

変化ははげしいけれども、亜酸化銅の結晶の境界とその内部とにわけて見ると前者では $40 \mu\text{F}$ を中心にして約 36% の変化がみとめられ、後者では $30 \mu\text{F}$ を中心にして約 27% の変化を示していた。したがって結晶粒の境界面ではその静電容量は結晶面より大であるということが出来る。整電板の静電容量が堰層の容量であるとし、その誘電率が低周波の場合と同じであり各点一様であるとし、その厚さを計算して見ると結晶粒界では、 $0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}$ 結晶面では $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}$ 集中定数との比較は周波数が變るので困難であるが、酸素が結晶粒界面より多くいこみ過剰酸素がこの部分に特に多く、したがって堰層を形成している定量的に化合した純粋な亜酸化銅部分が薄くなっているのではないかとと思われる。また容量の變化率も大ききいことからトンネル効果なども生ずる可能性がこの部分に多いように考えられるので、結晶の方向、大きさなども整流作用に影響をおよぼすとであろうと想像される。

V. むすび

以上亜酸化銅整流板について整流機構ならびに筆者の行つた実験の一端を簡単に説明したつもりである。これらの実験では豫備処理として真空焼鈍により正逆方向の特性改善の可能なことがわかつた。また単結晶で作つたサンプルは劣化およびクリーブが少く特性が安定でありこれに對し、多結晶整流板の静電容量の測定から結晶粒界附近の堰層の厚みが薄くなつていようと思われるので、特性の不安定は特にこの點で生ずる可能性が多いのではないかと考えられる。一般に亜酸化銅整流板は劣化クリーブ、光電効果等その他いろいろの性質があり、種々條件を變えて全般をつくし實驗し得なかつたし、理論的にも完全に究明ができない。また製作法についても最良の定量的な値も得られなかつたが、これらについては目下研究中であり今後このこされた大きな問題である。

なほ本研究で大多のご援助をいただいた日本信託 KK の武者技師に感謝する次第である。

速報 27

アセナフテンの ヂスルフォン置換

後藤信行・永井芳男・香川義夫

アセナフテン (I) はナフタリンに比し、その有するエチレン橋のため対称は唯一つしかなく、従つてその直接スルフォン置換の異性體も少く、又その機構も簡単に圖のようにトリスルフォン酸で一應終結するものとの結論を得た。

まずニトロベンゾールを溶媒とし低温 ($0 \sim 20^\circ\text{C}$) でクロルスルフォン酸でモノスルフォン置換を行い、アセナフテン-5 (α)-スルフォン酸 (II) を得、別に 100°C で濃硫酸でモノスルフォン置換してアセナフテン-3

(β_2)-スルフォン酸 (III) を得た。おのおのをナトリウムアマルガムにより脱スルフォン酸するに II が全部その作用をうけるに反し III はうけないことを知つた。

別に純粋な III を採り、低温でスルフォン置換すればアセナフテン-3 (β_2), 5 (α)-ヂスルフォン酸 (IV) を得。高温で行えば 3 (β_2), 8 (β_2)-ヂスルフォン酸 (V) を得る。それは IV ならびに V をそれぞれナトリウム・アマルガム処理するに IV より III を得るが V は變化をうけないことにより確認したものである。

別に、アセナフテンを直接ヂスルフォン置換すればその反應曲線は典型的な形を示し、ヂスルフォン酸は原料に對し 3 倍量附近の濃硫酸を用いた場合に高率生成し、この粗製品につきその鹽の溶解度の差を利用して

異性體を分離するとほとんど IV, V の混合物なることを知り得た。

Armstrong-Wyne の法則はアセナフテンの場合にも適合しトリスルフォン酸 (VI) の生成は必ず V を経るものと考えられる。

又、ナフタリン核におけるスルフォン酸基の $\alpha \rightarrow \beta$ 轉位は、 $1 \rightarrow 3$ 轉位であつて $1 \rightarrow 2$ 轉位でないことも知ることができた。

