日 本 金 属 学 会 誌

第 1 卷 第 3 号 昭和 12 年 7 月

研 究

金属の同素変態及び融解の際の磁気係数の變化に就て

清水 與 三 松*

Yosomatu Shimizu:— On the Change of Magnetic Susceptibility in Metals during Melting and Allotropic Transformation. An accurate measurement of the abrupt change of magnetic susceptibility in metals during melting and allotropic transformation was made. An attempt is also made to explain quantitatively these abrupt changes of susceptibility by applying the theory, which was proposed in the explanation of the change of susceptibility in metals caused by cold working.

As is well known, tin changes the sign of its magnetic susceptibility twice as the temperature rises, that is, at the transformation point and also at the melting point. These interesting phenomena have been satisfactorily explained by the above theory. A good agreement has also been found between the observed change of susceptibility during melting and its theoretical value in the case of copper, silver, gold, aluminium, mercury, sodium, potassium, rubidium and caesium.

(Received March 12, 1937)

I. 緒 言

純金属の同素変態又は融解の際の磁気係数の變化に就ては、今より 25 年前、本多教授⁽¹⁾が測定して居られる。同博士の高温度に於ける純金属の磁気係数の測定結果によれば、蒼鉛及びアンチモンを除き、金属の同素変態或は融解の際には常磁性或は反磁性磁気係数の變化を $\delta\chi_p$ 或は $\delta\chi_d$ 、比重の變化を $\delta\rho$ 、電気傳導度の變化を $\delta\sigma$ 、とすれば、是等諸量の間には一般に次表の定性的關係が成立する。

相の變化	$\delta\rho$	$\delta\chi_p$	$\delta\chi_d$	$\delta\sigma$
同 素 変 態	— +	— +	— +	— +
融 解	— +	— +	— +	— +

上記の金属の熱磁氣的性質中特に興味あることは、錫の磁気係数が温度に依りて、二回其の符號を變化することである。即ち灰色錫は強き反磁性なるも、18°に於て通常の錫に變化するや、其の磁気係数は非連續的に著しく増加して常磁性となり、其の後融解點迄はその磁気係数の値は殆んど不變であるが、232°に於て融解して再び反磁性となる。斯の如く同一物質で、單に狀態の如何に依り、或は常磁性金属となり、或は反磁性金属となるは、磁氣の理論上重要な現象である。

數年前、本多教授と著者⁽²⁾は内部歪（低温加工）による金属の磁気係数の變化に關して其研究結果を報告した。而して、其の實驗結果を一つの理論によつて、即ち内部歪によつて格子常數の平均値の増加を來すから自由電子の數が減少し束縛電子が増加する結果、Langevin の

* 東北帝國大學金属材料研究所

(1) 本多, Ann. Phys., 32(1910), 1027.

(2) 本多, 清水, Nature, 132(1933), 565; 清水, 東北帝大理科報告, 22(1933), 916.

反磁性磁氣が増加すると云ふ考へに依つて説明を與へた。今の場合、即ち金屬の同素變態又は融解の際にも上記の表より、常磁性或は反磁性磁氣係數の變化及び比重の變化の間には、低温加工の場合と全く同様な關係が存在することが見られる。最近、著者は錫の常磁性磁氣係數は低温加工による内部歪の増加に伴つて、其の符號を變化して反磁性となり、この反磁性磁氣係數は内部歪に比例して増加することを發見し、この現象を同一の理論に依つて説明した。⁽³⁾

S. Ramachandra Rao は錫の膠質粉の磁性を研究し、その常磁性磁氣は粒の大きさが減少するに伴つて減少し、或る一定の細さで反磁性となる。而して、この反磁性磁氣は粒の大きさが更に減少するに伴つて増大することを報告してゐる⁽⁴⁾。本多教授と著者はこの現象に對して次の説明を與へた。即ち錫の膠質粉の場合には、その格子常數は粒の内部よりも表面層に於て稍大きく、従つて自由電子による常磁性項が減少し、また束縛電子による反磁性項が増加する結果、錫の膠質粉は粒の大きさの減少に伴つて反磁性磁氣を増加する。換言すれば、著者の見解は、金屬を膠質化することは、磁性から見れば、低温加工と同一の効果を與へると云ふにある。然れども、その膠質化に基く比重の變化の測定がないから、計算値と觀測値との定量的比較は行ふことが出来ない⁽⁵⁾。最近、Ramachandra Rao⁽⁶⁾ は銅の膠質粉の反磁性磁氣係數は、その塊状のものゝ値よりも大きく、粒の直径が 0.8μ 以下になれば急にその反磁性磁氣が増加することを見出してゐる。之等の實驗的結果は何れも金屬の膠質化は磁性に關する限り、低温加工と同一の効果を與へると云ふ吾々の結論を確證するものである。極く最近、Rao⁽⁷⁾ は更に種々の金屬の磁氣係數に及ぼす膠質化の影響を研究し、其結果を上記の吾々の理論を用ゐて説明した。

金屬の同素變態又は融解の際の磁氣係數の變化は高温に於ける酸化、または強磁性不純物の影響を受けること大であるから、既に測定された結果も十分正確を期し難い。例へば銅又はアルミニウムの融解の際の磁氣係數

の變化の如きは、この酸化又は強磁性不純物の影響の爲めに磁氣係數對溫度曲線上に明確に現はれてゐない。かゝる理由で、一層正確な結果を得る爲めに、著者は純度の高い金屬を用ゐて真空中で測定を行つた。斯くして得たる測定値と上記の理論より求めたる計算値との比較を次に行つてある。以下、之等に就て報告する。

II. 實驗裝置及測定の方法

(a) 裝置。磁氣係數の測定には Foëx, Forrer 兩氏⁽⁸⁾ の用ゐたる Weiss の電磁氣法を改良せるものを用ゐた⁽⁹⁾。次に著者が改良せる二三の點を述べよう。測定裝置に使用せる永久磁石は K.S. 磁石鋼で作り、其の極片はアームコ鐵を用ゐた。懸垂せる水平シリカ管は長さ 80 cm 太さ約 3 cm のもので、シリカ管を酸水素焰で可成細く引延ばして軽くしてある。又このシリカ管の全表面は白金鍍金を施し、その一端に附したる可動コイルを有する圓筒形の銅板とは金屬的に連絡し、之を接地して、此の懸垂系の靜電的作用を除く様にしてある。可動コイルに通ずる電流の強さは 5 mA 以下で、測定物質に働く力と可動コイルの電流の強さとの關係が直線的でない爲めに、加ふる補正は非常に小さく、考ふる必要がなかつた。此の可動コイルを通ずる弱電流は次の様にして正確に求めた。即ち測らうとする弱電流を 20° の溫度に保たれた流動パラフィンの恒溫器中に据付けた標準抵抗 (1 オーム、溫度 20°) を通る様になし、その標準抵抗の兩端子間の電壓降下を電位差計で讀み、斯くしてその電壓降下と標準抵抗の値から可動コイルを通る弱電流の値を正確に求めた。この弱電流の値を用ゐて試料の磁氣係數が算出される。試料を置く場所の零位は通常の如く、鏡、尺度及び望遠鏡で決定した。

本實驗に用ゐた電磁石は du Bois 型の最大のもので、その兩極片はアームコ鐵で作り、前報告⁽⁹⁾ の第 1 a 圖の如き特別な形狀のものとなして $H \frac{\partial H}{\partial x}$ の値が出来るだけ廣い範圍内で一定である様になし、以て測定物質を置く場所の僅かな違ひから生ずる誤差を最小ならしめる様工夫した。

電磁石の極片間の距離 1.5 cm、磁化電流 25 アンペアで、12500 エルステッドの磁場が得られた。上記の裝置

(3) 本多、清水, Nature, **135**(1935), 108.

(4) S. R. Rao, Nature, **134**(1934), 288; Proc. Ind. Academy Sci., **1**(1934), 123.

(5) 本多、清水, Nature, **135**(1935), 108.

(6) S. R. Rao, Nature, **136**(1935), 436.

(7) S. R. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci., **2**(1936), 259.

(8) G. Foëx, R. Forer, Journ. de Phys. et Rad., **7**(1926), 180.

(9) 清水, 東北帝大理科報告, **22**(1933), 915; 清水, 金屬の研究, **11**(1934), 159.

に依つて、數點の試料を用ゐて種々の溫度に於て磁氣係數の數千分の一迄正確に測定することが出來た。(但し水の磁氣係數を -0.720×10^{-6} と見做す)。

(b) 電氣爐。本實驗に使用せる加熱爐は内徑 1cm, 長さ 12cm のマグネシア管から成り、此の上に白金線を捲き、カオリン又はマグネシア粉末を塗り、然る後石綿紙で包んだ。このカオリン又はマグネシア粉末を使用したのは、高溫に於て石綿が白金線に作用するのを防ぐ爲めである。尙ほ白金線は長さ 2m 太さ 0.8mm のものを折曲げて二本の平行線とし、之を 1cm に 4 回位の割合でマグネシア管に捲付けた。斯くして白金線を非誘導的に捲いて、加熱爐を通る電流がコイル内に磁場を生じない様にした。この白金爐を電磁石の兩極片間の中央に於ける磁力線に垂直なる軸上に置き、この軸上を前後に自由に動き得る様にした。而して試料を入れたるシリカ容器を有する水平シリカ管の一端がこの白金爐の中央へ來る様にする。此の白金爐の他端は石綿紙で閉ぢてあるが、これには一孔が有つて、この孔を通して白金—白金ロヂウム熱電對が加熱室へ挿入される。

第 1 圖

(c) 冷却裝置。

冷却裝置は第 1 圖に示す如く、A は水平なる石英管で、之の中へ試料が挿入さ

れる。この A は薄い銅製の中空冷却管 B の中に入れてあり、この B は更に魔法壺 C 中に收められ、外界との熱の出入を斷つてある。D は同様、外界との熱の出入を小にする目的で用ゐたる綿を示す。

B 内の氣壓は、任意の加熱冷却速度を得る爲めに、自由に變化し得る様になつてゐる。實驗を始めるには、先づ豫め B 内の空氣を擴散ポンプで引き、マクレオードゲージで B 内の氣壓を読む。然る後魔法壺 C 内に液體窒素を満し、B 内に空氣を徐々に入れる。尙一層速き冷却速度を得るには B 内の空氣を水素で置換へる。加熱速度は毎分 $\frac{1}{7}^{\circ}$ の徐熱であつた。

(d) 測定の方法。金屬の同素變態又は融解の際の磁氣係數の變化を真空中で正確に測定する爲めに次の如くした。例として、非常に酸化し易き金屬である銅及びタリ

ウムに就て測定の操作を述べることにする。

カールバウム製の粒狀電解銅を取り、之の中から直徑約 1.5mm の大いさの粒を選び、磁性坩堝中で約 $1,000^{\circ}$ に加熱し、メチルアルコールを入れたるカセロール中に投入し表面の酸化物を還元した。斯くして光輝を放てる粒狀銅を象牙のピンセットで拾ひ上げ、空氣に觸れない様に手早く、豫めメチルアルコールを充したシリカ容器(第 2 圖 A の擦合せより以下の部分)中へ入れる。然るときは試料は重力下に落下して第 2 圖 A の下部の球狀部分に集積する。この粒狀銅を入れたるシリカ容器を真空ポンプに連結し、メチルアルコール等を氣發せしめて眞

第 2 圖

空にした。次に酸素素焰を用ゐて、試料を入れたるシリカ容器の下部を封じて、第 2 圖 B の如き形のものにした。この直徑約 7mm のシリカ球を、水平シリカ管の一端の支持器に載せて種々の溫度に於ける磁氣係數を測定した。

タリウムの場合には、その表面

は常溫に於て既に黒色の酸化物で蔽はれてゐるから、試料を純アルコール中に浸漬し乍ら、空氣に觸れない様に鋭い不銹鋼製のナイフを用ゐて十分表面の酸化物を除去した。然る後、上記の銅の場合と同様な操作を経て、試料をシリカ球中に真空中で封じ、之を測定に用ゐた。

同素變態點及び融解點の附近では、測定は 5 度毎に行ひ、試料とシリカ球間の熱的平衡を得る爲めに、十分なる時間を與へて測定を行つた。

III. 測定結果

(1) 錫。錫の同素變態及び融解の際の磁氣係數の變

化は前記の如く、本多教授⁽¹⁾によつて始めて測定された。その結果によれば、錫は温度が上昇するに伴ひ二回も磁気係数の符號を變へる。即ち、強い反磁性金屬に屬する灰色錫は 18° に於て弱常磁性に屬する通常の錫に變化し、この磁気係数は 232°迄殆んど一定であるが、232°で融解して、再び反磁性金屬に變化する。最近、Ramachandra Rao⁽¹⁰⁾は錫の磁気係数を常溫から融解點より稍高い溫度まで測定し、同様本多教授の結果を確證してゐる。

著者の測定結果は第 1 表に與へられ第 3 圖に示してあ

第 1 表 錫

溫 度	$\chi \times 10^6$	溫 度	$\chi \times 10^6$
18°	0.0272	230°	-0.0105
45	0.0272	235	-0.0255
85	0.0272	240	-0.0361
125	0.0270	250	-0.0361
175	0.0270	285	-0.0362
200	0.0270	335	-0.0362
220	0.0265	380	-0.0362
225	0.0264	475	-0.0362

第 3 圖

る。但し低溫の値は本多教授の値を用ゐた。融解點 232° に於る錫の磁気係数の變化は $0.0264 \times 10^{-6} \rightarrow -0.0361 \times 10^{-6} = -0.0626 \times 10^{-6}$ で、18° の同素變態の際の磁気係数の變化は $0.027 \times 10^{-6} \rightarrow -0.350 \times 10^{-6} = -0.377 \times 10^{-6}$ である。

融解及び同素變態の際の容積變化は夫々次の如くである。即ち

融解の場合には

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = -0.028,$$

同素變態の場合には

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = +0.20$$

上記の結果より、 $d\rho$ 及び $d\chi$ 二量間には密接なる關係が存在することが分る。即ち、錫の融解による體積膨脹の爲めに、その常磁性磁気係数は反磁性のものに減少し、また灰色錫→通常の錫への同素變態による體積減少の爲めに、その反磁性磁気係数は常磁性のものに増加してゐる。

(2) 銅。銅の反磁性磁気係数は二三の人に依つて測定されたが、高溫に於ける酸化が容易である爲めに、高溫の磁気係数の正確な値は未だ得られてゐない。⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

銅の磁気係数測定の際は既に第 II 章に於て記述した。若し試料の表面に於ける酸化物の還元が不十分なる場合には、銅の酸化物とシリカ球との反應が 1000° の如き高溫に於ては非常に強くなり、遂にシリカ球を破壊するに至る。故に試料の表面の酸化物をメチルアルコールで十分還元した後、更に其の試料を 1000° に於て水素氣中で還元した。次に試料の入れるシリカ球を眞空にて封じ、之を測定に使用した。種々の溫度に於ける測定結果は第 2 表及び第 4 圖に示してある。即ち、銅の融解の際の反磁性磁気係数の變化は -0.120×10^{-6} である。之れに對應する融解の際の容積變化は⁽¹²⁾

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = -0.041$$

である。

第 2 表 銅

溫 度	$\chi \times 10^6$	溫 度	$\chi \times 10^6$
18°	-0.0859	1030°	-0.0891
85	-0.0860	1055	-0.0892
160	-0.0860	1075	-0.0915
260	-0.0865	1080	-0.1325
400	-0.0865	1085	-0.1910
500	-0.0870	1098	-0.2102
620	-0.0870	1100	-0.2102
780	-0.0880	1120	-0.2105
885	-0.0880	1135	-0.2105
1000	-0.0890	1180	-0.2105

(11) 遠藤、東北帝大理科報告, 16(1927), 201.

(12) 遠藤、東北帝大理科報告, 13(1924), 193.

(10) S. R. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci., 1(1934), 123.

第 4 圖

斯の如く、銅の體積が融解に際して増加するに伴ひ、其の反磁性磁氣係數の數値は増加してゐる。

(3) 銀. 試料はカールバウム製の粒狀銀を使つた。種々の溫度に於ける測定結果は第 3 表に與へられ第 4 圖に

第 3 表 銀

溫 度	$\chi \times 10^6$	溫 度	$\chi \times 10^6$
18°	-0.1955	820°	-0.1975
80	-0.1956	890	-0.1995
170	-0.1956	935	-0.2015
300	-0.1960	945	-0.2155
400	-0.1926	950	-0.2505
510	-0.1962	965	-0.2986
610	-0.1970	1000	-0.2988
750	-0.1975	1060	-0.2988

示されてゐる。銀の反磁性磁氣係數は 960° に於ける融解點に於て -0.0971×10^{-6} だけ變化してゐる。之れに對應する融解の際の容積變化は

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = -0.050$$

である。

二量 $d\rho$ 及び $d\chi$ 間の關係は上記の場合と同一である。

(4) 金. 試料はカールバウム製の金を用ゐた。第 4 表

第 4 表 金

溫 度	$\chi \times 10^6$	溫 度	$\chi \times 10^6$
18°	-0.1551	1020°	-0.1595
80	-0.1552	1040	-0.1605
160	-0.1552	1050	-0.1815
275	-0.1555	1060	-0.2195
400	-0.1555	1065	-0.2315
520	-0.1556	1085	-0.2315
620	-0.1556	1110	-0.2320
750	-0.1558	1160	-0.2320
870	-0.1558	1200	-0.2320
980	-0.1570		

及び第 4 圖に種々の溫度に於ける測定結果が示してある。1063° に於ける融解の際の反磁性磁氣係數の變化は -0.071×10^{-6} である。之れに對應する容積變化は

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = -0.052$$

である。

即ち、 $d\rho$, $d\chi$ 二量間の關係は上記の場合と同じである。

(5) アルミニウム. アルミニウムの常磁性磁氣係數の溫度効果は二三の人によつて研究されてゐるが、其の眞の溫度効果はアルミニウム中に不純物として存在する強磁性體の爲めに、未だ確定されてゐない。著者は米國標準局より得たる最純アルミニウムを試料として用ひ、之を小片に切り、硝酸で洗ひ、前記と同様の操作を経て、試料を真空中でシリカ球に封じて測定に用ひた。

種々の溫度に於ける測定結果は第 5 表及び第 4 圖に示されてゐる。652° に於ける融解の際の常磁性磁氣係數の

第 5 表 アルミニウム

溫 度	$\chi \times 10^6$	溫 度	$\chi \times 10^6$
18°	0.5821	640°	0.5515
80	0.5820	650	0.5150
165	0.5820	655	0.4815
250	0.5815	665	0.4515
370	0.5817	700	0.4515
445	0.5810	760	0.4510
540	0.5805	820	0.4510
580	0.5800	890	0.4510
610	0.5795	935	0.4510
630	0.5791		

變化は -0.1276×10^{-6} である。之れに對應する融解の際の容積變化は

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = -0.0626$$

である。

(6) 水銀. 水銀の融解點は -38.9° であるから、前記の冷却裝置をこの實驗に用ゐた。測定には蒸溜せる水銀を

第 6 表 水 銀

溫 度	$\chi \times 10^6$	溫 度	$\chi \times 10^6$
-180°	-0.1235	-40°	-0.1251
-170	-0.1236	-39	-0.1435
-156	-0.1238	-38	-0.1651
-140	-0.1240	-37	-0.1840
-110	-0.1243	-32	-0.1845
-100	-0.1245	-23	-0.1845
-86	-0.1245	-14	-0.1850
-70	-0.1250	+3	-0.1850
-60	-0.1250	+10	-0.1851
-50	-0.1250	+18	-0.1851

第 5 圖

用ゐた。第6表及び第5圖は種々の温度に於ける測定結果を示してゐる。水銀の反磁性磁気係数は低温度から融解點 -38.9° まで殆んど變化はないが、この融解點に於て急に -0.0594×10^{-6} だけ變化してゐる。融解の際の水銀の容積變化⁽¹³⁾は

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = -0.035$$

である。

(7) タリウム。タリウムは非常に酸化し易い金属であるから、本実験では前に記述せる如き操作を経てシリカ球中に真空中で試料を封じ、同素變態及び融解の際の磁気係数の變化を測定した。第7表及び第6圖は種々の温度に於ける測定結果を示してゐる。 235° に於ける α タリウムから β タリウムへの同素變態の際の磁気係数の變化は $+0.069 \times 10^{-6}$ である。M. Werner⁽¹⁴⁾に依れば、之れに對應する變態の際の容積變化は

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = +0.00051$$

である。

第 7 表 タリウム

温 度	$\chi \times 10^6$	温 度	$\chi \times 10^6$
18°	-0.2425	270°	-0.1700
50	-0.2425	285	-0.1700
85	-0.2420	295	-0.1695
130	-0.2420	300	-0.1610
175	-0.2415	305	-0.1511
210	-0.2415	310	-0.1511
220	-0.2410	330	-0.1510
225	-0.2400	375	-0.1510
230	-0.2052	420	-0.1510
235	-0.1899	450	-0.1510
240	-0.1710	500	-0.1510
250	-0.1710

第 6 圖

また、 301° に於ける融解の際の反磁性磁気係数の變化は $+0.0184 \times 10^{-6}$ であつて、之れに對應する容積變化は

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dv}{v} = -0.0323$$

である。

(8) ソジウム、ポタシウム、ルビヂウム及びセシウム。高温に於けるアルカリ金属の磁気係数は二三の人々⁽¹⁵⁾に依つて測定されてゐるが、夫等の値は相當の差違を示してゐる。この差違を示した原因としては、不純物、吸収瓦斯、内部歪等が考へられる。アルカリ金属の精製に就ては、W. Sucksmith は大なる注意を拂つて、種々の温度に於ける磁気係数を測定した。故に彼のアルカリ金属の融解の際の磁気係数の變化は相當信用し得るものと思はれるから茲では Sucksmith の結果を採用した。彼の種々の温度に於ける測定結果は第8表に示してある。始めの3元素は常磁性で、最後の元素は反磁性である。

第 8 表

金 属	Na	K	Rb	Cs
融 解 點	98°	62.5°	38.5°	26.4°
$\frac{d\rho}{\rho}$	-0.025	-0.028	-0.026	-0.025
$d\chi \times 10^6$	-0.04	-0.035	-0.020	-0.019

第8表の示す如く、 $d\rho$ 及び $d\chi$ 二量間の關係は前記の金属の場合と同様である。

IV. 理論的説明

前記の測定結果から推定し得ることは、金属の同素變

(13) Intern. Crit. Tables, 1(1926), 102; 2(1927), 467.

(14) M. Werner, Z. anorg. Chem., 83(1913), 275.

(15) 本多, Ann. Phys., 32 (1910), 1027; M. Owen, Ann. Phys., 38(1912), 657; W. Sucksmith, Phil. Mag., [7] 2(1926), 21.

態又は融解の際の磁氣係數の變化と比重の變化との間には密接なる關係が存在することである。而して、この關係は常溫加工による磁氣係數並に比重の變化の間の關係と全く同じで、たゞ夫等の變化の大いさに差があるのみである。故に以下、本論文の始めに記載した理論⁽²⁾を用ゐて、上記の現象の説明を試みた。

吾々が前述した理論に於ては、磁氣係數は同素變態又は融解に伴ふ體積變化より生ずる次の二原因によつて影響を受けると假定する：— (1) 體積増加による自由電子の減少に伴ふ常磁性磁氣係數の減少；(2) 同一の體積増加による束縛電子の増加に伴ふ反磁性磁氣係數の増加。體積減少の場合には、束縛電子が減少して、自由電子が増加する。従つて、この場合には (1) 及び (2) の變化は全く逆に起る。

W. Pauli, L. Landau 及び L. Posener⁽¹⁶⁾ に依れば、(1) の原因による磁氣係數の變化は次式で與へらる

$$d\chi_1 = + \frac{2}{9} \frac{CL^{\frac{1}{2}} \alpha_0^{\frac{1}{2}}}{W^{\frac{1}{2}} \rho_0^{\frac{1}{2}}} \left\{ -2 + \frac{A}{3\alpha_0} \left(\frac{4\pi}{3M} \rho_0 \right)^{0.488} \right\} \frac{d\rho}{\rho_0}, \quad (1)$$

但し $C=2.21 \times 10^{-14}$, $L=1$ モル毎のロシュミットの數, W =原子量, ρ =比重, $\alpha=1$ 原子あたりの自由電子の數, $A=2.261 \times 10^{-12} Z^{0.513}$, Z =原子番號, M =原子の質量。

Sommerfeld⁽¹⁷⁾ によれば、比反磁性磁氣係數は次式で與へられる。

$$\chi = - \frac{3.1 \times 10^{-5}}{W} \left(Z^{\frac{1}{2}} - 1.84 \alpha^{\frac{1}{2}} \right),$$

然るに最近、廣根學士⁽¹⁸⁾ は比反磁性磁氣係數に對して次式を與へた。

$$\chi = \frac{6.19 \times 10^{-7}}{W} \times \frac{x_0^2 \alpha}{Z^{\frac{1}{2}}} - \frac{3.24 \times 10^{-5}}{W} \left(Z^{\frac{1}{2}} - 1.84 \alpha^{\frac{1}{2}} \right), \quad (2)$$

$$\text{但し } x = \frac{r}{a}, \quad a = \frac{0.4676}{Z^{\frac{1}{2}}} \times 10^{-8}, \quad r = 3 \sqrt{\frac{3M}{4\pi\rho}}.$$

(2) 式の右邊の第一項は Sommerfeld の論文には缺けてゐるが、この項は第二項と同じ大いさのものである。同學士の與へたる表⁽¹⁸⁾ ((2) 式によつて計算せる値と實驗値とを比較せるもの) から見られる如く、實驗値と

計算値との一致は極めて良好であるから、茲では (2) 式を用ゐることとした。

本多教授及び仁科、廣根兩學士⁽¹⁹⁾ によれば、 $d\alpha$ に對しては次式が與へられる。

$$d\alpha = \alpha - \alpha_0 = \frac{A}{3} \left(\frac{4\pi}{3M} \rho_0 \right)^{0.488} \frac{d\rho}{\rho_0}, \quad (3)$$

故に (2) の原因による磁氣係數の變化は次の如くなる。

$$d\chi_2 = - \frac{4.13 \times 10^{-7} Z^{-\frac{1}{2}} \alpha_0 x_0}{aW} \left(\frac{3M}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{d\rho}{\rho_0} + \{ 2.06 \times 10^{-7} x_0^2 Z^{-\frac{1}{2}} + 0.662 \times 10^{-5} \alpha_0^{-\frac{1}{2}} \} \frac{A}{W} \left(\frac{4\pi}{3M} \rho_0 \right)^{0.488} \frac{d\rho}{\rho_0}. \quad (4)$$

従つて上記二原因による磁氣係數の全變化は

$$d\chi = d\chi_1 + d\chi_2 \quad (5)$$

ρ , $d\rho$ 及び α ⁽¹⁹⁾ は實驗より知ることが出来るから、 $d\chi$ の式中の凡ての量が知られ、計算に依つて磁氣係數の變化を第 9 表 並に第 10 表の如くに求めることが出来る。

斯の如く前記の錫の場合の興味ある現象はこの理論によつて十分説明出来る。即ち第 9 及び 10 表より明かであるが、融解に際する錫の常磁性から反磁性への磁氣係數變化の觀測値は -0.062×10^{-6} であるが、之れに對す

第 9 表 融解の際の磁氣係數の變化

金 屬	融解點	ρ_{20°	體膨脹係數	$\frac{\rho}{\rho_0}$ (融解點)	$\frac{d\rho}{\rho_0}$ (融解點)
錫	232°	7.29	0.0000690	7.18	-0.028
銅	1083°	8.95	0.0000600	8.38	-0.041
銀	960°	10.50	0.0000648	9.86	-0.05
金	1063°	19.30	0.000045	18.39	-0.052
アルミニウム	657.3°	2.70	0.0000816	2.56	-0.063
水 銀	-38.9°	—	—	14.19	-0.035
ソヂウム	98°	0.9735	0.000216	0.9571	-0.025
ポタシウム	62.5°	0.875	0.000249	0.865	-0.028
ルビヂウム	38.5°	1.520	0.000270	1.512	-0.026
セシウム	26.4°	1.90	0.000291	1.897	-0.025

第 9 表 (續)

	Z	$M \times 10^{22}$	$A \times 10^{12}$	α (融解點)	W
錫	50	1.962	16.82	0.043	118.7
銅	29	1.05	12.72	0.04	63.57
銀	47	1.792	16.30	0.044	107.9
金	79	3.249	21.27	0.043	197.2
アルミニウム	13	0.4450	8.427	0.077	26.97
水 銀	80	3.308	21.41	0.0124	200.61
ソヂウム	11	0.3795	7.737	0.055	22.997
ポタシウム	19	0.6590	10.24	0.034	39.096
ルビヂウム	37	1.399	14.41	0.058	85.44
セシウム	55	2.190	17.66	0.084	132.81

(16) Z. Phys., **41** (1927), 99; **64** (1930), 629; **75** (1935), 809.

(17) A. Sommerfeld, Z. Phys., **78** (1932), 283.

(18) 廣根, 東北帝大理科報告, **24** (1934), 284.

(19) 本多, 仁科, 廣根, Z. Phys., **76** (1932), 80.

第 9 表 (續)

	x_0	$a \times 10^6$	$dX_1 \times 10^6$	$dX_2 \times 10^6$	$dX \times 10^6$ (計算)	$dX \times 10^6$ (観測)
錫	14.66	0.1269	-0.0055	-0.0468	-0.0523	-0.0626
銅	9.264	0.1522	-0.0113	-0.153	-0.164	-0.120
銀	12.30	0.1296	-0.0098	-0.105	-0.115	-0.097
金	14.59	0.1090	-0.0075	-0.080	-0.088	-0.07
アルミニウム	7.938	0.1989	-0.0146	-0.195	-0.209	-0.128
水銀	16.33	0.1085	-0.0124	-0.105	-0.117	-0.06
ソヂウム	9.995	0.2105	-0.0088	-0.073	-0.081	-0.040
ポタシウム	14.93	0.1755	-0.013	-0.064	-0.077	-0.035
ルビヂウム	19.99	0.1404	-0.005	-0.025	-0.031	-0.020
セシウム	24.54	0.1231	-0.003	-0.014	-0.017	-0.010

第 10 表 同素変態の際の磁気係数の変化

	変態点	$\frac{d\rho}{\rho} (18^\circ)$	$dX_1 \times 10^6$	$dX_2 \times 10^6$	$dX \times 10^6$ (計算)	$dX \times 10^6$ (観測)
(通常錫→灰色錫)	18°	-0.20	0.0307	0.273	-0.31	-0.37

る計算値は -0.052×10^{-6} である。また、通常の錫から灰色錫への同素変態の際の磁気係数変化の観測値は -0.377×10^{-6} であるが、之れに對應する計算値は -0.31×10^{-6} である。その他、銅、銀、金、アルミニウム、水銀、ソヂウム、ポタシウム、ルビヂウム及びセシウムの

場合に於ける融解の際の磁気係数変化の観測値と計算値との比較は良好なる一致を示してゐる。但しタリウムは上記の理論の例外を作つて居る。

總 括

本研究の結果を總括すれば次の如くである。

1. 金屬の融解及び同素變態に際する磁気係数の變化を眞空中に於て正確に測定した。
2. 次に常溫加工による金屬の磁気係数の變化を説明する爲めに曩に提出した理論を用ゐて、上記の磁気係数の變化を定量的に説明した。
3. 観測値と計算値との一致は良好である。

本研究は本多先生の御懇篤なる御指導の下に遂行された、茲に厚く感謝の意を表す。また本研究遂行中有益なる御助言を與へられた山田、増本兩教授に厚く謝意を表す。尚ほ、本研究の費用の一部は齋藤報恩會の御援助に依つた、茲に同會に對して深く感謝する。

純鐵の熱傳導率に就て

服部傳三郎*

Denzaburo Hattori:— On the Thermal Conductivity of Pure Iron. There is a considerable variation in values for the thermal conductivity of pure iron found in literatures, and the selection of the most probably correct one is very difficult. The present investigation was carried out to meet this necessity. By devising a new apparatus suitable for measuring the thermal conductivity of iron and steel, the conductivity of Armco iron at various temperatures between 30° and 700° was determined. The most probable value for the conductivity of pure iron at about 30° was concluded to be 0.174 with a range of 0.172 to 0.175 in cal. per °C, cm, sec. The conductivity at temperatures between 50° and 700° was also given.

(Received April 15, 1937.)

I. 緒 言

純鐵の零度に於ける熱傳導率に就て International Critical Tables⁽¹⁾ には最も正確に測定された値に實驗の價値を加味した平均値は $0.148 \text{ cal/}^\circ\text{C, cm, sec.}$ であり、眞の値が存在する範圍は多分 0.136 乃至 0.160 であらう

と書いて居る。Jakob⁽²⁾ は 4 人の研究者に依つて鍊鐵、熔鐵、スエーデン鐵、マルテイン鋼、ベセマー鋼、パツドル鋼等 16 種類の鐵鋼に就て測定された結果から鐵の熱傳導率は凡 10° で $0.135 \pm 30\%$ となり、鐵に於て炭素量及び其他の成分が明示してない場合は先づ 0.135 と假定してよいと稱して居る。又書籍、便覽等に記載されて居る

* 金澤高工機械工學科。

(1) Intern. Crit. Tables, 5(1929), 218.

(2) M. Jakob, Z. Metallk., 16(1924), 353.