

抄 録

1. HCl の 1.19μ に於ける第二上振動の寫眞撮影.
2. N_2 分子の解離熱に就て.
3. K の排氣と其の光電効果に及ぼす影響.
4. 高温に於ける石墨の排氣.
5. 水素添加觸媒による H_2 及 D_2 の吸着速度.
6. HCl の KCl による吸着.
7. Liesegang 現象の研究〔I〕 J. A. Christiansen 説.
8. 液相系反應速度決定の因子に就て; アミン類のベンゾイル化反應の分子統計學.
9. 重水素イオン(D_3O^+)の觸媒作用.
10. 水素電極による反應速度測定〔I〕エステル の鹼化.
11. 水素原子によつて誘起せられる酸化反應.
12. アルデヒド分子の分解反應に於ける活性化の様式.

1. HCl の 1.19μ に於ける第二上振動の寫眞撮影

G. Herzberg 及 J. W. T. Spinks, Z. Physik, 89, 474-9 (1934).

多原子分子の赤外に於ける廻轉振動帯は Mecke 一派の人々によりて赤外乾板に撮影せられ詳細な研究が遂げられたものがあるが、二原子分子に就ては今迄行はれてゐなかつた。著者等は HCl の第二上振動に相當する ($3 \leftarrow 0$) 帯を $11800-12250\text{\AA}$ の範圍で非常に大なる分散度を以て寫眞に撮影し、一層正確な分子恒数並びに Cl の同位元素効果を測定する事が出来た。乾板は新しい Agfa-Infrarot-Platte を使用した。實測の精密度は 0.02 cm^{-1} である。分析の結果は HCl^{35} 及び HCl^{37} に屬する P, R 枝を夫々數本づゝ認め、次の如き恒数を定め得た。(重要なもののみを挙ぐ)

ω_e	$x_e \omega_e$	B_0
2989.00 cm^{-1}	51.65 cm^{-1}	10.43996 cm^{-1}
α	r_e	
0.30188 cm^{-1}	$1.2717\text{\AA}$	

同位元素に依る線の隔りは約 6 cm^{-1} に達し、之より同位元素効果の公式により非常に正確に兩原子の質量比を定める事が出来る。斯くして Aston の得た値 34.983 及 36.980 は ± 0.002 の精密度で確かめられた。(北川)

2. N_2 分子の解離熱に就て

G. Herzberg 及 H. Sponer, Z. physik. Chem.

[B], 26, 1-7 (1934).

分光學的に N_2 の解離熱が決定され得るが Sponer 等によりて以前は随分高すぎる値が與へられ、之迄正確な N_2 の解離熱は知られて居なかつた。著者等に依ればこの値は更に低められ

$$D = (7.34 \pm 0.02) \text{ Volt} = 169.3 \text{ Kcal}$$

を最も正確な値として信すべきであるとしてゐる。

その根據とする所は、其後 N_2 (正規状態= $X^1\Sigma^+g$) の 1st. 及び 2nd. positive groups に屬する發光帯 ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma^+g$ 及び $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) には共に Predissociation が存在する事が發見せられ、之より夫々の勵起分子状態の解離熱が正確に測定せられる。又最近 $A^3\Sigma^+g \rightarrow X^1\Sigma^+g$ (正規) なる intercombination に屬する發光帯が見出されたので、今迄電子衝突等によつて不正確に測定されてゐた準安定状態 $A^3\Sigma^+g$ の勵起エネルギーが明かにせられた (6.14 volt)。之等の値を綜合する事によつて上記の結果に到達する事が出来る。又是等の結果より活性窒素の後發光に關して論議を試みてゐる。(北川)

3. カリウムの排氣とその選擇光電効果に及ぼす影響

F. Klauer, Ann. Physik, 20, 909-17 (1934).

1914年, Halwachs 及び Wiedmann 等が, “K の光電効果はその内蔵する氣體が減少すると共に低下する” 事を主張して以來, 多くの實驗家に依てこの事實を確める試みが繰返へされたが, 其都度, 上の結果を是認する者や, 反對結果を示す者が續出して, 今日に至るも尙, 金屬に含有される氣體の光電効果に及ぼす影響と云ふ問題に對して, 一致した實驗結果が得られて居ない。一方理論家は, 光電効果を陰極金屬自體の特性と考へて, 光電子能率と波長の關係を論究して居るが, 尙實驗結果を充分説明し得るには至つて居ない。

著者は, この光電現象の根本問題を確める爲に, 出来る丈注意して真空蒸溜を行つた K 膜に就て, その光電能力及びそれに對する水素の影響を観察した。

先づ窒素中で酸化膜を除去した K を 250 時間に亘り沸騰點に加熱しながら 4 回蒸溜を繰返し (最後の蒸氣壓: $2.10 \times 10^{-6}\text{ mm.}$)、更に之を三個の光電管に順に蒸溜して實驗に供した。その結果は次の如きものであつた。

1) 蒸溜したばかりのものは著しくその光電能率が

小である。

2) 蒸溜後放置するに従て次第にその感度を増し、24時間にして始めの約2—3倍に達した。斯くして大體一定の感度に近づく。

3) 之に約 $\frac{1}{10}$ mm の水素を加へると少しく感度の増大するのが認められる。但し12時間後に於ても大した変化はない。

4) この水素中で単放電を5秒間行へば、最大感度の部分に於て純金屬面 [(1)の場合]に比し約80倍に壓感される。放電時間を更に長くすれば、190 倍に迄も増感する事が出来る。

要するに、少く共水素添加が K の光電能力に非常な影響を及ぼすと云ふ事は確められた。従て、感光金屬のみの特性から、感光能率曲線の計算を行ふ丈では不充分であらうと結論して居る。(後藤)

4. 高温に於ける石墨の排氣

I. A. Eltzin 及 A. P. Jewlew, Sow. Phys., 5, 687-705 (1934).

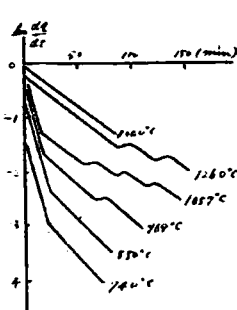
水銀整流器の陽極に用ひられる石墨は使用時に於て 700—800°C に加熱せられるが、其時内部から氣體が排出するのを避ける爲には、製作に際して幾も充分石墨の排氣を行つて置く必要がある。普通この目的で、高周波爐中で 900—1000°C に加熱しながら排氣したり、マツフル爐中で 1000°C にて2時間位排氣したものを實用に供して居る。この際行はれる排氣現象を考究する爲に次の如き實驗がなされた。

試料としては三種の石墨を用ひ、之を棒狀となし、電氣的に加熱しながら此時起る排氣速度を Pirani の壓力計で測つた。

この加熱温度はパイロメーターで測定されたが、試料が可成の大きさを有する爲内部の温度分布を考へねばならない。之に對して著者は理論的に之を導いて、表面温度 1000°C の時中心温度は 1000.375°C と云ふ値を得た。

斯くして、石墨の排氣速度 $\frac{dq}{dt}$ の對數と時間の關係を求めて次圖の如き結果を得た。

即ち、約 1000°C 以下に於ては最初の急峻な部分(第 I 曲線部)と之に續く緩漫な部(第 II 曲線部)が認められたが、著者は、この第 I 曲線部を主として表面に吸着された氣體の排出に歸し、第 II 曲線部を内部からの擴散に依る排氣に歸した。而してこの表面排氣速度式としては次の如く與へられた。



$$\frac{dq}{dt} = \alpha q_0 e^{-\alpha t}$$

但し、 α は恒數、 q_0 は最初の表面吸着量を示す。即排氣速度の對數は時間に對して直線關係を示し、 α はその傾きを與へ、且つこれが吸着熱に對應する値を示す。而して、第 I 曲線部及び第

II 曲線部の傾き α と $\sqrt{T}$ (T : 絶對温度)との積は夫々に大體恒數となる事が認められた。これは前者に於ては吸着熱が $\sqrt{T}$ に比例し、後者に於ては擴散係数が $\sqrt{T}$ に逆比例する事を意味するものと考へられた。

969°C 以上に於て認められた第三の屈曲點(排氣速度の増加を示す)は連續加熱に依る固體面に起る構造の變化に歸せられた。

試料の直径を變へると、第 II 曲線部の傾きが、これの自乗に逆比例して變化する事を認めた。

第 I 曲線部は試料の温度を 1100—1200°C にすると消失する。これは高温に於ては表面吸着層が殆んど消滅する爲と解された。

第 II 曲線の傾き α が $\frac{Q}{T}$ (Q : /g mol に對する吸着熱)に比例するとすれば、 αT が Q に比例する値として與へられたが、實驗結果に於ては、試料の種類に依て T の上昇と共に αT が増加するものと減少するものが存在する事が認められた。

結局石墨の完全掃氣は事實上殆ど不可能であるが、水銀整流器用電極としては、1300—1500°C に加熱して、3時間排氣したものは充分使用に堪える事を確めた。之を一旦外氣に曝して24時間放置しても表面吸着が主として起るのみで、これの排毒は比較的容易であつた。

上の排氣は水素中で加熱する事に依て促進される事は認められなかつた。

最初の10分間及びその後の40分間に排出された氣體を分析して夫々次の如き結果を得た。

CO₂: 34%, CO: 58%, N₂: 8%.

CO₂: 0%, CO: 68%, N₂: 32%. (後藤)

5. 水素添加觸媒による H₂ 及 D₂ の吸着速度

J. Pace 及 H. S. Taylor, J. Chem. Phys.,

2, 578-80 (1934).

活性化吸着速度は Taylor により E なる活性化エネルギーを有する気体分子が、觸媒の単位表面に衝突する数に等しいとすると

$$V = \frac{1}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \bar{w} e^{-E/RT} \quad (1)$$

にて與へられる。茲に $\bar{W}$ は根平均自乗速度、 N/V は氣體の比重である。又 Ward により活性化吸着を擴散現象とすると其の速度は

$$S = 2aC_0(Dt/\pi)^{1/2} \quad (2)$$

で與へられる。茲に S は時間 t 間に吸収される量、 a は觸媒の表面積、 C_0 は表面の吸着濃度、 D は擴散恒数である。次に Lennard-Jones によりこれを活性化移動 (migration) とすると其の速度式は

$$S = \Lambda C_0 \bar{w} e^{-E/RT} \sqrt{2\tau_0/\pi} \quad (3)$$

となる。茲に於て Λ は觸媒表面に存在する全細隙の周囲の長さ、 τ_0 は吸着原子の垂直振動の週期である。

扱て H_2 及 D_2 の零度エネルギー差は 1800 cal である。故に此の兩者の活性化エネルギー E に於て此れ丈の差があるべきである。然らば(1)或は(3)により其の吸着速度の比($r_{H_2}:r_{D_2}$)は 8.5:1 となる。若し H_2 及 D_2 に於て E が等しいとしても、 $\bar{W}$ の相違(質量相違により)により此の比は 1.414:1 となるべきである。又 (2) によれば $r_{H_2}:r_{D_2} = (2)^{1/2}:1$ となることが豫想される。

實際に H_2 及 D_2 の Cr_2O_3 觸媒、 $ZnO-Cr_2O_3$ 觸媒、支持 Ni 觸媒等につき吸着速度を測定せしに實驗誤差範囲内に於てよく一致することを見た。(測定装置は普通のもの、測定温度は $110^\circ-184^\circ$) 此の驚くべき事實は活性化吸着が前三者の何れの機構によつても起らぬことを立證するものである。此の實驗事實に基づき活性化エネルギーは吸着氣體分子に必要なものではなく固體表面原子が吸着に都合よき間隙を取るために必要なものとした。著者等の研究室の Evans 氏は此れを理論的に考察しつゝありと云つてゐる。又此の實驗事實は均一系及不均一系氣體反應に於て衝突説より其の反應機構を論ぜんとする場合に根本的な重要性を有すると云つてゐる。(李)

6. HCl の KCl による吸着

R. S. Bradley, Trans. Farad. Soc., 30, 587-96 (1934).

HCl の KCl による吸着速度は非常に遅い。之が所謂活性化吸着によるものであるか或は内部細隙への

擴散によるものであるかを明かにせんとするのが此の論文の目的である。

實驗結果 實驗は石英製 torsion balance (敏感度: $3.21 \times 10^{-8}g$) を用ひて定壓下に於ける吸着量を時間の経過と共に秤るのである [實驗温度: 室温, 壓力: 25.5~286.5mm]。斯くして次の如き結果を得た。(A) 吸着量 S を $t^{1/2}$ に對して圖示したるに吸着初期に於ては直線をなすが後期に於ては曲線をなす。(B) $\log(S_\infty - S)$ を t に對して圖示したるに此の場合には初期に於ては彎曲するが後期に於て直線となる。茲に S_∞ は吸着飽和値である。

考察 今此の現象を外部表面に吸着されたる HCl が内部細隙に擴散することによつて起ると考へるならば或時間 t に於ける吸着量 S は擴散式 $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ (n : 濃度, D : 擴散恒数) の解を求め此れより $\left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0}$ を計算して $S = \int_0^t -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0} dt$ に代入することによつて求められる。今此の擴散式の解法に於て細隙の長さ $l = \infty$ と假定すると

$$S = 2\lambda n_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1)$$

にて與へられる [λ : 細隙の全周囲の長さ, n_0 : 外部表面に於ける吸着濃度]。(1) により (A) なる實驗結果がよく説明出来る。又後期に於て $S/t^{1/2}$ 曲線が彎曲するは $l = \infty$ が満足されないことによることが解る。此處に於て l 有限として擴散式の解を求め S を計算すると次の如くなる。

$$S = S_\infty - b' \left[e^{-ct} + \frac{1}{9} e^{-9ct} + \frac{1}{25} e^{-25ct} + \dots \right] \quad (2)$$

此處に於て

$$b' = \frac{8n_0\lambda}{\pi^2} \quad (3)$$

$$c = \frac{\pi^2 D}{4l^2} \quad (4)$$

$$S_\infty = n_0 l = \frac{b' \pi^2}{8} \quad (5)$$

(2) により實驗結果 (B) がよく説明出来る。今 (3) 及 (4) より $n_0 D^{1/2}$ を求め此れを (1) に代入すると

$$S = \frac{b'}{2} (\pi ct)^{1/2} \quad (6)$$

となる。實驗曲線より S_∞ を求め、此れを (5) に代入して b' を求め、此れを更に (6) に代入して c を求むるならば (2) によつて S を計算することを得る。斯くして得たる計算値は實測値とよく一致することを見

た。又此の計算に使用したる b' , c , S_{∞} 等は夫々 (3) (4) 及 (5) の要求と一致することを見た。即ち b' , S_{∞} は n_0 従つて平衡蒸 p に比例すること、 c は此れに無関係に定温下に於ては恒数なることである。(1) より S/f 圖の直線部の傾斜 f も n_0 に比例するが故に $S_{\infty}/f = \frac{h\pi^2}{2D^2}$ となつて n_0 従つて p に無関係な恒数となるが此れも實驗と一致した。今 f が温度に無関係であるとすれば S_{∞}/f 値の温度による變化は D の影響によることが解る。故に S_{∞}/f の温度による變化より活性化熱を計算すると 7090cal となつた。

上述の如く此の場合に於ける實驗結果が擴散によつてよく説明出来るが此れを以つて活性化吸着の起つて居ない證左とすることは出来ない。何んとなれば後者の場合にも前者と同様な式が適用されるからである。然しながら此の兩者の確然たる相違は其の活性化熱に存在するとした。何んとなれば活性化吸着の時には其の活性化熱は斥力に打ち勝つに必要なるエネルギーであつて、擴散の時には内部表面に吸着されたる分子が脱着するに要するエネルギー即ち吸着熱に等しいからである。故に此の場合の實驗値 7090cal が吸着熱に等しきや否やを見んとして次の如くして理論的に吸着熱を計算した。

NaCl 表面に HCl が吸着する時の吸着熱は此れを二つの項に分けて考へることが出来る。一つは電氣的吸着によるものであつて他は van der Waals 吸着によるものである。前者は $\mu\phi + \frac{1}{2}\alpha F^2$ にて與へられる (μ : HCl の双極子能率, ϕ : NaCl 表面のポテンシャル, F : 其の力場の強さ, α : 分極率)。此處に $\mu\phi$ は双極子の靜電的吸着による項であつて、 $\frac{1}{2}\alpha F^2$ は分子の分極によるエネルギーである。 ϕ 及 F に Lennard-Jones 及 Dent の理論式 [Trans. Farad. Soc., 24, 92 (1928)] を適用し $\mu = 1.03 \times 10^{-18}$ e.s.u., $\alpha = 1.95 \times 10^{-24}$ なる數値を代入して此の値を求めると 4300cal となる。van der Waals 力による吸着熱を Lennard-Jones [Trans. Farad. Soc., 28, 333 (1932)] の方法により求めると 3000 となり此の兩者の和はよく實驗値と一致した。故に本實驗に於ける緩慢なる吸着は活性化吸着にあらずして擴散であるとした。(李)

7. Liesegang 現象の研究 (I) J. A.

Christiansen 説

J. A. Christiansen 及 I. Wulff, Z. physik.

Chem. [B], 26, 187-94 (1934).

本論文の目的は擴散粒子の運動に de Broglie 方程式 ($\lambda = \frac{h}{m'v}$, m' : 粒子の質量) 及 Schrödinger の波動方程式が適用されると假定して Liesegang 現象を波動力學的に考察せんとするにある。一般に擴散粒子の擴散速度は $\lambda \sqrt{\frac{D}{t}}$ ($D \sim 10^{-5}$) で與へられるが故に其の平均速度は非常に遅く、斯るものに對しては λ は觀測可能な數値となつて来る。∴ $h = 6.55 \times 10^{-27}$ であつて $m' = \frac{100}{6.06 \times 10^{25}}$ とすれば $\lambda \sim 40 \cdot 10^{-6} \frac{1}{v}$ となるからである。著者等は $Ag_2Cr_2O_7$, PbJ_2 , $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, MnS 等によつて生ずる Liesegang 層間の距離 $\bar{x}$ が $\lambda/4$ と相等しき事より、 $\bar{v}\bar{x}$ ($\bar{v}$ は Liesegang 層の進出速度の實測値) を算出せしにそれは理論の要求する値と略々(次數に於て)一致することを見た。即ち $\bar{v}\bar{x} = \bar{v} \frac{\lambda}{4} = \frac{1}{4} \frac{h}{m'} = \frac{3.94}{4} \cdot 10^{-3} \frac{1}{M}$ (M : 分子量)。又著者等は Morse 及 Pierce の研究結果 $\frac{x^2}{t} = \text{const.}$ (x : 沈澱の生成せる場所の座標, t : 其の生成時間) より速度を求め、此れを更に de Broglie 式に代入して $\frac{x^2}{t} = 2 \frac{x}{\lambda} \cdot \frac{hN}{M}$ なる關係を得た。即ち x^2/t 及 x/λ が共に恒数にならなければならぬ。此の關係を實驗について調べしに此れも或る限定された範圍内に於て成立することを見た。斯くて理論を、もう少し詳しく展開せんとして次の如く考へた。

$x^2/t = \text{const.}$ なる關係から擴散粒子の平均速度として $v = \frac{x}{2t}$ を得る。此れより波数は $\bar{v} = \frac{M}{Nh} \frac{x}{2t}$ として與へられる。此れを Schrödinger 方程式 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + 4\pi^2 \bar{v}^2 \psi = 0$ に代入し

$$\frac{\pi^2 M^2}{h^2 N^2} \cdot \frac{x^4}{t^2} = m^2 + \frac{1}{4} \quad (m: \text{恒数}) \dots \dots (1)$$

と置くと $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{m^2 + 1/4}{x^2} \psi = 0$ なる式を得る。1) 此の式的一般解は $\psi_m = x^{\frac{1}{2}} [A_m x^{1/4} + B_m x^{-1/4}]$ にて與へられる。此處に於て ψ は擴散粒子の波動函數にして、此れが $x_1 \sim x_2$ に於て Orthogonal であり且つ normalize すると云ふ條件を導入すれば確率濃度或は粒子濃度は $w_x = \psi^2$ で與へられるものである。此の場合には

$$w_x = e^{-a/m} [AA^* e^{-2b} + BB^* e^{2b} \pm (AB^* e^{2ia} + A^* B e^{-2ia})] \dots \dots (2)$$

である。此處に於て

$$a + ib = \log x^m \dots\dots\dots(3)$$

とした。(2)により濃度 w_x が一義的に定るものでない事が解る。故に沈澱の起る場所は w_x が一義的に定る条件即ち

$$\left. \begin{aligned} AB^*e^{2ia} + A^*Be^{-2ia} &= 0 \dots\dots\dots(a) \\ \text{或は } [AB^* + A^*B]\cos 2a &= 0 \dots\dots\dots(b) \\ [AB^* - A^*B]\sin 2a &= 0 \dots\dots\dots(c) \end{aligned} \right\} (4)$$

を満足しなければならぬ。(4)は

$$\left. \begin{aligned} 2a &= \frac{\pi}{2}(2r+1)[r: \text{整数}] \dots\dots\dots(a) \\ AB^* &= A^*B \dots\dots\dots(b) \\ \text{或は } A &= \pm B \dots\dots\dots(c) \\ A^* &= \pm B^* \dots\dots\dots(d) \end{aligned} \right\} (5)$$

なる時に成立する。(3)より x を求め (5)_a なる条件を代入すると

$$x = \left(x^{\frac{1}{2}}\right)\left(x^{\frac{1}{2}}\right)^* = e^{a/m} = e^{\frac{\pi}{4m}(2r+1)} \dots\dots\dots(6)$$

となる。故に $\log x$ の間隔は等しいと云へる〔筆者註、 r は層の番號と解してよい。尙脚註 2) 参照〕。此れは實驗によつて近似的に成立するものであることが解つた。又 w_x は

$$x^{2im} + x^{-2im} = 0 \dots\dots\dots(7)$$

なる時にも一義的に定めるものであり〔筆者註、此れは (3) (4)_a 及 (5)_b から導き得る〕 x は (7) を解いて (6) の如く與へることが出来る。今 $x^{\frac{1}{2}} = y$ とすると $y^{2m} + y^{-2m} = 0$ となる。此より r が任意の整数値²⁾をとる時左邊はあらゆる數値を取り得るけれども、其の根從つて (7) の解は $2m$ 個しか存在しない事が解る。即ち Liesegang 層の數は $2m$ 個しか存在しない事が云へる。實驗的に $Ag_2Cr_2O_7$ につき層數を調べしに平均 65 であつて $m=32$ であることが解つた。然るに (1) に實測値の x 及 i を代入して得る m 及 (6) により $\log x$ と r ²⁾ の關係を圖示し、其の曲線の傾斜より求めたる m の數値は略々實測値に等しき事が解つた。次に m につき考察せる所あり、本理論をよりもつと正確に展開せんには如何にすべきかにつき著者等の考へを述べて居る。又 W. Ostwald の過飽和説の弱點を指摘し、著者等が $Mg(OH)_2$ につきなしたる實驗結果は O 説に反するものであると云つてゐる。因に本説を支持せんとして $Ag_2Cr_2O_7$ につき得たる著者等の實驗結果は逐つて發表する由。(李)

1) 原文に於ては粒子一個の質量 m' と其の分子量 M とを混同してゐるが此れは誤りである。故に () 式及 () 式等に於ても $m' = M/N$ と置いて置いた。斯くしなければ實測値の $m=32$ は決して求められるものではない。

2) 此處に r は $-2m \sim 2m-1$ 間の整数を取り得る。然しながら $0 \sim 2m-1$ 間の數値は物理的意味を有すれども、 $0 \sim -2m$ 間の數値は全然物理的意味を有せざるものであつて、唯々 () の條件を満足するのみである〔筆者註〕。

3) 原文には $\log x$ と i と置いてゐるが此れは $\log x$ と i の數値

8. 液相系反應速度決定の因子に就て、

アミン類のベンゾイル化反應の分子統計學

C. N. Hinshelwood 及 E. G. Williams,

J. Chem. Soc., 1079-84 (1934).

溶液内で見二分子反應で而も反應の變化の速度が分子の活性化の速度よりも遙に小なる例が見出されてゐる。ベンゼン溶液に於けるアミンのベンゾイル化反應もかゝる種類のもので著者はかゝる種類の反應は中性分子間に起るものと考へ其の反應速度を次の式で示してゐる。

$$10^3 Nk = P \cdot Z_{AB} \cdot e^{-E/RT} \dots\dots\dots(1)$$

ここに N はアボガドロ數、 k は反應速度恒數、 Z_{AB} は A, B 分子間の衝突數であつて、 P は活性化以上の或る條件が満足させられると云ふ確率をあらわす因子で、此の條件は反應の瞬間に於ける分子の正しき定位、溶媒分子の存在の必要なる事及量子力學的制限に打ち勝つべき、Perturbing force についての要求等を含む。目下の反應では P は 10^{-7} 程度である。著者は本論文では第一にベンゼン環に於ける置換體の影響は主として E 或は P に於ける變化なりやを論じ、次に P 其のものの性質を更に確めてゐる。反應としてはアミンと鹽化ベンゾイル及夫々の meta, para に於ける Cl , CH_3 , NO_2 等の置換體相互の反應を取り扱い、結果は何れの反應も普通の二分子反應の式であらわされる事を示してゐる。各種反應の活性化エネルギー E の觀測値と $\log(kM^{\frac{1}{2}} \times 10^4)$ とは略直線となり、之は置換體が主として E に影響し P に無關係なりとした場合の (1) の變形式 $2.303 \log kM^{\frac{1}{2}} = \text{const} - \frac{E}{RT}$ のあらわす直線と略一致する。茲に M は分子量の逆數の和である。從つて著者は置換による k の變化は主として E の變化によつて説明されるとしてゐる。此の結果は P が 10^{-7} 程度である目下の反應では特に興味ある事柄である。 P の性質は兎に角或る溶媒中では或る範圍の大きさを有し置換によつて起るベンゼン環に於る内部の電氣的變位には影響されないと結論してゐる。

る。次にかゝる反應では溶媒は分子間の作用を決定する上に根本的な役割をなす事は上述の反應をニトロベンゼン中で行ふと反應速度は 100 倍程も増大する事より明かである。従つて反應し得る分子数の活性化衝突數に對する比が、溶媒分子の此の活性化衝突の間に存在すべき確率即ち P によつて測定されるか否やが問題となる著者は此の問題を解決する爲に混合溶媒中で反應を行つてゐる。即ちベンゼンを溶媒としたアニリン及 m -ニトロアニリンのベンゾイル化に於いてニトロベンゼンを加へると反應速度は直線的に増加する。此の直線的増加を著者は溶媒分子との三元衝突によるものとし、三元衝突數の方程式中の衝突期間がすべての活性化された分子の三元衝突が有効なる様即ち P が單に溶媒分子の存在のみを示す確率なる條件を満たす様に其の値を計算して 10^{-20} sec としてゐる。然るに衝突分子が互の分子距離内にある時間は 10^{-11} — 10^{-13} sec で全く一致しない。故に活性化分子の三元衝突はすべて有効ではなく、 P は單に溶媒分子の存在の確率のみを示すものではない。かくして P は活性化には無關係で、しかも溶媒分子との三元衝突による純粋な力學的因子として説明する事が出来ないとしてゐる。(前谷)

9. 重水素イオン (D_3O^+) の觸媒作用

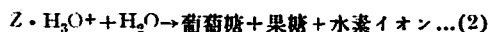
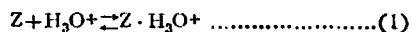
E. A. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. [B], 26, 272-80 (1934).

H_3O^+ 又は D_3O^+ を觸媒とする葡萄糖の變旋光速度及蔗糖の轉化速度は $k_{\text{beob}} = k_{H_3O^+} + k_{D_3O^+} [H_3O^+]$ 又は $k_{\text{beob}} = k_{D_3O^+} + k_{D_3O^+} [D_3O^+]$ に依つて示し得る。著者は $k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$ の温度に依る變化を研究し、興味有る結果を得て居る。

實驗に依ると $k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$ は、葡萄糖の場合は、 9°C — 35°C の間に於て温度の上昇と共に 0.53 から 0.77 に上昇し、蔗糖の場合は 18°C — 45°C の間に於て温度上昇と共に下降し 1.80 から 1.38 となる。凡その見積りでは、沸騰點附近では兩者共に $k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$ が 1 になる様である。此れは兩同位元素の物理的性質は温度上昇と共に相近づくこと云ふ G. N. Lewis の主張と一致する。

普通の温度で上述の如く葡萄糖の變旋光速度が常水中より遅くなるのは活性化熱の變化 ($q_{D_3O} - q_{H_3O} = 1250\text{cal}$, $q_{D_3O} - q_{H_3O} = 550\text{cal}$) に依る物で、著者は此れを零度エネルギー及トンネル効果に依つて討議してゐる。

所が蔗糖の轉化速度 ($k_{D_3O^+}$) が却つて常水中より速くなる事は以下の如く説明してゐる。(z は蔗糖分子とす)



(1)の平衡は速に成立し(2)は徐々に進むとす。 D_3O^+ に就いても同様の關係が成立するが、斯く考へると中間生成物 $Z \cdot D_3O^+$ の方が $Z \cdot H_3O^+$ より安定なる事を證する事が出来るから、従つて D_3O^+ の存在の時の方が、 $Z \cdot D_3O^+$ の濃度がより大となり従つて大なる反應速度を示すと考へ得る。

亦重水中の反應の方が速くなる現象は最近

K. Schwarz がエステルの加水分解速度にも認めたもので、此等から見ると重水中の水素イオンを觸媒とする反應には二種類有り、常水中より遅くなるものは葡萄糖と同様の機構に依り、亦速くなる反應は中間物質の生成に依り反應が進むものであると結論してゐる。(仲田)

10. 水素電極に依る反應速度測定

(I) エステルの鹼化

G. J. R. Krige 及 K. Hollow, Trans. Farad. Soc., 30, 644-8 (1934).

酸性度を變化する反應の速度測定に滴定法、電氣傳導度法は良く用ひられる方法であるが著者は水素イオン濃度測定の標準たる水素電極を用ひる新たなる方法により先づエステルの鹼化速度の測定を試みた。

水素電極は此の目的に適した Rideal 型を用ひ1分間に約1單位の P_H に調節記録出来るもので鹼化速度の最大なる反應當初に於ても P_H の變化は5分間に約1單位であるから本電極の時間の遅れは無視し得る。此の水素電極は反應容器と寒天の橋により連結せられ、此の反應容器は更に飽和 KCl 溶液を通じて甘汞標準電極に連結される。以上形成された電池の c.m.f. (E) を測り P_H を求め水のイオン積より P_{OH} を算出する。

反應には N/50 NaOH と N/50 ethyl lactate を用ひ 15° , 25.3° , 34.9° にて測定せる結果は各實驗共良く一致した速度恒數を得た。時間 $t=0$ の時の E の値は N/50 NaOH と同容積の純水を入れて測つたが、之は作用係數を用ひ N/100 NaOH の P_H を計算して求めた値と充分一致する。然し $t=\infty$ の E の場合は強鹽基と弱酸よりなる鹽類溶液の加水分解式 $P_H = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C$ を用ひて計算した値は

實測値より稍小となる。之は該式が非常に稀薄な溶液の場合及び加水分解度が1に對して無視し得る程度である必要がある爲である。然し各實驗共エステル濃度の逆数は時間tに關し充分直線的關係を示し温度係数は他の實驗結果 1.80 と良く一致する。(松山)

11. 水素原子に依つて誘起せられる酸化反應

K. H. Geib u. P. Harteck

Z. physik. Chem. [A], 170, 1-19 (1934).

H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 及び C_6H_6 の中いづれか一種の瓦斯と酸素との混合瓦斯に Wood 及び Bonhoeffer の方法で作つた H 原子を加へる事に依つて誘起される酸化反應を $-190^\circ C$ より $+100^\circ C$ に至る範囲内で研究して次の如き結果を得た。著者は先ず H 原子は CO 或は CH_4 と直接反應しない事を確めた。次に H_2 と O_2 の混合瓦斯に H 原子が作用した時に生じる水の量は -190° から $+100^\circ$ に至る範囲内では同一程度のものであり一方 H_2O_2 は -80° 以下に於ては生成されるがその量は温度の低下と共に急激に増大した。水或は CO_2 を生成する反應 $H+O_2+H_2=H_2O+OH$, $H+O_2+CO=CO_2+OH$ の活性化熱は非常に小であるから低温に於ても之等の反應は起る。 H 原子は O_2 と結合して HO_2 となり得るが之が更に後續反應を起すには相當な活性化熱を要するものでこの HO_2 生成の反應は反應連鎖が長く續く事を妨げる。次に適當な條件のもとに於ても OH 基をその吸収帶によつて證明し得る程度 (0.02m 以上) に依る事が出来なかつたが之は OH が H_2 , CO 或は OH 自身と可成り速に反應する爲であると考へられる。尙著者は H , O_2 , H_2 , OH , HO_2 , CO 等を含む色々の反應の常温に於ける衝突の有効率を評價してゐるがその主なるものを挙げると

- a) $H+O_2+H_2=HO_2+H_2$ 約 0.01,
- b) $H+O_2+O_2=HO_2+O_2$ 約 1,
- c) $H+O_2+H_2=H_2O+OH$ 約 0.1,
- d) $H+O_2+CO=CO_2+OH$ 約 0.1
- e) $H+O_2+CH_4=H_2O+CH_3+OH$ 確でないが 0.01 以上らしい,
- f) $2HO_2=H_2O_2+O_2$ 約 1,
- g) $H+HO_2+M=H_2O_2+M$ 約 1,
- h) $H_2O_2+H=H_2O+OH$ $0.5 \cdot 10^{-4}$,
- i) $H_2O_2+H=H_2+OH_2$ b) より小,
- j) $HO_2+H_2=H_2O+OH$ 10^{-5} 以下,

- k) $HO_2+CO=CO_2+OH$ d) に劣るらしい,
- l) $2OH+M=H_2O_2+M$ 低温の場合を除いては m) n) 或は o) に劣る,
- m) $2OH=H_2O+O$ n) より速いらしい,
- n) $OH+H_2=H_2O+H$ 恐らく速い,
- o) $OH+CO=CO_2+H$ 恐らく速い.

(田村)

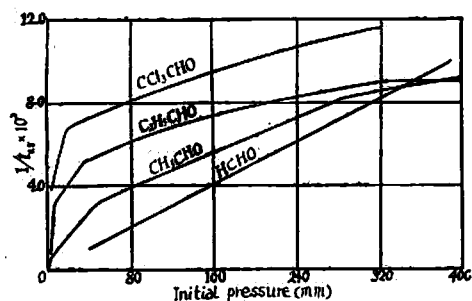
12. アルデヒド分子の分解反應に於ける活性化の様式

C. N. Hinshelwood, C. J. M. Fletcher, F. H. Verhoek 及 C. A. Winkler, Proc. Roy. Soc. [A], 146, 32733 (1934).

一般に氣體の分解反應に於て半變時間の逆数を縦軸とし初壓を横軸として圖示すれば、最初原點より上昇し滑かに屈曲して遂に横軸に平行になるが如き曲線の得られる事は Lindemann の理論によつて説明される處である。然るに Hinshelwood 一派の研究者は疊に酸化窒素並びに アセトアルデヒドの分解反應に於て附圖の如く數個の傾斜を異にする直線より成るが如き曲線を得、更に本論文並びに續く論文 [Proc. Roy. Soc. [A], 146, 334-62 (1934),] に於て多くの實驗によつて斯かる事實を見出してゐる。

斯くの如く折れ曲つた曲線は其各部分に於て最初上昇し次に横軸に平行となる多くの曲線の集合であると見られる處から各部分は夫々活性化分子の異なつた形に相當するものと考へられる。一個の曲線部分に就き其上昇部分は二次反應を示すものであり、其傾斜は活性化分子の生成速度を表はし、水平部分の高さは活性化分子の分解の確率を表はすものである。アセトアルデヒド分子は分解に際して水素原子の移動並びに C-C 結合の切斷によつて CO と CH_3 とに分解する。故に衝突によつて直接此二つの結合部分以外に與へられたエネルギーは此部分に移らねば分解を起さない。複雑分子になればどの部分からエネルギーが與へられるかによつて種々の活性化様式が存在する譯である。

著者等は種々のアルデヒド類、即ち フォルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニツクアルデヒド及び三鹽化アセトアルデヒド (クロラル) に就て附圖の如き曲線を得た。之を見れば分子が複雑になるに従つて曲線の上昇部に多くの部分を生じて来る。最も簡単な フォルムアルデヒドに於ては一直線であるから唯一種の活性化様式があるのみである。更



に複雑な分子になるに従つて多くの活性化様式のある事が説明される。

次に實測の活性化エネルギーに就て比較するに、高

級分子になるに従ひ、又低壓になるに従つてより大なる活性化エネルギーを要するが如き結果となつてゐる。之は複雑分子に於て内部自由度の數が増加する事によつて説明される處である。

尙附圖の曲線は活性化の機構に就て多くの興味ある暗示を與へるものである。併しアルデヒド類の分解は副反應並びに表面反應を伴ふものと考へられ、本論文の少し前に掲載された公開論説〔Proc. Roy. Soc. [A] 146, 239—71 (1934).〕に於て批評を受けてゐる譯である。此公開論説には今後の研究に對して有益なる指針が數多く與へられてゐる。(窪川)