

On the Photochemical Formation of Phosgene

by Mikio Tamura

The following is a short account of the author's investigation of the photochemical formation of phosgene by means of the method of thermal analysis of the velocity of the chemical reaction, which originated with Professor S. Horiba and was used by T. Ichikawa¹⁾ in his study of the photochemical union of hydrogen and chlorine. This method is useful to investigate the change in the reaction velocity before the photostationary state is reached and that after the light is shutt off, (after-effect).

Experimental Results.

(A) Some Examples of these changes in the reaction velocity in the formation of phosgene by light are shown in Table III, Figs. 3 and 6. After the exposure to light, the reaction velocity increases so rapidly that the photostationary state is reached within one or two seconds as in shown in Fig. 3. The reaction velocity reaches a constant value (stationary value) after passing through the maximum, for which it is not yet possible to give any explanation. The stationary value only remains constant, of course, so long as the concentrations of the reacting substances do not change appreciably—a condition which was satisfied in our experiments. These stationary values satisfy, of course, the kinetic equation $\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{CO}]^{1/2}$ as is shown in Table IV.

(B) The effect of the intensity of the light was also studied and the quan-

1) T. Ichikawa, Z. Physik Chem., (B) 10, 299 (1930).

(46) On the Photochemical Formation of Phosgene by Mikio Tamura

tum yield was measured. All these results are shown in Table VI, Fig. 4, Table VII, Table VIII, and Fig. 5 (see also Table V). In Table VII, k'' is the velocity constant given by $\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k'' \sqrt{I_0} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}]^{1/2}$. Fig. 10 is the relation between the chain length (half of the quantum yield) and the stationary velocity; the latter is proportional to the concentration of chlorine atoms, when all the conditions except the intensity of the light are the same.

Discussion.

(A) Let α represent the probability that each chain link can lead to the formation of the next chain link; n_c , the number of active centres produced by light in unit volume per second; τ , the time which a chain link takes; ν , the chain length; T , the life of a chain; and V , the number of phosgene molecules produced in unit volume per second, then (see Table IX, where $n_c' = n_c \tau$)

$$\begin{aligned} V_{t=\infty} &= \frac{1}{\tau} n_c (1 + \alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{m-1}) \\ &= n_c \frac{1 - \alpha^m}{1 - \alpha} = \frac{n_c}{1 - \alpha} (1 - \alpha^{\frac{t}{\tau}}) = V_{\text{stationary}} (1 - \alpha^{\frac{t}{\tau}}) \end{aligned}$$

$$\text{i. e.} \quad V = V_{\text{st.}} (1 - \alpha^{\frac{t}{\tau}}) \quad (1)$$

As to the reaction velocity after the light is shut off, we have

$$V = V_c \alpha^{\frac{t}{\tau}} = V_c \alpha^\nu \quad (2)$$

where V_c is the reaction velocity at the very instant when the light is shut off.

Here (see Fig. 9) we readily see that if $\alpha < 1$ and $\alpha \neq 1$;

$$\text{the mean length of a chain} = \frac{1}{V_c} \int_0^\infty V d\nu = -\frac{1}{\ln \alpha} \frac{1}{1 - \alpha} \equiv \nu_m \quad (3)$$

This is the result already obtained by Semenoff, Bursian and Sorokin.

Let T_m represent the mean life of a chain, i. e. $\tau \nu_m$, then it is evident from analogy to the consideration for ν_m that from Fig. 5, T_m is given by

On the Photochemical Formation of Phosgene by Mikio Tamura (47)

$$T_m = \frac{1}{V_c} \int_0^{\infty} V dt$$

Thus we get $T_m = 0.214$ second from Fig. 5.¹⁾ In order to get τ it is necessary to know the mean value of ν_m , for in practice ν_m increases gradually as the concentration of chlorine atoms decreases after the light is shut off. We can easily get the mean value of ν_m from Fig. 10. Thus we have the mean value of $\nu_m = 1130$ and hence $\tau = \frac{0.214}{1130} \text{ sec.} = \frac{1}{5280} \text{ sec.}$. As the chain length ν_m in the photostationary state is half of the quantum yield, we can calculate the chain life T_m in every experiment (see Table XI).

(B) In equations (1) and (2), $V_{st.}$, α (in the stationary state), τ and V_c are now known, and therefore we can plot a theoretical curve of the reaction velocity. Fig. 11 shows an example (it is not strange that the two curves should deviate from each other, for α in the experimental curve—except that in the photostationary state—is not constant and is always larger than that in the theoretical curve.).

(C) Let N be the number of chlorine atoms in a unit volume in the stationary state, then we have $N = n_c T_m$. Thus we can easily find the partial pressure of the chlorine atom (see Table XI).

(D) If we assume that the mechanism given by Bodenstein and his collaborators²⁾ is right, we have

$$\alpha = \frac{k_4[Cl_2]}{k_4[Cl_2] + k_3[Cl]} = \frac{\nu_m - 1}{\nu_m},$$

where $[Cl_2]$, $[Cl]$ and ν_m are known. Thus we get $k_4/k_3 \approx 10^{-4}$. It is assumed in

1) All the numerical values given hereafter are the ones obtained by calculation from the data of the (B) series experiments. In these experiments all the conditions except the intensity of the light are almost the same, so we can consider τ to be constant.

2) $Cl_2 + h\nu = 2Cl$ (1) $COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$ (4)
 $Cl + CO = COCl$ (2) } in equilibrium $COCl + Cl = CO + Cl_2$ (5)
 $COCl = CO + Cl$ (3)

(48) On the Photochemical Formation of Phosgene by Mikio Tamura

the mechanism that the partial reactions (2) and (3) are in equilibrium, so we can consider that the partial reaction (4) takes $1/5280$ second. As in the present experiments the partial pressure of chlorine is 300mm., one COCl molecule must collide $10^{10} \cdot \frac{300}{760} \cdot \frac{1}{5280} \doteq 10^6$ times with chlorine molecules before it reacts with a chlorine molecule. Thus yield of collision for the partial reaction (5) is, therefore, 10^{-6} .

(E) In experiment No. IX, $5 \cdot 10^{15}$ molecules of phosgene were produced in unit volume per second. Let the concentration of COCl be x molecules/cm³, then we have $10^{10} \cdot \frac{300}{760} \cdot x \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^5$, whence $x \doteq 10^{12}$. This means $[\text{COCl}] \doteq 10^{-5}$ mm.Hg.

(F) In the case where the concentration of chlorine atoms is extremely small, we get $\nu = 2170$ from Fig. 10 (see also Fig. 12) and therefore the mean life of a chain is $T_m = \frac{2170}{5280} \text{ sec.} \doteq \frac{2}{5} \text{ sec.}$ In a case of this kind we can imagine that the chain reaches the wall of the reaction vessel and is broken there. Thus the life of the chain may be of the same order of magnitude as the actual time which a chlorine atom takes to reach the wall by diffusion. Calculating the time t_m for diffusion by the Einstein-Smoluchowski law, we get $t_m \doteq 1/2 \text{ sec.}$, the reaction vessel being a circular cylinder whose diameter is 3.7 cms. As we expected, t_m is of the same order of magnitude as T_m .

In conclusion, the writer wishes to express his hearty thanks to Professor S. Horiba for his kind guidance throughout this investigation.

The Laboratory of Physical Chemistry,

Kyoto Imperial University, Japan.

February 1933.

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報) (49)

鹽素及び一酸化炭素の光化學 結合に就て (第一報)

田 村 幹 雄

緒 言

鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に關しては Davy (1812) により發見されて以來既に多くの研究者により種々の反應機構が論議されて居るが、其等は皆その基礎を定常状態に於ける反應に置いて居る。併しながら反應機構の決定に對してその初期現象の研究も重大なる意義を有する事は明白である。本研究は堀場教授により創案せられた反應速度の熱解析法により極めて迅速に進行する本反應の速度を測定し、一方に於てはこの反應機構を直接初期現象により研究し他方に於ては近時急速に發展せる連鎖反應の研究の一助ともせんとするにある。

實驗裝置及び實驗方法は曩に鹽素及び水素の光化學結合の研究の際に堀場教授及び市川博士¹¹⁾により用ひられたものであるが計算方法が多少異つてゐる。

- 1) Dyson and Harden, J. C. S. 83, 201 (1903).
Wildermann, Trans. Roy. Soc. 199 A, 337 (1902); Z. physikal. Chem., 42, 257 (1903)
Chapman and Gee, J. C. S. 99, 1726 (1911).
- 2) Bonhoeffer, Z. Physik, 13, 94 (1923).
- 3) Bodenstein, Z. physikal. Chem., 130, 442 (1927).
- 4) Schumacher, *ibid.*, 129, 241 (1927)
- 5) Bodenstein and Onoda, *ibid.*, 131, 153 (1928).
- 6) Bodenstein, Lenher and Wagner, *ibid.*, (B) 3, 459 (1929).
- 7) Schulze, *ibid.*, (B) 5, 268 (1929)
- 8) Schumacher and Stieger, *ibid.*, (B) 13, 159 (1931); *ibid.*, (B) 13, 169 (1931)
- 9) Christiansen, *ibid.*, 103, 99 (1923)
- 10) Lenher and Rollefson, J. Amer. Chem. Soc., 52, 500 (1930)
- 11) 堀場及び市川, 本誌 第一卷
市川, 本誌 第四卷
市川, Z. physikal. Chem., (B) 10, 299 (1930).

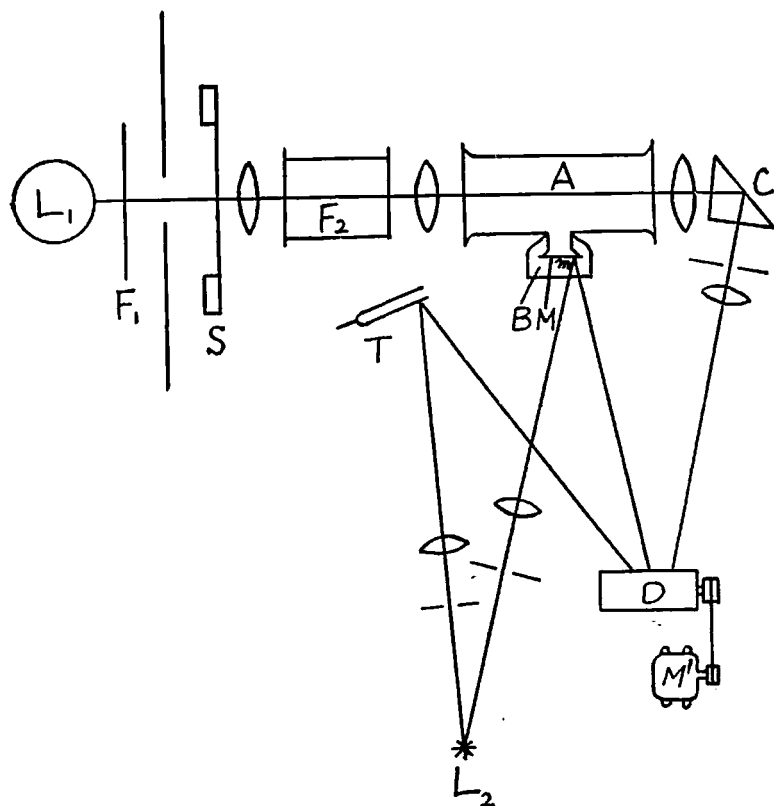
(50) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

本實驗は最初市川博士により着手せられたものであるが同博士が海外に留學せらるゝに及び其後を受繼いで著者の行つた研究である。

實驗方法及び計算方法

實驗裝置の主要部分は¹¹⁾ 曩に鹽化水素の光化學的生成の研究に用ひられたものと異なる處はないが、本研究に於ては反應の前後に於て分子の數が變る ($\text{CO} + \text{Cl}_2 =$

Fig. 1



——(原 報)——

(52) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報)

ある。然るに反應の進行と共に分子數の變化に由來する壓力の變化を伴ひ結局この二つの原因による壓の變化の和が記録される。即ち Fig. 2 の如くなる。フィルム上に記録されるのは曲線 AB, BC 及び DE のみである。DE は遮光後相當の時間待ち混合瓦斯が充分冷却した後に撮つたものであつて $\Delta p''$ は反應後分子數の減少による壓力の減少を示す。 $\Delta p'$ は時刻 T に於ける同様の壓力減少であつて本實驗に於ては負である。 $(\Delta p - \Delta p') = HG$ は同時刻に於ける熱膨脹である。然らば AF 曲線は如何にして求めるかと云ふに ED を延長し之に B より下したる垂線の足 F と A を結べばよいのである。但し EDF は嚴密に云へば直線でないが事實上直線と見做しても差支へない。又 AF も實際は直線でないが最初之を直線と見做して計算を進めて反應速度曲線を得て更に之を用ひて AF に補正を加へる事が出来る。かくして逐次近似法によつて正しい曲線 AF を求める事が出来るが計算してみるとこの補正は小さいものであつて事實上 AF を直線としても差支へない事は後に述べる通りである。

さて之等の曲線より反應速度を求めるには次の如くする。

今 CO 及び Cl₂ の混合瓦斯が理想氣體の狀態式に従ふものとすれば或る瞬間の反應器内の狀態方程式は

$$(1) \quad p_1 V = n_1 R T_1$$

V は反應器の容積 p_1 , n_1 及び T_1 は夫々その瞬間に於ける反應器内の壓, 瓦斯のモル數及び溫度である。

(1) を時間に就て微分すれば

$$(2) \quad \frac{dp_1}{dt} = \frac{R}{V} \left(T_1 \frac{dn_1}{dt} + n_1 \frac{dT_1}{dt} \right)$$

混合瓦斯に光を照射せざる最初の狀態の溫度 (室溫と同じ) を T としその狀態に於ける反應器内の壓を p, 瓦斯のモル數を n とし T_1 , p_1 , n_1 との間に次の如き關係が成立するものとす。

$$n_1 = p + \Delta p \quad T_1 = T + \Delta T \quad n_1 = n + \Delta n$$

——(原 報)——

之と(2)より

$$(3) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{R}{V} \left(T_1 \frac{d(\Delta n)}{dt} + n_1 \frac{d(\Delta T)}{dt} \right)$$

今 dt 時間に dx モルのフオスゲンが生成されるものとし、1 モルのフオスゲンの生成熱を Q 、混合瓦斯の比重を δ 、比熱を s とすれば或る瞬間より dt 間の温度上昇 dT_1 は

$$(4) \quad dT_1 = \frac{Qdx}{s\delta V}$$

となる。

併しながら曲線 BLC (Fig. 2) に見る如き冷却を伴ふ。故に今 dt 間に dT_1' の冷却を伴ふものとすれば事實上の温度上昇は

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

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温度と室温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)より

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

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

$$(7) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{RT_1}{V} \frac{d(\Delta n)}{dt} + \frac{n_1 R}{V} \left(\frac{Q}{s\delta V} \frac{dx}{dt} - f(\Delta T) \right)$$

然るに本實驗に於ては

$$-\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

なるが故に(7)は次の如くなる。

$$(8) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \left(\frac{n_1 R Q}{V^2 s \delta} - \frac{RT_1}{V} \right) \frac{dx}{dt} - \frac{n_1 R}{V} f(\Delta T)$$

$\frac{d(\Delta p)}{dt}$ は Fig. 2 の曲線から直接求める事が出来るし又 $\frac{n_1 R Q}{s\delta V^2}$ は反應の最初から非常に短い時間の間は不變と見て可なり。故に $f(\Delta T)$ の函数の形が判れば $\frac{dx}{dt}$ は(8)式より計算し得る。今 $f(\Delta T)$ に関しては簡單なる熱の傳導の

(54) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

法則が當嵌るとすれば

$$f(\Delta T) = k \Delta T$$

又 $n_1 \rightleftharpoons n$, $T_1 \rightleftharpoons T$ と置けば (8) は次の如くなる。

$$(9) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \left(\frac{nRQ}{V^2 \delta \theta} - \frac{RT}{V} \right) \frac{dx}{dt} - \frac{nR}{V} k \Delta T$$

然るに $nRT = pV$ より

$$RT \Delta n + nR \Delta T = V \Delta p$$

故に

$$\Delta T = \frac{V}{nR} \Delta p - \frac{T}{n} \Delta n$$

之を (9) に代入して

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = \left(\frac{nRQ}{V^2 \delta \theta} - \frac{RT}{V} \right) \frac{dx}{dt} - k \frac{nR}{V} \left(\frac{V}{nR} \Delta p - \frac{T}{n} \Delta n \right)$$

即ち

$$(10) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \left(\frac{nRQ}{V^2 \delta \theta} - \frac{RT}{V} \right) \frac{dx}{dt} - k \left(\Delta p - \frac{TR}{V} \Delta n \right)$$

然るに $T_1 \rightleftharpoons T$ であるから $\frac{TR}{V} \Delta n$ はモル数の變化に由來する壓力の變化である。之を $\Delta p'$ とすると【 Δp は温度の上昇に伴ふ壓力の増加とモル数の増加による壓力の増加の和である】

$$(11) \quad \frac{d(\Delta p)}{dt} = \left(\frac{nRQ}{V^2 \delta \theta} - \frac{RT}{V} \right) \frac{dx}{dt} - k(\Delta p - \Delta p')$$

今遮光後數秒にして $\frac{dx}{dt} = 0$ と見做し得る處 (Fig. 2 の L 點のあたり) に就て考ふれば (11) は

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = -k(\Delta p - \Delta p')$$

然るにこの場合は $\Delta p'$ は不變と見做し得るから*

$$\frac{d(\Delta p - \Delta p')}{dt} = -k(\Delta p - \Delta p')$$

或は

$$-\ln(\Delta p - \Delta p') = kt + C$$

$t=0$ 即ち L 點の Δp の値を Δp_0 とすれば

* この場合の $\Delta p'$ は即ち $\Delta p''$ である。

$$C = -\ln(\Delta p_0 - \Delta p')$$

となり結局

$$(12) \quad 2.303 \log \frac{\Delta p_0 - \Delta p'}{\Delta p - \Delta p'} = kt$$

となるから Fig. 2 の曲線 LC から k が算出される。(11) 式に於て

$$\left(\frac{nRQ}{V^2_{s0}} - \frac{RT}{V} \right) \equiv K \quad \text{恒数}$$

であるから (11) 式は

$$(13) \quad K \frac{dx}{dt} = \frac{d(\Delta p)}{dt} + k(\Delta p - \Delta p')$$

となる。この式より $\frac{dx}{dt}$ を容易に計算する事が出来る。

實 験 材 料

鹽素： 鹽酸酸性の鹽化加里溶液を電解して造つた。その際に出来る鹽素の酸化物は之を多數の硝子球を充し 350°C に熱したる管の中を通して分解した。鹽素は一度固體炭酸で液化した後液體空氣を用ひ分別蒸餾により乾燥し鹽素が液體空氣により固化した後水銀蒸氣凝結式ポンプにより充分排氣し（ガイスター管が殆んど螢光を出さないまで排氣す）不純瓦斯（特に酸素）の除去に努めた。尙發生器中の空氣は豫め充分鹽素にて置換し又貯藏器等も豫め眞空にしておく等始めより出来るだけ酸素の混入するのを防いだ。之はフオスゲン光化學生成に酸素の防害作用が大であるからである。

一酸化炭素： 蟻酸を濃磷酸で脱水して造り約 350°C に熱した白金アスベスト中を通して酸素を一酸化炭素と化合せしめた後 33% の苛性加里溶液にて十分よく洗ひ固體炭酸で乾燥した。發生裝置及び瓦斯溜等は出来るだけ排氣した後一酸化炭素で満し又排氣し斯くする事を五回繰返して酸素の除去に努めた後一酸化炭素で満した。

酸素： 實驗の一部に於ては故意に酸素を加へたがこの酸素はポンベの電解酸素を硫酸で洗ひ次に約 300°C に熱した白金アスベスト上を通して後固體炭酸で乾

(56) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報)

燥した。

使用した藥品は總て Merck 或は Kahlbaum 製である。又反應器に屬する凡ての硝子器は Pyrex-glass を以て作り、グリースは豫め充分鹽素を飽和せしめ又反應器は鹽素で豫め處理した。壓力はすべて Pyrex-glass 製の撥液マンメーターを通して水銀壓力計にて読み瓦斯が直接水銀に觸れるのを避けた。又水銀蒸氣凝結式ポンプを用ひる時は反應器とポンプの間に作つた螺旋形の部分を固体炭酸で冷却し水銀蒸氣の反應器へ入るのを防いだ。

實 驗

茲に市川博士との共同實驗に於て次の二通りの場合に就て實驗を行つた。

- 1) 鹽素の分壓を大體一定にして一酸化炭素の分壓のみを種々變へた場合。
- 2) 分壓の比を大體一定 (1:1) に保ち全壓を變へた場合。

著者は更に次の二三の場合に就て實驗を行つた。

- 1) 一酸化炭素の分壓を大體一定にして鹽素の分壓のみを種々變じた場合並びに少量の酸素の影響

- 2) 量子生成率
- 3) 光の強さの變化の影響

(A) 一酸化炭素の分壓を大體一定して鹽素の分壓のみを種々變へて行つた實驗

光源は水銀燈を用ひその電流が 3.2 Amp. 極電位差が 25 Volt となり一定するを待つて實驗を行つた。濾光には水のみを用ひた。室温は 24°~26°C であつた。各實驗に於て瓦斯導入後 10 分間瓦斯の混合するのを待ち豫め約 30 秒照射し (第四記録を除く) 鹽素が伴ひ來る恐れある不純物を破壊して後はじめて記録を取つた。實驗記録の一例を表示したものが Table I である。この記録では $l=0.1$ に於ては壓力の増加が認められないが鹽素を増せば Table II に示す如く $l=0.1$ 即

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報) (57)

ち照射開始後 $\frac{1}{50}$ 秒にしてすでに壓力の増加が認められる。併しながら $t=0.2$, $t=0.3$ 等に於ける壓力より考へて $t=0$ に於ては恐らく $\frac{d(\Delta p)}{dt} = 0$ と思はれる。¹¹⁾
 即ち $t=0$ に近付けば反應速度も零に近づくものと考へられる。

TABLE I.

Expt. No. II $[\text{Cl}_2]=160 \text{ mm.}$ $[\text{CO}]=292 \text{ mm.}$ $[\text{COCl}_2]=3 \text{ mm.}$
 24°C Light source: Heraeus mercury lamp (25 Volts, 3.2 Amps.).

Time($\frac{1}{5}$ sec.)	Δp (mm.)	Time($\frac{1}{5}$ sec.)	Δp (mm.)	Time($\frac{1}{5}$ sec.)	Δp (mm.)
Light 0	0	10.5	1.43	22.5	0.66
on 0.1	0	11.0	1.45	23.0	0.59
0.2	0.01	11.5	1.46	23.5	0.54
0.3	0.02	12.0	1.48	24.0	0.50
0.4	0.04	12.5	1.50	24.5	0.45
0.5	0.07	13.0	1.52	25.0	0.38
1.0	0.17	13.5	1.53	25.5	0.33
1.5	0.30	14.0	1.53	26.0	0.31
2.0	0.40	14.5	1.53	26.5	0.27
2.5	0.53	15.0	1.53	27.0	0.21
3.0	0.61	15.5	1.53	27.5	0.16
3.5	0.72	16.0	1.53	28.0	0.11
4.0	0.79	16.5	1.53	28.5	0.10
4.5	0.81	17.0	1.53	29.0	0.08
5.0	0.96	Lig- 17.3	1.53	29.5	0.04
5.5	1.02	ht off 17.5	1.52	30.0	0.01
6.0	1.06	18.0	1.43	30.5	- 0.02
6.5	1.12	18.5	1.31	31.0	- 0.03
7.0	1.17	19.0	1.24	31.5	- 0.05
7.5	1.22	19.5	1.13	32.0	- 0.08
8.0	1.28	20.0	1.05	32.5	- 0.09
8.5	1.31	20.5	0.99	33.0	- 0.09
9.0	1.33	21.0	0.89		
9.5	1.38	21.5	0.82	∞	- 0.51
10.0	1.39	22.0	0.74		

(58) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

TABLE II.

Expt. No. V $[\text{Cl}_2]=261 \text{ mm.}$ $[\text{CO}]=283 \text{ mm.}$ $[\text{COCl}_2]=12 \text{ mm.}$
 25°C Light source: Heraeus mercury lamp (25 Volts, 3.2 Amps.).

Time($\frac{1}{5}$ sec.)	Δp (mm.)	Time($\frac{1}{5}$ sec.)	Δp (mm.)	Time($\frac{1}{5}$ sec.)	Δp (mm.)
Light 0	0	9.0	2.82	19.5	2.44
on 0.1	0.01	9.5	2.89	20.0	2.30
0.2	0.03	10.0	2.96	20.5	2.07
0.3	0.07	10.5	2.99	21.0	1.88
0.4	0.11	11.0	3.05	21.5	1.73
0.5	0.15	11.5	3.12	22.0	1.59
1.0	0.37	12.0	3.16	22.5	1.46
1.5	0.59	12.5	3.19	23.0	1.24
2.0	0.81	13.0	3.19	23.5	1.18
2.5	1.00	13.5	3.19	24.0	1.09
3.0	1.20	14.0	3.19	24.5	0.98
3.5	1.39	14.5	3.26	25.0	0.87
4.0	1.57	15.0	3.26	25.5	0.78
4.5	1.75	15.5	3.26	26.0	0.68
5.0	1.88	16.0	3.30	26.5	0.62
5.5	2.01	16.5	3.34	27.0	0.54
6.0	2.20	17.0	3.34	27.5	0.46
6.5	2.35	Lig- 17.2	3.34	28.0	0.40
7.0	2.46	ht off 17.5	3.19	28.5	0.33
7.5	2.52	18.0	3.09	29.0	0.29
8.0	2.64	18.5	2.92		
8.5	2.76	19.0	2.60	∞	- 0.97

扱て之等の實驗記録より反應速度を求めるには既述の如く (13) 式で計算出来るがそれには各記録の K を求める必要がある。K は $\frac{nRQ}{V^2_{20}} - \frac{RT}{V}$ であるが、之は

$$\frac{pQR}{V(p_{\text{Cl}_2}C_{\text{rCl}_2} + p_{\text{CO}}C_{\text{rCO}} + p_{\text{COCl}_2}C_{\text{vCOCl}_2})} - \frac{RT}{V}$$

—(原 報)—

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報) (59)

¹¹⁾ となる。 p は全壓であり p_{Cl_2} 等は分壓であり $C_{v_{Cl_2}}$ 等は恒容分子熱である。

鹽素及び一酸化炭素の恒壓に於ける分子熱は Lewis 及び Randall ¹²⁾ に依つて次式で計算した。

$$\text{鹽 素 } Cp=7.4+0.001 T \quad \text{一酸化炭素 } Cp=6.5+0.001 T$$

而して Cp/Cv の値としては

$$\text{鹽 素 } Cp/Cv=1.34^{13)} \quad \text{一酸化炭素 } Cp/Cv=1.398^{14)}$$

を採用した。

フオスゲンに對しては $Cv=8.5^{15)}$ を採用した。この値は正確を缺く憾があるがフオスゲンの量は鹽素や一酸化炭素に比して小であるから K の値に大なる誤を與へない。フオスゲンの生成熱は $Q=26.2 \text{ kcal.}$ ¹⁶⁾ とした。

Table III はかくして求めたる反應速度である。但し照射より遮光迄の速度の變化である。遮光後の速度に就ては後に述べる。

TABLE III.

24°-26°C. Light source; Heraeus mercury lamp (25 Volt, 3.2 Amp.).

Expt. no.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$[Cl_2]$	104	160	212	267	261	307	361	355
Compn. $[CO]$	294	292	289	289	283	277	271	265
(mm.Hg)								
$[COCl_2]$	1	3	6	6	12	18	24	³⁰ $[O_2]=12$
Time($\frac{1}{5}$ sec.)	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8$
	mol/sec.	mol/sec.	mol/sec.	mol/sec.	mol/sec.	mol/sec.	mol/sec.	mol/sec.
Light on	0	—	—	—	—	—	—	—
	0.5	26.5	57.5	88.9	97.5	121	144	203
								19.6

12) Lewis and Randall, J. Amer. Chem. Soc. 34, 1128 (1912)

13) Lummer and Pringsheim, Wied. Ann., 64, 555 (1895).

14) Heuse, Ann. d. Phys. (4) 59, 86 (1919).

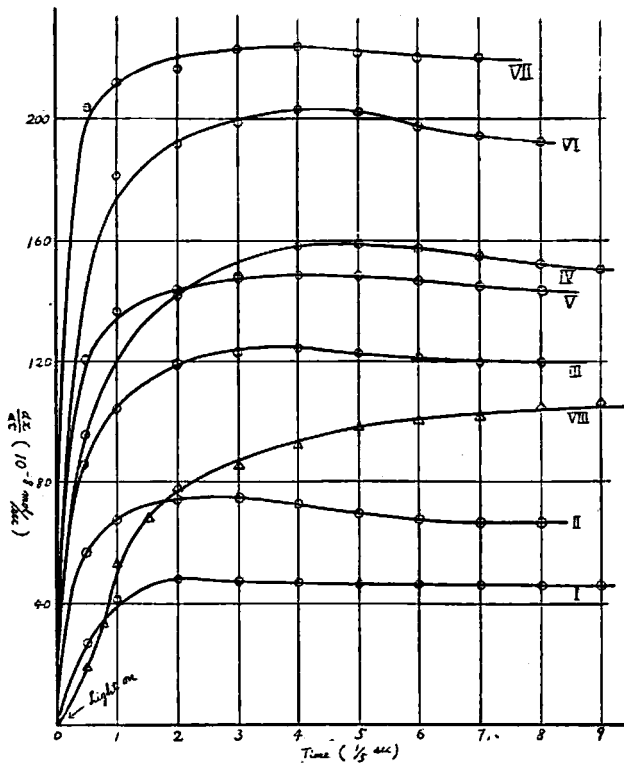
15) Lewis and Randall, "Thermodynamics"

16) Bodenstein and Plaut Z. physikal. Chem., 110, 399 (1924).

(60) (田村 亨雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

1	41.6	68.2	115	117	137	181	212	51.2
2	48.1	74.2	119	144	142	191	216	79.1
3	47.6	74.2	122	148	148	199	222	85.3
4	47.6	73.4	125	158	148	204	224	92.7
5	47.9	69.6	123	159	149	203	223	99.2
6	47.3	68.2	122	157	147	198	221	101
7	47.6	67.4	121	155	145	194	221	103
8	46.8	67.1	121	153	144	193	—	106
9	47.1	—	—	151	—	—	—	109

Fig. 3



—(原 報)—

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報) (61)

Fig. 3 は Table III の關係を圖示したものである。Table III の中實驗第八は故意に酸素を入れたものである。この時は恐らくフオスゲンと炭酸瓦斯¹⁷⁾が同時に出来て居るのであるが今假に炭酸瓦斯の生成量はフオスゲンの生成量に比し無視し得る程度のものであるとして計算した。その結果は Fig. 3 の VIII 曲線となり他の曲線と著しく形を異にするものである。圖より明かなる如く反應速度は照射開始後漸次増大し遂に極大に達し後少しく降下し一定の値に近付くを見る。照射開始直後(少くとも $\frac{1}{100}$ 秒以内)の反應速度は正確に求められないが恐らく Fig. 3 の如く零より始まり次第に増大するものと考へられる。極大の現はれる理由は後に考へる事にする。

Bodenstein 等の呈出した反應速度式

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k'[\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}[\text{CO}]^{\frac{1}{2}}$$

の成立するのは光化學的定常狀態(Photostationary State)に於ける速度である。Fig. 3 に於て $t=10$ 附近の速度は大體この定常狀態の速度と考へてよいから外挿法に依て之を求め上式の k' を計算すれば Table IV の如くなり第一、第三を除けば可なり良き恒數を與へてゐる。

TABLE IV.

Expt. no.	I	II	III	IV	V	VI	VII
$k' \times 10^4$	26.1	19.4	23.0	20.2	20.0	21.3	19.5

(B₁) 量子生成率の測定並びに光の強さの變化の影響

量子生成率を測定するには光源の強さが少しでも動搖するのは望ましくないから水銀燈の代に 1000 燭光のポイントライトを用ひた(電源は蓄電池)。然るにポイントライトは實驗に必要以外の光線及び熱線を澤山出すから之等を取去る適當

- 17) 鹽素と一酸化炭素の光化學的結合の際に酸素が混入して居るとフオスゲンの生成速度は減じ同時に酸素は鹽素の増感作用によつて一酸化炭素と結合する事は既に二三の研究者によつて確められた。著者は目下この場合の研究を行ひつゝある。

(62) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

なる濾光液を用ひる必要がある。著者は $\frac{\text{CuSO}_4 + 1080\text{NH}_3}{90}$ (normal) なる液を長さ約 7.8 cm. の圓筒 (Fig. I の F₂) に満したものをを用ひた。本實驗に於ては相當強い光を必要とするから硫酸銅を少くし光の純度を多少犠牲にしたのであるが量子生成率の測定には充分である。この濾光液を通過した光のスペクトルを水晶分光機にて撮つたが赤色の部分は強く吸収され 4700Å 附近の光が最も強くそれより前後に 3900Å 及び 6000Å あたりまで連続スペクトル (3500Å 前後に弱き帯スペクトルあり) を與へて居り大體 4400Å (鹽素の吸収率を考へに入れて)¹⁸⁾ を以て平均の波長として計算に用ふべきである。

Halban 及び Siedentopf¹⁸⁾ に依れば瓦斯狀鹽素による光の吸収は正確に Beer 氏の法則に當嵌るから或る任意の濃度に於ける鹽素の透光度を知れば他の濃度の鹽素の透光度を容易に計算する事が出来る。Fig. I に於ける直角プリズムを除きその場所に熱電對を置き Schleifengalvanometer を並用して之を測定せるに [Cl₂] = 747 mm. Hg の時

$$\text{透光度} = \frac{I_{747}}{I_0} = 0.858$$

I_0 は反應器内が真空の時に之を通過した後の光の強さ、 I_{747} は同じく 747 mm. の鹽素を満した場合のものである。

Hefner-Alteneck の Amylacetate Lamp と比較して I_0 を求めたるに

$$I_0 = 1.34 \times 10^{-4} \text{ gr. calcs. per sq. cm. per sec.}$$

であつた。今鹽素中に入り来る光の強さを I_0' とし水晶の反射能を R ¹⁹⁾ とすれば最後の一枚の水晶板を通過する光は元の $(1-R)^2$ なるが故に

$$I_0' = \frac{I_0}{(1-R)^2} = 1.48 \times 10^{-4} \text{ gr. calcs. per sq. cm. per sec.}$$

結局壓力 p mm. なる鹽素により吸収される光の量は

$$I_{\text{abs.}} = I_0' \left(1 - \frac{I_p}{I_0'}\right)$$

18) Halban and Siedentopf, Z. physikal. Chem., 103, 71 (1922).

19) Fresnel の式を用ひ $\lambda = 4340\text{Å}$ に對して計算した。

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報) (63)

となる。但し水晶板による吸収は無視した。尙反應器には平行光線を送り且圓形の絞を用いたがその直径は 3.5 cm. であつて反應器の直径に比し僅に小であり光が器の側壁にあたる事を避けた。

次に光の強さを變へる爲に濾光板(Fig. I の F_1)を用いた。此の板は寫眞の乾

TABLE V.

Neutral tint filter	No. 3	No. 6
	Transparency	Transparency
White light	0.420	0.124
Blue light	0.420	0.130

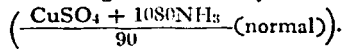
板に故意に現象カブリを起さしめたものであつてその透光度は白色光に對しても本實驗に用いた青色光に對しても殆ど同じであつて Table V に示す通りである。即ち灰色と見做してよいと思はれる。

斯かる條件のもとで行つた實驗結果は Table VI 及び Fig. 4 に示す通りである。いづれも照射より遮光までの反應速度を示す。

TABLE VI.

19°~19.5°C. Light source : a 1000 C.P. Pointolite lamp, operating from a battery supply.

The light was passed through a 78 mm. layer of a solution

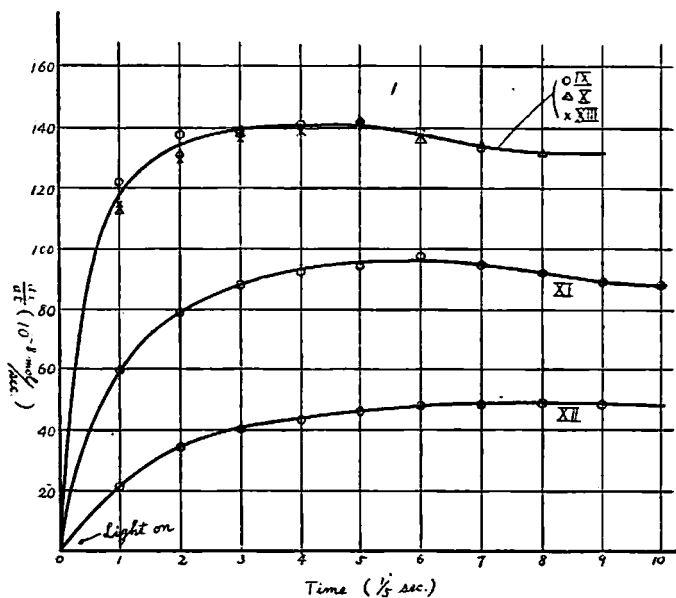


Expt. no.	IX	X	XI	XII	XIII
[Cl ₂]	306	306	304	304	304
Compn. [CO]	96	96	94	94	94
(mm.Hg)	5	5	7	7	7
[COCl ₂]					
Neutral tint filter	without	without	No. 3	No. 6	without
Time($\frac{1}{5}$ sec.)	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$
Light on	—	—	—	—	—
1	122	113	59.9	21.8	115
2	138	132	79.1	35.0	129
3	139	138	88.5	40.3	136
4	141	140	92.3	43.5	138

(64) (田村 幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

5	141	143	94.1	46.4	—
6	139	136	98.2	48.5	—
7	134	135	95.2	48.2	—
8	—	132	92.0	49.4	—
9	—	—	89.4	48.2	—
10	—	—	88.2	—	—

Fig. 4



Bodenstein 等に依れば

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k'' \sqrt{I_0'} [\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{CO}]^{\frac{1}{2}}$$

こゝに I_0' は前に説明したものと同一である。

今實驗第九第十及び第十三の I_0' を 1 と取り k'' を求むれば Table VII の如くなる。但し $\frac{dx}{dt}$ は外挿法により求めた $t=10$ の時の値である。

(田村敦雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報) (65)

TABLE VII.

Expt. no.	I'	[Cl ₂] mm.	[CO] mm.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$k'' \cdot 10^4$	Phosgene molecules produced per sec. in the vessel.	Quanta absorbed per sec. in the vessel.	Quantum yield
IX X } mean	1	306	96	132	25.1	$0.80 \cdot 10^{18}$	$0.82 \cdot 10^{15}$	$0.97 \cdot 10^3$
XI	0.42	304	94	88.2	26.5	$0.53 \cdot 10^{18}$	$0.34 \cdot 10^{15}$	$1.6 \cdot 10^3$
XII	0.13	304	94	47.6	25.7	$0.29 \cdot 10^{18}$	$0.11 \cdot 10^{15}$	$2.6 \cdot 10^3$
Calc.	1	380	380	373	25.8	$2.26 \cdot 10^{18}$	$1.01 \cdot 10^{15}$	$2.2 \cdot 10^3$

前に述べた如く任意の壓力の鹽素を用いた時に吸収される光の量は Beer 氏の法則等を用ひて計算する事が出来又 4400Å は約 64 kcal. に當るが故に吸収された光量子數及び量子生成率を計算する事が出来る。即ち Table VII の第八及び第九行に示す如くなる。實驗番號の處に Calc. としてあるのは平均の k'' を用ひ $I'=1$, $[Cl_2]=[CO]=380$ mm. の時を計算したものであつてその量子生成率 2.2×10^3 は Bonhoeffer の與へた 2.7×10^3 , Bodenstein の 7.3×10^3 , Schumacher の 2.8×10^3 と同一程度である。又 k'' も良き恒數を與へてゐる。

(B.) 遮光後の反應速度

遮光後反應速度は直に零になる事なく次の如くなる。(B₁) 列の實驗の第九、第十及び第十三記錄の遮光後の反應速度は Table VIII に示す通りである。

TABLE VIII.

Reaction velocity after shutting the light off.

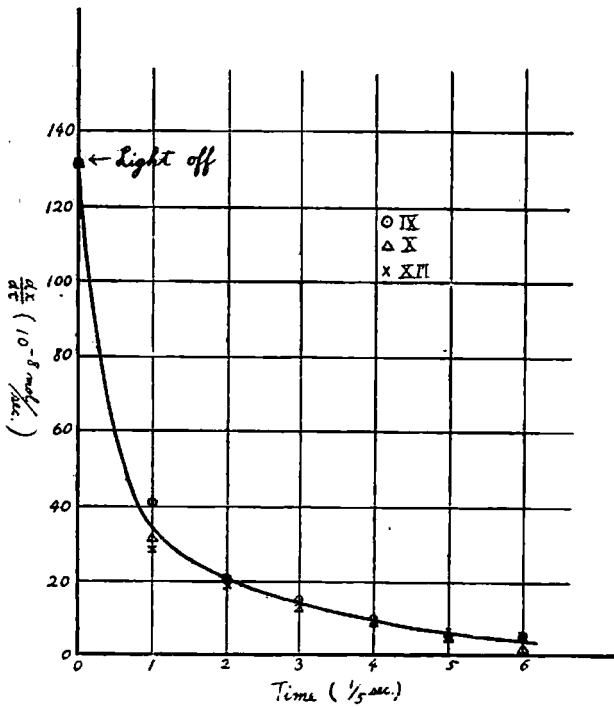
Expt. no.	IX	X	XIII
Time ($\frac{1}{5}$ sec.)	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$
Light off			
0	132	132	—
1	41.2	31.7	28.8
2	20.9	20.3	18.8
3	15.6	12.6	14.7

(66) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報)

4	10.3	8.2	10.0
5	5.3	4.7	6.8
6	5.3	1.5	5.8

第十三記録は第九、第十記録とは多少瓦斯の組成が異なるがその差は僅であるから先づ同一と見做して之らの結果から最も可能な速度曲線を書けば Fig. 5 の如くなる。

Fig. 5



今定常状態に於て一つの環が次の環を誘生せしむる可能率を α とし一つの環に

20) 論議の部の Fig. 8 参照。

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報) (47)

要する時間を τ とすれば遮光の瞬間 V_0 であつた反應速度は t 秒間の暗黒の後に

$$V = V_0 a^{\frac{1}{\tau}}$$

となる可きである。今この式を Fig. 5 の曲線に適用すれば吾々は次の結果に到達する。Fig. 5 の曲線より

$t \left(\frac{1}{5} \text{ sec.} \right)$	0	1	2	3	4	5	6
$V \left(10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{sec.}} \right)$	132	33.9	20.5	14.0	9.3	6.0	4.0

これ等の値を上式に入れば

(1)	$132 \cdot a^{\frac{1}{\tau}} = 33.9$	(1) より	$a^{\frac{1}{\tau}} = 0.257$
(2)	$132 \cdot a^{\frac{2}{\tau}} = 20.5$	(1) と (2) より	$a^{\frac{1}{\tau}} = 0.605$
(3)	$132 \cdot a^{\frac{3}{\tau}} = 14.0$	(2) と (3) より	$a^{\frac{1}{\tau}} = 0.682$
(4)	$132 \cdot a^{\frac{4}{\tau}} = 9.3$	(3) と (4) より	$a^{\frac{1}{\tau}} = 0.665$
(5)	$132 \cdot a^{\frac{5}{\tau}} = 6.0$	(4) と (5) より	$a^{\frac{1}{\tau}} = 0.645$
(6)	$132 \cdot a^{\frac{6}{\tau}} = 4.0$	(5) と (6) より	$a^{\frac{1}{\tau}} = 0.667$

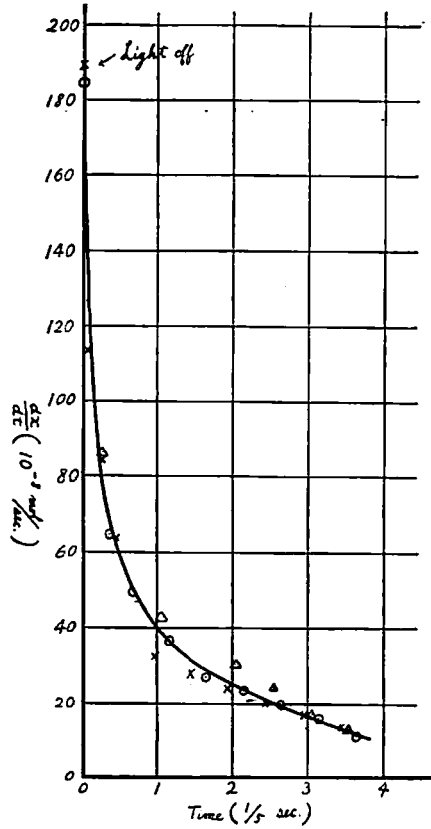
即ち $a^{\frac{1}{\tau}}$ の値は最初の一つを除いては可なりよく一致してゐる。我々はこの他に (A) 列の實驗と同じ條件のもとに同一組成の混合瓦斯 ($[\text{Cl}_2] = 307 \text{ mm.}$, $[\text{CO}] = 277 \text{ mm.}$, $[\text{COCl}_2] = 18 \text{ mm.}$) の遮光後の速度曲線を三本求めその最も可能なる曲線を求めたが Fig. 6 の如くなつた。之より同じく $a^{\frac{1}{\tau}}$ を求むれば

$$a^{\frac{1}{\tau}} = 0.280, \quad a^{\frac{1}{\tau}} = 0.625, \quad a^{\frac{1}{\tau}} = 0.640$$

となり最初の一つを除けばよく一致する。即ち最初の一つは常に他のものより著しく小である。この傾向は唯に本實驗に見られるのみならず¹¹⁾ 鹽素と水素の光化学的結合の實驗に於ても見られるのは興味深い事である。即ちそれによれば

(68) (田村幹雄) 鹽素素び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

Fig. 6



$$\frac{\bar{h}}{a\tau} = 0.395, \quad \frac{\bar{h}}{a\tau} = 0.568, \quad \frac{\bar{h}}{a\tau} = 0.570, \quad \frac{\bar{h}}{a\tau} = 0.565, \quad \frac{\bar{h}}{a\tau} = 0.571$$

(但しこの場合は時間の単位は $\frac{1}{60}$ sec. である)

之は後にも述べる如く α が遮光の瞬間に於て著しく小である爲であると解釋したい。

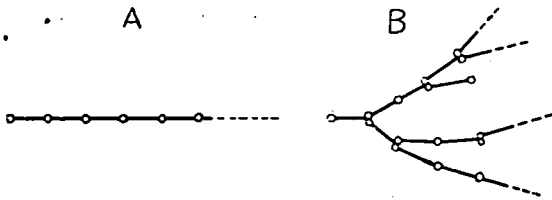
(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報) (69)

論 議

(I) 連鎖反應の初期の反應速度に對する考察

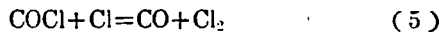
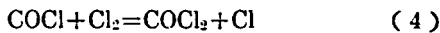
連鎖反應はその連鎖が分枝せざる場合 (Fig. 7 A) と分枝する場合 (Fig. 7 B) の二つの場合に大別する事が出来る。然るにフオスゲンの生成の場合には連鎖は

Fig. 7.



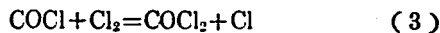
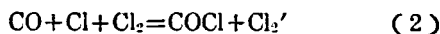
分枝せざるものと考へられて居るから今この場合の初期の反應速度に就て少しく考察して見ようと思ふ。

Bodenstein 等はフオスゲンの光化学的生成の機構として



を與へた。(2) と (3) は平衡状態にあるとする。(5) は連鎖を切る反應である。

又 Lenher 及び Rollefson¹⁰⁾ の與へた機構は

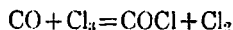
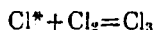
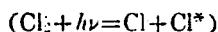


—(原 報)—

(70) (田村幹雄) 鹽素 び - 酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)



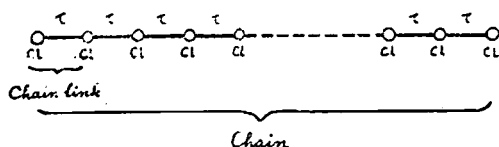
であるが其後 Rollefson 及び Eyring²¹⁾ は室温に於けるかゝる光化學反應に於ては Cl よりも寧ろ Cl₂ の方が重要であつて (2) の代りに



と考へるべきであると云つてゐるが何れにしても中間生成物として COCl を考へ且連鎖は分枝せざるものと假定してゐる。

今一つの鹽素原子が COCl を經て COCl₂ を生じ同時に再び鹽素原子を生ずるまでの反應を連鎖反應の一つの環 (Chain link) と見做す。そしてこの環が多數連つて一つの連鎖 (Chain) を形成する事 Fig. 8 の如しとする。一つの環に要す

Fig. 8



る時間を τ , 一つの環が次の環を誘生する可能率を α , 一本の連鎖が含む環の數を ν , 一本の連鎖が要する時間 T をとする。然る時は明に $\tau\nu = T$ である。連鎖を誘生する中心 (例へば Cl) が光により單位時間に單位體積中に出来る數を n_0 とすれば τ 秒間には $n_0\tau = n_0\tau$ 出来る。この $n_0\tau$ 個の誘生中心は τ 秒後には $n_0\tau\alpha$ となり同時に又新しく $n_0\tau$ 個の誘生中心が光により生成される。斯く考へる時は時間と誘生中心の數 (單位體積中の數) との関係は Table IX の如くなる事は明である。

21) Rollefson and Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 54, 170 (1932).

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報) (71)

TABLE IX.

Time (t)	No. of active centres in unit volume.
0	0
τ	n_0'
2τ	$n_0' + n_0'\tau$
3τ	$n_0' + n_0'\tau + n_0'\tau^2$
$\vdots$	$\vdots$
$m\tau$	$n_0' + n_0'\tau + n_0'\tau^2 + n_0'\tau^3 + \dots + n_0'\tau^{m-1}$

反應速度 V は誘生中心の濃度に正比例するが故に

$$\begin{aligned}
 V_{t=m\tau} &= Kn_0'(1 + \tau + \tau^2 + \dots + \tau^{m-1}) \\
 &= Kn_0'\tau \frac{1 - \tau^m}{1 - \tau} \\
 &= Kn_0'\tau \frac{1 - a^{\frac{t}{\tau}}}{1 - a} \dots\dots\dots(a)
 \end{aligned}$$

次に遮光後の曲線に就て考ふるに Fig. 9 に示す如く縦軸に反應速度を取り横軸に ν を取れば ($\tau = T$ であり τ は Bodenstein 等の機構より考ふれば一定と見られるから ν は T に正比例する) Fig. 5 と同様な形の曲線を得る。Fig. 5 は反應速度と T との関係圖である)

今 $\nu = 0$ 即ち遮光の瞬間の速度を V_0 とすれば任意の時間 t に於ける速度は

$$V = V_0 a^{\frac{t}{\tau}} = V_0 a^\nu \dots\dots\dots(b)$$

故に連鎖の平均の長さ s を求むれば次の如くなる事は明白である。

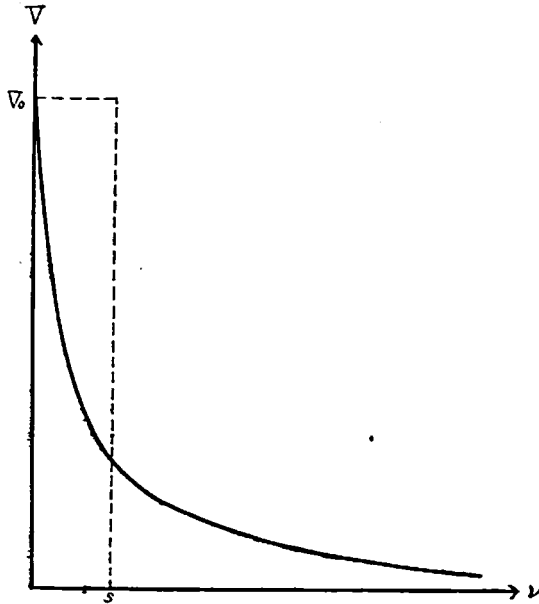
$$s = \frac{1}{V_0} \int_0^\infty V d\nu = -\frac{1}{\ln a} \equiv \nu_m$$

然るに $0 < a < 1$ なるが故に $\ln a = (a-1) - \frac{1}{2}(a-1)^2 + \frac{1}{3}(a-1)^3 - \dots\dots\dots$

であり今 a が 1 に近い値を持つ場合即ち連鎖の長い場合を考ふれば $\ln a = (a-1)$ であるから

(72) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報)

Fig. 9



$$\nu_m = \frac{1}{1-a} \dots\dots\dots(c)$$

となり Semenoff²²⁾ の得た結果と全く一致する。又 $a \doteq 1$ であるから Bursian 及び Sorokin²³⁾ の得た $\nu = \frac{a}{1-a}$ と一致する。

次に $\nu = \nu_m$ の所の反応速度と V_0 との比を求めれば

$$\frac{V_0 a^{\frac{1}{1-a}}}{V_0} = a^{-\frac{1}{1-a}} = 0.368$$

となつて常に一定である。然るに Fig. 9 と Fig. 5 は横軸として ν を取るか或はそれに正比例する T を取るかの差があるのみであるから上の関係は Fig. 5 に就ても成立する。故に Fig. 5 より作図によつて直ちに T の平均値 T_m を從て又

22) Semenoff, Chem. Rev., 6, 347 (1929)

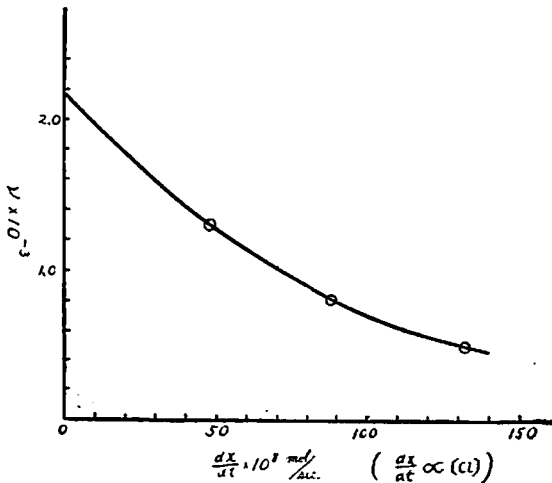
23) Bursian and Sorokin, Z. physikal. Chem., (B) 12, 247 (1931)

(田村幹雄) 鹽素及び二酸化炭素の光化学結合に就て (第一報) (73)

τ を求め得るわけである。併しながら Fig. 5 は既に (B₂) の終りに述べた如く $V_c = Va^{\frac{1}{\tau}}$ なる式とは一致しない。故に次の如くして τ 及び T_m を求める方が合理的である。

先づ曲線と座標軸との間に挟まれた面積を秤量により求め、之を V_c で除して T'_m を求める ($T'_m \neq T_m$ である。 T_m は遮光後に於ける連鎖の平均の長さも遮光前に於ける連鎖の平均の長さも同一であると見做した時の連鎖の平均生命である。然るに實際に於ては後に述べる如く遮光後は中間生成物の濃度が次第に小になり従て連鎖の切れる可能率も小になり連鎖の平均生命は次第に増大するものである。斯くの如き平均生命の増大を考へに入れて遮光後反応が停止するまでの總ての連鎖の生命の平均値を求めたものが T'_m であつて $T'_m > T_m$ である)。之より τ を求めるには各連鎖中に含まれて居る環の平均數 ν'_m を知る必要がある。これは前述の ν_m とは少しく異つてゐて $\nu'_m > \nu_m$ なる事は明である。即ち $\nu_m = \frac{T_m}{\tau}$, $\nu'_m = \frac{T'_m}{\tau}$ である。扱て ν'_m を求めるには Table VII の結果を用ひる

Fig. 10



—(原 報)—

(74) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

のである。Table VII に見る如く他の條件を同一にして單に光の強さのみを變へると光の弱い時の方が量子生成率が大である。然るに之等の場合の如く他の條件が同一の場合には光化學定常狀態に於ける反應速度は鹽素原子の濃度に比例するが故にこの濃度が小なる程量子生成率が大である事が判る。今この關係を圖示すれば Fig. 10 の如くなる。圖に於ては縦軸に量子生成率の $\frac{1}{2}$ である ν を取つた。Bodenstein 等の機構(既出)に従へば鹽素原子の濃度が小になれば ν は著しく大になるべき筈であるが之の濃度が小になれば器壁の影響が無視出来ない様になるからその爲に量子生成率は著しく大になる事なく恐らく Fig. 10 に於て外挿法により求めた如くになると思はれる。扱て Fig. 10 は遮光後の連鎖の平均の長さの變化を與へて居るものと考へる事が出来るから之より ν の平均値 ν'_m を求むればよい。Fig. 5 及び Fig. 10 より斯くして我々は

$$T'_m = 0.214 \text{ sec.} \quad \nu' = 1.13 \times 10^3$$

を得る。從て

$$\tau = \frac{0.214}{1130} = \frac{1}{5280} \text{ sec.}$$

となる。(B₁) 例の實驗第十一、第十二に於ては第九、第十と瓦斯の組成が殆ど同一であるから τ は同一と見做し得る。 ν_m は量子生成率の $\frac{1}{2}$ であり量子生成率は Table VII の通りであるから我々は各實驗の T_m を求める事が出来る。

即ち

$$\begin{array}{ll} \left. \begin{array}{l} \text{實驗第 九} \\ \text{實驗第 十} \end{array} \right\} & T_m = \frac{1}{5280} \times 0.97 \times 10^3 \times \frac{1}{2} \text{ sec.} = \frac{1}{10.6} \text{ sec.} \\ \text{實驗第十一} & T_m = \frac{1}{5280} \times 1.6 \times 10^3 \times \frac{1}{2} \text{ sec.} = \frac{1}{6.6} \text{ sec.} \\ \text{實驗第十二} & T_m = \frac{1}{5280} \times 2.6 \times 10^3 \times \frac{1}{2} \text{ sec.} = \frac{1}{4.1} \text{ sec.} \end{array}$$

となり光が弱い程 T_m が長い。同時に Fig 4 に見る如く極大點も右の方にずれてゐる。

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報) (75)

次に (a) 式

$$V_{t=mr} = K n_c \tau \frac{1-a^{\frac{t}{\tau}}}{1-a}$$

に於て $n_c \tau \frac{1-a^{\frac{t}{\tau}}}{1-a}$ は單位體積中の誘生中心の數であつたから若し反應速度として單位時間に單位體積中に生成されるフオスゲン分子の數を取れば K は單位時間に一つの誘生中心から生じる環の數即ち $\frac{1}{\tau}$ である。故に (a) は次の如く書き改める事が出来る。

$$V_{t=mr} = n_c \frac{1-a^{\frac{t}{\tau}}}{1-a} \dots\dots\dots (d)$$

こゝに於て $t=\infty$ とすれば (便宜上 $t=\infty$ と書いたが之は t が相當大であり反應が定常と見做し得る時を意味するのである)。

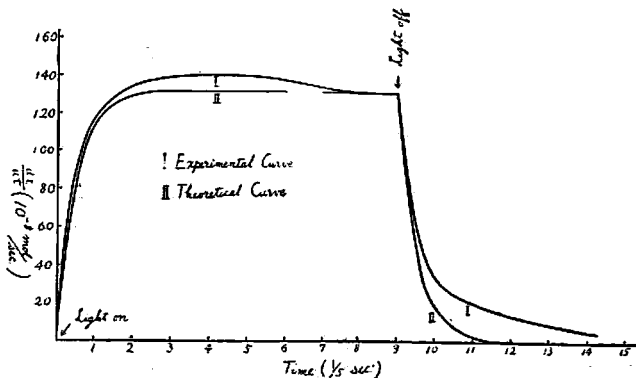
$$V_{t=\infty} = \frac{n_c}{1-a} = V_{\text{stationary}} \dots\dots\dots (e)$$

となつて之も亦 Semenoff, Bursian 及び Sorokin の導いた結果と一致する。

(e)を(d)に代入すれば

$$V_{t=mr} = V_{st} (1-a^{\frac{t}{\tau}}) \dots\dots\dots (f)$$

Fig. 11



24) Semenoff, Z. Physik, 48, 571 (1928)

(76) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

(f)及び(b)式に於て $V_{st.}$, α , τ , V_0 は實驗から判つてゐるから V と t の關係を書く事が出来る。

今 (B_1) , (B_2) の實驗第十より之等の値を求めて實驗曲線と比較すれば Fig. 11 の如くなる。

(II) α の値の變化

Bodenstein 等の與へた機構によれば連鎖の切れる可能率 $1-\alpha$ は鹽素原子の濃度と共に増減する。従て α は鹽素原子の濃度が大であれば小であり小であれば大である。實驗 (B_2) 例の終の所で述べた如く $\alpha \frac{1}{\tau}$ は遮光後の $\frac{1}{5}$ sec. に於ては著しく小である。然るに τ は Bodenstein 等の機構より考ふれば同一組成の混合瓦斯では鹽素原子の濃度に無關係で一定であるべき性質のものであるから遮光の直後は α が著しく小である事が判る。一方遮光の直後に於ては鹽素原子の濃度は大であるから Bodenstein 等の機構より考へても α が小である事が想像される。斯く考へると α は遮光後時間と共に増すべきもので従て $\alpha \frac{1}{\tau}$ も次第に大となると考へられるが實驗によると $t = \frac{3}{5}$ sec. 附近以後に於ては殆ど變化が無い。之は $t = \frac{3}{5}$ sec. 以後になると反應速度が小であつて測定の少しの誤もその結果に大なる誤を生じ $t = \frac{3}{5}$ sec. 以後の曲線は不正確なるを免れず、又他の原因(例へば鹽素原子の器壁に於ける再結合等)も之に加はる爲ではないかと想像される。

遮光後の曲線よりもつと α の變化を明瞭に示すものは Fig. 10 である。前に述べた如くこの圖に於て反應速度は鹽素原子の濃度に正比例して居り又 $\nu = \frac{1}{1-\alpha}$ なる關係があるからこの圖によれば鹽素原子の濃度が小になれば α が大になる事が判る。

尙又 Fig. 11 に於ける遮光後の理論曲線は α として光化學定常狀態に於ける α を採つて計算して得たものであるから實驗曲線より常に左にあるのは當然である。

(田村幸雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報) (77)

(III) 實驗曲線に現はれる極大點に就て

實驗で求めた反應速度曲線は常に極大點を持つてゐるがその原因として次の如きものを考へて見る必要がある。

- 反應の結果分子數が減少する事に由來する壓力の減少を直線的であると見做した爲か。
- 中間生成物の生成熱が相當大であるか否か。
- a が變化する爲であるか。

先づ a) に就て考ふるに、この壓力減少は確に直線的でなく生成されたフオスゲンの量に比例すべきである。従て Fig. 2 の AHF に示す如く初めは徐々に減少し次第にその度を増し反應が定常状態になつた後は直線的に減少すべきである。故に先づ AHF を直線と見做して反應速度曲線を求めてその曲線よりフオスゲンの生成量と時間との關係を求め之を用ひて AHF' に補正を加へた後に再び反應速度を求めればよい。必要な場合にはこの補正を繰返へせばよい。然るに $\Delta p'$ は Δp に比し小である上に $(\Delta p - \Delta p')$ には k (之は約 0.01 である) を乗するから $\Delta p'$ の値が多少變つても $K \frac{dx}{dt}$ 従て $\frac{dx}{dt}$ には餘り影響が無い。故に補正

TABLE X.

Expt. No. II $K \frac{dx}{dt} \left(\frac{\text{mm.}}{1/5 \text{ sec.}} \right)$		
Time $\left(\frac{1}{5} \text{ sec.} \right)$	AHF assumed to be straight.	Corrected.
0	—	—
0.5	0.209	0.208
1	0.248	0.246
2	0.270	0.269
3	0.270	0.269
4	0.267	0.266
5	0.253	0.252
6	0.248	0.247
7	0.245	0.245
8	0.244	0.244

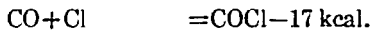
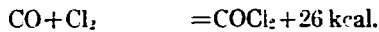
は一回で充分であり又補正を加へなくても差支へない事は Table X に見る通である。これは (A) 列の實驗第二に對して計算した例である。

尙 EDF (Fig. 2) も直線と見做して差支へない事はこれから容易に推定出来る。結局 a) は極大點の出来る原因とは考へられない。

(78) (田村幹雄) 窒素及び一酸化炭素の光化学結合に就て (第一報)

次に b) に就て考ふるに本實驗に於ては照射時間が極めて短いからその間に出来る フォスゲン の量は僅少である。故にその量が中間生成物の量に比し餘り大でなく且中間生成物の生成熱が可成り大である時は、この熱による壓力の増加が無視出来ぬ様になり、之が極大點の出来る原因となると考へる事が出来る。扱て Bodenstein 等の考へた機構に依れば中間生成物は COCl でありその生成熱 (Cl 及び CO より出来る時の) は餘り大でない(約 5 kcal²⁵⁾)と考へられてゐる。又一方 Rollefson 等の呈出した機構(既出)に依れば COCl の生成には安定剤(Stabilizer)が必要であるがその生成熱は評價されて居ない。

我々は今この生成熱を計算してみようと思ふ。 $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{COCl} + \text{Cl}$ なる解離熱は predissociation からは約 100 kcal. と與へられ他の方法では約 80 kcal と云ふ事になつてゐる。²⁵⁾ 今 100 kcal. の方を採用すれば



即ち吸熱となる。又 80 kcal. の方を用ふれば



となつて何れにしても大なる發熱反應とは考へられない。故に極大の出来るのは恐らく他の原因によるものであると思はれる。尙後に述べる (IV) の c) が正しければ COCl の濃度は大變小であつて生成される フォスゲン の量に比較して問題にならぬ位である。

次に c) に就て考ふるに Table IX に示した如く照射開始後 $m\tau$ 秒に於ける反應速度は

$$n_0' + n_1' a + n_2' a^2 + \dots + n_m' a^{m-1} \dots (g)$$

25) Mecke, Trans. Far. Soc., 27, 359 (1931).

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報) (79)

で與へられる。然るに嚴密に云へば a は一定でなく始めは大であり次第に小になり遂に一定の値に近付くものである。故に (g) 式に於て a^{m-1} と書いたものは正しくは $a_1 a_2 a_3 \cdots a_{m-1}$ であり且 $a_1 > a_2 > a_3 \cdots > a_{m-1}$ である。故に或る時間 $m\tau$ に於ける速度よりも $(m+1)\tau$ に於ける速度の方が小になる事もあり得るわけではあるが、この事が極大點の出来る原因であると斷定する根拠はない。

故に我々はこの極大點の問題を未解決のまま残して置きたい。

(IV) 光化學的定常狀態に於ける鹽素原子の濃度等の計算

A) 光により單位時間に單位體積中に出来る鹽素原子の數を n とし其等の一つの鹽素原子から出發する連鎖の平均生命を T_m とすれば光化學的定常狀態に於ける單位體積中の鹽素原子の數 N は

$$N = n \cdot T_m$$

で與へられる。 N より鹽素原子の分壓が計算される。反應器の容積は 165 cc. であるから Table VII より n は容易に計算される。今 (B₁), (B₂) 列の各實驗に就て之を求むれば Table XI の如くなる。

TABLE XI.

Expt. no.	$n_0 \times 10^{-13}$	T_m (sec.)	$N \times 10^{-11}$	$[Cl]$ in mm.Hg.
IX	0.99	$\frac{1}{11}$	9.0	3.3×10^{-5}
X		$\frac{1}{6.6}$		
XI	0.41	$\frac{1}{6.6}$	6.2	2.3×10^{-5}
XII	0.13	$\frac{1}{4.1}$	3.2	1.2×10^{-5}

B) 次に Bodenstein 等の與へた機構 (既出) が正しいものと假定すれば一つの環が次の環を誘生する可能率は次の如くなる。

$$a = \frac{k_4 [Cl_2]}{k_4 [Cl_2] + k_5 [Cl]} \cdots \cdots (a)$$

一方論議の部の (I) の (c) 式より

— (原 報) —

(80) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

$$\nu_m = \frac{1}{1-a}$$

故に

$$a = \frac{\nu_m - 1}{\nu_m} \dots\dots\dots (b)$$

(a) と (b) より

$$\frac{k_4[Cl_2]}{k_4[Cl_2] + k_3[Cl]} = \frac{\nu_m - 1}{\nu_m} \dots\dots\dots (c)$$

(c) に於て我々は既に $[Cl_2]$, $[Cl]$ 及び ν_m を知つてゐるから $\frac{k_4}{k_3}$ を計算する事が出来る。實驗第九, 第十の結果を用ふれば

$$\frac{k_4}{k_3} = 0.000054$$

又實驗第十一, 第十二の結果を用ふれば夫々 0.000061, 0.000052 となり略々

$$\frac{k_4}{k_3} = 10^{-4}$$

となる。

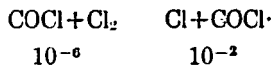
論議の部の(I)にて計算せる如く一つの環に要する時間は約 $\frac{1}{5300}$ 秒であるが Bodenstein 等の機構に於て (2), (3) は常に平衡状態にあると考ふるが故に (4) なる部分反應が $\frac{1}{5300}$ 秒を要すると見てよい。然るに實驗第九, 第十, 第十一, 第十二に於ては $[Cl_2] \div 300 \text{ mm.}$ であるから一個の $COCl$ はフオスゲンを生成するまでに $10^{10} \times \frac{300}{760} \times \frac{1}{5300} \div 10^4$ 回鹽素分子と衝突する。又 $\frac{k_4}{k_3} = 10^{-4}$ であるから部分反應 (5) の衝突の有効率は 10^{-2} となる。若し Bodenstein 等の機構が正しくなければ之等の數値は無意味なものである事は言を俟たぬが、之等の値は決して法外なものではない。今参考の爲に他の反應に於ける衝突の有効率を例舉してみると²⁶⁾

H+Br ₂	H+Cl ₂	H+O ₂	Cl+H ₂	H+HCl	Cl+O ₂
10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶

今我々はこの他に新しく

26) Bodenstein, Trans. Far. Soc., 27, 413 (1931)

(田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報) (81)



を得たわけである。

C) Bodenstein 等の機構が正しいと假定すると我々は以上の結果を用ひて COCl の濃度を計算する事が出来る。

實驗第九に於ては一秒間に 1 cc. 中に 5.10^{15} 分子のフオスゲンが出来る。今 COCl の濃度を $x \frac{\text{molecules}}{\text{cm}^3}$ とすれば

$$10^{10} \cdot \frac{306}{760} \cdot x \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{15}$$

故に $x \div 10^{12}$, 従て

$$[\text{COCl}] = \frac{10^{12}}{2.7 \times 10^{19}} \times 760 \div 3 \times 10^{-5} \text{mm.Hg} \div 10^{-5} \text{mm.Hg}$$

となつて [C] と同程度である。

D) 鹽素原子の濃度の極端に小なる場合の連鎖の長さに就て少しく論議したい。(B₁) 列實驗第十, 第十一, 第十二の光化學定常状態に於ける鹽素原子の濃度は (IV) の A) に於て求めた。又 $1-a$ も容易に求められるから $1-a$ と [C] の關係を圖示する事が出来る。即ち Fig. 12 の如くなる。外挿法によつて鹽素原子の濃度の極端に小なる時の $1-a$ を求むれば 0.00046 を得る。従て $v_m = 2200$ となり曩に Fig. 10 に於て外挿法によつて求めたものとよく一致する。然るに $\tau = \frac{1}{5280}$ 秒であるからこの場合の連鎖の平均生命を求むれば

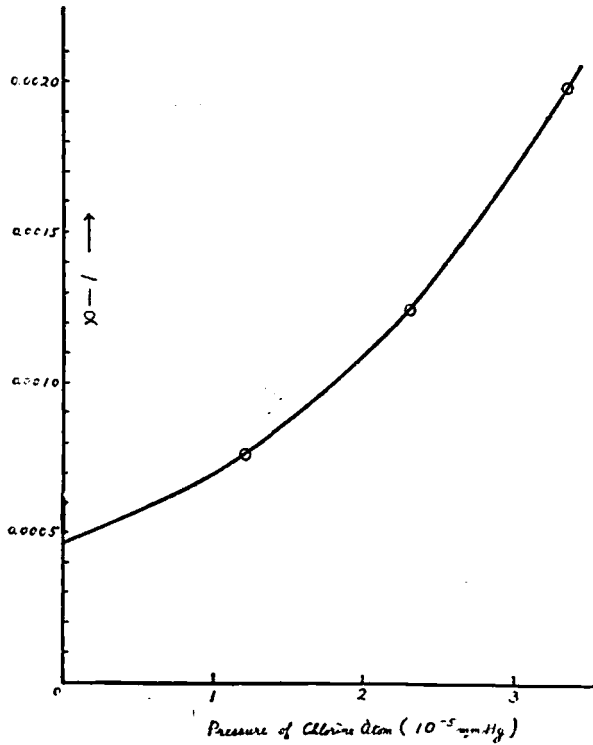
$$T_m = \frac{2200}{5280} \text{秒} \div \frac{2}{5} \text{秒}$$

となる。

扱て斯くの如く鹽素原子の濃度が極端に小なる場合には連鎖は氣相中で切れるより以前に器壁に達し其處で切れると考へられるから連鎖の平均生命は鹽素原子が擴散により器壁に達するまでに要する平均の時間と殆ど同じであると見做し得るであらふ。故にこの擴散に要する時間を求むれば上に求めた T_m と同一程度のものとなるべきである。故に我々は Einstein-Smoluchowski の擴散方則を用ひ

(83) (田村幹雄) 鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て (第一報)

Fig. 12



てこの時間 t_m を求めてみよう。この法則によれば

$$t_m = \frac{\Delta X^2}{2D}$$

然るに反應器の直径は 3.7 cm. であるから Schumacher 及び Stieger が行つた如くして計算すれば $\Delta X = 0.79$ cm. となる。又 $D = \frac{0.30 \times 760}{P}$ である。こゝに P は瓦斯の全壓であつて我々の場合には $P = 400$ mm.Hg であるから

$$t_m \doteq \frac{1}{2} \text{秒}$$

となる。即ち豫期した如く T_m と t_m は同一程度のものである。

—(原 報)—

摘 要

1) フォスゲンの光化學的生成の初期反應速度を研究し、且その速度の定常となつた後はよく Bodenstein 等の與へた反應速度式に當嵌る事を示した。

2) この反應の量子生成率、光の強さの變化の影響を研究したがその結果は在來の研究結果とよく一致した。

3) 遮光後の反應速度曲線の意義を明にしそれより連鎖の平均生命 T_m 及び一つの環に要する時間 τ を求めた。又 Semenoff 等の得たものと同様な關係式を導いた。

4) 一つの環が次の環を誘生する可能率 α の變化に就て種々論議した。

5) 光化學的定常状態に於ける鹽素原子及び中間生成物の濃度を計算した。

6) Bodenstein 等の提出した機構中の一二の部分反應に於ける衝突の有効率を求めた。

終りに臨み本研究中終始御懇篤なる御指導を忝うしたる堀場先生に對し厚き感謝の意を表す。

尙本研究の研究費の一部は帝國學士院並に服部報公會より補助を得た。記して感謝の意を表す。

昭和八年二月

京都帝國大學物理化學研究室に於て