

(堀場信吉・市川禎治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

(1)

鹽素及び水素の光化學結合に就て (第一報)

堀 場 信 吉
市 川 禎 治

緒言

一般に化學反應は階段的に進行するが故に、一つの化學反應系の初期反應の研究がその系全體の反應機作の決定に重大なる意義を有すべきは論を俟たぬ。

殊に光化學反應に於ては、所謂 Einstein の光化學當量説が反應の最初にのみ適用し得るゝものであることは已に Warburg⁽¹⁾, Weigert⁽²⁾等の指摘せる處である。従つて初期反應の研究は光化學反應の機作決定に必要であるは勿論、近時發達せる原子學の立場より見るも極めて興味ある問題である。

鹽素爆鳴氣の光化學的結合は已に多くの學者によりて研究され現今尙盛んに研究されつゝある問題であつて、その反應機作に就ても種々論議せられて居るのであるが吾々は上述の意味より、この反應の初期反應の研究の必要を思ふものである。

初期反應の研究方法として徒來多くの學者のとれる分析方法が用を爲さざるは明かである。即ち何等か初期に現るゝ物理的性質の變化を速かに完全に記録する方法によらねばならぬ。

鹽素爆鳴氣に光をあてゝ起る最初の現象として從來報告されて居

(1) Warburg, Zeit. Elekt. Chem., 26, 51, (1920)

(2) Weigert, Zeit. f. Physik, 14, 383—419

Zeit. f. Phys. Chem., 101, 427, (1922)

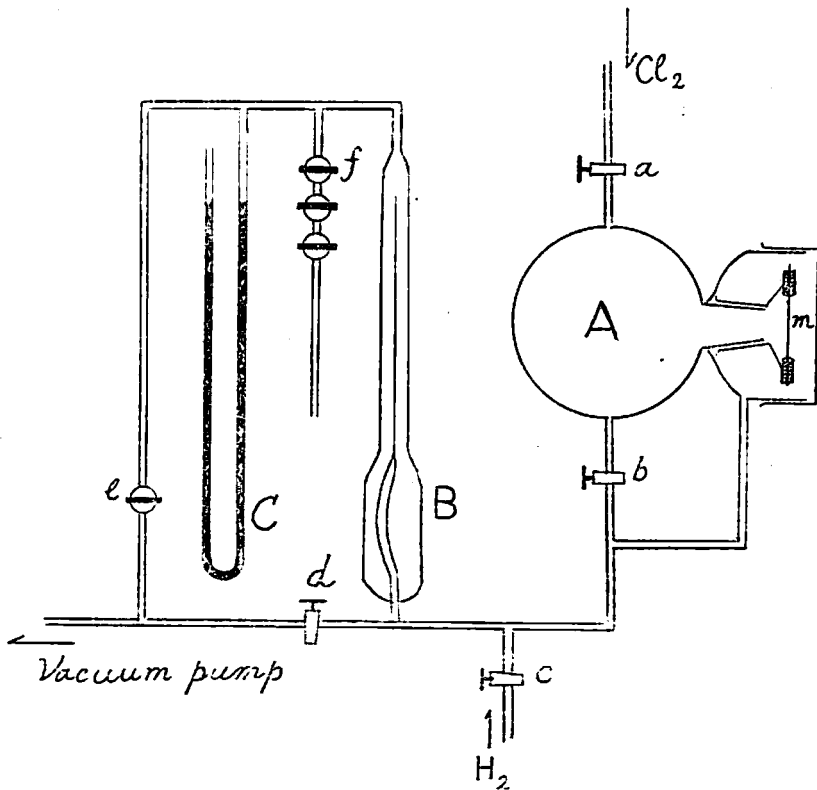
102, 416, (1922)

106, 407, (1923)

(2) (堀場信吉・市川頼治) 窒素及び水素の光化学結合に就て(第一報)

るものは所謂 Draper 氏の現象である。初期反応の研究方法として、この現象を捉へ來りて、これを詳細に研究することは極めて興味ある問題である。この意味に於て従來の研究中吾々の注意をひくものが二つある。即ちその一つは 1923 年 Weigert⁽³⁾ の研究である。彼は光の曝寫直後、反應器内に生ずる屈折率の部分的變化を Töpler's Schlieren-

第一圖



(3) Weigert u. Kellermann, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin. (1923) 24, 315.

Method によりて寫眞フィルム上に記録し、この變化が現るる迄には曝寫の瞬間より約 $\frac{1}{20} - \frac{1}{100}$ sec. を經過することを發見した。然し彼の實驗では反應の推移を定量的に知ることは不可能であつて、單に所謂光化學インダクション(Photochemical Induction)の現象を論ずる上に於て興味あるものである。他の一つは1925年 Norrish⁽⁴⁾の研究であつて、彼は撥樛マノメーター(Spring-Manometer)を用ひて光の曝寫後、反應器内に生ずる壓力の増加を測定したのであるが、初期反應の研究と云ふ點より見るときは極めて不満足である。吾々も亦この Draper 氏現象を完全に速かに記録せんことを欲して今日漸くその實驗裝置を稍、完成し得たので、ここにその第一報として實驗方法の概要と實驗結果の二三を報告しようと思ふのである。

實驗裝置及び實驗方法

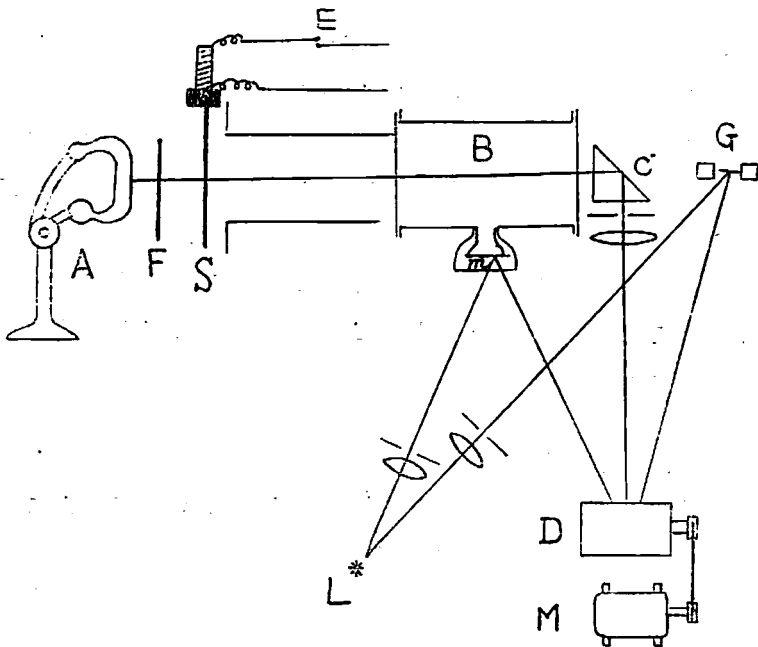
實驗方法は恒容の下で鹽素爆鳴氣に光をあて、反應器内に生ずる壓の變化を光槓杆(Optical lever)並にオシログラフ(Oscillograph)の助けによりて速かに記録するにある。第一圖Aは反應器であつて容積約5ccを有する圓壺形の器である。その兩底面は共に水晶の平面板で貼る。最も主要なる部分は薄き雲母板mを有する突起である。コック a, c, 及び f を閉ぢ、他のコックを悉く開き裝置全體を眞空にし、コック c 及び d を閉ぢ、次にコック a を開きて鹽素を入れ、その壓を撥樛マノメーター B を通して水銀壓力計 C によりて定む。a を閉ぢ、コック b を開きて水素を入れ、全壓を定む。かくてコック b を閉づる時は雲母薄板の内外兩側は同一の壓を有するが故に反應器内に生ずる微小なる壓の變化も直ちに雲母薄板の變位となつて現はる。この變位を寫眞フ

(4) Norrish, Jour. Chem. Soc., 127, 2316, (1925)

(4) (堀場信吉・市川禎治) 酸素及び水素の光化学結合に就て(第一報)

ルム上に記録するのである。その光學的裝置は第二圖の如くである。

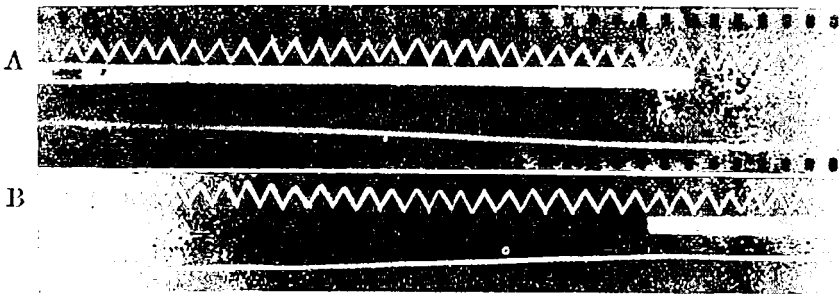
第 二 圖



Aは水銀石英燈であつて反應器Bより約30cmの距離に在り。その光はガラス板F(紫外光線通過限度 $330\mu\mu$)及び反應器(Reaction-vessel)Bを通加して直角プリズムCによりて反射せられてフィルム廻轉裝置(Photographic-drum)Dに光點となりて落ちる。Lはオシログラフの光源であつてその光の一つは鏡ガルバノメーター(Mirror-Galvanometer)の小鏡Gに行き反射せられてDに歸る。又一つの光線は反應器の突起内の雲母薄板上に貼りたる小鏡mに行き反射せられてDに落つ。今先づモーターMによりてDを廻轉せしめてm及びGよりの光點のみを

フィルム上に記録せしめ、次の瞬間に開閉器 E を開きて電磁石によりて支へられたる シャター S を落す時は A より光は B を通過して D に入る。A より光が B に入ると同時に反應器内に光化學反應を生じ其の反應熱の爲め温度の上昇、従つて壓の増加を來し雲母板は内側より外側に向つて押さる。故に若し小鏡 m を雲母板の中心より稍々離して貼つておく時は、この小鏡によりて反射せられてフィルム上に落つる光點は壓の増加と共に圖に於て左より右に移動してフィルム上に壓の増加を記録す。かくして得たる記録が第三圖である。

第 三 圖



第三圖 A は光をあてゝ直後に起る壓の増加を記録したるもので最上の波狀の曲線は電流計の小鏡 G より光點の畫くもので 60 cycle/sec. の交流の波形である。この曲線によりて時間を記録す。次の直線は水銀燈よりの光點の畫くもので曝寫時間を記録す。最下の曲線は雲母薄板上の小鏡 m より光點の畫くもので爆鳴氣を光に曝寫後直ちに上方に移動して壓の増加しつゝあるを記録す。第三圖 B は光の遮斷後壓が再び降下しつゝある状態即ち冷却曲線を記録したものである。

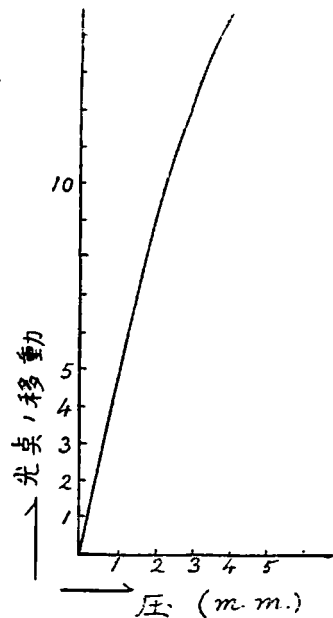
(6) (堀場信吉・市川鎮治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

この實驗に使用されたる鹽素及び水素は共に Tramm⁽⁵⁾の方法によりて發生精製した。

理論 反應曲線の解析及び反應速度の計算。

豫め雲母薄板の内側の壓の増加の度合に従つて雲母薄板上の小鏡 m よりの光點がフィルム上に於て行する移動の度合を定めておく時は第三圖 A 及び B の曲線はこれを容易に壓の變化の曲線に書き換へることが出来る。今横軸に壓の増加をとり縦軸に光點の移動をとれば第四圖の如くなる。

第四圖



この曲線は同一の雲母薄板に就ては反應器内の初壓が著しく變化せざる限り殆んど變化せずと見做すことが出来る。第三圖の反應曲線及び冷却曲線を第四圖の曲線に従つて壓に換算したるものが第一表である。これを曲線で示せば第五圖の如くなる。

第五圖 A は光に曝寫後反應熱による壓の増加の曲線であつて B は光を遮斷後の壓の減退即ち冷却曲線である。

反應速度は次の如くして第五圖 A 及び B の曲線よりこれを計算することが出来る。

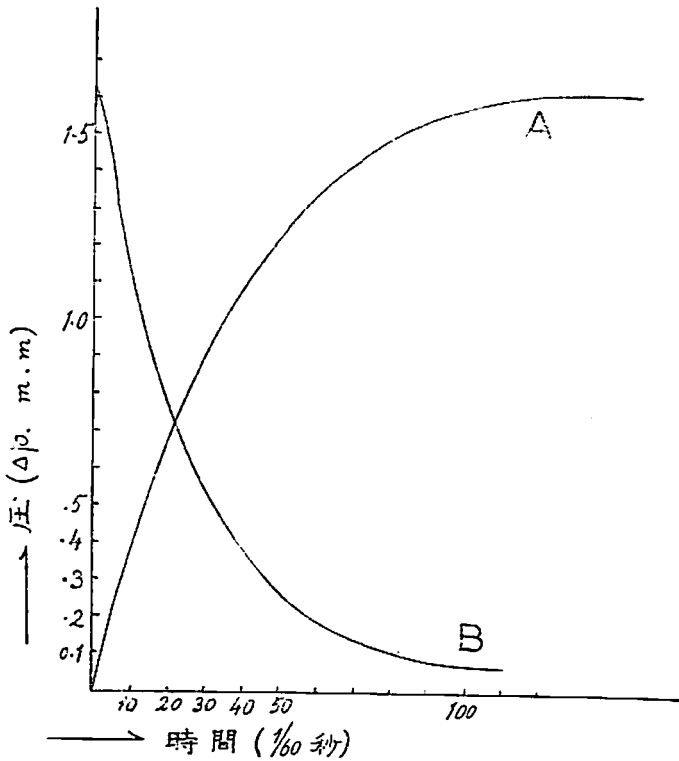
今水素及び鹽素の混合瓦斯が理想氣體の狀態式に従ふものとすればある瞬間の反應器内の狀態方程式は

(5) Tramm, Zeit. f. Phys. Chem., 105, 356, (1923)

(堀湯信吉・市川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

(7)

第 五 圖



第 一 表

時 間 (1/60sec)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100	120	130
反 應 曲 線														
光點の移動 m.m.	0	0.9	1.9	2.6	3.2	3.7	4.1	4.8	5.4	5.8	6.5	6.8	6.9	6.9
壓の増加 m.m.	0	0.22	0.43	0.60	0.73	0.85	0.94	1.11	1.25	1.36	1.50	1.58	1.60	1.60
冷 却 曲 線														
光點の移動 m.m.	6.9	5.8	4.8	—	3.2	—	2.2	1.5	1.0	0.8	0.4	—	—	—
壓の降下 m.m.	1.60	1.38	1.10	—	0.74	—	0.51	0.35	0.24	0.17	0.10	—	—	—

(8) (堀場信吉・市川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

$$(1) \quad p_1 V = n R T_1$$

V は反應器の容積, p_1 及び T_1 は夫々その瞬間に於ける反應器内の壓及び溫度である。

(1)を時間に就て微分すれば

$$(2) \quad \frac{dp_1}{dt} = \frac{nR}{V} \frac{dT_1}{dt}$$

混合瓦斯を光に曝露せざる最初の狀態の溫度(室溫に同じ)を T としその狀態に於ける反應器内の壓を p とし, T_1 及び p_1 との間に次の關係が成立するものとす。

$$p_1 = p + \Delta p, \quad T_1 = T + \Delta T$$

これと(2)とより

$$(3) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{nR}{V} \frac{d(\Delta T)}{dt}$$

今 dt 間に dx mol の鹽化水素が生成さるゝとし、一モルの鹽化水素の生成熱を Q , 混合瓦斯の比重を δ , 比熱を s とすれば、ある瞬間より dt 間の溫度上昇 dT_1 は

$$(4) \quad dT_1 = \frac{Q \cdot dx}{s \cdot \delta \cdot V}$$

となる。然しながら同時に曲線B(第五圖)に見るが如き冷却を伴なう。故に今 dt 間に dT_1' の冷却を作なふものとすれば事實上の溫度上昇は

$$(5) \quad dT_1 - dT_1' = \frac{Q \cdot dx}{s \cdot \delta \cdot V} - dT_1'$$

である。今冷却の速度 $-\frac{dT_1'}{dt}$ を考ふればこれは反應器内の溫度と室溫との差の函数である。即ち

$$(6) \quad -\frac{dT_1'}{dt} = -\frac{d(\Delta T)}{dt} = f(T_1 - T) = f(\Delta T)$$

この式と(5)とより

$$dT_1 - dT_1' = \frac{Q \cdot dx}{s \cdot \delta \cdot V} - f(\Delta T) dt$$

を得。更に(3)式の $d(\Delta T)$ の代りに事實上の温度上昇 $dT_1 - dT_1'$ をとれば

$$(7) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{nR}{V} \frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{n \cdot R \cdot Q}{s \cdot \delta \cdot V^2} \frac{dx}{dt} - \frac{nR}{V} f(\Delta T)$$

$\frac{d(\Delta p)}{dt}$ は曲線 A (第五圖) より直接に求められ、 $\frac{n \cdot R \cdot Q}{s \cdot \delta \cdot V^2}$ は反應の最初より非常に短い時間の間は不變と見て可なるが故に $f(\Delta T)$ の函数の形が判れば $\frac{dx}{dt}$ は (7) 式よりこれを計算することが出来る。

函数 $f(\Delta T)$ の決定及び光の遮断後の餘効 (After-effect)

簡單なる熱の傳導法則が當て嵌るとすれば(6)式は

$$-\frac{d(\Delta T)}{dt} = f(\Delta T) = k \Delta T$$

然る時は $\Delta T = \frac{V}{nR} \Delta p$ の關係から

$$-\frac{d(\Delta p)}{dt} = k \Delta p \quad \text{或は} \quad -\ln \Delta p = kt + C$$

を得。 $t=0$ 即ち光を遮断した瞬間の Δp の値を Δp_0 とすれば

$$C = -\ln \Delta p_0 \quad \text{となり、}$$

$$(8) \quad -2.303 \log \frac{\Delta p}{\Delta p_0} = kt$$

となる。この式が冷却曲線の實驗値を示すか否かを見る爲に第一表に示した冷却曲線の起點 ($t=0$, $\Delta p_0=1.60$ m.m.) と起點から可なり離れた實驗曲線上の數點から(8)式を用ひて k の平均値を計算する。この場合 $k=0.0388$ 。第六圖の實線の曲線は上の k の値を入れた(8)式を示したもので點線は實驗冷却曲線である。兩曲線はその起點附近で稍々大なる編差があり、その編差は漸次減小して $t>20/60$ sec. の場合には兩者全く相一致するを見る。實驗値と計算値の比較は第二表に掲げて

(10) (堀場信吉・市川禎治) 酸素及び水素の光化学結合に就て(第一報)

あるがその一致は充分であると言つてよい。それ故、冷却曲線は簡單なる對數函数で示されることが明かであり、起點附近の偏差は反應の餘効 (After-effect) と見なければならぬ。今の場合吾々はこの餘効の速度を計る方法を持たないが餘効の時間を a で示すと圖から大凡そ $a=1/60$ sec. の程度であることが判る。^{*} 今この $k\Delta p$ を (7) 式に入れると

$$(9) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} + k\Delta p = \frac{n \cdot R \cdot Q}{s \cdot \delta \cdot V} \frac{dx}{dt} = K \frac{dx}{dt}$$

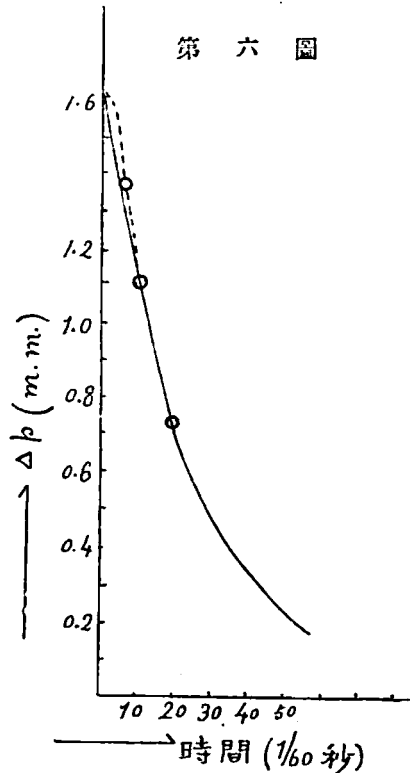
これによりて $\frac{dr}{dt}$ は容易に計算出来る。

第 二 表

時 間 (1/60sec)	實驗値 m.m.	計算値 m.m.
0	1.60	1.60
10	1.10	1.085
20	0.74	0.73
30	0.51	0.50
40	0.55	0.335
50	0.24	0.230
60	0.17	0.155

實驗

混合瓦斯の含む水蒸氣壓が光の波長と相關聯して反應の速度に及ぼす影響の重大なることは



^{*}厳密に云へば第六圖の實線と點線との兩曲線の間には、同一の壓に對して常に時間に於て $a=1/60$ sec. の偏差があるべきである。この偏差は光の遮断後少時(10/60sec)間にこれを圖の如く明かに認め得べきも、曲線の性質上それ以後に於ては兩曲線は全く相一致せる如くなるのである。

(堀場信吉・市川貞治) 鹽素及び水素の光化学結合に就て(第一報) (11)

Bodenstein⁽⁶⁾, Coehn⁽⁷⁾, Norrish⁽⁸⁾ 等によりて論ぜられている處である。故に水蒸氣壓、光源、及び光の強さに就ては特に目的を以て變へざる限り、實驗の條件に變化なき様に注意した。各々の瓦斯は固體炭酸により約 -70°C に冷却して乾燥し、乾燥劑を用ふることを避けた。反應器に屬する凡ての硝子器は Pyrex-glass を以て作つた。使用したグリースは使用前に充分鹽素を以て飽和せしめ、尙且つ各實驗の以前に反應器に鹽素を約 24 時間通過せしめた。

實驗 A 列

混合瓦斯の全壓を大體一定にして、その分壓の比を種々變化せしめて、それが反應速度に如何なる影響あるかを見た。

實驗 B 列

水素及び鹽素の分壓の比を大體一に保ち、その全壓を變化せしめた。

實驗 C 列

乾燥度と反應速度との關係を見たのである。乾燥度は水素瓦斯の冷却溫度を變化せしめてこれを加減した。上述三實驗の實驗の條件及び記録を列擧すれば次如し。

p : 混合瓦斯の全壓

p_{Cl_2} : 鹽素瓦斯の分壓

p_{H_2} : 水素瓦斯の分壓

T : 室溫(絶對溫度にて)

(6) Bodenstein, Zeit. f. Phys. Chem., 105, 355, (1923)

(7) Coehn, Ber., 56, 696, (1923); Zeit. f. Phys. Chem., 110, 705, (1924).

(8) Norrish, Loc. cit.; Zeit. f. Phys. Chem., 120, 205, (1926)

(12) (堀場信吉・市川純治) 鹽素及び水素の光化学結合に就て(第一報)

 T_{H_2} : 水素瓦斯冷却の温度

A: 水銀石英燈を通過せしめた電流の強さ

V: 水銀石英燈の兩端子間の電壓(Terminal voltage)

A 列 第三表

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
p	609m.m.	611m.m.	612m.m.	628m.m.
p_{Cl_2}	190 "	329 "	480 "	535 "
p_{H_2}	418 "	282 "	132 "	93 "
T	291	291	290	289
T_{H_2}	-71°	-71°	-71°	-65°
A	3.0amp	3.0amp	3.0amp	3.0amp
V	42volt	42volt	41volt	40volt
p_{Cl_2}/p	0.31	0.54	0.78	0.85

第七圖の曲線

より反應器内の

壓の變化を求む

る時は第四表の

如くなる。

第四表

時間 1/60sec	No. 2			No. 3			No. 4		
	反應 曲線	冷却曲線		反應 曲線	冷却曲線		反應 曲線	冷却曲線	
		實驗値	計算値		實驗値	計算値		實驗値	計算値
	$\Delta p(m.m.)$	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp
0	0	0.49	0.49	0	0.54	0.54	0	0.24	0.24
5	0.09	0.45	—	0.06	0.50	—	0.025	0.23	—
10	0.15	0.38	0.372	0.10	0.45	0.443	—	0.21	0.205
15	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—
20	0.23	0.28	0.273	0.17	0.37	0.364	0.07	0.18	0.175
30	0.29	0.21	0.205	0.22	0.31	0.298	—	0.15	0.150
40	0.35	0.16	0.152	0.27	0.25	0.245	1.12	0.13	0.128
50	—	0.12	0.113	0.31	0.21	0.201	—	0.11	0.109
60	0.42	0.09	0.084	—	0.17	0.165	0.17	0.094	0.0937
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0.47	—	—	0.42	—	—	0.20	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	0.23	—	—
110	0.49	—	—	0.50	—	—	—	—	—
120	0.49	—	—	—	—	—	0.24	—	—
130	"	—	—	0.53	—	—	"	—	—
140	"	—	—	0.54	—	—	"	—	—

(堀場信吉・市川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

(13)

表中冷却曲線の計算値は(8)式にて計算したもので k 及び α の値は

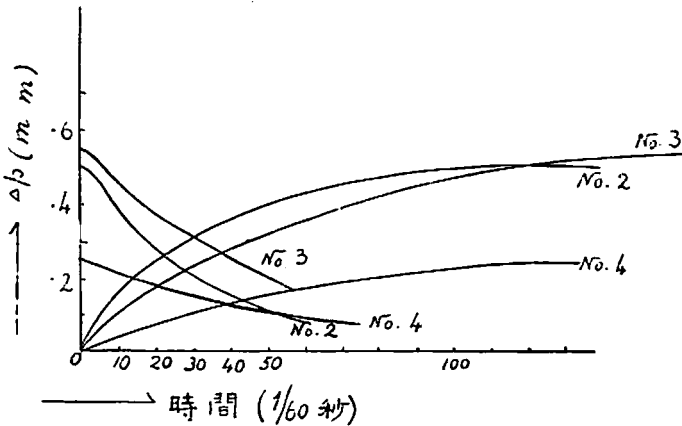
No. 2 $k=0.029667$ $\alpha \div 1/60 \text{ sec.}$

No. 3 $k=0.01976$ $\alpha \div 2/60 \text{ sec.}$

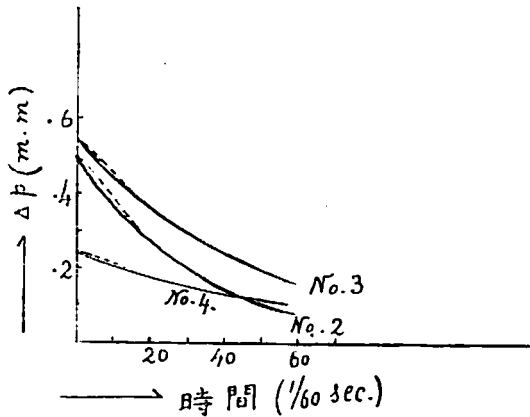
No. 4 $k=0.015331$ $\alpha \div 1/60 \text{ sec.}$

以上の表を曲線で表すと第七圖の如くなる。第八圖は冷却曲線を第六圖にならひて計算値と共に圖示したるものである。計算値と實驗値とはよく一致せるを見る。

第七圖



第八圖



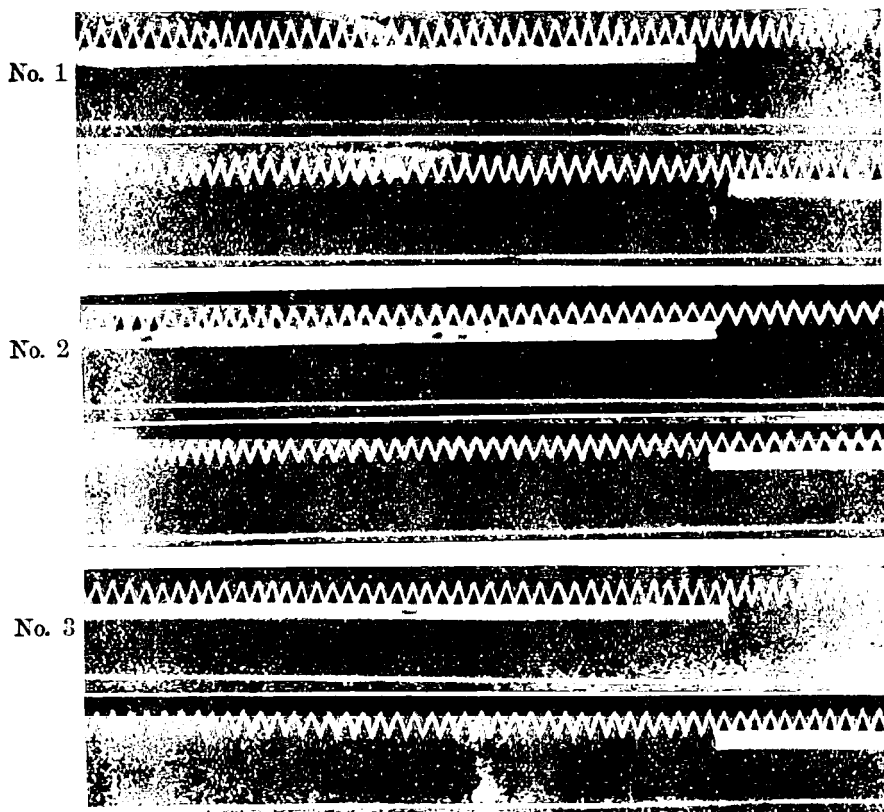
(14) (堀場信吉・市川續治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

B 列

第 五 表

	No. 1	No. 2	No. 3		No. 1	No. 2	No. 3
p	299m.m.	436	636	T_{H_2}	-75°	-74°	-73°
p_{Cl_2}	105m.m.	211	320	A	3.1amp	3.07	3.08
p_{H_2}	124m.m.	225	316	V	24.4volt	26.7	26.2
T	289	289	289	p_{Cl_2}/p	0.48	0.8	0.50

第 九 圖



(堀場信吉・市川祺治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

(15.)

第 六 表

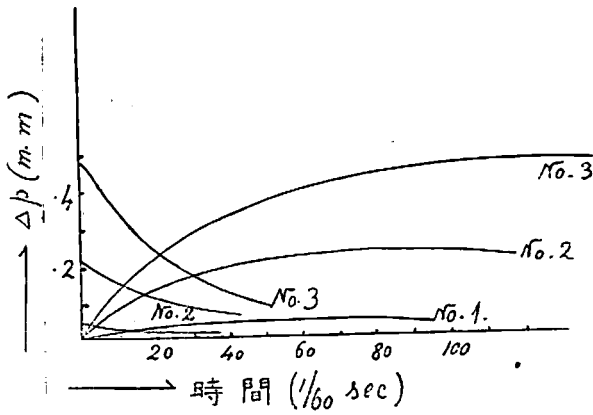
時 間 1/60sec	No. 1			No. 2			No. 3		
	反 應 曲 線	冷 却 曲 線		反 應 曲 線	冷 却 曲 線		反 應 曲 線	冷 却 曲 線	
		實驗値	計算値		實驗値	計算値		實驗値	計算値
	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp
0	0	0.04	—	0	0.210	0.21	0	0.47	0.47
5	0.01	—	—	0.045	0.180	—	0.075	0.40	—
10	0.02	0.03	—	0.085	0.150	0.155	0.130	0.345	0.335
15	—	—	—	0.110	0.130	—	—	0.28	—
20	0.025	—	—	0.140	0.110	0.115	0.21	0.24	0.235
30	—	—	—	0.175	0.08	0.09	0.28	0.17	0.169
40	0.033	—	—	0.190	0.07	0.067	0.32	0.12	0.12
50	—	0.015	—	—	—	—	0.38	0.09	0.086
60	0.04	—	—	0.210	—	—	0.40	—	—
70	"	—	—	"	—	—	0.42	—	—
80	"	—	—	"	—	—	0.44	—	—
90	"	—	—	"	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	0.46	—	—
110	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—	—	0.47	—	—

第九圖のみ参考の爲に原記録を挿入した。

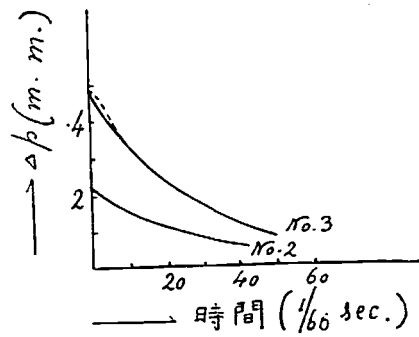
 k 及び α の値No. 2 $k=0.030$, $\alpha \div 1/60\text{sec.}$ No. 3 $k=0.034$, $\alpha \div 1/60\text{sec.}$

(16) (堀場信吉・市川禎治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

第十圖



第十一圖



第十一圖に於ても計算値と實驗値との一致は充分である。

(堀場信吉・市川禎治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

(17)

C 列

第 七 表

	No. 1	No. 2	No. 3		No. 1	No. 2	No. 3
p	611m.m.	629	622	T_{H_2}	-71°	-27°	-11°
p_{Cl_2}	329m.m.	337	335	A	3.0amp	3.0	3.0
p_{H_2}	282m.m.	292	287	V	42volt	39.4	39.4
T	291	289	289	p_{Cl_2}/p	0.54	0.54	0.54

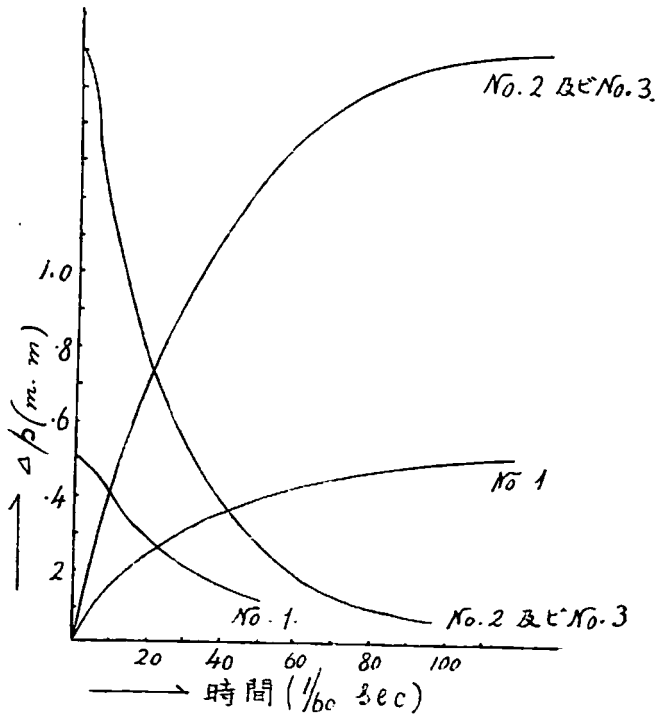
第 八 表

時 間 1/60sec	No. 1			No. 2			No. 3		
	反 曲 應 線	冷 却 曲 線		反 應 曲 線	冷 却 曲 線		反 應 曲 線	冷 却 曲 線	
		實驗値	計算値		實驗値	計算値		實驗値	計算値
	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp
0	0	0.54	0.54	0	1.60	1.60	No. 2 に全く類似		
5	0.06	0.50	—	0.22	1.38	—			
10	0.10	0.45	0.443	0.43	1.10	1.086			
15	—	—	—	0.60	—	—			
20	0.17	0.37	0.334	0.73	0.74	0.736			
30	0.22	0.31	0.298	0.94	0.52	0.500			
40	0.27	0.25	0.245	1.12	0.35	0.339			
50	0.31	0.21	0.20	1.25	—	0.230			
60	—	0.17	0.165	1.36	0.17	0.156			
70	—	—	—	1.43	—	—			
80	0.42	—	—	1.50	0.10	—			
90	—	—	—	—	—	—			
100	—	—	—	1.58	—	—			
110	0.50	—	—	—	0.05	—			
120	0.53	—	—	1.60	—	—			
130	—	—	—	1.60	—	—			
040	0.54	—	—	"	—	—			

(18) (堀場信吉・市川貞治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

 k 及び a の値No. 1 $k=0.029667$, $a \div 1/60 \text{ sec.}$ No. 2 $k=0.0388$, $a \div 1/60 \text{ sec.}$

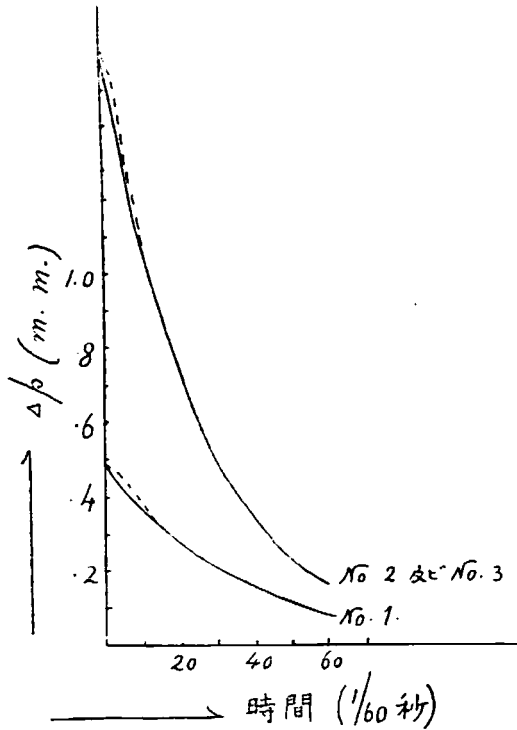
第十二圖



第十三圖に於ても、二つの値の一致は充分である。

以上の實驗に於ては何れも冷却曲線は簡單に(8)式によりて現し得ることを知る。従つて $K \frac{dx}{dt}$ を(9)式にて計算することが出来る。今上記の反應曲線に就て $K \frac{dx}{dt}$ が時間と共に如何に變化するかを表にて示せば第九表の如くなる。

第十三圖



この表にて見る如く反應速度は概して二秒後には恒數とならうである。 $K \frac{dx}{dt}$ の値より $\frac{dx}{dt}$ を計算するには K を計算することが必要である。

K の計算

$$K = \frac{n \cdot R \cdot Q}{\delta \cdot V^2 \cdot s}$$

n , δ , 及び s は理想氣體の狀態式及び Dalton の分壓の定律が適用されるものとして次の如く計算した。

(20) (堀場信吉・市川禎治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

第 九 表

$$K \frac{dx}{dt} \text{ m.m./sec.}$$

時 間 1/60sec.	A—列			B—列			C—列		
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3
0	1.176	0.708	0.42		0.583	0.93		3.0	
5	0.951	0.630	0.274		0.531	0.863		3.01	
10	0.851	0.560	0.225		0.527	0.861	A—列の No. 2 と同じ	3.08	C—列の No. 2 と全く類似
15	0.872	0.563	—		0.533	0.848		—	
20	0.834	0.542	0.240		0.521	0.857		3.12	
30	0.864	0.547	0.236		0.497	0.914		3.24	
40	0.884	0.579	0.253		0.453	0.944		3.34	
50	0.911	0.58	0.263		0.424	0.967		3.572	
60	0.933	0.606	0.279	0.072	—	—		3.655	
70	0.951	—	—	"	0.378	0.970		3.768	
80	0.961	0.638	0.287	"	0.378	—		3.764	
90	0.918	—	—		"	—		—	
100	—	0.663	0.262		"	—		—	
110	0.873	—	—			—		—	
120	0.873	0.626	0.226			—		3.725	
130	"	—	0.226			0.956		"	
140	"	0.584	"			"		"	
150	"	0.584	"			"			
160		"	"						
170		"							

(堀場信吉・市川純治) 鹽素及び水素の光化学結合に就て(第一報) (21)

$$n = \frac{V(p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{H}_2})}{RT} = \frac{V \cdot p}{RT}$$

$$\delta = \frac{p_{\text{Cl}_2} V/RT \cdot M_{\text{Cl}_2} + p_{\text{H}_2} V/RT \cdot M_{\text{H}_2}}{V} = \frac{p_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2} + p_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}}{RT}$$

こゝに M_{Cl_2} 及び M_{H_2} は夫々鹽素及び水素の分子量である。

$$s = \frac{c_{\text{rCl}_2} p_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2} + c_{\text{rH}_2} p_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}}{p_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2} + p_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}} = \frac{C_{\text{rCl}_2} p_{\text{Cl}_2} + C_{\text{rH}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2} + p_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}}$$

こゝに c_{rCl_2} , c_{rH_2} , C_{rCl_2} , C_{rH_2} は夫々鹽素及び水素の恒容に於ける比熱及び分子熱(Molecular heat)である。

これ等の値より

$$K = \frac{p \cdot Q \cdot R}{V(p_{\text{Cl}_2} C_{\text{rCl}_2} + p_{\text{H}_2} C_{\text{rH}_2})}$$

$$Q : 22600 \quad \text{cal.}^{(9)}$$

$$R : 0.08207 \quad \text{Liter-atmos.}$$

$$V : 0.054 \quad \text{Liter.}$$

鹽素及び水素の恒壓に於ける分子熱は Lewis 及び Randall⁽¹⁰⁾ に従つて次式で計算した。

$$\text{鹽素} \quad C_p = 7.4 + 0.001T \quad \text{水素} \quad C_p^* = 6.50 + 0.0009T$$

而して C_p/C_v の値としては

$$\text{水素} \quad C_p/C_v = 1.408^{(11)} \quad \text{鹽素} \quad C_p/C_v = 1.34^{(12)}$$

を用ひて各實驗の溫度に於ける C_v を計算す。以上の諸値より K を計算し更に $\frac{dx}{dt}$ を求めると第十表のようになる。

(9) Landolt, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1489 (5-Auflage).

(10) Lewis and Randall, Jour. Am. Chem. Soc., 34, 1128, (1912).

(11) Lummer and Pringsheim, Wied. Ann., 64, 555, (1898).

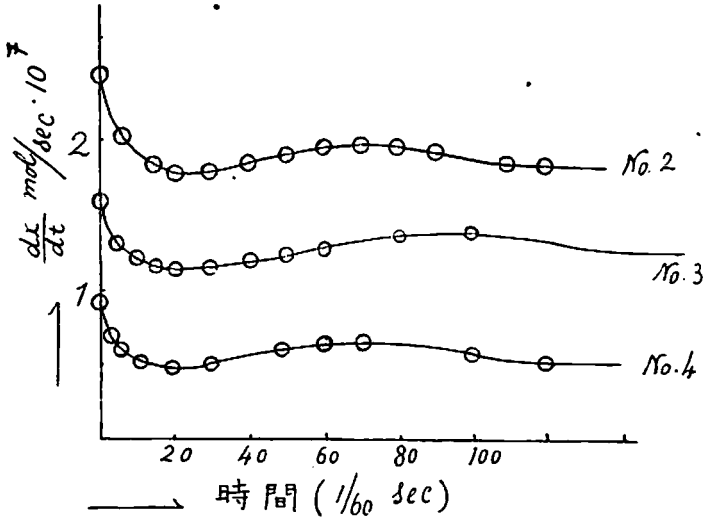
(12) Martini, Atti. Ist. Veneto, (5) 7, 491, (1880—1881).

第十表 $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10⁷ (K = 760k)

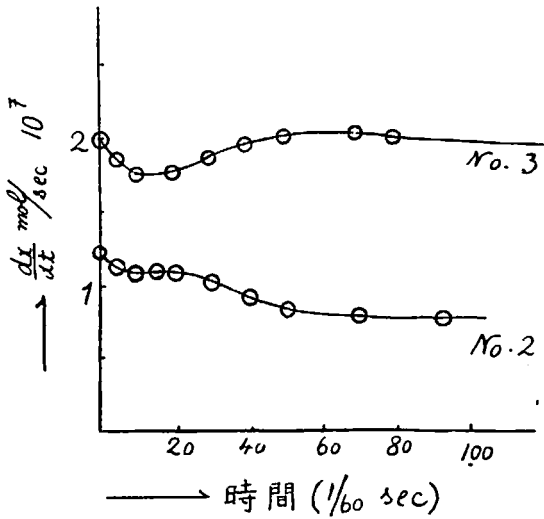
時 間 1/60 sec.	A—列				B—列			C—列		
	No. 2	No. 3	No. 4	No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 2	No. 3	
	$K=4.788 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷	$K=4.504 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷	$K=4.604 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷		$K=4.823 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷	$K=4.82 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷	$K=4.857 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷	$K=4.791 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷	$K=4.82 \cdot 10^6$ $\frac{dx}{dt}$ mol/sec · 10 ⁷	
0	2.455	1.572	0.901		1.208	1.992		6.262		A—列の No. 2 に同じ C—列の No. 2 に全く類似
5	1.986	1.399	0.588		1.098	1.790		6.282		
10	1.778	1.243	0.493		1.090	1.786		6.428		
15	1.821	1.250	—		1.113	—		—		
20	1.742	1.203	0.515		1.077	1.778		6.512		
30	1.805	1.215	0.503		0.966	1.896		6.763		
40	1.847	1.286	0.543		0.937	1.959		6.971		
50	1.903	1.288	0.564		0.877	7.006		7.455		
60	1.949	1.346	0.598	0.148	—	—		7.629		
70	1.986	—	—	"	0.782	2.012		7.865		
80	2.007	1.417	0.616	"	"	—		7.853		
90	1.917	—	—			—		—		
100	—	1.472	0.562			—		—		
110	1.823	—	—			—		—		
120	"	1.390	0.485			—		—		
130	"	—	"			—		—		
140		1.297	"			1.984		7.775		

上掲の $\frac{dx}{dt}$ の値を曲線で現したものが第十四,第十五及び第十六圖である。

第十四圖

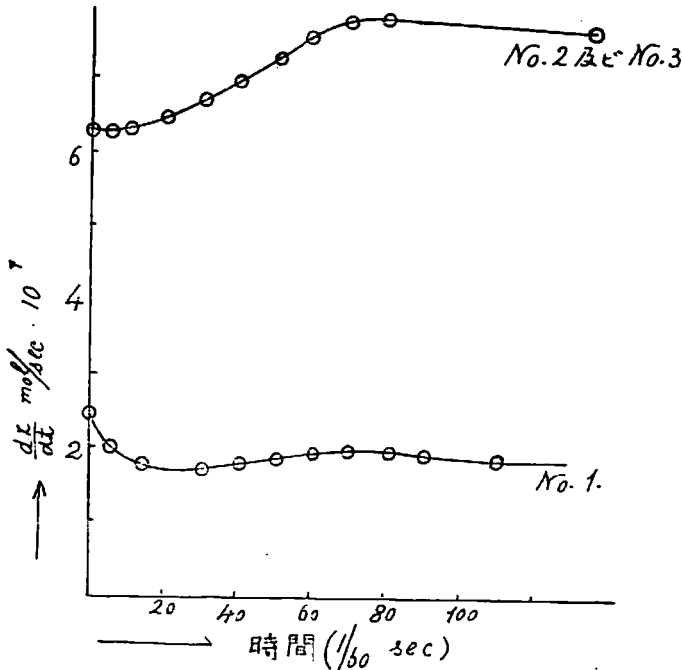


第十五圖



(24) (堀場信吉・市川貞治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

第 十 六 圖



實驗結果に對する考察。

1. 光化學インダクション。

この現象に對する定義は從來餘り確がでない様に思はれる。光の曝寫後全然反應を認めない時間を指して云ふのか、それとも光を曝寫してより反應が常態 (Stationary state) に入る迄の時間を指して云ふのか判明して居ない。若しこの現象の定義として前者をとらば吾々の實驗は吾々の得た數多の寫眞によりて、又第十四、十五、十六圖で $t=0$ の場合 $\frac{dx}{dt}$ はある値を持ち決して $\frac{dx}{dt}=0$ でないことから、光化學インダク

(堀場信吉・市川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報) (25)

クシ、ンなるものは存在せざることを證明して居る。

Weigert⁽¹³⁾ は本來インダクションは存在せず、全く微量の不純物によるものなることを述べて居るが吾々は上述の定義の關する限りに於てこの説に全然賛意を表するもので吾々の實驗は一つの有力なる證明を與へたものであることを確信する。

然し乍ら光化學インダクションの定義として後者をとらば如何。一つの化學反應が常態に進行しつつある時、短い時間をとらば、その反應の反應速度はその間殆んど變化せずと見てよいであらう。吾々の實驗に於ても $\frac{dx}{dt}$ が恒數となれる時は即ち反應が常態に入りしことを意味すると見てよい。この状態に到る迄吾々の凡ての實驗は概して $1\frac{1}{2}$ —3sec. を經過して居るのを見る。吾々はこれをインダクションの期間(Period of Induction) と名づけよう。

2. インダクションの期間内に於ける反應速度の變化及び光の遮斷後に於ける餘効(After-effect)の意義。

前述の如く曝寫直後より約 $1\frac{1}{2}$ —2sec. 迄は反應速度は第十四、十五、十六圖に見るが如き變化をなす。實驗 C 列の No. 2, No. 3 を除いては他は悉く類似の變化をなす。C 列に見るが如き水蒸氣壓の増加による反應速度の著しき増加及び反應速度曲線の形狀の變化に就ては尙詳細なる研究を要するものであるが概して曝寫後 15/60—20/60sec. に於て反應速度は最小の値をとり、後漸次増加するを見る。

從來この反應に關して提出されて居るが如き連鎖機作に従へば曝寫後反應が常態に入る迄は直接鹽化水素の生成に與るべき光によりて活性化されたる中間生成物の量は漸次増加し、反應は一見自觸的(Autocatalytically) に進行しなければならぬ。水蒸氣壓の相當に高く存

(13) Weigert, Loc. cit.; Zeit. f. Phys. Chem., 120, 271—225, (1923)

(26) (堀場信吉・市川禎治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て(第一報)

在する C 列の No. 2, No. 3 に見るが如き曝寫直後の反應速度の増加は極めてよく上述の機作よりの推論に一致するものである。この事實は已に Bodenstein⁽¹⁴⁾, Coehn⁽¹⁵⁾, Müller⁽¹⁶⁾ 等の實驗に見る如く量子生成率が水蒸氣壓によりて著しく影響され、従つて水蒸氣壓が反應機作に重大なる關係を持つべきことを明確に示せるものである。この點に關しては吾々は尙研究を續行せんことを欲するものである。

光の遮斷後尙少時反應が進行しつゝあることは前掲の冷却曲線によりて明かである。これは全く活性中間物が光の遮斷後尙鹽酸の生成に與れるもので上述の反應速度曲線と共に連鎖機作に對する一つの直接の證明となり得ると信ずる。

實驗 A 及び B 例の反應速度曲線に就て論ずることは尙今後の研究に譲りたいと思ふ。

結 論

1. 鹽素及び水素の光化學結合の新研究方法を提出した。
2. この反應の初期反應速度の變化を研究して光化學インダクシ
ンの明かなる意義を示した。
3. この反應に於て連鎖機作の存在を直接實驗結果より證明した。

(終り)

本研究は文部省科學獎學金の助けにより遂げられた。こゝに感謝の意を表す。

京都帝國大學物理化學研究室にて、

昭和二年一月。

(14) Loc. cit. (15) Loc. cit.

(16) Müller and Konfeld, Zeit. f. Phys. Chem., 117, 248, (1915).