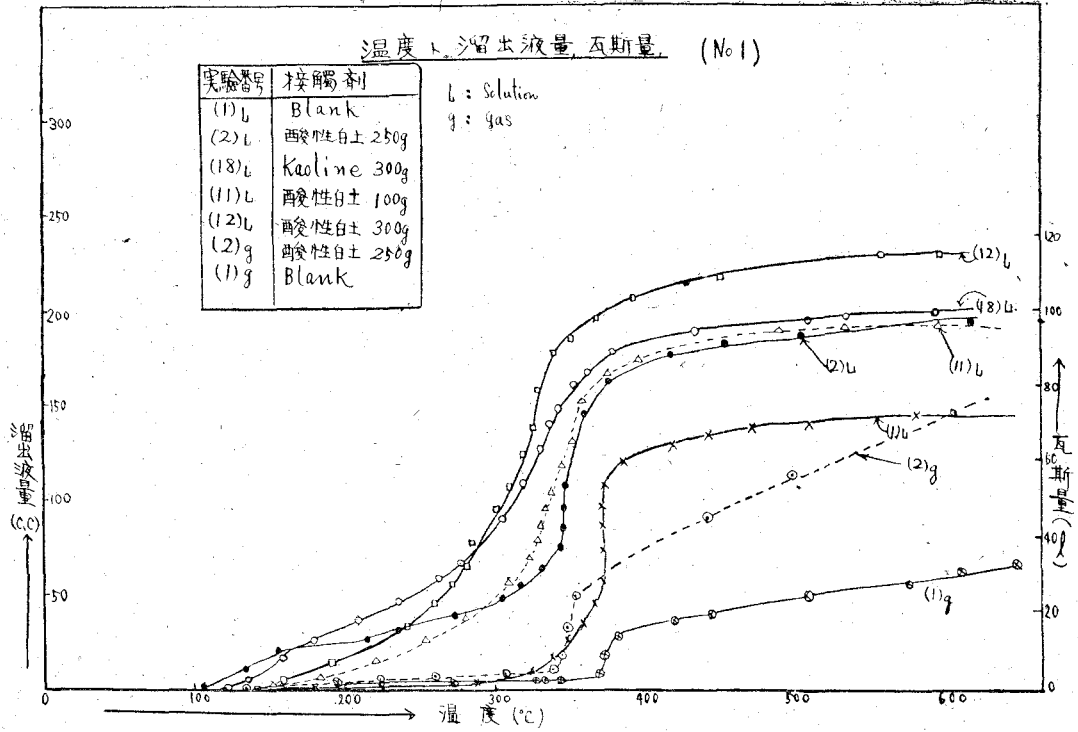
(4) Soft pitch 500 g 酸性白土 100 g 所要時間 1時 38分

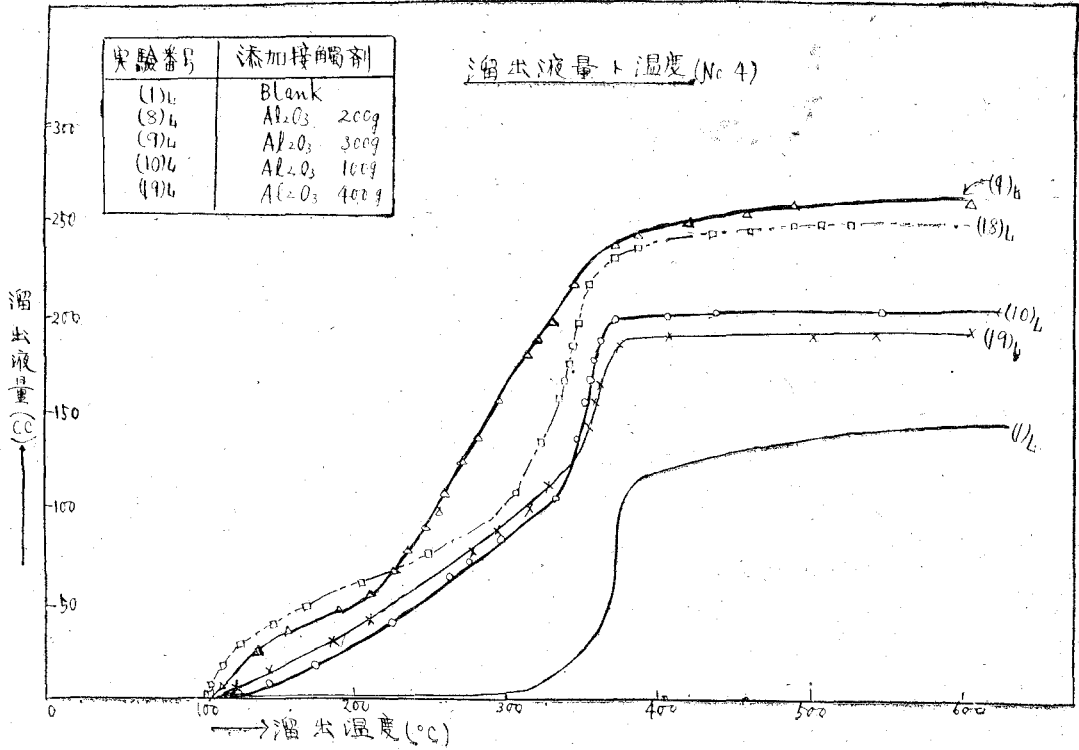
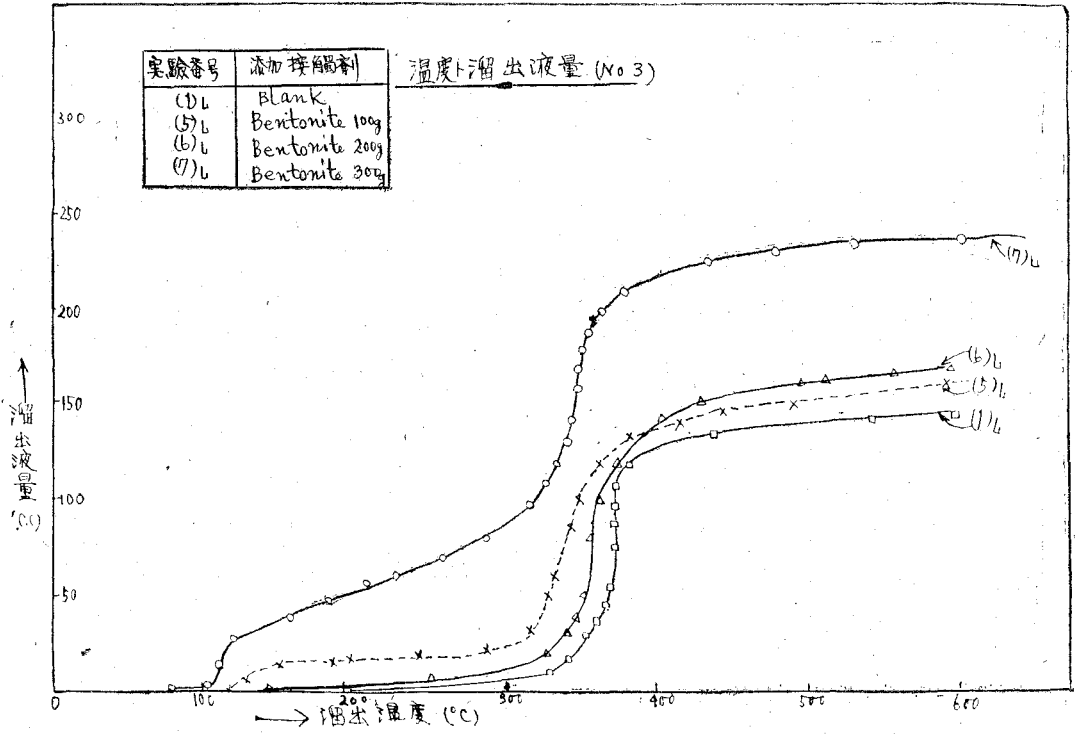
T°C	液 量	瓦斯量	T°C	液 量	瓦斯量	T°C	液 量	瓦斯量
30	0	0	274	100	2.941	341	220	11.091
115	初	0.002	284	110	3.345	341	230	13.301
150	5	0.005	294	120	3.784	340	240	18.101
239	10	0.017	299	130	4.050	340	250	24.891
249	20	0.310	304	140	4.402	379	260	31.501
249	30	0.550	309	150	5.020	429	270	39.601
249	40	0.780	314	160	5.384	459	275	44.601
249	50	0.950	319	170	5.791	479	275	48.601
254	60	1.500	324	180	6.421	499	275	49.101
259	70	1.995	329	190	6.701	529	275	52.001
264	80	2.324	336	200	7.141	558	275	62.290
269	90	2.735	340	210	8.301	600	275	73.500

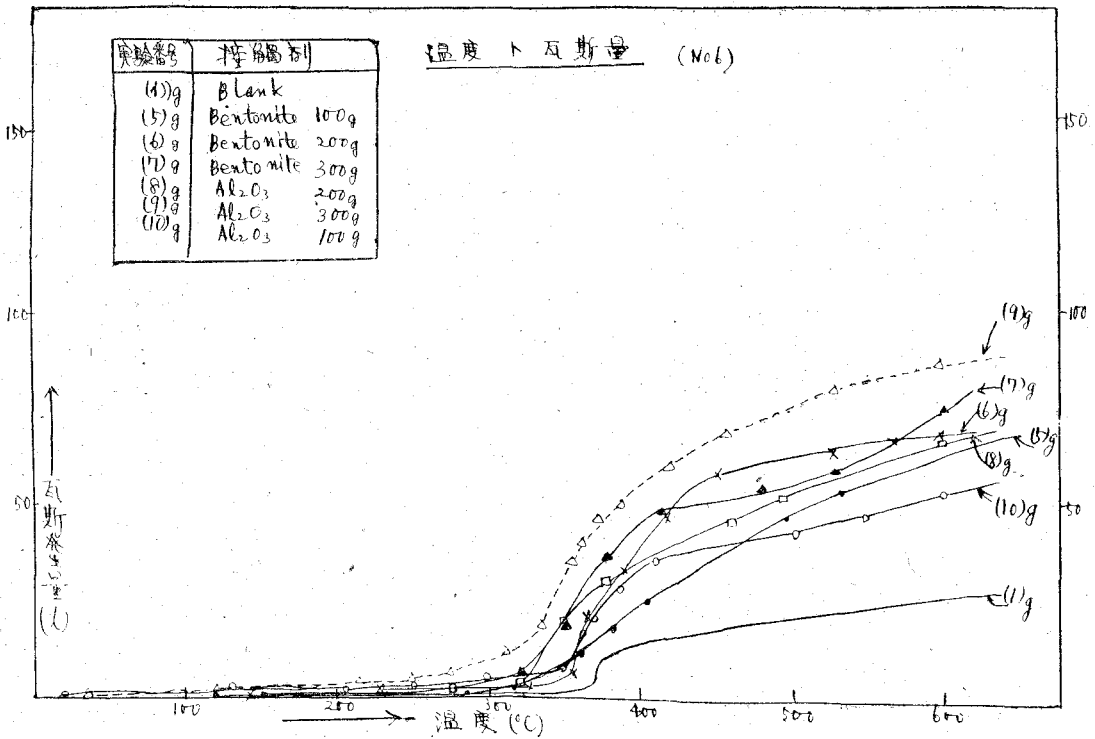
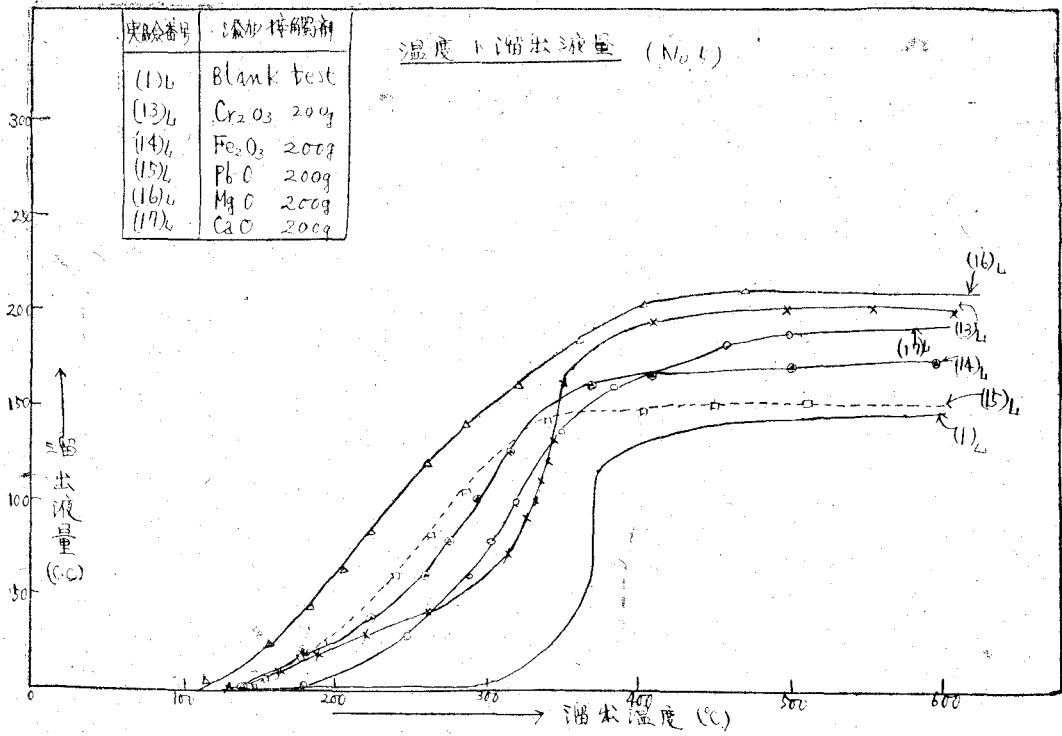
溜出液	285 g - 275 c.c.	中性油	10%
cokes	245 g	蒸溜油	
水分	28 c.c.	比重 (20°C)	1.054
脱水油	247 c.c.	屈折率 (27°C)	1.555

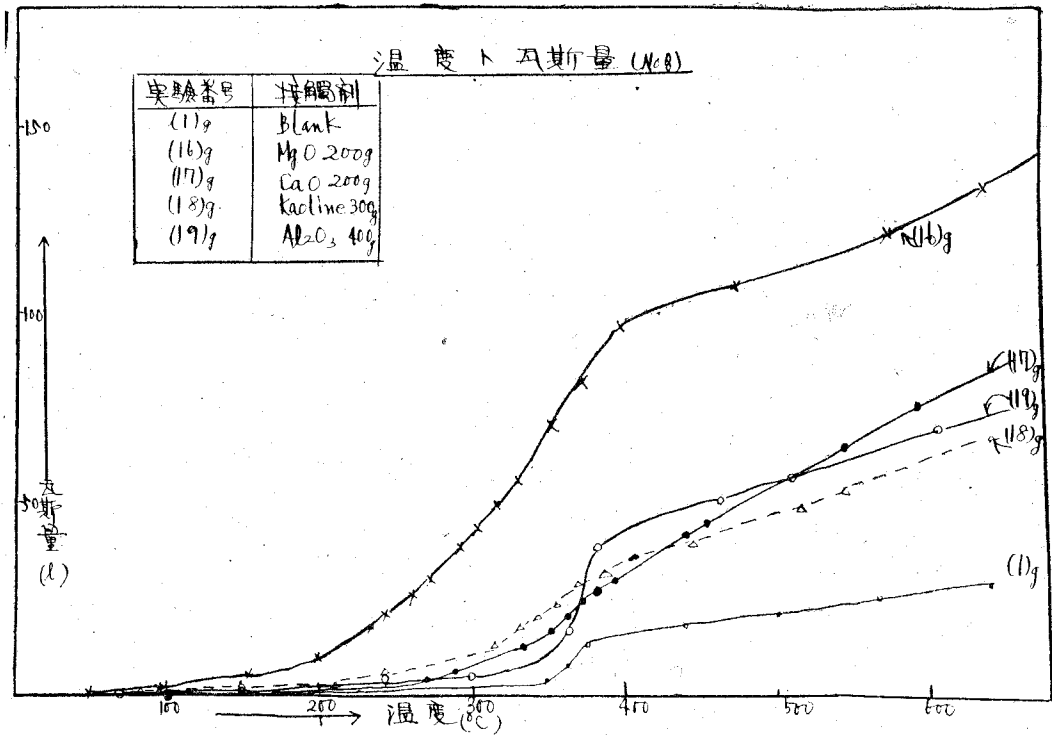
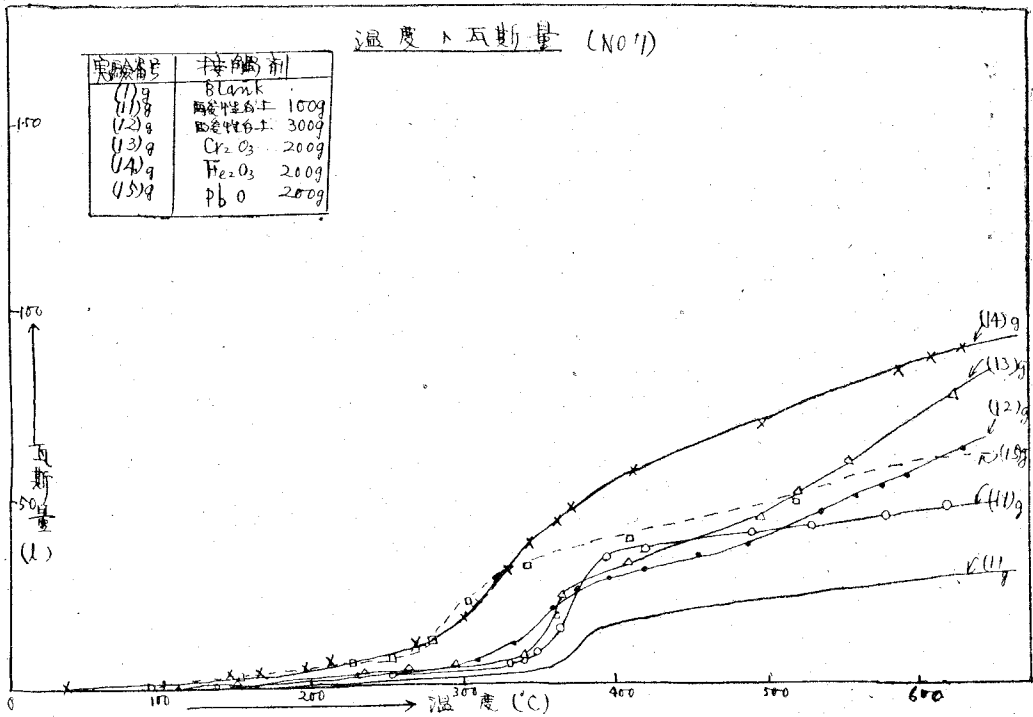
蒸 溜 試 験

溜 分 %	b.p.	溜 分 %	b.p.	溜 分 %	b.p.	溜 分 %	b.p.
初溜	176.80	25	223.98	50	243.40	75	312.20
5	209.09	30	226.93	55	246.86	80	317.60
10	216.42	35	229.02	60	257.08	81.1	318.60
15	218.52	40	232.04	65	271.40		
20	220.68	45	236.40	70	297.08		









4種類について記載したが、他の15種類については類似的なる故に、ここでは省略し、その結果を圖表 No. 1 ~ No. 8 にて表わした。

### (1) 溜出液量と温度との關係

接觸劑を加えることにより、Blank test の場合に比較し、溜出液量が増大し、同時に低沸點成分が多くなる場合が、No. 1 ~ No. 8 を通して明白に表わされている。特に分解温度が、接觸劑を加えることにより、25°C ~ 50°C も低下している。すなわち溜出液および瓦斯の温度との關係において明白にされている。また接觸劑は 300 g を限度として溜出液量は増大しない事が (No. 4) 圖において  $Al_2O_3$  の例より、明白になつている。

### (2) 乾餾瓦斯と温度との關係

溜出液と同様乾餾ガスは接觸劑を加えることにより、發生量を増大し、分解が激しくなることを示している。特記すべきことは  $MgO$  を添加した際には、發生状態が異状で、他接觸劑、Blank test の場合と比較し、分解がはなはだしく、接觸効果を十分示している。文献によれば、低温タール酸の氣相における接觸乾餾において、Blank test に比較して分解温度が低下する事實があり、特にコークスが最良とされているが、本實驗はレトルトに接觸劑を直接混入するために、瓦斯は當然加熱によりコークスと接觸劑とを通過することになる。故にコークスと接觸劑との混合物を添加した實驗に稍相似した結果になると思う。

### (3) 蒸溜油の蒸溜試驗

19種類の實驗結果を示すと、下記の如くなる。

實驗番號	No. 1 (H)	No. 2 (H)	No. 3 (S)	No. 4 (S)	No. 5 (H)	No. 6 (H)	No. 7 (H)	No. 8 (H)
溜分 vol%	b.p. (°C)							
初溜	198.48	171.19	197.01	209.00	161.30	196.36	197.49	142.17
5	213.13	217.27	212.60	216.42	202.83	226.68	217.17	205.24
10	222.68	229.04	214.66	216.42	214.26	238.16	239.38	247.30
15	231.05	231.86	218.82	218.52	222.74	255.00	264.89	271.42
20	241.85	240.66	223.98	220.68	226.75	272.90	295.83	291.30
25	252.55	260.70	224.65	223.98	232.55	292.00	319.41	307.21
30	268.04	285.32	227.26	226.93	241.80	299.64	330.04	321.37
35	279.50	305.71	230.06	229.02	249.83	314.65	338.60	330.41
40	295.09	315.45	234.51	232.04	263.47	323.13	339.15	335.71
45	307.15	324.17	239.76	236.40	278.30	330.97	342.10	340.29
50	315.34	339.24	244.94	243.40	294.60	333.93	342.94	345.72
55	322.23	339.25	254.24	246.86	298.46	337.17	344.14	350.68
60	330.00	341.45	269.00	257.08	308.86	340.50	carbonize	354.79
65	335.00	346.63	298.75	271.40	315.33	343.65	↓	357.81
70	340.30	356.43	322.55	297.08	321.80	344.76		359.80
75	↓	↓	333.63	312.20	329.98	carbonize		↓
80	carbonize	carbonize	346.83	317.60	329.35	↓		
85			358.11	318.60	331.22			

實驗番號	No. 9 (H)	No. 10 (H)	No. 11 (H)	No. 12 (H)	No. 13 (H)	No. 14 (H)	No. 15 (H)	No. 16 (H)	No. 17 (H)
vol%	b.p. (°C)								
初溜	133.46	128.60	188.64	172.73	192.20	188.62	185.47	188.62	178.15
5	232.95	235.20	219.01	209.42	211.78	214.95	215.00	212.84	195.92
10	266.95	265.12	223.01	216.78	230.85	219.58	221.30	218.13	214.87
15	292.43	292.77	227.64	218.93	243.63	224.32	225.43	222.33	222.30
20	311.76	308.90	231.89	225.27	259.66	228.73	228.63	227.64	227.51
25	323.51	316.45	232.95	239.07	277.68	234.04	235.07	230.82	231.82
30	328.47	321.85	250.00	257.52	281.16	236.17	241.63	234.00	237.17
35	340.59	325.15	265.00	268.95	283.32	238.30	245.69	241.60	242.45
40	346.35	331.51	274.00	282.54	285.47	244.66	253.03	258.52	253.00
45	349.54	334.78	280.27	286.97	289.80	252.64	270.25	276.64	261.66
50	353.81	335.87	284.35	289.40	290.00	262.84	283.05	284.36	268.00
55	360.10	336.92	293.98	291.63	291.96	270.80	290.25	288.67	272.55
60	364.47	342.35	295.13	293.66	294.12	277.04	300.41	298.41	284.37
65	368.88	350.09	carbonize	296.96	295.00	283.24	303.66	305.91	296.04
70	370.64	355.38		299.16	295.25	290.73	304.08	311.35	296.08
75	carbonize	carbonize		300.25	296.21	291.84	304.90	312.48	302.60
80	↓	↓		carbonize	carbonize	carbonize	305.14	carbonize	carbonize
85							306.50		
90							309.14		

實驗番號	No. 18	No. 19	實驗番號	No. 18	No. 19	實驗番號	No. 18	No. 19
vol%	b.p. (c.c.)		vol%	b.p. (c.c.)		vol%	b.p. (c.c.)	
初溜	178.21	129.20	30	250.97	326.15	60	296.09	341.72
5	215.04	225.00	35	259.59	329.74	65	300.05	354.01
10	222.42	249.05	40	263.84	332.10	70	302.45	357.00
15	232.92	285.50	45	271.39	335.51	75	302.76	
20	238.04	302.41	50	281.00	337.12			
25	243.36	323.05	55	289.64	339.54			

Soft pitch について考究するに、一溜分を除いては接觸劑添加により、低沸點成分に變つてゐる點は明からに接觸劑の影響である。また Hard pitch について言えば、(No. 5) 等の如く、Blank test と比較し、各溜分共に低沸點成分が多い場合と、(No. 2), (No. 8), (No. 6) 等の如く、初溜より 5~10% 溜分までは Blank test の場合に比較し低沸點成分であり、殘溜分は高沸點成分である場合との 2 つの接觸劑の影響があることがわかつた。前者は接觸的分解を起し、後者は一部接觸的分解を起すと同時に接觸的重合を起していることになる。今その種類を系列に並べると、



前者	Bentonite (100 g), 酸性白土 (100 g), 酸性白土 (300 g), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (200 g),
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (200 g), MgO (200 g), CaO (200 g), Kaoline (300 g), PbO (200 g)
後者	Bentonite (200 g), Bentonite (300 g), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (200 g), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (300 g),
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 g), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (400 g)

## (4) 中性油の性状

溜出油中より水分を分離し、これを一度蒸溜して得られた油に、20% NaOH 溶液を加えて不溶となつた油を中性油と稱す。今實驗により得られた中性油分についての物理的性質を調べた。

## (イ) 蒸 溜 試 験

vol%	b.p. °C	vol%	b.p. °C	vol%	b.p. °C
5	97.63	30	250.07	60	290.96
10	102.72	35	268.32	65	293.33
15	105.80	40	272.00	70	295.24
20	184.24	45	273.65	75	297.39
25	234.01	50	283.56	80	carbonize
30	250.07	55	289.98		

(ロ) 平均分子量 236.778 (氷點降下法)

$$M = K \frac{g}{G \Delta T}$$

$M$ : 溶質分子量 236.7

$K$ : 5120 (Benzene): 恆數

$g$ : 溶質の重量

$G$ : 溶媒の重量 (Benzene) 15 × 0.87

$\Delta T$ : 凝固點降下 0.285

(ハ) 屈 折 率 1.6070 (25°C)

(ニ) 比 重 1.072 (20°□20°)

## (5) コークスおよびガスの性状

コークスは無接觸劑のときは蜂の巣の如く Porous なものになるが、白土等の接觸劑を添加した場合に、Gas cokes 化し、強度を増加す。瓦斯は一般に接觸劑を入れたとき、發生量多し。瓦斯分析は ORSAT's method を用いた。H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> は爆發分析にて測定した。瓦斯熱量平均 5000 cal/m<sup>3</sup>, 50~90 l / 600°C (No catalyser) の瓦斯量である。

乾留一覽表 (A)

實驗 番號	pitch (g)	接觸劑 (g)	乾留溫度 (°C)	瓦斯量 600°C	溜出油 (g)	コークス (g)	水分 (c.c.)	中性油 (%)
1	500 (H)	NO	191~581	29.80	157	288	23.4	15
2	500 (H)	酸性白土 250 g	110~545	87.00	217	487	41.0	20
3	500 (S)	NO	148~528	51.55	296	156	29.0	10
4	500 (S)	酸性白土 100 g	115~429	73.50	285	245	28.0	10
5	500 (H)	Bentonite 100 g	112~600	64.31	190.6	353	36.0	25
6	500 (H)	Bentonite 200 g	228~528	70.00	181	420	24.0	25
7	500 (H)	Bentonite 300 g	105~533	76.89	242	531	44.0	20
8	500 (H)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 g	100~460	69.03	274	375	60.0	20
9	500 (H)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 300 g	101~491	96.03	275	450	100.0	20
10	500 (H)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100 g	99.2~409	55.00	226	352	55	25
11	500 (H)	酸性白土 100 g	131~534	41.70	214	336	40	15
12	500 (H)	酸性白土 300 g	122~557	56.38	250	503	70	25
13	500 (H)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 g	141~499	71.91	219	458	30	20
14	500 (H)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 g	140~500	81.35	217	437	35	20
15	500 (H)	PbO 200 g	130~450	52.53	162	395	35	25
16	500 (H)	MgO 200 g	103~473	127.48	224	337	62	25
17	500 (H)	CaO 200 g	154~498	75.30	200	462	43	20
18	500 (H)	Kaoline 300 g	100~538	55.43	211	522	40	18
19	500 (H)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 400 g	108~408	70.00	215	405	50	20

乾 餾 一 覧 表 (B)

實驗 番號	蒸溜油 比重 27/27	蒸溜油 屈折率 (20°C)	採取 gas 温度 (°C)	ガ ス 組 成							ガス熱量 Cal/m <sup>3</sup> Sensible heat を除く	コークス の 特 徴
				CO <sub>2</sub>	CmHn	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
1	1.092	1.5830	350 400	6.5 2.5	2.0 0.2	8.5 12.01	19.05 24.21	8.0 4.16	22.01 20.11	33.94 36.81	4789,577 4693,434	膨潤し、緻密 ならず
2	1.060	1.5810	600	0.2	0.3	15.05	50.05	2.6	17.11	14.69	3499,809	gas cokes 化 し、緻密なり
3	1.057	1.5810	350	2.5	4.5	20.01	15.01	6.5	25.67	25.81	5900,000	膨潤し、緻密 ならず
4	1.054	1.5550	350	1.0	0.6	11.6	36.6	4.3	26.42	19.48	3545,888	少量緻密化す
5	1.135	1.5983	350 500	0.7 1.0	2.1 2.7	11.4 14.3	35.6 27.65	4.3 5.4	26.40 20.81	19.50 30.54	3944,560 4728,220	同上
6	1.092	1.5832	500	1.6	0.9	12.6	47.39	0.3	4.9	29.41	4177,920	cokes 化し、 良好
7	1.081	1.5764	350	1.0	0.3	15.38	48.01	0.5	3.8	31.61	5006,700	同上
8	1.102	1.5804	350	9.5	1.5	12.10	40.42	11.1	0.51	34.81	5468,203	cokes 化し、 稍良好
9	1.122	1.5975	350	10.0	2.0	10.5	27.0	4.5	10.01	35.99	4309,840	cokes 化し、 良好
10	1.096	1.5901	350	6.73	1.8	10.9	30.41	3.6	11.01	35.55	5177,232	cokes は不 良膨潤
11	1.109	1.5779	350	2.85	0.5	13.95	23.94	8.0	14.39	36.37	4619,204	cokes は稍不 良
12	1.097	1.5929	350	6.6	2.9	6.6	16.94	4.5	19.63	42.83	5839,404	gas cokes 化 し、緻密化す
13	1.067	1.5592	350	4.3	4.1	8.0	40.01	10.5	16.2	24.89	5293,303	稍 良 好
14	1.051	1.5038	350	5.8	3.2	10.0	35.01	12.0	18.2	15.79	4044,735	同上
15	1.043	1.5547	350	3.9	2.1	8.4	28.92	11.5	15.9	29.28	5984,268	膨潤して不 良
16	1.035	1.5497	350	5.1	1.9	5.8	38.01	5.0	10.0	34.19	4997,901	膨潤して不 良
17	1.033	1.5468	350	9.7	2.4	7.0	25.93	9.9	13.2	31.87	4948,177	稍 良 好
18	1.065	1.5682	350	7.4	1.5	9.1	30.13	10.4	19.4	22.07	3837,812	gas cokes 化 良好
19	1.093	1.5900	350	7.0	2.4	11.00	24.36	5.0	11.20	39.94	5645,067	同上

(6) 溜出液量および瓦斯量について

溜出液量の多少に並べると

(A) Hard pitch (weight)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (300 g) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (200 g) > 酸性白土 (300 g) > Bentonite (300 g) > MgO (200 g)  
 >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (200 g) >  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (200 g) > Kaoline (300 g) > 酸性白土 (250 g) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (400 g)  
 > 酸性白土 (100 g) > CaO (200 g) > Bentonite (200 g) > PbO (200 g) > Blank test

(B) Soft pitch

Blank test > 酸性白土 (100 g)

瓦斯量の多少に並べると

(C) Hard pitch

MgO (200 g) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (300 g) > 酸性白土 (250 g) >  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (200 g) > Bentonite (300 g)  
 > CaO (200 g) >  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (200 g) >  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bentonite (200 g)} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 (400 \text{ g}) \end{array} \right\}$  >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (200 g) > Bentonite  
 (100 g) > 酸性白土 (300 g) > Kaoline (300 g) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 g) > PbO (200 g)  
 > 酸性白土 (100 g) > Blank test

(D) 脱水蒸溜油量の大小について

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (200 g) > Bentonite (300 g) >  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (200 g) >  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (200 g) > 酸性白土 (300 g)  
 > 酸性白土 (250 g) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (300 g) > 酸性白土 (100 g) >  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 (100 \text{ g}) \\ \text{Kaoline (300 g)} \end{array} \right\}$  >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (400 g)  
 > MgO (200 g) >  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO (200 g)} \\ \text{Bentonite (200 g)} \end{array} \right\}$  > Bentonite (100 g) > Blank test > PbO (200 g)

(7) 乾餾一覽表

接觸劑を添加した結果を表に纏めると, (A), (B) になる。

### 第 3 章 結 論

軟ピッチを乾餾すれば, その半量の高級タール酸を得る。硬ピッチでは Blank test の場合に約 20% の高級タール酸を得るが, 接觸劑の種類と量とを種々變えることにより, 最高 40% の高級タール酸を得る。高級タール酸は Xylenol 以上の高沸點酸性油であつて, 若干の中性油を含む。中性油の含有量は接觸劑の添加により増大する。特に硬ピッチにおいては Blank test の場合に 15% の中性油を含有するも, 接觸劑の種類, 量を變えることにより, 最高 25% まで増大する。次に下記の條件から, この實驗が工業化された。すなわち,

(1) 乾餾により得られた瓦斯は平均  $5000 \text{ cal/m}^3$  であり, 一般の燃料用に供する故に, これを瓦斯タンクに充し, 乾餾加熱用に供す。

(2) 溜出液は Xylenol 級以上の高沸點酸性油が大部分であり, 消毒劑 (すでに東京傳染病研究所にて測定した結果, 消毒効果として石炭酸係數 4), 合成樹脂等の利用法が考えられる。

(3) 装置としては複雑性を持たぬため、容易に操業出来る。

(4) 副産物としてのコークスは、 $Al_2O_3$ 、酸性白土、Bentonite、Kaoline 200 g~300 g を接觸劑として用いることにより、瓦斯コークス化し、燃料として優秀な性質を帯びてくる。かつまたこれらの接觸劑は安價である。以上の條件等より、中小企業化されたものである。

終りにあたり、本實驗に終始御指導下さつた東京工大教授永廻登、松本基太郎助手および、本研究報告記載に御努力下さつた室蘭工大進藤益男教授に感謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

工業化學雜誌 Vol. 34, 935. 1931

工業化學雜誌 Vol. 34, 944. 1931

工業化學雜誌 Vol. 34, 671. 1931

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)

# 電極反應速度の解析について

進藤 益 男

## A General Theory of the Electrode Reaction Velocity

Masuo Shindo

### Abstract

The method that was adopted in the theory of the catalytic reaction velocity by the author, has developed the theory of the electrode reaction velocity taking the electrode potential, absolute activity of metal electron, and the transition probability between electronic states into consideration properly. Then the relation between the electrode reaction velocity, electrode potential, composition, and temperature has been generally dealt with.

### 序 言

電極反應の物理化學的研究の目標は與えられた電極に對して、電流密度によつて示される電極反應速度を電極電位 (正確には電位分布)、溫度、電極に接している溶液および氣相の化學種の組成等の函數として求めること、すなわち反應動力學的研究の完結である。電極反應速度が種々な引變數によつて如何に變化するかは反應機構によつてちがう。反應機構を假定すれば速度表式の形は一般理論からある程度まで知り得るであろう。故に實測結果を理論を用いて検討すれば反應機構、速度表式等がある程度まで明らかにすることができる。著者は本論文において著者がまえに展開した接觸反應の一般理論<sup>1)</sup>に電極電位、金屬電子の活動量、電子状態の遷移確率等を適當に導入し電極反應速度の一般論を構成する。この方法はすでに水素電極反應の理論に適用し<sup>2)</sup>、また酸素陽極反應<sup>3)</sup>の理論にも適用しつつある。

### § 1. 平衡電極の電位、過電壓

問題にしている電極反應の化學量論的方程式を次の如くとする。

- 1) 進藤：北大工彙報，第3號，113 (1949)；室蘭工大研報，第1號，60 (1950) 又は 岡本・進藤：硫安技術，第10號，49 (1950)。
- 2) 本稿と同時登載。
- 3) 進藤：電氣化學會北海道大會 (昭25年8月) 講演。

$$\delta = \varepsilon' + \nu \varepsilon_m \quad \dots\dots\dots (1)$$

$\delta$  は左系,  $\varepsilon'$  は右系を構成する化学種で必ずしも 1 箇ではなくその中にはイオンも入っている。 $\varepsilon_m$  は金属電子,  $\nu$  は正整数である。

電子の電荷を  $-e$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon'$  の電荷を  $Z_\delta$ ,  $Z_{\varepsilon'}$  とすれば

$$Z_\delta = Z_{\varepsilon'} - \nu \quad \dots\dots\dots (2)$$

$i$  なる化学種の絶対活動量を  $\lambda_i$ , 化学位を  $\mu_i$  で示す。 $k$  を BOLTZMANN 常数,  $T$  を絶対温度とすれば

$$\mu_i = kT \ln \lambda_i$$

である。 $\lambda_\delta$  は  $\delta$  を構成している各化学種の絶対活動量の連乗積である。金属電子の仕事函数を  $\phi$  とすれば

$$\left. \begin{array}{l} \mu_{\varepsilon_m} = -\phi - e\eta \\ \lambda_{\varepsilon_m} = \exp \frac{-\phi - e\eta}{kT} \end{array} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$\eta$  は電極電位である。

気相として存在する化学種を一般に  $j$  で示せば

$$\lambda_j = N_j / f_j \quad \dots\dots\dots (4)$$

$N_j$  は単位體積中の  $j$  の箇数,  $f_j$  は同じく状態和である。 $f_j$  は高圧になれば  $N_j$  および気相中の他成分の分壓, 等にも影響を受ける。(4) の例としては論文 (2) の §1. の  $f_{H_2}$  の表式を参照されたし。次に溶液中の化学種を一般に  $k$  で示せば

$$\lambda_k = \lambda_{k_0} C_k \exp \frac{\nu_k e \eta_k}{kT} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$\nu_k e$  は  $k$  の電荷,  $\eta_k$  は  $k$  の存在する場所の電位,  $C_k$  は  $k$  の濃度である。 $\lambda_{k_0}$  は温度に最も大きく依存する因数であるが, 正確には溶液の組成に依存するであろう。

(1) なる過程が平衡になつていれば

$$\lambda_\delta = \lambda_{\varepsilon'} (\lambda_{\varepsilon_m})^\nu \quad \dots\dots\dots (6)$$

平衡であるから溶液の電位がほとんど平らになつているとする。與えられている  $T$ ,  $\lambda_\delta$ ,  $\lambda_{\varepsilon'}$  に対して任意の  $\eta$  では (6) は成立せず  $\eta$  が, あるいは  $\eta_r$  なる値の場合にのみ (6) は満され (1) なる過程は平衡となる。 $\eta_r$  を  $T$ ,  $\lambda_\delta$ ,  $\lambda_{\varepsilon'}$  を指定された場合の平衡電位 (可逆電位) と呼ぶ。(3) 中の  $\eta$  を  $\eta_r$  として (6) に代入し

$$\eta_r = \frac{kT}{\nu e} \ln \frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} - \frac{\phi}{e} = \frac{1}{\nu e} (\mu_{\epsilon'} - \mu_{\delta}) - \frac{\phi}{e},$$

$$\exp \frac{e\eta_r}{kT} = \left( \frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \exp \frac{-\phi}{kT} \dots\dots\dots (7)$$

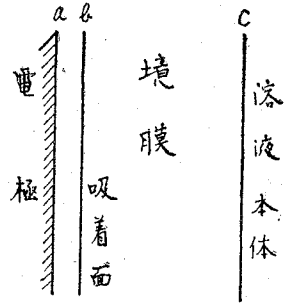
あるいは (1) が平衡を呈している場合の  $\mu_{\epsilon m}$  を特に  $\mu_{\epsilon m, r}$  とすれば

$$\mu_{\epsilon m, r} = -\phi - e\eta_r = \frac{kT}{\nu} \ln \frac{\lambda_{\delta}}{\lambda_{\epsilon'}} = \frac{(\mu_{\delta} - \mu_{\epsilon'})}{\nu} \dots\dots\dots (8)$$

電位の基準として溶液の電位をとれば (5) の  $\eta_k = 0$  となつて便利である。

次に (1) が平衡にない場合を考える。溶液を一應第 1 圖のような諸領域に分けて考える。

溶液本體では對流、攪拌等によつて組成が均一になつてい  
しろう。この中をイオンは電位勾配(電場)の存在によつて動く。  
境膜はほとんど靜止の状態にある。この中をイオンは濃度勾配、  
電位勾配の存在によつて動く。すなわち溶液内電位は一定では  
ない。また  $\lambda_{\delta}$ ,  $\lambda_{\epsilon'}$  も  $\delta$ ,  $\epsilon'$  の存在する場所によつて異なる。



第 1 圖

(1) なる反應の原系は吸着面に接した位置 (境膜層の一番電極に  
近い所) にある  $\delta$ ,  $\epsilon'$  である。(1) なる反應を考えるときは  $\lambda_{\delta}$ ,  
 $\lambda_{\epsilon'}$  はその場所におけるものである。基準電位をこの場所の電  
位とする。もし境膜層をイオンが通過することに對する抵抗が  
充分小さく  $b$  なる位置と  $c$  なる位置の  $\lambda_{\delta}$ , 同じく兩位置の  $\lambda_{\epsilon'}$  が等しくなつてい  
 $\lambda_{\delta}$ ,  $\lambda_{\epsilon'}$  等として  $c$  なる位置のものとつてもよい。基準電位として  $c$  なる場所のものとする。  
さらに溶液本體の通過が容易であり溶液本體ではほとんど一定電位であるならば  $\lambda_{\delta}$ ,  $\lambda_{\epsilon'}$  と  
して溶液本體のものとつてもよるしい。この場合は基準電位として溶液本體のものとする。

さて反應が起つている場合、電極電位を  $\eta$  とすれば (7) によつて與えられる  $\eta_r$  に對して  
 $\eta - \eta_r$  を過電壓と名づける。

$$\eta - \eta_r = -(\mu_{\epsilon m} - \mu_{\epsilon m, r}) / e \dots\dots\dots (9)$$

$$\lambda_{\epsilon m} = \exp \frac{-\phi - e\eta}{kT} = \exp \frac{-\phi - e\eta_r}{kT} \exp \frac{-e(\eta - \eta_r)}{kT}$$

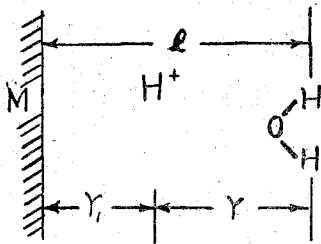
$$= \left( \frac{\lambda_{\delta}}{\lambda_{\epsilon'}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \exp \frac{-e(\eta - \eta_r)}{kT} \dots\dots\dots (10)$$



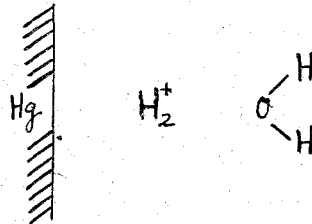
§ 2. 電極面の化学種

電極面上の (1) なる反応が起きている場所、すなわち活性點は種々なる構造のものがあるであろう。

水素電極を例にとれば、例えば Ni 電極においては、電極表面に現われている (110) 面上の二つの Ni を以て一つの活性點を構成し、反応は二つの Ni に吸着した二つの H が結合する段階を含むと考えられる。また H<sup>+</sup> の放電では第 2 圖の如く活性點が一つの金属原子 M である。H<sup>+</sup> は M と H<sub>2</sub>O の中間で放電するものと考えられる。また Hg 電極においては第 3 圖の如く一つの Hg が活性點となり H<sub>2</sub><sup>+</sup> がその Hg と H<sub>2</sub>O の中間で放電するという説がある。



第 2 圖



第 3 圖

以下簡単のため、電極を與えた場合、ある電位の範囲内で事実上有効な活性點の種類は 1 種とし、その箇数を電極面單位面積當り Z 箇とする。活性點に存在し得る化学種は、例えば水素電極の場合は H<sup>+</sup>, 2H<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> + H, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H, 2H, H<sub>2</sub>O 等であると考えられる。ここに例えば H と H<sup>+</sup> との嚴密な區別が存在するわけではない。比較的完全に金属原子と等極結合をなしていると思ふされる水素原子を H と書くに過ぎない。

さて  $\theta_i$  を  $i$  なる化学種が活性點上に存在する確率、 $\theta_0$  を活性點が空いている確率、 $a_i$  を  $i$  なる化学種の吸着状態の狀態和、 $\lambda_i$  を  $i$  なる化学種の絶體活動量とすれば

$$\left. \begin{aligned} \frac{\theta_i}{\theta_0} &= a_i \lambda_i \\ \theta_0 + \sum_i \theta_i &= 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

あるいは

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \quad \theta_i = \frac{a_i \lambda_i}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \quad \dots\dots\dots (12)$$

上式はすべての化学種について吸着平衡にあるとして導かれたものであるが、もし、 $i$  なる化学種について平衡になつていないならば、吸着状態に對する絶體活動量  $\lambda_{ai}$  を氣相のもの

$\lambda_i$ とは區別しなければならず、上式中の  $\lambda_i$  は  $\lambda_{ai}$  で置き換えなくてはならない。

$a_i$ 等は近似的に(4)の  $f_j$ の場合と同様に與えられるが、吸着状態に對するものであるから、竝進、廻轉、等は制限され、その代りに、振動に對する自由度が増し、種々な固有振動に對する状態和が因子としてふえてくる。

例として、水素電極の場合の  $H^+$  を取り  $H^+$  を 1 なる添數で表わす、この場合は三つの自由度は全部振動となる。 $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  を固有振動數とすれば

$$a_1 = e^{-\frac{E_1}{kT}} \prod_n^{1-3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_n}{kT}}\right)^{-1} \dots\dots\dots (13)$$

ただし、

$$E_1 = U_1 + \sum_n \frac{h\nu_n}{2} + \sum u_{1i} \theta_i + e \zeta_1 \dots\dots\dots (14)$$

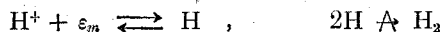
$U_1$  : 電極面と溶液内の化學種、例えば  $H_2O$  との中間で振動状態にある  $H^+$  に對する極少ポテンシャルエネルギー

$\zeta_1$  : 吸着状態の  $H^+$  の平均位置における電位

$u_{1i}$  : 着目している活性點の周りの活性點が、全部  $i$  なる化學種で占められている場合、中央の  $H^+$  とそれらとの間の總反撥ポテンシャル

$a_i, \lambda_i$ 等を理論的に算出し得るならばそれから  $\theta_i$ 等も決定されるが、これは現在のところほとんど不可能である。

反應機構の考察を用いずどの  $\theta_i$ が比較的大きいか等を決定できるならば、これから律速段階等の想像もなし得るわけであるが、それは必ずしも可能なものでないことに注意しなければならぬ。何故ならば、 $\theta_i$ は  $a_i \lambda_i$ に比例するが、 $\lambda_i$ は反應機構の考察をある程度なした上、例えば反應機構が與えられてはじめてその型が定まつてくるからである。例として水素電極における  $\theta_H$ を考へて見る。もし



ならば、前の部分平衡の條件より

$$\lambda_H = (\lambda_{H^+}) (\lambda_{\varepsilon_m}) \dots\dots\dots (15)$$

もし



ならば

$$\lambda_H = \lambda_{H_2} / (\lambda_{H^+}) (\lambda_{\varepsilon_m}) \dots\dots\dots (16)$$

となり $\eta$ をさげて、 $\lambda_{en}$ を大にすれば、前の機構では $\theta_H$ は大となるが、後の方ではかえつて小となる。

ところで $a_i$ の方は機構とはあまり関係なく考察され得よう、 $a_{H^+} \equiv a_1$ は $H_2O$ のような $H^+$ との間の引力ポテンシャルの大きいものが界面に接している溶液中に存在していることによつてはじめて有限の $\theta_{H^+}$ を興える程度に大となると考えられる。また $\epsilon_i$ を負とすると $a_i$ は $|\epsilon_i|$ が大となる程、すなわち $\eta$ が低い程、大となることを注意する。

### § 3. 電極反応速度

陽極では陽極反応を(1)なる形式で表わした場合 $\eta - \eta_r > 0$ ならば反応は全體として左から右へ進む。以下陽極に對しては(1)の形式で左から右へ進む方向(電子を金屬へ興える方向)を正反応、逆方向に進む反応を逆反応と稱する。陰極では陰極で起つてゐる反応を同様(1)なる形式で表わすと $\eta - \eta_r < 0$ では反応は差引右から左へ進む。以下陰極反應に對しては(1)の形式で右から左へ進む方向(金屬電子が出る方向)を正反応と稱する。一般に始原系を $\delta$ 、生成系を $\epsilon$ で示す。

最初に水素電極反應における $H + H \rightleftharpoons H_2$ の如く、電子状態の遷移を含まない段階に對する速度を述べておく、このような反應系のポテンシャルエネルギー曲面が1枚と見做してよい場合は接觸反應に對する活性點1箇當りの正反應速度 $\bar{v}$ は

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a^* \lambda_\delta = \kappa \frac{kT}{h} \frac{1}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} a^* \lambda_\delta \quad \dots\dots\dots (17)$$

あるいは

$$= \kappa \frac{kT}{h} \theta_n \frac{a^*}{a_n} \lambda_{(\delta-n)} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし  $\kappa$  : 通過係數

$a^*$  : 遷移状態にある系(すなわち活性系)に對する状態和

$\lambda_{(\delta-n)}$ は $\lambda_\delta/\lambda_n$ である。もし $n$ なる化學種が $\delta$ の中に含まれていてかつ吸着平衡にある場合は $(\delta-n)$ は $\delta$ より $n$ を取り去つた系と見做してもよい。

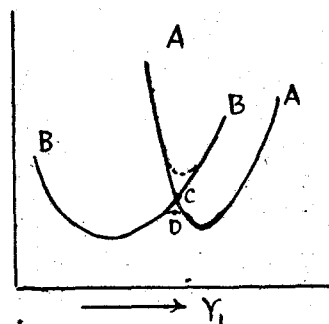
實際に觀測される速度を活性點1箇當りに割付けたもの、 $v$ は $\bar{v}$ を活性點1箇當りの逆反應速度とし

$$v = \bar{v} - \bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_\delta - \lambda_\epsilon) \quad \dots\dots\dots (19)$$

$a^*$ は近似的に $a_i$ と同じ方針であたえられる。(13), (14)より類推し得るように $a^*$ は活性系と吸着化學種間の相互作用に影響される。次に電子状態の遷移を伴う場合を述べる。例

として水素電極反応における  $H^+ + e_m \rightleftharpoons H$  を取る。

始原系に含まれる金属電子  $e_m$  のエネルギーは密接した準位を形成しているので、 $(H^+ + e_m)$  の電子状態は一つのもつと見做すわけにはゆかない。しかし、ここでは簡単のため、反応に關係する  $e_m$  はある一つの準位にあるとする。例えば、真空中の電子に比して  $-\phi$  のエネルギーを持つ、すなわち Fermi エネルギーを持つ準位とし、したがつて  $(H^+ + e_m)$  は一つの電子状態にあるものとする。多数の電子のエネルギー準位からの遷移として取扱には GURNEY の理論があるが、これに對しては論文 (2) で述べる。第 2 圖において、 $l$  はほとんど一定とすれば、 $H^+$  と金属原子の距離  $r_1$  を指定すれば、 $H^+$  の他の座標、 $r_2, r_3$  を種々に變えて  $(H^+ + e_m)$  なる系の一つの極小ポテンシャルエネルギーが得られる。これを  $r_1$  の函数として第 4 圖に A—A として示す。同様生成系、H に對するものを B—B として示す。A なる電子状態と B なる電子状態に對する兩曲線は交わるが、實際は共鳴によつて點線として示すように、上方の B—A と下方の A—B とに分れる。自由度が大きい一般の系の遷移に對しても  $r_1$  なる變数を適當にとることによつて同じことがいえる。點線間が (すなわち共鳴エネルギーの 2 倍が) 充分にひらけば、反應は事實上、下方の A—B なる一つの電子状態におけるものとなり、電子状態の遷移を含まず (17)~(19) を使えることになる。



第 4 圖

共鳴エネルギーを  $V_{AB}$  とせば、それが小さくなると A 状態の系の  $r_1$  が漸次小さくなつて、交點 C を通過しても B 状態の方へ移りにくくなり、元の A 状態でとどまることになる。系が C なる状況を通じた場合 A より B 状態へ遷移する確率を  $P$  とする。例えば自由度が 1 の場合は次の如く表わされる。

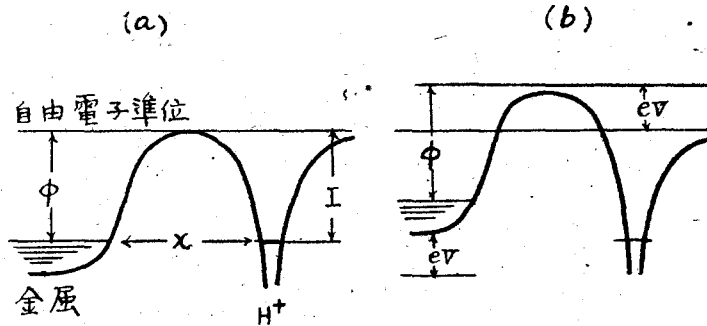
$$P = 1 - \exp \left\{ \frac{-4\pi^2 |V_{AB}|}{h\nu \left| \frac{dE_A}{dr_1} - \frac{dE_B}{dr_1} \right|} \right\} \dots\dots\dots (20)$$

$E_A, E_B$  は各々 A および B 状態のポテンシャルエネルギーであり、分母の微分係数は交點 C におけるものをとる。(20) の  $\nu$  は交點附近の系の速度である。(20) において  $\nu$  の種々なる値に對する  $P$  の平均値を改めて  $P$  とし、これを自由度の大きい一般の場合に擴張し

$$\nu = \kappa P \frac{kT}{h} \cdot \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_\delta - \lambda_\epsilon) \dots\dots\dots (21)$$

通常は  $P$  は  $\kappa$  の中に含まれているが、ここでは  $\kappa$  は遷移状態法において、平衡系に對する統計力學を用いていることよりくる補正因子と見做しているので、(21) では  $\kappa$  の外に  $P$  なる因

子を入れておいた。 $V_{AB}$ はAおよびBなる電子状態に対する電子の波動関数が重なり合えば合う程大となる。反対の傾向であれば $V_{AB}$ は小となり、 $P$ は0に近づく。



第 5 圖

第5圖(a)に例として水素電極をとり金属および $H^+$ よりの力のある場にある電子のポテンシャルエネルギーを定性的に曲線で示す。水平線はエネルギー準位である。(b)は同様に、金属に $\eta \equiv -V$ なる電圧がかかった場合を示す。A状態の電子雲はほとんど金属の方に、B状態のものは $H^+$ のある位置に存在していて、A状態に対するトンネル効果によつて、金属外にしみ出た部分がB状態のものと重なり、 $V_{AB} \approx 0$ ならしめる。トンネル効果を起す度合は電子に対するポテンシャル障壁の高さと、厚さ( $x$ )が大なる程小さい。電圧がかかっているれば更に $V/x$ にも依存しよう。したがつて $P$ は $\phi, x, \eta/x$ の函数であり、 $\phi$ が大きい程小さくなる傾向があるであろうことをここで注意しておく。

#### § 4. 電極反応速度と電極電位

次に第4圖のDで示される活性系のエネルギーが $\eta$ のみを変えた場合どう変わるかを見よう。近似的にDの代りにCの位置におけるエネルギーの変化を見よう。この位置ではAおよびBなる電子状態に対するエネルギー $E_A$ および $E_B$ は等しく、また $E_A$ の値はそういう条件の下に極値となつている、その値を $E^*$ とする。

$$E_B - E_A = 0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

$E^*$ はLAGRANGEの未定係数法を使い

$$E^* = E_A + \alpha (E_B - E_A) \quad \dots\dots\dots (23)$$

と置き、例えば水素電極における $H^+$ の放電の場合は

$$\frac{\partial E^*}{\partial r_1} = \frac{\partial E^*}{\partial r_2} = \frac{\partial E^*}{\partial r_3} = 0 \quad \dots\dots\dots (24)$$

と(22)を $r_1, r_2, r_3, \alpha$ に対する聯立方程式として解き、それを $E_A$ に代入すれば得られる。

$\frac{dE^*}{d\eta}$  をしばらく  $\eta$  のみを變えた場合のものとし

$$\begin{aligned} \frac{dE^*}{d\eta} &= \frac{\partial E^*}{\partial \eta} + \sum_j \frac{\partial E^*}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial \eta}, \quad (x_j = r_1, r_2, r_3, \alpha) \\ &= (1 - \alpha) \frac{\partial E_A}{\partial \eta} + \alpha \frac{\partial E_B}{\partial \eta} \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

$\alpha$  の大きさの程度を推定してみる。 $\frac{\partial E^*}{\partial r_1} = 0$  に (23) を代入し、それより  $\alpha$  を表わしてみると

$$\alpha = \frac{\frac{\partial E_A}{\partial r_1}}{\left(\frac{\partial E_A}{\partial r_1} - \frac{\partial E_B}{\partial r_1}\right)} \dots\dots\dots (26)$$

一般に第 4 圖の場合の如く、交点 C では  $\frac{\partial E_A}{\partial r_1}$  と  $\frac{\partial E_B}{\partial r_1}$  とは異符號で

$$0 < \alpha < 1 \dots\dots\dots (27)$$

自由度が大きい一般の場合でも (25) における  $x_j$  の數がふえるだけで  $r_1$  を適當にとれば同様に論ずることができる。

實測によると  $\ln \bar{v}$  對  $\eta$  を點綴すれば  $\eta$  の相當廣い範圍で直線となる場合が多い。すなわち

$$\bar{v} \propto \exp \frac{\tau e \eta}{kT} \dots\dots\dots (28)$$

と考へた時  $\tau$  がほとんど常數となる場合が多い。陽極の正反應に對しては  $\tau$  は正であり、陰極の正反應に對しては  $\tau$  は負になる。そこで陽極での  $\bar{v}$  を  $\eta$  の函數とみた場合  $\ln \bar{v}$  對  $\eta$  の曲線の傾きを規定する

$$\tau \equiv \frac{kT}{e} \frac{\partial (\ln \bar{v})}{\partial \eta} \dots\dots\dots (29)$$

なる數を導入する。同様陰極反應の正反應  $\bar{v}$  に對し

$$\tau' \equiv - \frac{kT}{e} \frac{\partial (\ln \bar{v})}{\partial \eta} \dots\dots\dots (30)$$

まず  $\tau$  を (21) より一般的に表わして置こう。

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{kT}{e} \frac{\partial \ln \kappa P}{\partial \eta} + \frac{1}{e} \left\{ \frac{\partial (kT \ln a^*)}{\partial \eta} + \frac{\partial (kT \ln \lambda_\delta)}{\partial \eta} - \frac{\sum_i (a_i \lambda_i) \frac{kT}{(a_i \lambda_i)} \frac{\partial (a_i \lambda_i)}{\partial \eta}}{(1 + \sum a_i \lambda_i)} \right\} \\ &= \frac{kT}{e} \frac{\partial \ln \kappa P}{\partial \eta} - \frac{1}{e} \left\{ \frac{\partial (\mu_s^* - \mu_\delta)}{\partial \eta} + \sum_i \theta_i \frac{\partial (\mu_i - \mu_{si})}{\partial \eta} \right\} \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

$\mu_s^*$  : 一つの活性点における活性系の化学ポテンシャルで  $-kT \ln a^*$  で定義されたもの。

$\mu_s$  :  $kT \ln \lambda_s$  すなわち原系の化学ポテンシャル。

$\mu_i$  :  $kT \ln \lambda_i$  すなわち  $i$  なる化学種の化学ポテンシャル。

$\mu_{si}$  :  $i$  なる化学種の一つの活性点に存在している状態の局所化学ポテンシャルで、  
 $-kT \ln a_i$  で定義されたもの。

$\tau$  に対しては (30) より (31) と同形式に  $-1.0$  を乗じたもので表わされる。

(31) を使う場合は  $\frac{\partial \mu_s^*}{\partial \eta}$  の代りに (25) で表わされた  $\frac{dE^*}{d\eta}$  を用いる。(31) は  $\theta_i$  の変化によつて  $\tau$ ,  $\tau'$  がどのように変化するかを明瞭に表わしていることを注意する。

次に  $\delta \rightarrow \epsilon' + \nu \epsilon_m$  なる反応の正逆両速度の比は

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}'} = \frac{\lambda_\delta}{(\lambda_{\epsilon'}) (\lambda_{\epsilon_m})^\nu} = \exp \frac{\nu e (\eta - \eta_r)}{kT} \dots \dots \dots (32)$$

また原系、生成系間の化学ポテンシャルの差は、

$$-\Delta\mu = kT \ln \frac{\lambda_\delta}{\lambda_{\epsilon'} (\lambda_{\epsilon_m})^\nu} = \nu e (\eta - \eta_r) \dots \dots \dots (33)$$

$\delta \rightarrow \epsilon' + \nu \epsilon_m$  が律速段階を表わしていれば (32) の  $\nu$  は律速反応が 1 回起つた場合に移行した電子の数である。例えば水素電極において  $H \rightleftharpoons H^+ + \epsilon_m$  ならば  $\nu = 1.0$  である。律速反応の原系生成系に中間化合物が含まれている場合は  $\nu$  としてその律速反応が 1 回起きた場合全體として移行する電子の数とすればやつぱり上式は成立する。(部分平衡の条件を考慮すればよい)。例えば論文 (2) を参照すれば  $H_2 \rightleftharpoons H + H$  ならば  $\nu = 2.0$  である。

### § 5. 電極反応速度と化学種の活動量

$\lambda_i$  は  $i$  なる化学種の濃度、分圧等によつて大きくなるが  $\bar{v}$  と  $\lambda_i$  の関係がどうなるかを検討してみる。 $\theta_n (n = 1, 2, \dots)$  等が必ずしもすべて 0 でないために  $\bar{v}$  が  $(\lambda_i)$  の簡単な整数冪に比例するという事は期待できない。 $\lambda_i$  のある範囲で

$$\bar{v} \propto (\lambda_i)^{\beta_i} \dots \dots \dots (34)$$

の如く表わされ得るものとすれば

$$\beta_i \equiv \frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial \ln \lambda_i} \dots \dots \dots (35)$$

なる数を論ずればよいことになる。(31) と同様に

$$\beta_i = \frac{\partial \ln \kappa P}{\partial \ln \lambda_i} + \frac{\partial \ln a^*}{\partial \ln \lambda_i} + \frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial \ln \lambda_i} - \sum_n \theta_n \frac{\partial \ln (a_n \lambda_n)}{\partial \ln \lambda_i} \dots\dots\dots (36)$$

あるいは (36) の第1項を無視して

$$\begin{aligned} \beta_i &= \frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial \ln \lambda_i} - \sum_n \theta_n \frac{\partial \ln \lambda_n}{\partial \ln \lambda_i} + \sum_n \frac{\partial \ln a^*}{\partial \theta_n} \frac{\partial \theta_n}{\partial \ln \lambda_i} \\ &\quad - \sum_{n,j} \theta_n \frac{\partial \ln a_n}{\partial \theta_j} \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} \dots\dots\dots (37) \end{aligned}$$

この式の第1項および第2項の  $(\partial \ln \lambda_n) / (\partial \ln \lambda_i)$  なる因数は反應機構，部分平衡を表わす條件より容易に求められる。次に近似的に

$$\left. \begin{aligned} a^* &= a_0^* \exp \frac{-\sum \theta_i U_i}{kT} \\ a_n &= a_{n,0} \exp \frac{-\sum \theta_i U_{ni}}{kT} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (38)$$

等と表わし得る場合には (37) 式の中に出て来る

$$\frac{\partial \ln a^*}{\partial \theta_n}, \quad \frac{\partial \ln a_n}{\partial \theta_j}$$

なる項は (38) より與えられていることになる。更に

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} &= \theta_j \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} = \theta_j \frac{\partial \ln a_j \lambda_j}{\partial \ln \lambda_i} \\ &\quad - \theta_j \sum_n \theta_n \frac{\partial \ln a_n \lambda_n}{\partial \ln \lambda_i} \quad (j = 1, 2, \dots\dots) \dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

ところが

$$\frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln \lambda_i} = \sum_j \frac{\partial \ln a_n}{\partial \theta_j} \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} \dots\dots\dots (40)$$

(40) を (39) に代入すれば

$$\frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} \quad (j = 1, 2, \dots\dots)$$

に關する聯立方程式を得るからそれを (37) に代入すれば  $\beta_i$  が定まる。(37) の第3項と第4項は打消す傾向にある。(28), (34) が成立する範圍で  $k$  をある常數とし

$$\bar{v} = k \Pi (\lambda_i)^{\beta_i} \exp \frac{-\tau e \eta}{kT} \dots\dots\dots (41)$$

$\bar{v}$  のこの表現は  $\eta$  を引變數とするものであるが通常實測値を整理する際には  $(\eta - \eta_0)$  を引變數とするからそれと比較し得る式を作ると



$$\begin{aligned} \bar{v} &= k \prod (\lambda_i)^{\beta_i} \exp \frac{\tau e (\eta - \eta_r)}{kT} \exp \frac{\tau e \eta_r}{kT} \\ &= k' \prod (\lambda_i)^{\beta_i} \exp \frac{\tau e (\eta - \eta_r)}{kT} \left( \frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} \right)^{\frac{\tau}{\nu}} \dots \dots \dots (42) \end{aligned}$$

ただし

$$k' \equiv k \exp \frac{-\tau \phi}{kT}$$

もし

$$\frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} = \prod (\lambda_i)^{\nu_i} \dots \dots \dots (43)$$

の如く表わして置けば

$$\bar{v} = k' \prod (\lambda_i)^{\beta_i + \frac{\tau \nu_i}{\nu}} \exp \frac{\tau e (\eta - \eta_r)}{kT} \dots \dots \dots (44)$$

なる形となる。

$\tau$  および各化学種に対する  $\beta_i + \frac{\tau \nu_i}{\nu}$  なる数を實測より推定できれば反應機構に對し相當な検討が可能となる。

## § 6. 電極反應速度と溫度

電極反應速度と溫度の關係を規定する活性化エネルギー  $\bar{E}$  を通常の接觸反應速度の理論<sup>1)</sup> におけると同様に導入すれば

$$\bar{E} \equiv kT^2 \left( \frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial T} \right)_{p, \eta} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln kP + kT + H_{\delta}^* - H_{\delta} + \sum_i \theta_i Q_i, \quad (45)$$

$p$  は全壓,  $H_{\delta}^*$  は一つの活性點に對する活性化エンタルピー,  $H_{\delta}$  は  $\delta$  の微分エンタルピー,  $Q_i$  は  $i$  なる化学種の微分吸着熱である。

(45) において  $\eta$  なる添字は  $T$  による微分は  $p$  のみならず  $\eta$  も一定として行つてゐることを注意するためである。普通の接觸反應の場合と異なつて (45) の右邊の中には  $\eta$  が入つてくる。もし (28) なる表式が  $T$  を少し變えても同様に成立し、しかも  $\tau$  が  $T$  によつてあまり變らないならば  $\bar{E}$  の中には  $\eta$  は  $-\tau \eta$  の形に入つて來ることになる。よつて  $\bar{E}$  の中から  $\eta$  の影響  $-\tau \eta$  を引いた

$$\bar{E} + \tau e \eta \dots \dots \dots (46)$$

なる量が溫度のみの効果の程度を示すものと考えてもよい。

ところで實驗の場合は溫度を變えて行う場合でも  $\eta$  よりむしろ  $(\eta - \eta_r)$  を引變數とする。 $\eta_r$  は  $T$  の函數であるから  $\eta$  を一定することと  $(\eta - \eta_r)$  を一定とすることは違ふ。

AGAR<sup>4)</sup> は

$$\bar{E}' \equiv kT^2 \left( \frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} \dots\dots\dots (47)$$

なる量を導入した。添數の  $\eta - \eta_r$  は  $\eta - \eta_r$  を不變に保つことを意味する。

$T, \eta - \eta_r$  のある範圍内で

$$\bar{E}' + \tau e (\eta - \eta_r)$$

は  $(\eta - \eta_r)$  に依存しない量と見做せる。

(47) において  $\eta - \eta_r = \text{Const.}$  とすればわかるように

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} = \left( \frac{\partial \eta_r}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} \dots\dots\dots (48)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}' &= kT^2 \left( \frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial T} \right)_{p, \eta} + kT^2 \left( \frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial \eta} \right)_{T, p} \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} \\ &= \bar{E} + \tau e T \left( \frac{\partial \eta_r}{\partial T} \right)_p = \bar{E} + \frac{\tau T}{\nu} \frac{\partial}{\partial T} (\mu_{\epsilon'} + \mu_{\delta}) - \tau T \frac{\partial \phi}{\partial T} \dots\dots (49) \end{aligned}$$

$H$  を以てエンタルピーを示すものとし、特に

$$\phi - T \frac{\partial \phi}{\partial T} \equiv -H_c$$

と置く。 $H_c$  は  $\eta = 0$  の場合の  $\epsilon_m$  のエンタルピーと稱してよい量である。

$$\begin{aligned} \bar{E}' + \tau e (\eta - \eta_r) &= \bar{E} + \tau e \eta - \tau \left\{ \frac{1}{\nu} (H_{\epsilon'} - H_{\delta}) + H_c \right\} \\ &= \bar{E} + \tau e \eta - \frac{\tau}{\nu} (H_{\epsilon'} + \nu H_c - H_{\delta}) \dots\dots\dots (50) \end{aligned}$$

われわれが知りたい量は  $(\bar{E} + \tau e \eta)$  であるがこれは測定し得る  $\{\bar{E}' + \tau e (\eta - \eta_r)\}$  と (50) の關係にある。

### 要 約

接觸反應の一般論に用いた方法を電極反應に展開し、電極電位、金屬電子の活動量、電子状態の遷移確率等を適當に取り入れ一般論を構成した。電極反應速度と電極電位、各化學種の濃度、溫度等の關係を一般的に論じた。

4) J. N. AGAR: Discussions, Farad. Soc. No. 1, 81 (1947).

本研究は文部省科学研究費による。(昭和25年4月日本化学会年会, 同年8月電気化学会北海道大会発表)。

(昭和24年11月10日受付)

# 水素電極反應の理論および機構について

進 藤 益 男

## On the Theory and Mechanism of the Hydrogen Electrode

Masuo Shindo

### Abstract

(a) On the theory:

1. At the discharge of  $H^+$ ,  $H+H^+$  the nucleus movement as well as the electronic transition probability  $P$  must be considered.  $P$  is decreased as  $\phi$  is increased.

2. A general expression to

$$\tau' \equiv - \frac{kT}{e} \frac{\partial \ln i_c}{\partial \eta}$$

introduced from the theory of the catalytic reaction has been used positively.

3. Using the expression of the activity of metal electron that is treated as function of  $\eta-\eta_r$ , and the general theory of catalytic reaction velocity, the several theories till now have been criticized.

(b) On the mechanism:

A systematic and consistent interpretation has introduced taking into consideration  $\phi$  of every metal, catalytic activity to  $H+H \rightarrow H_2$ , disparity of the mechanisms of several metals, the changes of the mechanism due to the variation of  $\eta$  and  $\lambda_{H^+}$ .

In the electrode of Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag, Au  $2H \rightleftharpoons H_2$ .

In Pt, if the catalytic activity is increased by the making-method, or  $\eta$  is lowered,  $H^+ + e_m \rightleftharpoons H$  appears.

In Hg, Sn  $H + H^+ + e_m \rightleftharpoons H_2$ .

In Pb, if  $\lambda_{H^+}$  is large  $H + H^+ + e_m \rightleftharpoons H_2$ , and if small,  $H + H \rightleftharpoons H_2$ .

### 序 言

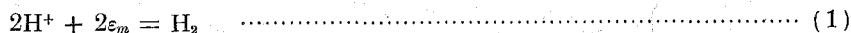
著者は遷移状態法による接觸反應速度論<sup>1)</sup>を基礎として電極反應速度の一般論を展開した<sup>2)</sup>。その方法を水素電極反應に適用し、從來提出されている諸家の理論、種々なる電極金屬に對して成立している反應機構等を再吟味する。検討の必要上從來の理論の要點も記してある。

1) 進藤：北大工彙報 第1號 (1948), 14; 同第3號 (1949), 113; 室蘭工大研報 第1號 (1950), 63.

2) 進藤：本號に同時掲載。

## § 1. 可逆水素電極の電位, 過電壓

化學種  $i$  の絶對活動量を  $\lambda_i$ , 化學位  $kT \ln \lambda_i$  を  $\mu_i$  と記す。  $\epsilon_m$  を金屬電子とすれば水素電極反應に對する化學量論的方程式は



この放電過程に對しては  $\text{H}^+$ ,  $\epsilon_m$ , 及び  $\text{H}_2$  の絶對活動量,  $\lambda_{\text{H}^+}$ ,  $\lambda_{\epsilon_m}$ ,  $\lambda_{\text{H}_2}$  が關係してくる。電位は (1) の始原系の  $\text{H}^+$  の存在している領域の電位を基準とする。したがつて溶液内, 溶液本體と電極間の境膜をイオンが通過する過程に對する抵抗が充分小さく, 溶液中にほとんど電位の傾きがない時はその溶液の電位が基準となる。電流密度が大きくなる等のために溶液の電位分布を考慮しなければならない場合は, 電極表面の吸着層に接近している溶液の電位を基準とする。以下基準の電位を溶液の電位と書く。金屬電子の仕事函数を  $\phi$  真空中に静止している電子のエネルギーを 0 とすれば電極電位が 0 なる場合の金屬電子の化學ポテンシャルは  $-\phi$  である。電極電位を溶液に對して  $\eta$  だけ上げれば, 電子の荷電を  $-e$  とすれば金屬電子のエネルギーは  $-e\eta$  だけ變る。故に

$$\lambda_{\epsilon_m} = \exp \left\{ \frac{-\phi - e\eta}{kT} \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし  $T$  は絶對溫度,  $k$  は BOLTZMANN 常數である。また單位體積中の  $\text{H}_2$  の個數を  $N_{\text{H}_2}$ , 同じく狀態和を  $f_{\text{H}_2}$  とすれば

$$\lambda_{\text{H}_2} = \frac{N_{\text{H}_2}}{f_{\text{H}_2}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$f_{\text{H}_2} = \frac{(2\pi mkT)^3 V}{h^3} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \frac{\exp - \frac{E_{\text{H}_2}}{kT}}{\left(1 - \exp \frac{h\nu}{kT}\right)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$E_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} h\nu$$

$m$ :  $\text{H}_2$  の質量

$U_{\text{H}_2}$ :  $\text{H}_2$  のポテンシャルエネルギーの極小値  $-4.45 \text{ e.V}$

$I$ :  $\text{H}_2$  のポテンシャルエネルギー極小の構造に對する慣性能率

$\nu$ : 力學系  $\text{H}_2$  の固體振動數, 非調和常數  $\omega$  を導入し  $\nu$  の代りに  $\nu \left(1 - \frac{\omega}{2}\right)$  とすればより正確である。

$V$  は體積であるが  $N_{\text{H}_2}$  も  $f_{\text{H}_2}$  も單位體積に對するものと定義したからこの場合 1.0 である。(4) は  $\text{H}_2$  の運動を全體として並進, 廻轉及び振動と分離し得るものとして得られたもので第一, 第二, 第三の因子は各々並進, 廻轉, 振動に對應する狀態和である。

さて (1) なる過程が平衡になつていれば

$$(\lambda_{H^+})^2 (\lambda_{\epsilon m})^2 = \lambda_{H_2} \dots\dots\dots (5)$$

$\lambda_{H^+}$ ,  $T$ ,  $N_{H_2}$  等が指定された場合任意の  $\eta$  では (5) は成立せず、或る電極電位  $\eta_r$  の場合のみ (5) は満され平衡となる。 $\eta_r$  を  $\lambda_{H^+}$ ,  $T$ ,  $N_{H_2}$  を指定した場合の水素電極の可逆電位と稱している。 $\eta_r$  は

$$\left(\lambda_{H^+}\right)^2 \left(\exp \frac{-\phi - e\eta_r}{kT}\right)^2 = \lambda_{H_2} \dots\dots\dots (6)$$

で表わされる。 $\lambda_{H^+}$ ,  $T$ ,  $N_{H_2}$ ,  $\eta$  が任意に與えられていれば、その時の  $\lambda_{\epsilon m}$  は

$$\lambda_{\epsilon m} = \exp \frac{-\phi - e\eta_r}{kT} \exp \frac{-e(\eta - \eta_r)}{kT} = \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}} \exp \frac{-e(\eta - \eta_r)}{kT} \dots\dots\dots (7)$$

となり  $\lambda_{H_2}$ ,  $\lambda_{H^+}$ , 及び  $(\eta - \eta_r)$  のみによつて表わされ  $\phi$  は含まれてない。 $\eta - \eta_r$  を過電壓と稱えている。

$$e \frac{-e\eta_r}{kT} = e \frac{\phi}{kT} \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{(\lambda_{H^+})} \dots\dots\dots (8)$$

$$\eta_r = \frac{-\phi}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{\lambda_{H^+}}{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (9)$$

$$e(\eta - \eta_r) = (\mu_{\epsilon m})_r - \mu_{\epsilon m} \dots\dots\dots (10)$$

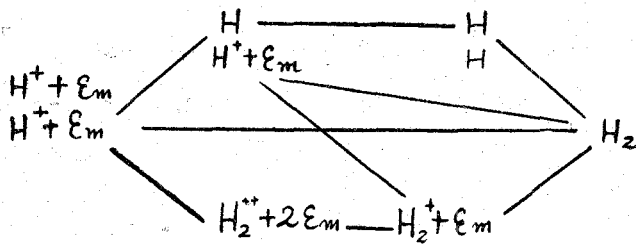
である。ただし  $(\mu_{\epsilon m})_r$  は  $\eta = \eta_r$  の時の  $\mu_{\epsilon m}$  である。電極電位  $\eta$  を下げて  $-(\eta - \eta_r)$  を増せば (5) の左邊は右邊より大となり (1) は左より右に進み、放電の方向に電流が流れる。 $\eta$  を上げれば逆方向に電流が流れる。電流對過電壓の關係を追求することは水素過電壓の理論の一つの目標である。なお  $V \equiv -\eta$ ,  $V_r \equiv -\eta_r$  とおき  $(V - V_r)$  を過電壓と稱えることもある。以下陰極反應 (1) の左から右へ進む方向を正方向と規約し、電極單位面積上の反應を起し得る場所、即ち活性點の數を  $Z$ 、一つの活性點當りの正反應の速度を  $\bar{v}$ 、逆反應の速度を  $\bar{v}'$ 、律速反應が 1 回起きた場合全體として移行する電子の數を  $\nu$ 、陰極電流密度を  $i_c$  とする。

$$\nu \equiv \bar{v} - \bar{v}', \quad \bar{i} \equiv Z e \bar{v}, \quad \bar{i}' \equiv Z e \bar{v}', \quad i_c = \bar{i} - \bar{i}'$$

である。

## § 2. 水素電極反應の經路

水素電極反應は  $H^+$  の電極面へ向つての擴散、 $H^+$  の活性點への吸着、ついで第 1 圖に示す様な電極面上での變化を経て、 $H_2$  の脱着、 $H_2$  の靜止層内の攪拌層へ向つての擴散等の經路



第 1 圖

を通じて起こるものと見做される。ところで水素電極反応の理論は反応機構のみならず H の吸着ポテンシャル, ζポテンシャル, 反応系等と電極附近の  $H_2O$  との相互作用, 電極面上の吸着化学種およびそれらの相互

作用等を種々なる方式で取り入れて論ずることによつて多數提出されている。

### § 3. 水素イオン放電説

i)  $H^+$  の放電が律速的であるという説は LE BLANCE (1918) に端を発しているが, ERDEY-GRUZ & VOLMER<sup>3)</sup> がこれを積極的に取り上げ, 次の様に論じた。すなわち電極面上には  $H^+$  によつて溶液側を正, 金属面を負とする電氣的二重層が形成されていて, 二重層電位が充分高くなると放電が起きる。その際放電に対する活性化エネルギーは電極電位  $\eta = -K$  に對し  $aeK$  ( $a$  は 1 より小さい或る正數) だけ小さくなり, イオン化に對して  $(1-a)eK$  だけ大となるとした。すなわち電極表面の  $H^+$  の濃度を  $[H^+]_s$ , 同じく H の濃度を  $[H]_s$  とせば

$$i_c = k_1 [H^+]_s e^{\frac{aeV}{kT}} - k_2 [H]_s e^{\frac{-(1-a)eV}{kT}} \dots\dots\dots (11)$$

さらに  $[H^+]_s, [H]_s$  は液相中の  $[H^+]_b, [H]_b$  と等しいとしてしまう。この様な取扱ひでは  $a$  の説明は不可能であるが, それは最初に GURNEY によつて與えられた。

ii) 次に GURNEY<sup>4)</sup> 及び FOWLER<sup>5)</sup> による  $H^+$  の放電過程を金属電子がそれに対する界面のポテンシャル障壁をトンネル効果によつて通過することであるとする理論を述べよう。

界面に垂直な方向に座標をとり, これに對して一電子の静電的ポテンシャルエネルギー及びエネルギー準位を論文 (2) の第 5 圖に定性的に描いておいた。金属の位置に引いてある多數の水平線は既に金属電子によつて満されているものとする。I は H のイオン化エネルギーで  $13.5 eV$  である。  $\epsilon_m$  がトンネル効果によつて陽子準位に遷移するためには, 陽子における最低の K-準位が金属における最高準位と等しいか, 或いはこれより低いことが必要であるから, 圖 (a) より

$$\phi \leq I$$

3) ERDEY-GRUZ, VOLMER: Z. Phys. Chem., A 150 (1930), 203.  
 4) GURNEY: Proc. Roy. Soc. A 134 (1931), 137.  
 5) FOWLER: ibid., 136 (1932), 391.

$\eta \equiv -V \neq 0$  でない時は同圖 (b) より

$$\phi - eV \leq I \quad \dots\dots\dots (12)$$

故に  $V$  を大にすれば上式が成立する様になり放電が起る。ところが實際は水溶液中の  $H^+$  は  $H_2O$  と結合しているのて  $H^+$  の放電は



と考えられ、上の議論を次の如くする。

$H$  或いは  $H^+$  と  $H_2O$  との距離  $r$  (引用論文(2)の第2圖参照、 $r$  は  $r_1$  と異なる) を横座標にとり、 $r$  を一定とした場合の3個の  $H$  と  $O$  より成る力學系の最小ポテンシャルエネルギーを  $r$  の函数として画けば第2圖の如くなる。

(a) は  $(H^+ + H_2O)$  に對するもの、(b) は  $(H + H_2O)$  に對するものである。放電を起すためには(13)に對し、

$$\begin{aligned} & \text{左邊の系のエネルギー準位} \\ & \geq \text{右邊の系のエネルギー準位} \end{aligned}$$

今  $H_3O^+$ ,  $\varepsilon_m$ ,  $H + H_2O$  なる系のエネルギー準位を各々  $[H_3O^+]$ ,  $w$ ,  $[H + H_2O]$  と書けば

$$w \geq [H + H_2O] - [H_3O^+]$$

放電過程が第2圖の  $F \rightarrow B$  という如く起るとせば

$$w \geq \overline{QB} - \overline{QF} = -\overline{BF} = -\left\{ I - (\overline{FK} + \overline{QB}) \right\} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$\overline{FK}$  は水和エネルギー  $W$ ,  $\overline{QB}$  は  $H$  と  $H_2O$  の反撥ポテンシャル  $R$ , を意味する。また  $w = -(\phi - eV)$  であるから

$$\phi - eV \leq I - (W + R) \quad \dots\dots\dots (15)$$

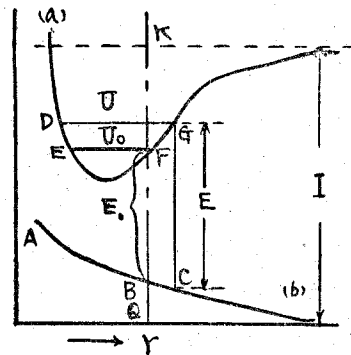
GURNEY は  $E_0 = I - (W + R)$  を中和ポテンシャルと稱えた。BUTLER<sup>6)</sup> は  $H$  と金属原子との距離  $r_1$  に依存する  $H$  の吸着ポテンシャル  $A$  を導入し、 $R$  の代りに  $(R - A)$  とした。

$$\phi - eV \leq E_0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

ただし

$$E_0 \equiv I - (W + R - A) \quad \dots\dots\dots (17)$$

すなわち(9)の  $I$  の代りに  $E_0$  を取つて論ずればよいわけである。 $E_0$  は第2圖の  $\overline{BF}$  の長さを表わしている。

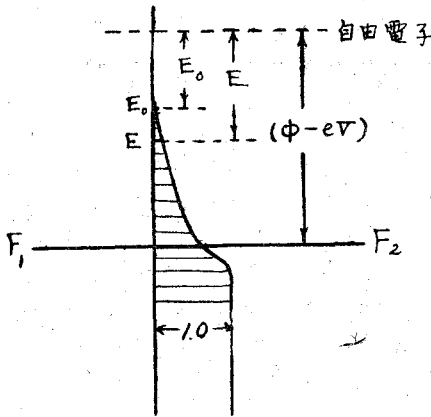


第2圖

6) BUTLER: Proc. Roy. Soc., A 157 (1936), 423.



さて以上の議論は金属電子は論文(2)の第5圖(b)の様に  $w = -(\phi - eV)$  なる準位まで全部つまつていて、それ以上の準位は全部空いているとしてのものであるが、實際は第3圖の示す様に金属電子は FERMI-DIRAC の分布則にしたがつて FERMI energy を持つ  $F_1 F_2$  なる準位の上下に分布している。横線の長さは其の準位に電子が存在する確率を示す。  $F_1 F_2$  準位は論文(2)の第5圖の金属電子によつて占められる最高準位に対応し、エネルギーの値は  $-(\phi - eV)$  である。



第 3 圖

放電は  $F_1 F_2$  準位ばかりでなく、各準位からも起る。第3圖の  $EF$  準位 (エネルギーは  $U_0$ ) は  $H_3O^+$  の最低準位とする。これと中和すべき金属電子は (33) を出したと同様にして  $\overline{BF} = E_0$  だけ自由電子準位よりも低い  $E_0$  準位にある。同様に  $H_3O^+$  の  $\overline{DG}$  準位 (エネルギーは  $U$ ) と中和すべき電子は  $\overline{CG} = E$  だけ低い  $E$  準位 (エネルギーは  $-E$ ) にある。  $F_1 F_2$  の上の準位に對し近似的に BOLTZMANN の分布則を適用し、

( $F_1 F_2$  より上の  $E$  準位に電子が存在する確率)

$(F_1 F_2$  より上の  $E$  準位に電子が存在する確率)

$$\propto \exp \left\{ -\frac{(-E) - \{(\phi - eV)\}}{kT} \right\} = \exp \left\{ \frac{E - (\phi - eV)}{kT} \right\} \dots\dots\dots (18)$$

また

$$U - U_0 < \overline{CG} - \overline{BF} = E - E_0$$

適當に  $\alpha$  を取ることにより

$$U - U_0 = \alpha (E - E_0) \quad \alpha < 1.0 \quad \dots\dots\dots (19)$$

より

( $H_3O^+$  が  $U$  準位に存在する確率)

$$\propto \exp \left\{ -\frac{U - U_0}{kT} \right\} = \exp \left\{ \frac{-\alpha (E - E_0)}{kT} \right\} \dots\dots\dots (20)$$

$E$  準位にある電子がポテンシャル障壁を通過する確率は山の高さ (論文(2)の第5圖(b)の  $\phi$  に相當する) 厚さ  $x$ ,  $\eta/x$  等が指定されれば量子力學的に決定される。これを  $(E) p_e$  で表わせば單位時間に  $E$  準位より放電する回数 (18), (20) 及び  $p_e(E)$  の連乗積に比例する。  $F_1 F_2$  以下の準位に對してはそれに対する電子の存在確率がほとんど 1.0 となつて増加せず、一方 (17) は益々小さくなりその連乗積は無視できるものとする。また  $p_e(E)$  はほとんど一定とすれば、各準位からの放電によつて現われる  $\bar{v}$  は

$$\begin{aligned} \bar{v} &\propto p_e \int_{E_0}^{\phi - eV} \exp\left\{\frac{E - \phi + eV}{kT}\right\} \exp\left\{\frac{\alpha(E_0 - E)}{kT}\right\} dE \\ &= p_e e^{\frac{\alpha E_0 + eV - \phi}{kT}} \left\{ e^{\frac{(\phi - eV)(1 - \alpha)}{kT}} - e^{\frac{E_0(1 - \alpha)}{kT}} \right\} \frac{kT}{(1 - \alpha)} \end{aligned}$$

ただし  $E$  準位,  $V$  準位の分布密度 (状態密度) 等の  $E$  に対する変化は小さいとし, 積分外に出してしまつたことになる。前式の括弧内の第 2 項を無視し

$$\ln \bar{v} = \frac{\alpha(E_0 - \phi + eV)}{kT} + \ln p_e T + \text{const} \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$= \frac{(U_0 - U_n) + \alpha eV}{kT} + \ln p_e T + \text{const} \quad \dots\dots\dots (22)$$

$U_n$  は  $U - U_0 = \alpha(\phi - E_0)$  より定まる  $H_3O^+$  の或る準位のエネルギーであるが, これ以上の準位は事實上電流に寄與しないと見做し, また形式上  $(U_n - U_0)$  を活性エネルギーの如く解釋してもよい。 $\alpha$  は 1.0 よりも小さい数であるから (21), (22) は  $\ln \bar{v}$  對  $V$  に関する TAFEL の關係式を證明したことになる。また  $E_0$  は (17) で與えられるから金屬による H の吸着ポテンシャル  $A$  の差異は  $\bar{v}$  對し  $V$  と同様な効果をあたえることになる。GURNEY の理論は多數の原子準位から放電が起るとし種々なる簡單化を爲した上ではあるが,  $V, A$  と  $\bar{v}$  の關係を説明し得たことは理論的に價値がある。なお GURNEY は  $E$  準位の電子の遷移に對してはポテンシャル障壁の高さを  $E$  とし

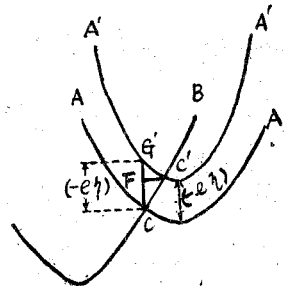
$$p_e(E) = \exp \frac{-4\pi x \sqrt{2mE}}{h} \quad \dots\dots\dots (23)$$

としている。上式中の  $m$  は電子の質量である。しかし, 論文 (2) 第 5 圖 (b) の如く電位を下げた場合, 山は全體として上り, 越えるべき高さは矢張り  $\phi$  程度であり,  $E$  ではないことを注意する。

iii) 以上の様な  $H^+$  の放電を電子の移行であるとする理論に對し堀内, 及び POLANYI<sup>7)</sup> は陽子移行であるとし次の様に論じた。第 4 圖の如く電極電位を  $\eta$  とし始原系のエネルギーを  $(-e\eta)$  だけ上げると  $C$  は  $(-e\eta) \frac{|FC|}{|GC|}$  だけ高まり  $C'$  へ移る。一方底は  $(-e\eta)$  上つているから活性化 energy は

$$(-e\eta) \left(1 - \frac{|FC|}{|GC|}\right) = (-e\eta) \frac{|FG|}{|FC|} = \alpha(-e\eta)$$

だけ小さくなる。ただし



第 4 圖

7) 堀内, POLANYI: Acta Physicochim. (U.R.S.S.), 2 (1935), 505.

$$\alpha \equiv \frac{|GF|}{|FC|} < 1.0 \quad \dots\dots\dots (24)$$

(24), (19) の  $\alpha$  は同じものでより正確には引用論文 (2) の (26) で表わされる。しかも吸着化学種の吸着率を考慮に入れば  $\ln \bar{v}$  の  $\eta$  に依る変化は  $\alpha$  ではなく、同所で導入した  $\tau'$  に依存する。

iv) 次に論文 (2) の一般論より出発して論ずる。まず  $H^+$  の放電が律速的であるといつても第 1 圖より明らかなる如く、反応経路は  $2H$  を経過するか ( $I_c$  経路),  $H_2$  を経過するか ( $I_E$  経路),  $H + H^+$  を経過するか ( $I_E'$  の経路) の三通りあることを注意する。各経路によつて  $\eta$  對  $\theta_i$  の関係が異つてくるが、論文 (2) の (30) は或る程度共通に論ずることができるから、それを前に爲しておく。電極電位を  $\eta$  だけ上げれば始原系 ( $H^+ + e_m$ ) のエネルギーは  $(-e\eta)$  だけ上るから

$$\frac{d\mu_s}{d\eta} = -e \quad \dots\dots\dots (25)$$

また  $u_{Ai}$  を、着目している活性點の周りに全部  $i$  なる化学種が吸着している場合、中央の活性點に於ける  $d$  なる電子状態の活性系とそれらの間の總反撥ポテンシャル、同様に  $B$  なる電子状態のもとの總反撥ポテンシャルを  $u_{Bi}$ ,  $\zeta$  を活性系の位置に於ける電位とすれば、 $E_A$  は活性状態に於て近似的に

$$-e\eta + e\zeta + \sum u_{Ai} \theta_i \quad \dots\dots\dots (26)$$

だけ上り、同様  $E_B$  は次の量だけ上る。

$$\sum u_{Bi} \theta_i \quad \dots\dots\dots (27)$$

論文 (2) の (25) より

$$\frac{dE^*}{d\eta} = (1-\alpha) \left( -e + e \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} \right) + \sum_i \left\{ (1-\alpha) u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta}, \quad \dots\dots\dots (28)$$

論文 (2) の (31) 等の中の  $\frac{\partial \mu_s^*}{\partial \eta}$  を  $\frac{dE^*}{d\eta}$  で代用すれば

$$\tau' = \left\{ \alpha + (1-\alpha) \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} \right\} + \frac{1}{e} \sum_i \left\{ (1-\alpha) u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} + \frac{1}{e} \sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial \eta} (\mu_i - \mu_{si}) \quad (29)$$

$\eta$  が  $\eta_0$  より  $\eta$  まで變化した場合  $\ln \bar{v}$  がどれだけ變化するかを見る。それには

$$\tau' \equiv - \frac{kT}{e} \frac{\partial (\ln \bar{v})}{\partial \eta}$$

であるから

$$\int_{\eta_0}^{\eta} \left( - \frac{kT}{e} \right)^{-1} \tau' d\eta \quad \dots\dots\dots (30)$$

$\alpha, \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$  をその區間でほとんど不變とし  $\eta = \eta_0$  の場合  $\zeta = \zeta_0$  とすれば (30) に對し (29) の第1項から次の項が出てくる。

$$-\frac{1}{kT} \left\{ \alpha e (\eta - \eta_0) + (1 - \alpha) e (\zeta - \zeta_0) \right\} \dots\dots\dots (31)$$

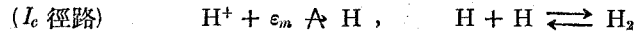
これは  $\eta$  が  $\eta_0$  より  $\eta$  になつた場合反撥ポテンシャル及び  $\theta_i$  等を無視すれば活性化エネルギーは  $\alpha e (\eta - \eta_0) + (1 - \alpha) e (\zeta - \zeta_0)$  だけ大きくなると解釋し得る。  $\zeta$  は (26) で表わされる  $E_A$  にだけ入つているので

$$\tau'' \equiv \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_s^*}{\partial \zeta} \equiv \frac{1}{e} \frac{\partial E^*}{\partial \zeta} = (1 - \alpha) \dots\dots\dots (32)$$

これは  $\tau'$  對する (31) の解釋と同様  $\zeta$  が  $\zeta_0$  より  $\zeta$  になつた時は活性エネルギーは  $(1 - \alpha) e (\zeta - \zeta_0)$  だけ増すと見ることが出来る。 (31) を出すときは  $\zeta$  は  $\eta$  にも依存するとし (31) の第2項を導入したがそれは今の解釋からも了解し得る。 結局電極電位  $\eta$ 、活性系の位置における電位が  $\zeta$  である時は (28) の成立する  $\eta$  のある範圍に於て、活性化エネルギーの相對的な値が

$$\alpha e \eta + (1 - \alpha) e \zeta \dots\dots\dots (33)$$

なる式より定め得るわけである。



部分平衡の條件より

$$\lambda_H = (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (34)$$

活性點1箇當りの  $H^+$  の放電速度  $v$  對しては (7) 及び (34) を用いて

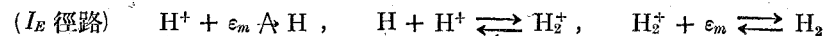
$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^{*-}}{1 + \sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{H^+}) (\lambda_{\epsilon_m}) - \lambda_H \right\} \dots\dots\dots (35)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \left\{ e^{-\frac{e(\eta - \eta_0)}{kT}} - 1 \right\}, \nu = 1.0 \dots\dots\dots (36)$$

この場合は  $\eta$  を變化しても (34) より  $\theta_H$  はあまり變らない。  $i$  なる化學種の吸着している位置の電位を  $\zeta_i$  とすれば  $\theta_{H^+}$  は  $\zeta_{H^+}$  によつて變るが (39) の  $(1 - \alpha) \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$  及び

$$\frac{1}{e} \theta_{H^+} \frac{\partial}{\partial \eta} (-\mu_{H^+}) = -\theta_{H^+} \frac{\partial \zeta_{H^+}}{\partial \eta}$$

なる項を  $\alpha$  對して無視できれば  $\tau' \approx \alpha$  である。



上の第3式より

$$\lambda_{\text{H}_2^+} = \lambda_{\text{H}_2} / \lambda_{\varepsilon_m} \quad \dots\dots\dots (37)$$

同じく第2式より

$$\lambda_{\text{H}} = \lambda_{\text{H}_2^+} / \lambda_{\text{H}^+} = \frac{\lambda_{\text{H}_2}}{(\lambda_{\text{H}^+}) (\lambda_{\varepsilon_m})} \quad \dots\dots\dots (38)$$

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{\text{H}^+}) (\lambda_{\varepsilon_m}) - \lambda_{\text{H}} \right\} \quad \dots\dots\dots (39)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}} \left\{ e^{-\frac{e(\eta - \eta_0)}{kT}} - e^{-\frac{e(\eta - \eta_r)}{kT}} \right\} \quad \dots\dots\dots (40)$$

$$\nu = 2$$

この場合は (37), (38) より  $\lambda_{\varepsilon_m}$  に對する (7) を参照し

$$\frac{\partial \mu_{\text{H}_2^+}}{\partial \eta} = \frac{\partial \mu_{\text{H}}}{\partial \eta} = e$$

よつて  $\frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$ ,  $\frac{\partial \zeta_{\text{H}_2^+}}{\partial \eta}$ ,  $\frac{\partial \zeta_{\text{H}^+}}{\partial \eta}$  等を見捨てても (29) より  $(\theta_{\text{H}_2^+} + \theta_{\text{H}})$  が 1.0 に近づけば, (29) の第3項はほとんど 1.0 となる。ところが (37), (38) より  $\eta$  が高くなれば  $\theta_{\text{H}_2^+}$ ,  $\theta_{\text{H}}$  は大となるから, 結局  $\eta$  を高い所から漸次下げてゆくと  $\tau'$  は  $(1+a)$  から  $a$  に變化する可能性があることになる。



この第2式より

$$\lambda_{\text{H}} = (38) \text{ 式と同じ} \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$v = (39), (40) \text{ と同形} \quad \dots\dots\dots (42)$$

この場合は  $\eta$  を上げれば  $\theta_{\text{H}}$  が 1.0 に近づく, 故に  $\tau'$  は  $(I_E)$  徑路と同様に  $(1+a)$  から  $a$  へ變化する可能性がある。さて (29) の第1項のみが効いてきて (31) の解釋が許され,  $\tau'$  の中  $(1-a) \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$  をのぞいた部分を  $\tau_0'$  及び  $\zeta_{\text{H}^+} \doteq \zeta$  とし  $\theta_0 \propto \frac{1}{(\lambda_{\text{H}^+} \exp - \frac{e\zeta}{kT})^\tau}$  とすれば

$$\begin{aligned} \bar{v} &= k_1 \frac{(\lambda_{\text{H}^+})}{\left( \lambda_{\text{H}^+} \exp - \frac{e\zeta}{kT} \right)^\tau} \exp - \frac{(1-a) e\zeta}{kT} \exp - \frac{\tau_0' e\eta}{kT} \exp - \frac{\phi}{kT} \\ &= k_1 \frac{(\lambda_{\text{H}^+})^{1-\tau}}{\exp \frac{(1-a-\tau) e\zeta}{kT}} \exp - \frac{\tau_0' e(\eta - \eta_r)}{kT} \exp - \frac{\phi}{kT} \exp - \frac{\tau_0' e\eta_r}{kT} \end{aligned}$$

$$= k_1 \frac{(\lambda_{H^+})^{1-\tau_0'-\gamma}}{\exp \frac{(1-a-\gamma) e \zeta}{kT}} \exp \frac{-(1-\tau_0') \phi}{kT} \exp(\lambda_{H_2})^{\frac{\tau_0'}{2}} \exp \frac{-\tau_0' e (\eta - \eta_r)}{kT} \quad (43)$$

$1-\tau_0'-\gamma \approx 0$ ,  $1-a-\gamma \approx 0$  ならば  $\bar{v}$  は  $\lambda_{H^+}$  無關係となる。實際には  $\tau'$  より  $\tau_0'$  を分離することは困難であるから  $\bar{v}$  を次の形に表わしておく。

$$\bar{v} = k_1' (\lambda_{H^+})^{1-\tau'-\gamma} \exp \frac{-(1-\tau') \phi}{kT} \exp(\lambda_{H_2})^{\frac{\tau'}{2}} \exp \frac{-\tau' e (\eta - \eta_r)}{kT} \quad \dots\dots (43')$$

VOLMER 等, GURNEY, 堀内および POLANYI 等の理論は  $\theta_0$ ,  $\zeta$ ,  $\zeta_i$  等が考慮せられていない。また  $H^+$  の放電といつても徑路が異なれば,  $\nu$  が異なること,  $\tau'$  が  $(1+a)$  から  $a$  に變化する可能性のあること等はこの一般的取扱いによつて明らかとなつた。なお  $v$  の表式中には  $P$  を 1.0 と異なる因数として入れてあるから, この取扱いは陽子移行だけでは  $H^+$  の放電が起らず, 電子状態の遷移の確率にも着目せねばならぬことを主張しているのである。

v) 水素電極反應の理論に  $\zeta$  ポテンシャルをはじめて導入したのは FRUMKIN<sup>8)</sup> であつた。その出發點を述べて見よう。電氣二重層間の電位差は  $\zeta$  ポテンシャルを考慮すれば  $V = -\eta$  ではなくて,  $-(\eta - \zeta)$  である。それで (11) と同様の式の中の  $V$  の代りに  $-(\eta - \zeta)$  とおく。ただし水素イオン濃度  $[H^+]_s$  と表面における濃度  $[H^+]_l$  とは  $\zeta$  の存在によつて次の關係にあるものとする,

$$[H^+]_s = [H^+]_l e^{-\frac{e\zeta}{kT}} \quad \dots\dots (44)$$

したがつて

$$i_c = k_1 [H^+]_s \exp \frac{ae(\eta - \zeta)}{kT} - k_2 [H]_l \exp \frac{(1-a)e(\eta - \zeta)}{kT} \quad \dots\dots (45)$$

$$= k_1 [H^+]_l \exp \frac{e\{(1-a)\zeta + a\eta\}}{kT} - k_2 [H]_l \exp \frac{e(1-a)(\eta - \zeta)}{kT} \quad \dots\dots (46)$$

(46) を 0 と置き同時に  $\eta = \eta_r$  とすれば  $\eta_r$  に對する通常の式を得る。

$$\eta_r = \frac{kT}{e} \ln \frac{[H^+]_l}{[H]_l} + \text{const.} \quad \dots\dots (47)$$

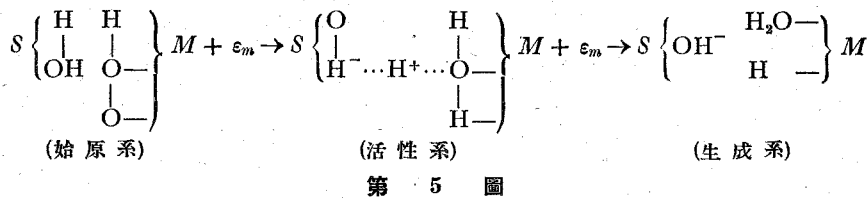
(47) の第 1 項は  $\bar{i}$  であるから, この對数をとリ (47) に  $-\frac{ae}{kT}$  を乘じ邊々相加え

$$\ln \bar{i} = -\frac{e}{kT} \left\{ a(\eta - \eta_r) + (1-a)\zeta \right\} + (1+a) \ln [H^+]_l + a \ln [H]_l + \text{const.} \quad (48)$$

8) . FRUMKIN: Z. Phys. Chem., 164 (1933), 121.

さて(45)の前項は  $[H^+]_0$  ではなく  $[H^+]_s$  を入れている。これは一般論より見れば論文(2)の(18)の如き表現を用い、 $\theta_n$  として  $\theta_{H^+}$  を取つたことになる。しかしそうなれば  $a_{H^+}$  を分母に入れておかななくてはならない。すなわち(45)の  $k_1$  は  $a_{H^+}$  に逆比例する。 $a_{H^+}$  は  $\exp \frac{-e\zeta}{kT}$  に比例するから  $k_1$  は常数と見做す上の所論はおかしい。また(44)の  $\zeta$  はむしろ  $\zeta_{H^+}$  とすべきであるから  $\zeta_{H^+} = \zeta$  としたことになる。ところが  $k_1$  を常数とすれば(48)は(29)の第2、第3項が無視され得る状況では(31)より偶然正しい式となつている。すなわち彼等の推論には  $\zeta$  を考慮しない場合の  $(ae\eta)$  を  $ae(\eta - \zeta)$  で置換する等の假定、上述の  $k_1$  は常数ではない筈であるのに常数にする等の矛盾がある。しかしその提出した(48)式はある制限内で正しいということがかえつて一般論より基礎づけられた。FRUMKIN 一派はその後、特定の機構、ある制限の下に正しい(48)を基礎式として、種々の濃度の酸、鹽基、鹽類等の影響を研究し、 $\zeta$  と  $(\eta - \eta_0)$  の関係を論じている。その研究方向は重要であるが、彼等の實驗結果は種々なる機構を假定し、またより一般的な理論より再吟味を要するであろう。

vi) EYRING, GLASSTONE, LAIDER<sup>9)</sup> は陽子移行を第5圖の如く溶液中の  $H_2O$  と電極面に吸着している  $H_2O$  との間に行われるものと考えた。 $S$  は溶液側を、 $M$  は金屬側を示す。



初めに一般論より出發して論じてみる。反應方程式は

$$H_2O + (H_2O)_{ad} + \epsilon_m \rightleftharpoons OH^- + (H_2O)_{ad} + H \dots\dots\dots (49)$$

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \quad \text{より} \quad \lambda_{OH^-} = \frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_{H^+}} \dots\dots\dots (50)$$

この場合も iv) で述べたと同様に徑路が3通りに考えられ、各々の徑路によつて  $\eta$  對  $\theta_i$  の關係が異なつてくる。 $\eta$  を0から  $\eta$  までにすると始原系のエネルギーは、したがつて  $\mu_s$  は  $(-e\eta)$  だけ上る。活性状態において、 $E_A$  および  $E_B$  は各々

$$-e\eta + \sum u_{Ai} \theta_i, \dots\dots\dots (51)$$

$$+ \sum u_{Bi} \theta_i - e\zeta, \dots\dots\dots (52)$$

だけ變る。 $u_{Ai}$  等は(26)の場合と同様に定義される。(52)の第2項は生成系の  $OH^-$  より入つてくるのである。

9) EYRING, GLASSTONE, LAIDER: J. Chem. Phys., 7 (1939), 1053.

$$\frac{dE^*}{d\eta} = -(1-\alpha)e - \alpha e \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} + \sum_i \left\{ (1-\alpha)u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} \dots\dots\dots (53)$$

$$\begin{aligned} \tau &= \alpha - \alpha \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} + \frac{1}{e} \sum_i \left\{ (1-\alpha)u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} \\ &+ \frac{1}{e} \sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial \eta} (\mu_i - \mu_{ei}) \dots\dots\dots (54) \end{aligned}$$

(29) と (54) を比較してみればこの場合はこの影響が逆符號になつてゐる。

( $I_c$  の経路) (49) および  $H + H \rightleftharpoons H_2$

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \left\{ \lambda_{H_2O} \lambda_{H_2O} \lambda_{\epsilon_m} - (\lambda_{OH\cdot}) \lambda_{H_2O} (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \right\} \dots\dots\dots (55)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2O})^2 \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}} \left\{ e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - 1 \right\} \dots\dots\dots (56)$$

$\nu = 1.0$

あるいは

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \theta_{H_2O} \frac{a^*}{a_{H_2O}} \lambda_{H_2O} \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}} \left\{ e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - 1 \right\} \dots\dots\dots (57)$$

$\nu = 1.0$

( $I_E$  経路) (49) および  $H + H^+ \rightleftharpoons H_2^+$ ,  $H_2^+ + \epsilon_m \rightleftharpoons H_2$

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \left\{ \lambda_{H_2O} \lambda_{H_2O} \lambda_{\epsilon_m} - (\lambda_{OH\cdot}) \lambda_{H_2O} \frac{\lambda_{H_2}}{(\lambda_{H^+}) \lambda_{\epsilon_m}} \right\} \dots\dots\dots (58)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2O})^2 \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}} \left\{ e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - e^{\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} \right\} \dots\dots\dots (59)$$

$\nu = 2.0$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \theta_{H_2O} \frac{a^*}{a_{H_2O}} (\lambda_{H_2O}) \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}} \left\{ e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - e^{\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} \right\} \dots\dots\dots (60)$$

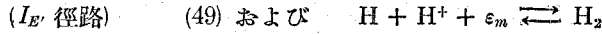
例とし此の  $I_E$  経路を取れば、

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \left[ \kappa P \frac{kT}{h} \theta_{H_2O} \frac{\lambda_{H_2O}}{a_{H_2O}} \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}} \right] e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} \\ &= \left[ \kappa P \frac{kT}{h} \theta_{H_2O} \frac{\lambda_{H_2O}}{a_{H_2O}} \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}} \right] \exp \frac{-\tau' e (\eta-\eta_r)}{kT} \exp \frac{\eta_r e (1-\tau')}{kT} \end{aligned}$$



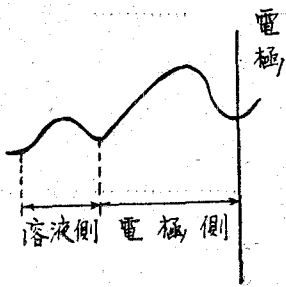
$$\propto \theta_{H_2O} \frac{\lambda_{H_2O}}{a_{H_2O}} \frac{(\lambda_{H_2})^2}{(\lambda_{H^+})^2} \exp \frac{-(1-a)\phi}{kT} \exp \frac{-\tau'e(\eta-\eta_r)}{kT} \dots\dots\dots (61)$$

$\theta_{H_2O} \approx 1.0$  とすれば  $(\lambda_{H^+})^2$  に逆比例することに注意しておく。



$v = (58), (59), (60)$  に同形

EYRING 等は以上の様な一般的考察はなさず、種々なる假定の下に論じているのであるがそれを追求して見る。彼等は、溶液中の  $H^+$  の濃度が低きに過ぎないか、電流密度が高きに過ぎないか、または他のイオンがあまり存在しない時は  $i$  は過電圧のみによつて定まり、 $\lambda_{H^+}$  に依らないという FRUMKIN の実験を参照し、 $H^+$  の通過すべき電気二重層は第7圖の如く、溶液側のものと、電極側のものと二つあるものとし、 $\eta$  なる電圧をかけた場合、その



第 6 圖

うち  $\eta_r$  は前者に、過電圧  $(\eta-\eta_r)$  は後者にかかるものと考え、後者を  $H^+$  が通過するのが律速的であるとした。そうして (11) と同様な式に於て  $\eta = -V$  の代りに  $(\eta-\eta_r)$  を入れ

$$i = i_0 \exp \frac{-ae(\eta-\eta_r)}{kT} \dots\dots\dots (62)$$

$i_0$  は  $\eta = \eta_0$  即ち平衡の時の陰極電流である。 $\eta$  が充分低い時の  $(\ln i)$  對  $\eta$  の曲線より  $i_0$  を推定し得る。また放電に關係する化學種の濃度を  $C_1$  とし、次の表式を假定する。

$$i_0 = \nu e C_1 \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} = \nu e C_1 \frac{kT}{h} \exp \frac{\Delta S^*}{R} \exp -\frac{\Delta H^*}{RT} = B \exp -\frac{\Delta H^*}{RT} \dots\dots\dots (63)$$

ただし

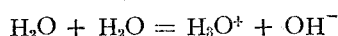
$$B \equiv \nu e C_1 \frac{kT}{h} \exp \frac{\Delta S^*}{R} \dots\dots\dots (64)$$

$\Delta F^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta H^*$  は  $\eta-\eta_r=0$  の時、電気二重層を  $H^+$  が通過する段階に對する原系が標準状態 ( $C_1=1.0$ ) にある時の活性化自由エネルギー (標準, 活性化自由エネルギー), 活性化エントロピー, 活性化エンタルピーである。 $\Delta H^*$  は  $T$  を變化せしめて行つた實驗より  $(\ln i_0)$  對  $1/T$  の圖より求められる。それ故に結局  $B$  も定まる。電極および電解質の異つた數種の實測より  $B$  を求めて見ると、Hg 電極におけるアマルガム生成等の場合を除き、大略  $\log B = 2.0$  となり、 $B$  は電極および電解質によらないことを示している。この事より  $C_1$  なる濃度をあたえる化學種は全ての電極に共通な  $H_2O$  と考えた。

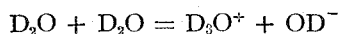
さて  $C_1$  を電極面  $1 \text{ cm}^2$  に吸着している  $\text{H}_2\text{O}$  の数とする。  $\text{H}_2\text{O}$  の占める面積の推定から  $C_1$  は  $10^{15}$  程度となる。  $\nu = 1.0$  とすれば  $25^\circ\text{C}$  で

$$B = 9.6 \times 10^8 \exp \frac{\Delta S^*}{R} \dots\dots\dots (65)$$

活性状態は  $\text{H}_3\text{O}^+$  と  $\text{OH}^-$  よりなるから、  $\Delta S^*$  は



のエントロピー変化に等しいとすると、 (65) より  $\log_{10} B \approx 1.5$  となり  $\bar{i}_0$  の解析より求めた値と大略一致している。 また



の自由エネルギーの変化は軽水よりも  $1 \text{ kcal}$ . 大きく、  $\Delta S^*$  は同じであるから  $\Delta H^*$  は重水の方が  $1 \text{ kcal}$ . だけ大きいと考えられることより重水素電解分離係数  $7.0$  を説明している。 以上の EYRING の所論を一般論より検討してみよう。

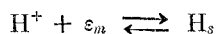
$C_1$  として電極面単位面積當りの  $\text{H}_2\text{O}$  の数としたから論文 (2) の (18) の表現を用いて  $\theta_n$  として  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  を採つたことになる。 そうすれば例えば  $I_E$  経路では (61) より  $\bar{i}_0$  は  $Z\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  のみならず  $(\lambda_{\text{H}^+})^{-1}$  に比例する筈で、  $\bar{i}_0$  が  $C_1$  だけに比例するという出発点がくずれる。 BUTLER<sup>10)</sup> は

$$\bar{i} = [\text{H}^+] B' \exp - \frac{\Delta H^*}{RT} \dots\dots\dots (66)$$

とした方が  $B'$  の値がより一定に出てくると言っている。 また BOCKRIS<sup>11)</sup> によれば濃い酸の場合には、明らかに  $B$  は一定にならない。 最初に (11) と同様の表式において  $\eta$  の代りに  $\eta - \eta_0$  とおくという假定もそういう假定の下に  $B$  が一定に出てくると言うならば事実として承認せねばならぬが、 そうでないものであるから固執する必要はなくなつた。 ただ  $\Delta S^*$  等を追求し既知の反応と比較、 検討するという研究方法は有意義であろう。 しかしこれも活性系は始原系  $\delta$  等に比べて一つの自由度が制限されているので、  $\Delta S^*$  を始原系、 生成系、 同じ自由度の化学平衡から推定することは正確とは言えぬ。

#### § 4. 水素原子結合説

i)  $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$  が律速的であるという説は TAFEL<sup>12)</sup> によつて提出された。 電極表面の水素原子を  $\text{H}_s$ 、 その濃度を  $[\text{H}_s]$  とせば



10) BUTLER: J. Chem. Phys., 9 (1941), 279.

11) BOCKRIS: Chemical Rev., 43 (1948), 525.

であるから  $[H]_s$  ( $[H]_l$  ではない) はその時の電位  $\eta \equiv -V$  で平衡の場合と同様な関係にある。すなわち

$$V = \text{const} + \frac{kT}{e} \ln \frac{[H]_s}{[H^+]_l} \quad \dots\dots\dots (67)$$

$$\bar{i} \propto [H]_s^2 \propto \exp \frac{2eV}{kT} \quad \dots\dots\dots (68)$$

しかしこれでは  $\nu=2.0$  となり  $\nu \sim 0.5$  の実験事実と一致しないので電極表面への吸着量  $[H]_s$  を考え  $[H]_s'$  と  $[H]_s$  とは Freundlich 型の関係式

$$[H]_s' \propto [H]_s^{\frac{1}{m}} \quad \dots\dots\dots (69)$$

で結ばれていると考え (68) の  $[H]_s$  の代りに  $[H]_s'$  を代入し、 $m$  は 4.0 の程度の数であるとして、 $\nu \sim 0.5$  を説明した。こういう立論では  $m$  の説明が不可能であるが、堀内等は吸着 H 原子による反撥ポテンシャルを導入し、 $\nu$  を説明した。

ii) 堀内、岡本、廣田は重水素を用いて水素電極反応を研究したが、岡本は電極金属は重水素電解分離係数が 7 程度のものと、3 程度のものの 2 群に分れることを見出した。彼等はこの事實に対応し、反応機構も金属によつて二通りになると考え、 $S \sim 7.0$  の側の金属は水素原子結合が、 $S \sim 3.0$  のものに対しては  $H_2^+$  の放電が律速的であるとした。ここでは水素原子結合を律速的とする場合を一般論より出發して述べよう。

電極面には H のみ吸着しているとする。部分平衡に対する考察は既に論文 (2) の (15) に例として述べたが、 $\eta$  を下げると  $\theta_H$  は大となる。活性點は 2 個の金属原子より成るとする。例えば Ni においては電極面に現われた (110) 面の  $3.52A$  はなれた二つの Ni 原子上で二つの H が結合して  $H_2$  になるものとする。そうすれば活性點上に吸着している化學種は H か  $2H$  であるが、一般論における  $\theta_H$ ,  $\theta_{2H}$  の代りに 1 個の金属原子に対する 1 個の H 原子の吸着している確率  $\theta'$  をまた  $a_H$  の代りに 1 個の金属原子に H の吸着している状態和  $a'$  を用いる。そうすれば

$$\frac{\theta'}{1-\theta'} = a' \lambda_H \quad 1-\theta' = \frac{1}{1+a' \lambda_H} \quad \dots\dots\dots (70)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1+a_H \lambda_H + a_{2H} \lambda_{2H}} = \frac{1}{1+2a' \lambda_H + (a' \lambda_H)^2} = \frac{1}{(1+a' \lambda_H)^2} = (1-\theta')^2 \quad \dots (71)$$

近似的に

$$a' = a_0' \exp \frac{-u_H \theta'}{kT} \quad \dots\dots\dots (72)$$

$$a^* = a_0^* \exp \frac{-u_{H_2}^* \theta'}{kT} \dots\dots\dots (73)$$

とおく、ただし

$u_H$  : 1個の金属原子に吸着している H に対するその周りの点全部に H が吸着している場合の総反撥ポテンシャル。

$u_{H_2}^*$  : 1つの活性点における (H+H) の活性系に対するその活性点の周りの金属原子に全部 H が吸着している場合の総反撥ポテンシャル。

(70) の  $a'$  に (72) を代入し、 $\exp \frac{-\theta'}{kT}$  を求めて、これを (73) に代入し (7) を考慮すれば

$$\lambda_H = \lambda_{H^+} \lambda_{e_m} = (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \exp - \frac{e(\eta - \eta_r)}{kT}$$

$$a^* = a_0^* \left\{ \frac{\theta'}{1 - \theta'} \frac{1}{\lambda_H a_0'} \right\} \frac{u_{H_2}^*}{u_H} \dots\dots\dots (74)$$

$$= a_0^* \left\{ \frac{\theta'}{1 - \theta'} \frac{1}{(\lambda_{H_2})^{1/2} a_0'} \exp \frac{e(\eta - \eta_r)}{kT} \right\} \frac{u_{H_2}^*}{u_H} \dots\dots\dots (75)$$

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_H)^2 - \lambda_{H_2} \right\} \dots\dots\dots (76)$$

$$= \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{H^+} \lambda_{e_m})^2 - \lambda_{H_2} \right\} \dots\dots\dots (77)$$

$$= \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2}) \left\{ e^{-\frac{2e(\eta - \eta_r)}{kT}} - 1 \right\}, \quad \nu = 2.0 \dots\dots (78)$$

(78) の  $\bar{v}$  だけを取り (71), (75) を代入すれば

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} (1 - \theta')^2 (\lambda_{H_2}) a_0^* \left\{ \frac{\theta'}{1 - \theta'} \frac{1}{(\lambda_{H_2})^{1/2} a_0'} \right\} \frac{u_{H_2}^*}{u_H} \exp \frac{-e \left( 2 - \frac{u_{H_2}^*}{u_H} \right) (\eta - \eta_r)}{kT} \dots\dots\dots (79)$$

$\eta$  を變化した場合 (79) の最後の因数のみが大きく變化すれば  $\tau'$  は

$$\tau' \approx \left( 2 - \frac{u_{H_2}^*}{u_H} \right) \dots\dots\dots (80)$$

となり、 $\tau' \sim 0.5$  を説明し得たことになる。 $\lambda_{(H+H)}$  は (76) 括弧内第 1 項に示す如くなるから

$$\frac{\partial \mu_s}{\partial \eta} = - 2e \dots\dots\dots (81)$$

$E_A, E_B$  はこの場合は一つの電子状態で中性であるから  $\epsilon$  は入つて来ない。すなわち  $\lambda_{H^+}$  によらない。活性系に対する  $i$  なる化学種よりの反撥ポテンシャルを  $u_i$  とすれば

$$\tau' = 2 + \frac{1}{e} \sum_i u_i \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} + \frac{1}{e} \sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial \eta} (\mu_i - \mu_{is}) \quad \dots\dots\dots (82)$$

(82) の第3項に現われてくる  $\frac{\partial \mu_{iH}}{\partial \eta}$  は (81) と同じく  $(-2e)$  であるから、 $\eta$  を下げて  $\theta_{2H}$  が 0 から 1.0 まで変化すれば  $\tau'$  は 2 から 0 まで変化することになる。また吸着化学種が H のみであれば、 $(\eta - \eta_r)$  を引變數とすれば  $v$  は  $\lambda_{H^+}$  によらず、 $(\eta - \eta_r)$  の函数 ( $\eta$  および  $\eta_r$  は  $\eta - \eta_r$  と組合わさつて影響する) である。次に電解分離係數  $S$  の一つの現わし方について述べる。(H+H) の代りに (H+D) を、 $H_2$  の代りに HD を取つた場合の諸量には HD なる添字を附し、(H+H),  $H_2$  のものには  $H_2$  なる添字を附し區別することにする。液相を  $l$  で示し

$$S \equiv \frac{\bar{i}_{H_2}}{(H_2O)_l} \bigg/ \frac{\bar{i}_{HD}}{(HDO)_l} \quad \dots\dots\dots (83)$$

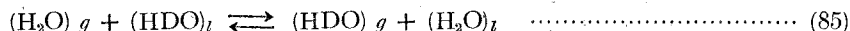
$$= \frac{a_{H_2}^*}{a_{HD}^*} \frac{\lambda_H}{\lambda_D} \frac{(HDO)_l}{(H_2O)_l}$$

$\lambda_H = (\lambda_{H^+}) \lambda_{em}$  および  $\lambda_D = (\lambda_{D^+}) \lambda_{em}$  を代入し

$$S = \frac{a_{H_2}^*}{a_{HD}^*} \frac{\lambda_{H^+}}{\lambda_{D^+}} \frac{\lambda_{OH^-}}{\lambda_{OH^-}} \frac{[HDO]_l}{[H_2O]_l} = \frac{a_{H_2}^*}{a_{HD}^*} \frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_{HDO}} \frac{[HDO]_l}{[H_2O]_l}$$

$$= \frac{a_{H_2}^*}{a_{HD}^*} \frac{N_{H_2O}}{f_{H_2O}} \frac{f_{HDO}}{N_{HDO}} \frac{[HDO]_l}{[H_2O]_l} = \frac{a_{H_2}^*}{a_{HD}^*} \frac{f_{HDO}}{f_{H_2O}} \frac{1}{K} \quad \dots\dots\dots (84)$$

ただし  $K$  は  $g$  を以て氣相を示すとすれば



に對する平衡恆數で實測し得るものである。 $f_{H_2O}, f_{HDO}$  は氣相における  $H_2O$  および  $HDO$  の分子スペクトルの實測値より計算し得るから  $S$  は (85) の知識からも推定される。

堀内等<sup>13)</sup> は二つの H と二つの金屬原子に一つづつ價電子を考え、4電子系の等極結合に對する LONDON の近似式、SHERMAN および EYRING<sup>14)</sup> の方法を使い實測の狀況に對する  $a^*, a'$  等を計算し、 $\bar{i}_{H_2}, \bar{i}_{HD}$  および  $S$  を (84) より實算し、 $S$  においては實測と一致した値を得た。 $S$  の計算においては H と D の質量差に基づく基準振動數の差が大きく効いて来て、その他の因子における不正確さは相殺され、一致し易いのである。Ni に對しては  $\bar{i}_{H_2}$  も同じ

13) 堀内・岡本: Sc. P., 28 (1936), 231.

岡本: 北大理, (iii), 2 (1937), 115.

堀内・岡本・廣田: Sc. P., 29 (1936), 223.

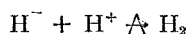
14) SHERMAN, EYRING: J. Chem. Phys., 1 (1933), 68.

程度の値を得たと報告されているが、後に堀内一派の慶伊<sup>15)</sup>は Van der waals 引力ポテンシャルを加算して計算を行い、はじめて Ni において  $i_{H_2}$ ,  $S$  等で一致したと報告している。岡本によれば、Ni において無電流の状況下の重水素交換の實測より解析した  $i_{HD}$  を氣相中の HD のモル分率で除したものは  $\lambda_{H^+}$  にほとんどならない。また  $\eta$  を上げて  $\theta_{H} \approx 0$  と認められるところでは  $i$  は  $H_2$  の分壓に比例するに至ることが大體確かである。これは Ni に対してこの機構が成立することを示す。堀内等の理論は遷移状態法による接觸反應論を用い、實驗と理論との定量的對應まで試みたこと、吸着 H 原子による反撥ポテンシャルを導入して  $\psi$  を説明したこと等、その取扱いにおいて最も徹底した點を持つ。これは  $H + H \rightleftharpoons H_2$  の場合は  $\epsilon_m$  を含まず、電子状態の變化を含んでないために一應反應系に対するポテンシャルエネルギー曲面が評價されたことによるが、 $\eta$  を下げた場合、電極附近には電子が過剰に分布している筈であるのに H と金屬原子との間に等極結合を假定すること、 $\eta$  をいくら下げても中性の H のみが吸着しているとする等は相當疑わしい。なおこの機構が成立すれば前記  $i_{HD}$  を HD のモル分率で除したものが  $\lambda_{H^+}$  によらないという點が強調されるが、もし吸着化學種が H だけでなく  $H^+$  も存在し、しかも  $H + H \rightleftharpoons H_2$  であればそれは  $\lambda_{H^+}$  に依存することを注意する。また  $\eta$  を充分下げて  $\theta_{2H} \approx 1.0$  となれば  $i$  は  $\eta$  を下げても増さなくなる筈であるが、そのような事實は觀測されていない。

iii) BONHOEFFER<sup>16)</sup> は氣相における  $H + H \rightarrow H_2$  なる反應に対して、またその逆反應である水素添加反應に対して良い觸媒である Pt, Pd 等は電極としてみると、過電壓は低くなる等、金屬の觸媒能と過電壓の順位が並行していることよりこの機構を支持した。すべての金屬にこの機構が成立するという推定はともかくとして、彼の示した實驗事實は明瞭で重要視すべきと思われる。

## § 5. $H_2^+$ あるいは $(H+H^+)$ の放電説

TAFEL の説に対して HEYROUSKY<sup>17)</sup> は水銀滴下電極による研究より  $H^-$  が電極面に生成し得るものとして、



と考えた。BOWDEN および RIDEAL<sup>18)</sup> は  $(H^+ - H^-)$  なる双極子が電極面にできるものとし、これが電極面を離れて  $H_2$  になる段階を律速的と考えた。彼等が提出した式は (11) と同様であり以上の假定から  $\alpha$  を説明したわけではない。SAND<sup>19)</sup> はこれらの主張の批判に關聯して

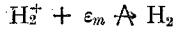
15) 慶伊：觸媒 第3集 (1948), 47.

16) BONHOEFFER: Ergebnisse der exact. Naturwiss., VI (1927), 201.

17) HEYROUSKY: Rec. Trav. Chim., 46 (1927), 582.

18) BOWDEN, RIDEAL: Proc. Roy. Soc., A. 120 (1928), 86.

H<sup>+</sup> イオンの存在を考えた。ただし、彼は H<sub>2</sub><sup>+</sup> の生成が律速的であるとした。§5のii)で述べたように堀内・岡本・廣田<sup>13)</sup>は金属によつて機構が二通りになるものとして  $\delta = 3.0$  のものに對し、活性點は一つの金属原子とし論文(2)の第3圖の如く考え、



と考えた。次にこれを一般論より出發して述べて見る。  $\text{H}^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons \text{H}$  より

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\text{H}} &= (\lambda_{\text{H}^+}) (\lambda_{\varepsilon_m}) \\ \lambda_{\text{H}_2^+} &= (\lambda_{\text{H}}) (\lambda_{\text{H}^+}) = (\lambda_{\text{H}^+})^2 \lambda_{\varepsilon_m} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (86)$$

$$\begin{aligned} v &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{\text{H}_2^+}) \lambda_{\varepsilon_m} - \lambda_{\text{H}_2} \right\} \\ &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{\text{H}^+})^2 (\lambda_{\varepsilon_m})^2 - \lambda_{\text{H}_2} \right\} \dots\dots\dots (87) \end{aligned}$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} (\lambda_{\text{H}_2}) \left\{ e^{\frac{-2e(\eta - \eta_r)}{kT}} - 1 \right\}, \quad \nu = 2.0 \dots\dots\dots (88)$$

$$\frac{\partial \mu_{\delta}}{\partial \eta} = -2e \dots\dots\dots (89)$$

であるから  $u_{Ai}$ ,  $u_{Bi}$  を §3のiv)と同じように導入すれば

$$\begin{aligned} \tau' &= \left\{ (1+\alpha) + \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} (1-\alpha) \right\} + \frac{1}{e} \sum_i \left\{ (1-\alpha) u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} \\ &\quad + \frac{1}{e} \sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial \eta} (\mu_i - \mu_{is}) \dots\dots\dots (90) \end{aligned}$$

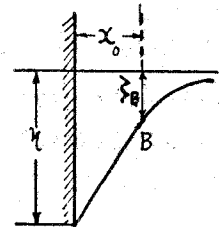
また  $\eta$  および  $\lambda_{\text{H}^+}$  のある範圍で  $\theta_0 \propto \frac{1}{(\lambda_{\text{H}^+})^\tau}$  と見做せば

$$\begin{aligned} \bar{v} &= k_1 (\lambda_{\text{H}^+})^2 \exp \frac{-2\phi}{kT} \exp \frac{-\tau' e \eta}{kT} / (\lambda_{\text{H}^+})^\tau \\ &= k_1 (\lambda_{\text{H}^+})^{2-\tau'-\tau} \exp \frac{-\tau' e (\eta - \eta_r)}{kT} \exp \frac{-(2-\tau') \phi}{kT} (\lambda_{\text{H}_2})^{\frac{\tau}{2}} \dots\dots\dots (91) \end{aligned}$$

よつて、 $2 - \tau' > \tau$  ならば、 $\lambda_{\text{H}^+}$  を大きくするとともに ( $\eta - \eta_r$ ) は一定に保ちつつ  $\bar{v}$  は大となる。ポテンシャルを考慮すれば H<sup>+</sup> の放電の場合における(43)の導入と同様な推論をなせる。この場合は反應徑路は §3, iv) の I<sub>E</sub> であるが、(86)より H<sup>+</sup> の放電の場合と異なり  $\eta$  を下げると  $\theta_{\text{H}}$ ,  $\theta_{\text{H}_2^+}$  は増加する。一方

$$\frac{\partial \mu_{H_2^+}}{\partial \eta} = \frac{\partial \mu_H}{\partial \eta} = -e \quad \dots\dots\dots (92)$$

であるから、 $\frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$  等を無視すれば  $\eta$  を漸次低くすると  $r'$  は  $(1 + \alpha)$  から  $\alpha$  に變化する可能性を生ずる。したがつて  $r'$  の變化に關する限り  $H^+$  の放電の場合と區別できない。次に Hg 電極はこの機構にしたがうとする。滴下電極を用いた場合、電極面積は時間的に増して行く。その界面の電位が第7圖の如くなつてゐるとする。電極表面から  $x_0$  離れた B なる場所は  $H^+$ ,  $H_2^+$ , H 等が存在し得る位置である。觀測する陰極全電流  $i$  は時刻  $t$  における電極表面積を  $A$ 、通常電解に對する陰極電流密度  $i_0$ 、單位の電極面に誘知される電氣量を  $i'$ 、二重層における有効電媒常数を  $D_e$  とすれば



第 7 圖

$$i = i_0 A + i' \frac{dA}{dt} \quad \dots\dots\dots (93)$$

$i'$  は  $\eta$  が高くて、 $H^+$  が吸着している状態では

$$i' = \frac{D_e}{4\pi x_0} (\zeta_B - \eta) \quad \dots\dots\dots (94)$$

$\eta$  が充分下つて  $H^+$  に代つて  $H_2^+$  が存在するようになれば

$$i' = \frac{D_e}{4\pi x_0} (\zeta_B - \eta) + eZ\theta_{H_2^+} \quad \dots\dots\dots (95)$$

この第2項は  $H_2^+$  を  $(H^+ + H^+)$  から中和によつて作るに要する電氣量を意味する。もし  $\zeta_B$  が0ならば第1項と第2項は等しい。(86)より判るように  $\theta_{H_2^+}$  は  $\eta$  によつて大きく變化するから、 $\eta$  を下げて行くと  $\eta$  の極めて小さい變化で、吸着化學種は  $H^+$  から  $H_2^+$  に變る筈である。もし變る前の  $\theta_{H_2^+}$  と變つた後の  $\theta_{H_2^+}$  に大差がなければ、 $i'$  は (94), (95) に對應し不連続的に増加する筈である。堀内・廣田は初め  $\eta$  を下げて行つた場合は、 $i'$  は不連続的に減少し、實測もそうなつたと主張したが、堀内一派の本多<sup>20)</sup>は前記の推論の如く  $i'$  が不連続的に増加する事實を觀測したと報告し  $H_2^+$  存在の根據としている。しかし、實測より  $i'$  を分離する手續等再吟味を要すると思う。

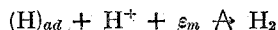
堀内等は  $H + H \rightleftharpoons H_2$  でない場合はすべてこの機構が成立すると考え、その特長として  $r'$  が  $(1 + \alpha)$  から  $\alpha$  に變化すること  $\nu = 2.0$  なること、重水素を用いて測られた無電流の状況下における反應速度の値が  $\lambda_{H^+}$  に依存すること等を擧げているが、これらの點はこの機

20) 本多：觸媒 第3集 (1948), 39.



構に特有なものではないことは既述の所論で明らかである。また  $H_2^+$  存在の根據とする上述の不連続現象も次に述べる KOBOZEV 等の機構でも期待され得る。

KOBOZEV および NEKRASOV<sup>21)</sup> は



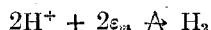
という機構を提出している。この場合は反応経路は  $I_E$  で吸着化学種の中に  $H_2^+$  なるものを特別に認めないわけであつて、(86) の第 2 式は不要であり、(95) の第 2 項は  $eZ\theta_H$  で置き換える等の點を除けば、前とほとんど同様である。ただし  $\eta$  を下げると  $\theta_H$  が大となる。

## § 6. $2H^+$ の放電説

POLANYI<sup>22)</sup> は堀内等の水素原子結合説に對して  $\eta$  が低い場合吸着している H は當然分極している筈であると批判している。すなわち



よりはむしろ



と主張したことになる。

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2}) \left\{ (\lambda_{H^+})^2 (\lambda_{\varepsilon_m})^2 - \lambda_{H_2} \right\} \dots\dots\dots (96)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2}) \left\{ e^{\frac{-2e(\eta - \eta_r)}{kT}} - 1 \right\}, \quad \nu = 2.0 \quad \dots\dots\dots (97)$$

$$\tau' = \left\{ 2\alpha + 2 \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} (1 - \alpha) \right\} + \sum_i \left\{ (1 - \alpha) u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} + \sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial \eta} (\mu_i - \mu_s), \quad (98)$$

$\frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$  等が無視できれば  $\tau'$  はほとんど變化せず  $2\alpha$  程度である。

## § 7. 水素分子擴散説

KNORR<sup>23)</sup> 一派は Pt, Pd 等活性の強い電極では酸性溶液でも、鹽基性溶液でも充分水素で飽和しておけば、金屬に無關係に  $i$  對  $(\eta - \eta_r)$  曲線が得られることより放電によつて生成された  $H_2$  が電極面附近の静止層を擴散して、攪拌層まで到着する過程が律速的と考えた。電極附近の濃度を  $[H_2]_s$ , 活動量を  $\lambda_{aH_2}$ , 攪拌層における氣相と平衡にある  $H_2$  の濃度を  $[H_2]_l$  とすれば、 $k$  を適當な常數とし

21) KOBOZEV, NEKRASOV: Z. Electrochem., 36 (1930), 529.

22) POLANYI, ELEY: Trans Far. Soc. 32 (1936), 1388.

23) KNORR, SCHWARTZ: Z. Phys. Chem., 176 (1936), 16.

$$\begin{aligned}
 [H_2]_s - [H_2]_l &= k(\lambda_{aH_2} - \lambda_{H_2}) = k \left\{ (\lambda_H)^2 (\lambda_{em})^2 - \lambda_{H_2} \right\} \\
 &= k(\lambda_{H_2}) \left\{ \exp \frac{-2e(\eta - \eta_r)}{kT} - 1 \right\}, \quad \nu = 2.0 \quad \dots\dots\dots (99)
 \end{aligned}$$

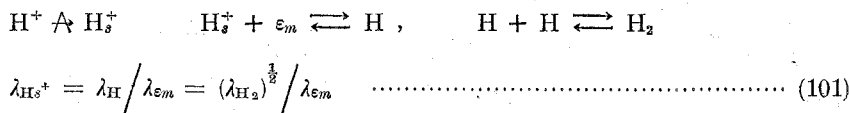
静止層の厚さを  $\delta$ , その層における  $H_2$  の拡散係数を  $D$  とすれば

$$\begin{aligned}
 i_c &= 2e \frac{D}{\delta} \left\{ [H_2]_s - [H_2]_l \right\} = 2e \frac{D}{\delta} k(\lambda_{H_2}) \left\{ \exp \frac{-2e(\eta - \eta_r)}{kT} - 1 \right\} \\
 &= A \left\{ \quad \quad \quad \right\} \quad \dots\dots\dots (100)
 \end{aligned}$$

とすれば  $A$  は金属に無関係にある。

この説によれば  $\tau' = 2.0$  であり, Pt, Pd のような活性の強い金属でもそうでない場合が多く, 一般的に通用するわけにはゆかぬ。ついでに  $H^+$  が静止層を拡散して電極面に到達する段階を律速的として見よう。

電極面附近の  $H^+$  を特に  $H_s^+$  と記す。



$k$  を適当な常数とし,  $H^+$  の拡散係数を  $D'$  とすれば

$$i_c = e \frac{D'}{\delta} k(\lambda_{H^+}) \left\{ 1 - \exp \frac{e(\eta - \eta_r)}{kT} \right\}, \quad \nu = 1.0 \quad \dots\dots\dots (102)$$

この場合  $\tau' = 0$  である。

### § 8. 諸理論の組合せ, 電極面上の化学種

一般に一つの段階が全反応を律するとは限らない。最大の速度を與える経路は一つ定まつていても, その経路の各段階の中, 抵抗の同じ程度に大きいものが二つ以上ある場合もある。そういう場合の速度式を例示して見る。まず  $\nu$  が両方とも 2.0 である  $2H \rightarrow H_2$  と  $H_2$  の拡散が同程度に抵抗が大きいものとしてみる。

$$i_c = 2eZK \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_H)^2 - \lambda_{aH_2} \right\} \quad \dots\dots\dots (103)$$

あるいは

$$i_c = 2e \frac{D}{\delta} k(\lambda_{aH_2} - \lambda_{H_2}) \quad \dots\dots\dots (104)$$

したがって

$$i_c = \frac{1}{\left[ 1 / \left\{ 2eZk \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \right\} + 1 / \left\{ 2e \frac{D}{\delta} k \right\} \right]} (\lambda_{H_2}) \left\{ \exp \frac{-2e(\eta - \eta_r)}{kT} - 1 \right\} \quad (105)$$

(105) に現われる  $\sum a_i \lambda_i$  の中には  $(\lambda_{aH_2})$  が入っているから (105) から  $(\lambda_{aH_2})$  を  $i_c$  で表わして (104) に代入し、これを  $i_c$  について解けば、 $i_c$  が  $\lambda_{H_2}$ 、 $(\eta - \eta_r)$  の函数として得られる。(105) においても  $H_2$  の擴散に對する抵抗が大ならばすなわち  $D$  が大ならば、(105) の分母の第 2 項は 0 となり (105) の表現は (103) において  $\lambda_{aH_2}$  を  $\lambda_{H_2}$  としたものと一致する。反対に  $2H \rightarrow H_2$  に對する抵抗が大きいと (105) の分母は第 2 項のみとなり、(104) において  $\lambda_{aH_2}$  を  $(\lambda_{H^+})^2$  としたものと一致する。次に電極面附近の  $H^+$  を特に  $H_s^+$  とし、 $\nu$  の異なる三つの段階、 $H^+$  の擴散および  $2H \rightarrow H_2$  が同程度に抵抗が大きいとして見よう。この場合、



$$i_c = e \frac{D}{\delta} k' (\lambda_{H^+} - \lambda_{H_s^+}) \quad (106)$$

$$= e \frac{D'}{\delta} \frac{k'}{(\lambda_{aH})(\lambda_{\varepsilon_m})} \left\{ (\lambda_{H^+})(\lambda_{\varepsilon_m}) \lambda_{aH} - (\lambda_{aH})^2 \right\} \quad (107)$$

あるいは

$$i_c = 2eZk \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{aH})^2 - \lambda_{H_2} \right\} \quad (108)$$

したがつて

$$i_c = \frac{1}{1 / \left\{ e \frac{D}{\delta} \frac{k'}{(\lambda_{aH})(\lambda_{\varepsilon_m})} \right\} + 1 / \left\{ 2eZk \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum a_i \lambda_i} \right\}} \left\{ (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \exp \frac{-2e(\eta - \eta_r)}{kT} (\lambda_{aH}) - \lambda_{H_2} \right\} \quad (109)$$

(109) を  $(\lambda_{aH})$  に関して解き、これを (108) に代入して  $i_c$  に関して解けば  $i_c$  の  $\lambda_{H_2}$ 、 $(\eta - \eta_r)$  等に關する表式が得られる。

さて FRUMKIN<sup>24)</sup> は  $H^+$  および  $(H + H^+)$  の放電が同じ程度の抵抗を持つと考えている。EYRING<sup>25)</sup> 等はその著書の中で  $\tau'$  が 1.0 程度の場合には、 $\tau' = 2.0$  を與える TAFEL の  $2H \rightarrow H_2$  と  $\tau' = 0.5$  をあたえる彼等の提出した (49) の場合と同程度の抵抗を持つと考えている。

また同じ程度に速い経路が二つ以上あるかも知れない。觀測される速度は各経路の速度の和である。KOBOZEV および NEKRASOV<sup>21)</sup> は  $2H \rightarrow H_2$  と  $(H^+ + H)$  の放電が同じ程度

24) FRUMKIN: Acta Physicochim., (U.R.S.S.), 12 (1940), 481.

25) GLASSTONE, LAIDER, EYRING: "The Theory of Rate Processes (1941)", 592.

に速いという考えを出している。しかしこれらは定量的な考察がほとんど含まれてない。堀内・岡本等<sup>13)</sup>は電極金属によつて機構が二通りになるということを、より系統的に主張した。すなわち重水素電解分離係数  $S$  が 7.0 程度のもは電極面に H を安定せしめ、 $H^+$  の放電の後、律速段階  $2H \rightleftharpoons H_2$  を含む経路  $I_0$  を通る。 $S$  が 3.0 程度のもは  $H_2^+$  を電極面に安定せしめ  $H^+$  の放電の後、律速段階  $H_2^+ + e_m \rightleftharpoons H_2$  を含む経路  $I_E$  を通るとするのである。この立論に対しては § 4, ii) および § 5, ii) で紹介批判しておいたが、さらに次の様な意見を述べる。

堀内、生島<sup>26)</sup>は Pt 電極に対して  $i_{HD}$  が  $\lambda_{H^+}$  によること、 $r'$  が  $(1+\alpha)$  から  $\alpha$  に變化すること、 $\nu = 2.0$  なることを實測し得たりとし、Pt では  $H_2^+$  の放電が律速的であると言つているが、Pt に対しては、 $S$  は 7.0 程度の値が少なくとも  $\eta$  がある範囲内では得られている。

また Pt, Ni, Hg と並べて見ると三者に対する仕事函数  $\phi$ ,  $H + H \rightarrow H_2$  に対する觸媒能、同じ電流密度を與える過電壓等、何れも Pt, Ni, Hg という順序になつている。したがつて兩端の Pt, Hg に対する機構が共に  $I_E$  経路で  $H_2^+$  の放電が律速的であると堀内等の如く考えるならば、Ni に対してもそうであると考えられるのが自然である。ところが Ni に対しては少なくともある電位の範囲では  $I_0$  経路で、 $2H \rightleftharpoons H_2$  がほとんど確かである。次に電極面上の化學種、電極表面との結合状態について考察する。

Ni 面上では H,  $2H$  等が存在していると推定されているが、H に対しては Ni と同程度の吸着熱を持つ Pt に対しては  $\theta_H$  より  $\theta_{H^+}$  の方が大きいかも知れない。その推定を次の如く述べておく。 $\lambda_{H_2}$ ,  $\lambda_{H^+}$  を指定し、Ni に対しても Pt に対しても  $\eta - \eta_r = 0$  の狀況を考え、兩者の  $\eta$  を比較して見ると、Pt の  $\phi$  は 6.30 e.V., Ni のは 4.86 e.V. で、 $\eta_r$  は (9) より Pt の方が 1.44 e.V. も低い。電流の流れている状態でもこの傾向は變りなく、Pt は  $\eta$  が非常に低いから  $\theta_{H^+}$  したがつてまた  $\theta_{H^+}$  は大きくなるかも知れない。堀内は Pt の  $\phi$  が大きいため、Pt では  $\lambda_{em}$  は小となり、H は電子を金属に與えて  $H^+$  として存在し易いと説明しているが、 $\eta - \eta_r = 0$  の近傍を考える限り  $\lambda_{em}$  の小なることに歸する説明はすぐ前で述べた如く改めなくてはなるまい。Hg は  $2H \rightarrow H_2$  に対する觸媒能が Ni に比してほとんど無いことにより、 $\theta_H \doteq 0$  と想像される。Hg の  $\phi$  は 4.47 e.V. で Ni と大差ないが、通常測定している場合の  $-(\eta - \eta_r)$  は 1.0 e.V. 程度で、Ni より 0.7 e.V. 程度大きいので、 $\theta_{H^+}$  が大きくなるかも知れない。

堀内は Hg とか Pt 面では  $H_2^+$  が存在していると想像している。これは  $H_2^+$  が氣相において 2.78 e.V. の結合エネルギーを持つていることよりの想像である。これに対してはイオン結合の状態に關する原子間ポテンシャルに對する現在の無知識より見て決定的なことは勿論言えない。しかし  $H_2^+$  が論文 (2) の第 3 圖の如く 1 つの金属原子と結合して安定に存在し得る

26) 堀内、生島：Proc. Imp. Acad., 15 (1939), 39.

ためには  $H^+$  と  $H_2O$  の引力ポテンシャルを約  $8\text{ e.V.}$  程度と大きく評価しなければならないので疑わしい。また  $(H^+ + H^+)$  が吸着する場合は  $H^+$  は一つづつの金属原子を要し、結局二つの金属原子の上に吸着するであろう。 $(H + H)$  は原子状態で、すなわち二つの金属原子の上に吸着している。したがって  $(H^+ + H)$  も同様と考えるのが自然であり  $H_2^+$  の如く分子状となり一つの金属原子の上に吸着しているのは不自然とも言える。

### §9. 電極金属, 電極電位, 水素イオン濃度と機構の變化

著者は既述の各節での部分的批判より出發して一つの統一の見解を提出している。 $H^+$  とか  $(H + H^+)$  の放電過程は核の移動と同時に電子状態の遷移確率  $P$  を考慮する必要がある。電子の仕事函数  $\phi$  が際立つて大きい Pt では  $P$  が比較的小さくなるであろう。如何なる経路でも最後に  $H_2$  の擴散がくるが、この過程に対する  $\tau'$  は 2.0 で他の段階の  $\tau'$  に比して大であるから、 $\eta$  を下げた状態では、 $H^+$  の擴散あるいは  $H^+$  の溶液内での移動が律速的となるわけであるが、ここではそれらに対する抵抗が充分小さいものとし、電極面における化學反應が律速的とする。 $\eta$  を漸次下げてゆくと、 $\tau'$  の大きい段階を含む徑路が表われてくるかも知れない。 $\tau'$  が  $a$  程度である例えば  $(H^+ + e_m \rightarrow H)$   $(H + H^+ + e_m \rightarrow H_2)$ 、更に  $\tau'$  が  $2a$  程度である  $(2H^+ + 2e_m \rightarrow H_2)$  が現われる可能性もある。したがって機構は電極金属を一定にしておいても  $\eta$  によつて變化し、 $\eta$  のある範圍では二つの機構が重なり合つて起る可能性がある。よつて問題は金属を與えた場合  $\eta$  によつてそれに対する機構が如何に變化するか、實用的にはわれわれが通常使用している  $\eta$  の範圍では如何なる機構にしたがい、その  $i_0$  の表式如何という問題になる。 $S$  が 7 程度であるところの Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag, Au 等は  $2H \rightarrow H_2$  に対する良い觸媒であり、 $(H^+ + H + e_m \rightarrow H_2)$  を含む  $I_{E'}$  徑路より  $(2H \rightarrow H_2)$  を含む  $I_0$  徑路に対する速度が大きく、 $I_0$  徑路を通るものと考えられる。Ni に對する實測はこれを裏書きする。ただし  $\theta_{H^+} \cong 1.0$  になれば他の徑路に移るであろう。ところで Pt は Ni 以上  $(H + H \rightarrow H_2)$  に對する良い觸媒であるから、この段階に對する抵抗は小さく、 $H^+$  の放電の方がかえつて律速的となる場合が生ずる。本節最初に述べたように Pt に對する  $P$  が小さいこともこの原因となるだろう。すなわち  $\eta$  を充分下げて  $2H \rightarrow H_2$  が益々容易になれば  $H^+$  の放電が律速的となるであろう。しかし Pt の場合は前節終りで述べたように  $\theta_{H^+}$  が相當大きくなり得るから  $2H \rightleftharpoons H_2$  でもその速度は  $\lambda_{H^+}$  に依存するのである。 $\tau'$  が  $\eta$  を漸次下げた場合、 $\tau' > 1.0$  から  $\sim a$  になるとする生島の實測はこの機構の變化に對應していると見做することができる。また通常の Pt に對しては  $S$  は 7.0 程度であるのに活性に作られた Pt に對しては  $S$  が 3.0 程度になる觀測事實は<sup>27)</sup>  $2H \rightarrow H_2$  が益々容易となり、律速段階が  $H^+$  の放電の方へ移つたことを

27) TOPLEY, EYRING: J. Chem. Phys. 2 (1934), 217.

示す。  $S$  はポテンシャルエネルギー曲面の底と活性系に對應する鞍點 (峠) 附近の曲率に依存し電子状態の變化を含むところの  $(H + H^+)$  の放電と  $H^+$  の放電では  $S$  が似た値となり、  $S$  は  $(H + H^+ + \epsilon_m \wedge H_2)$  の場合と似た 3.0 程度となると解釋される。  $H^+$  の放電では  $S$  が  $2H \wedge H_2$  の場合よりさらに大となるという議論があるが  $2H \rightarrow H_2$  に對するポテンシャルエネルギー曲面の知識に比し靜電結合の部分を含む  $H^+$ ,  $H^+ + H$ ,  $H_2^+$  の放電に對するポテンシャルエネルギー曲面の知識はほとんど評價出來ないのが現状であり、それ等の議論は想像を出ない。次に  $S$  が 3.0 程度の Hg, Sn 等は  $(2H \rightarrow H_2)$  に對する觸媒能が比較的小さく、別な徑路  $I_{E'}$  の方が通り易くなる。  $I_{E'}$  は  $H^+$  の放電、  $(H + H^+)$  の放電等の段階を含むが、後者の方が抵抗が大きいためであろうから、  $H + H^+ + \epsilon_m \wedge H_2$  となる。 Hg, Sn 等が陰性が大きいことは、金屬原子と  $H^+$  との引力ポテンシャルを増加し、これを助長する。さて Pb ではアルカリ性溶液に對しては  $S$  は 7.0 であり、酸性溶液に對しては  $S$  は 3.0 である。 Pb は  $I_1$ ,  $I_{E'}$  兩徑路に對する速度が比較的近接しているため、  $\lambda_{H^+}$  で機構が左右される。すなわち  $\lambda_{H^+}$  が大きくなれば  $(H + H^+ + \epsilon_m \wedge H_2)$  の速度が大きくなり、  $I_{E'}$  徑路を通ることとなり  $(H + H^+ + \epsilon_m \wedge H_2)$  となる。 Al アマルガムに對する過電壓の實測より Al に對する過電壓は Hg のより小さくなると豫想される。これは Al においては機構が Hg の場合と同じであるが、  $\phi$  が Hg よりも小さく  $P$  が大となり速度が速くなるからであろう。

## 要 約

a) 水素電極反應の理論に對しては、

1.  $H^+$ ,  $(H + H^+)$  の放電に對しては核の移動のみならず電子の移動を、すなわち電子状態の遷移確率  $P$  を考慮に入れなければならぬ。さらに  $P$  は仕事函数  $\phi$  が大きくなれば小となること等を指摘した。

2.  $\tau' \equiv -\frac{kT}{e} \frac{\partial (\ln i_c)}{\partial \eta}$  に對する、接觸反應の一般的論より出發して吸着率  $\theta_i$  等の變化によつて如何に變るか明瞭に表われている一般式を積極的に用いた。

3. 金屬電子の絶體活動量  $\lambda_{em}$  を過電壓  $(\eta - \eta_0)$  の函数として表わした式、先に提出した著者による電極反應速度の一般論を用い、今迄に提出されている種々なる理論を批判した。特に重要な點は  $H^+$  の放電といつても三通りの徑路があり、  $\tau'$  は  $(H + H^+)$  の放電の場合と同じになり得る場合があること、  $2H \wedge H_2$  の場合では吸着化學種によつては速度が  $\lambda_{H^+}$  に依存すること、FRUMKIN 等の基礎式は導入方法は首肯できないが、ある制限内で成立すること、EYRING 等の表式が提出機構と相應していないこと等を注意した。

b) 水素電極反應の機構に對しては

各金屬に對する  $\phi$ ,  $(H + H \rightarrow H_2)$  に對する觸媒能と金屬による機構の差異、  $\eta$ ,  $\lambda_{H^+}$  等

の變化による機構の變化に對し、相互に矛盾のない一つの統一の見解をあたえた。Pt, Pb, Ni, Fe, Cu, Ag, Au は  $(2H \triangleq H_2)$  であり、Pt は  $\eta$  を低くするか、作り方により活性が増せば  $(H^+ + \epsilon_m \triangleq H)$  となる。Hg, Sn は  $(H + H^+ + \epsilon_m \triangleq H_2)$  である。Pb は  $\lambda_{H^+}$  が大きければ  $(H + H^+ + \epsilon_m \triangleq H_2)$  であり、小さければ  $2H \triangleq H_2$  である。

この研究は文部省科學研究費によつた。また北大工學部岡本教授より種々教示を受けた。附記して感謝する。

(昭和 24 年 11 月 10 日受付)

(昭和 25 年 4 月 日本化學會年會發表)

# On the Mechanism of the Electrolytic Polishing of Aluminum (Part. II)\*

Keizo Nishida

## Abstract

Continuing from the previous report<sup>1)</sup>, the author has observed the viscosity and its change with time of each solution, and measured anodic and cathodic single potential on passing current in the solution, then he discussed the results deduced from the above data.

Next, the author has noticed the abnormal phenomena of anode and anolyte on electrolysing, and discussed partly some of their causes.

Lastly, the author has reported the results from the examination by the electron diffraction method on the electrolytic-polished surface of aluminum.

---

Note: The signs used in this report are about the same as in that of Part I. They are as follows:

Name of Soln.	Vol. of HClO <sub>4</sub> . (60% aq. soln)	Vol. of (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O
Soln. (x)	5.0 (c.c.)	95.0 (c.c.)
Soln. (a)	10.	90.
Soln. (b)	20.	80.
Soln. (b-c)	24.	76.
Soln. (c)	30.	70.
Soln. (d)	40.	60.
Soln. (e)	50.	50.
Soln. (f)	60.	40.

These solutions were prepared at 18°C from the previous consideration.

Soln. (b-c) is added to this list noticing that this composition was the critical one.

The testing sample used in these experiments is made from 99.8% Al ingot.

---

\* Some of this report was lectured at the mass meeting of The Japan Institute of Metals in Sapporo in Sept. 1950.

1) See K. NISHIDA: "On the Mechanism of the Electrolytic Polishing of Al. (Part I)", Mem. Muroran Coll. Tech., Vol. 1, No. 1 (1950), p. 1.



### § 1. On the Aqueous Solution of Acetic Acid.

From the previous report, the author has noticed the electrolyte consisted of much acetic acid, so he examined the aqueous solution of acetic acid by the following method to appreciate the effect of acetic acid on the solution. The concentration of the solution was 20.8%, 41.5%, 62%, 72.85%, and 83.1% by weight respectively.

#### a) The measurement of electric conductivity.

Using the same apparatus as in Part I, the following results have been obtained (Fig. 1.), where the value for pure water and pure acetic acid respectively was taken from other reference books. The value is very small, acetic acid being weak, as compared with the electrolytic polishing solution.

#### b) The Measurement of Decomposition Voltage.

Like the previous method, the results gained are indicated in Fig. 2, with ones of Al-electrode together. The true concentration of aqueous solution in the electrolyte corresponds more than 70% from the consideration of the constituents present in each solution. From Fig. 2, the decomposition voltage is between  $-1.34$  volts and  $-1.65$  volts.

### § 2. On the Electric Conductivity of the Solution Again.

The results measured at  $25^{\circ}\text{C}$  is in Fig. 3, with that at  $18^{\circ}\text{C}$ . In this case the tendency is analogous to the previous one, and that the gap occurred in Soln. (a) to Soln. (b) is larger than the latter. Moreover, in order to see how the gap in electric conductivity occurs after preparing the solution, the change of the property with time was observed. The results are given in Fig. 4, in which the temperature is  $25^{\circ}\text{C}$ . So it is shown that the gap of the curve is instantaneously accomplished after mixing.

### § 3. On the Viscosity of the Solution.

The viscosity was measured at  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $18^{\circ}\text{C}$ , and  $25^{\circ}\text{C}$  respectively for each solution. OSTWALD'S viscosimeter was used for it. Because this property is one of the most important factors for electrolytic polishing, as seen from many reports about this property, and that makes it possible to examine the relation between the electric conductivity and the viscosity of each solution. It was summed up in Fig. 5. The above-stated gap is not shown in relation to the viscosity except that there is a maximum value on the composition of Soln. (b-c), and both sides of this composition

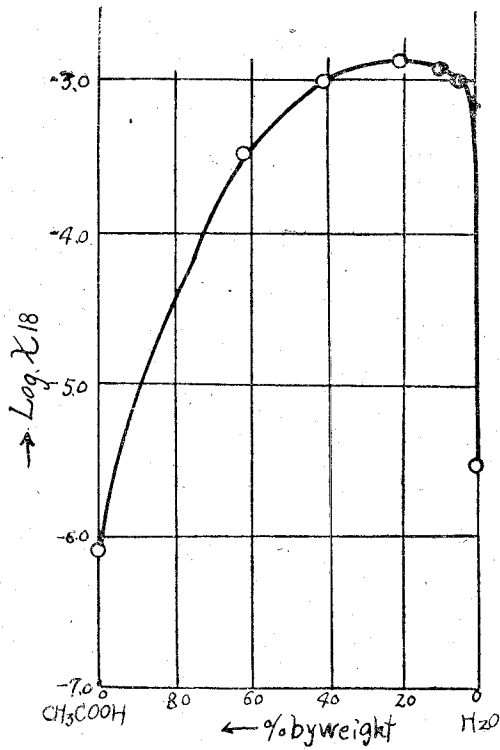


Fig. 1. Specific Conductivity of (CH<sub>3</sub>COOH-H<sub>2</sub>O) System at 18°C.

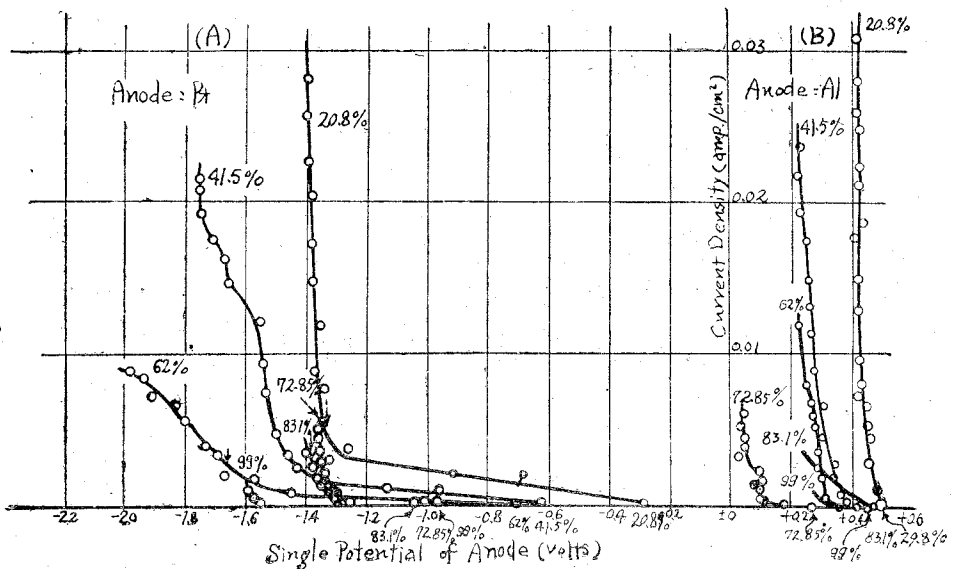


Fig. 2. Current Density-Single Potential Curves at 18°C. Electrolyte: Aqueous Solution of Acetic Acid.

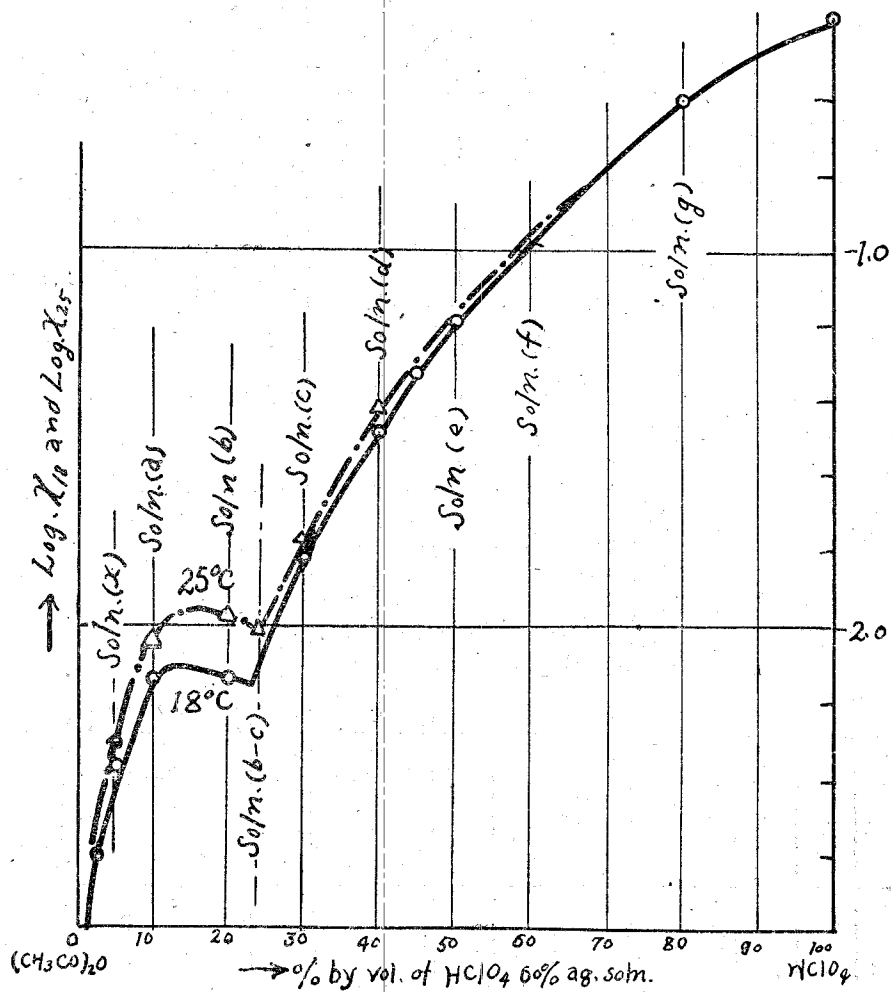


Fig. 3. Specific Conductivity of Each Solution at 18° and 25°C.

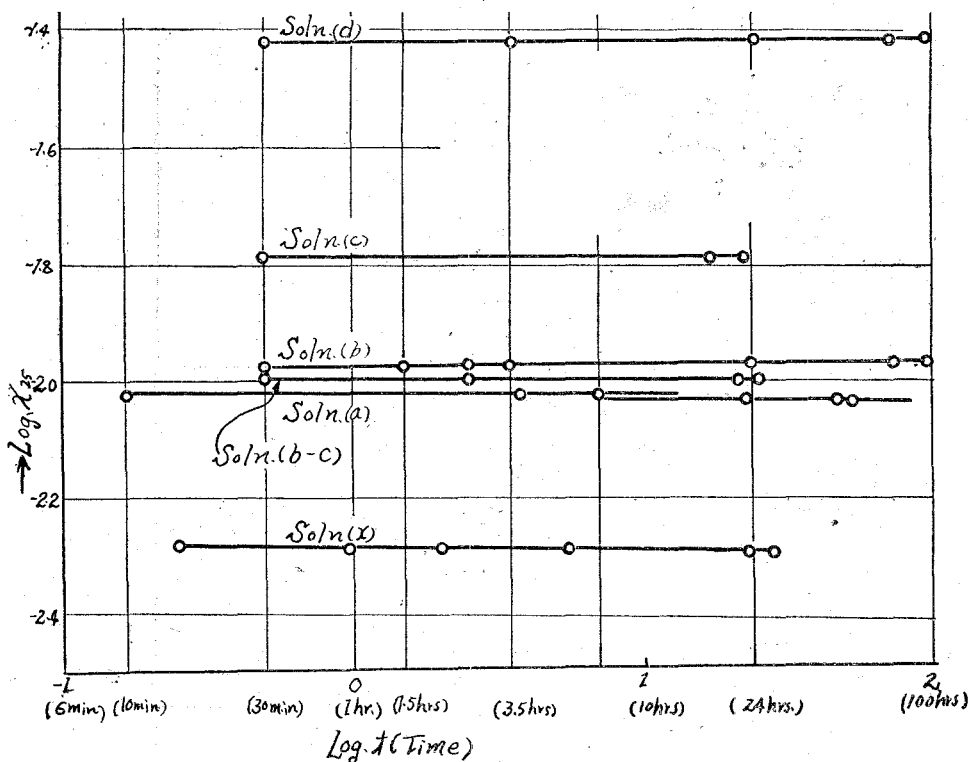


Fig. 4. Conductivity-time Curves of Each Solution at 25°C.

have about the same tendency. Next, the change of the viscosity with time was observed on account of the same reason as the electric conductivity, and at this time there was no change of it with time. So, the viscosity must be established as soon as two constituents are mixed.

#### § 4. The Consideration of the Above-stated Results.

In Part I, supposing that there was some reaction on mixing, and then the chemical species after mixing were somewhat different from what had been before mixing, the calculation led to the conclusion that Soln. (b-c) was the critical composition. And that assumption was verified by the above-stated datum. Moreover, from that datum, the electric conductivity of the solution depends in the so-called non-aqueous composition upon the concentration of  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^-$  ions in acetic acid, and in the aqueous composition that of  $\text{ClO}_4^-$  ion in water. For the viscosity the quantity of acetic acid seems to play a rôle.

There is no conclusion or verification about the compound which is made from  $\text{HClO}_4$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , except what the author introduced in

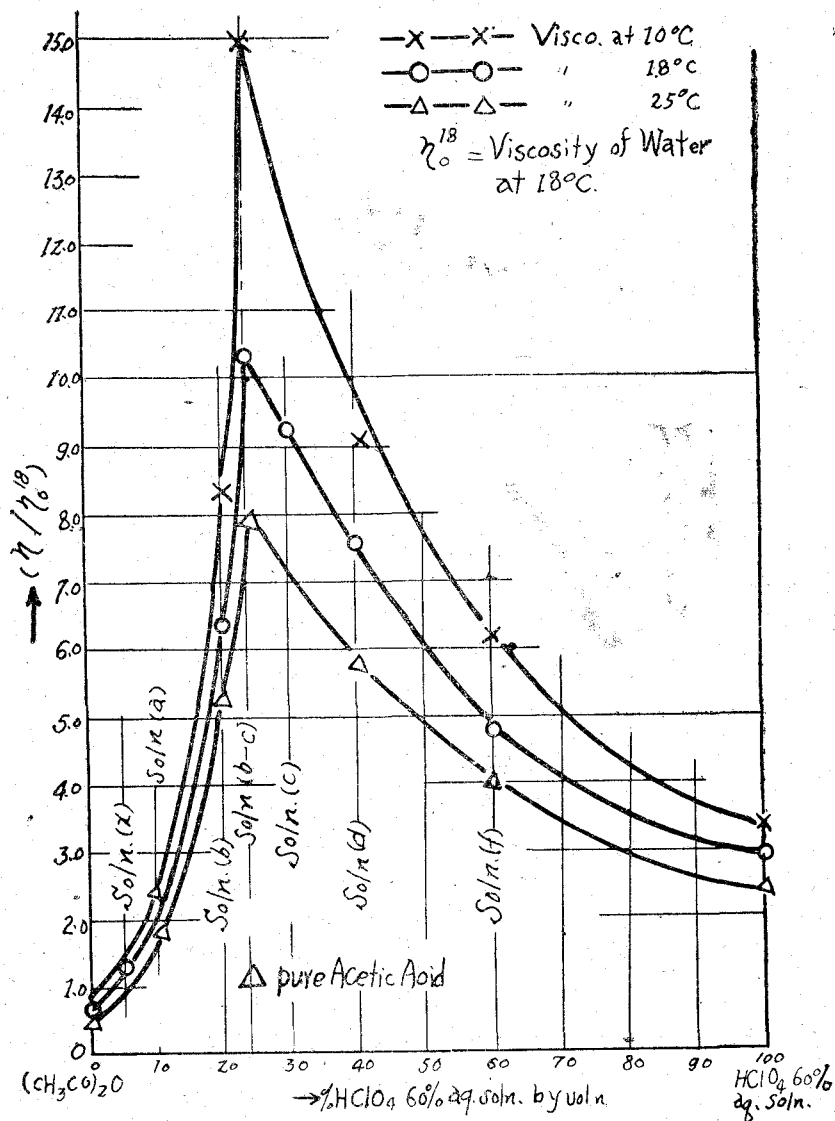


Fig. 5. Viscosity of Each Solution at 10°, 18°, and 25°C.

Part I. From the impossibility of the measurement of pH in all solutions<sup>1)</sup>, there is probably no H<sup>+</sup> ion.

At any rate, it is supposed that the acetic acid in the solution is a sort of reservoir of other ions, as stated in Part I.

1) The author could not measure the pH of these solutions, and that even of 60% HClO<sub>4</sub> aq. soln., by the antimony, the quinhydrone, and the glass electrode. But this HClO<sub>4</sub> aq. soln. has very singular property and its HClO<sub>4</sub> molecules are all hydrated in the aqueous solution by J. N. PEARCE and A. F. NELSON: J. Am. Chem. Soc., Vol. LV (1933), p. 3075.

§ 5. The Behaviour of Each Solution for Al Electrode.

a) Natural single electrode.

The aluminum testing sample was dipped vertically in the solution. This sample was pre-treated with emery paper (O4), and contained in dryer at 18°C for 24 hrs. Then the value of the single potential of sample was determined from time to time in the solution, using the apparatus of valve

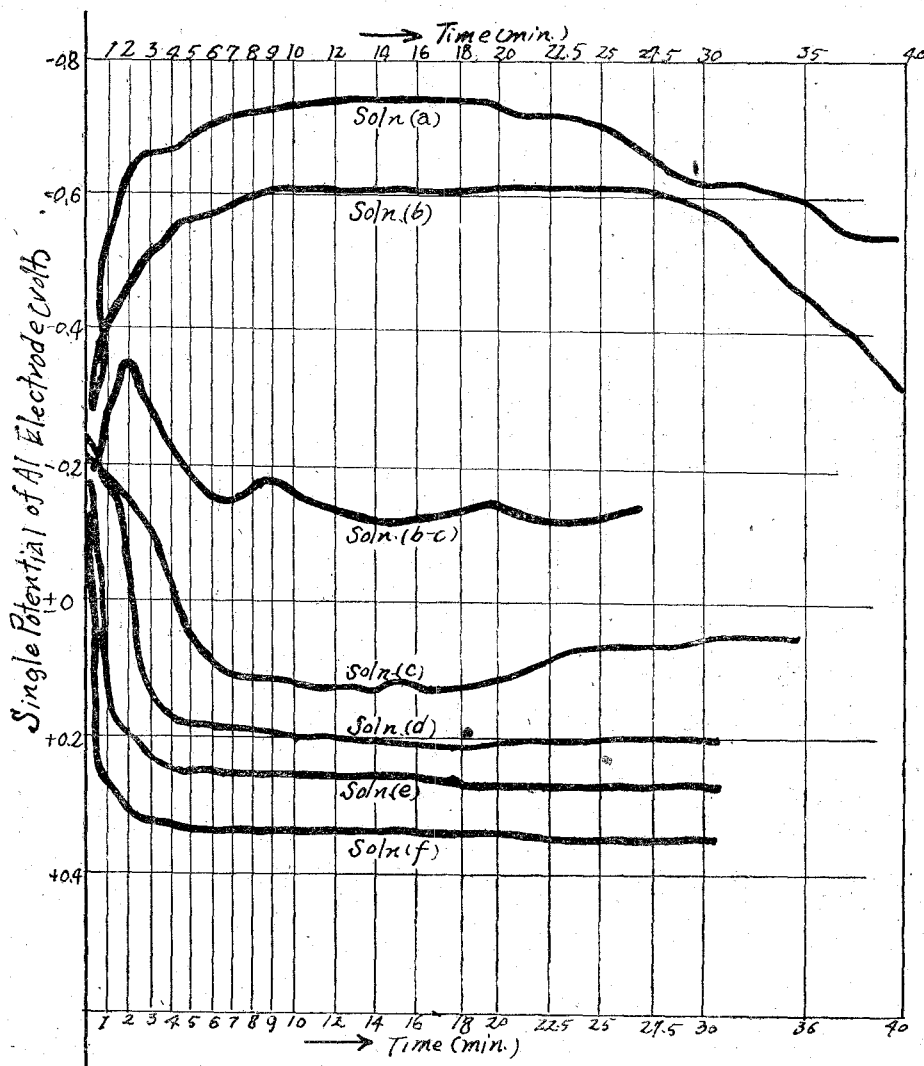


Fig. 6. Single Potential of Al-Time Curves at 18°C.

potentiometer<sup>1)</sup> and with calomel half cell, which connecting circuit was seen in Part I. In such a measurement, the potential is much affected by the condition of the surface. But after 5 minutes or more, the tendency coincides each other, if the other conditions are equal. Therefore, Fig. 6. is one example of such results. In the figure shifting the potential to minus sign of ordinate means passivating and to plus sign, means activating as shown in Part I.

It shows that the aqueous solution like Soln. (c) to Soln. (f) has much effect of  $\text{HClO}_4$ , and the non-aqueous solution like Soln. (b-c) to Soln. (x) has at first other constituent to effect such as  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , but before long  $\text{HClO}_4$  begins to work.

Soln. (b-c) has the very property which lies between two kinds; that is, at first the potential goes to the passive state, but shortly falls and reaches the constant value. For the constant potential, there is probably the product on the pits of surface by the action of  $\text{HClO}_4$ , and then it will decide the potential<sup>2)</sup>.

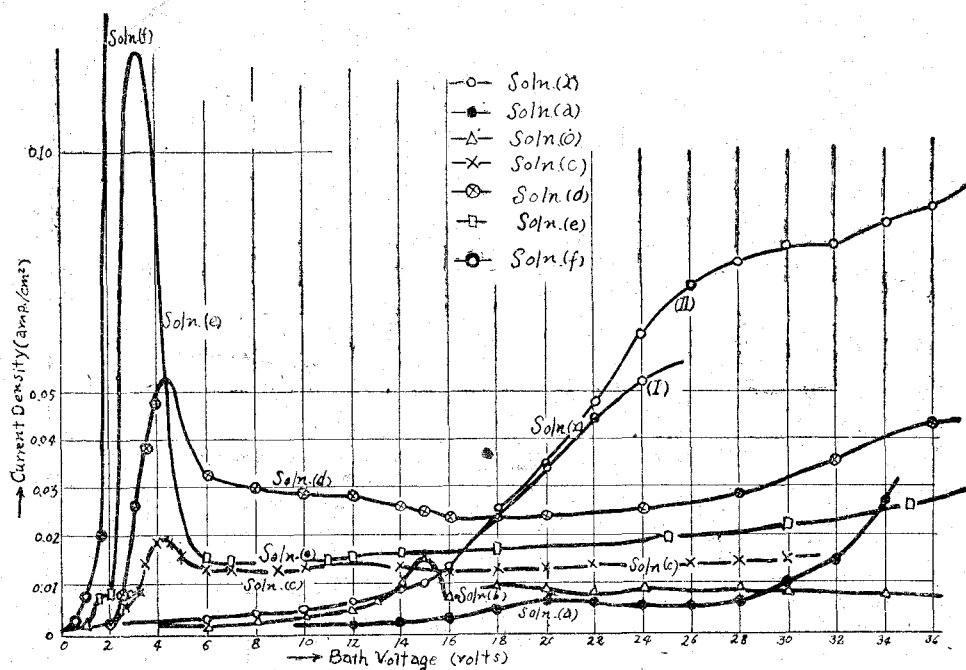


Fig. 7. Bath Voltage-Current Density Curves at 18°C.

1) In order to compare the result from this measurement with the following one, the radio valve UX12A was used. This valve has the good proportional properties between grid voltage and plate current.

2) T. TAKKI: "Experimental Electrochemistry" (1939). Kyōritsu-sha, Tōkyō. Vol. 1, p. 241.

b) The Single Potential of Anode on Passing the Current through the Solution.

At the same time when the so-called "JACQUET curve" was observed, the change of single potential of anode was measured in each solution. Fig. 7. shows JACQUET curve and the corresponding anodic single potential is given in Fig. 8. In this case, as seen in Part I, Soln. (x) to Soln. (b) has the irregularity of current density at higher bath voltage, and Soln. (c) to Soln. (f) has it at lower bath voltage. It is seen in Fig. 8. that the first drop of the single potential occurs before the maximum current density in every solution, especially two drops occurring in Soln. (b-c).

Next, over this region, the potential rises gradually in linear proportion to bath voltage, and that corresponds the range of constant current density.

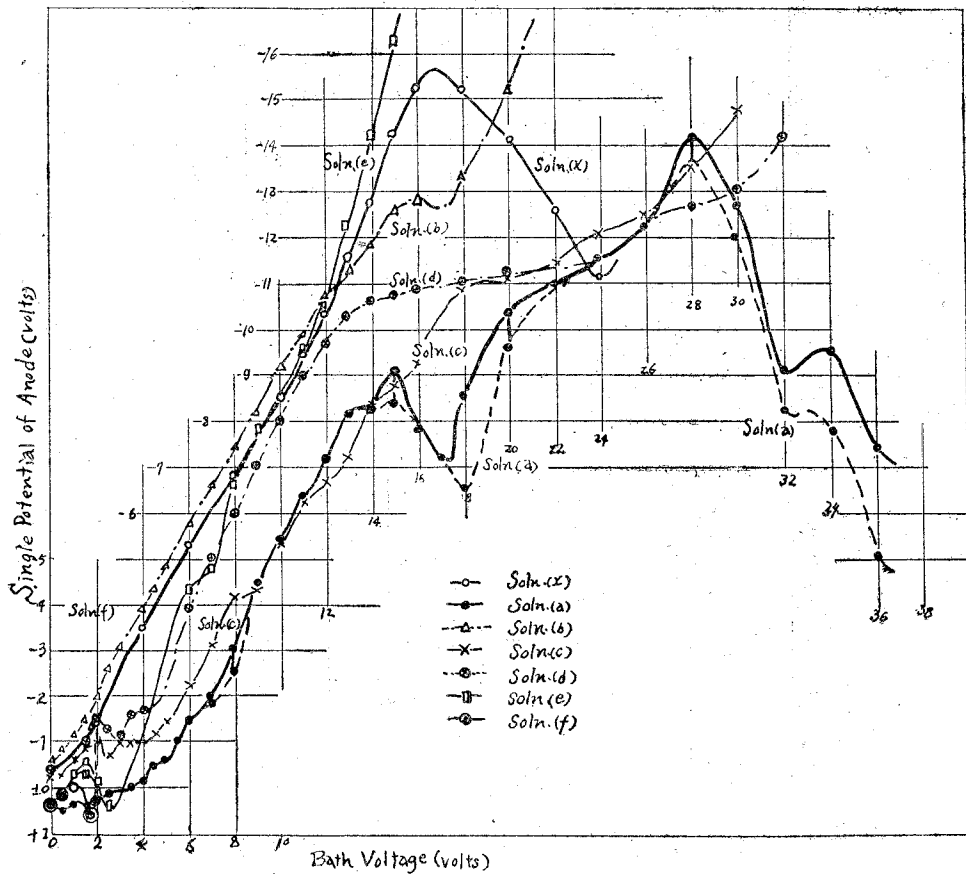


Fig. 8. Bath Voltage-Single Potential Curves at 18°C.



Lastly, the potential drops once more at the bath voltage where the gas begins to evolve. In this figure the behaviour of Soln. (a) is fully shown, but others are partly because of too high potential. The relation between bath voltage and single potential of anode may be shown as Fig. 9. schematically. From the above datum and the previous report, the following items are deduced.

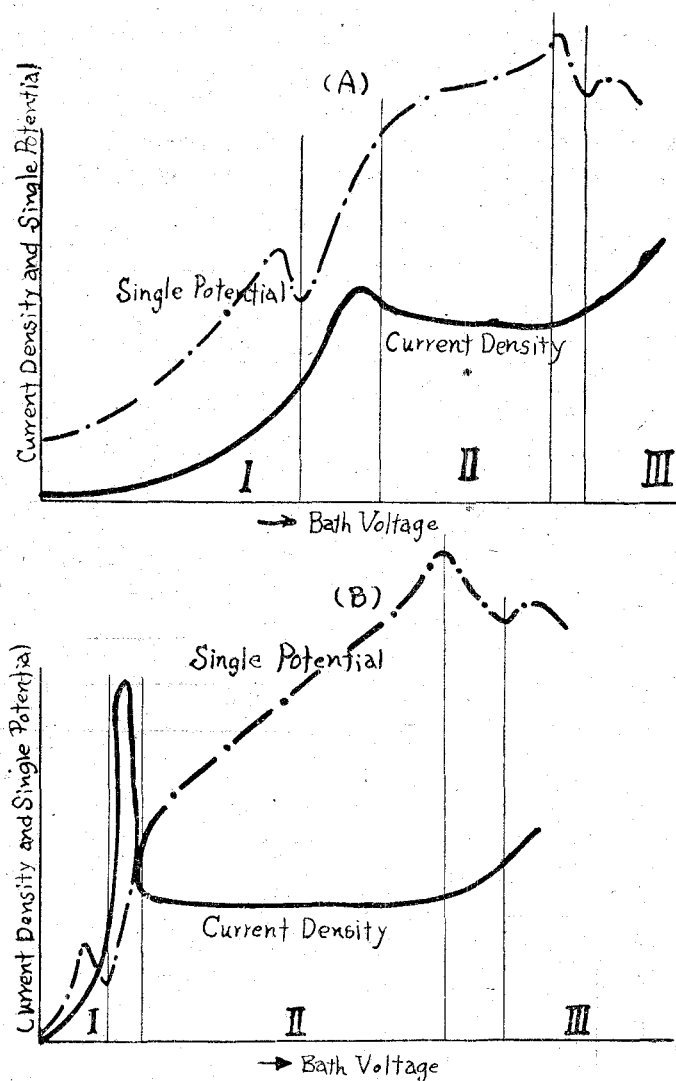


Fig. 9. The Relation between Current Density and Single Potential of Anode.

In the non-aqueous solution such as Soln. (a) and others, the change of anodic potential at lower bath voltage shows the passivation and that other species rather than  $\text{ClO}_4^-$  ion may come to the surface of anode, so it shows only the passive state. When the bath voltage reaches 14 to 18 volts in Soln. (a), the activation of surface by  $\text{ClO}_4^-$  ion begins, then the preceding relation is broken down. This may correspond the initial drop of anodic potential on passing the current.

In other solutions in which water is contained, such relation mentioned above will be also presented, but the potential will sooner drop towards the activated state for the sake of many  $\text{ClO}_4^-$  ions.

At any rate, it may be understood that by the primary drop of anodic potential the film in all meanings on the surface will be cracked or dissolved roughly, and in the next region of JACQUET curve some of different substances (film or other similar substances) will be produced on the naked surface. From the figure it will be realised, as Mr. MÜLLER says that the increment of single potential in proportion to bath voltage corresponds the consumption of the voltage by the resistance for the passage of current through the film on the surface.

It will be noticed with much attention that the constant current density in JACQUET curve is not true in reality: at first the current density is only apparent, the true area being more than the apparent one, but at higher voltage the area approaches to the true one. Because, it is always observed that even in the measurement of JACQUET curve, the surface of the sample is roughly flattened. So, at first the current density is overestimated, and at higher voltage that value becomes true. From such a consideration so much amount of irregularity of current density curve will not occur in true sense of the word. Naturally such constant current density will be caused owing to the viscous anolyte on the surface, which will be discussed later.

Moreover, the constant current density, and the constant anodic potential which was seen in Part I (Fig. 9.) does not agree for each solution, but by the author for the former the electric conductivity is the main factor determining the value, unless the solution is non-aqueous, and in other cases it depends upon the conductivity of the anodic film. For the latter, the gradient of the potential in Fig. 8. is about equal, so the above stated relation is satisfied.

#### § 6. The Single Potential of Cathode on Passing the Current.

For the cathode, by the same procedure as for anode, its single potential was measured. The result is in Fig. 10, in which the shaded

part means the oscillating value of cathodic potential. But from the result the maximum change of potential is within 2 to 3 volts, so the voltage required for polishing is almost consumed for anodic reaction.

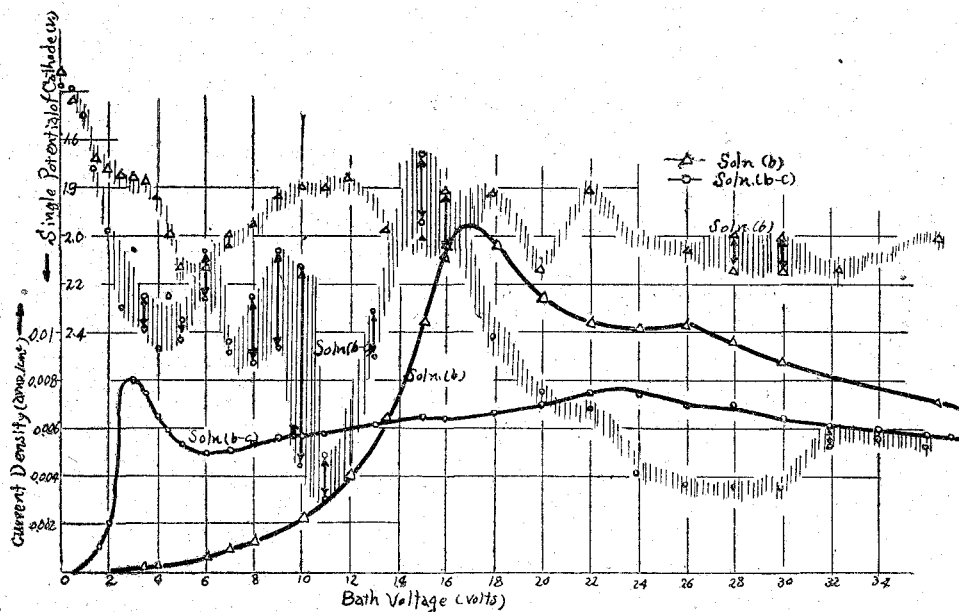


Fig. 10. Single Potential (Cathode)-Bath Voltage and Current Density (Anode)-Bath Voltage Curves at 18°C.

### § 7. The Observation of the Abnormal Phenomena of Anode and Anolyte.

a) On the so-called viscous fluid.

It has been noticed by others that during the electrolysis the viscous material is produced on the surface of anode and that more on the projection and less on the concave, so the polishing action will be accomplished from the difference of electric conductivity of two points. According to the theory of Mr. ELMORE<sup>1)</sup>, it is concluded that the flattening proceeds by the diffusion of the viscous material into the solution. However, there is no verification on the property of this substance itself, except some expectations. WEINLAND says that this substance is  $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2]\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  when iron and steel are polished electrolytically in the like solution, but it is not the main factor according to Mr. TAJIMA<sup>2)</sup> to polish iron by the process. According to the author it is very difficult to take up this

1) W. C. ELMORE: J. App. Phys., 10 (1939), 742.

2) T. TAJIMA: Metals (Agne-sya).

substance from the anode in pure state, it being very small quantity and that very deliquescent substance, so it will have to be examined how this is analysed chemically. Now the qualitative observations which have been hitherto noticed will be reported.

1) As seen in Part I, this substance begins to produce when the current density is about to fall in JACQUET curve, and then it covers all the surface of anode. Moreover, it flows down before long and then it begins to drop from the end of anode. This phenomenon was caught by Mr. S. SAITO<sup>1)</sup> using Schlieren method. The author caught it with microscopic photo ( $\times 100$ ), which result is shown in Photo. 1 and Photo. 2. The

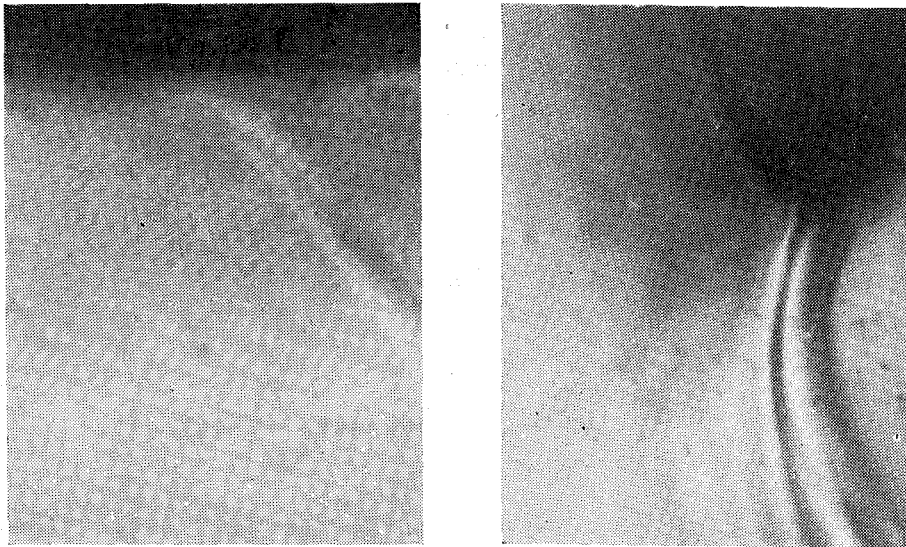


Photo. 1.

Photo. 2.

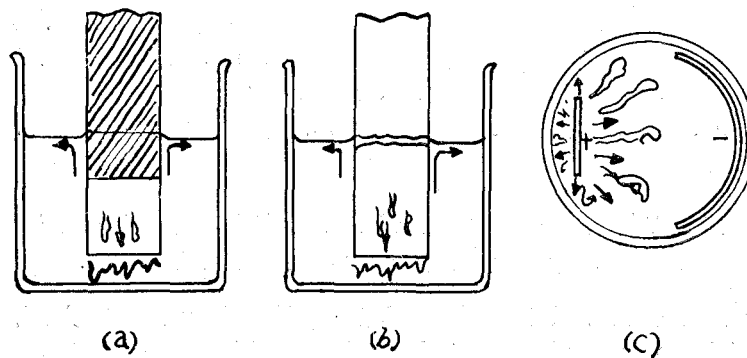


Fig. 11. The Phenomenon of Anolyte during Electro-Polishing:  
(a) with Coating, (b) and (c) without Coating.

1) S. SAITO: Magazine of Electric Society of Japan, Vol. 69, No. 4.

viscous fluid is flowing down and the outside solution is flowing upward.

2) When the testing sample is not covered with something such as wax or tar at the contact line of it with the solution, many abnormal phenomena are to be seen. In Fig. 11 (a), with the cover such a phenomenon is not found. Otherwise, as shown in (b) of Fig. 11, the viscous substance is shooting out from the surface into the solution, and scattered around the electrode. Nevertheless it does not reach the cathode and on the mid way of the bath it sinks down gradually. In such a case, the temperature of the solution around the surface of electrode rises and the contact part is deeply etched, but it appears polished.

And in the solution, the surface of electrode is not so much flattened as the contact point, although the total current density become too high. Of course the viscous fluid is seen even in this case. It will be the chance of the resolution of the mechanism of electrolytic polishing to peep into how it will be happened.

b) The Relation between Pit-making and Gas-evolution.

The evolution of gas was discussed in Part I, and there is another problem of the growth of pits in relation to this. Pits on the surface of electrode are very apt to grow, and one of the most undesirable defects. The form of pit is about semi-sphere and it has two or three small holes in the bottom. Moreover, from the above-stated inspection by the microscope, when the gas-evolution diminishes, it remains to evolve the gas at a certain point, and when the current density begins to rise at higher bath voltage the bubble creates on the surface like a pearl and does not leave the surface unless it grows bigger. From the above observations, the growth of pit may be much affected by the irregular surface: when the small bubble is produced at the certain point of the surface, it does not leave that place soon, so gas, liquid, and solid are co-existed, then the solution of metal will be fast, so the bubble grows, and so on. In the end the pit grows like a semi-sphere, and becomes big. Therefore, the surface of the sample to be polished must be flat mechanically as well as possible. For example the once polished surface is very easy to re-polish.

#### § 8. The Examination of the Polished Surface of Anode by the Electron Diffraction Method.

The author observed the electrolytic polished surface of Al, and then the one which was secondly treated, with the aid of the electron diffraction method. The polished surface was washed with water and then with alcohol, and dried out in air. The sample was preserved in pure ether not to change the surface before the use of the examination. The solution



which was used was Soln. (b) to Soln. (d), other solutions having many difficulties. Their results are summed in Table I, where the standard wave length of electron was determined by the check of pure Al (99.99%).

TABLE. I.

Name of Sample & Solution	State of Sample and Condition of Treatment	Examination with E. D. Method	Consideration or results
B-I Soln. (b)	Newly annealed sample was polished electrolytically with stationary current density.	There were only two halos which were not clear. They corresponded to $d=1.26$ and $2.60 \text{ \AA}$ .	These halos were seen later, but it looks like what the rings of $\gamma'$ alumina <sup>1)</sup> were diffused.
B-II Soln. (b)	Old annealed sample was treated with 27 v. and $0.05 \text{ amp/cm}^2$ at $40^\circ\text{C}$ . It has bigger grains than newly treated sample.	There were almost only halos except other two rings, but both were not clear.	They would occur with high temperature. The surface of sample was amorphous state. There may be some intermediate phase between $\gamma$ and $\gamma'$ alumina.
B-III Soln. (b)	The sample of single crystal was treated with 30 v. and $0.03 \text{ amp/cm}^2$ . The surface was flattened on the microscopic scale ( $\times 444$ ).	With two obscure halos, there were only three spots, which flowed up and down. Moreover, there was seen KIKUCHI'S line.	The flow of spots means the flatness of the surface. From the presence of halos and spots, it is concluded that there may be amorphous film on the surface and it is too thin for the electron diffraction measurement.
B-C I Soln. (b-c)	Newly annealed sample was treated first with stationary current density until it had mirror-like surface, then etched anodically with low voltage and maximum current density for short time. It had bigger grain.	With the big grain the rings consisted of many spots. So, it was very difficult to decide the position of the ring. There was no halo.	These rings consisted of that from $\gamma$ and $\gamma'$ alumina. This figure may be resulted from the secondary treatment.
B-C II Soln. (b-c)	Old annealed sample was treated with stationary current density, then dried out at $100^\circ\text{C}$ with the viscous substance on the sample, washed in water. It had mirror-like surface under microscope.	The rings corresponded almost to that of $\gamma$ alumina but they were not shown clearly. The position of halos was about $d=1.245$ and $2.31 \text{ \AA}$ .	Owing to the heating, $\gamma'$ would change to $\gamma$ alumina. With the diffused rings, the surface may be amorphous. This $\gamma$ alumina is probably produced by the secondary treatment.
B-C III Soln. (b-c)	The sample was treated with the same condition as that of B-C II, then it was dried out at $80^\circ\text{C}$ in air, then washed by water.	The rings were the same as that of B-C II, but they were rather obscure.	There were seen the transformation of $\gamma$ to $\gamma'$ alumina, but rather strong halos.
C-I Soln. (c)	Old annealed sample was treated with 16 v. and $0.015 \text{ amp/cm}^2$ , and yet it was repeated.	Only halos were seen, and there was no diffraction ring. And the position of this halos were like that of B-C II.	Whatever the surface may be covered with, it means that the structure of the surface is amorphous.

1) E. J. W. WERWEY: Z. Kristallogr., 91 (1935), 65; 317.

Name of Sample & Solution	State of Sample and Condition of Treatment	Examination with E. D. Method	Consideration or results
C-II Soln. (c)	Old annealed sample was treated with 16 v. and 0.015 amp/cm <sup>2</sup> , and then etched with anodically 2 v. and 0.009 amp/cm <sup>2</sup> for 1 min.	Many spots corresponded to that of Al, but the rings in that figure (not clear) were seen later.	These rings, which is not clear, may be that of the intermediate phase of $\gamma$ and $\gamma'$ alumina. Then there may be naked Al and alumina simultaneously.
D-I Soln. (d)	Old sample was treated with 17 v. and 0.628 amp/cm <sup>2</sup> , then it was etched at once with 2 v. and 0.02 amp/cm <sup>2</sup> for 1 min. The voltage was once dropped to zero from 17 v. and then raised to 2 v.	Almost two halos, with two obscure rings were seen, but they were part of what seen in C-II.	This surface is shown in Photo. 3. Such a etching does not wipe out the halos.
D-II Soln. (d)	The sample was treated like that stated in D-I. But, at this time, the sample was once picked up and dried out, then etched once more with 2 v. and 0.02 amp/cm <sup>2</sup> for 3 min.	There were halos with three rings which were not clear.	In the end, it will be the intermediate phase between $\gamma$ and $\gamma'$ alumina. The structure of the surface is shown in Photo. 4.
D-III Soln. (d)	This sample was treated as in D-II, then etched with 2 v. and 0.02 amp/cm <sup>2</sup> for 3 min.	There were many spots upwards, and they corresponded to that of Al. The rings were seemed to be of $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , which was hitherto not seen <sup>1)</sup> .	The surface of this sample is shown in Photo. 5.

From the above data, and results, the following items are deduced.



Photo. 3.

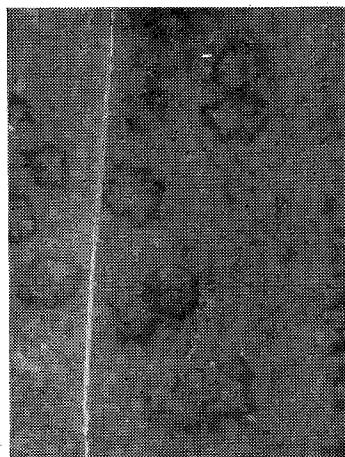


Photo. 4.

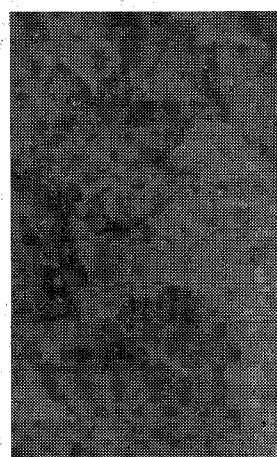


Photo. 5.

1) This sample was reserved in alcohol after the treatment, so it was resulted.

1) Finishing the polishing anodically, there will be certainly seen some halos, so whatever the substance which covers the surface may be, it will be amorphous and that, from the diffusion of the diffraction rings, the surface will be flat under the scale of electron diffraction method.

2) Concerning the substance covering the surface, there is no suggestion or other verification to decide the composition from the electron diffraction figures, because the diffused rings become merely more clearly as the polishing proceeds.

However, from the above data, there may be so thin amorphous film that the electron beam could pass through, and even if there may be some oxide, it is not of the perfect one, but it lacks oxygen very much. So it is the type of  $\gamma'$  alumina or of the preliminary type, and such a substance will be changed to  $\gamma'$  and then to  $\gamma$  alumina by heating or other secondary influence.

3) Moreover, it has been much noticed that the electrolytic-polished surface of aluminum has better corrosion resistance than otherwise treated one<sup>1)</sup>. By the author, it will be attributed to the compact film of alumina over the surface undoubtedly, and still more it will be affected first by the flatness of the surface.

On the mechanism by which the amorphous film is produced, Mr. TAKAHASHI<sup>2)</sup> concluded that in case of brass in  $H_3PO_4$  electrolyte,  $Cu_2O$  was produced by the selective solution of Zn and the displacement of Cu in the semi-liquid state. But it did not reach the experimental conclusion. Mr. SAITO<sup>3)</sup> reported in his paper that the dissolving velocity of each point is not equal at projection and concave, so the flatness of surface was resulted. But he did not touch the structure of the surface.

By the author, there may be any change of anodic surface suddenly, when it is picked up from the solution, and that will be closely bound up with the production of amorphous film. If this film is the inevitable product during the process, high potential energy will be required to produce such a state, not to pass the current through the viscous fluid. If there may be the case, it is even reasonable that such a process will occur in all anodic solutions of metals.

In recent years, many reports have been presented about the electrolytic polishing with the alternating current, and others said that there were abnormal decrease of the valency of Al in that process<sup>4)</sup>. So, the

1) S. TAJIMA: *ibidem*.

2) N. TAKAHASHI: *App. Phy. Japan*, 17, 212 (1948).

3) S. SAITO: *Electrochem. Japan*. Vol. 18, No. 6; No. 7; No. 8 (1950).

4) From the generalisation of the post-war electrochem. of surface of metals by S. TAJIMA, but not in detail.



production of aluminum oxide itself is not a decisive factor, but is probably the accompanying phenomenon. And in other meanings, the anode would dissolve with block under microscopic scale. For the subject, the author will discuss in detail with experiments in future.

### Summary

1) The results in Part I were recognised again by the measurement of the viscosity of each solution.

2) It was found that the curve for single anodic potential of Al on passing the current corresponded to JACQUET curve, and yet that the first drop of the potential curve occurred before the voltage at which maximum current density was seen.

3) For the case of Al, the whole bath voltage is used by anode, not by cathode.

4) The so-called 24 hrs.-aging of electrolyte does not find its meaning in such a solution.

5) The polished surface is flat under the scale of electron diffraction method and that is covered with amorphous film whose composition is not determined, but the film is very thin to be able to pass the electron through.

Finally, it is a pleasure to express gratitude for the instructive aid rendered by Prof. S. KODA and G. OKAMOTO in the study of this subject in Hokkaido University.

Furthermore, 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 October 30, 1950)

# 鹽基性平爐に於ける生ドロマイト タール爐床について

田中章彦  
及川弘

## On the Hearth with tarred Raw Dolomite in the Basic Open Hearth Furnace

Akihiko Tanaka & Hiroshi Oikawa

### Abstract

In this research we have collected the samples from the hearth of the basic open hearth furnace (10 tons) that makes use of raw dolomite in the Japan Steel Company, Muroran Work, and conjectured its degenerated structure, and considered that the hearth with tarred raw dolomite is not inferior to the one with magnesia.

1) CaO, one of the cause about slaking action of dolomite, is combined to FeO, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. and formed non-slaking structure during the operation, so it need not take care of the danger of such a phenomenon.

2) In the dolomite hearth the growth of Periclase is not drastic compared to that in magnesia one, therefore the former hearth bears with change of temperature and mechanical impact.

And the upperpart of the hearth may form half-molten substance in the operation, which may exists between molten steel and refractories, so it bears with the drastic refining and mechanical impact.

### 目次

I. 緒言 .....	IV. 變質並びに熔蝕機構の推論 .....
II. 10 吨平爐に於ける作業実績並びにその考察 .....	V. 耐火度および消化能試験 .....
III. 變質層の成分並びに組織の變化 .....	VI. 結言 .....

### I. 緒言

終戦後滿洲産のマグネシアクリンカーの入手困難に加うるに燃料事情によりドロマイトを完全焙焼してこれに代用することも意に任せず、また最近マグネシアの輸入を見るも價格

の點で問題があり、各所において鹽基性平爐爐床に生ドロマイトを用うことが研究されている。株式會社日本製鋼所室蘭製作所においては近藤・守川兩氏によつて生ドロマイトタール爐床が試用され極めて満足すべき結果を得たことはすでに報告されている<sup>1)</sup>。

本研究はその時用いられた 10 厩平爐爐床の一部より試料を採取し、これに化學分析・耐火度試験・消化能試験を行い、かつ岩石顯微鏡によりその變質組織を明らかにし、これによつてその變質進行の機構を推論し、生ドロマイトタール爐床の不消化性および充分な強さを有する所以を考察したものである。なお本研究の一部は日本鐵鋼協會講演會においてすでに報告された<sup>2)</sup>。

## II. 10 厩平爐に於ける作業成績ならびにその考察

現場作業の詳細に關してはすでに報告されてあるので<sup>1)</sup>、ここではその一部について若干の考察を加える。使用した生ドロマイトは栃木縣葛生産のものでその成分・比重は第 1 表に示す。これは田所氏報告<sup>3)</sup>による他の産地のものに比較して  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が割合に低く純度の良いものであるが、著者の後述の研究結果を綜合すると、この點に關してはかえつてこれらの若干の存在が必要と思われ、この種の爐床に用うる限り特にすぐれている原因とは考えられない。むしろ本作業に重要な性質はその緻密度で、あまり硬質なものは瓦斯の發散が悪く爐床として熔着しがたい缺點があり、表に示す葛生産の比重の値は適當な數値と考えられる。なお表中津川産とあるものは終戦直前北海道において發見され、相當の埋藏量を

第 1 表 各地産ドロマイトの化學分析

	Ig. Loss	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	眞比重	假比重	氣孔度
本 所	45.70	0.52	1.17	16.94	34.66	2.832	2.846	0.492
恒 見	45.54	0.21	0.66	18.82	34.53	2.835	2.850	0.526
大 連	45.74	1.07	0.57	21.11	31.30	2.847	2.865	0.628
豐 後	44.74	0.57	0.63	18.08	35.50	2.823	2.838	0.528
伊 豫	43.58	1.34	0.41	8.57	45.13	2.825	2.858	0.563
葛 生 <sup>1)</sup>	43.93	0.28	0.60	19.04	35.15	2.830	2.841	0.563
津 川 <sup>2)</sup>	44.00	3.68	0.46	19.58	29.92	2.848	2.860	0.419

【註】 1 本研究に使用せるもの 2 北海道産にして使用可能と推定されるもの

- 1) 近藤・守川：「鹽基性平爐における生ドロマイトタール爐床について」、鐵と鋼、昭和 23 年 9 月。
- 2) 田中・及川：「鹽基性平爐における生ドロマイトタール爐床の變質ならびに侵蝕の機構について」、日本鐵鋼協會第 38 回講演大會大要録。
- 3) 田所芳秋：「製鐵用各種ドロマイトの品位の判定とその應用結果について」、製鐵研究、昭和 7 年 12 月。

期待されながら未開發に残されているもので、分析結果から見ると  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の介在する量がきわめて多く、一方きわめて硬質であるが使用法によつてはかえつて互いに短を補つてこの目的にある程度の好成績が得られるのではないかと期待される。

粒度配合は 5~10 mm 50%, 1~5 mm 25%, 1 mm 以下 25% であつた。細粉が多過ぎると搗固に際して細粉が下層に集り結合力を弱める。結合剤としてのタールは無水のもの得難く、發生爐瓦斯通管に溜つたものを加熱脱水し、水分約 10% 程度に下げたものが使用されたが、このタールの水分は作業実績および本研究成果から考察すると、さほど嚴密を要しないものと考察される。生ドロマイトおよびタールは約 65~75°C で混合し、手搗で搗固し乾燥後瓦斯を送入し爐温 1600°C に達してから焼付を開始した。

焼付は燒ドロマイトにスケール約 5~10% を混合したものを 2~3 hr. 毎に撒布して行い出鋼口前約 2' 程度にした。焼付後 30 min. 冷却し直ちに通常熔解作業に入つた。

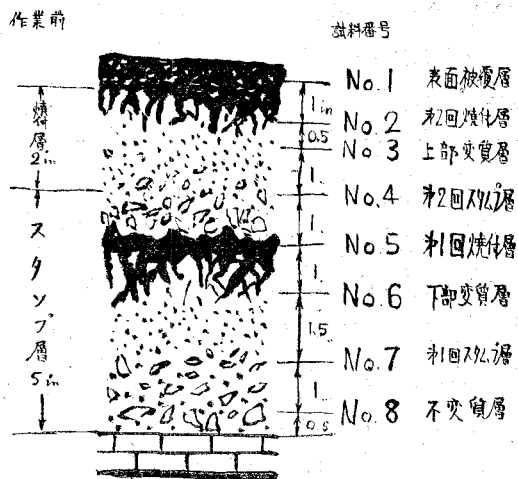
本試料採取迄途中 1~5 箇月間の休爐を 3 回おいて 215 回の操業を行つてゐるが、この間 1 回の床掘れもなく熔湯の湯持ちもよく、かつ長期の休爐期間においても消化の現象は認められずきわめて優秀な成績を収めている。

### III. 變質層の成分ならびに組織の變化

本研究は上記の操業を終了せる爐より爐床の變質層を掘鑿し試料を採取し、化學分析を行い岩石顯微鏡によつてその變質層の組織を明らかにし、後述の耐火度並びに消化能試験結果と合せて變質機構を推定した。試料は爐床の中央部を垂直に掘下げ、各深さにわたり 8 箇採取した。その縦断面および試料採取位置は第 1 圖に示す如くであり、試料の化學分析値は第 2 表に示す如くである。ただしこの分析結果において地鐵の混入した金屬質の部分は試料を金鏈で充分粉碎し磁石を用いて取除いたもので、したがつて岩石質部のみの成分を表わす。

次に各試料の肉眼および顯微鏡により觀察すると次の如くである。

試料 No. 1 これを表面被覆層と假稱する。最初は表面に鋼滓の附着したものであると考へられたが、分析の結果鋼滓よりもむしろ耐火物の成分に近く例えば  $\text{MgO}$  が相當に高いことを考へる



第 1 圖 爐床の縦断面及び試料採取位置

第2表 各變質層の化學分析値

試料 番 號	名 稱	SiO <sub>2</sub>	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Ig. Loss
1	表面被覆層	14.31	34.60	8.54	3.32	30.02	10.12	0.00
2	第2回焼付層	13.80	30.64	6.71	2.46	30.51	16.10	0.00
3	上部變質層	12.10	22.11	5.70	1.28	37.63	21.64	0.04
4	第2回スタンプ層	9.36	15.97	4.34	1.24	38.30	30.53	0.12
5	第1回焼付層	13.56	24.25	7.61	2.24	33.63	19.60	0.01
6	下部變質層	9.97	15.45	6.72	0.25	43.61	24.13	0.11
7	第1回スタンプ層	7.72	11.43	4.34	0.21	40.54	34.89	1.23
8	未變質層	4.86	4.62	2.63	0.10	44.30	38.61	6.41

と、これは耐火物がほとんど熔融状態になり、これに銅滓および地鉄の成分が選擇的に入り込んだものと推定される。黑色均質にして緻密黒曜石様の光澤を持ち、大小不規則なる氣泡が多く、顯微鏡的にも原組織は全然残留していない。

試料 No. 2 堅牢にして地鉄が緻密に入り込み金屬光澤を呈す。分析結果は試料を破碎し金屬質部を除去したものについて行つた。顯微鏡的には全く固溶體様で微細で組織的に判定し得なかつた。氣泡も相當存在する。

試料 No. 3 第2回スタンプ層の上部と推定され、若干の氣泡の存するところから見て作業中は部分的に熔體であつたことが認められる。組織の間に地鉄が網目状に入り込み岩石質部も黑色の鈍い光澤を示す。岩石顯微鏡によるとペリクレスと推定される結晶の存在を認むるも、結晶内部に小龜裂を有し、茶褐色に汚染されペリクレスの光學的特徴も判然としなない。一部マグネシオフェライトに變化しているものと認められる。マトリックスの部分はきわめて微細な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 等の銅滓成分に富む小結晶の集合していることが認められる。

試料 No. 4 第2回スタンプ層と推定され脆く、放置すると水分を幾分吸収して崩壊する。試料採取時すでに砂礫状に分解している部分も認められた。組織的に SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に富む結晶の存在は No. 2 に比して著しく少なくなり、原ドロマイトの組織の一部を残留す。SiO<sub>2</sub> の多いのは幾分タールの影響もあろう。ペリクレスは相當大きく生長し、顯微鏡視野の 1/4 ~ 1/3 を占め、充分高温安定相への轉移が認められる。

試料 No. 5 No. 2 と同様な組織を呈し、堅牢で相當量の地鉄が迸入している。

試料 No. 6 黑色淡い光澤を有し、地鉄が若干迸入している。化學分析結果は SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の銅滓成分が相當多量に存在することを示し、金屬的な觸感を持つが脆く若干の吸濕性が認められる。小さな氣泡も含み、小部分は熔體であつたことが認められる。ま

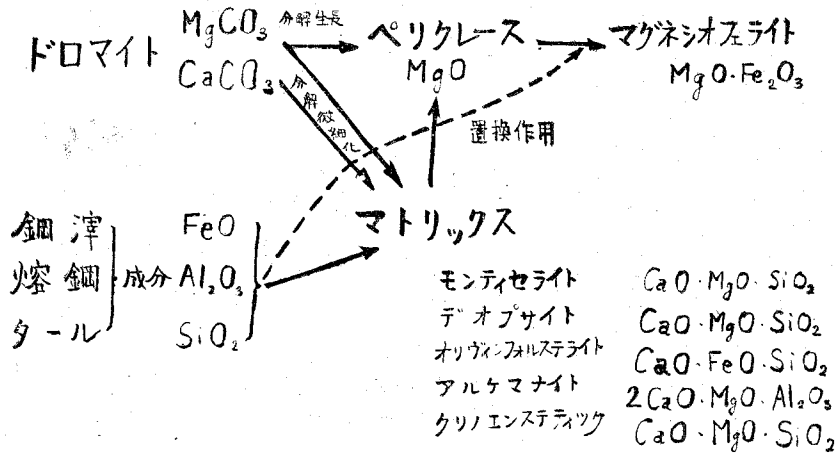
た鋼滓の混入も認められる。組織的には大きく発達したペリクレスが認められ、マトリックスは鐵分が充分滲透し CaO, SiO<sub>2</sub> と結合しオリブイン等の結晶を形成している點より、かつて相當の高温變化を受けたことが認められる。

試料 No. 7 第1回スタンプ層と推定され、成分上も組織的にも焼ドロマイトに近い。外貌は褐色で脆く一部は粉末となつている。組織的にはペリクレスの発達を見、No. 3, No. 4, No. 6 のものに比して著しく小粒であるが、判然たる光學的特徴を示している。

試料 No. 8 スタンプ層の最下部で、ここではドロマイトは未だ分解し切らず原組織のまま存在する。分析結果を見ると灼熱減量として 6.42% という數字が與えられた。一方 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> は相當量この深さ迄滲透しマトリックス中に入り込み、CaO, MgO と結合してモンテイセライト CaO · MgO · SiO<sub>2</sub>, オリブインフォルステライト CaO · FeO · SiO<sub>2</sub>, デイオブサイト CaO · MgO · SiO<sub>2</sub>, アルケマナイト 2CaO · MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, クリノエンステータック CaO · MgO · SiO<sub>2</sub> 等を形成するものと考えられる。

#### IV. 變質ならびに熔蝕進行機構の推論

以上の化學分析・肉眼および岩石顯微鏡による觀察結果より、鹽基性平爐における生ドロマイタル爐床の變質および熔蝕の機構を推論するに、第2圖によつて表わし得るものと考えられる。



第2圖 變質機構推定圖

ドロマイトは温度の上昇にしたがい分解し MgO, CaO となり一旦微細化するが、MgO は直ちに集合しペリクレスの小粒となる。一方鋼・鋼滓・タールの成分である FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等は MgO に對するより CaO に對する方が結合力强いために、主として CaO と多く結合してモンテイセライト、オリブインフォルステライト、デイオブサイト、クリノエンス

テータイツク等の微細な結晶となり、マトリックスを形成する。しかしながら初期においてはマトリックス中には相当量の MgO が入り込み、これらの結晶は多量の MgO を含有するものと考えられるが、さらにつづいて多くの鋼・鋼滓・タールの成分たる  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  が供給されると、これらの結晶中の MgO はより結合力の強いこれらの成分のために置換され遊離する。例えばはじめ  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の少ない条件の下に生成したモンテイセライト  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  はさらに  $\text{FeO}$  が多く供給されると、MgO と置換してオリヴィンフォルステライト  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  の如きものに變化し MgO を遊離する。かくて遊離された MgO はペリクレスの生長を助け、したがって  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  が多く供給されるにしたがいペリクレスの結晶は大きく生長する。さらに  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  等の供給が多くなると、これらはマトリックス中の MgO を全く追い出しこれらに飽和するが、なお供給が續行するとついにはペリクレスを形成する MgO にも働き、ペリクレスの結晶内の弱點に沿つてこの作用が進行し、マグネシオフィライト  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  なる結合を生じ、次第にペリクレスとしての光學的性質を失わしめこれを汚染するに至るものと考えられる。

## V. 耐火度および消化能試験

前述の各試料について、筆者はさらに耐火度および消化能の試験を行つた。

耐火度試験の結果は、No. 7, 8 において S.K. 30 以上という極めて優秀な結果を得たが、No. 1, No. 2, No. 4 においては S.K. 16~17 程度であつた。この値は局部的には爐の作業温度を下廻り、前述の気泡の存在等の事實と考え合せて、この部が作業中半融體乃至融體であつた事實が首肯される。

消化能試験は次の如き方法で行つた。試料を 2~3 mm の細粒とし、これを枝付秤量瓶に收め 100°C の恆温槽中で乾燥空氣流を通じ乾燥秤量した後、不純瓦斯を除去した水蒸氣を約 2 時間通じ、これを三方栓にて再び乾燥空氣に切りかえ充分乾燥秤量し、前後の重量増加を求め次式より得た數値を消化能と定めた。

$$\text{消化能} = \frac{\text{増加量} \times \frac{[\text{CaO}] \text{ の算出分子量}}{[\text{H}_2\text{O}] \text{ の算出分子量}}}{(\text{化學分析よりの CaO}\%) \times (\text{試料の重量})} \%$$

すなわち消化能とは、實際に試料中に含有される CaO の中、水蒸氣の通過によつて實際消化され得る CaO の百分率を示す。

實驗結果によると、葛生産ドロマイトの 64% に比して最高値の No. 6 においてわずか 14~15% に過ぎない。No. 6 の化學分析値は 43.61% CaO であるので、ドロマイト全量に對しては計算によりわずか 6% 弱程度が吸水崩壊する性質を有するに留る。實際の No. 6 試料

について含有する結晶水分は 0.5% をこえなかつた。他の試料ははるかに低く 0.2% 以下の數値を示しており、ドロマイトタール爐床の不消化性が確認された。

## VI. 結 言

日本製鋼所における作業実績を見ると次の 2 點が注目を惹く。

1. 作業前危懼されたドロマイトの消化崩壊現象がほとんど見られなかつた。
2. 爐床は期待されたよりはるかに強固で相當激烈な製鍊・機械的衝撃、熱變化にも耐えた。

この 2 點は筆者の爐床の作業後の變質状態の調査の結果より次の如く説明される。

1. ドロマイトの消化作用の原因の一つと見做されている  $\text{CaO}$  は高温で分解生成すると直ちに相當多量に供給される  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  に結合して、その大部分はモンテイセライト  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , オリヴィンフォルステライト  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ , デイオブサイト  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , アルケマナイト  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , クリノエンステータイツク  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  等を形成する。これらは全く消化性を有しない故爐床は非消化性となる。

2. マグネサイト爐床ではその顯微鏡寫眞に見る如くペリクレスの分野が多く、かつその生長も直接急激であるために結晶の生長過程において互に干渉して無理が多く、耐火度が高いにもかかわらず内部歪のため缺點あるものと考えられるが、ドロマイト爐床においては  $\text{MgO}$  が少なく、かつ  $\text{MgO}$  がマトリックスの媒介をへて置換作用により極めて徐々に供給される故結晶の生長に無理がなく、したがつて温度の變化・機械的衝撃に對して抵抗を有し、これがある程度耐火度の低いことを埋合すものと考えられる。また爐床の上部は作業中極めて粘度の大なる半融體を形成し、鋼との間を隔てているために急激なる沸騰製鍊および機械的原因による衝撃を直接爐床に與えない。

以上により生ドロマイトタール爐床は從來のマグネシア爐床に比して差程の遜色は認められず、今後技術の改良を見たならば充分代用され得るものと期待される。

本研究に關する寫眞および若干の資料、ことに耐火度消化能試験結果に關する數値が、本學今春の火災にて失われ不完全なものになつたことを謝する。

本研究にあつて筆者は株式會社日本製鋼所室蘭製作所従業員諸氏、特に小林所長、前川・守川兩技師、木村氏等に多大な援助をいただき、東京大學永井彰一郎博士には御懇篤な御指導をたまわり、かつ室蘭工業大學各教官には絶大な御後援をいただいたことに感謝を捧げる。なお本研究は文部省科學研究費の下付をうけたこともあわせ感謝する。





# On the Motion of a Blowing Hammer

Masachika Naito

## Abstract

The author analysed the motion of a blowing hammer which is used to get continuous blowing and discussed the condition to keep continuously stable blowing.

## § 1. Introduction

There are various methods for blowing objects continuously. Here I take a certain arrangement of continuous blowing, which uses springs as elastic medium and piston-crank mechanism as forced force. I study analytically the motion of its blowing hammer, and moreover consider the condition to keep continuously stable vibration by making one blow for one cycle.

## § 2. Arrangement

Fig. 1 shows the arrangement and the relative position of "Spring system" and "Crank mechanism system" at the mid-position of piston stroke.  $A$  is a nut, fixed at the top of the rod  $P$ .  $B$  is a blowing hammer which moves down- and up-wards under the working of spring  $S_1$  and  $S_2$ .  $C$  is the place which accepts impact.  $D$  is the washer to which the one end of  $S_2$  is pushed and through which  $P$  can move but  $A$  can not.

$E$  and  $F$  are the upper and the lower fixed position respectively.  $S_1$  and  $S_2$  are the same springs having high frequency of proper vibration and both always being compressed.  $S_2$  is more strongly compressed than  $S_1$ .

$P$  is the reciprocating rod.  $R$  is the crank (Radius  $R = 10$  mm, rotational speed  $n = 1000$  r.p.m.).  $L$  is the connecting rod (Length  $L = 300$  mm).  $Q$  denotes crank angle from the upper dead point.

## § 3. Motion of Nut $A$

We get Displacement, Velocity and Acceleration of  $A$  for each crank angle by following equations.

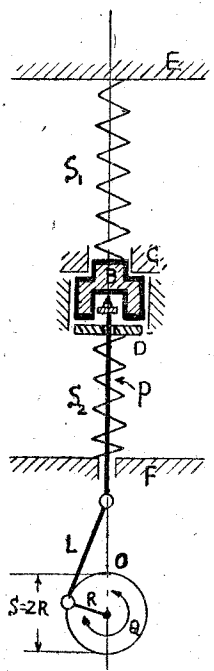


Fig. 1

a) Displacement

$$x = R(1 - \cos \theta) + \frac{R^2}{2L} \sin^2 \theta \quad \dots \dots \dots (1)$$

Curve calculated by eq. (1) is plotted in Fig. 3 by dotted lines.

b) Velocity

$$V = \frac{\pi R n}{30} \left( \sin \theta + \frac{R}{2L} \sin^2 \theta \right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

c) Acceleration

$$\alpha = \frac{\pi^2 R n^2}{30^2} \left( \cos \theta + \frac{R}{L} \cos 2\theta \right) \quad \dots \dots \dots (3)$$

§ 4. Motion of the Blowing Hammer B

At first we consider that blowing hammer vibrates under the action of spring S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> as shown in Fig. 2 (both spring S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> being compressed).

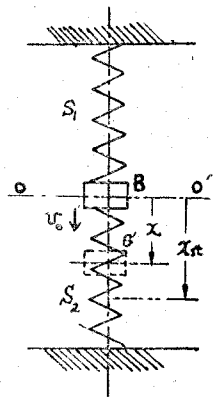


Fig. 2

Where :

- $x_{st}$  ..... initial compression of each spring.
- $x$  ..... displacement.
- $k$  ..... spring constant of both spring.
- $M$  ..... mass of the blowing hammer B.
- 0-0' ..... balancing position of springs.

The hammer B receives downward force  $(x_{st}-x)k$  by S<sub>1</sub> and upward force  $(x_{st}+x)k$  by S<sub>2</sub>; taking downward force for positive, resultant force by S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> is  $(x_{st}-x-x_{st}-x)k = -2xk$ .

If we neglect friction of guide walls, we get following differential equation.

$$- M \frac{d^2x}{dt^2} - 2xk = 0$$

putting  $a^2 = \frac{2k}{M}$ , we get

$$\ddot{x} + a^2x = 0 \quad \dots \dots \dots (4)$$

Secondly, we must consider as follows. Eq. (4) is available only from the first strike of B against C to the next strike of B against C (B, after

restitution going downwards to the extremity and rising up again).

But from the instance of impact (*B* on *C*) till separation (*B* from *C*) other equation is required, because *B* accepts reaction  $-M(V_2 - V_1)$  from *C*. So we get following equation.

$$M\ddot{x} + M\left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)\dot{x} + 2kx = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$x \dot{=} x_0 \longrightarrow \frac{1}{\lambda} = -1$$

$$x = x_0 \longrightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$$

$x_0$  = displacement when *B* touches *C*.

$\lambda$  is not function of time but of  $x$ , and is integral form. Accordingly eq. (5) is non-linear and hardly soluble.

Energy being absorbed by impact, it is irregular damped vibration, and as understood from the second term of eq. (5) it is positive damping. Therefore other energy must be supplied from the outside to continue the vibration constantly. For this purpose the crank mechanism is used. Where upon by washer *D* and by nut *A* working of spring  $S_2$  is taken off during downward stroke. Accordingly, balance of spring  $S_1$  and  $S_2$  is broken, and it can be considered that the following force is added to eq. (5).

$$-(x_{st} + x_1 + x_p)k$$

$x_p$  ..... distance between midposition of reciprocating motion of *A* and spring balance position.

Where  $x_1$  is written as following form

$$x_1 = R(1 - \cos \theta) + \frac{R^2}{2L} \sin^2 \theta$$

$$\pi < \theta < \frac{3\pi}{2} \quad \left(\theta = \frac{2\pi nt}{60}\right)$$

After all we get following equation.

$$M\ddot{x} + M\left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)\dot{x} + \left\{2x - (x_1 + x_{st} + x_p)\right\}k = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

But it is complicated and difficult to solve. So we investigate partially and calculate about a practical example under given conditions. By the design of the arrangement the position where *B* strikes against *C* is 2 mm before midposition of stroke. By crank angle it corresponds to  $\theta = 260^\circ$ . The velocity is from eq. (2)

$$V_{260} = -1.022 \text{ m/s}$$

Assuming the mass of *C* is infinitely large for *B* and taking  $\lambda = \frac{5}{9}$ , the velocity after restitution is

$$V_{01} = \lambda V_{250} = 0.568 \text{ m/s} \dots\dots\dots (7)$$

Having this initial velocity *B* starts downward motion under the action of *S*<sub>1</sub> and *S*<sub>2</sub>.

Details of the motion are given as follows.

1) Motion of *B* from crank angle  $\theta = 260^\circ$

The solution of eq. (4) is

$$x = A \cos at + B \sin at$$

at  $t = 0 \rightarrow x = x_0, \quad V = V_0$

$$\therefore x = x_0 \cos at + \frac{V_0}{a} \sin at \dots\dots\dots (8)$$

$$\dot{x} = -x_0 a \sin at + V_0 \cos at \dots\dots\dots (9)$$

The given conditions are:

Compressed length of springs  $\dots\dots\dots S_1 = 166 \text{ mm}, S_2 = 162 \text{ mm}.$  (natural length  $S_1 = S_2 = 176 \text{ mm}.$ )

$$x_q = \frac{166 - 162}{2} = 2 \text{ mm}, \quad k = 10 \text{ kg/cm},$$

$$W = 0.78 \text{ kg} \text{ (contained washer } D)$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{2k / \frac{W}{g}} = 158.5 \left[ \frac{1}{\text{sec}} \right]$$

$$V_0 = V_{01} = 568 \text{ [mm/s]}$$

$$x_0 = x_q = 2.0 \text{ [mm]}.$$

Inserting these numerical value into eq. (8) we get displacement curve of *B* as plotted in Fig. 3. As understood from the diagram, after restitution going down and rising up *B* strikes against *C* again at  $\theta = 340^\circ$ . Then the velocity is from eq. (9)

$$V_1 = -565 \text{ mm/s}$$

2) Motion of *B* after restitution (at  $\theta = 340^\circ$ )

The velocity after restitution is likewise

$$V_{02} = -\frac{5}{9} V_1 = 314 \text{ mm/s}$$

$$V_{02}/a = 1.98 \text{ mm}$$

Like as before *B* strikes *C* after  $55^\circ$  ( $\theta = 35^\circ$ ).

Velocity of this position is

$$V_2 = -277 \text{ mm/s}.$$

3) Motion of *B* after  $\theta = 35^\circ$

Velocity after restitution

$$V_{03} = -\frac{5}{9} V_2 = 155 \text{ mm/s}$$

*B* strikes *C* after  $35^\circ$  ( $\theta = 70^\circ$ )

Velocity of this position

$$V_3 = -160 \text{ mm/s}$$

Velocity after restitution

$$V_{04} = -\frac{5}{9} V_3 = 89 \text{ mm/s.}$$

Thus blowing hammer *B*, repeating restitution and being damped gradually, comes to a standstill. While nut *A* completing its upward stroke and going down again, from crank angle  $\theta = 101^\circ$  pressing spring  $S_2$  through washer *D* goes down. At the same time the blowing hammer which was at a standstill goes under the action of spring  $S_1$  ( $S_2$  does not work this time).

4) Motion of *B* after crank angle  $\theta = 101^\circ$

In this case working spring is  $S_1$  only. Taking the position of start as origin we get following equation.

$$-M \frac{d^2x}{dt^2} + (x_{st} - x) k = 0 \dots\dots\dots (10)$$

Solution of eq. (10) is

$$x = x_{st} (1 - \cos a't)$$

$$\dot{x} = a' x_{st} \sin a't$$

where  $a'^2 = \frac{k}{M}$  and initial condition

$$t = 0, \quad x = x_0 = 0, \quad V = V_0 = 0$$

given condition

$$W = 0.73 \text{ kg (excluded washer } D)$$

$$a' = \sqrt{k/g} = 116 \quad \left[ \frac{1}{\text{sec}} \right]$$

$$x_{st} = 10 \text{ mm}$$

$$V_{01} = 0, \quad x_0 = 0.$$

The result of calculation is plotted in Fig. 3.  $70^\circ$  after, at  $\theta = 171^\circ$ , blowing hammer *B* overtakes *P*. Then the velocity is from eq. (12)

$$V_1 = 1130 \text{ mm/s}$$

From this position *B* moves with this initial velocity under the action of

$S_1$  and  $S_2$  (while washer  $D$  goes parting from  $A$ ).

5) Motion of  $B$  after  $171^\circ$

In this case we use eq. (8).

$$x_0 = 9.85 \text{ mm} \quad (\text{from diagram})$$

$$V_{02} = 1130 \text{ mm/s}$$

Seeing the plotted curve we know that about  $30^\circ$  after blowing hammer  $B$  (and  $D$ ) reaches to the lower extrimity and rising up again, at  $\theta = 235^\circ$  strikes against  $A$ .

Velocity of this position is

$$V_2 = -1685 \text{ mm/s}$$

Here after having this velocity as initial velocity, blowing hammer  $B$  rises up resisting compressive force of  $S_1$ .

6) Motion of  $B$  after  $\theta = 235^\circ$  (working  $S_1$  only)

$$V_{03} = V_2 = -1685 \text{ mm/s}$$

$$x_{st} = 6.1 \text{ mm} \quad (\text{from diagram})$$

Using eq. (11), (12) in this case  $15^\circ$  after (at  $\theta = 250^\circ$ ) blowing hammer  $B$  strikes on  $C$ . Accordingly, as the starting position was  $\theta = 260^\circ$ , so at the end of one cycle the blow takes place by enough  $10^\circ$  before the starting position.

Then velocity is

$$V = -1412 \text{ mm/s.}$$

Thus  $B$  does not return to the initial state. As mentioned above, in the arrangement it is far from the condition one cycle for one blow and there is a grat deal of complexity about the state of motion.

### § 5. Condition of Stability

Now we must consider the condition to get continous blowing and stable vibration. Firstly, restitution must be done instantaneously. This condition is satisfied by using elastic body (metatal). Secondly, one blow for one cycle must be done and each displacement-time curve ( $x-t$  curve) for one cycle must be equal. To satisfy this condition, blowing hammer  $B$ , after restitution going down and rising up again, must strike against  $C$  just after  $360^\circ$ ; and the velocity of this position must be equal to  $V_1$ . As equation (8) shows simple harmonic motion, however, the velocity when  $B$  strikes against  $C$  rising up again is equal to the initial velocity. While by restitution the next initial velocity is multiplied by  $\lambda$ , where  $\lambda$  is smaller

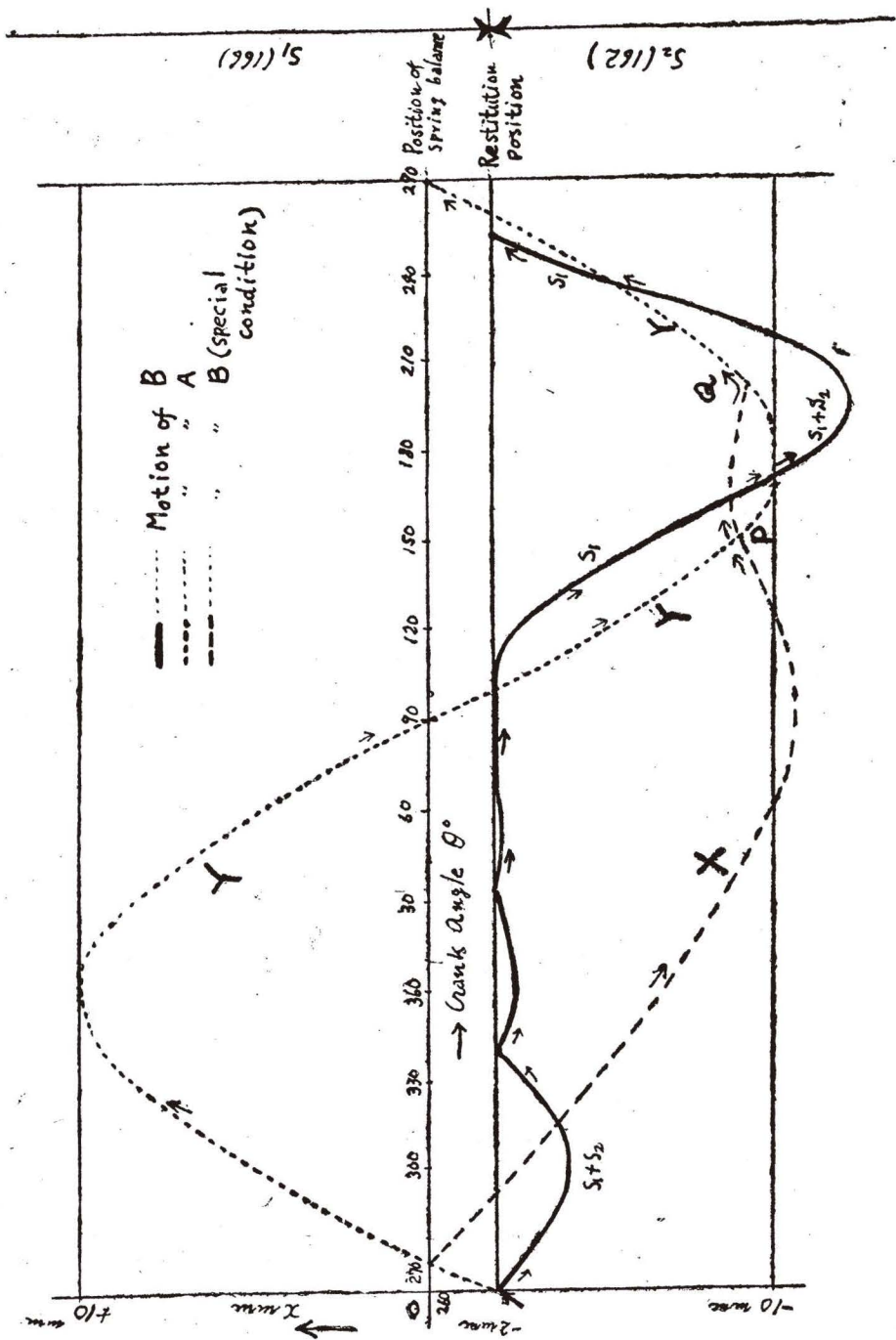


Fig. 3



than 1. So, even if the period of spring side and crankside is equal, equality of velocity can not be obtained. Namely, exactly fitted condition can not be obtained in this arrangement. So by graphical methods we get to the purpose approximately. We denote by  $X$  and  $Y$  the displacement curve of blowing hammer  $B$  and nut  $A$  respectively. Broken line in Fig. 3 shows an example of the case  $x_0 = 0$ .

We take  $a = \sqrt{\frac{2M}{lc}}$  properly so that upward part of  $X$  touches on the lower part of  $Y$  (point  $P$  in the Figure) with an easy grade. The position of point  $P$  must be taken to take off the action of spring  $S_2$ . After this point  $B$  goes down with an easy grade by the action of  $S_1$  only. While washer  $D$ , pressed on nut  $A$  by spring  $S_2$ , rises up again and encounter  $B$  at point  $Q$ . From this point  $B$  rises up along  $Y$  curve. Thus the motion accords with initial state.

Even if the conditions change more or less, in the above mentioned range the motion is properly regulated, or stability of phase can be obtained.

#### § 6. Summary

The state of motion of the blowing hammer under given condition was found and obtained the way how to get the condition of one cycle for one blow.

(Received October 30, 1950.)

# 北海道における鑄物砂について (第1報)

菊 地 千 之

## On the Foundry Sand in Hokkaido (Rept. I.)

Kazuyuki Kikuchi

### Abstract

By the same method as A.F.A., the author measured the permeability and porosity of the casting sand used in Hokkaido which is the main factor determining its usefulness. And then, discussed the results comparing with available sands in Japan.

The author aims to investigate the property of sand and improve its quality, in such a way as to find the superior one.

### I. 緒 言

鑄物の製作に當つて用いる鑄物砂の良否が、製品の出来、不出来に大なる關係を有することは今更申すまでもないことである。鑄物砂の性状に關する研究は從來から多く發表されているが、本道産の砂については前川氏<sup>1)</sup>の研究が發表されているのみである。

鑄物砂の性質を調査するには、その物理的・化學的性質を研究する必要があり、さらに地質的成因をも探求することが必要である。このことから筆者は本道産鑄物砂のうち比較的廣く用いられている二、三の砂についてそれらの物理的性質を明らかにし、かつ比較検討するために本研究を行った。

### II. 供 試 材 料

供試材料 鑄物砂として有川砂、野幌砂、清真布砂、および新しく見出された妹背牛附近産出の砂(これを妹背牛砂と呼ぶことにする)について未使用の状態である砂の諸性質を調査した。次にこれら供試材料の化學成分、粒度および粒状を示す。

1) 化學成分： 第1表に示す。

1) 前川：鐵と鋼，第34年，第12號，p. 14, 19.

第1表 化學成分

試料名	成分 %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	灼減
有川砂	85.84	2.47	2.38	0.77	0.61	0.91
野幌砂	72.64	4.85	4.83	0.79	0.57	9.09
清真布砂	83.58	2.43	3.71	0.57	0.94	6.02
妹背牛砂	82.36	4.86	4.05	0.25	0.22	6.02

2) 粒 度

粒度を決定するため粘土分を沈澱法により分離除去した後、篩分法によつて粒度を測定した。測定結果は累積重量曲線で示し、BOSWELL<sup>2)</sup>の推定せる鑄物砂粒子排列の理想曲線を比較のため挿入した。

測定結果を第2表、第1圖に示す。

第2表 試料の粒度

Mesh	試料名			
	有川砂	野幌砂	清真布砂	妹背牛砂
12	0.70	0.00	0.48	0.13
20	0.53	0.19	0.94	0.30
30	0.84	0.46	0.71	0.25
40	2.10	0.46	1.74	0.88
50	3.00	1.67	6.35	3.01
70	6.34	3.38	7.58	9.72
100	7.42	2.97	45.50	31.65
150	48.24	4.25	18.72	25.87
200	18.92	41.79	6.42	11.03
270	5.30	12.10	5.66	9.57
270以下	3.63	32.11	3.68	1.50

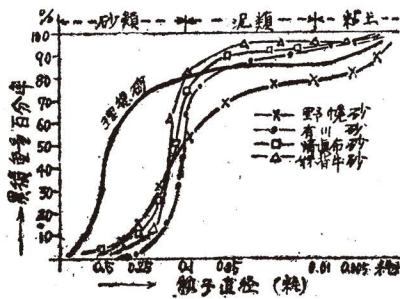


Fig. 1. 粒度分布曲線

2) 粒 状

粒度測定後の砂について偏光顕微鏡によりその形状を測定した。粒状をSCHNEIDER-HÄHN氏の分類法により分けると、Sub-Crystalline typeのものによつてしめられている。その分布状態は30~50 meshではSub-Angularが多く、70~100 mesh.ではSub-Crystalline typeのものが多い。

III. 通氣度測定

1) 實驗方法

鑄物砂の物理的性質は種々の要素により色々に變化するもので、その調査研究も各實驗

2) P. G. H. BOSWELL: "A Memoir on British Resources on Refractory Sand for Furnaces and Foundry Purposes" Past I.

者により異なつた方法により行われているが、現在においてはアメリカ鑄物師協會<sup>3)</sup>(A.F.A.)において定めている方法ならびに装置がもつとも實用的であり、かつ容易で正確度も保證せられている。また日本學術振興會においてもこの試験法について一部發表している。筆者はA.F.A.の方法に準據して行つた。

鑄物砂の物理的性質に對して影響を與える要素として前述の粒度、粒狀、および砂粒の混合状態のほか粘土、水分、搗き固め回数、溫度等がある。これらの要素のうち本研究では水分および搗き固め回数の變化による通氣度について實驗した。

水分の混和については、試料 200 gr. を採り 105 ± 5°C の溫度で 1 時間乾燥し、爐中冷却後秤量して 5%, 8%, 10%, 12%, 14%, 16% の水分を與え、密閉容器中に入れて 24 時間放置した後試料とした。なお砂中の水分の測定については乾燥前後の重量差を以てした。

2) 實驗結果

上記の試料を用い、水分の多少による通氣度の變化、搗き固め回数による通氣度の變化を實驗したところ次の結果を得た。

a) 水分による通氣度の變化

各試料について搗き固め回数をそれぞれ 2, 3, 4, 6 回とし水分と通氣度との關係を検した。その結果を第 3 表および第 2~5 圖に示す。

第 3 表 各水分値に對する通氣度

μ: 通氣度 P: 通氣壓力

水分 %	通氣度 及 壓力	試 料 名															
		有 川 砂				野 幌 砂				清 眞 布 砂				妹 背 牛 砂			
		搗 き 固 め 回 數															
		2	3	4	6	2	3	4	6	2	3	4	6	2	3	4	6
5	μ	8.2	6.9	5.9	5.4	10.8	7.6	5.9	5.0	25.4	15.5	13.9	11.4	10.2	9.5	8.7	8.2
	P	7.1	7.6	8.0	8.2	6.2	7.3	8.0	8.4	3.5	5.0	5.4	6.0	6.4	6.6	6.7	7.1
8	μ	13.3	10.5	9.3	8.2	13.3	11.4	9.5	7.9	36.6	29.6	20.6	18.1	15.9	12.2	4.5	8.7
	P	5.5	6.3	6.7	9.1	5.5	6.0	6.6	7.2	2.6	3.1	4.1	4.5	4.9	5.8	6.6	6.7
10	μ	16.9	14.5	12.9	11.4	21.3	19.9	18.7	15.6	42.3	38.4	30.8	24.5	22.0	18.1	15.9	13.7
	P	4.7	5.2	5.6	6.0	4.0	4.2	4.4	5.1	2.3	2.5	3.0	3.6	3.9	4.5	4.9	5.4
12	μ	12.0	18.1	15.9	13.7	19.2	15.0	12.9	10.2	47.0	42.3	36.6	30.8	32.1	24.5	20.6	16.4
	P	3.9	4.5	4.9	5.4	4.3	5.1	5.6	6.4	2.1	2.3	2.6	3.0	2.9	3.6	4.1	4.8
14	μ	20.6	16.4	14.1	11.8	16.9	13.3	11.4	8.4	47.0	40.3	36.6	28.4	36.6	29.6	25.4	20.6
	P	4.1	4.8	5.3	5.9	4.7	5.5	6.0	7.0	2.1	2.4	2.6	3.2	2.6	3.1	3.5	4.1
16	μ	16.4	13.3	11.4	9.5	15.0	11.8	9.9	6.6	44.6	38.4	33.5	26.4	35.0	27.3	23.6	18.7
	P	4.8	5.5	6.0	6.6	5.0	5.9	6.5	7.7	2.2	2.5	2.8	3.4	2.7	3.3	3.7	4.4

3) Transactions, American Foundrymen's Association. Vol. 31, p. 689, 1924.

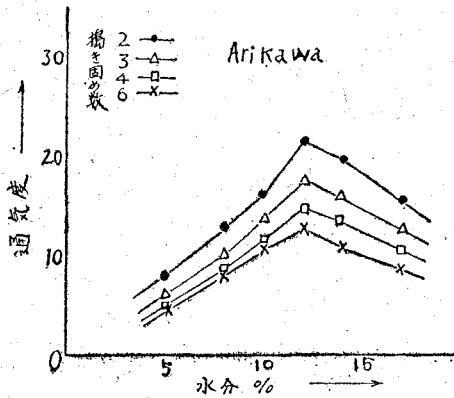


Fig. 2. 水分と通気度との関係

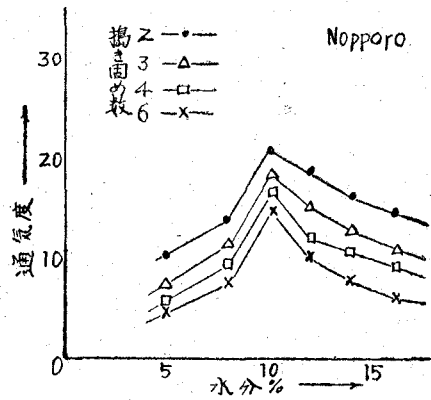


Fig. 3. 水分と通気度との関係

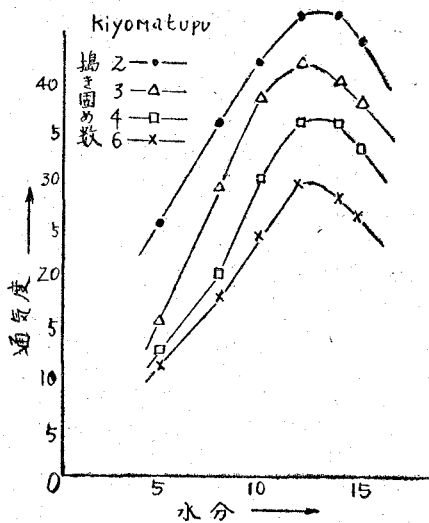


Fig. 4. 水分と通気度との関係

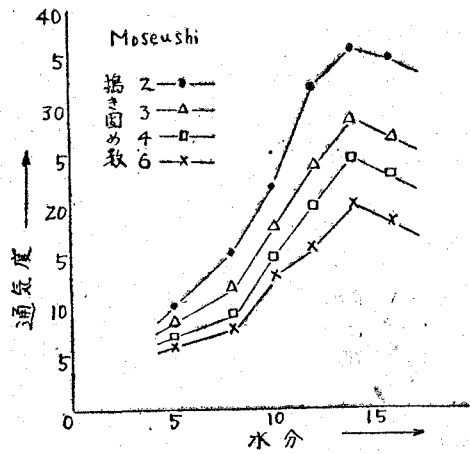


Fig. 5. 水分と通気度との関係

この結果から見れば、一般に信ぜられている通り低水分にて通気度悪く、中水分にて良好と成り、高水分にてまた悪くなる。今各試料についての最良水分値を求めれば第4表の如くなる。

b) 搗き固め回数による通気度の變化

各試料について同一水分値に對する搗き固め回数を變化させたときには、搗き固め回数の増加につれて通気度が減少することは第6~9圖により明らかとなる。これにより實際の場合において搗き固めが如何に困難であるかが知

第4表 最良水分値

試料名	水分%	最良水分値
有川砂	12	12
野幌砂	10	10
清眞布砂	13	13
妹背牛砂	14	14

れる。

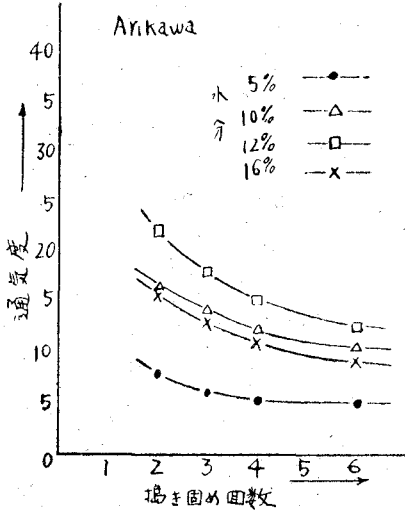


Fig. 6. 通気度と搦き固め回数との関係

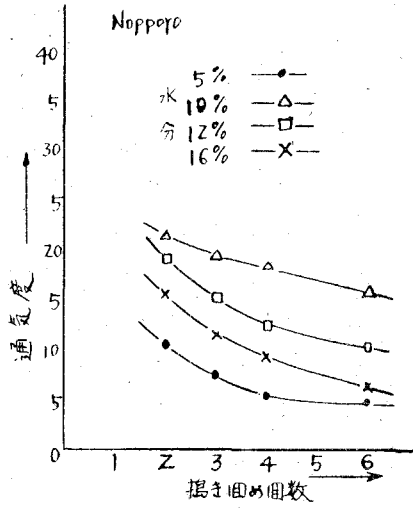


Fig. 7. 通気度と搦き固め回数との関係

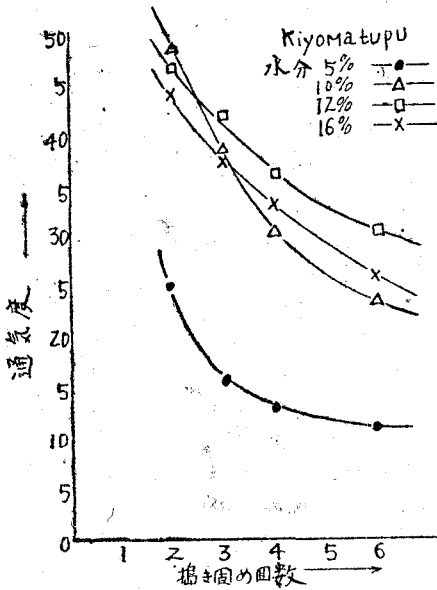


Fig. 8. 通気度と搦き固め回数との関係

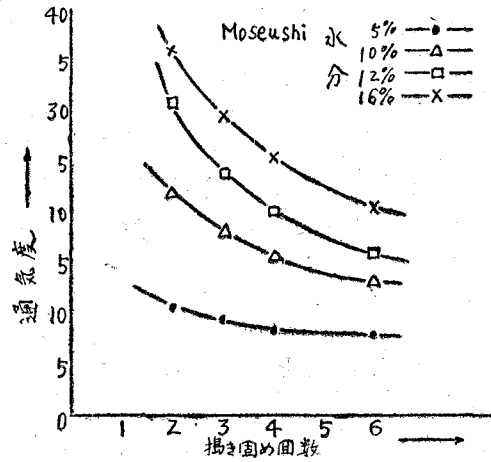


Fig. 9. 通気度と搦き固め回数との関係

#### IV. 実験結果の検討

以上の実験結果からして、道産鑄物砂の各々に關する性状の一部が次の通りであるという事が云える。

第1圖からして粒度分布は内地産の砂に比較して非常に悪い。すなわち通氣度および鑄肌に對して多くの影響を與える要素となる砂類の分布が全般に泥類の方にかたよつてゐる。しかし野幌砂を除いては小型鑄物用として十分用いることができる。

粒度分布からだけでは、有川砂が他に比較して優れているということが云える。

通氣度に関しては多大の影響を與える水分、搗き固め回数は前掲の圖から知れる如く、供試材料中清眞布砂が最良の値を示し、これに續いて妹背牛砂がある。不良な値を示しているのは野幌砂であることが知れる。

今搗き固め回数2とした場合の最良水分値と通氣度の關係をみるに次の如くなる。すなわち清眞布砂の最良水分値は13%でこの場合通氣度は48.5、野幌砂は10%で21.2を示している。しかし水分の量多きに過ぎるときは不良鑄物を生ずる原因の一つとなる故、水分量は少量なることが望ましい。

以上の觀點からして通氣度、水分、粒度ともに平均して優良な鑄物砂は有川砂であるということが云えよう。しかしこの砂とて内地産の砂に比較すれば多少劣つてゐるが、普通の小型鑄物用としては無難なものであると云えよう。

## V. 結 語

本實驗は北海道産優良鑄物砂の探求という目的のための一部分であり、さらに今後各供試材料についての粘結性、耐火度等を調査して前述の結果と比較検討することが必要である。これに關しては追つて第2報として發表の豫定である。

なお本研究の一部は文部省科學研究交付金によつてなされたものである。

終りにのぞみ本研究の遂行に當り御指導を得ました北大生産冶金科幸田教授元室蘭工專森田教授並びに色々と便宜を與えられた機械科・冶金科教室の方方に謝意を表する次第である。

(昭和25年10月31日受付)

昭和二十六年六月一日印刷  
昭和二十六年六月五日發行

〔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. (2) 100, 851



## Contents

Vol. 1. No. 2

JUNE, 1951

Whole No. 2

	Page
On Operational Calculus .....	Y. Kinokuniya 1
A Numerical Table of the Laguerre Polynomials .....	M. Yoshida 15
On the Size Distributions of Crushed Particles .....	A. Odajima 27
A Study of Stress in Spoken English .....	M. Masuda 39
On an Analytic Method of the Synchronous Machines .....	G. Miura 45
On the Thermal Breakdown Theory of Solid Dielectrics .....	S. Kitamura 55
On the Dynamic Magnetostriction-Character of the Permendur .....	J. Futatsuki 63
On the Direct Synthesis of Phenylchlorosilanes with Many Catalysts and Fractional Distillation Analysis .....	H. Kimura 69
On the Perfect Utilization of Sea-weeds (Part I) .....	H. Sato & M. Morita 79
The Catalytic Dry Distillation of the Tar Acid Pitch .....	F. Komatsu 85
A General Theory of the Electrode Reaction Velocity .....	M. Shindo 101
On the Theory and Mechanism of the Hydrogen .....	M. Shindo 115
On the Mechanism of the Electrolytic Polishing of Alminum. (Part. II) .....	K. Nishida 143
On the Hearth with tarred Raw Dolomite in the Basic Open Hearth Furnace .....	A. Tanaka & H. Oikawa 161
On the Motion of a Blowing Hammer .....	M. Naito 169
On the Foundary Sand in Hokkaido (Part. I) .....	K. Kikuchi 177