

抄 録

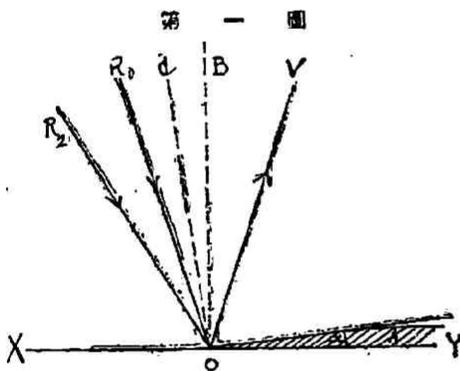
Von Oscar Herstad—固體平面上に靜止する液滴の接觸角測定法……………	37
H. D. Schmidt-Ott—ハロゲンアルカリ蒸氣の紫外に於ける連續吸収スペクトル……………	38
Z. Herrmann—融點エネルギーと絶對溫度との關係……………	40
Bonhoeffer 及び Pearson—游離 OH 存在の可能性に就て……………	41
H. S. Taylor 及び A. T. Williamson— H_2 の MnO の表面に於ける分子狀及活性狀吸着……………	43
G. M. Schwab, E. Pietsch 及び E. Josephy—接觸々媒作用の Topochemie VI. 放射能性指示法による吸線管の證明……………	44
H. R. Hailes—W 線條に於ける NH_3 の熱分解……………	44
K. I. Kobosew 及び W. L. Anochin—白金觸媒による爆鳴氣反應の連續性について……………	46
G. I. Finch 及び E. A. J. Mahler—電氣放電による陰極燃焼, 酸素水素の燃焼……………	48
H. J. Schumacher 及び G. Stieger—鹽素を感光劑とせる炭酸瓦斯生成……………	49

固體平面上に静止する液滴の接觸角測定法

Von Oscar Herstad;

Kolloid-Zeitschrift, 55, 169 (1931)

固體平面上に或液體の一滴を置く時、この液滴が固體平面と一定の接觸角をなして静止すると云ふ場合が多い。而してこの接觸角なるものは、液體の表面張力及び液體固體間の附着力等に關するものであつて、其の液體がその固體を濡らす程度 (Degree of Wetting) を知る一つの手段を與へるものと考へられる、が之を正確に測定する事は可成り困難な事である。且つ周囲の狀況並に時間の経過に従て表面張力は變化し従て接觸角も變化すると考へられて居るが、この變化をも觀察する爲には測定は正確であると同時に敏速に行へるものでなければならぬ。



この目的に對して著者は次の如き方法を案出した。左圖に於て A を固體平面 XY 上に静止する液滴の斷面を表すものとし、この時の接觸角を α とする。

先づ光源 R_1 より接觸端 O に於ける平面に向つて光線を投射し、その反射光線の方向を照準器 V に依て決定する。然る時は

O 點に於ける平面の垂直線 OB は角 R_1OV の二等分線となる。

次に光源を O の周圍に廻轉して R_2 に來らしめ、光線を液滴の縁端に投射せしめてその反射光線が前の位置に來る様に調節すると角 R_2OV の二等分線 OC と先に得た OB とのなす角は求める接觸角 α に等しくなり投射光線間の角 R_1OR_2 はその二倍となる。

光源には小さい Osramlampe を用ひ小間隙を通して光を送り、照準器としては望遠鏡を用ひて居る。何れも 0 點を通つて紙面に垂直な軸の周圍に廻轉する様になつて居て、此等を支へる金屬の腕が直接その傾きを示すのである。

この装置を用ひて實驗した結果に依て次の如き事實が認められた。

1) ベンゼンや石油は硝子板上に於て約 $3-4^\circ$ の接觸角をなすが尙この時にも液滴は徐々に擴がらんとする傾向を示した。即ち實際には接觸角が 0° と見做してもよく、所謂 Wetting が完全に行はれる場合である。

2) ベンゼンに於てはその純粋度が大になる程接觸角は小となり濡れ方が減する傾向が認められる。

3) 接觸角は又固體平板の荷電状態に依ても變化する。

其他液體と固體間に起る種々の現象の研究に對する一手段となるものであらう。

因に、この装置は DRP, 507,358; 510,626; 493,302 等に依て保護されて居るのである。(後藤)

ハロゲンアルカリ蒸氣の紫外に於ける連続吸收スペクトル。

H. D. Schmidt-Ott, *Zeitschr. f. Phys.*, **69** 724 (1931)

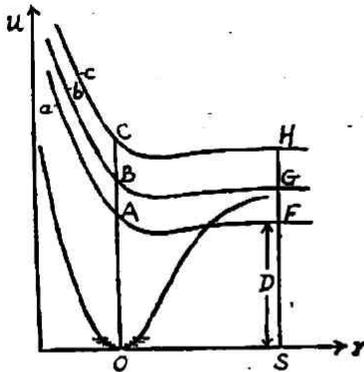
瓦斯分子に光が當つて解離を起す場合には、先づ光の吸收によつて分子内に電子轉移が起り、その結果原子間の結合が弱くなつて分解をすると考へられる。

原子核の間の距離 (r) と分子エネルギー (u) との間の關係を曲線に畫くと、ハロゲンアルカリ分子に於ては圖の如くなる。a, b, c, は刺戟された状態におけるエネルギー曲線である。吸收の場合に電子轉移の確率は最もエネルギー水準の低い、そして最も核振動の小さい 0 附近より起るものが最大であると考へられるから、吸收スペクトルに於ては A, B, C に吸收極大が現れる。もし圖の様に刺戟状態に於けるエネルギー曲線がごく淺い極小値しか持たないときは、この吸收極

大は連続スペクトルの中に現れて来る筈である。

圖に於て SF は分子が、共に正現状態にある原子に解離する時の解離エネルギー

第 二 圖



(D) を表はし、FG, FH は夫に分解して出来た原子の刺激エネルギーに相當する。もし曲線 a, b, c, が皆同様な形をもつてゐるとするならば AB, AC は夫々 FG, FH に等しくなる。即ち言ひ換えると吸収極大間の波数差は、原子に於ける項差に等しいと云ふことになる。

著者は真空螢石分光器を用ひて、CsJ, RbJ, NaJ, CsBr, CsCl の蒸氣の遠紫外に現れる吸

收スペクトルを寫眞に撮つて、測定した結果次の表の如き實驗結果を得た。

CsJ.	吸収極大の位置 Å	原子の 状態	極大間の波数差 cm ⁻¹	原子の 項差 cm ⁻¹
1.	3 2 4 0	Cs(1S)+J(2P ₂)	1-2 7900	J(2P ₂ -2P ₁) 7600
2.	2 5 8 0	Cs(2S)+J(2P ₁)	1-3 10900	Cs(1S-2P) 11450
3.	2 3 9 5	Cs(2P)+J(2P ₂)	1-4 16300	Cs(1S-3D) 14550
4.	2 1 2 5	Cs(3D)+J(2P ₂)	1-5 19400	Cs(1S-2S) 18550
5.	1 9 9 0	Cs(2S)+J(2P ₂)	1-6 23200	Cs(1S-3P) 21850
6.	1 8 5 0	Cs(3P)+J(2P ₂)		

上表には CsJ の場合のみを示した。Terenin 及び Butkaw の螢光の研究から得た結果も上の數字と一致するものが多い。

これによつて、ハロゲンアルカリの蒸氣分子が光を吸収して分解をする場合には出来た原子は色々の刺激状態をとる即ちハロゲン原子は最深の 2P₂ 及び 2P₁, アルカリ原子は S, P, 及び D の状態にあり得ることが分る。(北川)

融點エネルギーと絶対温度との關係 % Herrmann,

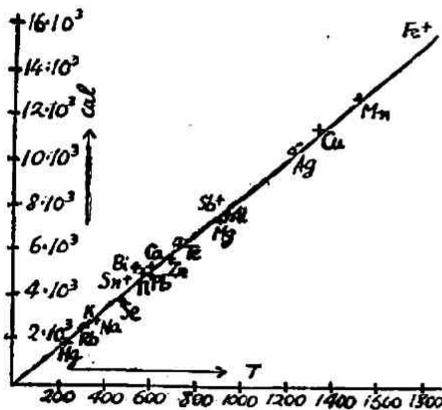
Z. anorg. Chem., 198, 204 (1931)

融點エネルギー (Schmelzpunktenergie) とは一つの元素の一瓦原子を絶対温度零度から液態に持來すに要するエネルギーを云ふのである。換言すれば融點に於ける融解物の持つて居る全熱量である。そしてその絶対値は平均の比熱を C_p とすれば次の如くなる。

$$\int_0^T C_p dt + \text{融解熱}$$

場合によつては更に之に轉移熱を加へる必要がある。さて元素の比熱が絶対温度に正比例しない事は周知の事實である又融解熱に對しては Richards の法則が當嵌る。この法則に従へば週期表の同一行の元素に於ては融解熱は略絶対温度に正比例する。併し異なる行の元素を比較して見ると $\frac{l}{T}$ なる比は大きな差違を示す。例へば K は $\frac{l}{T} = 1.7$, Al は $\frac{l}{T} = 2.7$ 。

第 三 圖



さて横軸に元素の融點を、縦軸に融點エネルギーを取つて見ると我々は原點を通過する一直線を得る。若し縦軸に比熱のみ或は融解熱のみを取つたならば斯様な立派な直線は得られない。融點の高いものは全く測定値が無い或は有つてもその値が區々であるから斯様な元素は考への外に置く。Sb, Bi, Sn が列外に出て居るのはその特殊な格子型に依るものであらう。同格子型の元素を比較したら上圖より一層正確な一致が得られるで

あらうと云ふ事はこの事から推定される。上圖から分る如く融點エネルギーの數値は融點(絶對温度)の約八倍になつて居る。(高木)

游離 OH 存在の可能性に就て

Bonhoeffer 及び Pearson, *Z. phys. Chem* [B] 14, 1 (1931)

酸素水素及び窒素は放電によつて游離した原子になり、それが可成り安定であつて、非常に徐々に再結合する。従つてその化學作用を見ることが出来る。若し OH の如きものが同様の方法で游離出来てその化學作用を見ることが出来るならば甚だ興味深い事である。

水蒸氣を高温に熱すれば OH の吸収帯が認められるのであるが、これは不安定であつて冷却すれば直ちに消失する。所が一方水蒸氣中で放電すれば OH の後發光が認められるのであつて、これによれば OH は相當安定な様に思はれる。そこで先づ OH の平均生命を決定する實驗を行つた。即ち壓力百分の數耗乃至數耗の水蒸氣中にて放電し、放電を止めて約 0.004 秒後及び放電中吸収スペクトルの寫眞を撮つたのであるが、何れの場合にも吸収を認めなかつた。併し乍ら後者の場合には OH の發光スペクトルは非常に強い。従つて OH の平均生命は非常に短かく、その定常状態の濃度は 0.03 耗以下である。水蒸氣のスペクトルは強いバルマースペクトル、OH 帯と弱い O 原子線、 H_2 分子線及び連續スペクトルから成つてゐる。OH の興奮される機構に就ては、OH 帯の強さは電流の一乗に略比例することから電子衝突によつて H_2O 分子が解離すると同時に興奮されると見るのが妥當である。この點は OH 帯の強さが器壁の性質に無關係であることから證明された。OH の放射が強いにも拘らず吸収の無い所を見れば OH が澤山出来て、それが非常に早く消失してしまふと言はなければならない。水蒸氣の解離生成物は H_2 、 O_2 及び少量の H_2O_2 であつて、 H_2O_2 が極めて少量である故に H_2O_2 の出来ることは OH の早く消失する主原因では有り得ない。

(42)

抄

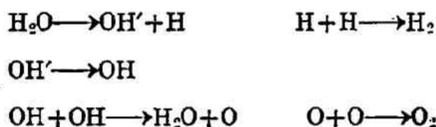
録

放電生成物と水蒸気の壓力及び電流の強さの關係を見るに解離度は電流の強さ及び壓力の減少に従つて大となる。この間の關係は解離度の異なる程、又電流の強さの異なる程解離度は電流に無關係になつてくる。併し乍ら全然電流に無關係にはならない。それ故に電流の強さに關係する逆反應と同時に電流に無關係な反應が起つてゐる筈である。壓力が低くなれば此等の逆反應が遅くなる爲解離度が大きくなるものと考へられる。

OH が消失して H₂ 及び O₂ になるものとすれば、これに對しては活性化エネルギーを要しない發熱若くは小なる吸熱の反應であること、及び反應の相手としては相當多く存在する分子でなければならぬといふ條件を入れると次の反應が最も都合がよい。



更に都合のよいことにはスペクトルで認められる O 原子の生成及び電流に無關係な逆反應の存在がこれによつてよく證明される。以上の考察から水蒸氣中にて放電する場合の全反應は恐らく次の如きものであらう。



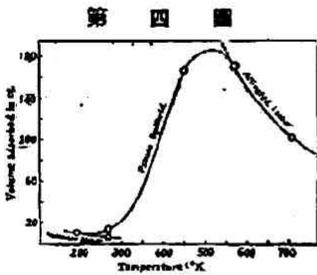
この結果から最初に期待した OH の H, O, N と同様の方法による游離は望みないと言はなければならない。而して OH の平均生命は 10⁻³ 秒程度のものであつて、従つてその後發光の現象は H 及び O 原子による二次的のものであらう。(城野)

H₂ の MnO 表面に於ける分子状及活性状吸着

H. S. Tylor 及び A. T. Williamson,

J. Am. Chem. Soc., 53, 2168 (1931)

MnO 或は Cr₂O₃ を以て促進したる MnO につき H₂ の吸着量を計り其の恒壓曲線 (Isobar) は次圖の如きものであることが解つた。



即ち低温に於ては活性化を伴はない吸着、高温に於ては活性化を伴ふ吸着が起る。(本誌、第四卷、第三輯抄録三頁参照)。前者を分子状吸着 (molecular adsorption), 後者を活性状吸着 (activated adsorption) と命名して居る低温或は高温に於ける吸着量を測定し、次の結果を得てゐる。

MnO—Cr₂O₃ 面につき

(1) 低温に起る分子状吸着は其の吸着速度非常に大にして従つて活性化熱殆んど零である。然も其れは可逆的にして低温度に於て容易に全部を脱着することが出来る。吸着熱は 1,900 cal。

(2) 高温に於て起る活性状吸着は其の速度測り得る程度のもにして(時には計り得ない程遅い) 其の活性化熱は表面が漸次吸着されるほど大になる。凡そ 6,000—10,000 cal の價をとる。吸着熱は 20,000 cal にして、此の場合に 450° に於て真空にしなければ完全に脱着し得ない事實をよく説明し得る。

MnO 面についても略々同様な結果が得られるが概して MnO—Cr₂O₃ より活性度小であることを示してゐる。即ち吸着量も前者より少く、又吸着速度も遅い。活性化熱は 12,000—20,000 cal である。

此處に於て活性化熱は

(44)

抄

録

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

にて計算する。 v_2 及 v_1 は夫々 T_2 , T_1 に於ける吸着速度。

吸着熱は

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

にて計算する。 P_2 , P_1 は T_2 , T_1 に於て同量の水素を吸着したる時の夫々の平衡圧。

上述の如き二種の吸着は同じ吸着媒につき CO の吸着についても確め得た。此等の實驗は最近著者の一人 Taylor の提出せる新吸着説 (J. Am. Chem. Soc. 53, 578 (1931)) を支持するものと云つてゐる。(李)

接觸々媒作用の Topochemie VI. 放射能性指示法による吸線著の證明。

G. M. Schwab, E. Pietsch 及び E. Josephy,

Z. phys. Chem., [B], 13, 13 (1931).

囊に吸線着の一例として Crocoit (PbCrO_4) 結晶に放射性 Pb 同位元素を吸着せるもの、接觸寫眞を掲げた。(Z. phys. Chem., B, 2 262 (1929)) 及本誌, 第四卷, 第二輯紹介 69 頁参照) 此れは眞に吸線着によるや否や。本報文に於ては此れが結晶稜に於ける吸線着によるものであることを理論的に且つ模型を用ひて實驗的に證明してゐる。(李)

W 線條に於ける NH_3 の熱分解

H. R. Hailes, Trans. Farad. Soc., 27, 601 (1931).

電氣的に $950^\circ - 1150^\circ \text{A}$ に熱せられたる W 線條に於て一定壓 (3.7 或は 0.7c m.) の NH_3 が分解する時の反應速度を測定し次の如き結果を得た。

—(抄 録)—

(1) 3.7cm. に於ても又 0.7cm. に於ても反応は零次的に進行する。

(2) 兩壓に於ける此の反応の活性化熱は相違す。

$$E_{3.7\text{cm.}} = 31.055 \text{ cal}, \quad E_{0.7\text{cm.}} = 26.800 \text{ cal}$$

(1) より反応生成物の H_2 或は N_2 は何等の影響も呈しないことが解る。此れは Schwab 及 Kunsmann の結果と矛盾する所であるが此の場合に反応は何時も一定壓の NH_3 の存在に於て行はれるによる様である。

(2) の説明として Hinshelwood の式

$$E_0 = E_i - Q_A$$

E_0 : 見かけの活性化熱(測定値)

E_i : 眞の活性化熱

Q_A : NH_3 の吸着熱

に於て Q_A は NH_3 の壓力が大にして従つて觸媒表面が完全に吸着されるほど小反對に NH_3 の壓力が小にして不飽和に近いほど大であることによると云ふ。

反應の機構 吸着分子は觸媒表面に吸着し、然る後に活性化熱 E_0 を吸収して始めて分解するものであるか。或は觸媒表面に衝突する氣體分子の中 E_0 以上の energ 有するものが分解するものであるか。彼は此の場合に Polanyi 及 Wigner の式 (Z. phys. Chem., 139, 439 (1928))

$$-\frac{dx}{dt} = A \cdot n \cdot \nu \cdot d \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

が適用されることを見た。此式に於て A は觸媒の表面積、 n は 1cc. 中の瓦斯分子の數、 ν は吸着分子の振動數、 d は吸着層の厚さである。故に反應機構は前者であらうと云ふ。何んとなれば此の式は前者の機構の下に誘導されたものであるからである。又彼は後者の機構による反應分子數は此の場合の反應速度を説明するに足らないことを示してゐる。(李)

白金觸媒による爆鳴氣反應の連鎖性について

K. I. Kobosew. 及び W. L. Anochin,

Z. phys. Chem. [B], 13, 63 (1931).

接觸々媒反應に於ける連鎖機構の可能性は Bennewitz 及 Neumann (本誌, 第五卷, 第一輯, 筆者の紹介参照) によつて始めて示された。然し其の可能性は一般に廣い範圍に於て存在するであらうと考へられるが今まで此れを指摘したる文獻は未だない。此の報文は此れを示したるもの一つである。著者等は白金毛 (Platnmohr) に WO_3 を混合したるものを觸媒として用ひた。(白金の含量 2-5%), 此の 0.01g. を約 100cc. の反應容器に入れて後真空 (10^{-4} mm. まで) にし, 然る後種々の組成の爆鳴氣 (H_2 及 O_2) を詰めて其の壓力の變化を測定すると共に WO_3 の色の變化を觀察した。其の重要な實驗結果は次の様である。

(1) 水素原子の存在を確め得た。此れは水の生成と共に WO_3 が W_2O_5 に還元されて黄色 (WO_3) から青色 (W_2O_5) に變化することによりて解る。何んとなれば WO_3 は屢々 H 原子の指示劑として用ひられるからである。尙ほ彼等は種々の實驗と考察により此の場合に H 原子が此の作用をなしたることを確めて居る。

(2) 此の水素原子は氣相中にて二次的に生じたるものである。此れは次の實驗によりて明かである。長い硝子管の一端に WO_3 の細粉を置き, 他端に極少量の白金毛を置く。而して白金毛を置きたる端より H_2 を通ずる。然らば其の瞬間に水が生成されると共に (空氣中の酸素と化合して) WO_3 が青變する。此の實驗によると觸媒より 11cm. 離れたる WO_3 までも青變し得ると云ふ。此のことは觸媒 Pt 表面にて生じたる H 原子によりて WO_3 が青變するにあらず, 氣相にて第二次的に生じたるものによることを示す。尙ほ此の事は白金陰極に接近して懸濁せる $W O_3$ が電解によりて生ずる水素によりて青變しないことから明かであつて, 又顯

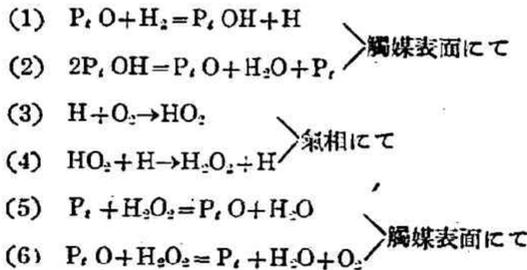
微鏡的にも確め得たと云ふ。

(3) 水素原子に WO_3 及 S_2CO_3 の作用。H 原子に對する S_2CO_3 の作用は WO_3 のそれよりも弱い。故に WO_3 の代りに S_2CO_3 を入れた場合は反應速度がより大であらうと考へられる。實際に於て略二倍ほど速くなることを確めた。

(4) 反應の中間體として H_2O_2 を生ず。此れは反應器壁上に露狀に凝結せる H_2O_2 (H_2O_2 溶液) が預め青變せる W_2O_5 の上に落ちた時に $W_2O_5 \rightarrow WO_3$ に酸化することによつて明かである。

以上の結果より見れば此の反應が氣相に於ける連鎖反應であることが解る。何んとなれば H 原子が連鎖反應を引き起すこと、其の中間體として H_2O_2 の生ずることは今まで多くの研究者によりて明かにされて居るからである。又上述の實驗結果(3)は此れが連鎖性なることの間接的證明となる。即ち此の場合に WO_3 及び S_2CO_3 は連鎖を切る作用をなす。故に WO_3 よりも弱き S_2CO_3 を入れた場合に反應速度は大である。以上の實際結果並びに其の他の實驗事實に符合する反應機構として次の機構を提出した。

反應の機構。



此處に於て(1)及(2)は觸媒表面に於て起るものであつて、水は此の二つの反應によつても連鎖反應的に生ず。(3)及(4)は氣相にて起るものであつて其の原因は(1)によりて生じたる H 原子がなすと考へる。此の兩反應は氣相にて起る連鎖反應にして此れによりて上述の實驗結果(2)がよく説明される。(5)及(6)

は中間體として生じたる H_2O_2 の分解の仕様を示せるものである。兎に角此の機構は P_2 による爆鳴氣反應が連鎖反應的に進行することを示すに十分である。

茲に於て P_2O を此の誘起劑 (Induktor) と考へ P_2-H を考へなかつたのは次の實驗事實による。(a) H. 原子の發生も亦水の生成も唯々酸素にて飽和されたる觸媒のみが起し得ること。(b) 水素にて預め飽和させたる觸媒は全然此の作用なきこと。(c) 活性な觸媒と雖も其の使用と共に其の活性を失ひ一度使用せし觸媒は次の反應には全然不活性となること。(d) 水素にて吸着せる酸素を逐ひ出すことが出来たこと等である。此の P_2O を誘起劑と見る考へは Willstätter の水素添加反應に於ける酸素の活性化作用と連結して面白いと思ふ。(李)

電氣放電による陰極燃焼, 酸素水素の燃焼

G. I. Finch E. A. J. Mahler, Proc. Roy. Soc.

[A], 133, 173 (1931).

これは第八報であつて第七報迄に於て酸素水素の陰極燃焼の速度は電流に比例すること、CO と O_2 の燃焼の際には極の金屬の飛散したものが反應に重要な役割を演ずること、及びその他種々の現象を見出した。これらの結果から本研究には種々の金屬を電極として放電した場合の酸素水素の反應及び H_2 , O_2 或は H_2O を過剰に加へた時の燃焼速度の變化等を見た。

實驗方法は第三報に示されたものと全く同様に混合氣體を回流しながら放電し壓力の變化を普通の水銀壓力計で讀むのである。電極としては Au, Ag, Ta, W 等を用ひた。第一には水蒸氣の影響、第二に過剰の水素及び酸素の影響第三に H_2O_2 の生成に就て實驗した。

實驗結果を要約すれば次の様である。飛散 (Sputter) しない陰極を用ふれば H_2 が増すに従つて燃焼速度は非常に大となり、99.5% H_2 までは大きくなり、極大速度の存否は不明である。所が飛散する陰極の場合は燃焼速度は H_2 の増すと

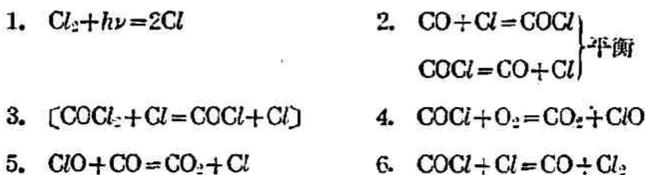
共に大となるが、これは徐々にあつて、而も極大が存在し、それ以上 H_2 が増せば却つて燃焼速度は減少する。全壓の減少によつてこの極大の位置は H_2 の多い方へ移動する。 O_2 を過剰にすることによつて何れの場合にも燃焼速度は減少する。これらの事から H_2 と O_2 の燃焼には先づ H_2 及び O_2 の両方が興奮され、前者の生命は後者に比して長く、飛散した金属原子は一方若くは両方の活性状態のもの生命を短かくすると考へることが出来る。 H_2O_2 の生成される量は電極の種類、壓力の變化等に就て略燃焼速度と並行關係にあることが見出された。併し乍らこれだけの事實から H_2O_2 を水素酸素の反應の中間生成物とするのは尙早計である。 H_2O の存在によつて飛散しない陰極の場合は燃焼速度を増すが飛散する金属の場合は影響がない。尙その他認められた二三の現象からして飛散した金属原子は陰極燃焼の有力なる促進劑であると同時に反應生成物による反應を妨げると考へられる。(城野)

鹽素を感光劑とせる炭酸瓦斯生成

H. J. Schumacher 及び G. Stieger,

Z. phys. Chem., [B], 13, 169 (1931)

$CO + O_2 + Cl_2$ なる系に青色光をあてると反應が起りその結果主として CO_2 を生じ尙少量の $COCl_2$ も出来る(市川氏の紹介:本誌第四卷第二輯90頁参照。)鹽素が餘り大量でなく且酸素が過剰にある時は殆ど炭酸瓦斯の生成のみが起るものである。本反應は連鎖反應であつて Bodenstein は次の如き反應機構を興へて居る。



以前に著者は室温に於て反應速度式

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{0.71}[\text{CO}]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(a)$$

を得た。酸素は過剰にある時は反應速度に影響を及ぼさない。 $[\text{Cl}_2]$ の指數が0.71となつてゐるが之は

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = k[\text{Cl}][\text{CO}]^{\frac{1}{2}} \dots\dots(b) \quad \frac{d\text{CO}_2}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{CO}]^{\frac{1}{2}} \dots\dots(c)$$

なる反應速度式に従ふ二通りの反應が同時に起つて居る爲であらう、そして Cl 或は ClO が器壁で無くなる時は $[\text{Cl}_2]$ 、瓦斯中で無くなる時は $[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$ となるのであると考へた。實驗の結果この指數は實驗の條件により 1 と $\frac{1}{2}$ の間の種々の値を取る事が明になつた。即ち高壓或は大なる容器の時は $\frac{1}{2}$ に近き値を取り、低壓で表面積が大で容積の小なる容器を用ひた時は 1 に近き値を取つた。著者は Bodenstein の反應機構から反應速度式を導いたが實驗より得たるものと一致しなかつたので次の如き機構を案出して實驗と一致する速度式を出す事に成功した。

1. $\text{Cl}_2 + \text{E} \rightarrow 2\text{Cl}$
2. $\text{Cl} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CCl} + \text{M}$
3. $\text{COCl} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2\text{Cl} + \text{M}$
4. $(\text{COCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl})$
- 4_a. $\text{CO}_2\text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3 + \text{Cl} + \text{M}$
- 5_a. $\text{CO}_3 + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2\text{Cl} + \text{M}$
6. $\text{CO}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{ClO}$
7. $\text{CO} + \text{ClO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}$
8. $\text{CO}_3 + \text{CO}_2\text{Cl} + \text{M} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{O}_2 + \text{Cl} + \text{M}$
- 9_a. $\text{Cl} + \text{Wand} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{Wand}$
- 9_a. $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$

この機構より速度式を導く時 9_b を無視すれば (b) 式を得、 9_a を無視すれば (c) 式を得る。併しながらこの機構は非常に複雑である上に未知の化合物を用ひて居る缺點がある。所謂 photostationary state に於ては Cl 原子の濃度は一定であるから 9_a 及び 9_b によつて単位時間に無くなる Cl 原子の数の和 ($N_a + N_b$) は 1 によつて単位時間に来る Cl 原子の数 Z に等しいわけである。即ち $Z = N_a + N_b$, そして Z は速度式及び CO_2 の量子生成率から計算し得るし N_a は Einstein-Smoluchowski の擴散の定律より, N_b は Bodenstein の考へ方を用ひて直接に計算する事が出来る。 $Z = N_a + N_b$ を斯様にして作つて見ると

$Z = c_1 [Cl] P + c_2 \frac{[Cl]}{P}$ なる形の式を得る。こゝに P は全壓力, c_1 及び c_2 は溫度, 容器の大きさに関係のある數, $[Cl]$ は stationary state に於ける Cl 原子の濃度 (之は反應速度に比例するものである。この式を用ひて P と反應速度との關係や $[Cl]$ の指數と P との關係を計算して居るがその結果が實驗結果と可なり一致するから著者はこの計算法の基礎になつてゐる假定 (即 Cl 原子が無くなるのは Bodenstein の考へた如く $COCl$ と Cl の衝突によるものではなく $Cl + Cl + M$ なる三體衝突か或は器壁で再結合すると云ふ假定) が正しいものであると云つて居る。(高木)