

(田村) 塩素及び水素の光化学結合に就て

59

On the Photochemical Union of Hydrogen and Chlorine.

By

Mikio Tamura

Abstract

a) The velocity of photochemical union of hydrogen and chlorine was measured by the method of thermal analysis of reaction velocity which originated with Prof. S. Horita. The change of reaction velocity before the photostationary state and after the light off could be observed by this method with the results as shown in Tables II and IV and Figs. 1 and 2. The stationary states were reached within $1/3$ sec., and the reaction velocity practically vanished in $1/2$ sec. after the light off. There was no effect of pre-exposure—no induction period. The quantum yield in the stationary state was measured at various intensities of light, the maximum of which was $4400\text{\AA}$ or so (Table III). The effect of light intensity can be expressed by the equation $\frac{dx}{dt} = k (\text{light intensity})^{0.6}$

b) The Nernst chain was employed for simplicity, because the influence of water vapour is doubtful. The chain becomes longer and longer after the light off: yet, its mean life T_m ($=\tau\nu_m$, where τ is the necessary time for a chain link) after the light off is easily gained from Fig. 2—that is, $1/20$ sec. in Expts. I, II and III. The corresponding mean length ν_m was evaluated to be 950 from the relation of the quantum yield and reaction velocity (Fig. 4). Under our experimental conditions, thus τ must be $1/20 \times 1/950$ sec., i.e. $1/19000$ sec., where τ depends, of course, upon temperature and partial pressures of gases, especially of hydrogen.

c) We calculated the collision yield of the partial reaction $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ to be 1.4×10^{-3} . And the partial pressures of chain carriers in our experiment and in Ritchie and Norrish's, and in Kornfeld and Müller's, were calculated from the above value of τ . These partial pressures can be regarded as of chlorine atoms. The mean life of the chain was $1/20$ — $1/40$ sec. in our experiment (Table V).

d) "Dreierstoss", $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$, can not be considered to be the principal chain breaking reaction, for which the reaction $\text{Cl}_3 + \text{Cl}_3 = 3\text{Cl}_2$ may be proper, replacing Cl with Cl_3 .

e) From the effect of light intensity to reaction velocity, we must consider that the chain may be broken partly by the reaction of chain carriers with impurities and partly by the union of chain carriers themselves. This idea makes it possible, with the experiment of the stationary state, to predict how the reaction velocity increases before the photostationary state and how it decreases after the light off. The crosses in Figs. 1 and 2 were thus theoretically obtained in good agreement with the experimental curves.

The Laboratory of Physical Chemistry,

Kyoto Imperial University Nippon

March, 1934.

鹽素及び水素の光化學結合に就て

田 村 幹 雄

緒 言

鹽素及び水素の光化學結合に關しては已に多數の研究¹⁾が爲されたがその殆ど全部は光化學的定常状態に於ける反應を取扱つてゐる。然しながら反應が定常になる迄の速度變化或は遮光後の速度變化の研究も必要である事は論を俟たぬ。著者は曩に堀場教授により創案せられた熱解析方法を用ひてフォスゲンの光化學的生成の研究²⁾を行つたが鹽素及び水素の光化學結合に關して行つた同様な研究をこゝに述べる。

實驗方法及び裝置

實驗方法は曩に堀場教授及び市川博士³⁾が本反應の研究に用ひられ又著者がフォスゲンの光化學的生成の研究²⁾に用ひたものと同じであるからこゝではその大要を述べるに止める。即ちそれは反應熱による壓力の増加 Δp の時間的變化を寫真フィルム上に記録してこの記録より次の式に依つて反應速度を計算する方法である。

$$K \frac{dx}{dt} = \frac{d(\Delta p)}{dt} + k(\Delta p) \quad (1)$$

反應器内に含まるゝ混合瓦斯のモル數を n 、その比熱を s 、その比重を δ 、瓦斯狀鹽素一モルが水素及び鹽素より生成せらるゝ生成熱を Q 、反應器の容積を V 、氣體恒數を R とすれば K は次式で與へられる。

$$K = \frac{nRQ}{s\delta V^2}$$

又 k は實驗によつて求められる恒數である。故に我々は(1)式を用ひて照射開始後の任意の時間に於ける反應速度を容易に計算する事が出来るのである。

實驗裝置はフォスゲンの研究に用ひたものと殆ど同じである。唯反應器の大きさが多少異り(本實驗に於ては内徑 3.6 cm. 長さ 14.3 cm. の圓筒形の器を用ひた)、又遮光液を反應器の直前に置き且つ光源と反應器の距離を大にした點のみが異なる。

實 驗 材 料

鹽素：鹽酸酸性の鹽化加里溶液を電解して作つた鹽素を暗所で水洗し更に硫酸で洗つた後多數の硝子粒を充し 350°C に熱したる管の中を通し固體炭酸で液化して集めた。斯くして得た鹽素を液體空氣を用ひて真空中で 3 回分別蒸餾する事により精製した。各分別蒸餾毎に前後の四分の一は棄て去り又水銀蒸氣凝結式ポンプを用ひて充分排氣して不純瓦斯の除去に努めた。尙發生器中の空氣は

- 1) 極めて多數であるから此處に例舉する煩を避けるが R. O. Giffith and A. McKeown "Photoprocesses in Gaseous and Liquid Systems" (1929); Bonhoeffer und Harbeck "Grundlegen der Photochemie" (1932) 等を参照されたい。
- 2) 田村、本誌 第 7 卷 (原) 49 (昭和 8 年)。
- 3) 堀場及び市川、本誌 第 1 卷 (原) 145 (昭和 2 年)。
市川、本誌 第 4 卷 (原) 1 (昭和 5 年)。
市川、Z. phys. Chem. (B), 10, 299 (1930)。

豫め充分鹽素にて置換し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。

水素：市販の電解水素を硫酸で洗ひ約 300°C に熱した白金アスベスト上を通した後固体炭酸を用ひて乾燥した。貯藏器は斯くして作つた純粹な水素で數回洗つた。

反應器、グリーズ、壓力計等に對する注意はフオスゲンの研究²⁾の場合と同様である。

實 驗

混合瓦斯を反應器に導入せる後單に暗黒中に放置するのみでも光に對する感度は時間の経過と共に小となつた。併しながらこの感度減小の度は時間と共に小となり 2—3 時間後には感度即ち反應速度は一定となつた事から考へてこの感度の減小はグリーズからの不純物によるものと想像される。この一定となつた時の反應速度は瓦斯導入直後の速度の約 80% であつた。以下述べる實驗は總て斯くの如く感度が一定となつた後行つたものである。尙不純物を除く爲に實驗前に豫め 20 秒づつ 5 回即ち 100 秒間照射したが反應速度には殆ど全く影響が無かつた。即ち所謂 Induction Period は認められなかつたのである。

A) 照射開始後遮光までの速度變化、光の強さの影響及び量子生成率

Table I は實驗記錄の一例である。この Expt. III に於ては約 $\frac{1}{3}$ 秒間照射し次に約 $\frac{1}{3}$ 秒間暗里に保ちたる後再び約 $\frac{1}{3}$ 秒間照射したのである。Expts. I 及び II は Expt. III と同一條件で行つたものであり、之等よりも弱い光で行つたものが Expts. IV 及び V であり、更に光を弱くして行つたのが Expts. VI 及び VII である。但し之等の實驗に於ては照射は只 1 回であり Expts. III に於てのみ 2 回照射を行つた。之等の實驗記錄より計算した反應速度を示したものが Table II である。

Table I.

Expt. III. $[Cl_2]=258$ mm. $[H_2]=100$ mm. $[HCl]=7$ mm. 21°C.
Light source: a 1000 C. P. Pointolite lamp, operating from a battery supply.

The light was passed through a 78 mm of a solution $\left(\frac{CuSO_4 + 1080NH_3}{90}\right)$ (normal).

Time ($\frac{1}{3}$ sec.)	Δp (mm.)	Time ($\frac{1}{3}$ sec.)	Δp (mm.)	Time ($\frac{1}{3}$ sec.)	Δp (mm.)
Light on 0	0	8.0	0.58	23.3	0.90
0.2	0.03	8.5	0.52	23.4	0.88
0.5	0.07	9.0	0.48	23.5	0.86
1.0	0.19	10.0	0.40	23.6	0.84
2.0	0.35	11.0	0.34	23.7	0.83
3.0	0.48	12.0	0.26	23.8	0.81
4.0	0.58	13.0	0.22	23.9	0.78
5.0	0.67	14.0	0.20	24.0	0.79
6.0	0.75	15.0	0.17	24.5	0.72
Light off 6.3	0.76	Light on 15.1	0.17	25.0	0.66
6.4	0.76	15.5	0.23	25.5	0.63
6.5	0.75	16.0	0.32	26.0	0.55
6.6	0.75	17.0	0.45	27.0	0.43

6.7	0.73	18.0	0.58	28.0	0.38
6.8	0.71	19.0	0.67	29.0	0.32
6.9	0.70	20.0	0.75	30.0	0.26
7.0	0.69	21.0	0.80	31.0	0.22
7.1	0.67	22.0	0.87	32.0	0.19
7.2	0.65	23.0	0.92		
7.3	0.65	Light 23.1	0.92		
7.5	0.64	off 23.2	0.92		

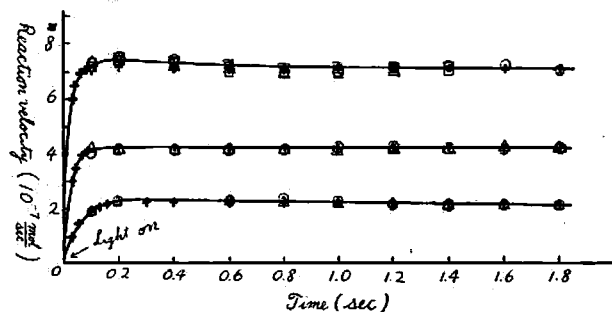
Table II.

Change of the reaction velocity during the exposure.

21°C. $[\text{Cl}_2]=258 \text{ mm.}$ $[\text{H}_2]=100 \text{ mm.}$ $[\text{HCl}]=7 \text{ mm.}$

Expt. no.	I	II	III		IV	V	VI	VII
			1st exposure	2nd exposure				
Light intensity in arbitrary unit	1	1	1	1	0.42	0.42	0.13	0.13
Time (sec.)	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7$ mol/sec.
Light on 0	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	7.35	7.29	7.39	7.04	4.03	4.20	1.92	1.89
0.2	7.56	7.46	7.46	7.56	4.16	4.16	2.28	2.28
0.4	7.39	7.35	7.25	7.32	4.13	4.16	2.31	2.31
0.6	7.18	6.93	7.11	7.25	4.20	4.16	2.24	2.38
0.8	6.97	6.93	6.97	7.07	4.27	4.24	2.34	2.31
1.0	7.07	7.00	7.11	7.18	4.24	4.20	2.24	2.14
1.2	7.14	7.04	7.04	7.11	4.31	4.24	2.14	2.17
1.4	7.25	7.04	—	7.25	4.24	4.24	2.17	2.17
1.6	7.28	—	—	—	4.27	4.34	2.17	2.17
1.8	7.14	—	—	—	4.34	4.34	2.20	2.20
2.0	7.00	—	—	—	—	4.34	2.24	2.20
2.2	6.97	—	—	—	—	4.31	—	—

Fig. 1. Reaction velocity during the exposure.



(田村) 鹽素及び水素の光化学結合に就て

63

Fig. 1 は Table II の關係を圖示したものであつて照射開始後約 0.2 秒以内に定常状態に達するを見る (圖中の + 印は後に述べる如き計算によつて得たものである). 又光の強さ I_0 と定常状態に於ける反應速度との關係は略々次式で表はされる.

$$\frac{dx}{dt} = k I_0^{0.6}$$

ここに k は恒数であつて各實驗に就てこの式で計算した値は Table III の第四行に示されてゐる. Bodenstein 及び Unger⁴⁾, Kornfeld 及び Müller⁵⁾ 等に依れば反應速度は光の強さの 1 乗に比例すると云ふ. 一方最近 Ritchie 及び Norrish⁶⁾ は 0.6 乗に比例すると云ふ結果を得たが之は著者の得た結果と全く一致するものである. 又 Chapman 及び Gibbs⁷⁾ もこの冪数は 1 よりも 0.5 に近き數であると述べてゐるが勿論この冪数は不純物に關係するのみならず又光の強さにも關係があり光が非常に弱ければ 1 に近づき又光を充分強くすれば V. Kokotschaschwili⁸⁾ の言つて居る如く 1 よりも大になる事も有り得る事であらう.

Table III.

Expt. no.	Light intensity in arbitrary unit	Reaction velocity in stationary state (10^{-7} mol/sec.)	k	Quantum yield
I } II } III }	1.00	7.14	7.1	1760
IV } V }	0.42	4.29	7.2	2490
VI } VII }	0.13	2.19	7.5	4130

著者は又量子生成率を測定して Table III に示した如き値を得た. 但し用ひた光はその波長が 4400 Å 附近のものである.

B) 遮光後の反應速度の變化

遮光後反應速度は直ちに零になる事なく初めは急激に減小し後徐々に減じて約半秒の後には實際上零となつた. Table IV は Expts. I, II 及び III に關する實測値であつて之を圖示したものが

Table IV.

Change of the reaction velocity after shutting the light off.

Expt. no.	I	II	III	
			1st Rec.	2nd Rec.
Time (sec.)	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$
Light off 0	7.14	7.14	7.14	7.14
0.1	1.05	1.19	0.88	0.88
0.2	0.25	0.18	0.39	0.49
0.3	0.14	0.04	0.11	0.28

4) Bodenstein and Unger, Z. phys. Chem. (B), 11, 253 (1931).

5) Kornfeld and Müller, Z. phys. Chem., 117, 242 (1925).

6) Ritchie and Norrish, Proc. Roy. Soc. (A), 140, 99 (1933).

7) Chapman and Gibbs, Nature, 127, 854 (1931).

8) Kokotschaschwili, Z. phys. Chem. (B), 23, 431 (1933).

Fig. 2.
Reaction velocity after shutting the light off.

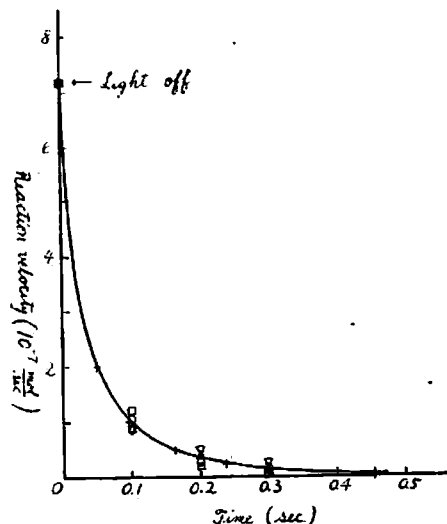
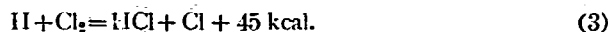
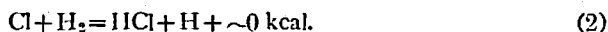


Fig. 2 である。図の曲線は最も可能な速度曲線を表はしてゐるが之は後に述べる如くして得た計算値（図中の+印）と全く一致してゐる。

論 議

A) 反應 $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ の衝突の有効率

本反應は連鎖反應であるがその機構として從來より多種多様のものが呈出されてゐる。Coehn 及び Jung⁹⁾ 或は Coehn 及び Tramm¹⁰⁾ 等によつて實驗的に示された微量の水の存在の反應速度に及ぼす影響を説明せんが爲に多くの研究者により少なからざる努力のなされたのは周知の事である。併しながら近時之等の實驗結果に疑を持つ人も少くない。即ち Rollefson¹¹⁾, Rodebush 及び Klingelhöfer¹²⁾ 及び Allmand 及び Craggs¹³⁾ は Coehn 及び Jung の見出したる如き水の影響を實驗的に認めなかつたのである。又 Bodenstein 及び Schenk¹⁴⁾ も Coehn 及び Jung の實驗に疑を持つてゐる。一方 Kimball 及び Eyring¹⁵⁾ は水がこの反應を助ける力を持たぬ事を量子力學的立場から推定して居る。故に我々は今水の影響を考の外に置き簡單の爲に Nernst の連鎖を採用する。即ち



etc.

連鎖を切る反應は後に考察する事にする。常溫に於ては光の強さの著しく大なる時を除けば¹⁶⁾ 此の反應の連鎖は上記の如く恐らく分枝しないであらう¹⁶⁾。

9) Coehn and Jung, Z. phys. Chem., 110, 705 (1924).

10) Coehn and Tramm, Z. phys. Chem., 105, 356 (1923).

11) Rollefson, J. Am. Chem. Soc., 55, 860 (1933).

12) Rodebush and Klingelhöfer, J. Am. Chem. Soc., 55, 130 (1933).

13) Allmand and Craggs, Nature, 130, 927 (1932).

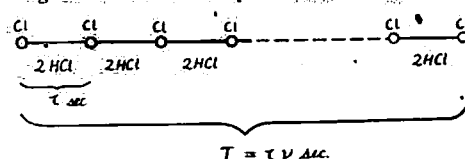
14) Bodenstein and Schenk, Z. phys. Chem. (B), 20, 426 (1933).

15) Kimball and Eyring, J. Am. Chem. Soc., 54, 3876 (1932).

16) 北川, 本誌, 第8巻, (原) 71 (昭和9年).

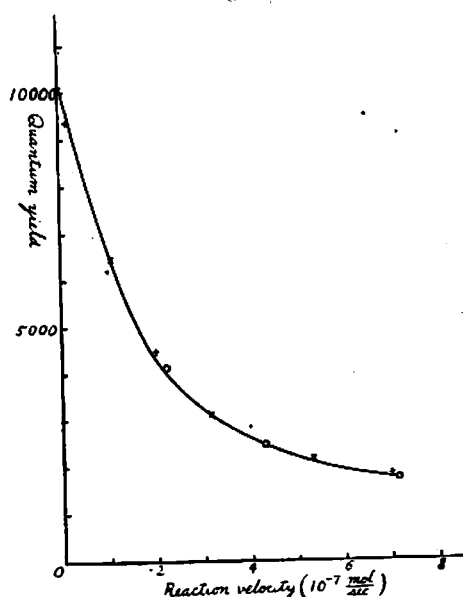
今一つの連鎖環に要する時間を τ 秒とすれば τ 秒間に一つの鹽素原子から二つの鹽酸分子が生成される。そして連鎖の長さを ν とすれば $\tau\nu = T$ は連鎖の生命である。今之を圖示すれば Fig. 3 の如くなる。

Fig. 3. Schematic representation of the chain.



$T = \tau\nu$ であるから連鎖の平均生命及び連鎖の平均の長さを知れば τ を求める事が出来る。扱て連鎖の平均の長さは量子生成率の四分の一であつて直ちに求める事が出来るから我々は次の如くして實驗結果から τ を計算する事が出来るのである¹⁷⁾。先づ連鎖の平均生命 T_m を遮光後の反應速度曲線より求める。Fig. 2 に於て遮光の瞬間に於ける反應速度を V_0 とすれば $T_m = \frac{1}{V_0} \int_0^\infty V dt$ なる關係の成立する事は明であるから圖より直ちに $T_m = \frac{1}{20}$ 秒を得る。次に連鎖の平均の長さを求めなければならぬ。反應速度が光の強さに正比例せずその 0.6 乗に比例する事から考へて連鎖は遮光後次第に長くなる事が判る。即ち 0.6 乗に比例する事から連鎖は主として連鎖運搬者間の結合によつて切れる事が想像されるが遮光後反應速度が小になればそれに比例して連鎖運搬者の濃度も小になり従て連鎖の切れる可能率が小になり連鎖は長くなる。Fig. 4 は Table III に與へられてゐる反應速度と量子生成率との關係を圖示したもので○印は實測値である。

Fig. 4.



反應速度を V 、光の強さを I_0 、單位時間單位體積中で吸収された光の量を $I_{abs.}$ 、量子生成率を γ にて表はせば

$$V = k I_0^{0.6} = k_1 \gamma I_{abs.} \quad (\text{こゝに } k, k_1 \text{ は恒数})$$

であるから

$$V^{\frac{2}{3}} \gamma = k' \quad (\text{こゝに } k' \text{ は恒数})$$

なる關係を得る¹⁷⁾。 V 及び γ の實測値より k' の平均値を求めそれを用ひて計算すれば Fig. 4 に於て $\times$ 印で示されたる如き點を得る。若し混合瓦斯に不純物なく又器壁の影響が無いものとすれば反應速度が非常に小なる時は量子生成率は非常に大になる可きであるが實際上不純物及び器壁の影響¹⁸⁾は無視する事が出来ないし又反應速度が小になり連鎖運搬者の濃度が小になればなるほど之等の影響は大になるから實際は圖に於て實線で示した如くなるものとしても大した誤は無いであらう(圖中の $\times$ 印に就ては後に述べる)。この圖より遮光後の連鎖の長さの平均値を求むれば 950 となる。

故に
$$\tau = \frac{T_m}{950} = \frac{1}{20} \text{ 秒} \times \frac{1}{950} = \frac{1}{19000} \text{ 秒}$$

17) $I_{abs.}$ は I_0 に比例するから $V = k_2 I_{abs.}^{0.6}$ (k_2 は恒数)を得る。一方 $V = k_1 \gamma I_{abs.}$ なる關係がある。この二つの方程式より $I_{abs.}$ を消去すれば $V(1 - k_1 k_2^{-\frac{2}{3}} \gamma V^{\frac{2}{3}}) = 0$ を得る。故に V が零である場合を除けば $V^{\frac{2}{3}} \gamma = k_1^{-1} k_2^{\frac{2}{3}} = k'$ である。

18) Trifonoff, Z. phys. Chem. (B), 3, 195 (1929).

勿論 τ は温度及び瓦斯の分壓の函数であり水素の分壓には逆比例すると考へてよい。扨てこの τ は部分反應(2)及び(3)に要する時間の和であるが(3)の反應に要する時間は(2)の反應のそれに比して無視し得る程度のものである事は一般に認められて居るから我々は(2)の反應が $\frac{1}{19000}$ 秒を要するものと考へて差支へない。

次にこの τ を用ひて(2)の反應の衝突の有効率を求めよう。水素の分壓が一氣壓の時一つの鹽素原子が1秒間に水素分子と衝突する回数は

$$Z = 2 \sqrt{2\pi} \left(\frac{d_{Cl} + d_{H_2}}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{M_{Cl} + M_{H_2}}{M_{Cl} \cdot M_{H_2}}} \cdot RT \cdot N_{H_2}$$

で與へられる。d は原子或は分子の直径、M は原子量或は分子量であり N_{H_2} は 1 cc. 中の水素分子の數である。鹽素分子の直径を 3.3×10^{-8} cm. とし¹⁹⁾ 鹽素原子を鹽素分子と同一密度の球であると假定してその直径を求めると 2.6×10^{-8} cm. となる又水素分子の直径は 2.5×10^{-8} cm. とする。この値を用ひて 21°C に於ける Z を上式にて計算すれば 1.0×10^{10} となる。故に(2)の反應の衝突の有効率は

$$\frac{1}{10^{10} \cdot \frac{100}{760} \cdot \frac{1}{19000}} = 1.4 \times 10^{-5}$$

となる。Bodenstein²⁰⁾ は 10^{-4} を與へて居るが最近 Rodebush 及び Klingelhöfer¹²⁾ は直接的な測定により 10^{-5} を得た。之は著者の得た結果と全く一致するものである。

B) 連鎖運搬者の濃度

我々は次の如くして光化学的定常状態に於ける連鎖運搬者の濃度を計算する事が出来る。光によつて毎秒 1 cc. 中に生成される鹽素原子の數を n_0 とし連鎖の平均生命を T_m とすれば 1 cc. 中の連鎖運搬者の數は $N = n_0 T_m$ で與へられるから定常状態に於ける連鎖運搬者の濃度を容易に計算する事

Table V.

Expt. no.	n_0	T_m (sec.)	N	Partial pressure of chain carriers (mm. Hg.)	Number of "Dreierstoss"
I } II }	$2.8 \cdot 10^{12}$	1	$6.6 \cdot 10^{10}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	0.0003
III }		42			
IV } V }	$1.2 \cdot 10^{12}$	$\frac{1}{30}$	$4.0 \cdot 10^{10}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.0002
VI }		19			
VII }	$0.36 \cdot 10^{12}$	$\frac{1}{19}$	$1.9 \cdot 10^{10}$	$0.53 \cdot 10^{-6}$	0.0002
R. N.	$4.9 \cdot 10^{12}$	$\frac{1}{3.8}$	$1.3 \cdot 10^{12}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	0.015
K. M. {	$5.5 \cdot 10^{14}$	$\frac{1}{12}$	$4.6 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	
	$5.5 \cdot 10^{14}$	1.0	$5.5 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	

が出来る。各實驗に就て之を求むれば Table V の如くなる。著者は又上に得た τ の値を用ひて

19) Loeb, "Kinetic Theory of Gas" p. 527 (1927).

20) Bodenstein, Trans. Farad. Soc., 27, 413 (1931).

Ritchie 及び Norrish⁶⁾, Kornfeld 及び Müller⁵⁾ の實驗の二三の例に就て計算²¹⁾を試みた。Table V の最後の三列は之を示すものである。

部分反應(3)の衝突の有効率²²⁾は Bodenstein²⁰⁾ に依れば 10^{-2} であり又部分反應(2)の衝突の有効率²³⁾は 10^{-1} — 10^{-5} であるから水素原子の濃度は鹽素原子の濃度の $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$ 位のものである事が判る。故に上に得た連鎖運搬者の分壓は實際上鹽素原子の分壓であると考へる事が出来る。Table V に見る如く鹽素原子の濃度は實驗の條件によつて可成り異なるものである。曾て Geib 及び Harteck²⁴⁾ は本反應中に水素原子が出現する事を 水素を用ひて證明し且その濃度を測定して 10^{-5} mm. なる値を得た。之は可成り大きな値であるが強い光を用ひた爲であらう。我々の得た結果から考へて見るのに Table V の最後の列に見る如く鹽素原子の濃度は大なる時には 10^{-2} mm. に達するが之より水素原子の濃度を計算すれば 10^{-4} — 10^{-5} mm. となつて Geib 及び Harteck の得たものと大體同一程度のものとなる。

Table V に於て T_m は定常状態に於ける連鎖の平均生命を與へて居る。即ち我々の實驗に於ては $\frac{1}{20}$ 秒— $\frac{1}{40}$ 秒となつた。之は Weigert 及び Kellerman²⁵⁾ がシュリーレン法に依て得た $\frac{1}{20}$ 秒— $\frac{1}{100}$ 秒とよく一致してゐる。我々の得た T_m を用ひて Ritchie 及び Norrish⁶⁾, Kornfeld 及び Müller⁵⁾ の實驗の二三の例に就て計算した T_m の値²¹⁾ はやはり Table V に與へられてゐるがそれによると $\frac{1}{10}$ 秒—1 秒であつて實驗の條件によつては T_m は可成り大なる値を取り得る事が判る。

C) 連鎖を切る反應

連鎖を切る反應が如何なるものであるかは未だわからないが反應速度が光の強さの 0.6 乗に比例する事から考へて主として連鎖運搬者間の結合である事が想像される。然しながら之は $Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$ (M は水素、鹽素或は鹽化水素分子) なる三重衝突に依るものではないと云ふ事は上に得た鹽素原子の濃度及び T_m を用ひて、連鎖の平均生命中に一つの連鎖に含まれた鹽素原子が受ける上記の如き三重衝突の回数を計算してみると Table V の最後の行にある如く 10^{-4} となる事から明である。又 Ritchie 及び Norrish の實驗結果に就て同様な計算を行つて 10^{-2} を得た。彼等も反應速度が光の強さの 0.6 乗に比例すると云ふ結果を得たが全壓の平方根に逆比例しないと云ふ事からやはり三重衝突によつて連鎖が切れるのではないと述べて居るが三重衝突の回数が 10^{-2} にすぎぬと云ふ我々の計算の結果は之を支持するものである。水素原子の濃度は鹽素原子のそれに比して遙に小であるから鹽素原子と水素原子の結合或は水素原子の再結合も問題とならないであらう。又器壁に於ける再結合も考へる必要が無いであらう。次に $Cl(^2P_1)$ と $Cl(^2P_2)$ が衝突の瞬間に光を出して再結合する事が考へられるが之も無視し得る。何となればこの場合に電子エネルギーが光のエネルギーになる遷移確率は約 10^8 であり衝突時間は 10^{-13} 秒であるから衝突の有効率は約 10^{-5} となるからである²⁴⁾。Rollefson 及び Eyring²⁵⁾ は量子力学を用ひて三つの鹽素原子よりなる系のエネルギー丘を求め室温に於ては鹽素分子と原子よりも Cl_3 の方が安定であると云ふ結果を得た。この

21) 此等の實驗は著者の實驗と同様に室温に於けるものであるから T_m を計算する際に T_m に対する水素の分壓の影響は考慮に入れたが温度の影響は無視した。

22) Geib and Harteck, Z. Phys. Chem. (B), 15, 116 (1931).

23) Weigert and Kellerman, Z. phys. Chem., 107, 1 (1923).

24) Bonhoeffer und Harteck, "Grundlagen der Photochemie" pp. 223—224 (1933).

25) Rollefson and Eyring, J. Am. Chem. Soc., 54, 170 (1932).

計算には色々の假定がはいつて居るから直ちにこの結果を正しいと信ずる事は出来ないが今假りにこの説を採用すれば我々は Nemst の連鎖に於て Cl の代りに Cl_2 を用ひなければならぬ。 Cl_2 を考へるならば連鎖の切れる反應として三重衝突を考へる必要なく $\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{Cl}_2$ によつて連鎖が切れると考へる事が出来て我々の實驗結果の説明には好都合であるが果して之が正しいかどうかは未だ決定する事が出来ない。

D) 速度曲線の形に就て

一つの連鎖環が次の連鎖環を誘生せしめる可能率を α とし連鎖の長さを ν とすれば

$$\nu = \frac{1}{-\log \alpha} \div \frac{1}{1-\alpha} \quad (1)$$

但し $\alpha \div 1$ とす。

遮光の瞬間の反應速度を V_0 とし α が恒数であるとすれば遮光後 t 秒に於ける反應速度 V は

$$V = V_0 a^{\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

で表はされる。然しながら實際は α は恒数でなく V の減小と共に増大するものであるから(2)の如き簡單なる式によつて遮光後の速度變化を表はす事は出来ない。

我々は次の如くして遮光後の速度曲線を表はす式を導く事が出来る。一般に α は V の函數であり従て時間 t の函數である。 t の變化が僅少なる時は α は略々恒数と見做し得るから(2)式から

$$\left(\frac{dV}{dt} \right)_{t=0} = \left(V_0 \frac{\log \alpha}{\tau} a^{\frac{t}{\tau}} \right)_{t=0} = \frac{V_0}{\tau} \log \alpha$$

を得る。之に(1)を代入すれば

$$\left(\frac{dV}{dt} \right)_{t=0} = - \frac{V_0}{\tau \nu_0} \quad (3)$$

但し ν_0 は $t=0$ に於ける ν の値である。同様に $t=t$ なる處に於ては次の如き關係が成立する事は明である。

$$\left(\frac{dV}{dt} \right)_{t=t} = - \frac{V_t}{\tau \nu_t} \quad (4)$$

こゝに V_t 及び ν_t は夫々 $t=t$ に於ける反應速度及び連鎖の長さである。

誘て連鎖運搬者の濃度を C とすれば、連鎖運搬者はそれらの間の結合或は不純物との結合によつて又は器壁に於て無くなるのであるから C は次の如き微分方程式を満足すべきである。

$$\frac{dC}{dt} = -aC - bC^2$$

こゝに a, b は恒数である。

然るに反應速度 V は C に比例するから

$$\frac{dV}{dt} = -AV - BV^2 \quad (5)$$

但し A, B は恒数である。

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

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

(5)式を解けば遮光後の反応速度と時間との関係を得る筈である。即ち(5)式より

$$\frac{1}{A} \ln \frac{BV}{A+BV} = -t + \text{const.}$$

$t=0$ に於て $V=V_0$ とすれば

$$\frac{2.30}{A} \log \frac{V(A+BV_0)}{V_0(A+BV)} = -t \quad (6)$$

を得る。故に A, B がわかれば我々は遮光後の速度曲線を書く事が出来る。 A, B は勿論 Fig. 2 から求める事が出来るが Fig. 2 を用ひなくても Fig. 4 より求める事が出来る。即ち定常状態に関する實驗値より A, B を求める事が出来て遮光後の速度曲線を書く事が出来るのである。即ち次の如くして A, B を求める。或る時間 $t=t_1$ に對して(4)式及び(5)式より

$$-AV_1 - BV_1^2 = -\frac{V_1}{\tau_1} = -\frac{4V_1}{\tau_1}$$

(こゝに τ_1 は量子生成率であつて我々の場合には $\tau_1=4\tau_0$ である)

即ち
$$A + BV_1 = \frac{76000}{\tau_1} \quad (7)$$

を得る。(7)式は Fig. 4 の曲線に相當すべきものである。故に(7)式に Fig. 4 の曲線上の點に相當する V, τ を入れて計算して $A=7.5, B=4.8$ を得る(勿論この値は曲線上の數點に就て計算した平均値である)。但し V の單位として $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$ を用ひた。Fig. 4 に於て+印で表はした點はこの A, B を用ひて(7)式で計算したものであつて略々實驗曲線と一致してゐる。扨てこの A, B を用ひて遮光後の反應速度を(6)式より計算すれば Fig. 2 の+印で示した如く全く實驗曲線と一致するのである。

我々は又次の如くして照射開始後遮光に至るまでの速度曲線を求める事が出来る。この場合には明に

$$\frac{dV}{dt} = N - AV - BV^2 \quad (8)$$

となるべきである。こゝに N は吸収された光の量に從て光の強さに比例する數であり、 A, B は前述の A, B と同じものである。扨て Expts. I, II 及び III に於ては反應が定常となつた時には $V=7.14, \frac{dV}{dt}=0, A=7.5$ で $B=4.8$ であるから(8)式より $N_{I, II, III}=219$ を得る。同様に $N_{IV, V}=121, N_{VI, VII}=39.4$ を得る。今 Expts. I, II, III, Expts. IV, V 及び Expts. VI, VII に用ひた光の強さを夫々 $I_{I, II, III}, I_{IV, V}$ 及び $I_{VI, VII}$ で表はせば

$$I_{I, II, III} : I_{IV, V} : I_{VI, VII} = 1 : 0.42 : 0.13$$

である。一方 N の比は

$$N_{I, II, III} : N_{IV, V} : N_{VI, VII} = 1 : 0.40 : 0.13$$

となりよく光の強さの比と一致して A, B の値の正しき事を示す。扨て(8)式を解き $t=0$ の時 $V=0$ なる條件を入れると

$$\frac{2.30}{Q} \log \frac{(A+2BV+Q)(A-Q)}{(A+2BV-Q)(A+Q)} = t \quad (9)$$

$$\text{但し } Q \equiv \sqrt{A^2 + 4NB}$$

を得る。Fig. 1 中の+印はこの式によつて計算した點であつて略々實驗と一致して居る。即ち我々は連鎖反應に對する二三の考察と定常狀態に關する實驗値より計算によつて定常狀態に達する迄の速度増加の有様及び遮光後の速度減少の有様を求める事が出来たのである。

摘 要

1) 鹽素及び水素の光化學的結合反應に於て照射開始後 定常狀態に達するまでの速度増加の有様並びに遮光後の速度減少の有様を實驗的に求め之を理論的に求めた結果と比較しよく一致する事を示した。

2) 一つの連鎖環に要する時間 τ を求め(本實驗の條件に於ては約 $\frac{1}{19000}$ 秒)それより $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ なる反應の衝突の有効率を求めたがその結果は 10^{-5} となり最近 Rodebush 及び Klingelhöfer の得た結果とよく一致した。又連鎖の平均生命は $\frac{1}{20}$ 秒—— $\frac{1}{40}$ 秒となり Weigert 及び Kellerman の得た結果と略々一致した。

3) 連鎖運搬者の濃度を求めた。

4) 反應速度は光の強さの 0.6 乗に比例した。又反應速度の餘りに小ならざる間は連鎖は主として連鎖運搬者間の結合に依つて切れるがそれは $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$ の如き三重衝突によるのではない事を示した。

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より補助を得た。記して感謝の意を表す。

昭和九年三月

京都帝國大學物理化學研究室に於て