

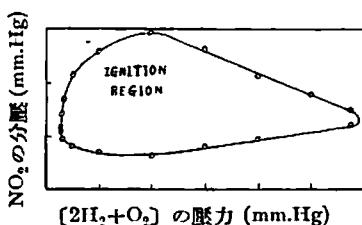
抄 錄

54. 増感爆発反応 V. NO₂ に依る 酸素水素増感爆発反応

F. S. Dainton 及 R. G. Norrish, *Proc. Roy. Soc., A* 177, 393—410 (1941).

酸素水素混合気體に微量の NO₂ を混入すると、爆發温度が 200°C も低下すると云ふ著しい事實は Hinshelwood 等の研究に依てよく知られた處であるが、著者等はこの増感爆発反応を色々な實驗條件の下に観察した。實驗温度は 350~410°C の範囲で、組成は 2H₂+O₂ の割合に保たれた。その結果を總括すると大體次の様である。

a) 全壓の影響 増感剤として NO₂ の有效範囲に上限界と下限界があるが、全壓力を増すに連れ圖に示す様に、一旦この上下の限界の間隔が廣がるが、或壓力をすぎると又兩者互に接近して来る [Nature, 144, 30 (1939), 本誌 13, 236 抄錄参照]。NO₂ の量を一定にした場合、誘導期間は全壓の増加と共に短縮する。



b) 不活性氣體の影響 不活性氣體を混入すると、誘導期間が長くなり、時には完全に爆發が抑制される。その誘導期間を延長させる效果は CO₂>N₂>A=He の順で、爆發抑制效果の方は CO₂>He>N₂>A の順である。

c) NO₂ の上限界に於ける誘導期間の長さは、下限界のそれよりいつも長い。下限界より少し下に於ける低速度反応の速さは、上限界の少し上の低速反応より一般に速い。

d) 溫度の影響 一定の全壓 (75 mm) の下に於ては、溫度を上げると上限界は次の式に従て上昇する。

$$\log P_V = -E/RT + \text{const.}$$

但し E=19,500 cal. 全壓を 472 mm にすると、E=25,600 cal. になる。

e) 反應管の直徑の影響 一定の壓力の下に、反應

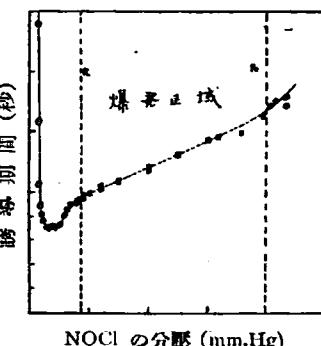
管の直徑の自乘の逆数に比例して上限界は低下するし、下限界は上昇する。

上述の實事は Hinshelwood 及び Thompson 等の實驗に於ては認められなかつたものであつて、その古い實驗事實に基いて考へられた von Elbe 及び Lewis の理論 [*J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2022 (1937); 61, 1350 (1939)] では不充分である。(後藤)

55. 増感爆発反応 VI. NOCl に依る 酸素水素増感爆発反応 (VI)

F. S. Dainton 及 R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc., A* 177, 411—20 (1941).

[2H₂+O₂] に微量の NOCl を混入すると、爆發温度が約 200°C も低下する事を發見した。この NOCl の爆發温度低下效果は NO₂ の場合より少しだけ大きい。併しその増感作用の性質は NO₂ の場合と殆ど全く同様である事がわかつた。即ち NOCl の有效量は矢張上下兩限界内に限られ、その外では低速度反応が起るのである。そして低速反応も、爆發反応にも誘導期間が明瞭に現れる。その誘導期間は NOCl の量の增加に應じて極小點を示す様に變化する。H₂-O₂-NO₂ の場合と異なるのはその誘導期間が水銀燈の光の照射に無關係な事である。



誘導期間と NOCl の量の限界に對する全壓や溫度の影響は、H₂-O₂-NO₂ に就て第V報で述べたのと全く同じ傾向を示した。不活性氣體は前と同じ様に爆發抑制作用を示すが、誘導期間は却て短縮する。その有效量の割合は次の程度である。

$$A : N_2 : He : CO_2 = 6.3 : 3.8 : 3.1 : 1$$

これは $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-NO}_2$ の場合と大體同じ傾向である。一寸妙な現象として注意すべきは、メタンの爆發抑制作用が極めて大きく CO_2 の 100 倍程に當る。そして誘導期間も長引かせる作用が認められる。

(後藤)

56. 増感爆發反應 VII. 増感爆發反應の Chain-thermal theory.

F. S. Dainton 及 R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc., A* 177, 421-47 (1941).

第V報、第VI報に於て實驗的に確認された様に、爆發區域を限る増感剤や反應氣體に限界壓がある事及び低速度反應にも爆發反應に誘導期間があると云ふ事實は、正しく此等の反應が連鎖反應であると云ふ事の證據である。Hinshelwood-Williamson (1934) や von Elbe-Lewis (1937) 等は、Thompson-Hinshelwood (1929) の實驗に基いて之等の理論的解釋を行つた。即ちこの連鎖反應の分枝係数 (Norrish 等は、之を ϕ で表して居る) を、温度とか、或は反應氣體及び増感剤の濃度で表現し、 $\phi=0$ を以て爆發の條件と考へたのである。この考へ方は分枝的連鎖機構丈で爆發反應を説明しようとするものであつて、その意味でこれは Chain-isothermal theory と云ふ可きである。之に對して Norrish-Griffiths (1933) や Foord-Norrish (1935) 等はこの反應の感光性や誘導時間に關する新事實を發見し、之等の事實を説明する爲に、Chain-thermal theory とも云ふ可き理論を提唱して來た。

低速度反應でも爆發反應でも壓力の減少に先立つて誘導期間の後、突然現れる明瞭な壓力の上昇は、この現象が明かに等温的でない事を示して居る。又前報にも述べた様に、増感剤の下限界に於ける誘導時間が上限界の場合に比し短かいと云ふ事や、全壓の增加と共に上下兩限界の間隔が接近して爆發區域が狭くなるのに、一方に於て誘導時間の方は減少すると云ふ事實などは所謂等温連鎖説では説明出来ない處である。

著者等が活性分子數 n の時間的變化を示す式として用ひたのは次の様なものである。

$$\frac{dt}{dn} = \theta + \phi n - \delta n^2 \quad (1)$$

但し θ は一次的に活性分子の發生する數、 ϕ は n 個の活性分子の分枝係数、最後の項は、活性分子が再結合する割合で n の小さい間はこたへないが、 n の增

大と共に全體を支配するに至る調節因子であると考へるのである。そして全體の反應速度が或臨界値に到達するに至る迄の時間を誘導期間と定義し、その時の活性分子の數を n_c とすると、

$$\tau = \frac{1}{\phi} \log \left(1 + \frac{n_c \phi}{\theta} \right) \quad (2)$$

と表す事が出来る。但し之を求めるには θ が小さくて、 δn^2 が無視出来る事を前提として居るのである。

酸素水素反應が起れば壓力の減少も起るが、同時に發熱の爲の壓力上昇も起り得る。誘導時間後に現れる瞬間的壓力上昇はこれを意味するものであつて、傳導で送げる熱より發生する熱量の方が多いと云ふ斷熱的過程が少く其一部に起つて居ると考へると、若し θ や ϕ が一定ならば、爆發が起る直前に於て、その熱傳導度に對應する或臨界條件が成立したものと考へ事が出来る。

斯の様にして第V報、第VIで認めた諸事實を θ ϕ 或は δ 等で表現し様と試みるのある。例へば

- 1) 誘導期間と増感剤の關係は實驗結果から見て定性的に

$$\phi = \frac{A_s}{1+B_s} - D_s \quad (3)$$

で表される。但し s は増感剤の濃度である。尤も之には、 n が小さい間は近似的に

$$\tau \phi = \text{const.}$$

と見てもよいと云ふ事が假定されて居る。即ち誘導時間が延長したと云ふ事が ϕ の減少を意味すると解釋するのである。

- 2) 前報實驗に依れば、 τ_u (上限界の誘導時間) > τ_l (下限界の誘導時間) である事は、 $\phi_l > \phi_u$ なる事を意味して居る。これは下限界附近の低速度反應速度が上限界附近の反應速度より大きいと云ふ事實と一致する。

- 3) 誘導時間を全壓 p との關係を示す實驗結果は

$$\phi = \frac{E_p}{1+F_p} - G/p \quad (4)$$

と表せば都合がよい。

- 4) ϕ は爆發に至る迄次第に p と共に増加すると假定して、

$$\phi_c = A'p + B' \quad (5)$$

なる關係があるものと考へる。

- 5) NO_2 や NOCl を分解させる様な光を投射しても爆發限界が變らぬ處を見ると、光化學的分解反應が ϕ に何の影響も與へて居ない事になる。併し

NO_2 の場合には光の爲に誘導期間が著しく短縮するのであるから、この時起ると考へられる O-原子の発生が ϕ の増加を意味する事になる。一方 NOCl の場合には θ にも光の影響がないと云ふ事になる。

斯くの如く多くの假定的解釋を基礎として爆発反応に見られる種々の現象を、數理的に詳細に亘つて論じて居るのである。

要するに活性分子の再結合と云ふ事を考慮に入れると、爆発反応は反応連鎖の分枝確率が連鎖破壊の確率を凌駕する（即ち ϕ が正）と云ふ條件では規定されない。分枝確率が破壊確率より或程度以上超過せねば爆発は起らない。そしてその程度はその系の熱容量と熱傳導度に關係するものである。そして NO_2 の着感作用はその分解産物たる O-原子、 NOCl の場合は Cl-原子が連鎖の起動因子となるものと考へるのである。

(後藤)

57. ベンゼンと水素の水銀増感光化學反応

G. S. Forbes 及 J. E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1713-16 (1941).

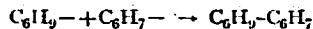
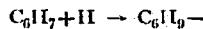
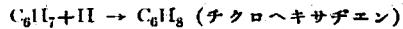
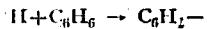
CO_2 は水銀の 1849 \AA の共鳴線に依つて光分解するが、 2537 \AA の光は作用がない。ベンゼン蒸氣も又同様で、 2537 \AA の共鳴線では分解しない。但し 2000 \AA 以下の光では水銀蒸氣がなくても分解する。トルエン、p-キシレン、フェノール、エタン、モノクローゼンゼン等は短波長部を濾光液で取去つても、 2537 \AA の共鳴線で分解する。水素を入れときは更に著しく反応し、主としてベンゼン環に入る。

此の實験は 55°C で水銀の飽和蒸氣を含むベンゼン及び水素 75 mmHg の混合氣體に 2537 \AA の共鳴線を作用さした場合の結果である。

比較的抑制性の反応生成物は、シクロヘキサデニシで、それを臭素化した物はその融點より $1, 2, 4, 5$ -テトラブロムチクロヘキサンであることに依り分る。

揮發性の生成物は、クロラニルによる脱水素反応に依り、チフニルを生ずること及びその他物理恒数より、三個水素の添加された、チフニルであることが分つた。

依つてかかる反応の機構は次の如くである。



(三水素加チフニル)

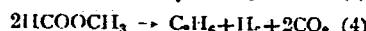
之に關聯して面白いことは、Wood 管の水素原子をプロパンに作用させると、炭素数の少い、炭化水素を生ずるが、水銀光増感反応で、水素原子を作用させると、炭素数の多いものになる、オレヒン (C_nH_{2n}) で水銀光増感水素添加を行ふと、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ よりも $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}$ の分子を生ずる現象である。(八木)

58. 簡單なアルキルエステルの光分解

J. K. Royal 及 G. K. Rollefson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1921-25 (1941),

メチルアセテートとメチルフォルメートの光分解に於いて、その遊離基を Bi の鏡を利用して研究した。水素原子は検出されなかつた。光分解で生成した遊離基に依つて Bi 鏡が脱離する速度をアセトンの場合と比較し、メチルフォルメートの場合遊離基の半減期は $6-8 \times 10^{-3}$ 秒、アセトンの場合は $2-3 \times 10^{-3}$ 秒で、之等の値はそれぞれの熱分解の際得られた値とよく一致する。

メチルフォルメートの光分解生成物は、 CO 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 CH_3OH 及び微量の HCHO 等である。これらの生成物より次の如き式が考へられる。



メチルフォルメートが半分迄分解した場合、その 61% は(1)式により、16% は(2)式、15% は(3)式、8% は(4)式に従ふものと考へられる。

光分解が殆んど完了する時急に生成した CH_3OH が又分解を始める。且その時迄は他の生成物の組成は變化しない。又此際エタンが減少しメタンが少しく增加する。反応系に NO を加へたる時エタンが生成しないから、エタンは二つのメチル基の再結合によりて生成すると考へらる。又遊離基の濃度は反応の初期に大であり、終斯に近付き減少する。從つてエタンの生成も又減少すると考へられる。(1)、(2) 式の如き生成物は上の遊離基の假説からは説明されず、 H_2 アルデハイドの微量存在する事實より、メチル基の水素原子がカルボオキシルの炭素に移行し、二分子のフォルムアルデハイドを生じ、それが二次的に

CO と H_2 に分解する、又分解様式の 61% たる (1) 式はフォルマートの水素が轉移して、 CO とメチルアルコールに分解するものと考へられる。 (八木)

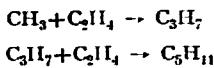
59. アルキル自由基によるエチレン及 プロピレンの重合

O. Beeck 及 F. F. Rust, *J. Chem. Phys.*, 9, 480—3 (1941).

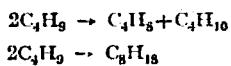
鉛アルキルの熱分解により生ずるアルキル自由基により誘起されるエチレン及プロピレンの重合の反応速度を静的方法にて測定し、流動法により多量の重合生成物を得て Podlubniak 蒸溜法により分析した。

自由基の濃度が大になると、自由基の反応に対する能率(反応に與る自由基の 1 mol に対するオレフィンの反応量)は低下し、メチル基により誘起される反応の能率は、エチル基によるものよりも大である。又メチル基による場合でも、エチル基による場合でも、プロピレン重合の收量はエチレンよりも小である。

Taylor 及 Smith (本誌 14, 抄録 12 (昭15))によれば、プロピレンと自由基との作用は他の炭化水素よりも容易である。依てプロピレン重合の際には、自由基との反応によってメタン及エタンが生成し、重合を起す自由基の連鎖が破られる。此の際にアリル基を生ずるが、之は長い生命を有し、自身或は他の基と衝突して消失し、その結果 2 の自由基連鎖が破壊される。此の爲にプロピレン重合の能率はエチレンよりも小となる。反応生成物の分析結果によれば、オレフィン分子が順次次の如き二分子反応で自由基に附加して生成される。



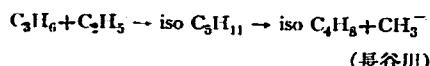
重合物は殆ど低分子量のものであり、低分子量の生成物中にはバラフィンよりもオレフィンの方が大量に存在すると云ふ實驗結果は、自由基がオレフィンと低級自由基とに分解し、大きな自由基が出来ないとする事により説明される。バラフィンは次の如き自由基の disproportionation 又は結合の何れかにより生ずる。



アルキル基がオレフィンと水素原子とに分解する事は屢々首はれてゐるが、此の實驗では反応生成物中に水素は認められなかつた。

自由基の濃度が小になると、反応の能率がよくなるのは、之により自由基相互の衝突が小となり、その結果自由基消失の機會が少くなるからである。同様に考へて、エチル基よりもメチル基の方が能率のよい事も説明される。

エチル基とプロピレンとの反応生成物中のブチレンの 35% はイソブチレンであるが、之は次の如くして生成すると思はれる。



60. 溶液内に於ける光化學初期過程の效率

K. Atwood 及 G. K. Rollefson, *J. Chem. Phys.*, 9, 506—12 (1941).

光化學反応に於ける初期過程の効率に対する溶媒の影響に關しては、Franck 及 Rabinowitch (*Trans. Farad. Soc.* 30, 120 (1934). 本誌 8, 抄録 25 番) の説がある。彼等によれば、初期過程の量子生成率は、(1) 溶媒分子による脱活、(2) 溶媒分子籠(cage)による初期再結合の增大により氣相中に於けるより溶液内は小であるべきである。二次反応の影響によりこれを實測することは困難であるが、こゝでは光分解により生ずる分子片が溶媒分子と反応せず、又二次反応も溶媒により影響されない即ち初期反応の効率には影響しない様な場合を研究した。即ち四鹽化炭素又はヘキサン溶媒中の oxayl bromide の光分解と nitrosyl chloride の光化學酸化に就いて行つた。

光源として強力な石英毛管水銀燈を用ひ、Zeiss 単色ヒルター A, B, C 及 Corning ヒルター 586, 587+330 を用ひた。光吸收の測定は光電池とボテンシオメーターによつた。Nitrosyl chloride は Taylor 及 Denslow 法により酸化窒素と鹽素とより作り、oxayl bromide は Tuttle 法により oxayl chloride と臭化水素より作つた。

得られた量子生成率(平均値)は次表の如くである。氣相に於ては oxayl bromide は ~0.9 (上表の 2650 の場合と同一) であり、nitrosyl chloride はすべての波長で約 2 である。従つて溶液相の量子生成率は氣相より小と考へる Franck 及 Rabinowitch 説は nitrosyl chloride 及長波長の場合の oxayl bromide

波長	oxayl bromide in CCl ₄	nitrosyl chloride in CCl ₄	nitrosyl chloride in hexane
1650	0.89	—	—
3130	0.79	—	—
3650	0.37	0.66	1.0
4047	0.26	—	—
4358	0.29	0.72	0.69
5461	—	0.47	—
5790	—	0.50	0.32

には正しいが、短波長の oxayl bromide ではそうでない。長波長の方が量子生成率の減少度の大なる事より論じ、再結合(2)による説明よりも溶媒の脱活作用(1)の方が主原因であると考へる。

尚、四塩化炭素中の $N_2O_4=2NO_2$ の平衡を論じ $25^\circ C$ にて $K=6.4 \times 10^{-5}$ を得てゐる。(水波)

61. ナトリウム表面に於けるイソブレンの重合の動力学

J. L. Bolland, Proc. Roy. Soc.

A 178, 24-42 (1941).

著者は氣相及び液相の両方に就て実験を行つてゐるが、先づ液相の場合を述べると、觸媒はその表面積を計算し得る様に平板状又は既知半径の粒状のものを使用し、此の上に加へた液體イソブレン(又はその稀釋液)の重合に伴ふ容積變化から反応の進行を測定した。イソブレンの稀釋剤としてはトルエン、ベンゼン、シクロヘキサンの三溶媒を使用した。反応は induction period (時には inhibition period) を経て最高速度に達し然る後漸次緩漫となる。觸媒表面が平面の場合よりも粒狀觸媒の場合の方が(それも粒子半径が小さい程)最高反応速度が増大する。此事から觸媒上に沈着せる重合生成物中をイソブレンが擴散する速度が結局反応速度を支配するものと考へられる。然し充分に小さい半径の觸媒粒子を使用する時は、反応曲線の最高反応速度の部分が平坦となり、擴散速度が重合速度を支配するに至る迄に眞の定常最高反応速度が得られる事を示す。

上記 induction period の本質を知る爲に種々の実験條件の下に induction period 中に生じた重合分子の連鎖の長さを調べた結果、induction period は主として精製イソブレン中に不可避的に混入せる不純物質(多分モノオレフィン)に原因するものであるが、

induction period の性質を決定する副因子として Na 觸媒自身の表面状態も考慮に入れなければならぬとの結論に到達した。

次に飽和蒸気壓以下のイソブレン蒸氣を使用した氣相実験の場合は、反応容器壁に Na 皮膜を造つて触媒とし、重合速度は恒圧下で氣相の容積變化から測定した。此の場合反応の性質は大體同様であったが、前記の定常最高反応速度が正確に測定出来た。その結果重合速度は重合分子層に吸収されたイソブレンの濃度に關し略々一次反応として表された。 $25^\circ C$ 及び $60^\circ C$ の測定結果から重合反応の活性化熱を求める結果 6.4 kcal となつた。

液相反応の場合、稀釋剤として使用した前記三溶媒の中シクロヘキサンは重合生成物の性質に殆ど影響を與へないが、ベンゼン及び特にトルエンは著しい影響を及ぼし、是等を使用すると重合度が低下する(純イソブレンの場合は不溶性の高度重合物を生ず)。トルエン溶液の場合トルエンの濃度と最高反応速度(但し前述の眞の値)及び重合分子の連鎖の長さとの關係を調べてみると次の如き結果を得た。

$$\text{最高反応速度} = K \frac{[\text{イソブレン}]}{[\text{トルエン}]} \dots (1)$$

$$\text{連鎖の長さ} = K_1 \frac{[\text{イソブレン}]}{[\text{トルエン}]} \dots (2)$$

此の種の重合反応は一般に連鎖反応と考へられてゐる。上記の實驗的關係からその起鎖反応の速度はイソブレン及びトルエンの濃度に關係せぬ事となる。そこで今起鎖反応を零次反応と見れば、連鎖の破壊はトルエンに依つて行はれる事になる。 $25^\circ C$ 及び $60^\circ C$ に於ける K 及び K_1 の値から起鎖反応の活性化熱を求めてみると 14.4 kcal となる。一方重合生成物を精密に分析してみても Na の存在を認めない事及びその他の考察から、此の 14.4 kcal なる活性化熱は Na 上に $-C\text{H}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ として化學吸着したイソブレンの Na と C との結合を切る爲に費されるものと思はれる。更に種々の考察から斯くして生じた $\text{Na}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ の如き遊離基は重合を續け、反応連鎖が切れた後生成重合分子が Na 表面から脱落するものと考へられる。上式の關係からみて Na 表面は吸着飽和の状態にあり、反応連鎖の切れ方は生成分子の脱着確率に影響しないものと思はれる。重合の位置は 1-2 と 1-4 の両方が考へられるが、ポリイソブレン及びポリブタデインを X 線的に比較して調べた結果、事實此の

兩方が起つてゐるとの結論を得た。

上述のトルエンを溶媒とした場合の結果から見てトルエンが強い連鎖破壊力を持つてゐる事は明らかである。純イソブレンの場合は生長分子が網状又は交叉状の結合を生じて遂に連鎖が破壊されるものと思はれる。トルエンを溶媒とした場合(1)式のKの温度係数から重合反応の活性化熱を求める 11.0 kcal となり、前述のイソブレン蒸気の場合よりも 4.6 kcal だけ大きくなる。蒸気の場合も液相の場合も重合機構は同一と考へられるから、トルエンが連鎖を破壊する場合よりも純イソブレンの場合の連鎖破壊反応の方が 4.6 kcal だけ大きな活性化熱を必要とする事になる。

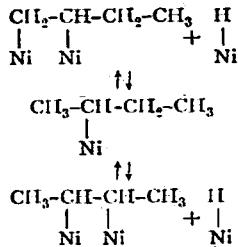
(外山)

62. プテン-1 の接触的異性化

G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc., A 178, 106-17 (1941).

Ni の如き触媒表面でオレフィンの水素と重水素との間に交換反応が行はれる事は既によく知られてゐるが、その反応機構に就ては次の二つが考へられる。その孰れかと云ふ事が未だ論議の対象となつてゐる。その一つは Farkas 等が主張する「解離機構」(Dissociative mechanism) と呼ばれるもので、今エチレンを例に取れば触媒上で $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-+\text{H}$ の如き解離が起り、此の逆反応が行はれる場合に元の H の代りに触媒上で待機中の D 原子が入り込んで交換が行はれると云ふのである。他の一つは本文の著者等が主張する「添加機構」(Associative mechanism) であつて、之によれば触媒表面で $\text{C}_2\text{H}_4+\text{D} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{D} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{D}+\text{H}$ の如き添加反応を経て交換が行はれると云ふのである。

著者は添加機構が正しいものとすれば、ブテンの如き分子に於ては同じ機構によつて次に示した如く

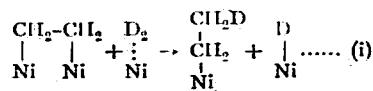


二重結合の位置が移動する筈であると考へ、Ni 触媒を用ひて実験した處、事實豫想通りの結果を得た

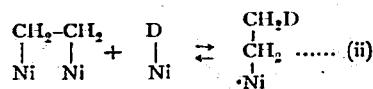
のである(1939)。本研究は添加機構を立證する爲此の二重結合の移動を更に詳細に定量的に検討せるものである。

ブテン-1 とブテン-2 との分析は反応系の氣體を時々一定少量採取出し、-80°C に於けるその蒸気壓を測定してその數値から計算した。水素を使用する爲にブテンの異性化以外に水素添加反応も起り、此の分析は中々厄介である。即ち豫め既知の種々の割合にブテン-1 とブテン-2 を混合せるもの、蒸気壓曲線を造つておき、更に之に既知の種々の濃度のブタンを混合したもの、蒸気壓をも調べておいて、是等を組合せて測定蒸気壓から分析値を算出した。本實驗に於ては水素として重水素を使用し、平行して起る三つの反応即ち D の交換、水素添加、異性化を同時に測定してゐる。本實驗の條件に於ては水素があれば異性化が起るが、水素がなければ異性化が全然認められない。(此の結果は明らかに上述の異性化機構を支持する。) 65°C に於て此の異性化の速度を調べてみるとブテン及び水素の壓の夫々平方根に比例する事が見出された。水素添加の方も大體同じ關係で表されるが、その速度が異性化よりも約 2.5 倍速い。然し異性化速度は交換反応速度よりも大きく、その比は 76°C では約 6 倍、126°C では約 4 倍である。此の三種の反応の活性化熱を 76°-126°C の間で調べてみると次の値を得た。交換反応: 9.0 kcal、水素添加反応: 2.5 kcal、異性化反応: 5.9 kcal。

斯かる結果を著者は從来行つた研究と併せ考へて次の如く説明してゐる。著者が既に行つた研究に依れば、エチレンと重水素との交換は次の如き機構で行はれる。即ち先づ



次に (i) により生じた D 原子が極めて速かに周囲の吸着エチレン分子と反応する。



此の (ii) の機構により吸着したエチレンの總てが極めて活潑な交換を受ける。併し氣相の水素に就て見た全體としての交換反応速度は結局遅い過程(i)により支配される。此の點はブテンの交換反応に就ても全く同じと考へられる。然し異性化反応の方は触媒表面の水素にのみ關係するから、(ii) の過程によつ

て速度が支配される事となり交換よりも異性化が速い事が説明される。(異性化速度が 65°C に於てブテン及び水素の歯の平方根に比例する事からみて、ブテンの脱着速度が異性化速度を支配する可能性は否定される。)水素添加の方はエチレンの場合と同様に、上記機構とは全然別の機構により、分子状に吸着された水素が二重結合と反応して二個の炭素へ水素が一個同時に結合するものと思はれる。

Farkas (1939) は斯かるブテンの異性化を専解離機構に依つて説明しようとして、かなり無理な機構を提出してゐるが、著者はその不合理を種々の點から指摘してゐる。

(外山)

63. 水素添加用銅触媒の活性化と被毒

B. B. Corson 及 V. N. Ipatieff, *J. Phys. Chem.*, 45, 431—40 (1941).

前報 (*J. Phys. Chem.*, 43, 589 (1939); 44, 670 (1940)) にて銅触媒が微量のニッケルにより活性化される事を報告した。今回は種々の金属、酸化物及び鹽による助觸並びに被毒作用の定量的研究に就いて述べる。銅ニッケル触媒の水素添加作用はニッケル自身によるもので、銅は單に不活性な支持剤であるとも考へられたが、ニッケルがアルミナ中に分散した時は不活性である事から銅はニッケルに對しよき擔持作用をなすと思はれる。

触媒の製法は前報と同様にて、炭酸銅の溶液に所要の含有率になる様に硝酸ニッケル溶液を混じ蒸発乾固した後、錠剤にして分解還元を行ふ。反応條件は主として 225°C, H₂: C₆H₆ = 7: 1, 接触時間 5~12 秒、常圧でベンゼンの水素化を行ひ、出来たシクロヘキサンを定量する。

先づ Ni 及び Co による Cu の活性化を検したるに次表の如くである。

Ni 又は Co の添 加量(重量%)	ベンゼンの水素添加量 (重量%)	
	Ni	Co
<0.001	0	0
0.005	0.5	—
0.01	1.5	1
0.02	2.5	1
0.05	5.5	2
0.1	10	3.5
0.2	19	5
0.5	42	6.5
1.0	79	14
10.0	—	(60)

次に被毒現象に就いて次の如き実験を行つた。

(1) Ni 活性化 Cu 触媒の Bi, Cd, Pb による被毒 99.8% Cu-0.2% Ni 触媒を用ひ、毒の量は 0.00001~1.0% の間で行つた。0.1~1% では Bi, Cd, Pb 共すべて同一程度の毒作用をするが、0.01% 以下では Bi, Cd は何ら影響を與へないので Pb はかへつて助触作用をなす。

(2) Cu 触媒の Bi, Cd, Pb, Hg, Sn による被毒(加壓)

この場合 Ipatieff 回転ボンベを用ひ 350°, 100 気圧にて 12 時間反応せしめた。毒の添加量 0.5% で殆んど反応が止まる。

(3) Ni 活性化 Cu 触媒の NaCl, Na₂SO₄ による被毒

約 0.2% で反応が止まる。NaCl の方が強い作用を有する。依つて毒作用は Na よりも酸根によるものであらう。

(4) Bi, Cd, Pb, NaCl, Na₂SO₄ の毒作用の比較 99.8% Cu-0.2% Ni 触媒に就いて實験したるに次表の如くである。

毒	50%失活		100%失活	
	重量%	モル%	重量%	モル%
Pb	0.02	0.006	0.09	0.03
Bi	0.02	0.006	0.16	0.05
Cd	0.03	0.02	0.2	0.12
NaCl	0.02	0.02	0.15	0.16
Na ₂ SO ₄	0.24	0.11	0.38	0.17

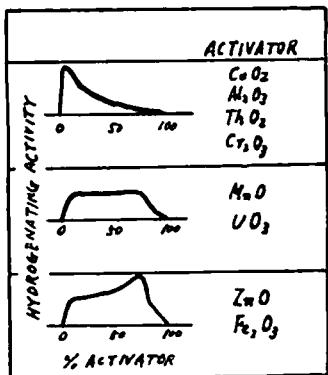
尙 Cu の代りにアルミナを擔體とした場合、還元温度 225°C で作った触媒は不活性であり、より高温(400~500°C)で還元して始めて活性となつた。しかし Cu に比べその活性化は非常に劣る。(水波)

64. 水素添加用銅混合触媒

V. N. Ipatieff 及 B. B. Corson, *J. Phys. Chem.*, 45, 440—3 (1941).

前項と同様な方法にて、銅と他の種々な金属酸化物 (CeO₂, Al₂O₃, ThO₂, Cr₂O₃, UO₃, MnO, ZnO, Fe₂O₃, SiO₂, BeO, BaCO₃, SrCO₃, ZrO₂) の混合触媒の活性度を検した。反応條件は 225°C, 常圧, H₂: C₆H₆ = 7 接触時間 180 秒にて、ベンゼンの水素添加量(活性度)と活性化物質の量(組成)との關係を求めた。

上記の活性化物質はすべてそれ自身では不活性であるが、銅を活性化する性質を持つてゐる。しかして活性化の様子には三種ある。(圖参照)



- (1) 活性化物質の添加量と共に急激に活性は増加し、約5%にて極大となり徐々に減少する。
 - (2) 5%にて増加した活性度が約80%まで續く。
 - (3) 5%後更に増加して75%に極大を有する。
- Medsforth は Ni 助触媒による CO 又は CO_2 の還元を研究し、 CH_4 と H_2O への中間にメチルアルコール複合物が出来ると假定し、そのメチルアルコールの脱水素能力に依つて脱水素触媒の助触媒作用の説明をしてゐる。本研究にて Al_2O_3 , ThO_2 の如き脱水素触媒がベンゼン水素化の銅触媒の如き活性化剤となる事を示すが、しかし Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , ZnO の如き特に脱水素触媒でないものによつても活性化される。又 Juliard 及 Herbo も、ベンゼン水素添加にて Ni, Co が脱水素及び水素添加いづれの触媒により活性化されると報告してゐる。従つて Medsforth の助触媒作用に対する説明は一般性がなく、酸化炭素又は他の酸素化合物の水素添加に限られたものであらう。

(水波)

65. 水素とバイレックス硝子との反応

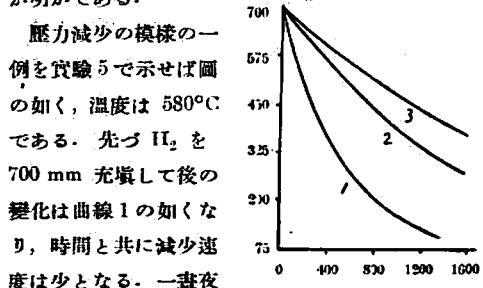
L. E. Roberts 及 C. Bittner, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1513—16 (1941).

Dimethyl carbonate の熱分解の研究中主なる分解物は水素である事が分つたが、分析の結果、 H_2 として氣相中に存在せる量が非常に少い事が明かとなつた。之は H_2 が反応器壁であるバイレックス硝子中に擴散したものか、硝子に吸着されたものか、或は又硝子と反応したか何れかであらうと考へられるので、

之を決定せんと次の實驗を行つた。

150 cc. の圓筒型反応瓶に新しいピーカーを破壊し HCl で洗滌して造つた硝子破片(4~10 mesh)を充填して、 H_2 の減少する現象を観察した(實驗 1)。又硝子破片の代りに外徑 4 mm, 長さ 1 cm の硝子管で充填して行つた(實驗 2~6)。此場合反応瓶器壁及硝子管の表面積の和は約 1440 cm^2 である。 H_2 は始め 700 mm 充填し、其減量は壓力減少として測定する。生成される水は固態炭酸で凝結する。

實驗 1 では 540°C に於て先づ He を 700 mm 導入すると、最初の20時間で 56 mm の壓力減少があるに對して、 H_2 では 337 mm の變化がある。然るに Williams & Ferguson (1922) に依れば、 640°C に於てバイレックスは H_2 を擴散しない。又シリカ含量の大なる硝子では、Urrey (1932) に依れば、 283°C に於て、 H_2 は He に比して $1/20$ の擴散速度を有する。又石英では、Williams 等に依れば、 640° に於て H_2 は He に比して $1/22$ である。今假に H_2 が He に比して $1/20$ の擴散速度を有するとするならば、最初の 20 時間には 28 mm の壓力減少が豫想されるのである。然るに實測は 337 mm であつて、擴散に依るものは問題にならぬ位僅一部のものに過ぎない事が明かである。



後 H_2 を附加して 700 mm として更に放置した時の變化は曲線 2 の如くなる。同様にして次の H_2 附加で曲線 3 を得る。又温度の影響を見ると、 580° から 500° へ温度の下るにつれて H_2 減少速度は小となる。

相當時間が経つても、吸着平衡に達しない。従つて吸着等温線が決定出来ぬ。又 H_2 の減少量は概算數千分子層に相當する。従つて單なる吸着でない。

以上の諸事實より H_2 の減少は硝子中に存在せる物質の還元反応であると考へるのが妥當である。時間と共に減少速度が小となるのは、反応逆行と共に還元物質に接觸する爲に H_2 が硝子中により深く透過しなければならぬからである。

斯くの如く一旦器壁に吸収された H_2 を回収する能率を調べて見ると、 500° では 55%， 580° では 23.5% といふ風に、温度の高くなるにつれて小となる。(Alyea (1931) は僅かの還元反応の為の消費は認められるが、大部分は吸着であつて reversible であると考へてゐる。)

斯くの如き H_2 の圧力減少が反応であるといふ假説は更に硝子の外観よりも支持される。即ち何れの場合も黒化する。變色は温度の高い程、 H_2 との接觸時間の長い程著しい。而も反応瓶に於ては、變色の境界線が明瞭に現れる。

水は生成するが、之は消滅した H_2 の 10% にも相當しない。然し還元反応が果して如何な性質のものであるかは分らない。黒化は遊離シリコン、砒素及 Fe に基づくものと考へ得られる。

此現象が起る條件を見ると、丁度酸水素爆発反応の起る範囲であつて、爆発反応に於ける固態表面の役割を考へる時注目されるべき現象である。(小野)

66. 固液界面に於ける固定多分子層の證明

W. G. Eversole 及 P. H. Lahr, *J. Chem. Phys.*, 9, 530—4 (1941).

動電壓 (ζ -電壓) と電解質の濃度との關係を説明する Freundlich 説には固液界面に電解質溶液の固定層を考へてゐる。Müller は固定層を吸着イオンの單分子層と考へたが、茲では多分子層とする方がよい事を述べる。

簡単な鹽類の稀薄液内に平面を考へる。吸着イオンを有する固相面のポテンシャルを ϕ_0 とする。(これは Nernst ポテンシャル ϕ_0 より少しく小である。) 擴散二重層 (Gouy のイオン圏) の爲めにポテンシャル ϕ は界面よりの距離と共に減少する。距離 t (固定層の厚さ) に於けるポテンシャルが ζ である。しかしして荷電面附近の溶液内のイオンの分配として Boltzmann 式を用ひ、Poisson 微分式と組合せて次式を得る。

$$2kt = \ln \frac{\cosh a\phi_0/2-1}{\cosh a\phi_0/2+1} - \ln \frac{\cosh a\zeta/2-1}{\cosh a\zeta/2+1} \quad (1)$$

Debye 恒数 $\kappa = (8\pi n Z^2 \epsilon^2 / DKT)^{1/2}$

$$\alpha = \epsilon Z / KT$$

茲に n : 單位體積中のイオン数

Z : イオンの荷電價

ϵ : 單位荷電量

D : 透電恒数

k : Boltzmann 恒数

T : 絶對温度

又固相面の荷電密度 σ は Gauss 法則より

$$\sigma = \frac{4\pi Z\epsilon}{k} \sinh \frac{a\phi_0}{2} \quad (2)$$

$T=298.2$, $D=78.8$ 水溶液では

$$\sigma = 35300 C^{1/2} \sinh 19.5 \phi_0 \quad (2')$$

若し ϕ_0 が濃度に無關係であれば (1) 式より二種の濃度に對して

$$2t(k_2 - k_1) = \ln \frac{(\cosh a\zeta_1/2-1)(\cosh a\zeta_2/2+1)}{(\cosh a\zeta_1/2+1)(\cosh a\zeta_2/2-1)} \quad (3)$$

を得る。依つて ζ -ポテンシャル、電解質濃度 (c) 及び固相面ポテンシャル (ϕ_0) 及び固定層の厚さ (t) の間の關係が得られた。

從來得られてゐる實驗値 (KCl, NaCl, KI 等) を (3) 式に入れ、先づ t を求め、次に (1) 式より ϕ_0 を、更に (2') 式より σ を計算した。 t としては $8 \sim 63 \text{ \AA}$ の値が得られた。 ϕ_0 の値は t や c が異なつても同一にて、陶器-KCl, NaCl, KI に對しては 0.05 volt, ガラス-KCl に對しては 0.1 volt となつた。

更に c と σ の關係を論じ、一價電解質に對する $\zeta-c$ 曲線が Müller の $\sigma-c$ 曲線の示す如きイオンの特に大きな吸着ポテンシャルに依らなくとも説明出来ると述べてゐる。

要するに、固液界面に於ける固定した或ひは粘着性の水の多分子層の假定は ζ -ポテンシャルの實驗値をよく説明する。

(木渡)

67. 交番電場に於ける金ザルの結錠生成

H. R. Krut, 及 J. G. Ugel, *Kolloid-Z.*, 95, 2—20, (1941):

金膜質溶液に交流を用ひて電氣傳導度測定中に、測定槽の抵抗の不規則な著しい減少が見られる。

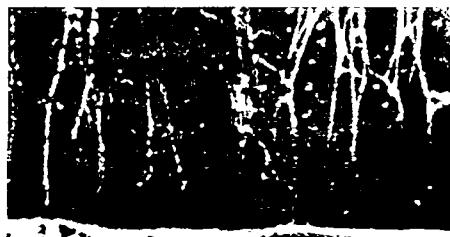
次表はその1例である。

Mes-	Zeit	Widerstand (Ohm)	Einzelheiten
I	vor Zerstauben	142.	verdünnte HCl, 0.58 m. mol/l, rotes Sol
II	nach Zerstauben	231.	
a	1 Tag später	250.	dekantiertes Sol ($K = 139 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
b	15 Minuten nach a	245.	non a andauernder Stromdurchgang
	20	187.	
c	30	102.	
g	32	200.	

h	35	✓	75.
	40	✓	53.
	50	✓	43.
d	3 Stunden nach a	24.2	nach Messung Strom ausgeschaltet
e	2 Tage nach a	18.5	Strom nur während Messung
i	3	✓	17.9
g'	1.15 Stunden nach f	241.	✓
h'	1.46	✓	17.3 von f an bleibender Stromdurchgang
	5.	✓	240. Widerstand springt aber Zwischenwerten hin u. 15. her.

此の現象を Pauli や Ruser は交番電場に於て膠質粒子の結鎖が出来ると假定して説明した。

著者等は限外顕微鏡的観察によつて圖に示すが如き結鎖生成の事實を確認した。これは電氣傳導度の増大が結鎖に沿ふて金屬的のものでなければならぬことを示してゐるものである。連續的に結鎖が生長して行くに際し、極が短絡され、電氣傳導性が最初



金ゾルの結鎖生成 (120倍)

の25倍にも達する。著者等は此の結鎖生成を交番電場の下に電極の近傍に於ける膠質的金屬粒子の不完全な放電の結果であるとしてゐる。低い交流電圧或は大なる電極間隔を有する測定槽に於て上記の結鎖生成効果が完全に避けられるのは、僅かなボテンシャル勾配で、結鎖の生成が著しく徐々であることに關聯してゐる。又此の結鎖生成は、Muth によつて牛乳に見出された“真珠様生成”と類似の現象である。

(山北)

記 事

第七回理事會

昭和十六年七月二十四日午後五時より京大總長室に於て、羽田理事長、場場當務理事、松井理事、鐘江、福原、外山各監事、松山主事出席の下に開催す。協議事項次の如し。

I. 前年度事業報告

- 1) 雜誌刊行ノ件
- 2) 寄附行為ノ件
- 3) 研究援助ノ件

II. 前年度收支決算報告

III. 議 事

- 1) 本年度事業計画ニ就テ
- 2) 本年度事業豫算ニ就テ