は加成性が成立せず、且つ異性体の間には数 kcal/mol の差がある事が分つた。この原因は炭素原子の等級によつて C-H, C-C の結合エネルギーが異なる爲と考へられて來たが、我々はこの原因は直接には結合して居ない原子間の相互作用によるもので、C-H, C-C の結合エネルギーは近似的に一定であるとして考へてパラフィン系炭化水素を扱つた。例へばエタンに對しては $E = 6Q_{C-H} + Q_{C-C} + \Sigma J$ と表はす。此處に J は種々の距離にある非結合の C-C, C-H, H-H の相互作用である。パラフィン系の他のメンバーに對しても同様な式を作つて考察し、結果次の結論を得た。

- (i) C_5 又は C_4 以上では生成熱の差は一定であり、それ以下では一定でない。これは Rossini¹⁾ の實驗事實を説明して居る。
- (ii) メタン、エタン、プロパンの値よりイソブタン、ネオペンタンの生成熱を計算すれば、實測と極めてよく一致する。即ち正パラフィンの値でイソパラフィンの値をよく説明し得る。
- (iii) 2,2-二メチルブタン及び正パラフィンより他の多くの（いくつかの第三級及び第四級炭素原子を含む）イソパラフィンの生成熱を計算すれば實測とよく一致する。
- (iv) 正ブタン、正ペンタンの中間型とトランス型とのエネルギー差は夫々 2-メチルブタン、2-メチルペンタン等を用ひて計算すると兩者とも 0.7 kcal/mol となり、比熱から求められた 0.8 kcal/mol²⁾ と極めてよく一致する。
- (v) 種々の距離にある C-C, C-H, H-H のポテンシャルエネルギー J の間に簡単な關係を求める事が出来、これはまた他の計算に用ひることが出来る。

以上の考察は $-CH_3$ を $-Cl$ に置換して考へれば、メタン、エタンの鹽素置換體に對しても全く同様に用ひる事が出来る。現存のデータを用ひた結果は、上の諸點に對して満足な結果が得られ、特に 1,2-二クロルエタンの中間型、トランス型のエネルギー差は約 1.0 kcal/mol となり、實測 1.2 kcal/mol³⁾ とよく一致する。然し鹽素置換體の生成熱は實測値の誤差が大きいので詳細な論議は今後になつ可きものと思はれる。

以上により生成熱のデータから見た場合、分子内ポテンシャルに於ては非結合原子間の相互作用が重要な役割りをなして居るものと考へられる。

(昭和二十二年七月一日受領) (名古屋帝國大學理學部化學教室)

[文獻]

- 1) F.D. Rossini: *Chem. Rev.*, 27(1940), 1; Rossini: *J. Research Natl. Bur. Stand.*, 13(1934), 29.
- 2) K.S. Pitzer: *Chem. Rev.*, 27 (1940) 39.
- 3) 渡邊、水島、森野: 本誌, 63 (1942) 1131.

朝鮮報國鑛山產の含コバルト硫砒鐵鑛及びデーナイト鑛に就て

On Cobalt-bearing Arsenopyrite and Denaite from Hōkoku Mine, Korea.

田 中 信 行
Nobuyuki TANAKA

朝鮮慶尙北道報國鑛山よりコバルト數パーセントを含む含コバルト鑛物を産することは既に渡邊萬次郎氏¹⁾ 中村慶三郎氏²⁾ 等に依り明らかにせられてゐる。渡邊、中村兩氏に依れば報國鑛山より産する含コバルト鑛物は含コバルト砒鐵鑛及び含コバルト硫砒鐵鑛であるが、今回の結晶内コバルト分布の研究に用ひたものは後者の含コバルト硫砒鐵鑛である。

試料 本研究の試料は朝鮮總督府地質調査所技師中村慶三郎氏より含コバルト硫砒鐵鑛として贈與せられたもので、その中より自形の良好なる結晶を選別し、鹽酸、蒸溜水、アルコールにて

洗滌し充分に乾燥して分析試料とした。

分析方法 處理方法は和歌山縣大勝鑛山産の“含コバルト硫砒鐵鑛”⁽³⁾等を扱つたと同一の方法を採用した。即ち秤量せる結晶試料を外側より徐々に溶解することに依り結晶の外側より中心迄を幾つかの層に分ち、各層に就き鐵及びコバルトを定量する。鐵の定量にはチオシアン酸アムモニウムに依る比色法を、コバルトの定量にはニトロソ-R-鹽に依る比色法を採用した。

分析結果 試料 No. 3, No. 4, No. 5 の3個の結晶に就き上述の方法を用ひて結晶内コバルト分布を求めた。各結晶の重量はそれぞれ 19.212 mg, 9.125 mg 及び 10.480 mg である。試料を立方體と假定して求めた各層の中心からの距離とそのコバルト含量を第1圖に圖示する。又各結晶の鐵及びコバルトの平均含量併びに結晶中心及び外側の推定コバルト含量を第1表に示す。

第 1 圖

の“含コバルト硫砒鐵鑛”等の場合と全く一致してゐる。但し本鑛物の成分變化曲線が上に凸の形を示すこと、即ち結晶中心よりの距離が増加すると共にコバルト含量の増加が緩慢となる事實は從來の結果と全く異なる點で、これは本鑛床の成因に由來するものではないかと思はれる。

終りに臨み終始御懇切なる御指導を賜はつた木村健二郎教授に衷心よりの感謝を捧げる。尙研究費の一部は學術研究會議第二部稀元素研究班より支辨せられたことを記す。

(昭和二十二年七月十七日受領) (東京帝國大學理學部化學教室)

[文獻]

- 1) 渡邊萬次郎：岩礦, 30 (1943)
- 2) 中村慶三郎：地學雜誌, 54 (1942)
- 3) 田中信行：本誌, 67 (1946), 70.

第 1 表

試料番號	鐵及びコバルトの平均含量(%)		結晶中心及び外側のコバルト含量(%)	
	鐵	コバルト	中 心	外 側
No. 3	31.1	2.34	0.3 ₅	2.6 ₅
No. 4	29.8	4.60	4.0	4.6 ₅
No. 5	31.4	1.53	0.3 ₅	1.7 ₅

第1表から判る如く、本鑛物の結晶全體の組成は試料 No. 3 及び No. 5 に於ては含コバルト硫砒鐵鑛、試料 No. 4 に於てはデーナイト鑛に相當する。しかしながら何れの結晶に於ても結晶内に於てコバルト含量は不均一性を示し、中心より外側に移るに従ひ漸次増加の傾向を示してゐる。この事實は既報の和歌山縣大勝鑛山産