

抄 録

19. ヴァン・デル・ヴァールス分子の理論

R. Heller, *J. Chem. Phys.*, 9, 154~63 (1941).

HgHe, HgNe, HgA, HgKr, HgXe, Hg₂, (O₂)₂ 及 (NO)₂ の如き擬分子 (Quasimolecule) の存在はスペクトル, Faraday 効果, 帯磁率等の研究から知られてゐるがその寿命は非常に短いのでその濃度も僅少である。

これ等の分子はヴァン・デル・ヴァールスの力によつて結合してゐるものと考へられ従つてその分子内の原子或は原子間の距離は 3-4Å でポテンシャル曲線も平坦でその底も 0.01eV-0.1eV の浅いものである。

斯る分子のポテンシャル函数は一般に

$$V(R) = A(\rho)e^{-R/\rho} - \frac{c_1}{R^6} - \frac{c_2}{R^8} - \frac{c_3}{R^{10}} - \frac{c_4}{R^{12}} \dots (1)$$

で表し得る。第一項は反撥ポテンシャルで第二項以下は分散効果に基づく引力のポテンシャルである。

c_1, c_2, c_3, c_4 の係数は次式で表はすことが出来る

$$c_1 = \frac{3}{32\pi^4} \frac{e^4 h}{m_0^2} \sum_{k,l} \frac{f_k^I f_l^{II}}{\nu_k^I \nu_l^{II} (\nu_k^I + \nu_l^{II})} \dots (2)$$

e, m_0 は電子の電荷及び質量, k, l は原子のエネルギーの状態, ν 及 f は基底状態より k, l の勵起状態に轉移の際, これに伴ふ振動数及振動體の強さを表す。

$$c_2 = \frac{45}{8} \frac{1}{e^2} a_0^I a_0^{II} h \nu^I h \nu^{II} \left(\frac{a_0^I}{f^I} \frac{h \nu^I}{2 h \nu^I + h \nu^{II}} + \frac{a_0^{II}}{f^{II}} \frac{h \nu^{II}}{2 h \nu^I + h \nu^{II}} \right) \dots (2)$$

$$c_3 = \frac{105}{4} \frac{1}{e^4} a_0^I a_0^{II} h \nu^I h \nu^{II} \left[\left(\frac{a_0^I}{f^I} \right)^2 \frac{(h \nu^I)^2}{3 h \nu^I + h \nu^{II}} + \frac{3}{2} \frac{a_0^I}{f^I} \frac{a_0^{II}}{f^{II}} \frac{h \nu^I h \nu^{II}}{2 h \nu^I + 2 h \nu^{II}} + \left(\frac{a_0^{II}}{f^{II}} \right)^2 \frac{(h \nu^{II})^2}{3 h \nu^I + h \nu^{II}} \right] \dots (4)$$

$$c_4 = \frac{4726}{32} \frac{1}{e^6} a_0^I a_0^{II} h \nu^I h \nu^{II} \left[\left(\frac{a_0^I}{f^I} \right)^3 \frac{(h \nu^I)^3}{4 h \nu^I + h \nu^{II}} + 2 \frac{a_0^I}{f^I} \frac{a_0^{II}}{f^{II}} h \nu^I h \nu^{II} \left(\frac{a_0^I}{f^I} \frac{h \nu^I}{3 h \nu^I + 2 h \nu^{II}} + \frac{a_0^{II}}{f^{II}} \frac{h \nu^{II}}{3 h \nu^I + 2 h \nu^{II}} \right) + \left(\frac{a_0^{II}}{f^{II}} \right)^3 \frac{(h \nu^{II})^3}{4 h \nu^I + h \nu^{II}} \right] \dots (5)$$

上式に於て ν, f 及 $a_0^j (j = I, II)$ は特有振動数

振動體の強さ (Oscillator strength) 及び原子 j の靜的分極率であつて, 分極率は Sellmeier 型の分散式を用ひて定めることが出来る。即ち

$$a_0^j = \frac{e^2}{4\pi^2 m_0} \frac{f^j}{(\nu^j)^2} \quad (j = I, II) \dots (6)$$

なる關係が存在する。

(1) 式よりポテンシャル曲線の深さ d を求めると

$$-V(R_m) = -\frac{c_1}{R_m^6} \left(1 - \frac{6\rho}{R_m} \right) + \frac{c_2}{R_m^8} \left(1 - \frac{8\rho}{R_m} \right) + \frac{c_3}{R_m^{10}} \left(1 - \frac{10\rho}{R_m} \right) + \frac{c_4}{R_m^{12}} \left(1 - \frac{12\rho}{R_m} \right) \equiv d \dots (7)$$

R_m はポテンシャル曲線の極小に於ける原子間の距離を表はす。

R_m の位置に於て擬分子の無限小な振幅を持つ振動の古典振動数を ν_0 であらはすと

$V''(R) = \mu(2\pi\nu_0)^2$ であるから下式で表し得る。

$$\bar{\nu}_0 = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{V''(R_m)}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (8)$$

最低エネルギー状態の零點振動エネルギーは

$$e_0 = \frac{1}{2} h \nu_0 = \frac{1}{2} h c \bar{\nu}_0 \dots (9)$$

であるがポテンシャル函数 (1) は Morse の函数でよく表はし得るが Morse 函数に關する零點振動エネルギー e_1 は上式よりも寧ろ

$$e_1 = e_0 \left(1 - \frac{1}{4} \frac{e_0}{d} \right) \dots (10)$$

で表はし得る。

最低電子状態並びに振動状態にあるヴァン・デル・ヴァールス分子の解離エネルギーは $d - e_0 = D_0 \dots (11)$ であるが

近似的に $d - e_1 = D_1 \dots (12)$ で表はし得る。

$\nu_0, e_0, e_1, D_0, D_1$ 及びポテンシャル曲線 (1) 並びにそれに適合した Morse 曲線は $c_1 \dots c_4$ の値によつて定まる。又分子の換算質量 μ 及び R_m に依つて定まる。 R_m は (1) 式の極小値より決定したもので正確には R_0 と一致しない。 R_0 は正常状態に於ける分子の平衡距離である。 R_0 は分子スペクトルの最低振動状態の廻轉スペクトルの恒数から決定出来るが一般にヴァン・デル・ヴァールス分子の廻轉スペクトル構造は分解出来ないで R_0 は決定出来ぬが結晶或それに關聯した結果から求め得る。

表

List of the Principal numerical data ($\rho=0.28\text{\AA}$.)

Molecule	c_1 ($\text{ev} \times \text{\AA}^6$)	c_2 ($\text{ev} \times \text{\AA}^8$)	c_3 ($\text{ev} \times \text{\AA}^{10}$)	c_4 ($\text{ev} \times \text{\AA}^{12}$)	R_0 ($\text{\AA}$)	R_m ($\text{\AA}$)	ρ^* ($\text{\AA}$)	A (ev)	Wave Number ν_0 (CM^{-1})	Zero-Point Energy (10^{-3}ev)	Energy of Dissociation (10^{-3}ev)
HgHe	9.12	33.85	130.4	623.9	3.28	3.1	0.3627	689.7	46.6	2.88 (e0) 2.53 (e1)	3.01 (D ₀) 3.36 (D ₁)
HgNe	17.62	65.37	251.6	1202	3.09	3.0	0.3459	1237	31.5	1.95 (e0) 1.88 (e1)	11.22 (D ₀) 11.30 (D ₁)
HgA	66.09	257.8	1055	5409	3.39	3.35	0.3998	6601	35.9 30	2.20 (e0) 2.16 (e1)	27.5 (D ₀) 35 27.5 (D ₁) 63 (J)
HgKr	95.80	380.2	1624	8714	3.46	3.4	0.4056	10275	31.7 30	1.96 (e0) 1.93 (e1)	38.1 (D ₀) 35 38.1 (D ₁) 75 (J)
HgXe	150.6	610.1	2759	15687	3.66	3.65	0.4442	22375	28.1	1.74 (e0) 1.72 (e1)	41.9 (D ₀) 41.9 (D ₁)
Hg ₂	143.3	781.2	4049	26430	3.20	3.2	0.3512	16133	35.2 36	2.18 (e0) 2.16 (e1)	86.0 (D ₀) 65-91 86.0 (D ₁) 86 (J) 84 (J)
(O ₂) ₂	34.69	70.54	222.5	883.4	3.48	3.4	0.4397	2806	34.4 48	2.13 (e0) 2.04 (e1)	10.77 (D ₀) 5.6 10.86 (D ₁) 10 16 (J) 10 (J)
(NO) ₂	34.66	83.28	268.9	1094	3.68	3.6	0.4662	3857	30.5	1.89 (e0) 1.80 (e1)	7.90 (D ₀) 56 7.99 (D ₁) 35

イタリックは実験結果を示す

HgA・HgKr 及び Hg₂ の電子構造基底状態に於ける最低振動状態よりの解離及び振動の波数はスペクトルより知られてゐる。 $\rho=0.28\text{\AA}$ とおけば上の理論式 (8.11.12) よりの値と実験値がよく合致する。他の五つの分子の場合も $\rho=0.28\text{\AA}$ と置いて計算する。

計算値は第一表に示す如く振動波数、零點エネルギー及び解離エネルギーに就て求めた。

ポテンシャルの引力部分に於て R^{12} の項を零とおけばその誤差はポテンシャル極少の深さ J に於て 2.1% より少い。 c_0 (又は c_1) 零點エネルギーに於て 5.3% 以下である。 R^{-8} 及び R^{-10} の寄與は $R=R_m$ に於て可成り大きい。

ヴァンデル・ヴァールス分子を作る原子の分極率に變化があるに拘らずヴァンデル・ヴァールス分子の形及び特に換算質量の變化によつて打消されて、振動波数 ν_0 が八つの分子に就て略々同一で HgXe の 28.1cm^{-1} から HgHe の 46.6cm^{-1} 迄變化するに過ぎない。同様に O_2Z ($\text{Z}=\text{O}_2, \text{He}, \text{Ne}, \text{A}, \text{N}_2, \text{CO}_2$) に於ても ν_0 は 39cm^{-1} (O_2Ne) から 95cm^{-1} ($\text{O}_2(\text{CO}_2)$) 迄しか變化しない。化學結合を有する通常の二原子分子では CS_2 の 42cm^{-1} から H_2 の 4400cm^{-1} 迄變化する。(石川)

20. 種々の溶媒に於ける Benzenediazonium Chloride の熱分解の動力學

C. E. Waring 及 J. R. Abrams, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2757-62 (1941).

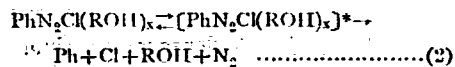
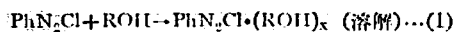
異なつたアルコール並に酸を溶媒とした首題の反應に就ては既に Pray (1926) により動力學的に調べられたが、著者等は更に溶媒の種類を追加して實驗した。即ちアルコールとしては methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, i-amyl, active amyl を、酸としては formic, acetic, propionic, butyric, water を用ひ、分解生成物である N_2 量の時間的測定によりこの反應速度を求めたるに總て一次的であつて、而かもアルコール及び酸につき夫々事實上同一の速度を示した。又 Arrhenius 式 $k = PZ e^{-E/RT}$ より求められる $\log PZ$ 値を活性化エネルギー E に對し圖示すると傾斜せる二直線が得られ、アルコール類の屬する直線と酸類のそれが全く平行する。之は E が増減せば PZ も速度恒数が夫々不變なる如く増減することを意味する。

Evans 及 Polanyi (1938) によれば、活性化エネルギーには化學結合の活性化のみならず、反應中心に反應物質を反撥エネルギーに抗して近付けるに要す

るエネルギーをも併せ考へなければならぬ。目下の反応では前者に要するエネルギーが同一で、反撥エネルギーが溶媒の種類により變ずるものと假定する。若しこの反撥に打勝てば、双極子能率の殆んど等しい同型の溶媒(アルコール類又は酸類)では、上述の如く同一速度を以て反応が進行することが説明せられる。

尙ほアルコールと酸と共に大體等しい双極子能率を有するにも拘らず反応速度を異にするかの説明としては、アルコール又は酸の活性群である OH 基の水素の結合力は夫々の溶媒に於て異なり、從つて OH 基の周りの静電氣力の大きさに應じて反撥エネルギーを異にする故であると推定される。

この Diazonium 化合物の分解機構に就ては Pray はイオン化機構を提出してゐるに對し、Waters (1937, 1938) は自由基による機構、即ち $\text{PhN}_2\text{Cl} \rightarrow \text{Ph} + \text{N}_2 + \text{Cl}$ を實驗的に支持してゐる。著者等によればこれらの機構は尙ほ不充分で次の如き機構を妥當としてゐる。



(1) 式の如く溶媒和せる複合物を考へると、反撥エネルギーの異なるにつれ、異なる溶媒の溶媒和の度合又は反応物質の周りの溶媒分子の適当な配置の確率が變化するから、速度決定段階である (2) 式より、アルコール及び酸に對する反応速度の異なることが説明される。

次に用ひた溶媒のすべてに就て各溶媒の炭素原子の數に對し活性化エネルギーを圖示すると、同族列に於ける期待に反し、アルコール及び酸に就て夫々極小點を有する二曲線が得られる。然るにアルコールや酸の一般的性質は何れも C の數の單調増加又は減少函數であるから、この反應に於ては例へば水素の結合エネルギー、透電恒數等の減少函數と粘度の如き増加函數が同時に組合はされて上記の如く曲線に極小點を生ずるもの考へられる。(松山)

21. コロイド銀に對する寫眞現像劑の吸着

E. S. Perry, A. Balland 及 S. E. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2357-61 (1941).

A. J. Rabinovitch 等は現像中に還元劑が先づ潜像銀に吸着され、これが Ag^+ イオンを還元するものとし、その證明として、コロイド銀にハイドロキノンに吸着させその吸着の前後に於ける濃度の變化を測定し、ハイドロキノンの 17.5% がコロイド銀に吸着されるといふ結果を出した。

Sheppard は反對に、現像中に於いて、還元劑とハロゲン銀中の Ag^+ イオンとが或る化合物を作り、これの内部分解に依りて、金屬銀と還元劑の酸化物になるとし、この分解反應が、潜像銀の觸媒作用に依りて進行するものとした。依つて著者等は、吸着の實驗方法を改良し再實驗したるに、ハイドロキノンでは 99.56%, エロンでは 99.77% が回收され、Rabinovitch の結果は實驗中に起る還元劑の酸化消耗なることを明らかにし、併せて、コロイド銀が還元劑を吸着しないことを示した。(八木)