

抄

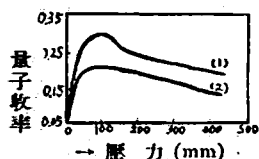
録

45. ND_3 の光分解

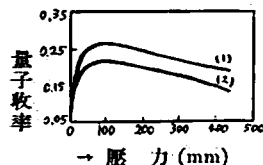
E. O. Wiig, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 955-8 (1937).

紫外に於ける NH_3 の吸収帯は $2200\text{\AA}$ 以下に存在し何れも“diffuse”であつて光の吸収の初期反応として前解離 (predissociation) を行ふものであるが、 ND_3 では之と異り $2136\sim 2139\text{\AA}$ の帯は“discrete”であつて $2105\sim 2122\text{\AA}$ 及び $2065\sim 2080\text{\AA}$ の帯は NH_3 と同様“diffuse”である。 ND_3 の後者の帯は前解離に相當するものであつて NH_3 と同じく $\text{ND}_3 + \text{D}$ に分解するものと考へられる。然るに前者の“discrete”なる帯では單に光の吸収のみでは電子的勵起分子が生ずるに止まる。従つて是等二つの近接した然も異なる型の吸収では分解の過程は異なるものと考へられ興味ある問題である。

著者は NH_3 及び ND_3 の各壓力に於いて Zn 火花を光源として量子收率を測定し圖の如き結果を得た。



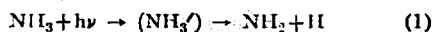
第一圖 $\lambda 2100\text{\AA}$ に於ける量子收率の比較
(1) NH_3 , (2) ND_3



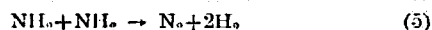
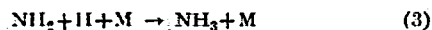
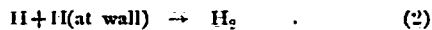
第二圖 ND_3 の量子收率
(1) $\lambda 2138\text{\AA}$
(2) $\lambda 2100\text{\AA}$

は NH_3 の約半分に過ぎぬ事を實驗的に論證してゐる。

著者は既に前報 (*J. Am. Chem. Soc.*, 59, 827(1937)) に於いて NH_3 の量子收率及びその壓力效果、反應容器の大きさの影響等についての實驗結果よりその分解機構として

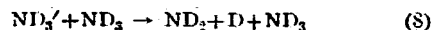


第一圖は $\text{Zn} 2100\text{\AA}$ に於ける NH_3 と ND_3 、第二圖は ND_3 について $2138\text{\AA}$ 及び $2100\text{\AA}$ の量子收率を示す。第一圖より NH_3 が ND_3 よりも 1.3~1.5 倍速く分解することが明かである。之に關しては既に Melville の測定があるが ($\text{NH}_3 : \text{ND}_3 = 2.6:1$) 著者は Melville の實驗條件では NH_3 と ND_3 の光の吸収が異り ND_3

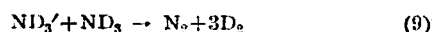


なる式を提出してゐるが、第一圖の如き量子收率の類似性よりこの波長では ND_3 も NH_3 同様の分解をなすものと考へてゐる。

次に第二圖の示す如く $2138\text{\AA}$ (discrete) の量子收率が $2100\text{\AA}$ (diffuse) のそれよりも大であるといふ結果は一般に考へられてゐるのと反對の現象であつてかかる例は極めて稀である。而して $2138\text{\AA}$ では $2100\text{\AA}$ と異り (1) の代りに



が起り、その量子收率が大なるは (8) の外に



なる氣相系二分子反應が可能であるからだと説明してゐる。(9) は是迄 80 Cal. の活性化エネルギーを要するとされてゐるが、 $2138\text{\AA}$ の 1 Einstein 即ち 135 Cal. の吸収で充分であらう。(志田)

46. 反應速度と溶媒和作用

A. L. Bernoulli & J. Kasper, *Helv.*, 20, 462~468 (1937).

鍵に (Helv. 16, 1187 (1933)) エチレンブromaid の苛性曹達アルコール溶液による鹼化によりビニルブromaid を得る反應を研究した。その際、 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \text{CH}_2=\text{CHBr} + \text{H}_2\text{O}$ 、二分子反應である。溶液に水を加へるも二分子反應なる事は變らず、その反應速度が次第に減少する。その速度恒数 k と水の量との關係を見るに、水の量として容積比 (溶液 100cc. に對し 0~20cc. の添加) を取れば簡單な關係はない。然し、モル比 ($N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$; n_1, n_2 は夫々水、アルコールのモル数) を取れば直線關係が得られる。即、 $k_1 = k_e(1 - N_1 \cdot a) \dots (1)$ 。 k_e は純アルコール中での速度恒数。而して $a = 1.077$ となつた。又 k の温度關係は $21^\circ \sim 31^\circ\text{C}$ の間で $k_1 = k_e e^{r(T_1 - T_2)}$ 、(2) にて、水の量に無關係に $r = 0.126$ であつた。

扱、(a) 反應物質は活性化と溶媒和を受ける。(b) 水和されず活性化された分子のみが反應する。と假

定する。今溶媒[I]と溶媒[II]のモル比が $n_1:n_2$ なる溶液に付て、長い間を考へると反応分子の隣に[I]を見出す時間を τ_1 , [II]を見出す時間を τ_2 の割合とすれば $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{n_1}{n_2}$ 。若し[II]の代りに[I]が来るにはある仕事を要する如き場合は $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot e^{-\frac{q''}{kT}}$, s は分子溶媒和エネルギーなり。これより近似的に $\tau_1 = N_1 e^{-\frac{s}{kT}}$... (3)を得る。

次に、長い間の一個の分子に付き考へる代りにある瞬間の全分子を考へても同様である。即ち、[I]により溶媒和(水和)された分子の濃度 C_{II}' を全濃度 C' に対する値は(3)と同様に $\frac{C_{II}'}{C'} = N_1 e^{-\frac{s}{kT}}$ 。"自由な"水和されぬ分子の濃度は $C_I' = C' - C_{II}' = C' (1 - N_1 e^{-\frac{s}{kT}})$ にて、これが活性化されるから $C_a' = C_I' e^{-\frac{q'}{kT}}$, q' は分子活性化熱なり。他の反応物質に付ては $C_a'' = C'' e^{-\frac{q''}{kT}}$ 。従つて二分子反応の速さは $\frac{dc}{dt} = k \frac{C_a' C_a''}{C' C''} = \frac{k C_a' C_a'' e^{-\frac{q'+q''}{kT}}}{1 - N_1 e^{-\frac{s}{kT}}}$ 。總ての分子が活性化される場合を k_m とすれば、 $k = k_m (1 - N_1 e^{-\frac{s}{kT}}) e^{-\frac{q'+q''}{kT}}$... (4)となる。

(4)より近似的に $k_1 = k_a (1 - N_1 e^{-\frac{s}{kT}}) \dots$ (5)及び $k_1 = k_2 e^{-\frac{q'+q''}{kT_1 T_2} (T_1 - T_2)} \dots$ (6)が得られる。(1)(5)を比較して $a = e^{-\frac{s}{kT}}$, (2)(6)より $r = \frac{q'+q''}{kT_1 T_2}$ 。前述の a, r の数値を入れたら、溶媒和熱 $S = N_L \cdot s = -43 \text{ cal}$ 及び活性化熱 $Q = N_L \cdot (q' + q'') = 22140 \text{ cal}$ となる。 $(N_L \text{ は Loschmidt 数})$ この兩者共略期待される数値である。

(水渡)

47. 溶液内光化学反応の初期過程

G. K. Rollefson & W. F. Libby; *J. Ch. Phys.**Phys.*, 5, 569~571 (1937).

光分解の効率に對する 不活性溶媒の影響に付て論じてゐる。一般に溶液中の光化学反応は氣相中のものと非常に類似してゐる。然るに Franck & Rabinowitch (Trans. Farad. Soc. 30, 125 (1934); 本誌 8 抄録 14) は初期解離により生じた原子又は基は取囲む溶媒分子の爲互に分離する事がなく、解離エネルギーを溶媒分子に與へ再結合する事が多い。即ち、かゝる大なる"初期再結合"に依つて初期解離の原子生成率は小でなければならぬと述べた。更に Rabinowitch & Wood (Trans. Farad. Soc. 32, 1381 (1936); 本誌 10, 360) はこれを機械的模型により實證した。然し、この結果は原子又は基が溶媒分子と略同一の飛行エネルギーにて分離する反應にのみ應用し得るものである。普通の光分解では非常に大なる飛行エ

ネルギーを有するから容易に溶媒分子間を脱出分離し得、従つて初期再結合が大いとは考へられぬ。

又、彼等はその原子又は基の定状態濃度が氣液兩相にて同一なる事に對しては次の如く説明した。即ち、前述の如く大なる初期再結合により溶液中の解離が氣相中の場合の $\frac{1}{n}$ に減少するが、同時に再結合も $\frac{1}{n}$ に減少する爲によると。然し、かゝる解離と再結合との對稱的變化は反應が可逆なる時、即ち分離する原子又は基が再結合する夫等と同一の飛行エネルギーを有する時に成立する。實際は解離した原子又は基は大なる飛行エネルギーを有するから、溶媒のその作用は再結合に對するよりもより少く解離に影響する。従つて、若し溶液中では常に第三體として作用する分子の存在の爲衝突毎に再結合が起る事を考へないなら、定状態濃度は溶液中の方が大と思はれる。

初期解離にて生じた原子又は基と溶媒との反應の可能性は不活性溶媒では餘り考へられぬ。四鹽化炭素溶液中での沃素又は臭素の光化学の場合にかゝる反應は非常に吸熱にて、假に原子又は基が大なる飛行エネルギーを有しても起らぬ。しかし四鹽化炭素溶液中の鹽素の場合、即ち一個の鹽素原子が溶媒分子の一方に着き、他方より他の鹽素原子が去る場合の反應熱は零と考へられる。この反應は普通の化学的方法では検出し得ないが、著者は radioactive indicator の方法、即ち cyclotron にて活性化した食鹽より製した活性な鹽素瓦斯を用ひて實驗した。その結果によると、かゝる置換反應の効率は 0.007 以下である。よつて最も好都合と思はれるこの場合も解離生成物と溶媒との反應は殆んど起らぬとしてよい。

従つて、著者は光による初期解離の効率は溶液中にても氣相中にても同一と假定してよいと述べてゐる。

(水渡)

48. 結晶面と蒸氣分子との相互作用

T. Alty, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 161,

68~79 (1937).

瓦斯或は蒸氣分子が固體表面に衝突した時に直ちに跳ね返るか或は或時間表面に止つた後再び氣相中に戻る。或る表面に毎秒凝結する分子の數とその表面に毎秒衝突する分子の數との比を凝結係數 f と名付ける。 f の値は固體表面及び氣體分子の性質によつて色々變ると豫期されるに拘らず昔は f は 1 に非

常に近いとか或は常に1であるとか考へられてゐた。著者は固体と夫れの蒸気との間の f を測定した。今或る結晶がその飽和蒸気中にあるならば、結晶から毎秒蒸発する分子の数は結晶に毎秒凝結する分子の數に等しい。蒸気壓が餘り大でなく結晶面の近處の分子の濃度が小である場合には分子の蒸発は之等の分子によつて妨げられる事は殆どない、即ち真空中にて蒸発する時と殆ど差が無い。故に真空中に於ける結晶の蒸発速度はその(結晶の)温度に於ける飽和蒸気から分子が結晶面に凝結する速度に等しい理である。それでこの蒸発速度を測れば毎秒凝結する蒸気分子の質量 M_1 がわかる。次に毎秒結晶表面に衝突する蒸気分子の質量 M_2 は周知の式 $M_2 = \frac{1}{4} N m c$ で與へられる(N は1 cc. 中の蒸気分子の數, m は一個の分子の質量, c は分子の平均速度)。 f は M_1/M_2 に等しいから容易に求める事が出来る。著者等は前に(1931, 1933, 1935)この方法によつて液体表面に對する f を測定した。その結果 C_6H_6 及び CCl_4 に於ては $f=1$ であつたが H_2O では $f=0.030$, C_2H_5OH では正確な値は不明であるが可成り小であつた。こゝに面白い事は H_2O , C_2H_5OH は大なる双極子能率を持つてゐるに反し C_6H_6 や CCl_4 は無極分子である事である。著者は今回の實驗では固体を用ひたが上記の事實を考慮に入れて無極のものと双極子能率の大なるものを用ひた。そして次表の如き結果を得た。

物 質	分子式	双極子能率	f の平均値
沃 素	I_2	0	1.45
ナフタレン	$C_{10}H_8$	0	1.30
合成樟腦	$C_{10}H_{16}O$	2.95×10^{-18}	0.172
安息香酸	$C_7H_6O_2$	0.8×10^{-18}	0.20

f は1或はそれ以下であるべきであるのに上表の如く1より大になつたのは固体の眞の表面が見掛けの表面より大なるためである。上表の f はいづれも眞の f より大である。 I_2 及び $C_{10}H_8$ では $f=1$ と考へてよいであらうと云つてゐる。同じく $C_{10}H_{16}O$ の時は眞の f は0.17より小であるがこの場合には固体表面が割合滑かであるから0.172は眞の値に近い。之に反し固体の $C_7H_6O_2$ は白蠟の如き狀を呈してゐたから眞の f は0.20より遙に小であると思はれる。いづれにしても双極子能率が大なる時は f が小である事は興味ある事實である。(田村)

49. 銅による水素の解離吸着とその動力學

L. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, 59,

1389-91 (1937).

最近銅による水素の吸着が幾多研究されてゐるが、急速なるを第一次活性化吸着とし、緩慢なるを溶解と考へられてゐる。

著者は第一次活性吸着が解離吸着であると考へた。

單位表面に水素原子が吸着する中心が N 個あり σ は既に蔽れてゐる分數とする。水素は原子に解離して吸着するものとし、水素分子が2個の空いた中心に衝突して吸着すると考へると次の式が成り立つ。

$$d(N\sigma)/dt = k_1 N p (1-\sigma)^2 - k_2 N \sigma^2 \quad (1)$$

$$\text{平衡では } d(N\sigma)/dt = 0, \quad N\sigma = \frac{N \sqrt{\frac{k_1 p}{k_2}}}{1 + \sqrt{\frac{k_1 p}{k_2}}} \quad (2)$$

$$N\sigma = S \quad N = S_{\infty} \quad b = \sqrt{k_1/k_2} \quad \text{とすると}$$

$$S = S_{\infty} \sigma = \frac{S_{\infty} b \sqrt{p}}{1 + b \sqrt{p}} \quad (3)$$

即ち Langmuir の等温式と同形となる。

温度の關係は (1) 式に用ひられた動力學により活性化熱を E とすると

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT} / T \quad (4)$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/RT} \quad (5)$$

故に k_1 或は k_2 が求まれば E が計算されるが、之には(1)式を積分して實測の吸着速度と比較しなければならない。併し(1)式の積分をすれば恒數が多くなつて實測との比較がむづかしい。

併し Beebe 等の H_2 と D_2 とに就て行つた data に(3)を適用して S_{∞} と b とを求めると S_{∞} は兩者一致を示し、之に反して b は異つた ($H_2 > D_2$)。

故に此の動力學が適用されることを示してゐる。

又他の系、即ち、鐵による水素の吸着が(2)に當てはまることが Morosow により見出されてゐる。銀により觸媒的に水素と酸素とから水が出来る動力學は酸素が原子狀なることを示してゐる。Emett と Brunauer の鐵による N_2 の吸着には(3)はあはない、これは觸媒が不均一な性質を有し水素が内部に入り込む爲であると思はれる。要するに銅の均一表面に水素が解離して吸着すると假定して第一次活性化吸着を説明することが出来る。

● (田谷)

50. 吸着による石墨の表面構造の研究

R. M. Barrer, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 161, 476~92 (1937).

著者は van der Waals 吸着力の性質を研究する爲に無極性結晶たる石墨による Ar, N₂, H₂ の低温 (21~273°K) に於ける吸着を測定した。

等温式は Langmuir の式に合はず, Fowler 等により修正せられた式を簡単にした下式によつて表はされた。

$$p = \frac{x}{(b-x)} ae^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

但し a, b は恒数, ΔH は吸着熱であるが, 吸着量 x の函数である。此の ΔH は吸着等量線から實驗的に求められる。

吸着熱は吸着量と共に著るしく減つた。即ち N₂: 4600→2500 cal, Ar: 4100→2400 cal, H₂: 2000→1100 cal の如く最初の高い値の $\frac{1}{2}$ に減る。此の理由を表面構造に原因するものとして, 理論的に吸着熱を計算して見た。

(1) 吸着剤が平面とすると, 吸着分間の相互作用により吸着ポテンシャルが増す事が理論的に考へられる。併し之は實驗の如く大きい變化を説明出来ない。

(2) 石墨の結晶には基底面と柱状面とがある。格子距離が夫々異なるから兩者の存在によつて吸着熱が變るが, 後者は吸着熱は小にして, 且つその表面積は基底面に比して小さい事が活性化吸着の實驗で明かにされてゐる。故に斯様な面の相違に原因するのではない。

(3) 面と面との交はり, 或は此の極端の場合として基底面に平行の龜裂があれば吸着熱は2倍になると考へられる。故に先づ基底面に於ける吸着熱を計算して見た。之には先づ表面を Covalent として, London 及び Kirkwood の理論により計算した。次に金屬に對する Lennard-Jones の理論に従つて計算した。其結果 Kirkwood の式が一番よく實測の最低値, 即ち基底面に對する値と一致した。故に最初の約2倍の値を示すのは龜裂面へ吸着するのであると考へられる。

(4) 基底面に於ても各部分により吸着ポテンシャルが異なる。即ち6個の炭素原子に囲まれた中心に於ては吸着熱は最大にして, 原子の直上に於ては約400 cal 程小さくなる。併し斯かる僅かな變化は素より實測の變化を説明し得ない。

要するに斯かる吸着の實驗により石墨表面に於ては平面狀の龜裂が多數存在する事が想像される。之は石墨が基底面に平行に裂け易い性質から容易に考へられる處である。(窪川)

51. メチル及びエチル自由基の電離

R. G. J. Fraser & T. N. Jewitt, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 160, 563~74 (1937).

Esterman 及び Stern は二極真空管の兩極をガスの電離電壓以上に保ち, その空間電荷を利用して, その間を通過する分子線を鋭敏に測定した。著者はこの事實に基いて, 熱運動せる分子線の方向性及び無衝突を利用して, 電離電壓を測定せんとした。

四エチル鉛或は四メチル鉛の蒸氣を, 熱した石英管内を通じて, 自由基を作り, これを小孔を通して方向性をもたせ, シャッターにより量を加減して, 空間電荷検出器に導いた。

不解離の四エチル鉛に付て實驗するに, 12 volt 以上のエネルギーを有する電子線に對して電子放出は略々直線的に増加するが, メチル自由基の場合には, 増加量は段々と減少し, 終に電子放出が減少する。これは自由基が熱フィラメントにカーバイドを作る爲で, 電子電流を測定する代りに ionization gauge detector を用ひて生ずる正イオンを測定したが, 電子電流の減少にかゝらず正イオン電流の増加を示した。

測定結果を電子エネルギーを横軸に取り, 正イオン電流を縦軸として, 曲線を求め, その延長が横軸を切る點を電離電壓として次の値を得た。

Ph(CH ₃) ₃	Ph(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
(11.5)volt	12.3±0.8volt	11.2volt	10.6volt

メタン中の C-H bond の強さを 4.5 volt として, CH₃→CH₃⁺+e+i なる経過中の電離電壓を測定した過去の研究によれば, (i は電子)

Hogness & Kvalness (1928)	≧ 11.0
Hippel & Bleakney (1935)	≧ 10.2
Smith (1937)	≧ 9.9±0.4

著者の値 11.2±0.8 volt は Hippel の得た値に比して, 0.6 volt 高く, これは Penny によれば, 不安定な四面體形メチル自由基が安定な平面形に變ずるエネルギーである。Smith の値は生成物がエネルギーを伴はないと考へると, 著者の値と關係づけられる。Mulliken の理論値 8.5 volt は Smith の値と一致するが, 著者等の値とは相容れない。(石川)