幾分相違はあっても、生成するイオンの符号が逆になることはないと考えてよいであろう。それゆえ上田¹⁾の結果から考えて、観測された ESR 吸収はペリレンカチオンによるものとしてよいものと思われる。このことは PVC 粒子の内部に生成した正孔または励起子が粒子の内部よりも表面に出た方が安定なために、粒子の内部から表面にむかって伝導してくることを示している。ペリレンが放射線によって直接受ける変化は、系内に含まれるペリレンの量から考えてこの際問題となることはない。添加物として 3-メチルコランスレンを用いたときにはカチオンの生成は見られず、そのかわりに PVC 中に放射線によって生ずる不対電子の数が添加物を加えない場合の 11.3% しか検出されなかった。この場合には PVC 中に生じた。イオン生成の前駆体と考えられる励起状態が、励起子の伝導により粒子の表面に集まり分子間励起移動を行なって 3-メチルコランスレンの励起分子を生成し、これが光放射そのほかの機構で脱活性されてしまうものであろう。

PVC 粒子の表面での電荷や励起子の移動に際して、添加物質の吸着状態がその移動速度あるいは移動効率などに大きく影響することが考えられる。PVC 粒子にベンゼン溶液から蒸発法により π 電子系をもった物質を吸着させた場合に、それが PVC 粒子のどの位置にどのように吸着されているかは現在のところまった

く不明である。グラフト重合によく用いられるビニルモノマーも不飽和結合を持っており、その不飽和結合の分子軌道の対称性が、 π 電子軌道のそれとよく似ていることから、ビニルモノマーの吸着状態も、本報に記した芳香族炭化水素の吸着状態によく似ているものと考えて差支えないであろう。したがってビニルモノマーが PVC 粒子の表面に存在する場合にも同じような電荷や励起移動がおこるであろう。しかしこれらの点は今後の研究に大いにまたれるところであると思われる。

いずれにしても分子イオンやその前駆体である励起子は固体粒子の内部を伝導して、比較的安定と考えられる粒子の表面に集まる傾向がある。したがって放射線による固相のイオン重合や、放射線による固体表面へのグラフト重合、とくに同時照射法の場合を考えるにあたって、その重合反応を開始するイオンあるいは励起状態の分布は、初期のエネルギー吸収の分布とは異なることおよびそれらの活性種は含まれる系内の少なくとも固相部分の内部を伝導してその表面に集まる可能性が非常に大きいということを考慮に入れることがとくに動力学的取扱いの場合に重要である。

本研究の目的に好都合な PVC 粉末を御恵与いただいた三井東圧化学(株)目黒中央研究所の富永幸之博士に厚くお礼申し上げます。

— 速 報 —

隔膜を用いた水溶液反応からの金属鉄と金属銅の生成

(昭和 45 年 10 月 16 日 受理)

伊藤 俊治・宮川 亜夫^{*1}

1 緒 言

耐候性鋼板のさびの生成機構およびその自己保護作用解明のための一つの研究手段^{1,2)}として、口紙を隔膜とし、これを通して行なわれる金属塩水溶液 (A) と 1N 水酸化ナトリウム水溶液 (B) との準平衡中和反応をとりあげた。隔膜表面に生じた析出物を調べたところ、A 液として塩化第一鉄単独溶液の場合には金属鉄が、塩化第一鉄に塩化第二銅を添加した溶液では金属鉄と(あるいは)金属銅が生成することを見いだした。

このような溶液の接触中和反応によって、その反応生成物中に金属鉄あるいは金属銅の析出が認められる現象についての文献にはいまだ接しない³⁾。本速報はこれらの事実について報告する。

2 実験方法

反応容器は図 1 に示すような、溶液が空気に接しない型 (a) と液面が空気に接している型 (b) とを用いた。いずれも中央部にフランジが設けてあり、その面に隔膜としての口紙が装脱着できる。容器は塩化ビニル製で、口紙は東洋濾紙(株) No. 5C を用いた。試薬は市販の特級品を使用した。なお塩化第一鉄水溶液

図 1 反応に用いた容器 a 型

*1 Shunji ITO, Tugio MIYAGAWA 川崎製鉄株式会社技術研究所：千葉市川崎町。

1) 増子 昇, 久松敏弘, 防蝕技術, 17, 465 (1967)。

2) 井上嘉亀, 北野 康, 柳生栄次郎, 小山三良, 日化, 76, 19 (1955); 井上嘉亀, 大杉 彰, 山本和弘, 日化, 76, 1224 (1955)。

3) 鉛塩溶液と硫化ナトリウム溶液の反応から金属鉛析出については, 井上嘉亀, 金治幸雄, 三谷正明, 日化, 81, 1798 (1960) がある。

中の全鉄に対する第二鉄の含有量は 0.35% であった。

容器の口紙で仕切られた一方の側に A 液を他の側に B 液を同時に注入する。A 液、B 液の最初の金属イオンの総濃度は 1 mol とした。反応はきわめて緩慢に進行し、A 液側の口紙面上に析出物が層状に付着する。

24 時間、室温 (約 25°C) に放置後、A 液の金属イオンの残存量と析出物層への移行量とを化学分析で求めた。析出物については、すばやく冷水で洗浄し酸化を防止するため直ちにワセリンを塗付または混合した試料 (W)、および 80°C、1 時間真空乾燥した試料 (D) について X 線回折を行なった。とくに、金属鉄については、液体窒素温度でメスbauer 吸収スペクトルによる存在確認も合わせ行なった。

3 実験結果

(1) A 液が塩化第一鉄の場合：析出物は表面が黒色で破断面が緑黒色の厚み 0.6~0.8 mm のち密な層になる。これは A 液側の口紙面上に密着して生ずる。A 液は空気との接触の有無に関係なく、時間の経過とともに第二鉄塩の色を呈し、濁りを生ずる。また、24 時間後の析出物には第二鉄が全鉄に対し、a のとき 7.9%、b のとき 9.2% に増加した。析出物の X 線回折結果から、W のものの X 線的主成分は水酸化第一鉄および金属鉄であり、D のものは水酸化第一鉄が消失し、代りにマグネタイトと α -ゲータイトおよび金属鉄が認められる。これらの結果を図 2 に示す。

(2) A 液として塩化第一鉄と塩化第二銅の混合水溶液 (塩化第一鉄/塩化第二銅=30/1, mol 比) を使用した場合：黒色の析出物層に赤銅色の物質が点在しているのが肉眼で観察される。また、A 液中には赤銅色と緑黒色が混在した気孔の多い塊状物が生ずる。膜に析出した層には銅がもとの溶液の約 3 倍濃縮される。W のものの X 線的主成分は金属銅、 α -ゲータイトそれに金属鉄で、D の場合も同じ結果であった。これを図 3 に示す。最初の A 液の鉄/銅の比が 10/1 付近になると、析出物中に金属鉄を検出できなくなる。このときはまた、ゲータイトは α 型から β 型になる。

(3) A、B 液の空気との接触の有無による X 線的主成分の差異は前記 (1)、(2) とともに認められなかった。

(4) しかし、a 型容器を使用した場合、(1) では膜面上の析出物から約 2 cm³、(2) では膜面および A 液中の析出物から約

図 2 塩化第一鉄溶液を用いた場合の析出物の X 線回折図

○: Fe(OH)₂, ●: α -FeOOH, ✕: α -Fe, △: Fe₃O₄, ? : ワセリン

図 3 塩化第一鉄と塩化第二銅混合溶液を用いた場合の析出物の X 線回折図

●: α -FeOOH, ✕: α -Fe, ☒: metallic Cu, △: Fe₃O₄, ? : ワセリン

15 cm³ の気体が発生する。この気体をガスクロマトグラフにて分析した結果、水素であることを確認した。

終りに有益なご討論をいただいた、東京大学工学部久松敬弘教授、京都大学化学研究所高田利夫教授、ならびに東北大学金属材料研究所下平三郎教授に深甚の謝意を表します。