

炭化水素反応の動力學 (其の一)

水 渡 英 二*

低級炭化水素の素反応の動力學的研究は茲數年來大いに進歩發展しつつあるものにて、その綜説がこの方面の大家である Canada, McGill 大學の E. W. R. Steacie により *Chemical Review* (22, 311~402 (1938)) 誌上に發表されてゐる。それには幸ひこの方面の文獻は總て網羅されてゐるが、少しく古く (1937年迄) その後多數の研究が發表されてゐるから、其の後の分 (約50) を出来るだけ輯録し前記論文に適當に附加して御紹介する。

I 緒 論

- A. 分解反應の動力學
- B. 有機分解反應に於ける遊離基
- C. 光化學反應及び原子反應

II パラヒン類

- A. メ タ ン
- B. エ タ ン
- C. プ ロ バ ン
- D. ブ タ ン
- E. 高級パラヒン

F. パラヒン類分解反應の比較

III オレヒン類

- A. エ チ レ ン
- B. プ ロ ビ レ ン
- C. 高級オレヒン、デオレヒン等

IV アセチレン系炭化水素

- A. アセチレン
- B. 高級アセチレン系炭化水素

V 結 語

(文 献)

I. 緒 論

簡単な炭化水素の反應は理論的方面並びに工業的方面何れよりも甚だ重要である。理論的方面の研究は最近十數年來すさまじい發展をなしてゐる。十數年前までは單に炭化水素の熱分解に關する澤山のデータは集められてゐたに拘らず、簡単な熱反應の機構に就いてすら殆んど解つてゐなかつた。茲數年來、この問題は化學反應動力學の應用、原子反應並びに光化學反應の研究、熱反應中の遊離基の演ずる役割の探求等により急速に進歩した。熱反應に遊離基が關與すると云ふ F. O. Rice の説は、その理論の眞實性にかかなりの疑問並びに議論はあろうとも、炭化水素其他の反應の研究に對して非常な刺激を與へた事は確實である。

問題の複雑性、解決方法の多様性、發展の迅速さ、並びに發表が有機、物理及び工業化學誌の多方面に互つてゐる爲め、この方面の研究を一人で纏める事は甚だ困難である。炭化水素に關する多くの綜説が發表されてゐるが、總て工業的立場より主として反應生成物に關して書かれてゐる。しかしながら、本問題を理論的に取扱ふにはどうしても化學反應速度論に依らねばならぬ。本紹介に於ては低級パラヒン、オレヒン及びアセチレン系炭化水素の熱反應並びに光化學反應の動力學的研究に適切なデータは總て含める様に心懸けた。單に熱分解的研究 (pyrolytic investigation) 又は接觸反應に關するものは含めなかつた。この方面には既に多數の綜説^{15, 30, 41, 42, 43, 45, 46, 48, 57, 77, 181 191 40)}がある。炭化水素の酸化反應並びにハロゲン化反應も含めなかつた。この問題は重要であるが、現在それらの反應過程を個々に分けて論ずる處にまで研究は進んでゐないと思はれる。しかしこれに關しても多くの綜説がある。^{44, 47, 117, 132, 183)}

* 京都帝國大學理學部化學教室。

個々の炭化水素に就いて反應を述べる前に、低級炭化水素の反應の研究は種々の方面より行はれてゐるから、その方法を一般的に簡単に論じておく。

A. 分解反應の動力學

1926年 Hinshelwood²³⁾ に依つて數種の有機化合物が一次機構により分解する事が見出されて以來、一次反應の數は急激に増加し、且つ現今では殆んど總ての有機分解反應に於ける初期過程 (primary step) は一分子反應であると思はれてゐる。従つて實際上瓦斯狀有機物質の安定度の問題は、一分子反應速度恒數の大きさを考察すればよい事となる。この恒數は一般に Arrhenius 式により表はされる。即ち

$$k = Ae^{-E/RT}$$

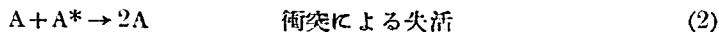
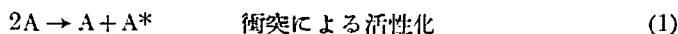
又は

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E}{2.3 RT} \quad (A)$$

茲に A は恒數、 E は所謂活性化エネルギーである。

一分子反應に對する最近の説は、分子衝突により活性化されるが活性化と反應との間には或る時間があり、活性分子の内或るものは反應前に失活すると云ふ考へに基づいてゐる。従つて Maxwell-Boltzmann 分配律により與へられる活性分子の定常濃度が存在し、反應速度はかゝる反應物質の濃度に比例する。然しながら低壓に於ては衝突數の減少の爲めに活性分子の生成速度がその反應により失はれる速度より小となり、活性分子濃度が減少し、従つて反應速度は壓力の減少と共に遅くなると考へられる。

かゝる過程は型式的に次の如く表はされる。



定常狀態に於て

$$-\frac{d}{dt} [A^*] = +\frac{d}{dt} [A^*]$$

従つて

$$2k_1[A]^2 - k_3[A^*] - k_2[A][A^*] = 0$$

故に

$$[A^*] = \frac{2k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]}$$

さて全反應速度は反應 (3) の速度、即ち $k_3[A^*]$ により決定されるから

$$-\frac{d}{dt} [A] = \frac{2k_1k_3[A]^2}{k_3 + k_2[A]}$$

壓力の高い場合、 $k_2[A] \gg k_3$ にて

$$-\frac{d}{dt} [A] = \frac{2k_1k_3[A]^2}{k_2}$$

となる。即ち反應は一次である。然しながら壓力がある程度低くなると衝突數の減少により失活速度は小となり、結局 $k_3 \gg k_2[A]$ となる。この場合

$$-\frac{d}{dt}[A]=2k_1[A]^2$$

にて、反應は二次となる。この中間に於ては壓力減少と共に速度恒数は小となり、反應次數は一と二の間となる。

一分子反應論は速度恒数がその高壓部分の値より外れ始める領域に於ける速度—壓力曲線の解釋を主として問題としてゐる。且つかゝる反應論の發展の爲には活性化エネルギーの性質を充分吟味する必要がある。或る説⁷²⁾に於ては、E 以上のエネルギーを有する分子はそのエネルギーの過剰量に無關係に一定の反應確率を持つと假定した。この説は最も簡單であるが、これより導かれる速度—壓力關係は事實と一致しない。他の説に於ては、反應する爲にはエネルギーが或る特定の自由度、即ち分子内の或る特定の振動結鎖に濃集されねばならぬと假定した。^{82, 83, 167, 168, 169)} この説に依れば明らかに E 又はそれ以上のエネルギーがある結合に集る確率は分子の全エネルギーの函数であり、E 以上の過剰エネルギー量と共に急激に増加する。かゝる説より導かれる結果はよく事實と一致する。この他種々の説があるが、本質的には總て同じである。Kassel の説⁸⁴⁾が最も簡單にて、普通用ひられるものの一つである。

Kassel は一個の分子が j 個の量子を s 個の振動子に分つて有する場合、或る特定の結合手に m 個の量子が集まれば反應すると假定した。しかして彼は壓力の高い場合の反應速度式として次の式を導いた。

$$k_{\infty} = A(1 - e^{-h\nu/kT})^s \sum_{j=m}^{\infty} \binom{j+s-1}{s-1} \frac{j! (j-m+s-1)! e^{-jh\nu/kT}}{(j-m)! (j+s-1)!}$$

これから

$$k_{\infty} = Ae^{-mh\nu/kT} \quad (B)$$

を得る。茲に A は弛緩時間 (relaxation time) の逆數的性質を有し、即ち分子エネルギーが再び種々の振動子に分配されるまでの振動數を表す。ν は振動子の振動數にて、簡單のため一定と考へる。k は Boltzmann 恒數である。(壓力の低い場合に就てはこゝでは論する必要がないから省略する。)

(A) 式と (B) 式とを比較するに

$$mh\nu = E/N_0$$

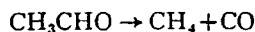
となる。(N₀ は Avogadro 數である。) 換言すれば、活性化エネルギーは反應が起るまでに適切な結合手に集まらねばならぬ量子數の全エネルギーである。

従つて、分解反應の生成物を決定する爲には反應の活性化エネルギーと形成又は切斷される結合手の強度との關係を知る事が最も重要となる。この問題に關して次節に述べる。

B. 有機分解反應に於ける遊離基

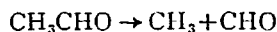
此處に多種多様の有機化合物の高溫に於ける分解の様子を見る事は困難であるから、一例として瓦斯狀アセタルデヒドのメタンと一酸化炭素とへの分解を考へて見る。この反應の機構として二つの主なるものがある。

(1) 分子機構 (molecular mechanism): アセタルデヒドは次の如き一つの階梯により安定な分解生成物に分裂する。



この過程には二個の結合手の分裂と一個の新しい結合手の形成が同時に起つてゐる。従つてこの場合には明らかに活性化エネルギーと結合手の強さとの間に簡単な關係が成立しない。

(2) 遊離基機構 (free radical mechanism): 然しながら



の如く初期過程にて唯一個の結合手の分裂が起り二個の不飽和基を生じ、これらの基が後續反應 (secondary reactions) に依りメタンと一酸化炭素になる事が考へられる。この機構にて若し後續反應の速度が初期過程に比べ早いならば、活性化エネルギーは初期過程にて分裂する結合手即ち C—C 結合の強さを直接に表はす事になる。

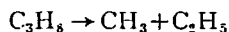
Rice⁽¹⁶⁶⁾ は總ての有機化合物はかゝる遊離基機構により分解する事を主張した。この説の正しい爲には先づ遊離基の存在の確證が必要である。これは既に Paneth 及 Hofeditz⁽¹³⁴⁾ によつてなされた。彼等是有機化合物の分解により生じた遊離メチル基が鉛鏡と反應して蒸發性の有機金屬化合物を生成する事により検出したのである。この發見に續き Rice 一派⁽¹⁵⁶⁻¹⁶⁶⁾ はかゝる見地より有機分解反應の廣範な研究をなし、殆んど總ての瓦斯狀有機物の分解に於て遊離基を検出し得た。

かゝる實驗に於ては低壓にてしかも流速を大にして行ふ必要上、その温度は普通の熱分解の場合より 200~300°C 高くする必要がある。従つてかゝる高温に於ける遊離基の存在は確かであるが、低温に於ける普通の熱分解の場合に果して遊離基の存在するや否やの證明にはならぬ。

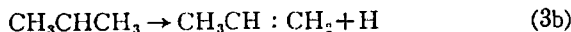
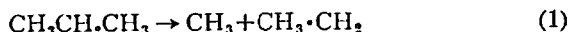
Rice⁽¹⁵⁹⁾ は理論的に有機分解反應、特に炭化水素分解の生成物の斷定に成功した。多くの有機物の分解反應の見掛けの活性化エネルギーは 35 kg-cal と 70 kg-cal との間にある。今二つの反應の活性化エネルギーの差が 4 kg-cal である場合、600°C に於ける速度の比は $e^{-4000/2 \times 573} : 1$ 即ち略々 9:1 であり、10 kg-cal の差なればその比は 500:1 である事を Rice は指摘した。従つて、若し二個以上の分解型式が存在し且つその一つが他より 10 kg-cal も低い活性化エネルギーを有するならば、主としてその反應型式のみが起ると考へられる。勿論例外として Arrhenius 式の A 項の差が E の差に匹敵するだけ大きな場合もあるが、一般に A の値の差は 10 倍以内にて、その値は約 10^{13} である。

C—C, C—H, C=C 及び C≡C 結合の強さに関して餘り確實な値はない。しかし C≡C 及び C=C 結合が他の結合より強い事は確實にて、C—H 結合が C—C 結合より約 15 kg-cal 強い事⁽²⁰⁴⁾ は妥當らしい。従つて炭化水素の分解が遊離基により起るならば、C—C 結合が分裂し、決して C—H 又は二重、三重結合では分裂しない事が結論出来る。

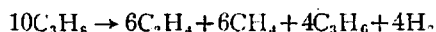
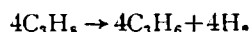
この結論より例へばプロパンの場合に初期過程としては次の過程のみが考へられる。



茲にメチル基及びエチル基は Paneth 法により検出出来るが、普通他の高級な基は検出されない。なんとなれば假へ生成しても直ちにそれは不飽和物や CH_3 , C_2H_5 及び H に分解するからである。一般に各階梯に對して活性化エネルギーが必要であるが、これは初期の分裂過程に必要なエネルギーよりも普通餘程小さいものであらう。プロパンの場合には次の機構が考へられる。(R はメチル基又は水素原子を示す。)



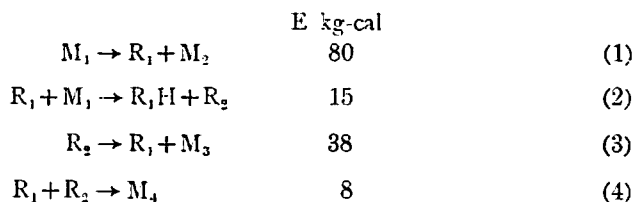
プロパンには6個の一級水素原子(primary hydrogen atom)と2個の二級水素原子(secondary hydrogen atom)が存在するから、反応(2)と反応(3)との速さの比は3:1と期待される。しかしながら、二級水素原子の結合力は少し弱い事実^{254, 260)}を考慮してRiceは反応(2)と反応(3)との比を6:4と決定した。故に連鎖階梯を略して全分解反応に對し次の如く考へる。



一般にこの方法は實驗事實とよく一致する。これに關しては後に夫々の場合に就て論ずる。

若し有機分解反應の遊離基説が正しいならば、分解生成物に關してのみならず、その過程の動力學に關しても考察されねばならぬ。殆んど總ての有機分解反應が一次である事は實驗の示す處であるから、次の二つの疑問がこの説により解決されねばならぬ。(a) 測定される過程が眞に種々の反應階梯の和であるなれば、全反應が何故に一次であるか、(b) 前に述べた如く多くの反應はC-C結合の分裂により起るのなれば、實驗的に得られる分解反應の活性化エネルギーが何故にこの結合力よりも常に小さく現はれるか。

Rice及Herzfeld¹⁶²⁾は遊離基説に立脚してこの疑問に答へた。各階梯の反應の活性化エネルギーを適當に選ぶ事により、全反應の見掛けの活性化エネルギーを實驗値とよく一致せしめる事が出来る。一例として有機分子 M_1 の分解に關し次の如き形式として考へて見る。¹⁶³⁾



即ち、分子 M_1 が遊離基 R_1 と分子 M_2 に分解すると假定する。 R_1 は反應物質の新しい分子と反應して水素原子を取り安定な物質 R_1H と遊離基 R_2 を作る。 R_2 が更に遊離基 R_1 と分子 M_3 となる。(2)と(3)により連鎖が行はれ、連鎖は(4)なる遊離基の安定分子への結合により遂に切斷されるとする。

連鎖が長いと假定して、定常状態に於ける遊離基の濃度を考へれば、

$$\frac{d}{dt} [\text{R}_1] = 0 = k_1[\text{M}_1] - k_2[\text{R}_1][\text{M}_1] + k_3[\text{R}_2] - k_4[\text{R}_1][\text{R}_2] \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} [\text{R}_2] = 0 = k_2[\text{R}_1][\text{M}_1] - k_3[\text{R}_2] - k_4[\text{R}_1][\text{R}_2] \quad (6)$$

さて M_1 の分解の速度は

$$-\frac{d}{dt} [M_1] = k_1[M_1] + k_2[R_1][M_1] \quad (7)$$

により與へられる。(5) 及 (6) 式より R_1 を求め (7) 式に入れれば

$$-\frac{d}{dt} [M_1] = k_1[M_1] (1 + \sqrt{k_2 k_3 / 2k_1 k_4}) \sim [M_1] \sqrt{\frac{k_2 k_3 k_1}{2k_4}}$$

となり、即ち全分解は一次反応となる。更に

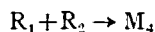
$$E_{\text{overall}} = 1/2 (E_1 + E_2 + E_3 - E_4)$$

にて、各階梯の活性化エネルギー (E_1, E_2, E_3, E_4) を上記の値とすれば

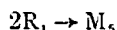
$$E_{\text{overall}} = 62.5 \text{ kg-cal}$$

となり、C—C 結合力よりも餘程低い値となる。

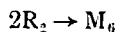
反應の次數が、連鎖の終結の方法に關係して異なる事は注意すべきである。遊離基の再結合の内



により連鎖が切斷されるとすれば、上述の如く一次となるが、



とすれば $3/2$ 次に、



とすれば $1/2$ 次となる。従つて反應が一次であるとするには $R_1 + R_2 \rightarrow M_4$ なる反應が他の再結合反應に比へ甚だ速いと云ふ氣盛な假定が要するが、後述する如く、この事は或る種の反應にこの型式を應用する際に非常な困難を伴ふ事になる。

勿論これらの機構は甚だ空論の如く見えるが、遊離基連鎖反應の根本概念に對しては多くの支持がある。Frey⁵⁷⁾ はブタンの普通の分解温度以下にてメチル基(ジメチル水銀の分解に依り生成)の添加に依りブタン分解に連鎖を發生し得しめた。同様に Allen 及 Sickmann^{1, 164)} はアセタルデヒドの連鎖分解をアゾメタンの分解により生じたメチル基により始め得る事を示した。Leermakers¹⁶⁵⁾ はメチルエーテルの連鎖分解を添加したアセトンの光分解により増感發生せしめた。Allen¹⁶⁶⁾ も亦プロパンの分解をアセトン光分解により生ずる遊離基で起さしめた。總てこれ等の觀察により遊離基が非常に多くの有機物質の連鎖分解を起し得る事が證明された。然しかゝる遊離基連鎖分解がそれらの物質の普通の熱分解に於ても起ると云ふ證明にはならない。

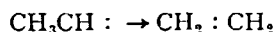
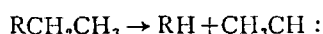
其の後種々の分解反應の連鎖機構の證明が Hinshelwood 一派^{153b, 159, 190, 272, 273, 274)} 及び其他の研究者^{39, 55, 129, 194, 242, 246, 248, 269, 265)} により行はれた。彼等は添加した酸化窒素の量が多い場合は反應を促進するが、添加量の少い場合は抑制する事を見出した。しかして最大抑制は普通に存在する連鎖の完全な消失に相當すると假定して多くの分解反應の連鎖數を計算し、2~50の値を得た。これは連鎖の存在に對する直接の證明ではあるが、多くの場合かくして得られた連鎖數は Rice-Herzfeld 機構に期待される値より遙かに小さい。この原因は最大抑制が連鎖の完

全消失に相當すると思ふ假定が大膽過ぎる爲である。最近の研究^{191, 191a)}によれば、或種の反應では多數の短い連鎖よりも寧ろ少數の長い連鎖が存在する事、即ち Rice-Herzfeld 機構は全反應の小部分に就いて適用され残りの物質は分子機構により分解する事が解つた。

要するに、種々の實驗事實は概して遊離基説に有利の如く思はれる。しかし Rice-Herzfeld の機構がどの程度重視されるかは反應により異なる。現今まで次の三つの方法がこの目的の爲めに用ひられて來た。(a) 分解反應中の水素原子の定常濃度を測定し理論値と比較する。^{135-8, 174, 175)} (b) Rice-Herzfeld 機構中の一つの反應の活性化エネルギーを他の別の方法で決定する。^{196, 226)} (c) 重水素を指示薬として用ひ機構を求む。¹⁹³⁾ 總てこれらの方法に依れば Rice-Herzfeld 機構が主張し得る結果を示した。

かくの如く分解反應の遊離基説は現今の處疑ふ餘地がなく、一般に多くの實驗事實の解釋に役立ち更に多くの輝しい仕事の道を開いたが、しかし詳細に検討するならば多くの難點が見出される。従つてこの説は一部正しいが、このまゝの形にては不完全にて訂正すべき處があると云ふ結論が最も妥當と思はれる。夫々の場合に就いて事實との比較を後章に於て論ずる事にする。

この他種々の説が提出され、一個の分子が分裂して種々の異なる生成物を與へるとして説明を試みとした。その内



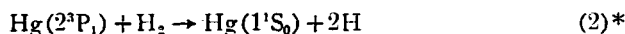
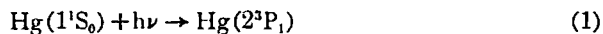
の如くパラヒンは先づアルキレンラジカルに分裂しそれが直ちにオレヒンに轉位すると云ふ主張がある。⁸⁰⁾ この場合若し後續反應が非常に速いならば直接安定な分子への分裂と見分ける事が出来ないだらう。

C. 光化學反應及び原子反應

上述の論議より解る如く、炭化水素の熱分解の動力學を解決する上には炭化水素の素子反應 (elementary reaction) に關する充分な知識を得る事が特に重要である。又、遊離基反應の知識を他の方法で得る事も必要となる。それには光化學的研究法がある。一般に原子又は遊離基の反應は熱反應と光化學反應の動力學を結びつける役目をなしてゐる。勿論、前者は衝突により活性化され、後者は發色團による光の吸収により活性化され、兩者の活性化機構は全く異なるものである。しかし光化學反應に於ても一度初期階梯が起れば次の階梯は熱反應にて、これにはしばしば原子又は遊離基を含む。

従つて炭化水素の光分解を論すべきである。不幸にして低級炭化水素は極端紫外に至るまで吸収なく、又 Schumann 域に於ける實驗は甚だ困難なる爲に極く僅かの知識しか得られてゐない。この理由の爲めに多くの光化學的研究は水銀蒸氣による光増感を利用してゐる。その方法は水銀蒸氣を反應瓦斯と混じ、その混合氣體に 2537 A.U. の光を照射する。この水銀共鳴線はこの系内の水銀により吸収され、水銀原子は 2^3P 状態に勵起される。この状態は基準状態に比べ 4.8 volts, 即ち 112 kg-cal 高い。かゝる勵起された水銀原子が他の分子と衝突してそのエネルギーを與へる。若しかゝるエネルギー移行が充分に行はれるならば、種々の反應を起し得る。^{28, 209, 213, 214, 216)} なんととなれば 112 kg-cal は殆んど總ての化學反應の活性化エネルギーより大きいから、

この水銀光増感反應は Taylor 一派が水素原子を含む反應の研究に用ひて以來特に重要となつた。水素と反應物質との存在に於ては次の如くなる



しかして水素原子の定常濃度が存在するから、反應 (1), (2) 及び (4) の速度を知れば反應 (3) の速度恒数が計算出来る。^{3, 52, 186)} この方法はかなり廣く應用されてゐるが、その結果の説明は必ずしも容易とは云へない。

最近カドミウムによる炭化水素の光増感分解並びにカドミウム光増感による水素原子を用ひる反應^{**}が研究されてゐる。^{345, 352)}

又、水素原子との反應は Wood-Bonhoeffer 法により生成した水素原子を用ひ、より直接的に研究出来る。最初 Wood²³⁰⁾が水素放電管より多量の水素原子を再結合^{***}までにかんりの距離に扱出し得る事を發見し、Bonhoeffer^{20, 21)} が水素原子の反應にこの方法を應用して以來甚だ多數の反應が研究されてゐる。⁶¹⁾ 勿論、この場合實驗條件はかなり限定される。

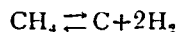
以下、低級炭化水素の各々のものに就いて動力學的研究結果をやゝ詳細に論ずる。

II. パラヒン類

A. メ タ ン

1. 熱 分 解

古い研究即ち單なる熱分解、並びに



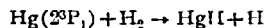
の平衡の問題に關する詳細な議論は Egloff⁴⁰⁾ により與へられてゐる。

動力學的な最初の研究は Holliday 一派によりなされた。Holliday 及 Exell⁷⁵⁾ はシリカ容器内のメタンの分解を 800 乃至 1100°C の温度範圍にて研究した。彼等はメタンの最初の60%は普通に分解し、眞の平衡



とは異なる“疑平衡”に達する事を見出した。更に水素が反應を著しく抑制する事からして、その疑平衡は恐らく單に反應により生成された水素によると考へた。この現象は既に Cantelo²⁷⁾ に依つても報告されてゐる。清淨なシリカ、炭素を塗つたシリカ、又は磁製の容器にて同様な

* 最近の研究^{13, 172)}によれば反應 (2) よりも次の反應が起るとの考へられる。



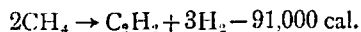
水素原子の濃度の計算に訂正を要するが、全過程の考察上には何ら本質的影響はない。

** $\text{Cd}(1^1\text{S}_0) + h\nu \rightarrow \text{Cd}(2^3\text{P}_1)$

$\text{Cd} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CdH} + \text{H} - 88 \text{ Kg-cal.}$

*** $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + 101 \text{ Kg-cal.}$

結果が得られたから、反応は表面の状態には影響されない。Holliday 及 Gooderham⁷⁶⁾ は反応の均一性に関して充分な実験を行つた。彼等は初期過程を次の如く考へた。

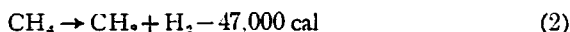
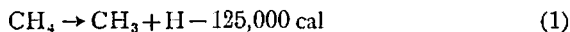


しかし Kassel の指摘した如く,⁸⁰⁾ この機構に対する彼等の主張は全く見當違ひにて。この反応の活性化エネルギーは 91,000 cal より大きいと思はれるが、これは事實に反する。

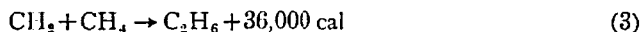
Kassel は詳細な研究に依つて分解は均一反應であり初壓 1.3 乃至 29.6 cm では一次反應に従ひ、且つ水素により強く抑制される事を確めた。彼の測定に依れば初速度は

$$\log_{10} k = 12 - \frac{79,385}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

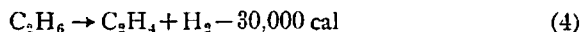
で表はされる。但し活性化エネルギーには 6000 cal の誤差を認めてゐる。反応の後期に於ける速度はメタンの濃度の 2 乗に比例し、水素の濃度の 3 乗に逆比例する事を見出した。彼は初期過程として



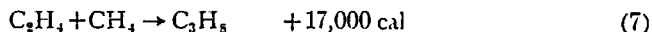
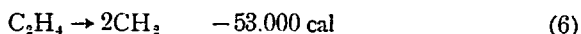
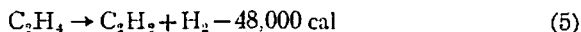
を提示した。E の実験値を考へると初期過程として反応 (2) が適當である。反応の初めに於けるメチレン基の反応として可能なるものは



にて、かゝる高温ではエタンは直ちに分解すると考へられる。即ち



エチレンの分壓は低いからその重合反應は重要でなく、且つ



の三つの内、反応 (5) が重要である。アセチレンは次の如く分解すると思はれる。



以上の反應機構からして、反応の初期過程には

$$-\frac{d}{dt} [\text{CH}_4] = 2k_3[\text{CH}_4]$$

即ち、一次式を得る。水素のある量が生成された後には

$$-\frac{d}{dt} [\text{CH}_4] = \frac{2k_2k_3k_4k_5k_6[\text{CH}_4]^2}{r_2r_3r_4r_5[\text{H}_2]^3}$$

を得る。茲に r は夫々逆反應の速度恒数である。即ち、この式はよく Kassel の実験結果に一致する。

この機構を支持して Storch¹⁹⁰⁾ は初期に検出される生成物はエタンである事を示した。この

実験は液体窒素に冷却された容器中の炭素線上のメタンの低圧分解に就いて行はれた。更に Storch⁽²⁰⁰⁾ は流動法によるメタン熱分解の多數の研究結果に就き詳細に検討し、それらのデータから速度恒数を求める爲には反應容器の大きさ等に就いてかなりの假定を必要としたが、データは温度の不正確から期待される誤差(2倍)以内にてよく Kassel の機構に適合する事を示した。彼の引用した実験は次のものである。Rudder 及 Biedermann⁽¹⁷³⁾ (900~1500°C), Wheeler 及 Wood⁽²⁰¹⁾ (1050°C), Stanley and Nash⁽¹⁸⁹⁾ (1100~1150°C), Smith, Grandone 及 Rall⁽¹⁸⁷⁾ (1200°C), Fischer 及 Pichler⁽⁸³⁾ (1260~1600°C), Storch 及 Golden⁽²⁰⁰⁾ (1500°C)。又、Storch はメタンの ($C_2H_2 + C_2H_4$) への變換は一分子反應で表はされ、その活性化エネルギーは 64,000 cal である。即ち總ての温度にて

$$(C_2H_x \text{ への變換の}\%) (CH_4 \text{ の分壓}) = \text{一定}$$

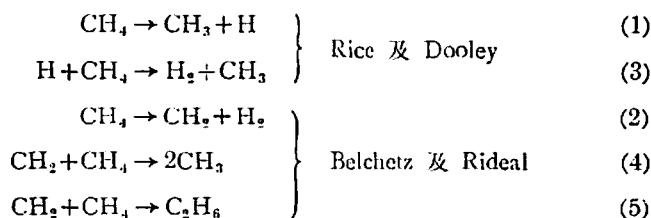
であると結論した。この結果に對する説明はどうあらうと Storch 式と Kassel 式とを並用すれば、全温度範囲に恒りある特定の生成物の生成速度が豫知される。

非常に高い温度に於けるメタンの分解は Tropsch 及 Egloff⁽²²⁷⁾ により研究された。

2. 遊離基とメタンの分解

Rice 及 Dooley^(158, 161) は遊離基検出法によりメタン分解の初期過程を研究した。テルル鏡法に依つた處、 $(CH_2Te)_n$ ではなく $(CH_3Te \cdot TeCH_3)$ を見出し、初期過程にはメチレン基よりも寧ろメチル基を含むと結論した。(即ち、 $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$)。且つ、遊離基への分裂の活性化エネルギーとして 100 ± 6 kg-cal を與へた。一方 Belchetz 及 Rideal^(7, 8) は低壓にてメタンを熱ヒラメント上を速かに流し平均自由行程の處に置いた冷板に衝突せしめ、沃素鏡との反應により自由基を検出し、Rice 及 Dooley の結果とは逆にメチレン基への分裂を結論した。(即ち、 $CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2$)。彼等はメチル基の存在は證明出来なかつたが、勿論これのみで他の實驗條件でのその存在を否定する事は出来ない。彼等は金屬メチル化合物は容易に還元により作られる、即ち telluroformaldehyde は容易に dimethyl telluride に還元される事實から、Rice 法の誤りなる事を指摘したのである。メチレン基と水素への分裂の活性化エネルギーとして 95 kg-cal を與へたが、これは Rice 及 Dooley の與へた上述の値と略々等しい。

若し Rice 及 Dooley のメチル基の検出が正しいとすれば、その生成に次の二つの異なる機構が考へられる。

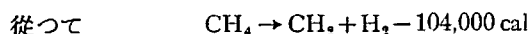
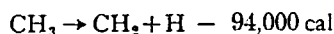
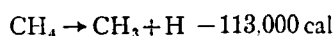


若し初期過程として反應(1)よりも反應(2)が正しいとすれば、Rice 及 Dooley 實驗にてメチレン基の存在しない事から考へ、反應(4)及び(5)の活性化エネルギーは 12 kg-cal 以下でなければならぬ。この値は餘りに小さ過ぎる事から初期過程は反應(1)であると彼等は考へた。又水素原子がテルル鏡に作用して出來ると考へられる hydrogen telluride が検出されなかつた事から、水素原子は壁による再結合又は反應(3)により速かに消失すると結論した。

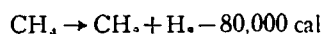
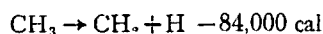
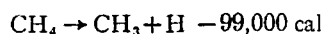
Kassel¹⁸⁸⁾ は上述のメチル基による連鎖反応を假定すれば $[H]$ は $[CH_3]$ の 10^4 倍とならねばならぬと述べた。従つて水素原子がテルル鏡に達するまでに總て再結合するとは考へられないから初期過程として反応 (1) を取る事に反対した。更に、チアゾメタン分解に於けるメチレン基は Rice 法により検出されなかつた事から反応 (2) は考へてもよく、恐らく反応 (5) が非常に速くメチレン基の濃度が低いのであらうと彼は結論した。

かゝる初期過程の機構を論ずる際には、メタン内の第二水素が第一水素よりも弱く結合してゐると云ふ Mecke^{121, 122)} の暗示を考慮すべきである。

然しながら、Voge^{229a)} の計算に依れば



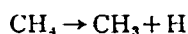
の値が得られた。今若し化学反応熱を求めるため零點エネルギーの補正を省略し、且つグラハイトの昇華熱に最近の信すべき値¹⁹⁶⁾ を入れて補正すれば、上の Voge の値は次の如くなる。



これから見れば最後の反応がメタン分解の速度決定反応と考へられる。

3. メタンの光分解

Bonhoeffer²²⁹⁾ は Leifson¹⁹⁶⁾ 及び Scheibe^{177, 178, 179)} のスペクトル研究の結果に基きメタンの光分解を論じてゐる。メタンは Schumann 域まで吸収なく、従つてこれ以上の波長では光分解は起らない。²¹⁴⁾ 1600 A.U. 附近に朦朧帯が存在するが、これに對し彼は次の反応を暗示した。即ち初期過程として



後続反応として考へられるものは、

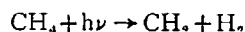


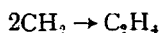
である。逆反応 (2) を重要視せねばならぬから、全反応



の量子生成率は小となる。

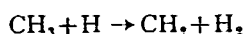
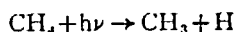
最近メタン光分解に關する直接の研究がなされた。Leighton 及 Steiner¹⁹⁷⁾ は螢石を用いた水素ランプの光により分解する事を見出した。かなりの量の水素と不飽和炭化水素とが略々 4:1 の割で生成され、量子生成率は略々 1 であつた。勿論、不飽和物の生成は次式により容易に説明される。





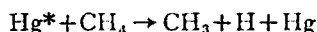
しかし不飽和物に対する水素の比の大きな事よりこの過程のみでないと思はれる。

Groth 及 Laudenklos⁶⁶⁾ は光源として Harteck のクセノンランプを用いた。この光は 1469 A.U. と 1295 A.U. に強い線を持つてゐる。彼等は 1 気圧のメタン 30 mm 層により 1469 A.U. は 13%, 1295 A.U. は完全に吸収される事を見出した。反応生成物としては主として水素とアセチレンにて、少量のエタン、微量のエチレン及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ の炭化水素があつた。量子生成率は生成される水素 1 モルに對し 1.30 であつた。かくの如く彼等の結果はよく Leighton 及 Steiner のそれと一致し、彼等は次の如き類似の機構を提示した。



何れにしても Bonhoeffer の提示した機構は正しくない様に思はれる。

最近までの觀察^{20, 21, 219)}によれば、メタンは活性化された水銀原子の存在の下でも安定にて、即ちメタンの水銀光増感分解は研究出来なかつた。しかるに最近になり Morikawa, Benedict 及 Taylor¹²⁹⁾ は

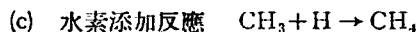
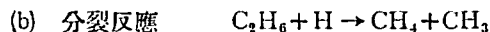
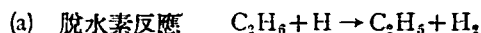


の反応の活性化エネルギーは低い事を示した。この問題に關しては次項にて詳細に論じる。

電氣的放電にてはメタンは種々のものに分解する。放電管のスペクトル的研究により少くとも一部のメタンは脱水素過程により CH_3 , CH_2 , CH 及び C に分れる事が示された。しかる後種々な過程を経て種々な生成物となる。

4. メタンと水素原子との反応

種々の炭化水素と水素原子との反応が Bonhoeffer 及 Harteck²⁰⁾ によつて研究された。彼等はエネルギー關係を考へて水素原子反應に於ては $\text{C}-\text{C}$ 結合と $\text{C}-\text{H}$ 結合とが切斷され得る事を指摘した。勿論メタンの場合は例外である。一般に次の三つの反應が考へられる。



最後の反應 (c) は器壁又は三重衝突により起るべきであるが、複雑な構造の遊離基の場合には單なる二分子衝突で起り得るだらう。若し反應 (a) と (c) とが同時に起るならば炭化水素による水素原子の接觸的再結合が起つた事になる。

メタンに關しては反應



が起ると期待されるに拘らず、Bonhoeffer 及 Harteck²⁰⁾ はメタンは非常に安定にて放電管法により作られた水素原子との反應は檢し得なかつた。この結果は von Wartenberg 及 Schultze²¹⁾ に依つて確かめられた。即ち彼等は反應熱より測定したのであるが、水素原子の再結合に基く

熱量以外に水素原子とメタンとの反応による發熱は認め得なかつた。更に Chadwell 及 Titani²⁹⁾によりメタンの不活性の確證がなされた。

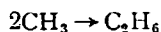
Geib 及 Harteck⁶³⁾はこの反応を温度の廣範圍に亘つて研究し 183°C 以下では反應しない事を示した。それより反應



は少くとも 17 kg-cal の活性化エネルギーを有すと結論した。こゝにこの反應は實際は容易に起るが、逆反應

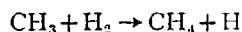


がメチル基の他の反應、例へば

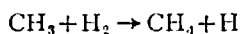
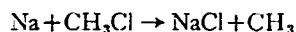


等より非常に速かに起る爲にメタンは分解するよりも速く再生される事が想像される。しかし Geib 及 Harteck は次の二つの理由よりしてかゝる想像に反對した。即ち、(a) メチル基の他の後續反應が起らないとするのは妥當でない。(b) 上の機構では分解並びに逆反應共水素原子を消費するが、實際メタンの存在にて水素原子濃度の變化は少しも現はれぬ。

この後者の反撥に對しては後續反應を次の如く考へる事により解決し得る。



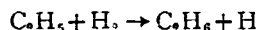
この反應の活性化エネルギーは von Hartel 及 Polanyi²³⁰⁾に依り約 8 kg-cal と決定された。彼等はナトリウム蒸氣と鹽化メチルの反應を研究した。その際ナトリウムの運搬瓦斯として水素を用ひたが、ある量のメタンの生成を見たので、



と考へ、水素の消費量よりして後段を測定してその活性化エネルギーを決定したのである。しかしこのメタン生成機構が不確實であり、且つメチル基の濃度は後續反應により温度増加と共に變化する可能性がある事を考へれば上の結果は餘り適確と云へない。この反應に關しては其の後 Sickmann 及 Rice¹⁸⁵⁾の研究がある。彼等はアゾメタンの分解に對する他の瓦斯の影響を検したるに、重水素は不活性瓦斯として働くが水素は影響を與へる事を見出し、次の過程を結論した。



反應 (1) 又は (2) の何れかが水素より重水に對して遅くなければならないが、多分 (1) であらう。なんとすれば (2) に對して零點エネルギーの差がないと考へられるから。従つて彼等の結果より反應 (1) は約 300°C にして起り始める事が解る。一方 Leermakers¹⁰⁴⁾は同様な反應



は 275°C でも起らず、活性化エネルギーは 15 kg-cal 以上であると結論した。反應 (1) に對

してはかなりの疑問はあるが、von Hartel 及 Polanyi の決定した活性化エネルギーは餘りに低いと思はれる。Patai¹³⁶⁾ はアセタルデヒドの光分解の際のメチル基と水素原子の濃度を測定した。その結果を反応 (1) の活性化エネルギーに対する von Hartel 及 Polanyi の実験値に一致せしめるには立體因子 (steric factor) として 10^{-4} の如き不合理な値とせねばならぬ。立體因子を 1 とすれば活性化エネルギーとして 20 kg-cal が得られる。Rice¹³⁸⁾ は遊離基機構に合致させる爲めに $E_1 = 23$ kg-cal とし、若し von Hartel 及 Polanyi の 8 kg-cal の値が正しいなら水素の存在にてメチル基を得る事は不可能であるべきに事實は存在する事を指摘した。然しながら Rice の與へた値も少し大き過ぎる様に思はれる。Paneth, Hofeditz 及 Wunsch^{134a)} は水素及びヘリウムを運搬瓦斯としてメチル基の再結合速度を研究したるに、室温に於てすらヘリウムよりも水素を用ひる方が速かであつた。しかもこの條件にてメタンが生成され、それは反応 (1) に基く事は確かな様である。しかしてその反応の活性化エネルギーとして約 15 kg-cal を得た。

最近 Henkin 及 Taylor²⁵⁶⁾ は Wood 放電管により生成した水素原子とアゾメタンとの反応を 27, 110, 195°C にて行はしめた。その結果から温度が高い程メタンの安定度は減少し



の反応が起り、メチル基の濃度増加によりそれとアゾメタンとの會合反應に都合よくなると述べた。又、Taylor 及 Burton³²⁹⁾ はメチル基の再結合並びにその水素分子との反應に關して論じてゐる。メチル基は三體衝突によつてのみ再結合し、その活性化エネルギーは 22 kg-cal 程高い。メチル基と水素分子とは直接二分子反應はせず、水素濃度が高い場合でも主として



によりメチル基は消失し、



の反應はメチル基 10^4 個に對し 1 回起る程度である。反應 (3) の活性化エネルギーは 9 ± 2 kg-cal。反應 (4) に對しては ~ 19 kg-cal であると述べてゐる。

以上の如く事實はかなり不確實ではあるから、Geib 及 Harteck の議論が全く決定的なものとは云へない。しかし次に述べる如きメタンと重水素原子との反應の研究よりメタンが分裂し再び生成される事なく水素原子に對しては全く不活性である事が明瞭に證明された。

重水素原子反應の最初の研究は Taylor, Morikawa 及 Benedict²¹⁷⁾ により行はれた。彼等は水銀光増感作用により發生する原子を用ひ、生成される重水素メタン (deuteromethane) を赤外線スペクトルにて檢した。その結果 40°C $\sim$ 300°C にてかなり反應し、その活性化エネルギーは低く約 5 kg-cal である事を報告してゐる。

Geib 及 Steacie^{64, 65)} は同一反應を Wood-Bonhoeffer 方法により檢した。上の結果に反し、100°C まで反應は認められず、交換反應は 11 kg-cal 以下でない事が示された。尚ほ反應は

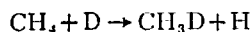
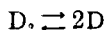


よりも寧ろ



の如くオルソ・パラ水素變換と同様な反應である事が示された。其の後の實驗¹⁹²⁾に於ても放電管により作られた重水素原子とメタンとの反應は低温では起らぬ事が確かめられてゐる。

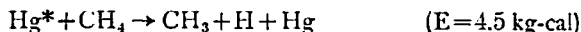
Farkas⁵⁰⁾ は 1000°K 附近に於ける重水素とメタンとの熱交換反應の實驗を行ひ、オルソ・パラ水素變換と同様に原子機構に従ふ事を示した。即ち



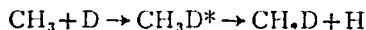
反應の溫度係数は求めなかつたが、活性化エネルギーとして約 11~12 kg-cal を示した。

水銀光増感反應は Steacie 及 Phillips¹⁰⁰⁾ により室温にて再検討され、彼等は活性化エネルギーとして 11.7 kg-cal (立體因子を 0.1 とする)を得た。Farkas 及 Melville⁵¹⁾ も亦溫度の廣範圍に亙り本反應を検し、活性化エネルギーとして 13 kg-cal を得てゐる。その研究ではオルソ重水素-メタン混合物を用ひ、交換反應と同時にオルソ・パラ變換反應の速度を測定し水素濃度を決定した。彼等は Steacie 及 Phillips の如く反應 (6) が起ると結論した。しかし高温では重水素濃度が著しく減少することから反應 (5) をも暗示してゐる。これが真なれば交換反應に伴ひ少量のエタンの生成が期待される。

Morikawa, Benedict 及 Taylor¹²⁰⁾ は更に水銀光増感反應を研究し、100°C に於ける衝突收率 (collision yield) よりして反應 (6) の活性化エネルギーとして 12.5~14 kg-cal を得て、Steacie 及 Phillips, Farkas 及 Melville の値と一致した。しかし 100~200°C の間の溫度係数が甚だ小さい事より異なる機構を考へた。即ち反應は主として

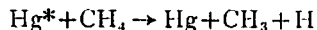
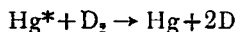
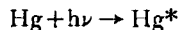


により、更にメチル基の交換が次の如く不安定分子 (quasi-molecule) の生成分解により起る。

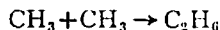


エタン生成の事實はこの機構に都合がよい。彼等は可能な過程を次の如く綜合した。

(a) 一次過程



(b) 低温に於ける二次過程



(c) 高温に於ける二次過程



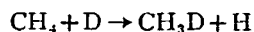


彼等は詳細に此等の過程を論じ、反応(6)は光増感方法では確認出来ないと結論した。

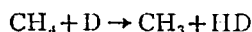
然しながら、Farkas 及 Melville により見出された高温に於ける水素濃度の低下は反応の温度係数の小なる事により充分説明され、上述の如き複雑な過程による必要はない。従つて Morikawa 等の結果を交換反応の活性化エネルギーとすれば他の研究家の値と一致する。注意すべきは、不一致はその機構にあつて、實驗事實でない事である。然しながら交換反応の量子生成率に関しては Farkas 等と Morikawa 等との結果にはかなりの相違がある。

Wood-Bonhoeffer 法により生成された重水素原子による研究が更に Trenner, Morikawa 及 Taylor,²⁶⁾ Steacie¹⁹⁾ により行はれた。Steacie は 500°C まで研究し、その活性化エネルギーとして 12.9 ± 2 kg-cal を得た。しかもその値は温度係数から得た値と衝突収率から得た値とがよく一致した。Trenner, Morikawa 及 Taylor は 25°~208°C まで反応の起らない事から立體因子を 0.1 として最小活性化エネルギーとして 15.6 kg-cal と計算した。又 310°C の實驗結果から 18 kg-cal としたが、これらの値は他の研究家により得られたものより大き過ぎる。この相違は彼等が反応(5)に續いてメチル基の急速な交換反応が起ると假定した事に基づく。若し反応(6)により直接交換が起るとすれば活性化エネルギーは 1 kg-cal 程低くなる。又彼等は反応 ($\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$) と比較して重水素濃度を求めたが、この比較は室温に於てのみ正確である。高温では重水素濃度は低くあるべきで、従つて活性化エネルギーも低くなければならぬ。

かくの如く交換反応に関しては種々議論はあるが、大體に於て反応



の活性化エネルギーとしては 12~13 kg-cal が適當らしい。しかして



兩反應に對する活性化エネルギーはより大きいと思はれる。最近の多くの原子反應の結果によれば、最後の生成物がメタンである事實^{24), 25)}よりしてメタンは原子狀水素に對し安定であると Geib⁶¹⁾ は指摘した。

最近 Gorin, Kauzmann, Walter 及 Eyring²⁶⁴⁾ は水素と炭化水素を含む反應を理論的に取扱つてゐる。方位原子價理論 (theory of directed valence) の半經驗的方法より計算して



を與へた。後者の反應に關しては Rice 及 Teller²⁶¹⁾ が化學反應の最小運動 (least motion) 説より計算した 40 kg-cal とよく一致する。(實驗値とかなり異なる。) しかしてポテンシャル表面を畫いて ($\text{CH}_4 + \text{H}$) は ($\text{CH}_3 - \text{H} - \text{H}$) 分子より安定にて (8 kg-cal 低い)、メタンの存在による水素原子の急速な再結合 (Farkas 及 Melville の實驗⁵¹⁾) を中間體 $\text{CH}_3 - \text{H} - \text{H}$ により説明してゐる。

B. エ タ ン

1. 熱 分 解

エタン分解に関する動力學的研究と思はれる最初の報告は Pease¹⁴⁰⁾ のものである。彼は 650°C にて流動法にて檢し、均一反應にて多分一次反應



に従ふと結論した。水素添加によつても反應速度並びに生成物に對しては何らの影響も與へない。Frey 及 Smith⁵⁹⁾ は 575°C. 靜止法にて研究し Pease と同様な結果を與へた。しかしこれら兩者の研究共甚だ粗雑である。

動力學的見地より詳細に行つた最初の者は Marck 及 McCluer¹⁵⁾ であり、彼等は流動法を用ひた。反應は均一次にて速度式として

$$\log_{10} k = 15.12 - \frac{73,200}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

を與へた。この實驗の誤差の原因の主なるものは反應器の溫度の不均一性にて、その爲め活性化エネルギーに $\pm 5000 \text{ cal}$ の誤差はある。この結果に基き Paul 及 Mareck¹³⁰⁾ は計算し直し、次の式を與へた。

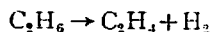
$$\log_{10} k = 16.06 - \frac{77,700}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

Sachsse¹⁷⁴⁾ は靜止法にて壓力變化の測定より詳細な研究をなした。溫度範圍は 856°~910° K. 壓力は 5~500 mm であり、速度恒数は一次反應に共通な如く壓力減少と共に減少した。高い壓力に於ては

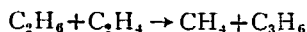
$$\log_{10} k = 14.1 - \frac{69,800}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

が成立した。エチレン又は水素を添加すれば少量の凝縮物が生成され、その量は壓力と共に増加した。

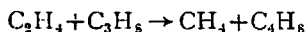
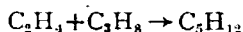
この反應は Storch 及 Kassel^{203a)} に依つても研究された。彼等は脱水素反應



の外に

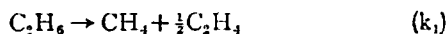


によりメタン及びプロピレンの生成を認めた。後の反應にて中間體としてブタンが生成されると考へられるが、彼等の實驗では見出されなかつた。然しながら、Frey 及 Hepp^{58a)} は



の兩反應が容易に起り、しかも前者が後者より 3 倍起り易い事を示した。従つてこれと同様に考へて Storch 及 Kassel は彼等の實驗にて見出されたメタン及びプロピレンの一部はブタンの分解により生成されたものと結論した。これに基き、且つブタン分解速度として Paul 及

Marek の値を用ひて速度恒数を計算した。反應



に關し得られた値は第一表の如くである。

第 一 表

温 度 (°C)	k_1 (sec ⁻¹)	k_2 (sec ⁻¹ mm ⁻¹)
541	2.62×10^{-7}	1.85×10^{-8}
565	1.00×10^{-6}	6.28×10^{-3}
600	6.14×10^{-6}	3.31×10^{-7}
650	6.44×10^{-5}	2.83×10^{-6}

$E_1 = 75,400 \text{ cal}$

$E_2 = 69,000 \text{ cal}$

脱水素反應



の 565°C に於ける初速度として第二表の如き速度恒数を得た。明らかに反應は一次である。

第 二 表

初 壓 (mm)	k (sec ⁻¹)	初 壓 (mm)	k (sec ⁻¹)
99.0	9.2×10^{-5}	423.8	5.5×10^{-5}
104.0	7.9	512.6	6.0
107.7	7.7	716.3	5.5
223.8	6.0	1093.4	5.6
224.1	6.0	1432.5	6.5
420.6	6.6	1517.0	6.9

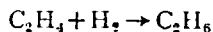
Marek 及 McCluer の計算値 $11.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (565°C) に一致しないが, Paul 及 Marek が計算し直すと $6.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ となり Storch 及 Kassel の結果ともよく一致する。Sachsse の與へた値 $10 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ とは相違してゐる。

Dinzes, Zharkova, Zherko 及 Frost⁽²⁶⁾ は 635°C にて高壓 (1~26 氣壓) にて研究したるに、やはり生成物としてメタンを得た。これから彼等は反應

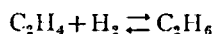


が同時に起つてゐるだらうと述べた。

逆反應



の速度が Pease⁽¹⁴⁾ により測定されてゐるから、本反應の平衡恒数を計算して實驗値と比較する事が出来る。エタン分解の Marek 及 McCluer の値を用ふれば



の平衡恒数として

$$\log_{10} K = 6.66 - \frac{30,020}{2.3 RT}$$

が得られる. Pease 及 Durgan¹⁴⁶⁾ の實驗値は

$$\log_{10} K = 6.31 - \frac{31,244}{2.3 RT}$$

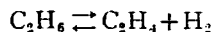
にてよく一致する. エタン分解の Sachsse の値を用ひてもよく一致する事を考へれば, Marek 及 McCluer と Sachsse との實驗にて溫度係數の値に關してはかなり異なるが, 絶對速度はかなりよく一致すると思はれる. Storch 及 Kassel^{203a)} の最近の研究によれば問題は更に複雑である. これに關しては III. B. にて詳しく述べる.

Dinzes 及 Frost^{30, 31, 32)} も靜止法により熱分解反應を検した. その主なる目的は Rice-Herzfeld 連鎖説に基づき反應が一分子的であるか否かを確めるにあつた. 彼等は溫度 678°C, 壓力範圍 1.7~22.3 mm, にて壓力變化及び分析により反應を検した. 反應は一次式に従はず, その恒數は 10% から 70% 分解になれば 1/3~1/4 に減少し, 個々の實驗に對しては次の速度式が正確に成立した.

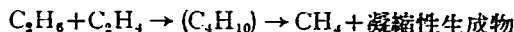
$$k = \frac{1}{t} \left(\log \frac{1}{1-x} - \beta x \right) \quad (\beta = \text{恒數})$$

かくの如く速度式の複雑な事からして, 恐らく反應は連鎖機構に従ふと彼等は結論した. 然しながら, 678°C では反應中に出來たエチレンが更に複雑な變化を起す事は確實にて, 分解の終期までも一次式が成立するとは期待出來ない. Dinzes, Kvyatkovski, Stepukhovich 及 Frost^{33b)} は更に反應の複雑性をプロピレン添加によつては抑制されるが, エチレン, ブチレンでは抑制されぬ事から證明した.

石英封入管内のエタン分解が Travers 一派^{222a, 223, 224, 225)} により研究された. 彼等は主として平衡關係を見る爲めにエタン, エチレン, 及び水素の混合物に就いて研究し, 副生成物を検した. その結果によれば主反應は甚だ複雑にて, 且つ他の研究家と全く異なるものであつた. 明らかな誘導期間の存在と他の研究家に反して複雑な表面影響を主張した. Travers²²²⁾ は全反應は



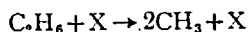
により支配されるが, 速度決定は反應



によると結論した. 然しながらこの仕事に對しては多少の疑問がある. 誘導期間に關しては實驗誤差—冷たい反應器を熱い浴槽に入れた爲めに溫度平衡に達するまでの時間—と思はれる.

Fischer 及 Pichler⁵⁴⁾ は 1400°C までエタン熱分解を検した. 分解率及び分解生成物は高温に於けるエチレン分解と同様であつた. 換言すれば, 充分高温ではエタンは瞬間にエチレンに脱水素され, それが普通の方法で熱分解する.

Küchler 及 Theile²⁷⁷⁾ は他の瓦斯 (He, A. N₂, CO, CO₂, CH₄, H₂ 及 NO) の存在に於けるエタン分解を 824~960°K, 500 mm 以下にて檢した. 分解の一部は連鎖機構で起り, 一部は連鎖機構でなく, 全反應の活性化エネルギーとして 76.4 kg-cal, 連鎖機構でない反應のそれを 77 kg-cal と決定した. 又 Theile²⁷⁸⁾ は高壓 (1~10 氣壓) に於けるエタン熱分解を水素又はエチレンの存在にて研究し, 連鎖分解の活性化エネルギーとして 77.5±3.5 kg-cal と計算した. 兩者共連鎖分解に關しては二分子衝突 (two-body collision) による分裂反應



により連鎖が開始されると考へ、その機構に就いて論じてゐる。

Gray, Travers 及 White,²⁷¹⁾ Hobbs 及 Hinshelwood²⁷²⁾ 等は NO の存在にてエタン分解を検し、連鎖は普通遊離基の再結合にて切れるが、NO 存在下では NO と遊離基との反應で切れると述べた。又 Steacie 及 Shane²⁴⁸⁾ もエタン分解に対する NO 抑制を検し、640~565°C にて連鎖數 2.4~5 にて、抑制反應の活性化エネルギーとして 77.3 kg-cal を與へた。彼等は分解は主として轉位機構 (rearrangement mechanism) で進むものにて遊離基連鎖機構は信頼出来ぬと主張した。

最近 Steacie 及 Shane²⁴⁹⁾ は靜止法にて 565~640°C にてエタン分解を詳細に研究した。生成物としてはエチレン及び水素と少量のメタン、高級炭化水素を得たが、反應は全く表面の影響を受けぬ事を證した。速度式として

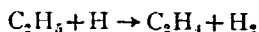
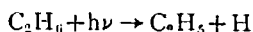
$$\log_{10} k = 14.02 - \frac{69,700}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

を與へ、Rice-Herzfeld の連鎖機構に対する疑問を述べてゐる。

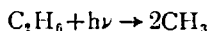
2. エタンの光分解並びに光増感分解

エタンはメタン同様極端紫外まで光吸収はない。Scheibe 及 Griencisen¹⁷⁹⁾ は 1600 A.U. より吸収が始まる事を見出し、又 Price^{151, 152)} は壓力 0.01 mm, 吸収層 1.5 m のエタン瓦斯に就いて 1350~1000 A.U. に吸収帶を見出してゐる。

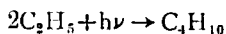
Bonhoeffer²²⁾ の指摘せる如く直接光分解に關しては極く貧弱なスペクトルの知識にて推論せねばならぬ。Bonhoeffer²²⁾ は吸収は多分 C—H 結合にて起るが、一部のエネルギーは C—C 結合にも移り得ると思はれる。彼は主反應は恐らく



にて、初期分裂過程として

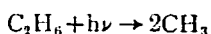


は主としてエタンへの再結合を伴ふ。光増感反應と同様な



の可能性に關しては考へられてゐない。

最初の光分解に關する研究は Kemula 及 Dydzinski²⁷⁰⁾ であるが、定性的研究に過ぎぬ。最近 Faltings²⁷⁶⁾ が光源にクセノン・ランプを用ひ光分解の研究をした。初期生成物としてメチル基 (4%) を見出し、

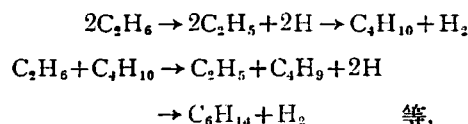


に依るとした。生成物(二次)として C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 を夫々 56, 20, 20% の割に得てゐる。尚、水銀光増感反應 (Hg^* 2537 A.U.) の量子生成率として 0.1, 一酸化炭素光増感反應 (CO^* 1470 A.U.) のそれは求め得られなかつたが 1 以下である事を見出した。

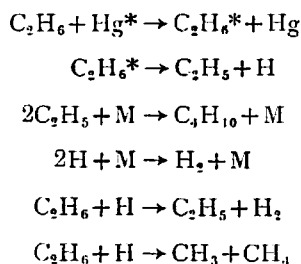
エタンの光増感分解は Taylor 及 Hill⁽²⁴⁾ により最初に研究された。彼等はエチレン-水素混合氣體に於てエタン及び高級炭化水素の生成を観察した。この反應による壓力變化の後に於て他の壓力變化が起るが、それは生成したエタンが水素原子又は勵起狀水銀により作用を受けた事を示す。彼等はこれを證明し、その途中に遊離基の存在を暗示した。Kemula⁽³⁰⁾ も亦エタンが勵起狀水銀原子により分解する事を示した。

光増感反應のより詳細な反應が Kemula, Mrazek 及 Tolloczko⁽³⁴⁾; Tolloczko⁽²⁹⁾ により行はれた。この研究にて反應氣體を -80°C のトラップを通して循環せしめ分子量の大きな生成物は生成後直ちに除かれる様にして後續反應を防いだ。反應による壓力減少と液狀凝縮物の量とが正しく比例した。反應速度はエタンの壓力には無關係にて、高壓では多量の凝縮物が生成された。瓦斯狀生成物は主として水素とメタンよりなり、その比は 1 より大きくトラップを -80°C の代りに -20°C にすれば無限大に近づいた。凝縮物は分析によれば主としてブタン及びオクタンと少量のヘキサンよりなり、プロパン及びペンタンは存在しなかつた。

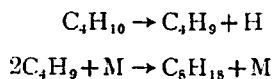
Tolloczko⁽²⁹⁾ は次の機構を提示した。



茲には C-H 結合の分裂のみを考へ、従つて偶數個の炭素原子の炭化水素のみが出来る。しかしメタン生成の説明が出来ない。依つて Kemula, Mrazek 及 Tolloczko は反應機構として



を示した。しかして高級炭化水素はブタン等の後續反應により生成される。しかも高級炭化水素の内オクタンが主生成物である事實よりして



が主として起ると考へた。

この反應は Steacie 及 Phillips⁽³⁶⁾ に依つても大いに研究された。彼等は瓦斯を循環せしめ、その途中に低温のトラップを置き高級生成物を出来るだけ除去して殆んど完全に後續反應を防いだ。種々のトラップの温度に於ける量子生成率並びに生成物を低温分溜にて分析した結果は第三表の如くである。

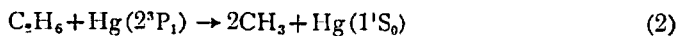
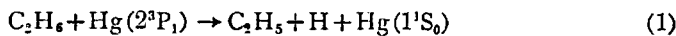
この表より解る如く後續反應を防ぐ事により水素の生成が完全に抑制されるのは興味がある。従つて従來の研究にて見出された水素は高級炭化水素の分解によるものであつて、エタンの直接分解によるものでない。更に前述の研究ではメタン以外には奇數の炭素を含む炭化水

第三表 エタンの水銀光増感分解 (Stearie 及 Phillips)

温度 (°C)	量子生成率	生成物 (モル%)				
		H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₃ の炭化水素
-70	0.13	47	16	0.0	23	14
-70	0.14	43	23	0.0	20	14
-100	0.11				25	少量
-108	0.095	19.6	44.7	0.0	35.7	微量
-115	0.098					なし
-116	0.090	6.1	59.3	<1.0	34.6	なし
-125	0.15	0.0	59.5	21.5	19.0	なし
-131	0.18	0.0	58.8	23.5	17.7	なし

素は生成されぬと報告し、それに基ずき反応機構を提出してゐる。然るに上表によればプロパンも主要な生成物であるから前の機構は訂正されねばならぬ。

Stearie 及 Phillips¹⁹⁰⁾ は初期過程として次の二つの反応が考へられる事を指摘した。



即ち、C—H 結合或ひは C—C 結合の切断である。

(a) C—H 結合の切断。若し初期過程が反応 (1) であれば生成した水素原子は明らかに次の如くエタンと反応するだろう。



実験結果と合致せしめる爲には反応 (4) が反応 (3) に比べ遅いとせねばならぬ。なんとすれば反応 (4) が起ればメタンに対するブタンの比が大となり、又水素の生成される事となり実験事實に合致しない。次に反応 (3) に続き次の諸反応が起ると考へる。



然しながら、この機構にて困るのは反応



にて生成される水素が實際は存在しない事である。換言すれば、反応 (9) が起らない程度の低い水素濃度を保つ程反応 (3) が早ければよい。Stearie 及 Phillips¹⁹⁰⁾ は反応 (3) と (9) との速度から計算してこの関係の成立しない事を示し、初期過程として C—H 結合に反対した。

(b) C—C 結合の切断。上述の事から C—C 結合の切断を Stearie 及 Phillips¹⁹⁰⁾ は主張した。後続反応として (5), (6), (8) を考へ、メタン、プロパン及びブタンの生成を説明した。

反應の量子生成率の低い原因を反應 (2) の遅い事と反應



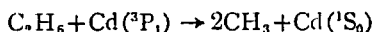
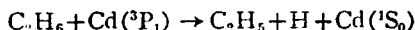
の起る事に歸した。

其の後の研究により Steacie 及 Phillips²³⁹⁾ は初期過程に C—H 結合の分裂を、後續反應として

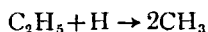


と考へなほした。更に Steacie 及 Cunningham²⁶¹⁾ は本反應を 475°C の高温で行はしめたるに生成物は低温の場合と類似し唯量子生成率が 100°C の際の二倍になつた。反應機構は低温も高温も同じと考へた。(C—H 結合分裂の説。)

エタンのカドミウムに依る光増感分解が Steacie 及 Potvin²⁴⁵⁾ により研究された。生成物として水素原子、メタン、プロパン、ブタン及び高級炭化水素が得られた。初期過程として

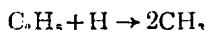


即ち C—H 結合或ひは C—C 結合の切斷が考へられるが、彼等は前者を主張し、メタン生成の原因を



とし高級炭化水素生成は遊離基の再結合によると考へた。

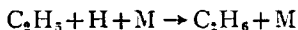
最近 Moore 及 Taylor²⁶⁹⁾ は $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ の光分解を 45~250°C にて檢し、生成物としてエタン、エチレン、ブタンと少量のブチレン及び水素を得た。尚、生成物の組成は温度に無關係である。ブタンは初期過程にて出來た C_2H_5 基の再結合にて、エタン、エチレンは C_2H_5 基と金属アルキル基との反應に依るとした。又反應



は 100°C で急速に進行し、 C_2H_5 基と水素の反應は 160° 附近にて起り始める事からその活性化エネルギーとして $9 \pm 2 \text{ kg-cal}$ を與へた。

3. エタンと水素原子との反應

Bonhoeffer 及 Harteck²³⁾ von Wartenberg 及 Schultze²¹¹⁾ は水素原子とエタンとの混合の際に CH 及び CC 帶の發光のある事を見出した。然しながらエタンの主要部分は變化してゐない。von Wartenberg 等の實驗では瓦斯の損失が 25% に及んだが、これは恐らく生成されたメタンが液態空氣のトラップで捕獲されずに失はれた爲と思はれる。彼等は主な過程として

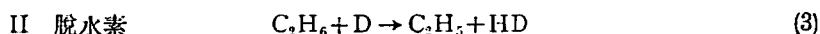
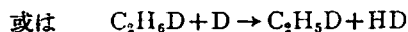


を考へた。生成物に複雑な瓦斯はないのであるから、CC 及び CH 帶の發光は後續反應により生成された微量の C_2 及び CH の存在の爲と思はれる。若し主反應により C_2 又は CH に

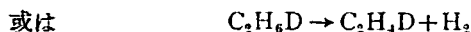
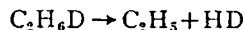
脱水素されるとすれば、他の生成物なくして再びこれらがエタンに水素化されるとは考へねばならぬが、それは妥當でない。

Chadwell 及 Titani²⁹⁾ も亦他の研究にてエタンと水素原子との反應に關し二つの實驗を行つた。その結果 25 cc. のエタンより 5% メタン, 1.4% CO₂, 1.6% エチレンを, 又 150 cc. エタンより 3% メタン, 3% CO₂, 1.7% エチレンを得た。CO₂ は明らかに反應容器の壁を毒殺する爲に用いた水又は磷酸に原因する。彼等は von Wartenberg 等の研究に於ける瓦斯損失はメタンよりも寧ろエタンであると述べた。一方 Kemula³⁰⁾ は水銀光増感により生成した水素原子とエタンとの反應にてメタンの生成を見出してゐる。

Steacie 及 Phillips¹⁰⁰⁾ は重水素原子とエタンとの反應を Wood-Bonhoeffer 法により研究した。交換反應の活性化エネルギーとして 6.3 kg-cal を得た。反應機構としては次の三つの型が可能である事を指摘した。



最後の機構 III は恐らく重水素原子とメタンとの反應(前章第3節参照)又は水及びアンモニアとの反應に對しては正しい。然しながら、一個の重水素原子の失はれるに對し一個の水素原子が発生するから、エタンによる水素原子の接觸的破壊とは考へられない。更にエタン-水素原子反應の活性化エネルギーは他の反應に比べ甚だ低いので特別な機構に依ると思はれる。機構 I は次の理由で不都合である。反應 (1) は三重衝突にて起り、非常に遅いと思はれる。又假に早いとしても C₂H₆D 分子は非常に不安定にて、その分子と重水素原子とが衝突して (10⁻⁶ sec) 反應 (2) の起る確率は非常に小さいと思はれる。依つて一般に反應 (1) には



が続くと考へられるから、全體として反應 (3) と區別出来ない。又



が起るとすれば機構 III と區別出来なくなる。従つて彼等は機構 II が正しく、測定された活性化エネルギー (6.3 kg-cal) は反應 (3) のそれを示すと結論した。更に同種の反應



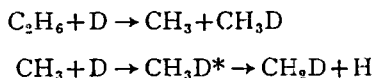
の活性化エネルギーもこの程度の値を有するだらうと述べた。この反應は遊離基機構に關聯して甚だ重要にて、エタン熱分解の機構とその活性化エネルギーとの關係に就いては次節で論ずる。

本反應は Trenner, Morikawa 及 Taylor²⁶⁾ に依り Wood-Bonhoeffer 法にて再検査された。

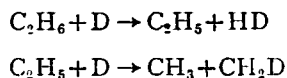
その結果は Steacie 及 Phillips のものと明らかに異つた。彼等は室温に於ける主なる反応は



にて、交換反応は 100°C 以上の温度にて起る ($E = 11.4 \text{ kg-cal}$) と結論した。この実験にて 10~20% のエタンがメタンに分解する事が見出された。更に反応生成物の詳細な分析及び夫々の生成物に就いて重水素含有量を測定した。その結果生成されるメタンは約 50% 重水素化されてゐるが、エタンは 100°C 以下では全く軽い(重水素化されぬ)事が解つた。彼等は



によりメタンが出来ると考へ、反応

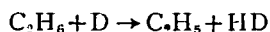


には反対した。なんとなればエチレンの光増感水素化に際し



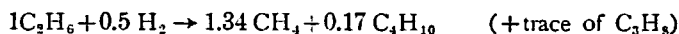
はメタンの生成を伴はない事を Hill 及 Taylor⁽²¹⁴⁾ が見出してゐるから。(一方 Klemenc 及 Patai⁽⁹⁰⁾ はエチレンの水銀光増感水素化反応に於てメタンの生成を報告してゐる。)

Trenner, Morikawa 及 Taylor も 100°C 以上に於ては Steacie 及 Phillips の提示した

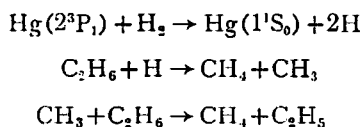


により反応する事を認めた。然しこの反応に對する活性化エネルギーに關しては兩研究家にて大いに異なる (6.3 と 11.4 kg-cal)。Steacie 及 Phillips の研究では生成物の分析を行はず、Chandwell 及 Titani のメタン生成は起らないと云ふ結果を用ひて求めたものであるが、活性化エネルギーの差をメタン生成の有無にのみ歸するには早計である。なんとなれば、兩者の研究結果を一致せしめる爲には、Steacie 及 Phillips の 100°C に於ける研究にてエタンの 60% がメタンに分解した事にせねばならぬから。最近 Steacie^(192a) は Steacie 及 Phillips と同一條件にて實驗してメタンの生成を確かめたが、その量は單に 10% であつた。この不一致の原因は他に求めねばならぬ。

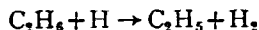
水銀光増感反応を用ひる水素原子とエタンとの反応は定性的には多く研究されてをり^(90, 213)、最近 Steacie 及 Phillips⁽¹⁹⁶⁾ により再檢された(前節参照)。生成物はメタン、プロパン及びブタンにて高級炭化水素は出来ない。水素が消費される。例へばトラツツ温度 -125°C の實驗結果によれば



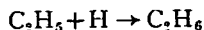
の關係式が成立す。これから次の機構を考へた。



これに遊離基の再結合が続く。量子生成率の低い事から反応

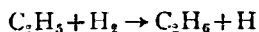
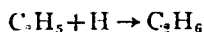


の起る事に反対した。又これに續き



が起るとすれば全反応式は零となる。

Steacie, Alexander 及 Phillips²⁴⁰⁾ は本反応を重水素添加の下で行はしめ、メチル基と同様エチル基と重水素原子との速かな交換反応を見出した。それから反応

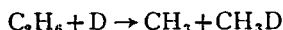


は起らないと結論した。

最近 Gorin, Kauzmann, Walter 及 Eyring²⁴¹⁾ は反応



に就いて, Rice 及 Teller²⁴¹⁾ は反応

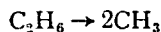


に就いて夫々自己の反応理論(夫々 directed valence 及び least motion の説)より論じてゐる。

4. 遊離基とエタン分解

緒論に於て述べた如く, Rice^{150, 166)} は殆んど總ての有機化合物が遊離基の中間生成を含む機構により分解する事を提示した。かゝる遊離基の見地からもエタン分解の初期過程は論争的となる。

Rice 及 Dooley¹⁶⁰⁾ は鉛鏡が 850°~950°C のエタン分解により除去される事を見出した。標準の鏡を用ひて遊離基への分裂の活性化エネルギーを測定し 79.5 kg-cal を得て、反応



を考へた。一方 Belchetz 及 Rideal³⁾ は遊離基生成を證明し得ず、初期過程として



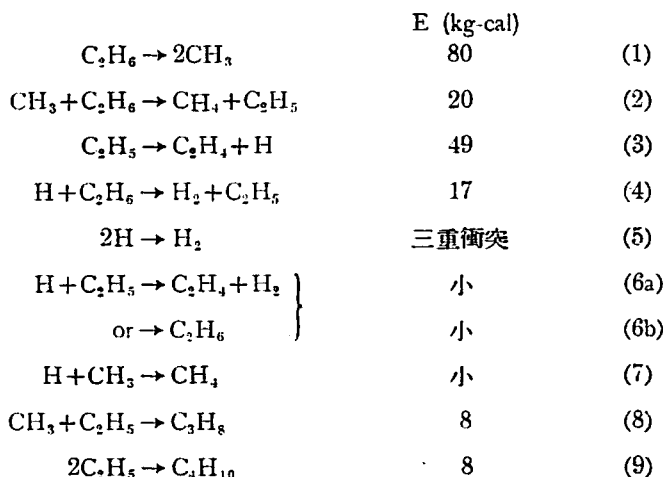
(活性化エネルギー 94.6 kg-cal) を結論した。しかし又彼等は反応中間にエチリデン基の生成



は考へられるが、これが速かにエチレン基に異性化する爲め検出出来ないのであらうと述べた。要するに、Rice 及 Dooley の仕事から見て中間に何らかの遊離基が生成される事は疑ひのない處である。勿論後続反応は起るが、高温に於ける主反応はメチル基への分裂を考へるのが最も妥當と思はれる。

高温に於ける初期過程がメチル基への分裂である事は是認されても、それは直ちに低温に於けるエタンの普通の分解が遊離基によると云ふ證明にはならぬ。假へそれが遊離基機構に従ふとしても、一次反応速度式及び實測の活性化エネルギーに一致する様な反応機構式を立てね

ばならぬ。Rice 及 Herzfeld¹⁶²⁾ は次の機構なればこの関係を満足する事を示した。



反応 (3) と (4) により連鎖が起り、一回の初期過程に對して多くのエタン分子が分裂する。各過程に附記されてゐる活性化エネルギーは半ば實驗的なデータに基き、半ば遊離基機構に合致する様選定されてある。反応 (5), (7), (8) 及び (9) を省略すれば、全體の活性化エネルギー

$$E = \frac{1}{2} (E_1 + E_3 + E_4 - E_6) = 73 \text{ kg-cal}$$

が得られ、Marek 及 McCluer の實驗値と一致する。茲に E_1 は Rice 及 Dooley の實驗値にて E_6 は多分非常に小さい。しかるに $E_3 + E_4$ は單にこの機構が實驗に合致する様取るものである。

上述の Rice-Herzfeld 機構による全反應速度は

$$-\frac{d}{dt} [C_2H_6] = k[C_2H_6]$$

$$\log k = \frac{1}{2} \log \frac{k_1 k_3 k_4}{2k_6}$$

にて、即ち反應は實驗の如く一次となる。Rice 及 Herzfeld は各過程の反應速度恒數として一次反應恒數は總て $10^{14} e^{-E/RT} \text{ sec}^{-1}$ 、二次反應恒數は總て $10^9 e^{-E/RT} \text{ liter mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と簡單に假定して、全分解反應の速度恒數を求めたるに、

$$\log_{10} k = 13.7 - \frac{73,000}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

を得た。これは Marek 及 McCluer の實驗式

$$\log_{10} k = 15.1 - \frac{73,200}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

に一致する。又上の機構から連鎖數を計算して約 100 の値を得た。

以上の如く、エタン分解を遊離基説によりよく説明する事が出来る。特に高温に於てはこの説は有望である。

最近 Patat 及 Sachsse^{137, 175)} の研究の結果遊離基連鎖説にかなりの疑ひが持たれる様になつ

た。彼等はエタン分解中にてオルト・パラ水素變換の速度を測定し、* 分解反應又は反應

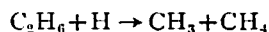


により生成される水素原子の検出を行つた。かくして生成された水素原子は前述の反應(4)により失はれるから、水素原子の定常濃度は二つの反應により決定される。従つて略々

$$\frac{[\text{CH}_3]}{[\text{H}]} = \frac{k_4[\text{C}_2\text{H}_6]}{k_{10}[\text{H}_2]}$$

が成立する。水素原子濃度の實驗値と Rice-Herzfeld 機構よりの計算値が比較出来る。590°C にて實驗値は 10^{-11} moles/liter であり、計算値はその 1000 倍即ち $10^{-8.2}$ となつた。前に述べた如く、Steacie 及 Phillips は反應(4)の活性化エネルギーを求め、 $E_4 = 17$ kg-cal の代りに 6.3 kg-cal を得てゐる。この E_4 を用ひて水素原子濃度を計算し直ほすと實驗値とよく一致する値が得られる。反應型式及び活性化エネルギーの理論値は連鎖の切斷の方法に大いに關係する。反應物質の濃度比を變へる事により E_4 が變れば速度恒數の關係は大いに變り最早反應(8)及び(9)は略し得なくなる。かゝる條件では上の機構からは一次反應速度及び全反應活性化エネルギーの正しい値は求められなくなる。Rice-Herzfeld 機構に關して Sachsse¹⁷⁰⁾ と Steacie 及 Phillips¹⁷¹⁾ との意見には多少の相違はあるが、エタン分解の結果に依れば遊離基連鎖機構は信頼出来ない一少くとも現在の型にて一と云ふ點では完全に一致してゐる。

勿論、前述の如く Trenner, Morikawa 及 Taylor²²⁶⁾ の得た反應(4)の活性化エネルギーの値は Steacie 及 Phillips のそれと異なるが、假へその値 11.4 kg-cal を採用しても遊離基連鎖機構の應用には種々の困難を伴ふ。又、彼等の研究によれば反應



も無視出来ない。7.4 kg-cal の活性化エネルギーを有するこの反應が起つて居れば、Rice-Herzfeld の機構の連鎖運搬階梯の性質は根本的に變り、實驗との一致も困難となる。

Frost¹⁶⁰⁾ は上の機構に反對し、反應の不飽和生成物の抑制効果を基礎とした新しい遊離基連鎖機構を提示した。

Storch 及 Kassel^{223a)} はメタンとプロピレンが生成されたと云ふ新しい事實からして Rice-Herzfeld 機構を一般化した遊離基説に就いて論じてゐる。彼等は次の如き反應型式を考へた。



* オルト・パラ變換及び水素原子の濃度測定に關しては Farkas の論文¹⁴⁹⁾参照。



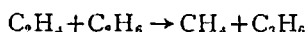
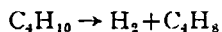
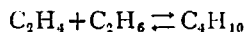
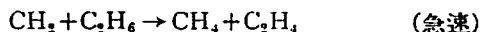
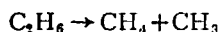
長い連鎖を假定し、普通用ひられる定常状態法により實驗結果と一致せしめる爲には次の條件が必要である。

- (a) $k_9 \ll k_{10}[\text{H}_2]$ 但し $[\text{H}_2] \geq 300 \text{ mm.}$ に対して
 (b) $k_9 \gg k_{10}[\text{H}_2]$ " $[\text{H}_2] \leq 50 \text{ mm.}$ "
 (c) $k_4[\text{C}_2\text{H}_6] \gg k_5[\text{C}_2\text{H}_4]$ " $[\text{C}_2\text{H}_6] \sim 10[\text{C}_2\text{H}_4]$ "
 (d) $(k_1 + k_2)[\text{C}_2\text{H}_6] \gg k_3[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_4]$ " $\frac{[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_2\text{H}_6]} \leq K_{\text{equil.}}$ "

(a), (b) の二つの條件は反應 $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ 及び $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ が二次式より偏倚しない限り兩立しなく、かゝる偏違は Pease 及 Sachsse, Storch 及 Kassel 等の結果と一致しない。(c) の條件は Rice 及 Herzfeld 機構よりの活性化エネルギー $E_4 = 17 \text{ kg-cal}$, $E_5 = 10 \text{ kg-cal}$ の要求するものと餘りよくは一致しない。Steacie 及 Phillips の得た $E_4 = 6 \text{ kg-cal}$ を用ふれば、前述の如き難點がある。この難點を解決するに Storch 及 Kassel は $E_4 = 6 \text{ kg-cal}$ として遊離基説が成立する爲には

$$\frac{k_{15}}{k_{12} + k_{13}} < 2 \times 10^{-6}$$

とならねばならぬとした。しかし二つの再結合反應の速度がかくも多く相違する事は考へられぬ。今の處 (d) の條件を検する適當なデータはない。以上の事から Storch 及 Kassel は遊離基説に反對し、反應の大部分は次の如き多少舊來の機構で進行すると結論した。



この他に反應の小部分は遊離基又は連鎖過程で進む事は勿論である。

Sickmann 及 O. K. Rice⁽⁸⁵⁾ はアゾメタンの分解により出來たメチル基がエタンをかなり分解する事を見出した。一方 Echols 及 Pease⁽⁸⁶⁾ は酸化エチレンの分解により出來た遊離基は

プロパン, ブタンは分解するがエタンは 425°C にても分解しない事を見出した. しかしながら, 遊離基が或る物質の増感分解に役立つ事実より直ちにその物質の普通の分解にその基を含むと云ふ証明にはならぬ.

最近 Staveley^{18a)} はエタン分解に対する酸化窒素の抑制作用からして遊離基の生成を証明した. この方法にて彼は 620°C , 150 mm にて平均連鎖数として 12.2 を得た. 反應は壓力變化により測定されたが, 酸化窒素による エチレンの重合による 反應の複雑化は認められなかつた. 反應速度は

$$\log_{10} k = 14.44 - \frac{74,500}{2.3 RT} \text{ sec}^{-1}$$

で表はされた. Staveley は比較的新しく分解した分子が連鎖を起し, その連鎖は非常に長く $10^5 \sim 10^7$ の程度であらうと想像した. しかし遊離基によるエタン増感分解は容易に起らない事からかゝる多い連鎖数は不適當と思はれる. 前述の如く (B 章第 1 節) Steacie 及 Shane²⁴⁹⁾ も同様な方法で連鎖数を求め (2.4~5), その結果から Steacie 一派は遊離基連鎖機構に疑問を持つてゐる.

最近, Küchler 及 Theile²⁷⁹⁾ は最初の Rice-Herzfeld 機構を少しく改良して論じた. 前述 (98 頁) の 9 個の式の他に反應



を附加し,

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3 \left(\frac{2k_1}{k_{10}} \right) [\text{C}_2\text{H}_6] = k[\text{C}_2\text{H}_6]$$

を得た. 更に F. O. Rice 及 Herzfeld²⁰²⁾ は再びこの問題に關し論じてゐる. 正反應の活性化エネルギー E , 夫々の式の逆反應の活性化エネルギー E' を次の如く置いた.

反應式	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6a)	(6b)	(7)	(8)	(9)	(10)
E (kg-cal)	80	20	49	17	小	小	小	小	8	8	8
E' (")	8	20	10	25	100	60	90	90	80	80	80

次に, C—C 結合の強さを $Q_1 = E_1 - E'_1$ とし, 二個のメチル基の結合と二個のエチル基との結合に對する活性化エネルギーを等しいと考へた. 然る時は

$$Q_1 = E_1 - E'_1$$

又 $(\text{CH}_3 + \text{H})$ と CH_4 とのエネルギー差を Q_2 とし, Q_2 は $(\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H})$ と C_2H_6 とのエネルギー差に等しいと假定した. C_2H_6 と $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ との燃焼熱の差からして

$$2Q_2 - Q_1 = 118$$

を, 更に H_2 の生成熱と C_2H_4 の水素化熱より

$$E_3 - E'_3 + Q_2 = 136$$

を得る. 兩式より

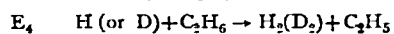
$$E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E'_1) = 77$$

となる。

種々の研究家の得たエタン分解に於ける結合エネルギーと活性化エネルギーを表示すれば第四表の如くである。

第四表 エタン分解に於ける結合エネルギーと活性化エネルギー

研 究 者	C—H	C—C	E ₃	E ₄
Rice & Herzfeld ¹⁶²⁾	~95	72~76	49	17
Trenner, Morikawa & Taylor ²²⁶⁾	108	97.6	26.5**	
Burton ²⁸⁰⁾	94.8	72.1*	40**	
Morikawa, Benedict & Taylor ¹²⁹⁾				11
Patai ¹³⁵⁾	102.5			
Stearns & Phillips ¹⁸⁶⁾				6.3



* 光化学的データより計算す(他は反應の活性化エネルギーより計算す)。

** E₃ = 77 - 1/2 Q₁ より計算。

[以下次輯]