



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	放射性塩素による觸媒の研究：第一報 触媒の塩化水素処理
Author(s)	堀内, 寿郎; HORIUTI, Juro; 渡辺, 佳弘 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 9, 21-29
Issue Date	1953-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22444">https://hdl.handle.net/2115/22444</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	9_P21-29.pdf



# 放射性塩素による觸媒の研究

第一報 觸媒の塩化水素処理\*

堀内寿郎・渡辺佳弘<sup>(\*\*)</sup>・田部浩三.

## Research on Catalysts with Radiochlorine $Cl^{36}$ . Part I. Treatment with Radioactive Hydrogen Chloride.

by Juro HORIUTI, Yoshihiro WATANABE and Kozo TANABE.

### Abstract

Plates of  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ , graphite,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Pt$ , platinized  $Pt$ , evaporated film of  $Au$  and  $Pd$  on glass and  $Fe_3O_4$  film formed on  $Fe$  plate, each of  $2cm^2$  area were exposed to dry, radioactive  $HCl$  gas of *ca.* 100mmHg pressure and of 1200ct/min, mgCl radioactivity for 8 hrs at  $250^\circ C$ , the quantity of the chlorine deposition on them being then determined by measuring their activity thus imparted, for the purpose of investigating the  $HCl$  effect on the catalysts reported in a subsequent paper [Horiuti & Watanabe; This Volume, p. 36].

The result is, as given by the excess of ct/min after the treatment over the natural one, 543  $Zn$ , 238  $Fe_3O_4$ , 110  $Fe$ , 107  $Ni$ , 100 graphite, 29  $Au$ , 24  $Pd$ , 22  $Cu$ , 21  $Ag$ , 0  $Pt$ , 82  $Pt-Pt$ , the appearance of the test pieces, except those of  $Pt$ ,  $Pt-Pt$  and graphite, being more or less altered by the treatment.

The extent of  $Cl$  deposition on the metal plates, shown by above figures, appears to decrease along with increase of their standard potential.

### 緒 言

著者の2人は、少量の水素を含む一酸化炭素を、パラジウム、白金、酸化鉄其の他の触媒に通じて、水素を選択的に酸化する研究を行い、反応ガス中に0.5~0.7%の塩化水素を混ぜると、パラジウムと白金、特に前者は一酸化炭素の酸化を著しくおさえる一方、水素のを速くするようになることを見出し、この事を塩化水素から負に荷電した塩素原子膜が触媒面に出来るためとして説明した。併し酸化鉄の触媒作用は、塩化水素を加えても量的に変らなかつたのでこの触媒には塩素が付かないと予想していた。

(\*) 触媒研究所報告第63号

(\*\*) 住友化学工業株式会社研究部, 当時本研究所にて研究中.

(1) 堀内寿郎, 渡辺佳弘; 本輯 36 頁

## 触 媒

この仮説を検討するため、触媒として使つた各物質及びその他の試片に、放射性塩素 $Cl^{*}$ を含む塩化水素を、同じ状況で触れさせ（以下 $HCl^{*}$ 処理と略記する）た後、それ等試片の放射能を測つて、塩素の付き方を調べたのがこの研究の内容である。

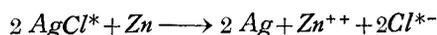
以下試料 (§ 1),  $HCl^{*}$ 処理 (§ 2), 放射能測定操作 (§ 3), 塩素定量のため、放射性塩化ナトリウム  $NaCl^{*}$  の量と放射能との関係を予め吟味した実験 (§ 4), 並びに  $HCl^{*}$  処理した試片の放射能測定結果 (§ 5) について順次述べる。

### § 1 試 料

#### 1) 放射性塩化ナトリウム

米国原子力委員会より輸入した放射性塩化水素 $HCl^{*}$ の水溶液を、いろいろな研究<sup>(2)(3)</sup>に使つて出来た<sup>(\*)</sup>廢液から、次のようにして  $NaCl^{*}$  を回収した。

先づその廢液に硝酸銀を加え、放射性塩素 $Cl^{*}$ を  $AgCl^{*}$ として液から濾別し、その $AgCl^{*}$ に亜鉛末と極く稀い硫酸溶液を加えて次の反応、



が完結するように、数日間放置した後濾過し、濾液に稀い苛性ソーダ溶液を徐々に加え、亜鉛イオンを水酸化亜鉛として落して再び濾過分離し、濾液を重疊煎上で注意深く蒸発乾涸して固体の $NaCl^{*}$ を得た。之等の操作は、放射能測定により $Cl^{*}$ の損失がないことを確かめながら行つた。例えば水酸化亜鉛を濾過分離する場合には、残渣の放射能が計数管で測れなくなるまで之水を水洗した。

Mohr の分析法によつて、此の試料中の  $NaCl^{*}$  を定量し、96.0%を得た。

#### 2) 放射性塩化水素

第 1 図に示す様に、ノーマルジョイント及び活栓  $C_1$  によつて真空装置に連なるガラスの盲管  $T_1$  に、前項 1) に述べた方法で作つた  $NaCl^{*}$  試料約 800mg を入れ、これを液体空気浴で冷しておいて濃硫酸 1cc を加え、冷したまゝ  $10^{-6}$ mmHg まで排気した後、液体空気浴を  $T_1$  と同様の盲管  $T_2$  に移して  $T_1$  を室温にし、発生する  $HCl^{*}$  を  $T_2$  に凝結した。  $HCl^{*}$  が室温で出なくなつたら、 $T_1$  をバーナーであぶつて  $HCl^{*}$  を充分  $T_2$  に移した後  $C_1$  を閉じ、液体空気浴を更に、五酸化燐を入れた同様の盲管  $T_3$  に移して  $HCl^{*}$  をここに集め、次に液体空気浴を  $T_2$  に移し、 $T_3$  を室温にして  $HCl^{*}$  を  $T_2$  に戻した。  $HCl^{*}$  を充分乾燥させるため、数回同様にそれを  $T_2$  と  $T_3$  の間に往復させ、最後に  $HCl^{*}$  を活栓  $C_2$ ,  $C_3$  及び  $C_4$  を通じて、もう一つの盲管  $T_4$  に一旦集めてから  $C_4$  を閉じ、蒸発させて  $V_1$  に貯えた。

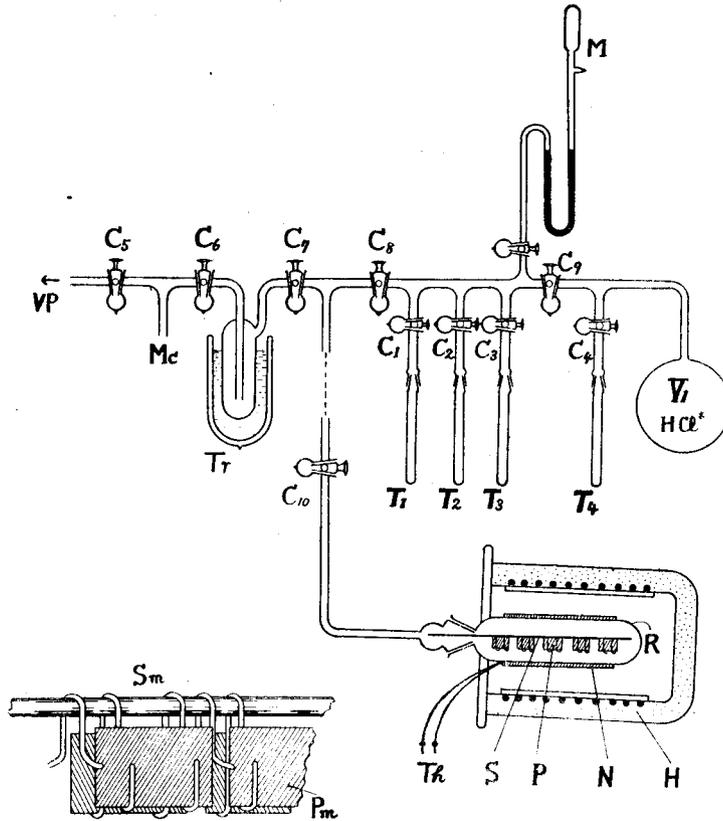
#### 3) 試 片

(2) J. HORIUTI and K. TANABE; Proc. Japan Acad. 27, 404 (1951); 28, 127 (1952); 28, 130 (1952)

(3) 堀内寿郎・田部浩三; 白金黒存在下の  $Cl_2$  と  $HCl^{*}aq$  との  $Cl^{*}$  の交換反応 (未発表)

(\*)  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$  並びに  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  と其分解生成物を含む。

第 1 圖 実 験 装 置



$C_1 \sim C_{10}$  : 一活栓,  $T_1 \sim T_4$  : 一盲管,  $M$  : 一マンノメーター,  
 $Mc$  : 一マクレオド,  $Tr$  : 一トラップ,  $V_1$  : 一ガス溜,  
 $R$  : 一反応管,  $T_h$  : 一熱電対,  $S$  : 一支持体,  $P$  : 一試片,  
 $N$  : 一銅網,  $H$  : 一電気炉,  $Sm$  : 支持体拡大図  
 $Pm$  : 試片  $P$  の拡大図,  $VP$  : 一真空ポンプ

銅 (0.62), 亜鉛 (0.17), 銀 (0.08), 白金 (0.08), 及びニツテル (0.25) の試片は, 夫々括弧内の数字 (mm) の厚さの板を, 縦 1cm, 横 2cm の大きさに切り, それを初め粗いエメリー研磨紙で, それから段々に細かいもので順に磨いて作った。

鉄の試片は厚さ 0.30mm の亜鉛引鉄板を上記試片と同じ大きさに切り, 稀塩酸で亜鉛を溶かした後, 研磨紙で同様に仕上げて作った。酸化鉄の試片は, こうして作った鉄の試片を更に電熱器であぶり, 表面に 4・3 酸化鉄の黒い皮膜を生成させて作った。

パラジウム及び金の板は手許になかったので, 線を真空中で加熱して, 厚さ 1.30mm の硝子板に蒸着させ, その硝子板を他の金属試片と同じく 2cm × 1cm の大きさに切つて試片とした。蒸着膜の厚さは同じ色合のアルミニウムと同じとすれば, 400~500Å と推測される。

石墨の試片はそれの結晶を研磨紙で (2cm × 1cm) × 5mm の大きさに削つて作った。

之等の試片は、この様にして作つたら直ぐに乾燥器に入れて保存した。

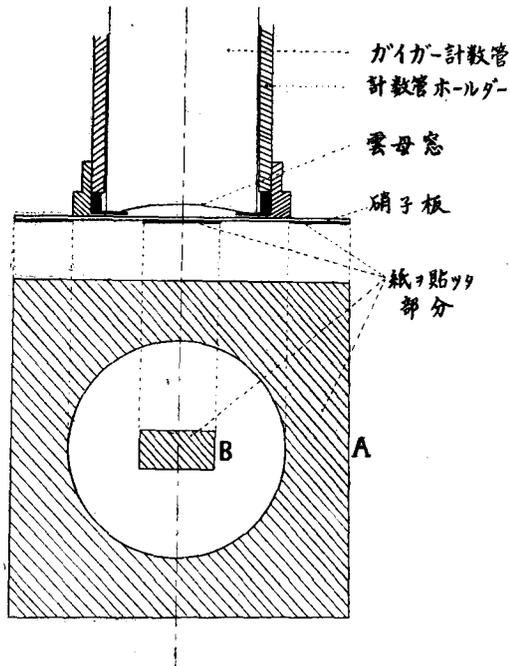
白金付白金の試片は、塩化白金 1g を 35cc の水に溶かし、その中に直径 2.5cm 厚さ 0.2mm の白金円板 2 枚を 1cm の距離に対立させ、稍々弱く気泡が発生する程度の電流を、3 分毎に其の方向を切り換え乍ら約 30 分通じて作り、之を蒸溜水の中に貯えた。

## §2 HCl\* 処理

HCl\* 処理は次のようにして行つた。試片を互に触れ合わないように、第 1 図に示す硝子製の支持体 *S* に乗せ、同図の擦合せで真空装置に連ねられる、径 3 cm、長さ 25 cm、容量 180 cc の硝子盲管の反応管 *R* に入れ、その温度を一様にするために、そのまわりに銅網を巻き、それと *R* との間に熱電対を挿し込んで全体を電気炉に入れ、*R* を 250°C に保ち、活栓 *C*<sub>1</sub>、*C*<sub>2</sub>、*C*<sub>3</sub> を閉じ、*C*<sub>5</sub>、*C*<sub>6</sub>、*C*<sub>7</sub>、*C*<sub>8</sub>、*C*<sub>10</sub> を開いて 10<sup>-6</sup> mmHg 程度に排気した後、*C*<sub>7</sub> を閉じて *C*<sub>9</sub> を開き、マンローメーター *M* が所要圧を示すまで、*V*<sub>1</sub> に貯えた HCl\* を *R* に流し込んで *C*<sub>9</sub> を閉じた。

こうして *R* を一定時間 250°C に保つた後、*C*<sub>10</sub>、*C*<sub>3</sub>、*C*<sub>9</sub> 及び *C*<sub>1</sub> を開き、*T*<sub>1</sub> を液体空気に浸し、次に *C*<sub>5</sub>、*C*<sub>6</sub> を開いて、マクレオド圧力計により、液体空気浴で凝縮しない気体の圧を測り、電気炉を外して *R* を室温に戻し、擦合せから空気を入れて、之を真空装置から取外し、試片を取出して次節に述べる方法により、それ等の放射能を測定した。

第 2 圖



## §3 放射能の測定

試片を計数管に対して常にきまつた位置におくため、次のようにして第 2 図に示す試片台を作つた：硝子板を計数管ホルダー下端の平らな面におし当てたとき、之に密着する円形の部分の真中に試片の形 (1cm × 2cm) の紙 *B* を貼り、その円のまわりの同じ側に紙 *A* を貼つた。此の試片台の表 (紙を貼つてない面) に試片を、裏の *B* と重なる様に乗せ、*A* が同じく裏から区切る円を、ホルダー下端の面に密着させて放射能を測つた。この試片台の、放射性物質による汚染を調べるため、測定の前々後その場合と同様にホルダー下端に之を密着させて計数を測り、その計数が測定の後増して居れば、汚染したものとして取換えた。

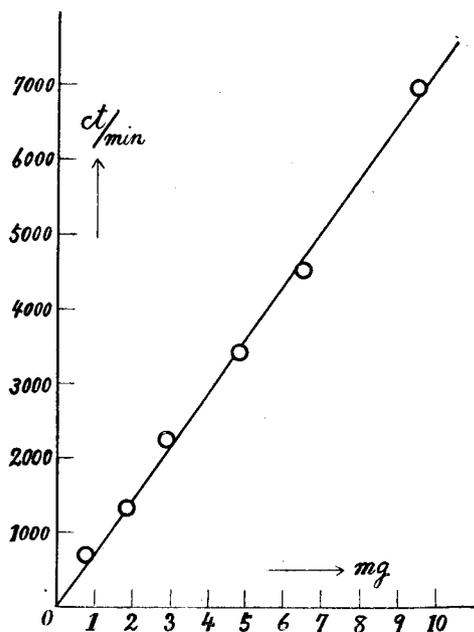
§ 4  $NaCl^*$  の量と放射能との関係

$NaCl^*$  は 50mg 位まで其の放射能は量に比例し、従つて夫自身による放射線の吸収はないと云われているが、著者等は此の事を、使つた  $NaCl^*$  の試料について次の如く確めた： $NaCl^*$  を乳鉢で細粉とし、それを 1 乃至 10mg、前節に述べた試片台の、 $B$  が裏から区切る面の上に来るだけ一様にのばして放射能を測つた。

こうして得られる計数を縦軸に、試料の重量を横軸に取れば、第 3 図の様に原点を通る直線が得られる。即ちこの状況に於ても計数は重量に比例し、従つて吸収はない。

此の結果を更に確めるため、10mg の試料を半径 1.25cm（計数管の雲母窓の半径）の円又は 1 辺 0.5cm の正方形上に一様にのばして、上述と同様に放射能を測つたが、何れの場合の計数も  $B$  の上にのばしたのと一致した。此の事は、10mg を半径 1.25cm 従つて面積  $4.9\text{cm}^2$  の円にのばした場合の 20 倍も厚い層でも、測れる程度の吸収が起らないこと、従つて上記の比例関係がそれだけの範囲にも成立つことを示す。

吸収が無ければ、放射能を測つて塩素の量を知ることが出来る。第 3 図の直線の傾き、即ち  $NaCl^*$  試料 1mg 当りの放射能を、試料の純度 0.96 及び  $Cl/NaCl = 0.607$  で割つて純塩素 1mg についての計数を 1200ct/min と定めた。

第 3 図  $NaCl^*$  の量と放射能との関係

## § 5 実験結果

実験結果を第 1 表乃至第 4 表に示す。

「各試片の放射能」は、§ 3 の方法によつて直接測られた、自然計数を含む値を示す。「凝縮しないガスの圧」は § 2 に述べたように、 $HCl^*$  処理後、 $T_4$  を液体空気に浸けて、マクレオド圧力計で測られた値である。括弧内の数字はこのガスが占める容積を示す。自然計数 (I) 及び (II) は、夫々各試片の放射能測定の前及び後に、§ 3 に述べたように、試片台を計数管に当てて測つた計数を、第 1 表、「自然計数 (II)」の括弧内の数字は試片台無しに測られた自然計数を夫々示す。第 3 表試片欄の「硝子板のみ」は、蒸着したパラジウム膜と同じ面積の、同質の並硝子の板を、前者と一緒に  $HCl^*$  処理した後測られた値である。第 1 表の最後の 2 行はこの  $HCl^*$  処理による各試片の見掛けの変化を示す。第 2 乃至第 4 表の実験の場合にも、第 1

第 1 表の最後の 2 行はこの  $HCl^*$  処理による各試片の見掛けの変化を示す。第 2 乃至第 4 表の実験の場合にも、第 1

表のと夫々同じような見掛けの変化が認められた。

各試片が放射線をさえぎる程度を調べるために、400c<sup>3</sup>/minの試料を各試片で蔽つて放射能を測り、銀試片を除く他の場合に、完全にさえぎられることを認めた：銀は約30%を通過させる。従つて銀以外の試片では、片面の放射能だけが測られて居ることになる。

第 1 表

HCl\* 処理の結果

HCl\* の圧：97.0mmHg, 温度：250°C, 処理時間：8時間  
 凝縮しないガスの圧：4.5mmHg (0.57 l)

試 片	自然計数 (I) ct/min	HCl*処理後の 各試片の計数 ct/min	自然計数 (II) ct/min	試 片 表 面 の 変 化	
				色	調 光 沢
Zn	34	584	41(34)	灰白色になる	なくなる
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	36	275	37(34)	黒い色が幾分あせる	幾分なくなる
Fe	34	139	29	かすかに黒い緻密な層で覆われる	"
Ni	34	141	34	黒い緻密な層で覆われる	"
石 墨	34	134	34	変らず	変らず
Au	34	62	33	変らず	僅かになる
Pd	34	57	33	元の薄墨色が褐色味を帯びる	なくなる
Cu	33	56	34		全くなくなる
Ag	34	55	34	白い皮膜ができる	"
Pt	33	35	36	変らず	変らず

第 2 表

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びFeのHCl\* 処理  
 HCl\*の圧：10.2mmHg, 温度：250°C  
 処理時間：8時間  
 凝縮しないガスの圧：10<sup>-1.6</sup>mmHg (0.96 l)

試 片	自然計数 (I) ct/min	HCl*処理後の 各試片の計数 ct/min	自然計数 (II) ct/min
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	32	98	36
Fe	34	106	34

第 3 表

Pt-PtとPdのHCl\* 処理  
 HCl\*の圧：9.8mmHg, 温度：250°C,  
 処理時間：8時間  
 凝縮しないガスの圧：10<sup>-2.3</sup>mmHg (0.96 l)

試 片	自然計数 (I) ct/min	HCl*処理後の 各試片の計数 ct/min	自然計数 (II) ct/min
Pt-Pt	32	152	34
Pd	34	47	32
硝子板のみ	32	42	31

第 4 表

Pt-PtのHCl\* 処理

HCl\* の圧：99.3mmHg, 温度：250°C, 処理時間：8時間  
 凝縮しないガスの圧：10<sup>-3</sup>mmHg (0.96 l)

試 片	自然計数 (I) ct/min	HCl* 処理後の 各試片の計数 ct/min	自然計数 (II) ct/min
Pt-Pt	34	116	34

之等諸表について実験結果を順次説明して行こう。

第1表は、緒言に述べた選択酸化のと温度を同じにし、一方  $HCl^*$  処理の効果をはつきりさせるために、 $HCl^*$  の分圧を、選択酸化のときの約20倍にして行つた実験の結果を示す。その結果は、 $HCl^*$  処理によつて、白金以外の各試片に塩素が付くことを示して居る。

先づ目につくことは、金属試片の計数増加が、所謂貴金属ほど少く、卑金属ほど大きくなつて居ることである。その計数増加を、金属の貴卑を表わす標準電位と第5表に比較する。金を除き、定性的ではあるが両者の間の相関関係が明かに認められる。

第 5 表  
計 数 増 加 の 順 位

	Zn	Ni	Fe II	Fe III	Au I	Au II	Pd	Cu I	Cu II	Ag	Pt
計数増加 ct/min	550	107	105		28		23	22		21	0
標準電位 Volt, 25°C	<sup>(6)</sup> -0.76	<sup>(7)</sup> -0.25	<sup>(6)</sup> -0.44	<sup>(7)(*)</sup> -0.04	<sup>(7)</sup> 1.5	<sup>(7)</sup> 1.38	—	<sup>(7)</sup> 0.52	<sup>(7)</sup> 0.34	<sup>(7)</sup> 0.81	—

亜鉛に次いで計数増加の大きい酸化鉄には、前に述べたように、塩素が全く付かないと予想して居たからこの結果は甚だ意外であつた。それで、塩化水素の分圧を第1表のものの1/10にし、鉄と比較して、第2表の実験を行つた；分圧を小さくしたら或いは予想のようになるかと思つたからである。

所が同表に見られるように、酸化鉄は鉄と共に、実験誤差を遙かに超える計数増加を示している。その上、 $HCl^*$  分圧が1/10になつたのに対し、酸化鉄の計数増加は第1表の275-34=241から、1/4 近くの98-32=66まで減つて居るに対し、鉄のは105から72まで、3割程度しか減つていない。

第2報に述べるように、酸化鉄が  $HCl^*$  処理によつて得た放射能は、試片を水に漬けておくと全く失われるから、 $Cl^*$  は塩化鉄を作つて居るとし得る。そうすると、水と一緒に出来ることになるが、金属は同じく第2報に述べるように、塩素を取つて水素を放つとしなければならない。従つて上に述べたような、 $HCl^*$  分圧変化に伴う塩素沈着速度の変り方の著しい違いは、この2つの反応の動力学的の違いを示すものでなければならない。

そうすると、塩化物が出来て居ながら、選択酸化に対する触媒能が量的に変らない事は、土台の酸化鉄が触媒として働けない程、塩化鉄が之を覆う一方、夫自身酸化鉄と全く同じ触媒

6) Landolt 恒数表, Erg. III c (1936), 1855

7) " , Erg. II b (1931), 941

\*)  $Fe \rightarrow Fe^{++}$  及び  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$  の標準電位として上記恒数表(脚註6)にそれぞれ挙げられた値、-0.440 及び +0.748 Volt から、これらの各変化に於ける原子価の増加数を考慮して、 $(-0.440 \times 2 + 0.748) \div 3 = -0.04$  Volt とした。

能を持つか、或いは塩化鉄自身触媒能も持たないし、酸化鉄の表面を覆うて、その触媒作用を妨害もしない場合に可能である。之等の可能性は今後実験に問うつもりである。

一方塩化水素の塩素がその上に付くとして、その触媒作用を説明した白金は、第1表の示すように、見掛けも変わらないし、実験誤差範囲内で計数増加もない。今塩素原子が表面の白金原子に1つ宛付くとすれば、一杯に付いても、単位面積に、そこにある白金原子の数、 $10^{15}$ 程度だけしか付かないことになる。

この実験に使つた塩素1個原子当りの計数は、§4に得た恒数1200ct/min.mgを1mgの塩素原子の数、 $\frac{6.02 \times 10^{23} \times 10^{-23}}{35.46} = 1.7 \times 10^{16}$ (\*)に割付けたもの、 $10^{-16}$ であるから、 $1\text{cm}^2$ の白金面に上に述べたように一杯に付いた $Cl^*$ の放射能は $10^{15} \times 10^{-16} = 10^{-1}$  ct/min程度になる。

使つた白金試片の面積は $2\text{cm}^2$ であるから、塩素原子が、上に述べたように一杯に着いたとしても、その放射能は測れない筈である。

然し物指で測つた巨視的面積は、必ずしも塩素原子の着き得る実面積に等しくはない。

Bowden 及び Rideal<sup>4)</sup>は水銀電極、白金メッキした水銀電極及び銀アマルガム電極を $N/5$ 硫酸溶液に浸け、それらの電位を充分速く一定値だけ変えるに要する電気量を測り、その値を各電極の巨視的単位面積に割付けた値が、各電極の電位が著しく違つても拘らず、よく一致して居る事を見出した：充分速くというのは、電解が殆んど起らない程の意味である。

Bowden 等は、この結果並びに他の事実から、之等電極の巨視的面積が実面積に等しいこと、並びに電極の電位を一定値だけこのように変えるに要する電気量は、電極物質が何であつても、実面積に比例することを結論し、それに基づいて実面積未知の電極に於けるこの電気量と、水銀電極の巨視的な単位面積当りの同様の電気量との比を、その電極の実面積とした。其の結果によれば、§1,3)の方法で仕上げた白金の実面積は巨視的面積の2倍である。白金試片の巨視的面積は $2\text{cm}^2$ であるから、 $Cl^*$ がこのようにして一杯に付いたとしても、その放射能は、上述により $2 \times 2 \times 10^{-1}$  ct/minしかないことになり、実際にそうだつたように測れない筈である。

然し同じく Bowden 等によれば、白金付白金板の実面積は巨視的面積の2000倍である。従つて塩素原子がこのようにして充分付きさえすれば、放射能は測れる筈である。そこで§1に述べた様に、巨視的面積 $4.9\text{cm}^2$ の白金付白金の試片を作り、第2表のと同じく $HCl^*$ 分圧を第1表のもの約 $1/10$ にして、第3表の実験を行つた。表に示すように、予期される最大値、 $4.9 \times 2000 \times 0.1 = 10^3$ よりは小さい、然し明かに測れる計数増加 $152 - 32 = 120$  ct/min が得られた。

この白金付白金と一所に、選択酸化の触媒として重要な、パラジウムの蒸着膜並びに之と

\*) 試料中の $Cl^*$ は甚だ微量であるから、化学的原子量35.46を使つた。 $6.02 \times 10^{23}$ はAvogadroの数である。

4) Bowden; Proc. Roy. Soc. A126 (1930) 107, A125 (1929) 446

Bowden and Rideal; ibid., A120 (1928) 59

比較のため、その蒸着に用いた硝子板を  $HCl^*$  処理した。このパラジウムの試片は、第1表のと全く同様に作ったものである。

表に示すように、パラジウム蒸着膜とそれの台の硝子板とが、殆んど同程度の計数増加を示して居る。之丈では、 $Cl^*$  はパラジウムにも付いたのか、或いは台の硝子板にだけ付いたのか分らないが、第2報の結果によれば、パラジウムにも付いて居るとしなければならない。

第3表の実験では、 $HCl^*$  分圧は第1表の約  $1/10$  であつて、白金付白金の計数増加も、上記のように推定された最大値の約  $1/10$  である。これは、分圧が小さいために、塩素原子が一杯に付かないためかも知れないし、複雑な形をしている表面の白金が放射線を吸収するためかも知れない。それを確かめると共に、第1表のと同じ  $HCl^*$  分圧で  $HCl^*$  処理して、平滑な白金板の結果とはつきり比較するために、第4表の実験を行つた。

結果は意外にも計数増加が第3表のより却つて小さい。この白金付白金試片は、第3表のものとの対極として、同時に白金付し、それと一所に水に浸けておいて、それを白金付の14時間後に  $HCl^*$  処理したのに対し、これは30時間後にしたのである。このことは白金付白金に対する一酸化炭素その他の触媒毒の分子が表面を占領して、他分子がそこにくるのを妨げるためかも知れない：いつれにしても、これだけの実験結果から、量的に結論することは避けなければならない。

本研究を行ふに当り、本研究所松井氏及び北大結核研究所内藤氏は有益な討論をせられたばかりでなく、この実験のために蒸着膜を作られた。又本研究所本多助教授は試片の蒐集、電解操作に援助を与えられ、北大理学部石橋教授は石墨の大結晶を提供せられた。更に北大放射性同位元素研究委員会より多大なる御援助を受けた。ここに誌して諸氏並びに同委員会に謹んで感謝の意を表する。