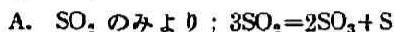


無水硫酸の光合成に就て

浅 田 太 平

[I] 緒 論

紫外線の作用によつて無水硫酸の合成されることは古く1907年から研究されてゐて、光化学的には次の二つの場合が考へられる。¹⁾



均一系に於ける定量的研究には第二の場合が注目されるべきは勿論である。1910年に既に無水硫酸の光合成の理論的研究上特に重要であるとされる光化学平衡の存在することが研究されてゐる。その後接觸法が目醒しい發展を遂げたに反し、光化学は殆んど研究されないであつたが、最近に至つて恰度この反應を生ずる紫外線の波長が、反應に與かる各瓦斯の吸収部に相當する爲に、單色光を用ひてその反應機構の解説に向ひつゝあることは極めて當然のことであらう。

[II] $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 光平衡

1910年に A. Coehn-II, Becker 兩氏は亞硫酸瓦斯と酸素との混合瓦斯を水銀燈で、Uviol-glass の反應管窓を透して一定時間照射し、平衡に達して後、之を取り出し $\text{I}_2\text{-KI}$ 溶液で之を定量的に分析して次の値を得てゐる。

第 一 表
9 Amp. 25 Volt 160°C

照 射 前 の 濃 度		容 積	割 合 $\text{SO}_2 : \text{O}_2$	平 衡 状 態 に 於 て			$K \cdot 10^{-6}$
O_2	SO_2			O_2	SO_2	SO_3	
1.0099	1.2046	60.9	1 : 0.838	0.6177	0.4203	0.7844	2.9
1.0509	1.3023	63.5	1 : 0.807	0.6229	0.4463	0.8560	2.7
0.8872	1.4105	60.8	1 : 0.629	0.4648	0.5658	0.8448	3.4
1.8571	0.7362	63.8	1 : 2.523	1.5851	0.1921	0.5442	3.1
1.8769	0.7285	63.5	1 : 2.577	1.6097	0.1940	0.5345	3.4
1.9695	0.7732	67.0	1 : 2.547	1.7488	0.1867	0.5864	2.5
1.9805	0.5525	61.8	1 : 3.567	1.6768	0.1290	0.4235	2.6
1.6601	1.1090	67.0	1 : 1.497	1.2728	0.3345	0.7746	3.5
1.5158	1.1137	63.7	1 : 1.360	1.1310	0.3444	0.7603	3.6
						平均値	$3.1 \cdot 10^{-6}$

但し各濃度は millimol を單位として表はし、K は質量作用法則によつて計算される平衡恒数を示し

$$K = \frac{[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2}{V \cdot [\text{SO}_3]^2}$$

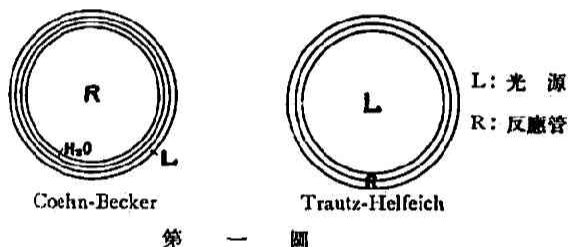
反應管の容積を V で表はしてある。A 式による硫黄遊離の反應は、酸素を過剰に取ると硫黄を認めない様になり、A 式は無視される。第一表から亞硫酸瓦斯と酸素との混合比を變へても

K は良く一定値を示してゐる。尚ほ Coehn-Becker 兩氏は此の光平衡を確證する爲に、無水硫酸の光分解の研究から次の實驗値を與へてゐる。

第 二 表
9 Amp. 25 Volt 160°C

照射前の濃度 SO ₃	容 積	平 衡 状 態 に 於 て			K · 10 ⁻⁶
		O ₂	SO ₂	SO ₃	
2.3826	60.7	0.4514	0.8797	1.5029	2.6
1.8990	63.6	0.3998	0.7940	1.1050	3.2
2.5742	66.7	0.4670	0.9730	1.6010	2.6
3.5268	63.7	0.5999	1.1603	2.3665	2.3
				平均値	2.7 · 10 ⁻⁶

此の第一表と第二表との平衡恒数 K の平均値の相違を兩氏は、實驗裝置の差異によるものであるとしてゐる。1934年に Max Trautz- Fritz Helfrich²⁾ 兩氏は、Coehn-Becker 兩氏の裝置に改良を加へ(第一圖)、更に均一に照射される様にし、石英水銀燈で照射して沃度滴定法で分析して次の結果を得てゐる。



第 一 圖

第 三 表
30分照射 300°C

照 射 前 の 濃 度		割 合 SO ₂ : O ₂	平 衡 状 態 に 於 て			容 積	K · 10 ⁻⁶	Δ
SO ₂	O ₂		SO ₂	SO ₃	O ₂			
1.738	0.882	1 : 0.508	0.539	1.196	0.284	104.0	0.56	+0.08
0.997	0.675	1 : 0.677	0.300	0.694	0.328	104.0	0.59	+0.11
0.973	0.763	1 : 0.784	0.280	0.690	0.418	104.0	0.66	-0.02
0.615	1.107	1 : 1.800	0.134	0.477	0.868	104.8	0.65	-0.01
0.605	1.214	1 : 2.007	0.127	0.475	0.976	104.8	0.67	-0.03
0.586	1.482	1 : 2.529	0.111	0.473	1.246	104.8	0.66	-0.02
0.570	1.713	1 : 3.005	0.094	0.473	1.476	104.8	0.56	+0.08
0.580	2.072	1 : 3.567	0.086	0.492	1.826	104.0	0.54	+0.10
0.610	1.360	1 : 2.229	0.124	0.483	1.118	104.8	0.70	-0.06
						平均値	0.64	

尚ほ、60分間照射した時の平衡恒数 K の平均値として0.63を得てゐる。此のことは30分間照射することによつて既に光平衡に達してゐることを示すものである。第三表から平衡法則に重要な指數を計算すると、

$$\text{SO}_2 = 1.94$$

$$\text{SO}_3 = 1.82$$

で各々略ぼ2に近い。但し Coehn-Becker 兩氏の實驗値からは

$$\text{SO}_2 = 1.54$$

$$\text{SO}_3 = 1.19$$

が計算される。尚ほ此の質量作用法則の適用には賛否兩論がある。Griffith-A. McKeown⁴⁾ 兩氏はその著書に於て、光化學平衡に於ては、少くとも一方側からの反應は光に對して促進せられ、そして光化學反應の速度は“dark”に於ける反應と同じ法則では律しられないので、光平衡に對し質量作用法則が適用されるだらうと期待し得る反應は存在しない。亞硫酸瓦斯の酸化反應は單なる偶然に過ぎない⁷⁾と述べてゐる。

〔III〕 他の條件の光平衡に及ぼす影響

(1) 光度の影響

450°C 以下の溫度に於ては、此の光平衡は熱化學に比して無水硫酸の分解が段々少しづつ高まつてゆく傾向を示す。Coehn-Becker 兩氏によると光の強さを増すと K は大になる。即ち無水硫酸生成率は低下する。第一表、第二表に於ては、夫々 9Amp. 25Volt の場合であるが、同じ装置で兩氏は 6Amp. 25Volt の場合に於ける平衡恒數 K の平均値として

$$\text{SO}_2 \text{ 側から} \quad K = 1.48 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{SO}_3 \text{ 側から} \quad K = 1.13 \cdot 10^{-6}$$

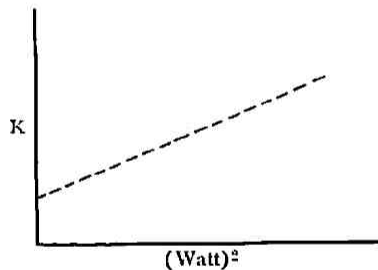
なる値を得てゐる。

次に 9Amp. 25Volt の場合の左右兩側からの平衡恒數の平均値 $2.9 \cdot 10^{-6}$ と 6Amp. 25Volt の場合の $1.31 \cdot 10^{-6}$ とから

$$\frac{(9.25)^2}{(6.25)^2} = 2.25$$

$$\text{又} \quad \frac{K_{9\text{Amp.}}}{K_{6\text{Amp.}}} = \frac{2.9}{1.31} = 2.21$$

なる値を示し Trautz-Helflich 兩氏も亦その研究に於て、平衡恒數 K は消費電力量の二乗に直線的に比例するものであることを述べてゐる。



第 二 圖

(2) 他の瓦斯の影響

Trautz-Helflich 兩氏は、同じ條件のもとでアルゴン、窒素等を混入した混合瓦斯の際にも何等の差異を示さなかつたことを觀察してゐる。即ち

第 四 表
30 分 照 射

照射前の濃度			割 合 SO ₂ : O ₂ : Ar	平衡状態に於て			K · 10 ⁻⁶
SO ₂	O ₂	Ar		SO ₂	SO ₃	O ₂	
0.995	0.680	0.073	1 : 0.683 : 0.0730	0.298	0.694	0.333	0.59
0.970	0.758	0.074	1 : 0.782 : 0.0760	0.283	0.684	0.416	0.66
0.820	1.172	0.074	1 : 1.429 : 0.0902	0.182	0.637	0.854	0.67
0.623	1.112	0.308	1 : 1.785 : 0.4944	0.137	0.488	0.869	0.65
1.162	1.406	0.078	1 : 1.210 : 0.0871	0.245	0.913	0.949	0.65
						平均値	0.65

窒素を混入した際にも亦平衡恒數 K は平均値 0.65 を示し、かゝる光平衡に與かる分子がア

ルゴン、窒素等の分子と衝突する際の Aktivierung や Deaktivierung は測定結果には現はれない。尚ほ同時に兩氏は又亜硫酸瓦斯と酸素との混合瓦斯を P_2O_5 の上で數日間乾燥したものは6~7時間照射しても何等光の影響を受けない。即ち水蒸氣を含まないものは反応しないこと及び酸素過剰の際には O_3 が生成される筈であるが、水銀燈の温度では生じた O_3 は直ちに熱分解を受ける爲に分析結果にも現はれないことを述べてゐる。

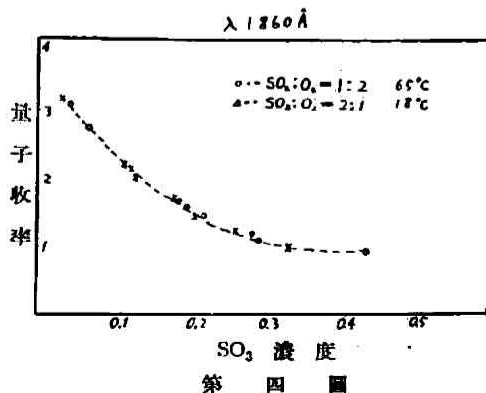
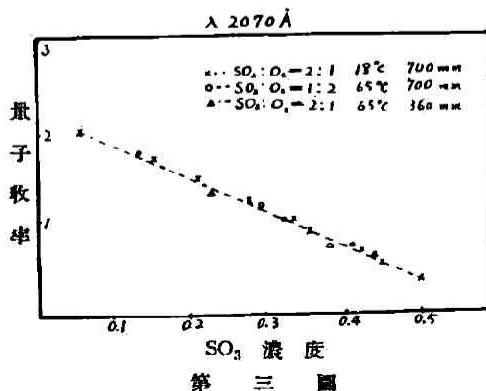
(3) 温度の影響

無水硫酸合成の接觸法では $450^\circ C$ 以上で始めて無水硫酸の分解が始まるが、光化學反應に於ては混合瓦斯の孰れもが殆んど同時に常溫に於ても紫外線の影響を受ける爲に、温度による影響は比較的少なく、その平衡は温度の如何によらず同じ點まで進行するが、低温に於てはその速度は極めて遅い。即ち Trautz-Hellrich 兩氏は約 $300^\circ C$ の温度では、30分照射することによつて平衡に達してゐるが、Loehn-Becker 兩氏は $50^\circ C$, $160^\circ C$ に於て、平衡に達する迄に夫々6~7時間を費してゐる。

[IV] 無水硫酸の光合成と波長との關係

Coehn-Becker 兩氏の研究に於ては、Uviol-glass を透して石英水銀燈で照射して反應を進め得た。それ故兩氏は $2537\text{\AA}$ の領域から反應が主に進むものであらうと結論してゐる。然るに1930年の G. Kornfeld-Weegmann⁵⁾ 兩氏の研究によると 亜硫酸瓦斯と酸素との混合瓦斯を單色光で照射する際 $2200\text{\AA}$ で初めて著るしく反應が進むものである。従つて Coehn-Becker 兩氏の實驗値は Uviol-glass の紫外線に對する透過性が普通採用されてゐる値より非常に異つてゐた爲であらうと結論してゐる。兩氏の研究に於ては、亜硫酸瓦斯と酸素との混合瓦斯を $0.5\sim 1\text{ atm.}$ の範圍で反應初斯の現象を觀察し、終了後は之を取り出し沃度滴定法によつて定量的に分析してゐる。此の照射研究の波長は $3130\text{\AA}$, $3020\sim 2970\text{\AA}$, $2800\text{\AA}$, $2537\text{\AA}$, $2300\sim 2140\text{\AA}$, $2070\text{\AA}$, $1860\text{\AA}$ で長波長のものに對しては、Heraus の石英水銀燈、石英モノクロメーターを採用し、熱電錐、ボロメーターで各波長に於けるエネルギーを測定した。短波長のものに對してはアルミニウム、カドミウム、亜鉛等の火花放電を光源としてゐる。

亜硫酸瓦斯の吸収はこれらの各領域に互つて非常に強く現はれ、殆んど完全な吸収をなすと考へられる。而して極短波光線の照射によつて生成される無水硫酸も、亦これらの各領域に於ては同時に強く吸収する。従つて反應初斯には反應は急激に進行するが、無水硫酸の濃度が高まるに従つてその分解は増大し、遂に或る平衡點に達する筈である Kornfeld の與へた第三圖、



第四圖より明かなる如く、同一の波長に對しては一光子によつて移された分子数は、生成した無水硫酸の濃度のみに關係してゐる。

第三圖、第四圖より 2070Å に於けるよりも 1860Å に於ける方が曲線の低下が強いことを示してゐる。このことは 1860Å に於ける方が無水硫酸の吸収がより強いと云ふ確證を與へるもので、又 Coehn-Becker 兩氏によると、強いランプ壓の際にはその到達される平衡は、分解が少い方に輕位すると云ふことゝ、平衡狀態に於ては 1860Å の領域では 46% の分解があり、2070Å の領域では 75% の分解があることゝよく一致してゐる。

第 五 表

 $\lambda=2070\text{\AA}$

照 射 時 間 min.	SO ₂ :O ₂ 濃度の 割 合	V cm ³	照 射 面 積 mm ²	温 度	照 射 前 SO ₂ の milli 當量	照 射 後 SO ₂ の milli 當量	移された 分子の數	光子數	量子 收率	SO ₃ の 濃 度
5	2:1	8.67	115	18	0.4316	0.4269	1.4 · 10 ¹⁸	0.71 · 10 ¹⁸	2.0	0.54 · 10 ⁻³
10	2:1	8.38	115	18	0.4275	0.4191	2.5 "	1.52 "	1.7	1.00 "
15	2:1	7.87	115	18	0.3915	0.3817	3.2 "	2.08 "	1.5	1.37 "
25	2:1	7.76	115	18	0.3974	0.3835	4.7 "	3.99 "	1.2	2.02 "
25	2:1	7.80	17.5	18	0.4126	0.3956	4.7 "	3.98 "	1.2	2.02 "
30	2:1	8.30	115	18	0.4136	0.3923	5.1 "	4.62 "	1.1	2.04 "
40	2:1	8.30	115	18	0.3927	0.3739	6.4 "	6.27 "	1.0	2.56 "
40	2:1	7.87	17.5	18	0.4066	0.3803	5.7 "	5.17 "	1.1	2.38 "
60	2:1	7.97	115	18	0.4075	0.3784	8.7 "	9.35 "	0.84	3.30 "
80	2:1	7.97	17.5	18	0.4002	0.3728	8.3 "	12.1 "	0.71	3.65 "
80	2:1	7.76	115	18	0.3966	0.3594	11 "	11.5 "	0.55	3.41 "
120	2:1	8.02	115	65	0.2021	0.1955	1.9 "	19.8 "	1.6	4.78 "
8	1:2	7.76	115	65	0.1955	0.1793	4.9 "	1.15 "	1.2	0.82 "
25	1:2	8.67	115	65	0.2184	0.1985	6.1 "	4.0 "	1.1	2.08 "
40	1:2	8.30	17.5	65	0.2084	0.2090	8.8 "	5.68 "	0.89	2.29 "
60	1:2	8.30	115	65	0.2179	0.1831	2.6 "	9.79 "	1.2	3.50 "

第 六 表

 $\lambda=1860\text{\AA}$

照 射 時 間 min.	SO ₂ :O ₂ 濃度の 割 合	V cm ³	照 射 面 積 mm ²	温 度	照 射 前 SO ₂ の milli 當量	照 射 後 SO ₂ の milli 當量	移された 分子の數	光子數	量子 收率	SO ₃ の 濃 度
5	1:2	8.38	32.5	65	0.2109	0.2069	1.2 · 10 ¹⁸	0.39 · 10 ¹⁸	3.1	0.47 · 10 ⁻³
10	1:2	7.87	32.5	65	0.1975	0.1912	1.9 "	0.70 "	2.7	0.80 "
20	1:2	7.76	53.5	65	0.1944	0.1834	3.3 "	1.63 "	2.0	1.43 "
25	1:2	7.87	32.5	65	0.1996	0.1886	3.3 "	1.64 "	2.0	1.39 "
30	1:2	8.02	32.5	65	0.2017	0.1892	3.8 "	1.90 "	2.0	1.56 "
40	1:2	8.30	50	65	0.2033	0.1890	4.3 "	2.36 "	1.8	1.75 "
45	1:2	7.76	32.5	65	0.2093	0.1915	5.4 "	3.46 "	1.6	2.34 "
60	1:2	7.80	32.5	65	0.1970	0.1763	6.3 "	4.65 "	1.3	2.66 "
120	1:2	8.67	32.5	65	0.1979	0.1628	10.6 "	4.65 "	1.1	4.50 "
5	2:1	8.30	32.5	18	0.4351	0.4312	1.2 "	9.76 "	3.3	0.45 "
10	2:1	8.38	32.5	18	0.4169	0.4145	1.8 "	0.36 "	2.3	0.73 "
10	2:1	8.02	50	18	0.4209	0.4108	1.9 "	0.80 "	2.3	0.76 "
15	2:1	7.76	32.5	18	0.4034	0.3959	2.3 "	0.84 "	2.3	0.93 "
15	2:1	8.67	50	18	0.3905	0.3819	2.6 "	0.98 "	2.3	1.10 "
25	2:1	7.87	32.5	18	0.4351	0.4243	3.3 "	1.14 "	2.3	1.28 "
30	2:1	7.87	32.5	18	0.3959	0.3850	3.3 "	1.79 "	1.8	1.38 "

第五表, 第六表から明かなる如く, 反應速度は亞硫酸瓦斯, 酸素の混合比には餘り關係しないことは Coehn-Becker の與へたものとよく一致してゐる。反應初斯に於ては亞硫酸瓦斯による吸収が完全で無水硫酸の濃度は小で, $1860\text{\AA}$ に於ては逆反應は無水硫酸によつて吸収されたエネルギーの一乗に比例するものではなく, 一よりも小なる冪數値に對して比例し, 反應の初めに強い速度減少を生じて速に反應は弱まる。2070 $\text{\AA}$ に於ては冪數値は略ぼ一に等しい。此のことは生成率が照射された面積の廣さ及びエネルギー密度には, 殆んど關係しないと云ふ事實と一致することを示してゐる。第三圖, 第四圖及び第五表, 第六表から分る様に, 斯く無水硫酸生成率は照射される光の波長によるもので, 温度は室温から 65°C に至るも何等測定さるべき變化を與へてゐない。

反應初斯に於ける種々の波長による量子收率の差異は非常に著るしい。即ち

$\lambda 1860\text{\AA}$ に於ける量子收率は 3.1

$\lambda 2070\text{\AA}$ に於ける量子收率は 2.0

$\lambda 2200\text{\AA}$ に向ふと差異は更に大になり, 吸収された量子數は

$\lambda 1860\text{\AA}$ の際には 1.00

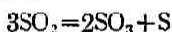
$\lambda 2070\text{\AA}$ の際には 0.71

$\lambda 2200\text{\AA}$ の際には 0.53

の割合である。

[V] 分光學上の考察

Kornfeld, Weegmann 兩氏によると, $\lambda 1860\text{\AA}$ の波長は酸素の解離波長に匹敵するので, 先づ酸素が分解するものと解すると, 二箇の酸素原子は二箇のオゾン分子を作り, 各オゾン分子は各三箇の無水硫酸分子を誘發する。従つて到達される最高の量子收率は六である。然しかゝる機構は全部は採用されない。何となれば亞硫酸瓦斯のみの紫外線による分解に於ても亦無水硫酸を作る。即ち

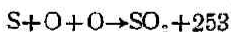


V. Henri⁶⁾ は亞硫酸瓦斯の prädissoziation を次の如く假定して第二の prädissoziation の限界から, 第一の限界を求めてゐる。それによると

第一 prädissoziation $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$ (^3P)

第二 prädissoziation $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$ (^1D)... $1935\text{\AA} = 147\text{Kcal.}$

然るに $\text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}(^1\text{D})$ への刺激エネルギーは 45.5Kcal. である。故に第一の prädissoziation の限界は $147 - 45.5 = 101.5\text{Kcal.} = 2800\text{\AA}$ である。Kornfeld-Weegmann 兩氏による實驗値に於ては實際上かゝる波長の紫外線照射の際には反應を生じない。従つて兩氏は V. Henri 氏のこの境界は甚だ不可解であると述べてゐる。所が 1932 年に至つて Franck-Sponer-Teller⁷⁾ 諸氏の共同研究に於て, Martin-Jenkins⁸⁾ 等が測定した SO の解離エネルギー 117.6Kcal. が正しいものと假定して次の如く計算してゐる。即ち



故に $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$ の分解エネルギーは 135Kcal.

即ち $2100\text{\AA}$ になり, 亞硫酸瓦斯を解離する爲には, $2100\text{\AA}$ より短波長部に位せねばならない。と報告してゐる。此の値は Kornfeld-Weegmann の實驗結果, 即ち亞硫酸瓦斯と酸素との混合瓦斯を照射する時, $2537\text{\AA}$ では無水硫酸の生成を見ないが, Franck 等の與へた領域の直前即

ち 2200Å では両者は漸く反応し, prädissoziation 区域内の 1935Å, 1860Å に於ては量子収率 3なる實驗値とよく一致してゐる。

一方, これらの波長は無水硫酸の吸収領域に相當する。然るに純粹な無水硫酸の吸収スペクトル研究は極めて困難である。何故ならば無水硫酸は紫外線によつて直ちに分解して, 亞硫酸瓦斯を作りこの亞硫酸瓦斯は, 殆んど1000倍の無水硫酸の吸収を完全に蔽ふからである。1936年に E. Fajans-C. F. Gooddeve⁹⁾ 兩氏は 12500Å を以て, prädissoziation の境界であると述べてゐる。即ちかかる波長に於ける吸収の彌散帶は恰度, 亞硫酸瓦斯の最小の吸収領域に相當するので, 無水硫酸によつて生ずる彌散帶であるとしてゐる。従つて 2500Å より短い波長で, 無水硫酸は



に解離される。

尚ほ, 1934年に G. Kornfeld-Mc Caig¹⁰⁾ 兩氏は亞硫酸瓦斯をアルミニウム火花で照射し, その前後に於ける吸収スペクトルを測定したが SO の吸収は認められなかつた爲に彼等は, $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$ の解離は起る筈であるが SO が再び化學反應に與り, その存在を検し得ないと考へてゐる。又1936年に Kornfeld¹¹⁾ 氏は再び精密に亞硫酸瓦斯の吸収スペクトルを研究したが, 矢張 SO の吸収は認められなかつたことを報告してゐる。

文 獻

- | | |
|---|--|
| 1) A. Coehn und H. Becker, <i>Z. physik. Chem.</i> , [B], 70 (1910). | 6) Victor Henri, <i>Structure of Molecule</i> , 121, 1931. |
| 2) Max Trautz und Fritz Hellrich, <i>Z. wiss. Phot.</i> , (1934). | 7) J. Franck-H. Sponer-Teller, <i>Z. physik. Chem.</i> , [B], 13, 88 (1932). |
| 3) Max Trautz, <i>Lehrb. d. Chem.</i> , 3, 879~882, 1924. | 8) E. Martin-Jenkin, <i>Phys. Rev.</i> , 41, 167 (1932). |
| 4) R. O. Griffith-A. McKeown- <i>Lehrb. d. phot.</i> , 3, 382, (1929). | 9) E. Fajans-C. F. Gooddeve, <i>Trans. Farad. Soc.</i> , |
| 5) Fräulein G. Kornfeld und Herr E. Weegmann, <i>Z. Elektrochem.</i> , 36 (1930). | 10) G. Kornfeld-Mc Caig, <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 30, 991~4 (1934). |
| | 11) G. Kornfeld, <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 32, 10 (1936). |