

(126)

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

鹽素及び水素の光化學結合に就て

市 川 禎 治

鹽素爆鳴氣の光化學反應は最もクラシカルな光化學反應の一つであつて、已に 1813 年 Benard が鹽素爆鳴氣の光化學結合には紫の光線が最も有効であることを述べて居る程であるから恐くはそれより以前既に研究の對象であつたことを思はしむるに足る。1841 年には Draper⁽¹⁾ が光化學反應はそれに與る物質が作用光線 (Active ray) を吸収して起るものであることを述べその證明として鹽素と水素との光化學結合を撰んで居る。即ち 1843 年には生成せらるゝ鹽化水素の量は曝寫の時間に此例し光の種類によりて異なる事を明かにして居る。尙彼の研究に於て見逃すことの出来ないのはこの反應に特有なる初期の現象 Draper 氏効果 (Draper's effect) の發見である。

1855-1862 年にわたりては有名なる Bunsen 及び Roscoe⁽²⁾ の研究がある。彼等は彼等の發案になる例の有名なるアクチイメーターを用ひて實驗したのであるが、彼等はそれによりて Draper 氏効果を明かにし反應速度を測定しインダクションの現象を研究した。次いで 1900 年代になつてからは Pringsheim⁽³⁾, Mellor⁽⁴⁾, L. Chapman⁽⁵⁾ 等が上述の諸點に關し更に研究し反應の機作に就ても意見を述べて居るのである。

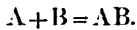
然るに近時量子論の發達に由來して、1912 年 Einstein⁽⁶⁾ が光化學當量説 (Einstein's Photo-chemical Equivalent Law) を發表してより、反應の運動力學も反應の機作も共にその根底に於て當量説を加味して考へられるゝ様になつて來た。故に今日光化學研究者にとりて最も興味ある問題は反應の機作の上にこの當量説を如何にとり入れんかにある

換言すれば光のエネルギーが何に使用されるかを決定するにある。

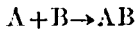
この新しい光明に向つて今日迄なされた實驗は數あるが今その代表的なるものをあげれば Bodenstein 及び Walter・Dux⁽⁷⁾, Nernst⁽⁸⁾ 及び Push, Coehn 及び Jung⁽⁹⁾, Weigert⁽¹⁰⁾, Warburg⁽¹¹⁾, Norrish⁽¹²⁾, Marshall⁽¹³⁾ 等の研究がある。

私は主として此當量説の發表以來の上述の諸研究に就てその大體を述べて見たいと思ふのである。

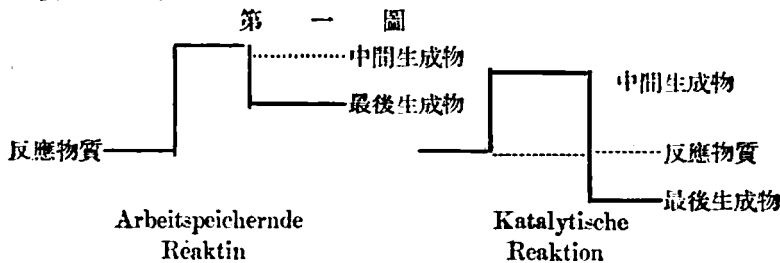
今次の如き光化學反應系を考へて見る。



即ち A 及び B よりなる反應系が光を吸収して A 及び B 間に反應が起り AB なる物質になると考へるのである。一般に光化學反應は二つに大別することが出来る。上述の反應に就てこれを説明すれば一つは



なる反應がそれ自ら當然起るべき反應である場合、即ち、光は一種の觸媒として作用するのである。今一つはこの反應がそれ自らでは起り得ざる場合であつて、光は事實上この反應系にある仕事を爲すのである。前者の様な反應を光化學接觸作用 (Photo-chemische katalytische Reaktion) 後者の様な反應を光化學仕事消費反應 (Photo-chemische Arbeitspeichernde Reaktion) と云ふのである。これ等の反應をエネルギーレベルの圖で示せば



(123)

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

の如くなる。圖から容易に判る様に、一つは自由エネルギー減少の方向、即ち暗黒に於てもそれ自ら反應が起り得べき方向に進む反應なるに反し、一つは自由エネルギー増大の方向、即ち暗黒に於てはそれ自ら反應が起り得ざる方向に進む反應であるが、何れの場合に於ても、最初反應に與る物質が光を吸収して先づエネルギーレベルの高い中間物を作り、この物より更らに最後の生成物が出来ることは同じである。光化學に於て最も重要であつて、且つ興味ある問題は、この中間物が如何なる形の物であるか、更らにこの物は如何なる反應機作を辿りて最後の生成物に到達するか等を定めることである。

私はこの點に主點を置いて水素と鹽素との反應を調べて見たいと思ふのである。

この反應は勿論光化學接觸反應の部類に屬すべきものである。即ちその暗黒に於ける反應は非常に遅く、吾々はその速度を殆んど零と見て好いのであるが、光をあてると非常に速かに反應が進むのである。

然らばこの反應には一體どの位の波長の光が最も有効であるか。Coehn⁽⁹⁾等の研究によれば、 $540-800\text{ }\mu\mu$ 位の間のものが有効の様である。反應機作と水蒸氣との間の關係に就ては追つて述べるが、それ等の關係を考へる時ある定つた波長のもののみが有効であると云ふわけには行かぬ。相當に廣い範圍の波長が有効に作用するのである。

一般には光化學當量説と關聯して考へる時、反應に有効なる光の波長を定めることは反應の機作を定める上に極めて重大なる意義を有するのであるが、單にこれのみを以て中間生成物を決定し、機作を定め様とするのは早計であるし、困難でもある。

上述の如く光の波長は反應機作と關係があるが、光の強さが反應の速度と關係あるは勿論である。Bodensteinによれば、

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = kJ_0 \frac{[\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]}$$

即ち、反應速度は投射光線の強さ J_0 、鹽素の濃度の二乗に比例し酸素の濃度に逆比例する。以上は $\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2]} < \frac{4}{1}$ の場合であつて水素の濃度は無關係であることを示して居る。而して $[\text{Cl}_2]/[\text{H}_2] > \frac{4}{1}$ の時は反應速度は次の如くなるのである。

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = kJ_0 \frac{[\text{Cl}_2][\text{H}_2]}{m + [\text{H}_2]} \quad (m: \text{恒数})$$

然るに M. Chapman 及び Underhill⁽¹²⁾ は水素の濃度も亦鹽素同様反應速度に關係ありとして

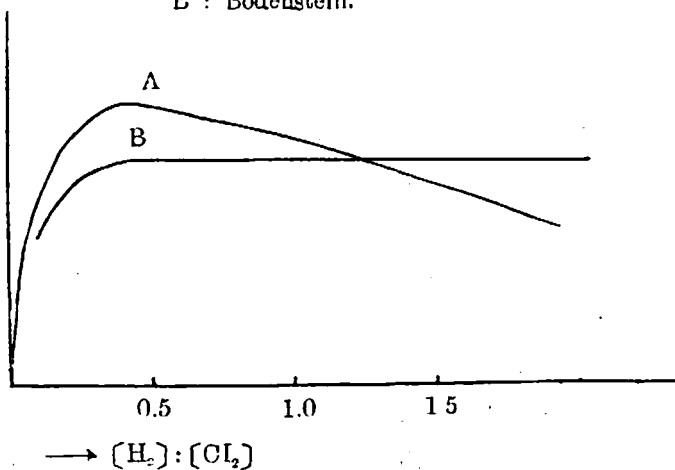
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1 \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^2}{k_2[\text{H}_2]^{2-x}[\text{O}_2] + [\text{Cl}_2]} \quad \text{とした。}$$

ここに k_1, k_2 は共に恒数、 x は $\frac{1}{2}$ より小なる数である。これ等の二つの式は極めてよく類似して居る。Chapman の式は水素の濃度が常に

第 二 圖

A : Chapman and Underhill.

B : Bodenstein.



(120)

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

反應速度に關係あるに反し, Bodenstein のそれは $[Cl_2]/[H_2] \leq \frac{4}{1}$ の範圍に於ては水素の濃度は反應の速度に關係なしとして居るのである。今この關係を圖示すると兩者の相異が一層明瞭になる。(第二圖)

理論的に氣體の反應速度を論ずれば勿論 Chapman 等の實驗の様に或點で反應速度にオブティマムのあることは容易に考へ得べきことである。而してそのオブティマムは通常に考ふれば $[Cl_2]/[H_2] = \frac{1}{1}$ の處になければならぬ。然るにこれが $[Cl_2]/[H_2] = \frac{4}{1}$ の近くにあるのは極めて興味ある問題で、この點は更に深く研究せらるべきであると思へる。

これ等の反應速度を定めるには, Bunsen 及び Roscoe のアクチノメーターによるか或は定まつた容積を有する器に鹽素及水素を任意の割合に混入して、これに光をあて一定時間毎に液體空氣で冷してこの溫度で壓を有する水素の壓の減小の度合を定めるのである。その際同時に反應系に吸収されたる光のエネルギーを測定するか或は計算すれば光のエネルギー—量子に對する HCl の生成量をも求められて量子生成率 (Quantum-yield) が容易に求められるのである。

Bodenstein⁽¹⁵⁾, Marshall⁽¹⁶⁾, Kornfeld 及び Müller⁽¹⁷⁾ 等はこの量子生成率を求める際に光のエネルギーは何れも計算によつて求めて居る。かくの如くして求めた量子生成率は前述の反應物質の濃度と關係があるのであつて、Marshall の研究によれば水素の分壓を一定にして置く時は量子生成率は全壓の増加と共に増加して居るのである。彼の研究ではオブティマムの有無は求めてないが反應速度に類似したオブティマムがある様に思はれる。これ等は尙研究の餘地の大いにある處である。尙この量子生成率は不純物例へば酸素水蒸氣等の如きにより著しき影響を受けることは勿論である。かくの如く量子生成率は種々

の條件によりて影響せられるが、Müllerの研究によれば最上の條件下に於て 10^5 の程度である。即ち吸収されたる光のエネルギー—量子に對し約 10^5 分子の HCl が生成されるのである。

上述の如く量子生成率が Einstein の法則に一見甚しく反して大なる値をとるのは如何なる理由によるか。これには Warburg の所謂 Güteverhältnis なるものを考へると關係が明瞭になる。

今吸収されたる光のエネルギー 1 瓦カロリーによりて生成されたる最後の生成物のモル数を φ とする。又吸収されたる光のエネルギー 1 瓦カロリーによりて、Einstein の法則に従ひて生成さるべき最後の生成物のモル数を p とすれば即ち p は Einstein の法則により

$$p = \frac{1}{N h \nu}$$

で現さるべきものである。ここに N は Avogadro の數、 h は Plank の恒數、 ν は吸収されたる光の振動數である。

而して

$$\gamma = \frac{\varphi}{p}$$

なる關係ある γ を Güteverhältnis と名づくるのである。若し反應が最後の階段迄 Einstein の法則通りに進行すれば無論 $\gamma=1$ でなければならぬ。然し Warburg, Weigert も指摘した様に $N h \nu$ は必ずしも反應熱に一致するものではなく、Einstein の法則は單に全反應の第一階段即ち前述 Fig. 1 に示せる反應物質がエネルギーレベルの高い中間物に至る反應にのみ適用せらるべきである。故に第二次的の反應の進行如何によりては γ は必ずしも 1 なる値を採らざるは明らかである。

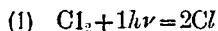
故に水素と鹽素との反應の如く量子生成率の著しく大に従つて γ が著しく大きく拾萬にも近い値をとる様な反應に對しては先づ第一

(122)

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

階段の反應即ち光が如何なる作用を爲すかが定められて次に第二次的の反應も ν が是の如く大になる様に考へられなければならぬ。これが即ち連鎖機作の如き特殊なる反應機作の起れる理由である。

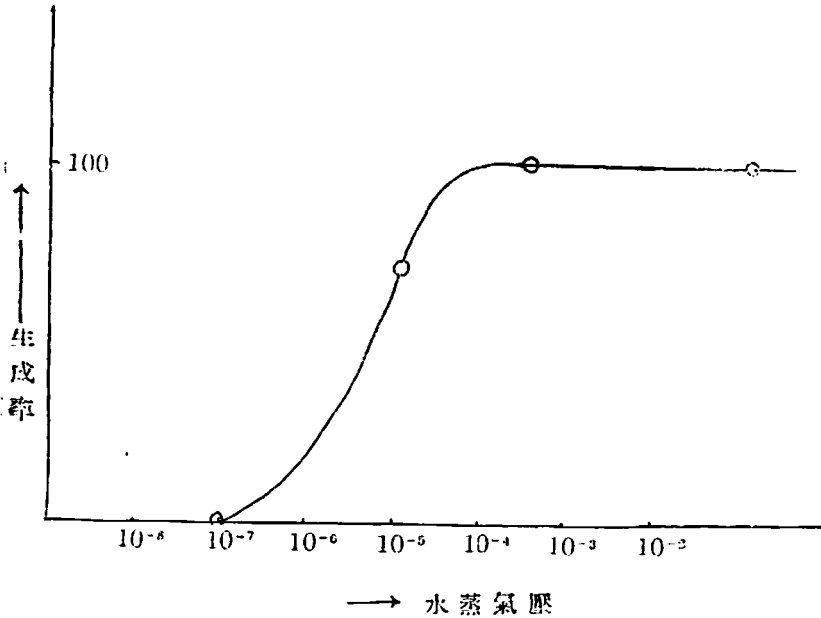
連鎖機作は最初 Nernst⁽⁵⁾ によりて提出せられ



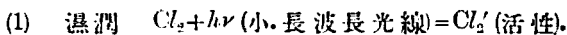
の如く考へられた。(1)は先づ鹽素が光を吸収して鹽素原子に解離する反應である。この反應は Einstein の法則に従ふのであつて鹽素原子は即ちエネルギーレベルの高い中間物に相當するのである。(2)及び(3)の反應は著しき發熱反應なる故にそれ自ら當然起ると考へるのである。而して(3)に於て生成されたる Cl は再び(2)の反應を起し反應は連鎖的に進行するのである。

然し乍らこの反應に於て ν の値は水蒸氣の存在等によりて著しく影響せらるゝものであつてこの水蒸氣の作用を如何に説明するかは現今尙未決の問題であつて將來の研究に俟つより他に仕方がない。多くの化學反應が乾燥狀態に於て反應し難くなることは周知の事實である。この反應に於ても同様の現象を見るのである。Bodenstein は水蒸氣壓を 0.014—2.3 托の間で種々變へても反應速度に變化ないことを述べて居るが、Coshn はこの水蒸氣による影響を精密に實驗して居る。彼は水蒸氣壓を直接 Haber 及び Kerschbaum の Quarzfadenmanometer によりて測定し混合瓦斯を低溫に冷すことによりて種々水蒸氣壓を變へて實驗を行つた。今その結果を圖示すれば次の如くなる。但し光源は Osramlamp を用ふ。

第三圖

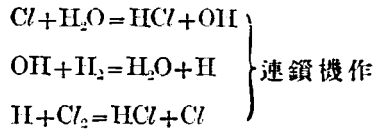
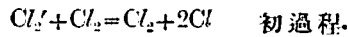
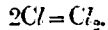
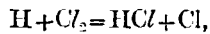
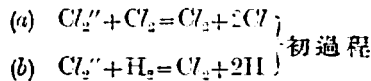


即ち、 $10^{-4}mm$ 以下の水蒸気圧では反応は漸次起り難くなつてゐる。 $10^{-4}mm$ 以上に於ては最早や水蒸気圧の變化は HCl の生成率に變化を來さないことを知るのである。尙 $10^{-7}mm$ 以下に於ては、Osramlamp を光源に用ひたのでは全然反應が起つて居ない。かくの如く乾燥の度が相當高くなつて、可視光線によりては、最早や何等反應を起さざるものに、水銀石英燈を光源として、紫外光線を作用せしむる時は、反應を再び認むるのである。こゝに於て吾々は、反應の有無は水蒸気壓の程度及び作用せしむる光線の波長に關係あるを知るのである。この點に關して Coehn は乾燥度の高き時と低き時とはその反應の機作が全然異なるものであると見做し次の加き機作を提出して居る。



(134)

(市 川) 鹽素及び水素の光化学結合に就て

(2) 乾燥 $Cl_2 + h\nu$ (大 短波長光線) $= Cl_2'$ (Cl_2' より更に強い活性)

(1) 濕潤の場合にありては鹽素は先づ光を吸収して低い程度に活性化され、このものと他の常態の鹽素分子との衝突によりて、後者は原子に解離するのである。この原子狀鹽素は方程式の示す如き第二次的の作用を爲し、一つの連鎖機作を成立せしむるのである。而してこの場合水の存在は連鎖機作を成立せしむるに絶対に必要なる因子であることを知るのである。

(2) 乾燥の場合にありては鹽素は短波長光線を吸収して前述濕潤の場合よりも更に強い活性を帯びた鹽素分子が生成せらるゝのである。このものは第二次的に (a) の反應を起し得るのみでなく、更に (b) の反應をも起し得るのである。(註 水素の解離熱は無論鹽素のそれよりも大である) (b) によりて出來た水素原子は更に鹽素分子と作用して HCl を生成するのである

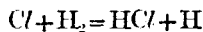
尙 Coehn によれば濕潤の場合では 540μ の波長より短いものが有効に働き乾燥の場合には 300μ より短いものが有効である。今假りに上述の初過程の反應が Einstein の法則に従ふものとして、 $Nh\nu$ を計算して見ると

$$Nhr(\lambda: 540 \mu\mu) = 52500 \text{ cal.}$$

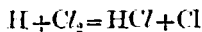
$$Nhr(\lambda: 300 \mu\mu) = 94500 \text{ cal.}$$

となる。鹽素及水素の解離熱は熱力學的研究より夫々 55000 及び 95600 と與へられて居る。故に上述の $Nhr(\text{濕}, \lambda: 540 \mu\mu) = 52500 \text{ cal}$ は可なりよく鹽素の解離熱と一致し、又 $Nhr(\text{乾}, \lambda: 300 \mu\mu) = 94500 \text{ cal}$ も水素の解離熱と可なり一致して居る。故に Coehn が初過程として濕潤の場合にありては鹽素の解離を考へ乾燥の場合にありては水素の解離を考へたのは極めて理由のあることである。

尙 Coehn が Nernst の如く、



なる反應を考へずに専ら

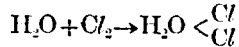


なる反應によりてのみ HCl の生成を考へて居ることは最近 Bonhoeffer の研究拙著電氣放電による活性水素の H と HCl との反應の項参照) と照合して見る時極めて妥當である様に考ふ。Coehn のこの實驗は可視光線による水素及び鹽素の結合には水の存在が絶対に必要であることを明かにし、爾來反應の機作と水蒸氣との關係が種々と論ぜらるゝ様になつた。Coehn の實驗に先つて已に Mellor Chapman Bryan⁽¹⁸⁾ 等は水蒸氣の存在に於ての反應の機作に關して、一つの假説を提出して居る。即ち彼等によれば水と H_2 と Cl_2 との三つより $x\text{Cl}_2, y\text{H}_2, z\text{H}_2\text{O}$ の如き吸着體が出来て居てこの物に光があたりて初めて HCl が出来るといふのである。即ちかくの如き吸着體が反應の中心となるのであるが、この考へ方を引ついで吸着體はガラス容器の壁に於てのみ出来るものであつて、光化學反應の最初の過程は光のあたつて居るガラスの壁に於てのみ起るものであると爲した者に Norrish がある。彼によれ

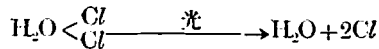
(136)

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

ば容器壁が水分を吸着し、その水の分子と鹽素とより



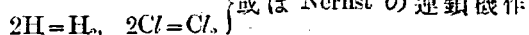
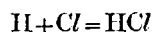
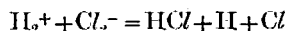
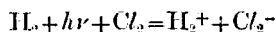
の如き吸着體が壁の表面に出来、これに光が作用して



の如き反應が起りて、生成されたる鹽素原子が瓦斯相に出て行つて水素と反應して HCl を作るといふのである。Norrish がかく考へるには三つの主なる理由がある。その第一は最近著しい發達を示せる表面作用の假説である。第二には著者が實驗したアムモニアのこの反應に對する毒作用の現象である。即ちアムモニアを混合瓦斯に加ふる時は著しき光化學インダクションの現象を示すのであるが、そのインダクションは加へたアムモニアの量に比例して、 $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ なる反應が加へたアムモニアの量に應じてとるべき反應時間に比例して居ないこと。第三には Bodenstein 及び Coehn 等の實驗による水蒸氣壓がある範圍以上にある時即ち器の壁面を水で被ふに充分なる水蒸氣壓に達すれば反應速度に變化なきことである。

然し乍らこの Norrish の機作は光化學反應の最初の進行を壁面にのみ限りたるもので一見餘りに範圍を局限し過ぎて居る様に思はれる。この點に關し最近フラデーソサイティに於て可なり論争が試みられて居る⁽¹⁹⁾。Weigert は彼及び Kellermann の共同實驗になる反應の最初に起る瓦斯相の屈折率の部分的變化の撮影を基礎として Norrish の假説に反對し、Winther は單に表面のみで吸收される光のエネルギーは僅小なる故に従來の實驗に見る如き激しき反應は期待せられぬことであると云ふて居る。而して尙 Norrish の假説は $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ なる反應が暗黒反應 (Dunkelreaktion) として相當の速度を有して居ることが確定されぬ限り今直ちに信じ難い。以上反應機作に關する諸

説の大部分は水素が可視光線及び紫外光線の長さ波長の部分に對して透明である點より考へて専ら鹽素のみの活性化を考へたものであるが Weigert はこれに對して別種の意見を述べて居る。即ち Volmer 及び Bodenstein の研究によれば單に鹽素にのみ光を作用して、 $1/1000 - 1/2000$ 秒以内にこれと水素とを暗黒に於て混合するも何等の反應を認めなかつたのである。これに反し Weigert は混合氣體に光を作用せしむる時は光を斷ちて $1/100$ 秒後にも尙餘効 (Nachwirkung) を認めたのである。(即屈折率の部分的變化を認めたことを指す) 故に Weigert はこの反應の光による最初の過程には Mellor 同様水素鹽素及び水の三者が共存することが必要であると結論して居る。1922 年 Ludlam⁽²⁰⁾ は已に水素の光電効果に就て論じ、その際彼は原子水素イオンの代りに分子水素イオンを考へて居るが、この反應の最初の過程も水素と鹽素との間の光電効果によりて説明すべきもので、即ち



の如く考へるのである。然し乍ら $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{electron}$ の反應に要する仕事は可なり大きく、Frank, Knipping 及び Krüger によれば 11.2 Volt であつて紫外光線の中でも非常に波長の短い部分に相當して居るのである。故に可視光線の如きでは到底水素分子の電離は考へられないがこの困難は鹽素及び水との共存によりて容易に除かれるのである。即ち鹽素はエレクトロンに對する親和力が強く水素の電離を助けるのである。殊に水の存在に於ては水が水素及び鹽素を吸着して兩者の距離を非常に密接ならしむるが故に鹽素のエレクトロンに對する

(138)

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

親和力は水素の電離に對して極めて有効に作用し、エネルギーの小さな可視光線の作用によりても容易に光電効果が起ると考へられるのである。かくの如き機作に従へばこの反應の機作を濕潤と乾燥とによりて別種のものとするの必要は毫もないのである。即ち乾燥の場合にありては水素と鹽素との間の距離は濕潤の時程然く密接ではなく従つて光電効果を起すには大なるエネルギーを要し紫外光線の部分でなければ反應が起らないのである。然しこの機作に於ても非常に大なる量子生成率の説明には第二次的に連鎖機作を考へねばならぬが、又 Baly⁽²⁾によれば次の様に考へても好い。即ち上述の HCl 生成に際して新に一つの光の放射があり、その振動は更に H_2 と Cl_2 との間に光電効果を起すに相當するものとするのである。この Baly の假説も亦可能であつて今日吾人はこれを否定する何物をも持つて居ないのである。

以上にて私は今日迄に發表されたるこの反應の機作の大體を紹介し併せて多少私見を述べたのであるが、これを要するにこの反應の機作は今尚決定を見ないのである。これを決定する迄には尚幾多の種々異れる研究方法による研究に俟たねばならぬ。それには光を作用せしめて居る間の反應の速度の如き研究も勿論必要であるが、光の曝寫直後に於ける反應の経過の直接の研究及び光の遮斷後の反應の経過等の研究が重大なる意味を有することは上述の種々の事實より容易に判ることである。この反應の初期の現象として注目に値するものは曝寫直後に起る突然膨張を指す Draper 氏効果である。Mellar 等に従へばこの現象は一つの小さい爆發と解すべきであるが吾々はこれによりて反應の有無及び反應速度の大小を畧々推察し得るのである。故にこの現象を充分に研究することは可なり必要である。こ

の方面の研究は已に Weigert によりて爆發による屈折率の部分的變化を利用することによりて初められたが彼によれば一度光を瞬間的に曝寫してより、この部分的變化を認むる迄に約 $\frac{1}{20} - \frac{1}{100}$ 秒を要するそうであるが彼は最近の論文に於てこれを以て反應に特有なるインタクシヨンと爲す Chapman の説に反對して居るのみならず、彼は本來インタクシヨンなるものは存在するものでなくして嘗つて Chapman 自身が唱へた様にインタクシヨンば不純物の存在によるものなりと論じて居る。執筆者も現在この反應の初期現象の研究に従事してゐるものであるがインタクシヨンに關しては Weigert と同様なる意見を有するものである。將來この種初期現象の研究が反應の機作を定める上に水蒸氣の影響と波長との關係の更らに精密なる研究と相俟ちて興味ある問題であると考へらる。

文 献

- (1) Draper, Phil. Mag., 23, 388, 401, (1843); 25, 1, (1844)
26, 465, (1844); 27, 327, (1845),
- (2) Bunsen and Roscoe, Pogg. Ann., 96, 373, (1855);
43, 481, (1857); Phil. Trans., 148, 879 (1859);
Pogg. Ann., 101, 235, (1857); 108, 193 (1859);
117, 529, (1862); Phil Trans., 146, 355, 601, (1857).
- (3) Pringsheim Wied. Ann., 32, 384 (1887).
- (4) Mellor, Jour. Chem. Soc., 79, 216, (1901); 81, 414, 1280, (1902);
Trans., 16, 221, (1900); 18, 32, 179, 1272 (1902);
Proc. Chem. Soc., 18, 166, (1902); 20, 53, 140,
196, (1904).

(140)

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

- (5) Chapman, L, Proc. Chem. Soc, 20., 52, 164, (1904); 74, 400, (1905);
 Jour. Chem. Soc., 89, 1399, (1906); 95, 135, 959,
 1717 (1909); 97, 845, (1909); 99, 1726, (1911);
 103, 495, (1913); Science Progress (2) 6, 646,
 (1912); (2), 7, 66, (1912).
- (6) Einstein, Ann. d. Physik, (4) 37, 832, (1912).
- (7) Bodenstein, (u. Walter Dux), Zeit Phys. Chem., 85, 297, 329, (1913);
 Zeit. f. Elektrochem., 22, 202, (1916).
- (8) Nernst, Zeit. f. Elektrochem., 24, 335, (1918); (Push) Zeit. f. Elektrochem.,
 24, 336, (1918).
- (9) Coehn u. Zung. Ber; 56, 458, 698 (1923); Zeit. f. Phys. Chem. 110, 705,
 (1924).
- (10) Weigert, Zeit Physik 14, 383; Die Chemischen Wirkung des Lichts
 (Stuttgart. 1912); Zeit. f. Phys. Chem., 101, 427,
 (1922); 102, 416, (1922); 106, 407, (1923); 107,
 1, (1923); Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Berlin
 (1922). 24 315—320.
- (11) Warburg, Zeit. Elektro-Chemie, 26, 54, (1920).
- (12) Norrish, Jour. Chem. Soc., 127, 2316, (1925);
 Zeit. f. Phys. Chem, 120, 205, (1926).
- (13) Marshall, Jour. Phy. Chem, 29, 842, 1453, (1925).
- (14) M. Chapman. and Underbill, Jour. Chem. Soc., 123, 3062, (1923).
- (15), (16) Loc. Cit.
- (17) Kornfeld u. Müller, Zeit. f. Phys. Chem, 117, 248, (1925).
- (18) Bevan, Phil. Trans, 202, A, 91, (1903).

(市 川) 鹽素及び水素の光化學結合に就て

(141)

- (19) Zeit. f. Phys. Chem, 120, 217—225, (1926).
- (20) Ludlam, Phil. Mag, 23, 767, (1922).
- (21) Baly and Baker, Jour. Chem. Soc, 119, 653, (1931).