

抄

録

16. 衝突に於ける分子振動の持続性

R. J. Dwyer, *Phys. Rev.*, 53, 324 (1938).

音響分散の現象に於けるが如く低振動分子を取扱ふ場合には分子の振動と飛行との間のエネルギー交換は一般に比較的緩徐であるとされてゐる。斯の如き振動エネルギーの持続性 (Persistence) の問題を更に直接的に分光學的に研究することは最も望ましいことであつて、既に勵起高振動分子に対しては二三の研究があるが、著者は併て Oldenberg が水蒸氣放電に於ける OH 自由基に對して用ひたと全く同様な方法を I_2 の低振動分子に對して擴張した。即ち I_2 蒸氣中に放電を繰返し、このスイッチと分光器の前のシャッターとの時間的位相を適當に變じて、放電停止後各時間の吸収スペクトルを撮影し、この吸収帯の帶線の強度を比較して一定の振動分子の相対濃度を決定するのである。著者は斯くして放電によつて生じた I_2 ($v=1$) 分子はこの振動を失ふ迄に數千回の衝突をなすといふ結果を得た。

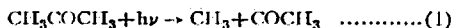
註。高振動分子が衝突に對して持続性を有し、之に反し、低振動分子が大なる持続性を有することは分子エネルギー交換の一般法則とされてゐるが、この結果も又それに合致するものである。(志川、本誌, 12, 紹, 24参照)。(志川)。

17. 吸着せるアセトンの光分解

W. Kudrjawzewa & N. Prileshajewa, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 8,

211~26 (1938).

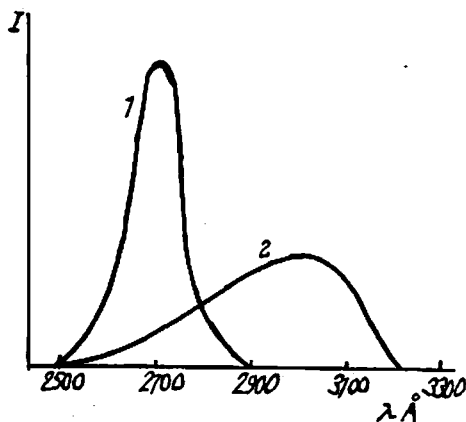
數年前 Terenin は吸着物質の光分解に有效な光の波長を決定する事に依つて吸着状態にある分子の勢力状態を知り得る事を指摘した。著者等は Terenin の方法を更に擴張してアセトンの自由基への次の分解を研究して、吸着された分子の電子殻や



結合手の強さの變化を知り、以て吸着現象の機構を窺う一助とした。實驗方法は Sb, Bi の薄い鏡膜の表面にアセトンの蒸氣を吸着せしめ、 F_e のスパークの光を之に於て、(1)の分解に有效な波長の極限を決定して、氣相の光分解と比較した。

光分解は生ずる CH_3 が鏡膜と反應して volatile な化合物を作つて鏡膜が消失する事によつて鋭敏に

鑑識できた。實驗結果は吸着状態の方が氣相より光分解の極限が長波長側に 0.5V だけずれた(甲圖)。



1 氣相 2-吸着相
甲 圖

圖より更に短波長に第二の吸収領域があるが、此所の分解も吸着状態の方が長波長に 1.0eV ずれた。此の光分解極限波長のずれの説明は次の通りである。

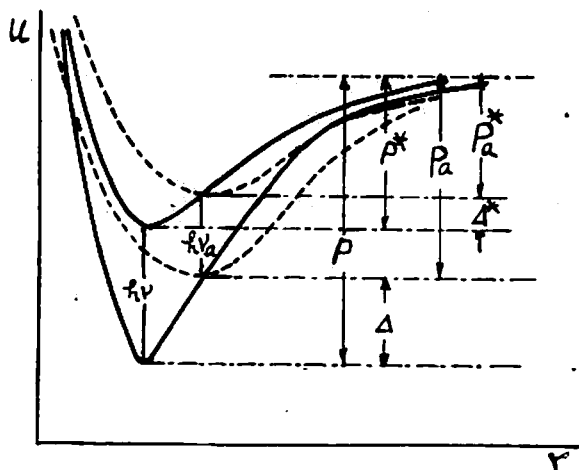
先づアセトンが表面に吸着すると、C-O 結合エネルギーは變化しないが、C-C 結合エネルギーが相當變化する。事實吸着アセトンの解離エネルギー (D_a) は $D_a = D - E_{CH_3} - E_{COCH_3} + E_{(CH_3)_2CO} = (D - 37) \text{kgm cal}$ (D : 氣相アセトンの解離エネルギー, E : 吸着エネルギー) となり、大なる C-C bond の弱化が起るが、波長のずれを説明するには、餘り大き過ぎるし、且著者の未發表の研究で之が直接光分解極限のずれとして現れる事が期待されないが、氣相及吸着相のアセトンのポテンシャル表面の diagonal cross-section (乙圖)を見ると、 P, P^* を正規及勵起状態の解離エネルギーとし、 $h\nu$ を此の兩状態の電子轉位を起す光子量とすると、 $h\nu = P - P^* + \delta$, $h\nu_a = P_a - P_a^* + \delta_a$ となる。(δ は Frank-Condon rule から來た項也) 上述の波長のずれは(a: 吸着状態を示す)

$$\Delta h\nu = h\nu - h\nu_a = (P - P_a) - (P^* - P_a^*) + (\delta - \delta_a)$$

$\Delta = P - P_a$ は吸着の際の分子中の bond の強さの變化を示し、 $P^* - P_a^* = \Delta^* - E$, Δ^* は勵起状態の bond の強さの變化で、 E は電子階段の變化を示す、依つて

$$\Delta h\nu = (\Delta - \Delta^*) + E + (\delta - \delta_a)$$

今の分解に於ては、C-C bond が切れ (C-O は切れ



—— ガス状 ---- 吸着状
乙 圖

ぬ), 且何時も同じ生成物を生ずるから, $\Delta - \Delta^*$ は生成物の運動のエネルギーのみに現れ, 電子飛躍の大きさには關しない, $\delta - \delta_a$ も此の場合 < 0 と考へられるので, $\Delta h\nu$ は結局 E のみに關する. 即ち觀察した光分解極限波長のずれは吸着の際, 特に勵起状態では, 分子の電子階段の變化があるためで, 今の場合階段間の距離が減少する. 之れは吸着に依つて C-C bond が弛緩する爲め分子中の $> CO$ が free CO 分子の電子状態に近づく事を示す. 此の階段の變化は勵起状態が高い程大きい事が考へられるが, 事實光分解極限のずれはそうなつてゐる. (仲田)

18. Hg 蒸氣増感によるエタンの光分解

E. W. R. Steacie and N. W. F. Phillips,
J. Chem. Phys., 6, 179~187 (1938).

ethane に Hg 蒸氣を混入し之に Hg 2537 Å の共鳴線を照射すればその増感作用により ethane の分解を起す. 嘗て Kemula 等 (1933) はこの反應を研究するに當つて, 生成物の一つである高級炭化水素を生成と共に出来るだけ早く反應系外に取り出してその副反應を防ぐため, 反應ガスを -80°C に冷却したトラップを通して實驗を行つた. その結果凝縮物として得る生成物は分析の結果主として C の数が偶数である處の butane, octane 及び少量の hexane よりなり, 奇数の propane 及び pentane は存在せず, 又氣體生成物は全部 H_2 及び CH_4 よりなることを見出したのである.

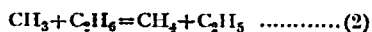
然るに著者等は上述の如き -80°C の冷却では butane は尚ほ 11mm の蒸氣壓を有する處より, これらの高級炭化水素 (octane) 等は副反應たる butane の分解によるものであらうとの見地から, 反應ガスを循環させるトラップの温度を -70°C ~ -130°C に變じ各の場合について分解生成物を分析した. 光源は Hanovia Sc 2537 共鳴水銀燈. Hg 蒸氣の壓力は 35°C の飽和蒸氣壓即ち $4 \times 10^{-4}\text{mm}$. 用ひた ethane の壓力はトラップを常溫にした時 40~75 cm. 又トラップの温度を長時間に亙つて各温度に一定に保つため特別の工夫をなしてゐる. 實驗結果を要約すれば次の如くである. (各實驗に於いて照射時間, ethane の初壓, 循環速度, トラップを冷却

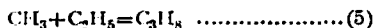
してゐる時即ち反應中の壓等の實驗條件は同一でないが簡單のため省略した)

トラップの 温度 $^\circ\text{C}$	生成物 モル %				高級炭化水素 C _n H _{2n} として
	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₅ H ₁₀	
-70	47	16	無	23	14
-70	43	23	無	20	14
-100	—	—	—	25	有
-108	19.6	44.7	無	35.7	痕跡
-115	—	—	—	—	無
-116	6.1	59.3	<1.0	34.6	無
-125	0.0	59.5	21.5	19.0	無
-131	0.0	58.8	23.5	17.7	無

表の如く -130°C 前後に冷却すると生成物は殆ど全部 CH_4 , C_3H_8 , C_5H_{10} であつて, これ迄の研究者の見出してゐる H_2 及び高級炭化水素は propane 及び butane の分解による二次的生成物であることが明かとなつた. (-70°C の結果は前研究者のとよく一致してゐる.) 又分解した ethane の量に關して量子收率として 0.2 を得, 更に H_2 を混入した場合及び butane の同様な分解についても實驗を行ひ上述の見解を確めてゐる.

著者等は上述の實驗結果に基いて, 多數の可能な自由基反應を検討論議した後, この反應の機構に對し次の一聯の式を與へてゐる.



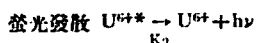


而して壓力を減じても、即ち壁効果を大にしても、量子収率の増加を認めなかつたことより考へて、0.2といふ低い量子収率を示すことは必しも全部(3)の反應に歸することは出来ない。恐らくは(1)の反應の效率が100%でなく、ある程度は單に $\text{Hg}(2^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Hg}(2^3\text{P}_0)$ なる無効な轉移に止まつてゐるものとして説明される。(志田)

19. ウラニウム鹽の光増感作用と螢光

J. Weiss: *Trans. Farad. Soc.*, 34, 451~6 (1938).

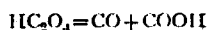
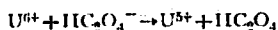
ウラニウム鹽に依る有機化合物の光分解には、光酸化反應(炭酸の分解)と、光觸媒反應(O_2 の存在する際の炭酸の分解)との二種がある。他に、 O_2 の存在しない場合の炭酸の光増感分解反應では眞の觸媒反應と考へられる。先に Müller 等は、光分解がウラニウム鹽の螢光消失と平行して進む實驗より、兩者は同一の初期反應をもち、賦活ウラニウム鹽のエネルギーが第二種の衝突で受働體である炭酸イオンに移行する機構を提出したが、著者は此機構が實驗事實に合致しない點より、光を吸収した分子(U^{6+})のエレクトロンが高いエネルギー準位へ移り、その空位を受働體のエレクトロンが共鳴轉移すると考へた。即ち、光吸収 $\text{U}^{6+} + h\nu \rightarrow \text{U}^{6+*}$ (勵起イオン)



上の機構より平衡状態では、吸収した光の強さ I_a と、螢光の強さ I との間には、次の關係を導きうる。

$$I = \frac{K_2 I_a}{K_2 + K_3 (\text{Acc})}$$

この關係は、實驗と一致し、且つ又第二種の衝突よりする式とも同一である。故に此の關係は必ずしも第二種の衝突の機構の説明とはならない。此の機構は、 I^- に依るウラニウム鹽の螢光消失、炭酸の分解反應に適用され且つ炭酸の分解反應に於いて、 U^{6+} の生成が極微量であるのは、分解生成物たる COOH 基に依り酸化され U^{6+} に還るためで O_2 の影響は少い。



平衡状態では、

$$\text{rate} = \frac{K_{3f} I_a [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_2 + K_{3f} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$$

炭酸の稀薄溶液では速度は炭酸の濃度に比例する。

$$K_{3f} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] < K_2$$

$$\text{rate} \sim \frac{K_{3f}}{K_2} I_a [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$$

として説明され、濃溶液では速度は濃度に關係しない。 $K_{3f} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] > K_2$ 。即ち、 $\text{rate} \sim I_a$ となる。猶ウラニウム鹽の螢光が 10^{-3}mol/l の I^- で完全に消失されるが、炭酸鹽の光分解は I^- の $0.1 \sim 1 \text{ mol/l}$ の濃度以下では殆んど影響されない事實は、此の機構に依つて説明され、第二種の衝突の機構は適當でない。(八木)

20. Na 蒸氣と有機ハライドとより遊離基の生成

A. O. Allen and C. E. H. Bawn *Trans.*

Farad. Soc., 34, 463~7 (1938).



此反應は二分子反應で、遊離基(R)を生ず。例へば CH_3Br と Na との反應生成物に Cl_2 又は I_2 を作用させると、 CH_3Cl 、 CH_3I を生じ、又 CH_3Br を H_2 中で Na と作用させると、 H_2 一分子より二分子の CH_4 を生ずるにより證明される。遊離基を定基する最も良い方法は、蒸發法で作つた Sb, Te の鏡とこの遊離基との反應で、金屬誘導體を作り、それは液體空氣で捕集しうる。Na 蒸氣を N_2 で運搬させ、ノズルから反應管(5l, 徑20cm)へ噴出させ、RIII と混じ、ノズルから種々の距離(7~12cm)にある一定量の Sb, Te の鏡の消失時間を測定する。

CH_3 は Sb, Te の何れ共反應する。Te との化合物は赤色液體(-13°C)で、 $\text{Te}_2(\text{CH}_3)_2$ に相當する。 C_2H_5 は $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ から生じ Sb と反應する。 C_6H_5 は Sb とは反應せず、Te と反應するが、多くは $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$ を生ず。

實驗の結果、ノズルと鏡の距離を r 、鏡の消失時間を t とせば、 $r^2/t = \text{Const.}$ なる關係を得た。若しノズルと鏡との間で基が再結合せばこの關係は得られぬであらう。實際此實驗の條件で計算すれば、基がノズルから鏡まで 12cm の間を動くのに $\frac{1}{3}$ 秒を要しその間基同志の衝突は10回である。もつと基の濃度を増せば、此の實驗より遊離基の再結合の速度を測定しうる。(八木)

21. 溶液中の一分子分解反応の動力學

J. K. Syrkin & M. A. Gubareva, *Acta**Physicochim. U. R. S. S.*, 8,

236~50 (1938).

轉移状態論より或る種の二分子結合反応に於ける小なる立體因子 (P) とその逆反応の一分子分解に於ける正常な Arrhenius 因子 (A) の説明をせんとする。

二個の複雑な分子の結合、好例として第三アミンとハロゲン化アルキルの結合反応の速度恒数は單なる衝突活性化説 ($k_2 = Z \cdot e^{-Q/RT}$; Z は衝突数, Q は活性化エネルギー) にて計算される値の $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 倍である。かゝる P-因子の小さい事を轉移状態論は次の如くよく説明し得る。この説の與へる速度式 $k_2 = \kappa \frac{F}{F_1 F_2} \frac{kT}{h} e^{-\epsilon/RT}$ (F は轉移状態分子の (但し反應方向に關する項は除く), F_1, F_2 は反應分子の分配函数, κ は透過係數, ϵ は活性化エネルギー) に複雑二分子に就いて夫々の値を代入し、二原子の場合と比較する事により $P \approx \frac{h^5}{(8\pi^2 kT)^{3/2}} \approx 10^{-4} \sim 10^{-6}$ を得る。茲に、近似的に慣性能率 (I) 及び質量は總て等しいと假定し、且つ $(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1} \approx 1$ ($\because$ 通常の振動では $h\nu \gg kT$) としてある。即ち反應の“緩慢さ”は轉移状態、そこでは三個の飛行自由度と三個の回轉自由度が一個の振動自由度に置換へられるが、その小さい確率による。溶液中にては $\frac{a_1 a_2}{a} \approx 10 \sim 100$ [a は活動度係數] の項が乗せられるから、P は $10^{-6} \sim 10^{-8}$ となる。又 P の小さい事の他の説明は、 N_2O 分解の如き非斷熱過程と同様に、この種の反應をかなりの電子變形と核に對する小なる轉移確率とを伴ふ反應であると考へる。

これに關聯して逆反應即ち複雑分子の分解反應 ($AB \rightleftharpoons A+B$) も興味がある。この場合 P は正常の値を取る。前と同様に $k_1 = \kappa \frac{F}{F_1} \frac{kT}{h} \cdot e^{-\epsilon/RT} \approx \frac{kT}{h} \cdot e^{-\epsilon/RT}$ ($h\nu \gg kT$) となる。普通の實驗式 $k_1 = A \cdot e^{-Q/RT}$ と比較すれば $A = \frac{kT}{h} e$, $Q = \epsilon + RT$ にて $T=300$ にて $A = 1.7 \times 10^{13} \approx 10^{13} \sim 10^{14}$ となる。 k_1 の極小値を考へるに、 $k_1 = \nu \cdot e^{-\epsilon/RT}$ ($h\nu \ll kT$) に於て 33 cm^{-1} の振動に相當する 10^{12} より ν は小となり得ない。溶液中にては $\frac{a_1}{a}$ 倍であるが、それは 1 に近いと考へられる。實際 A の値は氣相と溶液にて餘り異らない。非斷熱變化では大いに様子が異なる。この場合轉移の困難さは正逆兩反應共に同

様であつて、即ち一分子分解も小さい P-因子を有する事となる。[例へば、 N_2O (ϵ) $\rightarrow N_2$ (ϵ) + O (ϵ_P) にて $A = 4.2 \times 10^{13}$].

扱て、ベンジルデメチル沃化アンモニウムのデメルアニリンと沃化ベンジルへの分解反應 ($C_6H_5I_3$) (C_7H_7) (CH_3)₂ NI $\rightleftharpoons$ $C_6H_5N(CH_3)_2$ + $C_6H_5CH_2I$ をアルコール溶液中 (50, 55, 60°C) で測定し、 $K = \frac{k_2}{k_1} = 1.2 \times 10^{-6} \cdot e^{\frac{13700}{RT}}$, $k_1 = 6.4 \times 10^{11} \cdot e^{-\frac{24900}{RT}}$, $k_2 = 7.7 \times 10^5 \cdot e^{-\frac{11200}{RT}}$ を得た。即ち二分子反應の P 及び一分子反應の A は上述の轉移状態論より導いた値に近い。又この反應には A が小となるべき非斷熱過程の存在は認められない。

更に、現在までに測定された十種の第四アンモニウム鹽分解及び他の一分子分解として N_2O_5 , ダイアゾ化合物, カンフオカーボニル酸, 尿素, 3-ニトロベンゾイツク酸, 3-エチル臭化スルホニウムの分解に就き A を計算したるに多く $10^{14} \sim 10^{16}$ ($10^{12} \sim 10^{15}$) である。

尚、 $k_{(1,2)} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$, $\Delta F^* = -RT \ln k_{(1,2)} + RT \ln \frac{kT}{h}$ [ΔS^* , ΔF^* は轉移状態分子と反應分子のエントロピー及び自由エネルギーの差] より求めたるに上の十種の Menshutkin 反應にて $\Delta F_2^* \approx 23000 \text{ Cal}$, $\Delta S_2^* \approx -37 \pm 7$, $\Delta S_1^* \approx 10 \pm 5$. 且つすべてこの型の結合反應ではエントロピー減少があり、これが小なる確率を招くのである。(水渡)

22. 液相に於ける不均一系反應・四鹽化炭素内の銅と硫黃の反應

R. S. Bradley, *Trans. Farad. Soc.*,

34, 278~81 (1938).

近來溶液内の反應機構に關して可成の論争があり、著者は曩に氣相系に對すると同様な衝突式を液相系に用ひる事の不可なる事を指摘した (本誌 12, 31). 従つてこの際液相系不均一反應に就てその實測反應速度が果して氣體運動論的に説明せられるや否やを検する事は興味ある問題である。

從來金屬表面と元素間の反應に就て分子反應統計學を論じ得る研究は氣液兩相を通じて極めて少い。是は反應生成物層の形成が複雑な因子を導入し、又液相に於ては溶媒薄膜内の擴散が屢々反應を支配する爲と考へられる。著者は掲題の系に就て檢べた

處、幸ひにも反應生成物は反應速度に何等影響を與へない事を見た。又攪拌速度を非常に増大しても反應速度は殆ど變化を示さない。従つて溶媒層内の擴散は反應速度決定の過程でなく、實際の反應より速かに起るものと考へられる。尙ほ反應は一分子反應で、 $25^{\circ}\sim 39^{\circ}$ の範圍では反應速度の温度による影響は全然認められなかつた。

扱て古典理論によれば此の場合の反應速度は次式で與へられる。

$$dn/dt = \frac{An}{v} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

茲に A は金屬の表面積、 n は 1 cc 中の分子數、 v は反應系の容積、 m は分子質量 (CCl_4 中では S_8)、 k は氣體恒數、 T は絶対温度である。従つて $A = 60.8 \text{ cm}^2$ の銅箔を用ひた場合の 32° に於ける速度恒數は上式より $1.92 \times 10^5 \text{ per sec}$ となるに對し、實測値は $7.2 \times 10^{-2} \text{ per sec}$ である。この大なる偏極は反應に際して S_8 以外に S_2 も關與するものとして説明する事は出来ない。何故ならば $4S_2 \rightarrow S_8$ の反應熱が大である事、及び温度の上昇と共に S_2 分子の濃度は急激に増大する筈であるからである。次に考へられるのは酸化被膜であるが、銅箔はカーボランダムと CCl_4 により磨き CCl_4 中に豫め保存せる故、かゝる被膜は極めて薄であらう。而して反應により CuS の非常に厚い層が生成せられ、 CuS の容積は Cu に比して大なる爲この酸化被膜は殆ど瞬間的に破壊せられ、従つてこの被膜が以上の原因とは考へられない。是は恐らく均一反應の場合の如く、溶媒膜を S_8 が擴散する爲であらう。即ち Cu 表面に接觸せるこの膜は可成速かな攪拌によつても影響せられないものと考へられる。而して擴散の活性化エネルギーは非常に小さい爲に上述の温度範圍では温度による速度の變化が見られないのであらう。

(松山)

23. ハロゲン化メチルの加水分解

E. A. Moelwyn-Hughes, *Proc. Roy. Soc.*

[A], 164, 295~306 (1938).

測定可能な速度で進行する多くの化學反應に於て Arrhenius 式で求められる活性化エネルギーは通常の温度範圍では充分恒數である。然し若干の複雑な分子例へばグルコシドの接觸加水分解の場合、活性化エネルギーは温度の上昇と共に著しく低下する事

が知られてゐる。著者はこの低下が果して酸加水分解又は大なる分子に特有のものか或は更に一般性のあるものかを確めんとして、非常に簡単な分子即ちハロゲン化メチルの非接觸的加水分解を研究した。

實驗結果によれば次の如く Arrhenius の活性化エネルギー (E_A) が温度の上昇と共に低下する。即ち dE_A/dT は $-66.62 (\text{CH}_3\text{Cl})$, $-68.01 (\text{CH}_3\text{Br})$, $-67.14 (\text{CH}_3\text{I})$ である。

扱てハロゲン化メチル分子の内部振動は大部分可成硬いものと考へられてゐるから、この加水分解を説明するには分子外の効果を考慮しなければならぬ。今溶質分子と之を囲む多くの溶媒分子の同時的衝突がこの加水分解の速度決定段階とすれば Arrhenius の活性化エネルギーの低下を來す原因に次の三つが考へられる。(1) 古典的に振動してゐる結合の内の F 下丈にエネルギーが貯えられてゐるとせば、 $E_A = \text{恒數} - F \cdot RT$ であるが、これ丈で現在の結果を説明するには尙不充分である。従つて溶質と溶媒分子間の振動が何の程度に古典的であるかが問題である。(2) 溶質と溶媒分子が夫々 μ_A , μ_s なる電氣能率を有し、平均距離を $\bar{r}_0$ とし、この臨界距離が温度に無關係で、一個の溶質分子に x 個の溶媒分子が接觸してゐるものとせば

$$E_A = \text{恒數} + \frac{x\mu_A\mu_s}{\bar{r}_0^3} \left\{ 1 + 3 \left\{ \frac{\partial \ln \bar{r}_0}{\partial \ln T} \right\} \right\}$$

かゝる有極分子間の靜電氣的作用も E_A の低下を部分的に説明する。(3) 活性化溶質分子は又反應に最も好都合な位置を取るべく溶媒分子の包圍の中を廻轉せねばならぬ。之に要するエネルギーは、Einstein の式 $\bar{v} = kT/4\pi r^2 \eta$ (r は分子半径、 η は溶媒の粘度) で與へられる溶質分子の平均廻轉速度より求められる。之は dE_A/dT の -15 丈を説明する。

尙ほ最近グルコースの變旋光に對し $dE_A/dT = -27.0 \pm 1.6$ (Smith & Smith 1937) 蓚酸の水溶液に於ける分解に對し更に大なる値 (Dinglinger & Schroer 1937) が見出された。斯くてこの低下現象は溶質と溶媒分子間の衝突を含む反應に於て最も著しい様で、 dE_A/dT は研究された温度範圍で常に負である。

(松山)

24. 雲母の平滑面上の瓦斯吸着

M. H. Armbruster & J. B. Austin, *J. Am.*

Chem. Soc., 60, 467~75 (1938).

雲母の平滑面上に CO 或は A が -183° で吸着

する時、飽和状態に於て CO は単分子層をなし全表面を覆ふが A は 17% を覆ふに過ぎない。CO で飽和せる場合之を -183° で排氣しても吸着せる CO の約 $3/4$ が脱着するのみであつて、残りは温度を高くしなければ脱着しない。斯くの如き二種類の吸着がある事は雲母表面の不均一性を示す。著者の考へによれば残りの $1/4$ は裂目に凝縮してゐるのではなく表面の或種の原子或はイオンに強く吸着されてゐるものである。Pauling に依れば雲母を劈開した時に K イオンは劈開両面に等しく分けられる。斯くして K イオンを失つた場處は活性中心となり CO を強く吸着するものと考へられる。A が吸着する場處もこの同じ活性中心であると思はれる。

但て斯くの如く雲母の表面は CO の吸着に對して均一でないに拘らず、實驗的に得た等温線は Langmuir が均一な表面を假定して導いた簡単な吸着等温線と一致する。即ち Langmuir の假定は簡単な吸着等温線に對する十分な條件であるが必要な條件ではない。A の吸着は二種類の素表面がある場合に對する Langmuir の式に従ふ。

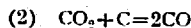
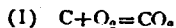
尚著者は吸着せる CO の伸張力 (spreading force) を計算した。この力は分子一個に對する表面積の變るにつれて變化するが、その様子は水の上の不溶解膜の伸張力に似てゐる。吸着した CO は二次元のフアンデワールスの式に従ふ。吸着した A の伸張力は非常に小である。之はが活性中心の上に固定されて動き難い爲であると思へられる。(川村)

25. 炭素の酸化

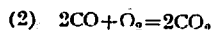
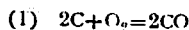
S. E. Khaikina, *Acta Physicochim. U. R.*

S. S., 8, 343~356 (1938).

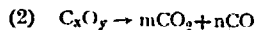
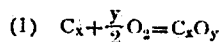
炭素の酸化に就ては目下三つの説がある。その一つは



なる反應が起り一酸化炭素は第二段の反應として生成されると云ふのである。又第二の説は之と異なり。



の如く進行すると云ふのである。又第三の説は Rheed 及 Wheeler (J. Chem. Soc., 101, 846 (1912)) によつて呈出されたもので



の如く進行し中間生成物 C_xO_y の生成があることを認めてゐる。以上の三つの説の中で第三の説は最も妥當なもので多くの實驗結果を説明して矛盾がない。

著者の實驗に於ては特殊なる装置を用ひ、炭素の減量變化を時間的に觀測して反應動力學的に考察してゐる。炭素は電極に用ひるもの及び木炭を使用した。實驗の結果は、 O_2 と N_2 の混合瓦斯に於て酸素の濃度大なる場合に於ては、反應は酸素に關して殆ど零次反應であつて、酸素の濃度小となるに従つて一次反應に接近することを觀てゐる。又單位面積の球の單位時間に變化する重量の割合 (Ks) の對數と絶對温度の逆數との直線關係を示すことから活性化熱として、酸素濃度 10% 以上に於ては、

電極用炭素は 40,000 cal/mol. (一定値)

木炭は 30,000 cal/mol.

を示すことを觀てゐる。即ち酸素濃度の大なる範圍に於ては、中間化合物 (C_xO_y) 生成の速度が速度を決定するものであり、反應速度及活性化熱が酸素の濃度に無關係であることから推論出来る。酸素の濃度小なる範圍に於ては、中間化合物の分解が速度を支配する因子となり、酸素の濃度に反應速度が比例する。例へば 2% の酸素であると活性化熱が 52,000 cal. となり増加を示してゐる。52,000 cal. は C_xO_y の熱分解の活性化熱に近い値を示してゐる。

之を要するに著者の實驗に於ては上述 Rheed 及の説によつて悉く明快に説明することが出来るのである。又反應速度論的に中間化合物の生成を證明したとも云へる。(川北)

26. 不均一反應に於ける觸媒の定常状態の研究 I

C. Wagner und K. Hauffe, *Z. Elektrochem.*,

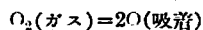
44, 172~8 (1938).

實驗によつて得た反應速度を解析して見ると、すべての反應は個々の反應より成立つて居るが、之等の反應の中には特有な中間物質が入つて來るものである。之等の中間物質は或る場合には他の反應關與物質と熱力學的平衡をなし、その濃度は質量作用の法則で決定されるが、他の場合にはその濃度は平衡的には決定されず種々の部分反應の速度に依り決定される。

之等の中間物質又は中間状態を決定する事は化學

反応の機構を決定する上に重要な事であるから、多くの人々に依て研究されてゐる。不均一反應に於ては今迄に觸媒の電気傳導度、ポテンシャル、磁氣的性質等を測定して觸媒の状態を考察し、以て反應の中間状態を決定せんと試みられた。

$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ なる反應に於て、貴金屬又は金屬酸化物が觸媒となる事が知られて居るが、此の際の機構として次の様に考へる事が出来る。



此の場合 O (吸着) については正確な状態とか定量的な關係は何等知る事は出来ないが、唯之は分子狀酸素ではない事を示す。觸媒の内部に於ける酸素の量は吸着層と平衡にあるから、之を決定すれば吸着層の濃度を知る事が出来るわけである。

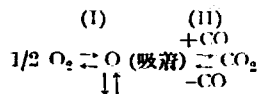
Cu_2O , FeO , CoO , NiO 等は化學量論的結合に對して定つた量の酸素の過剰を有する。而してその量は高温($800^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$)に於て氣相の酸素の分壓と平衡關係を有する。而して過剰酸素の量は電気傳導度の測定に依て知られる。即 NiO に對して次の如き關係がある。

$$\kappa \sim \text{const. } P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

即電気傳導度の測定により吸着層に於ける酸素の濃度を知り得るわけである。

以上の考察の下に著者は $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ なる反應の NiO に依る觸媒反應を流動法により測定した。 NiO 電気傳導度を測定した結果、反應ガスの場合の傳導度は、それと同じ分壓の純酸素の場合より

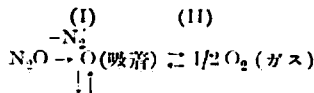
も小さい事を見出した。前述の如き機構によるものと考へると。



NiO 相内部に於ける過剰酸素

反應中に於ける定常状態に對して次の二つの極限が考へられる。1. I が II に比較して非常に速いとき。此の時は同分壓に於ける純酸素の傳導度と同じ筈である。2. II が I に比べて非常に速い時。此の時は $\text{CO} + \text{CO}_2$ なる混合ガスの場合の傳導度と等しい筈である。實際の測定値は 1 の場合に近い値を示すから 1 なる状態であると考へられる。かく考へると反應速度は CO の分壓に比例する事になるが、此の事は CuO を觸媒とした場合に於て明に見ることが出来る。

次に NiO による $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ なる觸媒反應が測定された。此の場合反應混合物に於ける傳導度は、同分壓の純酸素のものよりも大なる値を示した。此の場合の N_2O の分解機構として。



NiO -相内部に於ける過剰酸素

而して II なる反應が比較的速くて、I が反應速度を決定すると考へると、粉末狀觸媒による動力學の測定結果ともよく一致する。(長谷川)