

液相系光化学反応の初期過程に就いて

八 木 三 郎

〔I〕 光 吸 收

液相に於ける吸収スペクトル線は氣相でのその如く尖鋭でないのが一般である。微細構造の失なはれるのは主とし光吸収に伴ふ電子飛躍の性質に關係する。稀土類元素が溶液でも結晶状態でも非常に尖鋭な線を示すのは、内部電子軌道間で轉移が起るためで、附近にある他の分子の影響を受けることが少いからである。微細構造の失なはれる外に、溶液では溶媒和現象の起る爲同一物質の氣相でのスペクトルと、その吸収率に於いて、吸収極大の位置に於いて異なる。例へば I_2 の氣相でのスペクトルは緑に、アルコール溶液では青に吸収極大がある。双極子能率の大なる溶媒程此の影響は大である。然し双極子能率のない溶媒や、溶質と類似の構造を持つ不活性溶媒では、此の變化は比較的に少い。此の例はクロ、ホルム、四鹽化炭素及び二硫化炭素中のハロゲン、水中の過酸化水素、水及びヘキサン中の硫化水素等である。

斯の如く氣相と溶液相とで吸収スペクトルに類似性の存在する場合は、兩者同じ電子轉移に歸因すると考へられ、從つて氣相での考察をそのまま液相に於ける初期過程に及ぼし得る。然しこゝに注意すべき點は、前期解離の有無を見る際に、解離で生ずる遊離原子の溶解熱が、元の分子のそれより大になる故に、分子の解離熱が可成り變化することである。沃素溶液の吸収スペクトルに於いて可視長波長部は、氣相の場合と同様解離でなく、單なる興奮状態と考へられる。逆に氣相で解離の起る場合は溶液相では常に解離を伴ふと考へられる。即ち溶媒²⁾ は一般に解離を起し易く作用するからである。

溶液に於いて更に重大なる點は、溶質が中性分子でなく、電離を伴ふ水溶液の場合である。此の際のスペクトルは、水和せる原子又は基イオンのスペクトルである。

〔II〕 氣相系光學反應との比較^{3) 4)}

氣相に於いて連続吸収スペクトルを示す場合は解離であり、その反應生成物は遊離原子か又は基である。かゝる生成物が反應連鎖の重要な傳播法である。有機酸は例外で $R\cdot COOH + h\nu \rightarrow RH + CO_2$ の如く分子に解離する。光吸収より解離迄の時間經過は 10^{-13} 秒(連続吸収スペクトル)か 10^{-10} 秒(前期解離)の程度で、この間の分子衝突の機會は僅であり、從つて氣相の初期反應は量子收率 1 を以て進むと假定される。

溶液に於いては、反應は活性化分子を通じて進む場合が増加し、遊離原子、遊離基に生成する場合は氣相に比して少い。然し溶液に於ける連鎖反應は遊離基のみに依り進み、活性化分子は溶媒分子との第二種の衝突に依り直ちに脱活される。故に溶液での連鎖反應は、活性化分子では起らぬこと及び遊離基生成の割合の少いこと相重りて、量子收率は氣相の場合より低下するのが一般である。液相系の光反應で、溫度、光の強さ及び波長に影響なく 1 に近い量子收率を示す場合は、此反應機構は原子や基を含まぬと考へられ、逆に遊離基又は原子を通じて反應の進行する際は、光の波長、強さ、溫度及び濃度に依り當量律より特異な偏差を示す。

溶液に於いて光のエネルギーを吸収して活性化された分子は、(a) 解離を起す迄の時間に溶媒分子と第二種の衝突により、その過剰エネルギーを失ふ。この時吸収されたエネルギーは溶

媒を通じて擴散して行くか、(b) 溶媒との衝突で一部そのエネルギーを失ふも、殘餘のエネルギーを螢光として放射するか、(c) 活性化分子が近接の溶媒と反應するか、(d) 分子が眞の連續吸收スペクトルか前期解離スペクトルを持つかに依り、一定時間後に解離する。

溶液中の分子は連續的に溶媒分子と衝突してゐるから、光の吸收から得た活性化エネルギーを第二種の衝突に依り失ふ現象は、氣相よりも液相系に於いて一層重要である。然るに實際分子がその活性化エネルギーを螢光として出し、又第二の溶質分子と衝突して反應することは、此の第二種の衝突の効果の可成不鋭敏なることを意味する。無機物質で稀土類元素やウラニウム化合物の溶液で好く螢光を出し、有機化合物では種々の環状化合物で螢光を出す物が多くある。之等溶液で螢光を出す物質は、電子轉移が原子内部か又は複合分子の“protected part”で起るため外部の影響から保護されるのであると云はれるが、Franck, Levi¹⁾ は之等螢光を出す物質の溶液に他の物質を加へることに依り強く螢光を抑壓し得る現象を説明し得ないとして此の説に反對してゐる。

又光化学反應が溶媒に依り増感されると考へられる場合がある。例へば *o*-nitro-benzaldehyde²⁾ が *o*-nitroso-benzoic acid にアセトン溶液で轉化する際に 3130 Å に對して量子吸收率は、aldehyde の濃度 2% から 0.02% の溶液で約 0.5 である。此の際光吸收の 96% はアセトンである。又 ethyl iodide の 2610 Å での光分解の量子收率は 0.03 モル、ベンゼン溶液で 0.52 である。ethyl iodide の光吸收は全體の $\frac{1}{180}$ のみである。一方ヘキサン溶液では全吸收は ethyl iodide であるが、收率は同一である。之等溶媒分子の増感作用の機構は明瞭でない。

溶媒分子との反應に就き Rollefson, Libby³⁾ の研究がある。光吸收に依り解離して生じた原子は猶剩餘のエネルギーを飛行エネルギーとして持ち、周囲の溶媒分子の圈を突抜けて飛び出すか又は溶媒分子と反應すると考へられる。放射能鹽素の四鹽化炭素溶液に就いて實驗をした。光で解離した鹽素原子と四鹽化炭素分子の鹽素原子との置換反應では反應熱は零であるから起り易い反應であるが、溶液中の鹽素を全部解離せしめるに充分な光量の四倍照射したる後、鹽素を除き溶媒の放射能を検したるに、此交換反應の量子收率は 0.007 以下であつた。此の結果より最も好い條件のもとでも解離生成物が溶媒と反應すると假定して光分解の好收量を説明するのは困難であると述べてゐる。

溶液に於いて分子が解離するも、解離したる原子又は基は、三重衝突で再結合する際に必要なる第三體として溶媒分子が過剰に存在する故に、再結合の機會多く、又解離生成體對は溶媒分子で密接に取圍まれてゐるから、分子直徑の距離を移動する迄の間に以前同一分子を構成してをつた對が再結合を起す。かゝる再結合を一般の場合と區別して Franck 及び Rabinowitch は “Primary Recombination”⁴⁾ と定義した。

此 Primary Recombination は、吸收する光の波長即ち、分解の際粒子相互の持つ、飛行エネルギーの大小に影響される。従つて吸收する光の波長の短い程、再結合は少く、量子收率は増す。即ち波長効果を示す。

繼次反應に於いては一般の熱反應と共通である。同一物質が、氣相、液相、溶液相で反應する場合には、氣相反應が最も速いのが一般である。かゝる例は dichloroethylene の鹽素化反應⁵⁾、*o*-nitrobenzaldehyde の *o*-nitrosobenzoic acid への轉移反應等がある。

[III] 衝突機構と溶液光化学反應の初期過程

Rabinowitch⁶⁾ と Wood は溶媒分子に取圍まれた溶質分子の衝突機構を機械模型を用ひて觀

測した。溶液と氣體とでは、衝突数 z 、衝突間隔 θ には變化はなくとも、衝突の分配が異なる。溶液では溶質分子が溶媒分子の“cage”で取圍まれてゐるから、一度衝突した二個の溶質粒子が互ひに離れて、第三の粒子と衝突する迄に、二回乃至三回の衝突を繰返して後に分離する。即ち“collision set”がある。一組の set で繰返へされる衝突の平均数を $\bar{n}$ とすれば、 z が同一としても set 間の衝突間隔は $\theta = \bar{n}\theta_{(gas)}$ となる。溶質分子が此の溶媒の“cage”から逃れ出るのは擴散に依る。

溶質が A 種だけ移動するのに t 秒間要するとせば、 D を擴散係數として、

$$\bar{x}^2 = 2Dt$$

I_2 の四鹽化炭素溶液で、分子直徑 3×10^{-8} 糎を動くのに、 $D = 2 \times 10^{-5}$ として、 $t = 2.5 \times 10^{-11}$ sec である。同じ濃度での氣相の場合は 10^4 糎/秒の速度で動く氣體分子は 3×10^{-8} 糎を動くのに 3×10^{-12} 秒となり、溶液では約10倍大である。此時間は衝突粒子對が離れ切らないで一度以上の衝突を繰返す。然し4又は5度以上ではない。

set を形成する衝突回數の平均値を $\bar{n}$ とせば、第二の衝突をなす前に離れて存在する粒子對の確率は $1/\bar{n}$ である。原子や遊離基は氣相では三重衝突で再結合するが、溶液では最初の衝突で結合するから、Primary Recombination をまぬがれた原子對の確率は $1/\bar{n}$ に等しい。従つて光吸収で解離する量子收率は、

$$r = 1/\bar{n} < 1$$

である。一方 set 間の衝突間隔は θ で、氣相での θ の $\bar{n}$ 倍大であるから、實際に遊離して存在する原子對の平均生命は $\bar{n}\theta_{(gas)}$ であらう。光の照射で生ずる解離原子の平衡濃度は、その生成速度と平均生命の積である。此の場合量子收率に於いて $1/\bar{n}$ となり、平均生命に於いて $\bar{n}$ 倍になる故に全體として平衡濃度は、“collision set”の存在や衝突間隔には無關係となり、遊離原子の平衡濃度がその生成速度に比例する様な光反應の動力學からは Primary Recombination の hint は得られないことになる。此の結論は光で生ずる原子や基が、その温度に對する平均の熱エネルギーに相當する飛行エネルギーを持つと假定した場合の推論であるが、これは一般でなく、分解生成物は過剰のエネルギーを持つて分離すると考へるべきである。この過剰の飛行エネルギーを持つて原子が周圍の溶媒分子の“cage”を突抜けて再結合を免れる。前に述べた Rollefson と Libby の實驗で溶媒との反應は少く、然も光解離の好收量は、解離生成物が上の如き過剰のエネルギーで“cage”を突抜け、再結合する確率が比較的に少くなると考へられる。一方此の吸収光の波長、即ち解離後に持つべき飛行エネルギーの大小の“Primary Recombination”に對する影響は、水の如き軽い溶媒分子の場合のみで、解離生成物の重さが、溶媒分子よりも軽いときは、運動量保存の法則に依つて、この効果は期待されない。沃素の四鹽素炭素溶液では、 $I(127)$ で $CCl_4(156)$ であり、溶媒分子の方が重い例である。

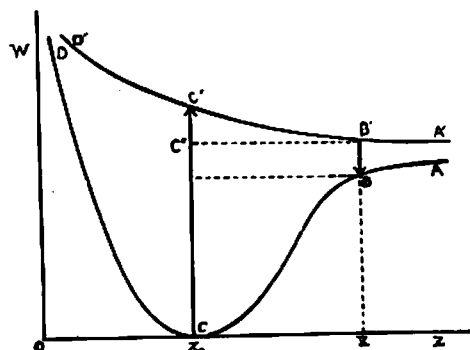
[IV] エネルギー消散と Primary Recombination の定理¹⁰⁾

氣相に於ける螢光消失の實驗で、活性化された原子や分子が第二の粒子と衝突の結果、活性化エネルギーを散失する一定の確率のあることが分る。脱活化の確率は衝突分子が化學變化を起すとき大で、例へば水素に依る水銀の共鳴螢光の消失がその例である。



光化學反應で收吸する量子エネルギーが、溶媒分子の振動量子に比して大であるから、活性

化エネルギーが溶媒分子の振動エネルギーや化学変化への轉移の確率は少い様であるが、例へば Br_2 分子の場合第一圖で、ABCD は安定状態、 $A'B'C'D'$ は不安定活性状態を示す。分子は



第一圖

活性化され $C \rightarrow C'$ の轉移をし、 $C'B'A'$ に沿ふて振動し、若しそのまゝなれば 10^{-13} 秒の後には A' に於いて解離する。 C' と A' の間で第二種の衝突に依つて安定状態 ABCD へ還る可能性がある。かゝる確率は C' では少いが、核間距離の増加と共に増加し、 B' では BB' の少量のエネルギーのみが溶媒分子のエネルギーに轉移すればよく、 $CC'-BB'$ の差量は、光を吸収した分子の振動エネルギーとして残る。かくして吸収した光エネルギーが溶媒分子の振動エネルギーに変化し消散されることになる。かゝる

現象のみですでに、液相系の初期反応の量子収率を 1 以下に低下せしめる。

第二のエネルギー消散は活性化分子と、溶媒分子と化学反応で例へば 4 volt の活性化エネルギーを持った活性化臭素 Br_2^* が CCl_4 と反応して、 CCl_3Br , ClBr , CCl_3 , ClBr と等を生ずるか又は CCl_4 を解離させることもありうると思へられる。然もこれらの反応は暗黒で逆反応を起すから、結局光エネルギーの單なる消散となる。かゝる現象は氣相では起らない。例へば液體又は CCl_4 溶液中の Benzen¹¹⁾ の臭素化反應で、光吸収で解離した Br 原子は Benzen と置換反應で $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ を、一方活性分子 Br_2^* は附加反應で $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$ を生ずる。

溶液中に於ける分子が光を吸収した後に解離し、かくて生じた遊離基や遊離原子が飛行エネルギーの或る量を持つて分離するとしても、この過剰のエネルギーは溶媒分子との衝突で失なはれ、粒子は分子直径の距離で止つて終ふ。かくして質量作用に支配される“Normal Recombination”の外に、解離以前同一分子内にあつた二つの粒子の“Primary Recombination”が起る。第二圖で A を RA から解離して生じた原子としよう。A が R から距離 λ (平均自由距離) で第三體と衝突して、その全ての過剰のエネルギーを失つたと假定すると、A 原子は、各方向に對して同一の確率で新しい運動を初める。A と R とが再び會合する確率 α' は、

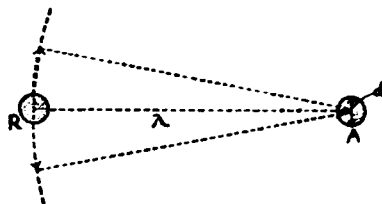
$$\alpha' = \frac{\pi d^2}{4\pi\lambda^2} = \left(\frac{d}{2\lambda}\right)^2$$

d は分子直径である。一氣壓の氣體で $\lambda = 1 \times 10^{-5}$ 糎、 $d = 3 \times 10^{-8}$ 糎とすれば

$$\alpha \approx 2.5 \times 10^{-6}$$

となる。此の 10^{-3} の確率で三重衝突を行ひ、これが再結合に導く。従つて此際再結合の確率は 2.5×10^{-9} である。この確率は壓力の 3 乗に比例し、10 氣壓で 10^{-6} 、1000 氣壓で 1 である。若し平均自由距離が分子直径と同じ程度の場合を考へれば溶液に於ける Primary Recombination の確率を計算し得、かゝる確率は 0.1 の程度である。

上に述べたエネルギー消散及び Primary Recombination の現象の定量的効果は、その解離生成物の性質や、溶媒や、吸収した光の波長に關聯する。

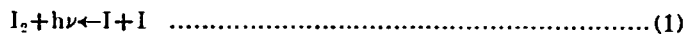


第二圖

[V] Primary Recombination の定理を証明する実験例

a) 四鹽化炭素及びヘキサン中の I_2 の解離

Rabinowitch¹²⁾ 及び Wood は I_2 の四鹽化炭素, ヘキサン溶液では I_2 の解離に依り光の吸収係数が減少し, 逆に二硫化炭素, メチルアルコール水等の溶液では増加する様な実験結果を得た.



なる反応に於いて光で解離する沃素原子の生成速度は,

$$\frac{d[I]}{dt} = 2\gamma N_{hv}$$

N_{hv} は吸収されたる光量子数. 逆反応の速度は, 速度恒数を C とせば,

$$-\frac{d[I]}{dt} = C[I]^2$$

平衡状態に於いて兩者相等しいと置き, 原子の濃度は次の如く表はされる.

$$[I] = \sqrt{\frac{2\gamma N_{hv}}{C}}$$

γ は Primary Recombination で解離の量子収率が1より小になる割合を示す. 速度恒数 C は実験からは直接計算し得ないで, C/γ の比のみを得る. 実験結果は第一表で

第 一 表

溶 媒	C/γ (mol/cc)	C/γ' (mol/litre)	$\tau_0\gamma$
ヘキサン	1.7×10^{-10}	6.1×10^{31}	2.4×10^{-10}
四鹽化炭素	2.3×10^{-10}	8.2×10^{31}	1.7×10^{-11}

假に $\gamma=1$ と假定すると, $C/\gamma=C$ 即ち再結合の速度恒数となる. それより I 原子の平均生命 τ_0 を計算し得る. 第一表の第四桁に示す. 氣相では, $\tau_0=1.5 \times 10^{-10}$ 秒となり, 此兩者の生命時間の一致することは, 氣, 液兩相で起る反應の機構の相似を示すことになる.

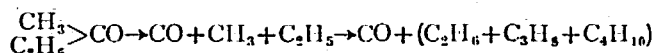
此の實驗では I_2 溶液では Primary Recombination は餘り重要な役割をしてゐないと思へる. 然し前述の如く溶液での衝突機構が collision set をなして居るとせば, 溶液での衝突間隔は, 氣相でのそれより $\bar{n}$ 倍長い. 故に結論として, i) I_2 分子の解離の量子収量が $\gamma = \frac{1}{\bar{n}} < 1$ か又は ii) 遊離原子の平均生命 $\tau_0(\text{solution})$ が, 氣相での遊離原子の衝突間隔 $\tau_0(\text{gas})$ より $\bar{n}$ 倍大となる. 故に $\gamma \tau_0(\text{solution})$ の積が $\tau_0(\text{gas})$ に等しくなる. 即ち Primary Recombination で γ を減少さす同じ原因が同じ比率で平均生命を増加さす.

ベンゼン, メチルアルコール, 水等の溶媒では光に依つて吸光係数が増加する如き逆な反應を呈する. これは例へばベンゼンと沃素とが光の作用で, 複合附加反應を起し C_6H_5I 又は $C_6H_6I_2$ を生ずるか, 又は最初生じて居た複合物 $C_6H_5I_2$ が光で分解し遊離の I_2 を生ずると考へられるがこれら複合物は何れも遊離されてゐない.

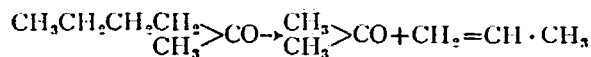
b) ケトンの光分解¹³⁾

ケトンは $3000 \text{ \AA}$ の紫外線で氣相では次の二様の分解をなす.

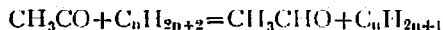
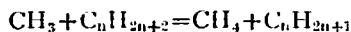
(I 型)



(II 型)



液態パラフィンや iso-octane 溶液では I 型の反応では、アルキル遊離基の水素化反応が起り、methyl-ethyl-ketone からは, methane, ethane, aldehyde 等及び CO を生じ, higher paraffine となるべき遊離基の再結合が起らない。遊離基は次の如く溶媒と反応する。



溶媒の不飽和になることは, Carbonyl 化合物を除去してから, 臭素水で滴定しうる。

一方 II 型の反応は気相の場合と同様に進行する。

di-n-propyl ketone は兩型の反応で分解する。第二表で量子収率を示す。

第 二 表

温度 °C	20	70	100
気 相			
I 型反応 (CO)	~0.3	0.36	0.37
II 型反応 (C ₂ H ₄)	~0.3	0.30	0.29
Iso-octane 溶液			
I 型反応 (CO)	0.01	0.17	0.30
II 型反応 (C ₂ H ₄)	0.23	0.19	0.175

解で遊離基が生ぜず直接飽和分子を作る故に Primary Recombination が起らないためと説明される。

c) alkyl iodide の光分解

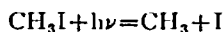
West と Paul¹⁰⁾ は alkyl iodide の non-polar な溶媒中の量子収率を測定した。

第 三 表

	Q(2610Å)	Q(3130Å)	Q(2610Å)/Q(3130Å)
Methyl iodide	0.052	0.0081	6.5
Ethyl iodide	0.58	0.30	1.9
Vinyl iodide	0.46	0.15	2.9
n-Propyl iodide	0.68	0.33	2.1
iso-Propyl iodide	1.15	0.65	1.8
Allyl iodide	—	—	—

alkyl iodide のヘキサン溶液の光分解は 25°C と 35°C の温度変化で量子収率に変化はないが, 3130Å から 2610Å の間で光の波長の減少に對して逆に増加する。又 alkyl 基の大小により百分の一から 1 以上までは變化するが, 然し alkyl iodide の濃度には無関係である。

光吸収に伴ふ初期解離は, 遊離基と沃素原子との解離で, その温度に相當するよりも遙に大なる飛行エネルギーを伴うて離れ去るのであるが,



の變化は量子収率 1 を持つであらうが,





これは三重衝突で溶液では起り易い。又次の反応



なる反応が起るとせば量子収率は2になるべきであるが、此の反応の起り難いことは、alkyl iodide の濃度が200倍迄変化しても収量には何等の変化のないことより判る。



は6~7kcalの發熱反応であるから収率減少の原因になる。波長の減少に伴ふ収率の増加は、解離の際各粒子のもつ飛行エネルギーが大で Primary Recombination が起り難くなるため、再結合が少なくなるに依ると考へられる。若し収率の減少する原因が單に遊離基と沃素原子との再結合であるとすれば、量子収率の大小に依りて、alkyl 基と沃素原子との反應確率を得られ、methyl 基が最大で、iso-propyl 基が最小である。

ethyl iodide¹⁵⁾ は 2610 Å の連続吸収スペクトルで氣相反應での量子収率は0.101で、ヘキサン溶液では0.6である。氣相で 90 mmHg の ethyl iodide 蒸氣は 0.005モル/立の濃度で、ヘキサン溶液での 0.007モル/立と匹敵しうるが此方は0.6で、且つ稀薄溶液から液體 ethyl iodide に逆濃度を變へても収率に變化はない。單にヘキサン分子の存在が分解量を100倍にした、HII の場合は此の現象は全く逆で、ヘキサン溶液では氣相より遙かに少く、且つ濃度の増加と共に増加する。

機構に就いては methyl iodide に就いても同様と考へられるが、溶液に於いて特に光化学初期反應が解離でないとも考へられる。氣相に於いては解離すべきものが、光吸収で活性状態に勵起され、核間距離が増大し始めるか、分解する以前に於いて、溶媒分子と衝突する確率が大であり、ethyl iodide が ethyl 基と沃素原子となるよりも、むしろ反撥曲線の部分を振動する活性分子に止る。この振動の周期は、C-I の結合に對して 10^{-13} 秒 (3.3×10^{-13} 秒) で、ethyl iodide とヘキサンの衝突間隔と同程度である。故に。



なる活性分子と通常分子との衝突で反應が起るとすれば、氣相反應と、溶液反應との量子収率の差を説明しうる。活性分子の平均生命が、平常分子との衝突間隔に比して長くなる（即ち、溶媒分子へのエネルギー轉移の確率が少い）如き平常分子の濃度に達したときは、それ以上 ethyl iodide の濃度が増しても、収率は増加しない。活性分子の平均生命は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒であり、かくの如き場合の最低濃度では、氣體運動論より、ethyl iodide 間の衝突間隔は 2×10^{-9} 秒で、平均生命の方が長い。ethyl iodide の濃度が減少して、衝突間隔が、平均生命と同程度になる様な濃度で初めて収率が急激に小になり、かゝる限界濃度が實驗的に 0.007モル/立に相當する。

Morton¹⁶⁾ は液態 ethyl iodide の光分解の量子収率を各波長に就き測定した。

第 四 表

波 長	量子収率 (20°C)
3130 Å	0.315
2654 Å	0.38
2537 Å	0.41

3130 Å に於ける値は West と Paul のヘキサン溶液に於ける値とよく一致してゐる。波長が減少する程収率の増加することは Primary Recombination の定理より説明される。然し液體 ethyl iodide では溶液の場合に比して、波長の減少に對する収率の増加の割合が少い。それは液體では、溶液の場合より、液層の單位長に對する吸収が大であり、光の入口の附近で局部的に多く

吸収され、且つ波長の短くなる程この効果が著しくなると考へられる。

d) Ethylene iodide の光分解

Deright と Wiig¹⁷⁾ は四鹽化炭素溶液中の ethylene iodide の光分解測定に於いて、量子収率は600乃至900分の時間の測定では平均0.86を得た。反応の初期では0.54, 最高1.1で、終末では0.70である。著者は C_2H_4 基及び沃素原子に解離すると云ふ機構を提出し且つ、反応の最初に於ける量子収率の小さな點を、Primary Recombination の定理で説明してゐる。

e) ハロゲン増感光分解の数例

沃素増感せる ethylene iodide の四鹽化炭素溶液中の光分解は可視光線で分解される。Dickinson と Niels¹⁸⁾ は I_2 の光分解で生ずる沃素原子の觸媒作用に依る連鎖反應機構を提出した。各波長に就いての反應速度恒数は、

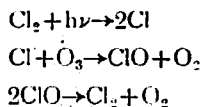
第 五 表

波 長	速度恒数 k (平均)	
	76.6°C	99.0°C
4358 Å	4.08	13.7
5461 Å	3.80	11.3
5770 Å 及び 5790 Å	3.54	—

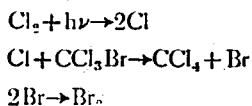
此の反應の速度恒数が各波長で大體一致してゐる點は、各波長で起る光化学反應は同一の機構を持ち、沃素分子が光の吸収に依り直接に、又は衝突後に解離することより反應が始まると考へられる。此の速度恒数より各波長に於ける沃素原子生成の比は 1 : 0.87 : 0.75 となり、Primary Recombination の波長の影響の一例と考へられる。

同様なハロゲン増感の連鎖反應は、四鹽化炭素溶液中の cinamic acid の臭素化¹⁹⁾、benzen の臭素化²⁰⁾、maleic ester の臭素化及び fumaric ester への轉移²¹⁾、chloroform 溶液に於ける種々の olefine の沃素化反應²²⁾ 等の例がある。次の如き氣相反應ではこの波長の光解離に對する影響は逆である。即ち HBr ²³⁾ の生成反應、acetylene の臭素化²⁴⁾、cyclo-hexane の臭素化²⁵⁾、chlorine dioxide の臭素増感反應²⁶⁾ 等である。同じく水溶液でも此の波長の影響と考へられる數例があるが何れも明瞭ではない。

その他初期過程に於いて生ずる遊離原子や遊離基が連鎖なしに直接溶質分子と反應する場合は、全反應の量子収率は、直接初期反應の量子収率を示すことになる。かゝる反應は、反應物質の濃度の廣い範囲内で量子収率が一定であることが必要條件である。例へば四鹽化炭素溶液中の Ozone²⁷⁾ の鹽素増感光分解は 3660 Å の光で量子収率が2である。提出された機構は、



である。測定された量子収率より、此反應には Primary Recombination のないことを示す。又四鹽化炭素溶液中の trichlorobromomethane の鹽素化²⁸⁾ 反應では、生ずる臭素分子の量子収率は0.9である。此の反應の機構は、



である。初期反應は少しく Primary Recombination のあることを示す。かゝる種類の反應は未

だ充分研究されてゐないから、Primary Recombination に就いて立入つた議論は出来ない。

Primary Recombination に就いて更に精しく研究するために Dickinson²⁹⁾ は次の如き方法を提出してゐる。例へば次の如き反應で、



連続的に照射した際の沃素原子の平衡濃度は、前述した Rabinowitch と Wood の實驗より、

$$[I] = \sqrt{\frac{\gamma N_{hv}}{C}}$$

であり、反應(2)の $A \rightarrow B$ の轉移反應の平衡状態に於ける速度は、速度恒数を k_2 とせば、 $k_2 \sqrt{\gamma N_{hv}/C}$ となる。然し照射を連続的でなく、一定間隔を置いて断続的に照射すれば、前者の轉移反應の速度の後者に對する比は、複雑であるが、測定し得べき量 N_{hv} , τ_{light} 及び τ_{dark} (露光中の時間及び光を切りたる時間)と未知の量 γ , C 四つの量の函数として表はされる。故に断続照射の實驗では $\gamma \cdot C$ の積が現はれ、連続照射の場合には γ/C の比が現はれる。従つて此の二つの實驗の組合はせに依りて、 γ と C とをそれぞれ獨立的に算出しようことになる。

〔VI〕 イオン光化学反應の初期過程

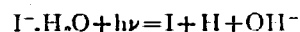
a) イオン光化学反應に関する諸説

Franck と Scheibe³⁰⁾ は紫外部に於けるハロゲンイオンの吸収スペクトルは electron affinity spectra であると述べてゐる。光吸収の初期過程はイオンから電子が飛び出すことである。故に光のエネルギーは次の關係で與へられる。



E はハロゲン原子の electron affinity, H はハロゲンイオンの水和エネルギー, P は水分子双極子の殘餘分極, S と S' はハロゲン原子と電子の溶解熱である。此際起る化學變化は遊離のハロゲン原子の生成と、それと當量の水素の發生で、水素は水素イオンに、光で遊離した電子の附着することに依る。電子がハロゲン原子と結合するために量子收率が1より小になる。

Franck と Haber³¹⁾ は後に此の機構を修整して、初期反應で電子が遊離せず、イオンの溶和水分子一個が分解するとした。例へば沃素イオンでは次の型となる。



此際吸収されたエネルギーは、

$$h\nu = D_{H_2O} + E_I - E_{OH} + X$$

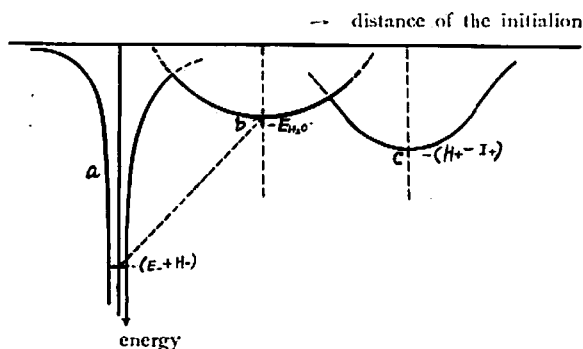
D_{H_2O} は水分子を $H + OH^-$ に解離さすに必要なエネルギー, E_I と E_{OH} は沃素原子と、 OH 基の electron affinity である。X は分解生成物が、その時の電荷や位置に従つて殘保すべきエネルギーである。 OH イオンの水和エネルギーは電子の轉移が餘り速で、 OH イオンの周りの水分子の双極子が配位し得ないから計算に入らぬ。猶逆反應のために量子收率が小となる。

此の説は次の二點を假定してゐる。即ち溶和水分子の解離エネルギーは、氣相でのそれに等しいこと及び負イオンの周りの溶和水層は一分子であることである。ハロゲンの如き一價イオンでは後者の假説は考へうるが、前者の假説は認め難く、溶和水分子の解離熱は D_{H_2O} とイオンの水和エネルギーの和である。

A. Farkas と L. Farkas³²⁾ は光吸収の初期過程は、電子がイオンから水分子に轉移するにあ

るとした。化学変化は継次過程で、この電子が水分子から正イオンに轉移する時に起る。此の説は Franck と Scheibe の説に比較して電子が遊離しない點、及び Franck と Haber の説に對しては初期過程で水分子が解離しないといふ點で異つてゐる。

Debye-Hückel の強電解質論より、負イオンの周囲には靜電氣引力のために正イオンが存在するから、正イオンへ電子の轉移する可能性が考へられる。即ち此の機構では此の三段の變化がある。i) 電子が $-(E+H_-)$ のエネルギーで負イオンに結び付いてゐる初期状態、ii) 光を吸収して、電子が水分子に着き $-E_{H_2O}$ の electron affinity を持つ過渡状態、iii) 電子が I_+-H_+ (I_+ は正イオンの電離電壓、 H_+ は正イオンに對する水和のエネルギー、) のエネルギーを持つて、正イオンに轉移される終止状態である。之を第三圖に示す。式にて表はせば次の如くである。



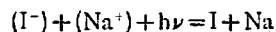
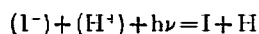
第三圖

過渡状態、c は終止状態を表はす。矢は光の吸収に依る電子の轉移を示す。

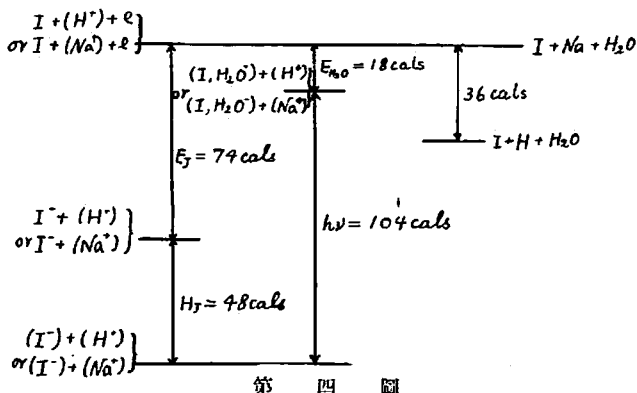
b) L. Farkas 及 A. Farkas の説に依るイオン光化学反応の二、三の例

i) 沃素イオン

I^- の光化学變化



に關するエネルギー準位は第四圖に示す。圖中の各量は第六表⁽²³⁾に依る。() は水和せるイオンを表はす。



第四圖

第六表

	Electron Affinity in cal	Ionisation Potential in cal	Energy of Hydration in cal
I	71.2	—	48
Br	81.5	—	58
Cl	86.5	—	65
H	—	312	276
Na	—	117	117
OH	111	—	57

これらの数値よりして、水と水素イオンは水とナトリウムイオンより electron affinity が大である。酸性水素イオン溶液からの光化学的水素発生が中性溶液より大であることは、第三圖に於いて定性的に終止状態が低い程電子が通過すべき境界が低い事より推定される。

活化水素の光分解に於いて、濃度の増加と共に量子収率の増加するのは、溶液の濃い程電子が過渡状態から周囲の水素イオンに轉移する確率の多いことに依り説明される。

ii) SO_3^{--} イオン

SO_3^{--} の光吸収過程はハロゲンの場合と同様であるが、過渡状態に於いて一價イオンの生ずる點が異なる。

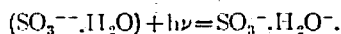
吸収した光のエネルギーは、

$$h\nu = I_{II} - H_I' + E_{II} - E_{H_2O}$$

で示される。ここに E_{II} , I_{II} は初期イオンの electron affinity 及び水和エネルギーを、 H_I' は過渡状態に於ける一價イオンの水和エネルギーを示す。

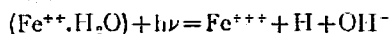
通常の SO_3^{--} の水和エネルギー H_I は I_{II}' より小で、電荷数の自乗に比例して $H_{II}/4$ に等しい。

光の吸収の後には、電子の轉移はイオンの電荷のみを變化するから、過渡状態のエネルギーは $H_{II}/4$ の水和エネルギーに相當するよりは可成低い。負イオンの周囲の水分子の双極子の配位は此時變化しない。再配位が起つたとき初めて SO_3^{--} イオンの通常の水溶物エネルギーに相當する状態に達する。ナトリウムイオンの electron affinity は水のそれより大であるから、電子は過渡状態から初期状態に戻るか又はナトリウムイオンに移る。かくて SO_3^{--} イオンの光吸収に於いて起る變化は次の如く書ける。



iii) Fe^{++} イオン

Fe^{++} イオンの光吸と光化学的水素発生に就いて Potterill, Walker と Weiss³⁰⁾ の提出した光化学初期反応の機構は、



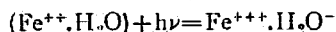
である。 Fe^{++} イオンの溶媒和層に於ける水分子に電子の轉移するに必要なエネルギーは、

$$h\nu = D_{H_2O} + I_{\text{Fe}^{++}} - E_{\text{OH}} - X$$

D_{H_2O} は H_2O を $\text{H} + \text{OH}^-$ に解離さすに必要なエネルギー、 E_{OH} は OH 基の electron affinity, X は電子轉移の前後のポテンシャルエネルギーの差である。

此の機構に依れば結果生ずる Fe^{+++} イオンは、通常の Fe^{+++} イオンよりも高いエネルギーを持つてゐる。それは水の双極子が、電場は自働的に増加してゐるが、新しく生じた Fe^{+++} の周りに配位するに充分な餘裕がないためである。双極子が新しい電場に配位し、 Fe^{+++} イオンに接近したときにエネルギーの減少が起る。結果として式中の差 X は $(H_{\text{Fe}^{+++}} - H_{\text{Fe}^{++}})$ よりも遙かに小である。 $D_{H_2O} - E_{\text{OH}} = 4 \text{ cal}$ 又は 0.2 volts であるから、 $h\nu$ は 4.7 volts よりも可成大になる。然るに實驗的には約 4.5 volts である。

Farkas 等は之に對して次の機構を出した。 Fe^{++} イオンの光吸収の初期過程は水和層の水分子の一個に Fe^{++} から電子が轉移するにある。



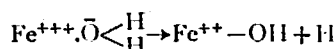
水の electron affinity は約 1 volt であるから、 $\text{Fe}^{+++}, \text{H}_2\text{O}^-$ のエネルギー準位は (Fe^{+++}) よ

りも低いであらう。水双極子の不完全な再配位は H_2O^- 粒子の存在と及びこの粒子と正イオンとの間のクーロン牽引力に依つて一部償はれる。この後の現象は正イオンを含む光化学反応に特有であり、且つ過渡状態のエネルギー準位をかなり減少さす。吸収された光のエネルギーは次の関係で表はせる。

$$h\nu = \epsilon_0 - E_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta\epsilon$$

こゝに ϵ_0 は $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ の酸化還元電圧、 $E_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の electron affinity、 $\Delta\epsilon$ は水和層の平衡に達してゐないための補正項である、 $\Delta\epsilon = 1$ volt とすると、 $h\nu$ の値は実験と一致する。

$\text{Fe}^{+++}, \text{H}_2\text{O}$ の過渡状態から電子が Fe^{++} を作つて初期状態に戻るか、又は水素を發生する。正イオンを含む反応に於いては電氣的反撥力のために正イオンの周囲に H^+ が存在しないから、電子が H^+ イオンに轉移する確率は全くない。従つて水素發生の機構は次式で與へられる。



上式の右邊のエネルギー準位は、左邊のそれより低い。従つて電子が矢の方向へ自由に轉移することが可能である。

結 語

液相系の光化学反応の初期過程に就いて、主として Primary Recombination の効果に關して論述した。然しかゝる効果に就いて充分なる論議を盡すべき適當な実験が豊富でないため結論を與へ得ないがこゝにその大要を紹介した。猶イオン光化学反応に關し A. Farkas 及び L. Farkas の論文を紹介した。

文 獻

- | | |
|---|---|
| 1) Freed, S., <i>Physic. Rev.</i> , 38 , 670 (1931); 37 , 777 (1931); 38 , 2122 (1931). | 9) Rabinowitch, E. & Wood, W. C., <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 32 , 1381 (1936). |
| 2) Bonhoeffer, K. F. u. Hardeck, P., <i>Grundlagen der Photochemie</i> , p. 86 (1933) <i>Dresden und Leipzig</i> . | 10) Franck, J. & Rabinowitch, E., <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 30 , 120 (1934). |
| 3) Dickinson, R. G., <i>Chem. Rev.</i> , 17 , 413 (1935).
Dickinson, R. G., <i>J. phys. Chem.</i> , 42 , 736 (1938). | 11) Rabinowitch, E., & Wood, W. C., <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 32 , 816 (1936). |
| 4) Franck, J. & Levi, H., <i>Z. physik. Chem.</i> [B], 27 , 409 (1934). | 12) Rabinowitch, E., & Wood, W. C., <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 32 , 547 (1936). |
| 5) Weigert, F. & Pruckner, F., <i>Z. physik. Chem., Bodenstein Festband</i> p. 775 (1931). | 13) Norrish, R. G. W., <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 33 , 1521 (1937). |
| 6) Rollefson, G. K. & Libby, W. F., <i>J. Chem. Phys.</i> , 5 , 569 (1937). | Norrish, R. G. W., <i>J. Chem. Soc.</i> , 1518 (1932). |
| 7) Franck, J., & Rabinowitch, E., <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 30 , 125 (1934). | Norrish, R. G. W., <i>ibid.</i> , 874 (1934). |
| 8) Gosh, J. C. & Bhattacharyya, S. K. & Bhattacharyya, S. Ch., <i>Z. physik. Chem.</i> [B], 32 , 145 (1936). | Norrish, R. G. W., <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 30 , 107 (1934). |
| | Norrish, R. G. W., <i>Acta. Physico. Chemica. U. R. S. S.</i> , 3 , 171 (1935). |
| | Norrish, R. G. W., <i>J. Chem. Soc.</i> , 1456 (1934). |
| | Norrish, R. G. W. & Bamford, C. H., <i>ibid.</i> , 1504 (1935). |

- Norrish, R. G. W. & Bamford, C. H., *Nature*, **138**, 1016 (1936).
- Norrish, R. G. W. & Bamford, C. H., *Nature*, **140**, 195 (1937).
- 14) West, W. and Paul, B., *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 688 (1932).
- 15) West, W. & Ginsburg, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2626 (1934).
- 16) Morton, B. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2294 (1934).
- 17) Deright, R. E., & Wiig, E. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2411 (1935).
- 18) Dickinson, R. G. & Niels, N. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2383 (1935).
- 19) Bauer, W. H. & Daniels, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 384 (1934).
- 20) Rabinowitch, E., *Z. physik. Chem. [B]*, **19**, 190 (1932).
- 21) Eggert, J. & Borinski, W., *Z. Physik*, **26**, 865 (1925).
- 22) Forbes, G. S. & Nelson, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 693 (1937).
- 23) Jost, W., *Z. physik. Chem.*, **134**, 92 (1928).
- 24) Booher, J. E. & Rollefson, G. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2288 (1934).
- 25) Jost, W., *Z. physik. Chem., Bodenstein Festband*, **p.** 291 (1931).
- 26) Spinks, J. W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 428 (1933).
- Spinks, J. W. T. & Porter, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 264 (1934).
- 27) Bowen, E. J., Moelwyn-Hughes, E. A. & Hinshelwood, C. N., *Proc. Roy. Soc. (London)* [A], **134**, 211 (1931).
- 28) Grüss, H., *Z. Elektrochem.*, **29**, 144 (1923).
- 29) Dickinson, R. G., *J. phys. Chem.*, **42**, 746 (1938).
- 30) Franck, J. & Scheibe, *Z. phys. Chem. [A]*, **139**, 23 (1928).
- 31) Franck, J. & Harber, F., *S. B. Preuss. Akad. Wiss.*, 250 (1931).
- 32) Farkas, A. & Farkas, L., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 1113 (1938).
- 33) Gurney, *Ions in Solution, Cambridge University Press*, (1936).
- 34) Potterill, R. H., Walker, O. J. & Weiss, J., *Proc. Roy. Soc.*, **156**, 561 (1936).