

酸素水素の反応

城野和三郎

酸素水素の結合は現今我々の知つてゐる最も簡単な化学反応の一つに屬する。従つてこの反応は化学反応の運動論的研究に甚だ興味深いものである。この反応は非常に古くから研究せられて居るが、その機構等尙未だ不明の點多く、最近に於ても多くの研究が發表せられてゐる。酸素水素の結合、特にその均一系に於ける熱反応に就ては Hinshelwood, Semenov 等はその共同研究者と共に多くの興味ある研究結果を報告し、且反應機構の考察を行つてゐる。又 Bonhoeffer 及び Haber は帯スペクトルの方面から反應の機構を論じ、Haber 及び Alyea 並に Resenfeld 等は夫々特殊の方法によつてこの反應を研究した。今これら諸研究の結果を簡単に紹介しようと思ふ。酸素水素の反應の理論を述べるに必要な Semenov の爆發の理論に就ては既に後藤氏が本誌(前輯)に紹介せられ、一般の化学反應の連鎖機構に就ては市川氏の紹介(本誌, 本輯)ある故、これを参照せられんことを乞ふ。

實驗的事實

Bodenstein¹⁾ によれば酸素水素の反應の次數は 3 である。所が Bone 及び Wheeler²⁾ は低温に於て一次反應であることを見出した。又 Rowe³⁾ は Bodenstein と同様の實驗を繰反して Bodenstein の三次反應を氣相に於けるものであるとした。以上の實驗は凡て流動方法によつて行はれたのであるが、Hinshelwood 及び Thompson⁴⁾ はこの方法を不適當として、石英硝子の容器を用ひて靜止方法によつてこの反應の速度を測定した。その結果を要約すれば次の様である。

500°C よりもあまり高くない温度或はそれ以下では反応は一次で、主として容器表面に於けるものであつて、水蒸気はこれを妨害する。所が高温になれば水蒸気によつて自觸され、容器表面で妨げられる高次反応が主となつてくる。反応の次数は温度の上昇、壓力の増加と共に大となり、550°C 附近では大體水素の濃度の自乗に比例し、酸素の濃度の影響はこれよりも小さい。石英表面の作用は二様であつて、一方では表面反応を促進し、他方では氣相反應を妨害する。反應速度の温度係數及び活性化熱は温度、壓力によつて變る二様の反應が同時に起る爲計算出来ない。この結果を見れば酸素水素の反應に少くとも容器表面の影響あることは明かである。それ故に Hinshelwood⁵⁾ は石英の代りに磁器を用ひて Gibbison と共に同じ實驗を繰返した。實驗結果は前の場合と略同様であるが磁器の方が常に一定した結果が得られ、従つて反應のより精密な様子を知ることが出来た。log t_{50} (t_{50} は 50% 反應するに要する時間) と $\frac{1}{T}$ (T は絶對温度) は直線關係を示さずこれは表面反應から氣相反應に移る爲である。例へば $T=830^\circ$ に於て 10° に對する温度係數は 300 乃至 400 托の壓力の場合 4.3 であるが、磁器の表面を非常に大きくすればこれが 1.39 になり、而も壓力に無關係である。主として氣相反應が行はれる條件の下に於ける反應速度は $[H_2]^2$ 及び $[O_2]^2$ に比例する。

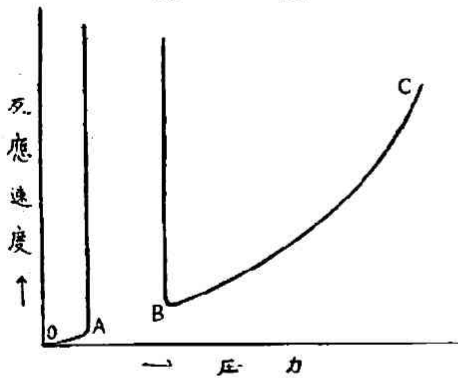
以上は比較的遅い反應の場合であるが、酸素水素混合氣體は適當なる温度、壓力になれば爆發する。即ち爆鳴氣體と稱せらるる所以である。一般に爆發反應に爆發の臨界壓のあることは既に Semenoff によつて認められてゐるが、爆鳴氣の反應も亦この種の反應に屬する。

酸素水素爆發の壓力に一定の臨界低壓のあることは以前 Dixon⁶⁾ によつて認められてゐる。Hinshelwood 及び Thompson⁷⁾ は更に臨界高壓が存在し、且壓力の臨界點が他の氣體の存在によつて影響されることを見出した。過酸化窒素の影響に就ては別に述べる。アルゴンは臨界高壓に對して酸素水素の三分の一の影響がある。臨界高壓は温度の上昇と共に高くなり、一定の温度に於ては $H_2:O_2$ の比

(124)

(城野和郎) 酸素水素の反応

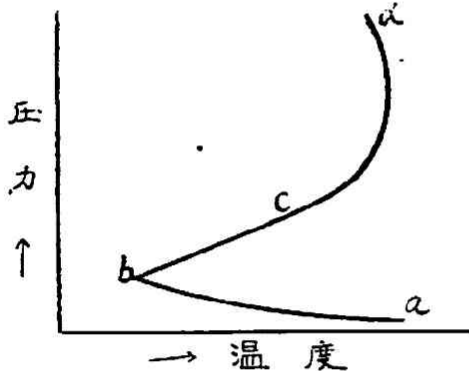
第一圖



が増すと共に小さくなる。これは又表面の性質大きさに殆ど関係しない。これらの関係を圖示すれば第一圖及び第二圖の様になる。Sagulin⁵⁾も亦同様の結果を得た。第二圖に示す臨界高壓の現象は古典的化學反應の運動論から見れば甚だ不可解であつてこれは恐らく後に述べる如く反應の連鎖から説明されるべきも

のであるが、臨界高壓の現象が果して斯くの如きものであるか否かを先づ確める

第二圖



必要がある。Semenoff⁶⁾は Hinshelwood⁷⁾と稍異なる方法でこれを行つた。即ち酸素水素を一定の温度で反應させると常に一定の残壓になつて反應が止る故にこれを臨界低壓とし、臨界高壓の決定には反應生成物の影響を避ける爲流動方法を用ひた。斯くして得た臨界低壓の値

が稍小さい他は大體 Hinshelwood と同様である。即ち残壓は容器の大きさ、加へたアルゴン及び $H_2:O_2$ の比によつて殆ど影響されず、その温度との關係は

$$\log p_r = \frac{A}{T} - B \quad \text{或は} \quad p_r = ae^{-\frac{K}{RT}}$$

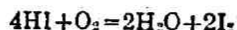
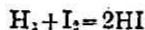
でよく表はされる。窒素を混すれば臨界高壓は全壓のみに關し、酸素+水素の壓

力にのみ関しない。(これは Hinshelwood の結果と少しく異なる。)

他の氣體の影響

上述の如く水蒸氣は爆發氣體の氣相反應を促進するが、アルゴン、ヘリウム、窒素も亦同様の作用を有する。それ故に Hinshelwood 及び Gibbson⁵⁾ は水蒸氣の作用は特殊のものでなく、一般の不活性氣體効果を呈するものであらうと考へてゐる。この作用の大きさは $\text{He}:\text{N}_2:\text{Ar}:\text{H}_2\text{O}=1:3:4:5$ である。一般に不活性氣體が反應を促進する例は少く、これが酸素水素の反應に於て認められるのは多分反應の連鎖が容器表面で破られ、不活性氣體は活性分子の壁に達する時間を長くする爲であらう。斯様に考へるならば不活性氣體効果は擴散速度と比較されなければならない。活性分子を H_2 , H_2O 或は H_2O_2 と假定して、これが He , Ar , N_2 , H_2O を通して擴散する速度を計算すれば、上述の作用の大きさと間に定性的に平行關係が得られる。水素及び酸素自身の不活性氣體効果はたとへあるとしても非常に小さく、 NO は NO_2 と同様の作用をもつてゐるが非常に弱い。 HCl は反應を促進するが爆發を起さず、又 SO_2 は影響がない。水は爆發の臨界高壓を下げ、非常に多量になれば却つて爆發を止める。

湿度が酸素水素の反應に影響することは以前 Dixon によつて認められてゐるが、Hinshelwood 及び Garstang¹⁰⁾ によれば湿度は表面反應を促進し、高壓の氣相反應は湿度によつて妨げられる。又湿度の濃度が一定以上になれば爆發の臨界高壓を著しく下げる。湿度を含む反應は容器の大きさに殆ど無關係である。これは湿度が氣相に於て連鎖を破ることを示すものであつて、湿度が壁の連鎖破壊能力を増すと考へない方がよい。斯様にして湿度の作用は



によつて表面反應を促進し、氣相に於ては湿度と H_2O_2 との衝突或は $\text{H}_2^* + \text{I}_2$

$=2\text{HI}$ 若くは $\text{H} + \text{I}_2 = \text{HI} + \text{I}$ によつて脱活性を行ふと考へられる。

過酸化窒素の影響

過酸化窒素の作用は非常に特殊なものである。NO₂ が酸素水素の結合に大なる影響あることは最初 Dixon⁹⁾ によつて見出されたのであつて、少量の NO₂ が点火温度を非常に低くする。

この問題は最近 Hinshelwood, Semenoff 等によつて精密に研究されてゐる。その影響する有様は Hinshelwood 及び Gibbson¹¹⁾ によれば NO₂ の濃度の非常に小なる間はあまり影響ないが、或小なる臨界濃度に達すれば始めて急激に作用を表はし爆発を引き起す。而して或一定の限度を越して濃度が増せば再び影響少くなり、こゝにも亦鮮明なる限界がある。この現象から Hinshelwood 及び Gibbson は NO₂ の作用は接觸作用ではなく、NO₂ による或獨立の反應で放出された熱の爲に爆鳴氣體反應が始まるのであると考へた。即ち或小なる容積に於て NO₂ の反應が起り、それによつて生ずる熱量が運び去られるよりも大きくなる所で急に爆発が起る。換言すれば起爆剤の如き作用である。NO₂ による反應が或濃度を越せば却つて少くなるか、又はこの濃度になれば NO₂ 自身が熱を何等かの形で消費するとすれば NO₂ の作用する濃度に上限のあることが説明される。例へば起爆反應が NO₂ と他の氣體 (H₂ の如きものであらう) との壁に於ける反應とすれば、この反應は最初は NO₂ の濃度と共に増し壁が NO₂ で飽和される様になれば却つて再び減少する。

Hinshelwood 及び Thompson¹²⁾ は NO₂ の影響に就き更に精細に實驗を繰返し、酸素水素が等量の場合爆発に必要な NO₂ の濃度の上限は全壓が増加すると共に低くなり、下限は壓力の増加と共に高くなることを見出した。窒素の添加は NO₂ の上限濃度を小ならしめ、O₂:H₂ の比が増せば点火に必要な NO₂ の上限濃度は低くなる。これらの事實を見るに酸素水素の反應連鎖を引き起す作用は

NO_2 を含んでおなければならぬとして Hinshelwood 及び Thompson は NO_2 , H_2 , O_2 , H_2O_2 及び表面の間に次の様な関係を假定した

- (1) $x\text{NO}_2 + y\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^*$
- (2) $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{H}_2 \rightarrow \alpha\text{H}_2\text{O}_2^*$ (氣相)
- (3) $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{H}_2 \rightarrow$ 不活性分子 (表面)
- (4) $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{NO}_2 \rightarrow$ 不活性分子 (氣相)
- (5) $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{NO}_2 \rightarrow$ 不活性分子 (表面)
- (6) $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ 不活性分子 (氣相)
- (7) $\text{H}_2\text{O}_2^* \rightarrow$ 不活性分子 (表面)
- (8) $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow$ 不活性分子 (氣相)
- (9) $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{N}_2 \rightarrow$ 不活性分子 (氣相)

* は活性状態を表はす。(1), (2), (3), (4) は爆發に必要な NO_2 の濃度を支配するもので、他はその正確な大きさを決定する程度のものである。これから反応が定常状態の時の $[\text{H}_2\text{O}_2^*]$ は

$$[\text{H}_2\text{O}_2^*] = \left[\frac{k_1 f [\text{NO}_2][\text{H}_2]}{(1-\alpha)k_2[\text{H}_2] + k_3 \frac{[\text{H}_2]^x}{[\text{NO}_2]^y} + k_4[\text{NO}_2] + k_5 \frac{[\text{NO}_2]^y}{[\text{H}_2]^x} + k_6 K[\text{H}_2][\text{O}_2]}{+k_7 + k_8[\text{O}_2] + k_9[\text{N}_2]} \right]$$

反應速度は $[\text{H}_2\text{O}_2^*]$ に比例する故に上式の分母が正でなくなれば爆發になる筈である。(1- α) $k_2[\text{H}_2]$ が必ず負であるとすれば $[\text{NO}_2]$ の小なる間は k_3 の項は主なる正の項であつて、この項の爲に最初 NO_2 の濃度の小なる時分母が正であるが、 $[\text{NO}_2]$ が次第に大きくなつて分母が正でなくなつてから $k_4[\text{NO}_2]$ の爲に再び分母が正になる迄の間は爆發が起ることを示し、こゝに上限及び下限の濃度がある。 $[\text{H}_2]$ が増せば k_3 の項が同じである爲には $[\text{NO}_2]$ が大きくなければならない。即ち下限が大きくなる。全壓の増加によつて上限濃度の小さくなることは k_8 及び k_9 の項によつて示され、又全壓一定の場合 $\text{O}_2:\text{H}_2$ の比が大き

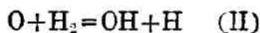
(128)

(城野和三郎) 酸素水素の反応

なれば k_2 の項が小さくなり、反対に k_3 の項が大きくなる爲上限は $[\text{NO}_2]$ の小なる値で達せられる。窒素の影響は k_3 の項で明かであり、 $[\text{NO}_2]$ が非常に小さくなれば k_3 以外の正の項の影響は無視せられる故に下限に於ては $[\text{N}_2]$ が影響しないと考へられる。高温に於て NO_2 の存在しない場合 H_2O_2 の作用は多分 NO_2 と同様であらう。

Semenoff⁴⁾ も亦 NO_2 の同様の作用を報告してゐる。

Schumacher¹³⁾ は NO_2 が反応の結果出来たエネルギー豊富な分子のエネルギーを取つて $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ となり、この O 原子が次の反応を引き起すとして NO_2 の作用を説明した。斯様に考へれば爆發に必要な充分の O 原子を與へる NO_2 の濃度は所謂下限濃度である。所が O 原子によつて次の二つの反応が可能である。



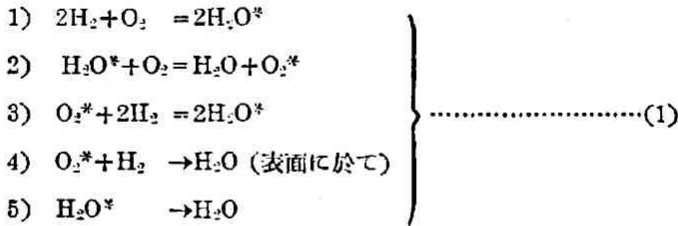
(II) の反応は非常な發熱反應なる故に (I) よりも起りにくいと思へなければならぬ。爲に NO_2 の濃度が大きくなれば (II) の反應が少くなり、これによつて上限濃度の存在がよく説明される。

反 應 の 機 構

Hinshelwood⁴⁾ は Thompson と共に石英容器で得た結果を説明するには酸素水素の結合は連鎖反應であると考へるのが最も適當であらうと言つてゐる。

Hinshelwood⁵⁾ は Gibbson と共に磁製容器を用ひて更により精密な結果を得、これを基礎とし次の様な多くの假定を入れて反應機構の考察を行つた。(1) 反應の連鎖は新しく出来たエネルギー豊富な H_2O 分子がエネルギーを與へることによつて始まり、或種の分子が活性を失ふことにより連鎖が破れる。(2) 反應の連鎖は多く容器壁で破られ、不活性氣體は連鎖を妨げない。(3) 反應は主として或

特殊の分子の脱活性によつて止るが、これを O_2^* と見れば都合がよい。 O_2 及び H_2 は斯かる O_2^* に對して不透明である故にその不活性氣體効果は普通でないことがよく了解せられ、従つて酸素及び水素は夫々 $[H_2]^3$ 及び $[O_2]$ で反応に入つてくるとせられる。(4) 活性化された酸素分子が容器表面に達し、こゝに吸着された水素と反応して活性を失ふ。(5) 斯くして高温に於けるあまり壓力の低い場合の反応の連鎖は



この反応式から反応が定常状態の時の條件は

$$\begin{aligned}
 \frac{d[O_2^*]}{dt} &= k_2[H_2O^*][O_2] - k_3[O_2^*][H_2]^2 - k_4[O_2^*][H_2] = 0 \\
 \frac{d[H_2O^*]}{dt} &= k_1[H_2]^3[O_2] + k_3[O_2^*][H_2]^2 - k_5[H_2O^*] - k_2[H_2O^*][O_2] = 0
 \end{aligned}$$

反応の速度 (v) は主として (3) によつて支配される故に

$$v = \frac{k_3 k_2 [H_2]^3 [O_2]^2}{k_3 k_5 [H_2] + k_4 k_5 + k_2 k_1 [O_2]} \dots\dots\dots(2)$$

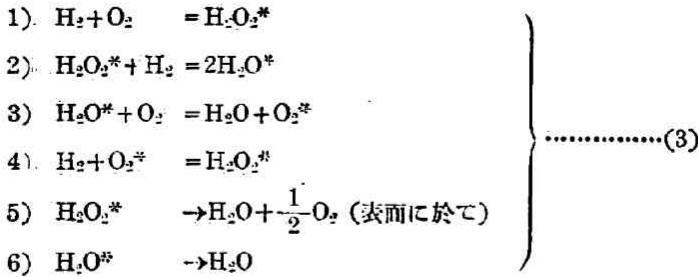
反応の連鎖が非常に有効に傳はる時は k_5 は小さい。それ故に

$$v = \frac{k_1 k_3 [H_2]^3 [O_2]}{k_4} \dots\dots\dots(2')$$

k_4 は上の假定に従へば活性化された酸素分子が壁まで達する速さに関し、従つて不活性氣體の濃度の或函数に反比例する。(7), (6) の代りに次の反応様式を考へることも出来る。これは最初の反応は二次衝突である故に比較的低温低壓の場合に都合よい。

(130)

(城野和三郎) 酸素水素の反応



これから前と同様の計算によつて

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{k_3} \dots\dots\dots(4)$$

この反応式をとれば水素は $[\text{H}_2]^2$ で入つてくる故に実験結果と一致する爲には水素自身の不活性氣體効果は普通であるが、酸素は活性分子 H_2O_2^* が壁に達するのを妨げないとせなければならない。(8) 反応の次数が温度壓力によつて變ることは數種の反應様式の可能なることから説明出来る。(9) 一つの分子から壁までの距離を 1 種即ち 10^8 自由徑路 (實驗の條件から) とし、且數回の衝突毎に連鎖が枝分れするとせば、最初の一つの連鎖が壁に達する迄に全體の分子よりも多くの分子が反應することになる。それ故に連鎖が枝分れしないか、然らずんば衝突の有効率は非常に小さいとせられなければならない。従つて(1) の様な三次反應を探つても少しも差向へない。

酸素水素の爆發に臨界壓のあることは既に述べた通りである。Hinshelwood 及び Thompson は上述の反應機構を以てこの現象を説明した。Christiansen 及び Kramers¹⁴⁾ によれば

$$v = \frac{F(c)}{f(c, s) + A(1-\alpha)} \dots\dots\dots(5)$$

第一圖の BC の部分の反應速度は (2) 式で表はされる故に

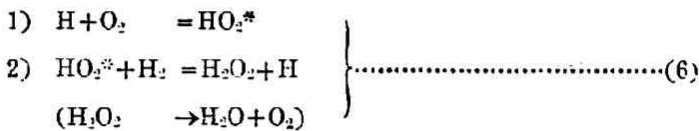
$$F(c) = k_1 k_2 [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2], \quad k_3 = f(c, s) + A(1-\alpha)$$

—(紹介)—

A, B 二點に於ては $f(c,s) + A(1-\alpha) = 0$ でなければならぬ。

$f(c,s)$ は表面と分子との衝突及び分子間の衝突での函数あつて、前者は壓力に逆比例するに反し、後者は壓力に比例する故に或點で極小値をとり得る。従つて或範圍に於ては $f(c,s) + A(1-\alpha) < 0$ になつて、これが零になる二點 A 及び B が存在することが有り得る。こゝでは OA 及び BC の部分の反應連鎖が一樣としたのであるが、嚴密に言へば高壓と低壓とで氣相の脱活性と壁の脱活性との關係が變つてくる故に連鎖の様子が A と B とで違ふと考へるのが妥當である。斯様にすれば壓力と共に變る反應の全過程は次の様である。壓力の低い間は反應は (3) 式に従つて起り、 $H_2O_2^*$ が H_2 と作用することによつて反應を引き起す。一定の溫度に於ては H_2O_2 は H_2 及び O_2 の壓力に比例する一定の濃度で存在し、これが NO_2 と同様の作用をなすのである。低壓に於ては過酸化水素が出来るのと、表面で失はれるのと均合つてゐるが、A 點に達すれば最早それが出来なくなり爆發が起る。更に壓力が高くなつて H_2O_2 の量が増せばそれ自身の相互の脱活性が多くなり、爲に B 點から反應が再び爆發でなくなる。壓力がこれ以上に増せば (1) 式による三次反應が主となり、反應は定常狀態で進む。 H_2O_2 の濃度は溫度の上昇と共に減少する故にこの説明れよれば臨界高壓が溫度の上昇によつて大となることがよくわかる。

Semenoff¹⁵⁾ は化學反應速度の理論と題して主として連鎖反應の理論を導いたが彼はこの理論によつて Hinshelwood 等の實驗的事實が可成りよく説明されることを示した¹⁶⁾。この場合 Semenoff は次の様な反應の連鎖を假定した。



H 原子が壁に吸着されて反應連鎖が切れる。不活性氣體 Y が混在せる時、 H_2 , O_2 及び Y 氣體中に於ける H 原子の自由徑路の長さの逆数を夫々 λ_1^{-1} , λ_2^{-1} , λ_3^{-1} とし、 HO_2^*

(132)

(城野和三郎) 酸素水素の反応

のそれを λ_1^{-1} , λ_2^{-1} 及び λ_3^{-1} とすれば H 原子及び HO_2^* 分子が最初出来てから壁に達する迄の時間に受ける平均衝突数 n は,

$$n = \frac{3\pi x^2}{4} \left(\sum_1^6 \lambda_i^{-1} \right)^2$$

x は容器の直径に相当する値である。H 原子が連鎖の續いてゐる間に凡ての他の分子と衝突する数を n_1 , HO_2^* のそれを n_2 とすれば明かに $n_1 + n_2 = n$ であつて、 $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2^*$ なる反応の数 f_1 は (各衝突毎に反応するものとして)

$$f_1 = \frac{\lambda_1^{-1}}{\sum_1^6 \lambda_i^{-1}} n_1, \text{ 又 } \text{HO}_2^* + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \text{ の数 } f_2 \text{ は } f_2 = \frac{\lambda_5^{-1}}{\sum_4^6 \lambda_i^{-1}} n_2, \text{ 反応連鎖の}$$

数を ν とすれば $\nu = f_1 = f_2$ であつて上の関係から

$$\nu = \frac{3\pi x^2}{4} \lambda_2^{-1} \lambda_1^{-1} \frac{\left(\sum_1^6 \lambda_i^{-1} \right)^2}{\lambda_1^{-1} \sum_4^6 \lambda_i^{-1} + \lambda_5^{-1} \sum_1^3 \lambda_i^{-1}} \dots \dots \dots (7)$$

HO_2^* 以外の分子の直径 (σ_N) は皆等しとし、 HO_2^* のそれ ($\sigma_{\text{HO}_2^*}$) は遙かに大きく $\frac{(\sigma_N + \sigma_{\text{HO}_2^*})^2}{4\sigma_N^2} = \mu \gg 1$ として λ^{-1} を $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 系に就て求め、これを (7) 式に入れると ($\mu \gg 1$ なる時は (7) 式の分子は \sum_4^6 で置きかへられる)

$$\nu = \frac{3\pi x^2}{4} \mu a^2 0.25 [\text{O}_2] [\text{H}_2] \frac{(1.4[\text{O}_2] + 0.25[\text{H}_2] + 1.4[\text{N}_2])^2}{[\text{O}_2](1.4[\text{O}_2] + 0.25[\text{H}_2] + 1.4[\text{N}_2]) + 0.25[\text{H}_2]([\text{O}_2] + 1.2[\text{H}_2] + [\text{N}_2])} \quad (8)$$

こゝに $a = \pi \sigma^2 [\text{No}]_{\text{mm}}$, $[\text{No}]$ は 1 粒の壓力の時の單位容積中の分子数である。

(8) 式に $\mu = 10$, $a^2 = 10^4$, $3\pi x^2 = 100$ を與へれば

$$\nu = 10^7 [\text{H}_2] [\text{O}_2] \approx 10^{12} \quad ([] = 400_{\text{mm}})$$

(8) 式で $0.25\mu a^2 [\text{O}_2] [\text{H}_2] = B$, $[\text{H}_2] = 200_{\text{mm}}$, $[\text{O}_2] = 100_{\text{mm}}$

(100mmHg の時の $[] = 1$ とおく) とすれば

$$\frac{\nu}{B} = \frac{(1.9 + 1.4[\text{N}_2])^2}{3.6 + 1.9[\text{N}_2]}$$

$[N_2]=0$ の時は $\left(\frac{v}{B}\right)_0 = \frac{(1.9)^2}{3.6}$ 。 反応速度 w が v に比例するとすれば N_2 のある時と $[N_2]=0$ の時の反応速度の比は

$$\frac{w_{N_2}}{w_0} = \frac{(1+0.74[N_2])^2}{1+0.5[N_2]} \dots\dots\dots(9)$$

斯くして不活性氣體が連鎖を長くし、反応を促進することが説明される。

第一次の活性化のみを考へるならば明かに

$$w = n_0 v$$

こゝに n_0 は第一次的に出来る H 原子の數であつて、これが分子の熱運動によるとすれば

$$n_0 = A e^{-Q/RT} \dots\dots\dots(10)$$

v が殆ど温度に無關係なる故に

$$w = C e^{-Q/RT}$$

即ち $\log w = -\frac{Q}{RT} + C$ 或は $\log \frac{1}{w} = \frac{Q}{RT} - C \dots\dots\dots(11)$

然るに Hinshelwood⁹⁾ の實驗結果を見るに $\log \frac{1}{w}$ と $\frac{1}{T}$ は直線關係にならない。これが若し Q の變化によるものとすれば或點で Q が 200,000 cal 以上になり、 $e^{-Q/RT} = 10^{-26}$ となる故に實測の反應速度を與へる爲には $v = 10^{26}$ でなければならぬ。これは不可能である。それ故にこの結果が示す所は活性化熱 Q の變化の爲でなく、連鎖の起り方が變化する爲である。反應の連鎖の様子が温度によつて變化することは第二次の活性化の可能性を示すものである。(6) の反應を見るに $HO_2^* + H_2 = H_2O_2 + H$ の反應で 50,000 cal のエネルギーを出す。これが新しく出来た H 原子に貯へられるとすれば、この H 原子が 50,000 cal 以上のエネルギーを有する \vec{H} 分子と衝突すれば H_2 の分解が起り得る。(H_2 の解離熱は 100,000 cal) H 原子と H_2 分子との衝突のプロバビリティーは $\frac{\lambda_2^{-1}}{\sum \lambda_i^{-1}}$ なる故に

連鎖の進行中第二次的に H 原子の出来：數は (一つの衝突で二つの H 原子が出来

(134)

(城野和三郎) 酸素水素の反應

る).

$$2\nu e^{-\frac{6000}{RT}} \frac{1.2[H_2]}{[O_2]+1.2[H_2]+[Y]}$$

この時は最早 $w = n_0 \nu$ でなく

$$w = \frac{n_0 \nu}{1 - 2\nu e^{-\frac{6000}{RT}} \frac{1.2[H_2]}{[O_2]+1.2[H_2]+[Y]}} \dots\dots\dots(12)$$

而して爆發の條件は

$$2\nu e^{-\frac{5000}{RT}} \frac{1.2[H_2]}{[O_2]+1.2[H_2]+[Y]} = 1 \dots\dots\dots(13)$$

二三百托の壓力の時の爆發溫度 576°C (RT = 1700) なる實驗値を取れば、この溫度に於て $e^{-\frac{5000}{RT}} \approx 0.2 \cdot 10^{-12}$ となり、又既に述べたる如く $\nu \approx 10^{12}$ である。而して $2 \frac{1.2[H_2]}{[O_2]+1.2[H_2]} \approx 1$ なる故に (13) 式は近似的に成立し、この理論によつて爆發の溫度壓力の關係がよく表はされる。 $\log \frac{1}{w}$ と $\frac{1}{T}$ の直線關係からの違背を計算してみれば實驗とよく一致を示し、溫度が上昇すれば第二次的活性化が有効に起ることから反應次數の變化がよく了解せられる。又不活性氣體の存在は第二次的に活性化される數を多くし、爆發點に近づけば濃度の少しの變化が大きく影響する等の諸事實もこの理論によつて説明することが出来る。

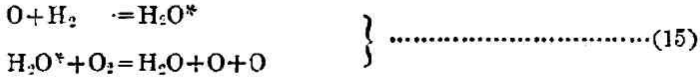
(13) 式を書き變へると $p^2 e^{-\frac{5000}{RT}} = C$ で表はされ、従つて爆發の臨界壓は次の一般式の形をとる

$$\log p = \frac{5000}{RT} + D = \frac{\alpha}{T} + D \dots\dots\dots(14)$$

爆發に臨界低壓のあることは HO_2^* の安定度換言すればその平均生命と自由徑路の長さで説明される。即ち壓力が低くなれば平均生命 (τ) は二つの衝突の間の時間 (θ) よりも小さくなり、爲に連鎖は非常に短くなり、この壓力に於ては

最早爆発が起らない。

Semenoff⁹⁾ は更に彼自身の臨界壓の實驗から得た結果を説明する爲に (6) の H 原子による反應の他に次の O 原子による反應を考へた。



この反應は 20000 cal の吸熱なる故に $O_2 \rightarrow O + O$ のプロバビリティーは小さく $e^{-\frac{v}{RT}}$ である。 H_2O^* が二つの衝突の間にそれ自身で壊れるプロバビリティーは θ/τ で與へられる。これに三次衝突による連鎖の破壊を加へれば連鎖の破られるプロバビリティー β は

$$\beta = \frac{\theta}{\tau} + \frac{xp^3}{zp^2} \dots\dots\dots(17)$$

こゝに xp^3 は三次衝突の數 zp^2 は二次衝突の數を表はす。 $p=1$ の時の θ を θ_0 とすれば $\theta = \frac{\theta_0}{p}$ 。故に (17) 式は

$$\beta = \frac{A}{p} + Bp \dots\dots\dots(17')$$

一方 $\alpha = e^{-\frac{v}{RT}}$ で二つの新しい O 原子を作る。 H_2O^* の無くなる迄の全衝突數を n とすれば

$$n\alpha_1 + n\beta = 1 \quad \text{或は} \quad n = \frac{1}{\alpha_1 + \beta}$$

それ故に O 原子の出来る數は

$$2\alpha_1 n = \frac{2\alpha_1}{\alpha_1 + \beta} = a$$

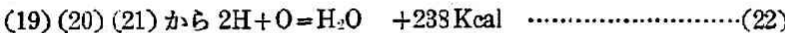
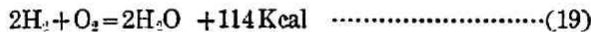
爆発の臨界壓に相當する點に於ては $a=1$ 即ち $\alpha_1 = \beta$ でなければならぬ。即ち

$$\begin{aligned} \frac{A}{p} + Bp &= e^{-\frac{v}{RT}} \\ Bp^2 + e^{-\frac{v}{RT}} p + A &= 0 \dots\dots\dots(18) \end{aligned}$$

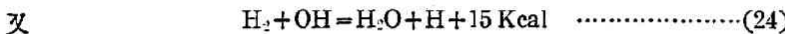
(18) の方程式は一般に二つの根を有し、これが二つの臨界壓を與へるとすれば定性的には實驗結果を説明することが出来る。

H による反應は HO_2^* の如き平均生命の短いものを含む故に壓力の小なる間は主として O- 反應によつて溫度の上昇と共に爆發壓が高くなる (三次衝突による脱活性が盛になる爲)。所が更に壓力が高くなれば H- 反應の連鎖は非常に長くなる爲に爆發溫度は最早壓力と共に上昇しなくなる。これは實驗的に認められてゐる現象である。

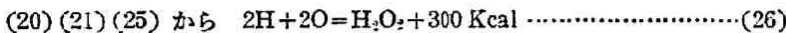
Bonhoeffer 及び Haber は¹⁷⁾ 帯スペクトルの研究から水素焰中にある 3064 \AA (92.8Kcal) の所謂水蒸氣帯スペクトルが OH に屬するものであることを確認し、且つこれが 1250°C に熱せられた水蒸氣中にも存在することを認め、これを基礎として反應の機構を導いた。先づこの反應に關係ある種々の分子原子間の反應のエネルギーの關係をみると

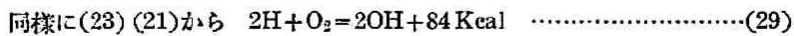
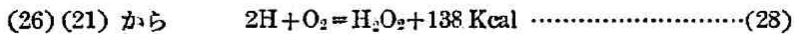
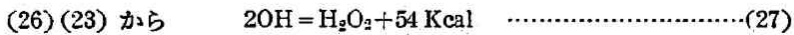


(22) から H_2O の一つの H と O との結合の平均エネルギーは 119 Kcal であるが、 H_2O の第一の H が引き離されるには第二の H よりも少いエネルギーでよいと考ふべきで、 2536 \AA で興奮された水銀原子によつて $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO} + \text{H}$ が起ることから、このエネルギーは約 115 Kcal とせられる。それ故に

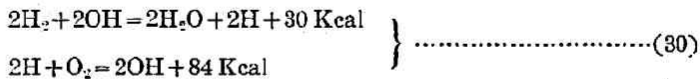


Wartenberg 及び Sieg によれば H_2 及び O_2 から H_2O_2 の出来る生成熱は

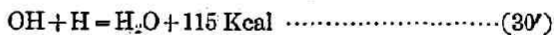




スペクトルによつて認められるものを中間物質とすれば、反応の連鎖は (16) (21) の如きものであらう。(30 式)



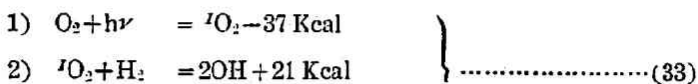
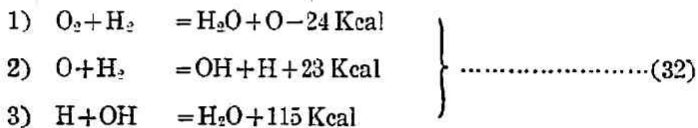
この連鎖反応と同時に

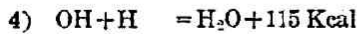
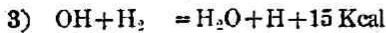


なる反応が起り、これが反応の連鎖を破るとすれば、それに相當するだけ $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ か又は $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ なる第一次反応が起らなければならない。所が $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ は 100 Kcal といふ大なる吸熱反応なる故に一次反応としては起りにくいと考へられる。然らば OH の出来る反応は如何といふに



これが 16 Kcal の吸熱であることは第一次反応として都合がよい様に見える。爆鳴気反応の活性化熱を普通の方法で計算することは不可能なる故に Bonhoeffer 及び Haber は焰の傳播速度から計算した。これは約 20 Kcal になつて (31) の吸熱量と可成りよく一致する。併し乍ら反応は 400°C 以下の温度で起らないことから見れば第一次の活性化反応はもう少し大なる吸熱でなければならない。この意味で OH を含む最も可能な反応の連鎖として次の二つが考へられる。

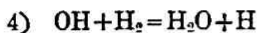
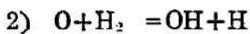
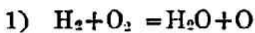




(33) の $^1\text{O}_2$ なる状態はスペクトルの方から認められてゐる。エネルギー連鎖の考へを入れるならば (30') 或は (33) の 4) は連鎖の中に含まるべきものであつて 115 Kcal なる大なるエネルギーを有する H_2O 分子によつて水素の解離が起るか、少くとも $^1\text{O}_2$ なる状態が O_2 から出来ると考へられる。

他の多くの反応の機構は實驗的事實に適合する爲に間接に導かれたものなるに反し、Bonhoeffer 及び Haber は中間物質として直接 OH を認めたのであつて確固たる基礎を有する様に見えるが、Hinshelwood¹⁰⁾ の指摘したる如く水素焰の温度及び水蒸氣中に OH を認めた温度 (1250°C) は實際この反応が研究せられてゐる温度に比して非常に高い。それ故にこの機構をとつて直ちに 500°—600° 附近の定常反応のものとするは無理かも知れない。のみならず後に述べるが如く反応が固体表面から出發するのが事實とすれば、最初の反応を $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ とする方が $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ とするよりも都合よい。

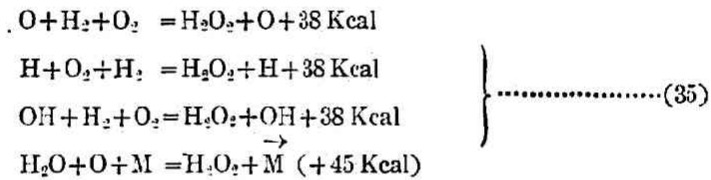
少しく變つた方面から反應機構を論じてゐるものに Riesenfeld¹⁸⁾ がある。彼は小焰 (mikroflamme) の現象を研究した。それによれば酸素中の水素焰は水素中の酸素焰より半分も低く、過酸化水素の生成率は酸素焰の方が大である。これらの事實を説明する爲に次の様な連鎖を提出した。



}(34)

2) 及び 4) の反應は $[\text{H}_2]$ に比例し、3) は $[\text{O}_2]$ に比例する。小焰に於て反應は主として焰の中心部で起る故に (34) の機構を採れば水素焰の方が反應速度の大なることが説明される。

(34)は反応が二次衝突で起るといふ假定の下に導かれたのであるが、連鎖が枝分れすれば三次衝突でも非常に大なる反応速度を與へることが出来る。三次衝突を考へに入ると Hinshelwood と同様の連鎖でよく小焔の現象を説明出来る。この場合エネルギー連鎖が起るとすれば H_2O_2 の大なる生成率を與へる反応が可能になり、實驗と一致しない。それ故に物質連鎖をとる必要がある。 H_2O_2 の出来る反応は二次衝突でも考へられるが、今日の我々の知識を以てすれば $H_2+O_2=H_2O_2$ の如き反応には第三の物質を必要とする故に、 H_2O_2 は主として三次衝突で出来るのであらう。(34)に相當する三次反応も H_2O_2 の出来る反応と同様に可能であるが、これは(34)に比して無視し得る。 H_2O_2 の出来る三次反応は次の様である。



(35)の反応による H_2O_2 の生成率は實驗とよく一致する。尙酸素焔中に於ける H_2O_2 の生成率が水素焔よりも大なることから上の機構が許さるべきできらう。或場合には燃焼後の氣體にオゾンが認められるがこれは(36)の反應で消失する故に一般には認められないのである。



オゾンの多く出来るのは冷却の遅い場合の如く H_2O_2 の生成の少い條件の下に於てである。それ故にオゾンの生成は焔の外に出た H_2O_2 によつて起るのであらう。



(140) (城野和三郎) 酸素水素の反応

この機構によれば酸素水素の濃度の大小による反応の起り得る確率並に連鎖の破れる確率を考慮に入れてよく小焔の現象を説明することが出来る。

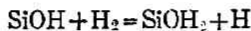
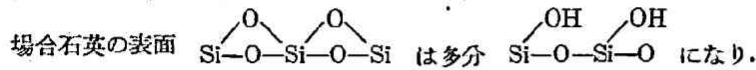
Haber¹⁹⁾ 及び Alyea²⁰⁾ はこれ迄の多くの人々と反対に反応の連鎖が固体表面から出發するといふ説を提唱した。而して爆發反應と爆發を伴はない反応の場合に於てこの様子が異るとした。この説の實驗的根拠は次の事實である。即ち (1) 毛細管を通じて酸素及び水素の氣流を衝突させると固体表面のない場合には爆發が起らないに拘らず、そこに石英、硝子、磁器、銅、鐵等の固体表面が存在すれば爆發の現象が認められる。(2) Hinshelwood の實驗結果をよく見れば爆發に非常に近い所では磁器の破片をつめることによつて却つて反應を促進する。(3) H₂:O₂ の比が大きくなれば爆發しない反應を促進するが、爆發には都合が悪い。(4) 所が一定温度に於て爆發の始まる水素の壓力は H₂:O₂ の比の如何に拘らず略一定である。(5) 容器表面を豫め水素で飽和する様な處理を行へば爆發に都合が悪い。等。

反應の連鎖が爆發反應及び非爆發反應に共に起ることは明かであつて Alyea は Bonehoeffler 及び Haber¹⁷⁾ と同様の連鎖を採用した。



容器壁は OH と H の反應或は H の再結合を起し、連鎖を破るのであるが、一方壁は連鎖を引き起す作用を有し、Alyea はこれが次の様な機構で起るとした。

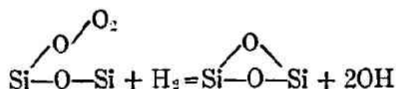
非爆發反應の場合壁は H 原子を氣相に供給する。パイレックス硝子は 500°C に於ては常温に於けるよりも非常によく水素を吸着することが見出された。この



なる反應で H 原子を作る。斯様な考へによれば非爆發反應の諸現象をよく説明

することが出来る。一度発生した連鎖は氣相に於て或は直線的に、或は枝分れしつつ進行するのであつて、表面の少い程連鎖が有効に傳播する。固體表面の少い容器中の非爆發反應の速度が表面の多いものゝそれよりも早いのはこの爲である。

非爆發反應は壓力の減少と共に遅くなるに拘らず何故に爆發の臨界高壓があるか。これは多分或點で吸着層の様子が變る爲である。高壓の場合水素は表面全體を被ふてゐるが、爆發壓になれば水素の吸着が少くなり、酸素の衝突する餘地が出来る。斯様になれば表面の水素が次第に失はれ、遂に酸素及び水素が自由に表面に達することが出来る様になる。水素で被はれた表面は徐々に H 原子を氣相に出すが、斯かる状態になれば非常に早く連鎖を作り、遂に爆發を起す。この反應は多分



$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ に必要なエネルギー 14 Kcal は Si-O 結合の生成から得られる。爆發の臨界低壓の存在することは (38) の連鎖を續ける爲に三次衝突が不足することから説明される。

以上酸素水素の反應に就て實驗的に得た諸事實を述べ、その反應機構に関する代表的諸説を極めて簡単に紹介した。併し乍らその何れの機構も全然決定的のものではなく、尙研究の餘地多きことと思ふ。

昭和六年六月

文 献

- 1) Bodenstein: Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 665 (1899)
- 2) Bone and Wheeler: Phil. Trans. A, 206, 1 (1906)
- 3) Rowe: Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 41 (1907)

(142)

(城野和三郎) 酸素水素の反応

- 4) Hinshelwood and Thompson: Proc. Roy. Soc. A, 118, 170 (1928)
- 5) Gibson and Hinshelwood: Proc. Roy. Soc. A, 119, 591 (1928)
- 6) Dixon: J. Chem. Soc. 97, 661 (1910)
- 7) Thompson and Hinshelwood: Proc. Roy. Soc. A, 122, 610 (1929)
- 8) Sagulin: Zeitschr. f. phys. Chem. B, 1, 275 (1928)
- 6) Kopp, Kowalsky, Saguliu und Semenoff: Zeitschr. f. phys. chem. B, 6, 307 (1929)
- 10) Hinshelwood and Garstang: Proc. Roy. Soc. A, 130, 640 (1931)
- 11) Gibson and Hinshelwood: Trans. Farad. Soc. 24, 559 (1928)
- 12) Thompson and Hinshelwood: Proc. Roy. Soc. A, 124, 219 (1929)
- 13) Schumacher: Zeitschr. f. phys. Chem. B, 10, 7 (1930)
- 14) Christiansen und Kramers: Zeitschr. f. phys. Chem. 104, 451 (1923)
- 15) Semenoff: Zeitschr. f. phys. Chem. B, 2, 161 (1929)
- 16) Semenoff: Zeitschr. f. phys. Chem. E, 2, 169 (1929)
- 17) Bonhoeffer und Haber: Zeitschr. f. phys. Chem. 137, 263 (1928)
- 18) Riesenfeld und Wassmuth: Zeitschr. f. phys. Chem. A, 149, 140 (1930)
- 19) Alyea und Haber: Zeitschr. f. phys. Chem. B, 10, 193 (1930)
- 20) Alyea: J. Amer. Chem. Soc. 53, 1324 (1931)