# OH 自由基の動力學

#### 志 田 正 二

主として水蒸氣放電に於ける・OH 自由基に對する吸收スペクトルの應用,及びその動力學 に關する最近の研究を紹介しようと思ふ。

# I. 緒 論

H. N. Russel"は太陽雰囲氣の吸收スペクトルを研究した結果次のことを强調してゐる。

"不安定分子例へば OH, NH, CN の如き自由基の吸收スペクトルは可視又は近紫外領域に あり、之に反し最も安定なる分子例へば H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O 等は極短紫外にその吸收をも つ.,

この事は後者が稀有瓦斯に類似した電子構造を有しその勵起に大なるエネルギーを要することより考ふれば當然である。而して化學分析は安定分子についてのみ行はれ OH, NH 等の吸 收スペクトルはこれに對照さるべき物理的分析法である。然るに之等不安定分子は化學反應の 中間生成物として重要な役割をなす故、これらを認識し且つその反應速度を追求する事が出來 れば甚だ興味あることと思はれる。

約10年前 OH のスペクトルが發起又は吸收に於いて得られてから最近まで、是等は OH の 認識に最も直接的な方法として採用されて來たものであるが、最近に到つて單に認識のみなら すその定量的研究に、從つて又反應速度の測定に吸收スペクトルが應用されるやうになつたの は蓋し當然であらう、この方面の研究は1934年以來 Oldenberg に依つて開拓され、1936年 Oldenberg 一派及び Kondratjew 一派の人々によりある程度の成功を見たのである。本紹介に於 いては水蒸氣放電に於ける OH の研究の發展<sup>331</sup>、及び多數の研究者によつて提出されて來た OH の再結合機構を上述の兩者を中心に述べて見たいと思ふ。

OH を中間生成物とする反應は非常に多くあるがこくでは問題を水蒸氣放電の場合のみを取扱よ. これは甚だ特殊的な様に考へられるが、將來自由基の動力學的研究に對する吸收スペクトルの應用が進步すれば單に放電のみならず、光化學反應その他一般の化學反應に、又取扱よ. 自由基も OH のみならず NH, NH, CN その他複雑な自由基に對しても最も直接的且つ一般的な方法として用ひられるやうになるだらう。又 OH が最初にかくる研究の對稱として選ばれた理由としては第一に OH が他の自由基に比して非常に屢と現はれ且つ取扱ひ易い領域(近紫外)に吸收帶を有する事、第二に OH が酸水素反應の中間生成物であり且つ連鎖反應に密接な關係を有する事等が數へられる.又その發生手段として放電が選ばれた理由としては第一に OH の生成量が最も大なる事、第二に瞬間的にその發生原因を除去しうる事、又適當な条件で

註.	発表のた	め水園	氣放電中	で起るイ	オン	化反应	を掲く	~ 2)
----	------	-----	------	------	----	-----	-----	------

イオン化電影 volu	反應
12.7	$H_2O \rightarrow H_2O^+$
16.0	$H_2O \rightarrow H_2O^+ang.$
18.9	H₂O → OH++H
18.9	H₂O → OH+O+
18.5	$H_2O \rightarrow H_2 + O^+$
33.5	$H_2O \rightarrow H_2^+ + O^+$

志田, OII 自由基の動力學 (紹介)

Vol. XI

は O。又は原子状酸素の存在せぬことである.然らば放電中で起る反應と一般の化學反應との 本質的差違は如何.放電中では可能なあらゆるエネルギー値の勵起状態やイオン化状態が出現 する.(前頁脚註)而してその中のあるものは一般化學反應では到底起り得ない程のものも存在 するわけである.しかしかくる不安定な勵起原子又は分子は生命が短く極く短時間に光を出し て正規状態に戻るのである.イオンも又速に e(電子)と再結合する.然るに周知の如く遊離 原子又は自由基は之に比し可成徐々と再結合するものなる故以下述べる如き方法で實際に觀測 されるものはかくる正規状態にある原子又は自由基のみであると考へてよい.

# II. 0H の生成と 0H 帯の發起機構

水蒸氣放電の際放電管より發するスペクトルには バルマー線及び OH 帶が最も强く現はれる. これは夫々 H 及び OH が多量に生成される事を示す.

Bonhoeffer 及び Pearson<sup>31</sup> はこの二つのスペクトルの强さに及ぼす放電電流の影響を比較 し、バルマー線は放電×流の自棄に比例するが、OH 帯は單に比例する事を見出した. 之は OH 分子の動起が H<sub>2</sub>O の解離と同時に單一電子衝突によつて起り、H は解離に積く第二の 電子衝突によつて勘起されることを意味する. 即ち OH の生成と OH 帯の發起は

 $H_{0}O + e \rightarrow OH^* + H$ 

OH\* → OII + OH 帶

 $H + e \rightarrow H^* \rightarrow H + バルマー線$ 

なる機構で起るものと考へられる。又放電管の壁に白金觸媒を附する事によりバルマー線は消 失するも OH 帶は稍、强くなる傾向がある。之も上の機構を支持する。更に後に Oklenberg<sup>4</sup> によつて見出されたこの OH 帶の異常廻轉 (abnormal rotation) からも確められてゐる。

# III. 水蒸気放電による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成

Bonhoeffer 及び Pearson は初めて吸收スペクトルで水蒸氣放電中の Oll を検出せんとした が不成功に終つた、又その反應生成物中に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を認めなかつた事より Oll は

 $OH + OH = H_2O + O$ 

で速に消失し同じ條件に於ける H 原子より遂に生命が短いものと考へた. 然るに後に Rodebush 及び Wahl<sup>5</sup> は無極放電を用ひ反應生成物を放電管より pump out した液體空氣で凝 固せしめたものの中に50%の牧率を以つて H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が存在する事を確め, Bonhoeffer 等の結果 は電極金属がこの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を分解する為であるとした。又多くの實驗結果より放電管中に O 又 は O<sub>2</sub> は殆ど存在せぬ事を確め OH は恐らく

 $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ 

なる氣相の二分子反應で速に消失するものとも考へた。併し最近 Campbell 及び Rodebush<sup>9</sup> はこの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成が全く液體空氣で冷却した器壁でのみ起ることを證明してゐる。即ち液體 空氣トラップより前に置いたトラップを CO<sub>2</sub>-acetone 混合物で冷却しても H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は全く凝縮 しない。然るに液體空氣の方には前方に CO<sub>2</sub>-トラップの有無に闘せす H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O とが凝 固される。又最近 Geib<sup>9</sup> は Rodebush 及び Wahl の實驗を有極放電で行ひ Campbell 及び Rodebush の無極放電の場合と一致する結果を得た。是等の研究から (1) 電極の有無は大して 重要な意味を持たぬ。(2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は放電生成物を-100°C 以下に冷却して初めて生成するもの であつて氣相中で生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が凝固するのでないことが明にされた。 No. 4

333

又後述する如く吸收スペクトルによつても放電管中に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が存在しないことが證明されて ゐるから少くとも常温附近の放電管中に於ける OH の再結合生成物として H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は考へる必 要がないものとしてよい.

#### IV. OHの平均生命

Bonhoeffer 及び Pearson は OH の生成速度と定常濃度から概算して OH の平均生命は  $\frac{1}{1000}$ 秒程度であるとした。その外一般に OH は短生命のものとされてゐたが Oldenberg<sup>50</sup> の 研究以來比較的長生命のものなる事が明になった。

吸收スペクトルによる OH の検出:放電や一般の化學反應に於ける OH の吸收スペクトル を得る事は Bonhoeffer 及び Reichardt<sup>8</sup>, が H<sub>2</sub>O の熱解離で成功した以外は多數の人々によ つて研究されたにも拘らず何れも不成功に終つてゐる。前述の Bonhoeffer 及び Pearson<sup>30</sup> が 水蒸氣放電に於けるを初めとし、Frankenburger 及び Klinkhardt<sup>100</sup> は酸水素反應に於いて、 Geib 及び Harteck<sup>110</sup> は H+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O+OH 及び H+CO+O<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>+OH なる反應に 於いて、Harteck<sup>120</sup> は H<sub>2</sub>O の光分解。Jackson<sup>130</sup> は H<sub>2</sub> と CO の反應に於いて吸收スペク トルによつて OH を檢出せんとしたが何れも失敗してゐる。Oldenberg 等(1934)<sup>80</sup> は此等失 敗の原因は分解能の小なる分光器を使用したに基くものなりとし、大分解能(3100Å で 0.014Å) のグレーティング分光器を用ひて初めて水蒸氣放電に於ける OH の吸收スペクトルを投影す るに成功した。第一〇の覧賃は3064Å の OH 帶の一部分を示す。岡中(1)は發起(2)は吸收ス ペクトルである。放電管は長さ 130cm 直徑 5cm Ni 電極を有し、連續スペクトル光源として は炭素弧光又は水素放電管を使用した。放電中はそれ自身の發光の為吸收スペクトルを取る事



は不可能であるから放電停止直後に行ふ。それには放電と Snapshot を自動的に交互に何回も 充分の露出を得るまで續けるのである。而して放電停止と Snapshot との時間的間隔を色々に 變へることによつて放電後各時間の OII の吸收從つて又 OH の相對濃度を知る事が出來る。



Oldenberg は斯の如くして放電停止後 $\frac{1}{8}$ 秒まで OH の存**接を**検出する事が出來た. 第二圖の寫眞 は放電停止後(1)は $\frac{1}{300}$ 秒(2)は $\frac{1}{8}$ 秒後の OH の 吸收スペクトルである.

OH の平均生命: 然らば以上の如く $\frac{1}{8}$ 秒後まで存績を確め得たのは (i) OH 自身の平均生命が 實際長いのであるか, (ii) OH 自身の平均生命は短いが O 及び H の再結合によつて O+H  $\rightarrow$  OH\* 又は OH で二次的に生成されるものか,又は H+H: $\Omega_2 \rightarrow$  H:O+OH<sup>24)</sup> で新しく OH が供給されるのであるかが問題となる. Oldenberg は種々の點から見て (ii) にあらずして (i) に相違ないものと結論した.これは今日一般に認められてゐる處である.

# V. Kondratjew<sup>10</sup> 等の研究

實驗方法及び裝置は大體前述の Oldenberg のと同様であるが光源として水蒸氣放電管を使

志田. OH 自由基の動力學 (紹介)

Vol. XI

用した.換言すれば観測せんとする自由基即ち OH の發起スペクトルの帶線を光源としその 吸收の度合から OH の濃度を求めるのであつて此の方法は Oldenberg の使用した連續光線の 場合の如く必しも分解能の高いグレーテイングを要せず,普通のプリズム分光器ですら之に匹 敵する感度が得られる.電源 6000 V.3 KW. 變壓器;放電電流 2 amp.—500 ma.;吸收層 130 cm;水蒸氣の壓力,0.38—1.4mm. Kondratjew は以上の方法により放電停止後の各時間に於け る OH の吸收を測定し,之より OH の温度,絶對濃度を評價し更に各條件に於ける OH の 減少速度よりその消失機構を窺はんとした.

#### OH の温度と絕對濃度

水蒸氣放電中に生する OH の温度はその發起スペクトルの帶構造からは求められない(異 常廻轉).然るにその吸收スペクトルは異常廻轉を示ささるを以つて、この帶線の强度分布より 吸收分子の温度を決定しうる。3064Åの OH 吸收帶について見ても廻轉量子数の小なるもの が特に强く吸收されてゐる事より見てもその温度が可成低いことは定性的には想像出來る。

一般に J" なるなる廻轉量子敷をもつ帶線の吸收係數 μ と相當した温度 T との關係は次式 で表はされる。

$$\mu \mathbf{l} = \mathbf{C}\mathbf{i} \exp - \frac{\mathbf{h}\mathbf{c}\{\mathbf{F}(\mathbf{j}'') + \mathbf{\Delta}\mathbf{E}\}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}$$
(1)

こ、に C は單位體積中の吸收分子の數 n と吸收層の厚さ l に比例する常數であり C=C<sub>0</sub>nl で表はされる. i は intensity factor, F(J'') は J'' に相當する分子の廻轉項, 4E は電子項を表 はす.(1)式の分子は OH の正規狀態 <sup>2</sup>II の兩成分 <sup>2</sup>II<sub>3</sub>, <sup>2</sup>II<sub>4</sub> に對して分光學的に旣知の量(註) である. 又 <sup>2</sup>II → <sup>2</sup>S (OH 3064帶) なる轉移に對する i は公式より求められる. 今 J'' なる 廻轉狀態にある分子の全分子数に對する割合  $\frac{n(J'')}{n}$ を X(J'')とするとこれは次式で表はされる。

$$X(J'') = \frac{n(J'')}{n} = (2J''+1) \exp\left(-\frac{hc[F(J'')+\Delta E]}{kT}\right)/Z$$
(2)

Line	٥Å	μl	$\frac{2J''+1}{i}$	C'XQ"
K <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> )	3074.4	0.104	3.60	0.374
R <sub>2</sub> (5)	3077.0	0.150	3.51	0.527
Q1(1)	3078.4	0.378	2.50	0.945
$P_1(s)$	3081,6	0.544	2.00	1.038
Q1(\$)	3083.3	0.387	2.06	0.798
$Q_1(\frac{11}{2})$	3085.2	0.235	2.04	0.479
$P_1(\frac{5}{2})$	3086.4	0.454	2,50	1.135
Q1(13)	3087.3	0.191	2.03	0.388
$Q_2(1), Q_2(1)$	3089.8	0.260	1.94	0.505
$P_1(\tilde{a})$	3091.2	0.357	1.80	1.000

デー 衣 OIL 帯(3064Å) 各線の吸收係数

 $\begin{aligned} & \texttt{l} \mathbf{I}_{\frac{3}{2}} : \operatorname{hc}[\mathbf{F}_1(J'') + \Delta \mathbf{E}_1] = \operatorname{hc} \cdot \mathbf{16.60} (J''(J'' + 1) - \Omega^2) \\ & \texttt{l} \mathbf{I}_1 : \operatorname{hc}[\mathbf{F}_2(J'') + \Delta \mathbf{E}_2] = \operatorname{hc} \cdot \{20.56 (J''(J'' + 1) - \Omega^2) + 139.12\} \end{aligned}$ 

.

志田. OH 自由基の動力學 (紹介)

335

茲に Z は狀態和 [Zustandsumme](註) である. (2)を(1)に代入して C'=CZ, と置けば

$$X(J'') = \frac{1}{C'} \frac{2J'' + 1}{i} \mu I$$

(3)

> 之を第三圖の如く任意の單位で Plot すれば, (2)式より理 論的に得た 300°, 400°, 500°K の分布曲線の中 400°K に うまく一致するのを見出した。即ちこの條件で OH の温 度は常温以上約 100° 附近であることが明らかである。尚 2amp. の放電々流の場合は約200°C となる。

> OH の絶對濃度: 一般に吸收分子一箇に對する吸收係數 を吸收の確率  $\mu_0$  とせば  $\mu = \mu_0 n$  で表はされる故吸收スペ クトルより吸收分子の絶對濃度を求める為にはその條件に 於ける  $\mu_0$  n の何れかを知るを要する. 然るに現在 OH の絶對濃度(若くは n)の直接的の決定法なく又  $\mu_0$  も求め られてゐない. これに對して Kondratjew の取つた方法は ()H の " $\Pi \rightarrow " )$  轉移の  $\mu_0$  を NaD線の  $\mu_0$  と近似的に 等しいものと假定したのである. (3) 式に於いて $\frac{i}{2J''+1}X$ (J'')=a と置いて書面せば  $\mu l = \frac{C'}{n}an = \mu_0 anl となる.$

> 前述の如く a, µl, l は既知量なる故 µ, を NaD 線の 場合の 10<sup>-15</sup> cm<sup>-1</sup> と置いて n を求め次表の如き結果を得



第		Ξ.	X	
ЭH	5	濃	e d	į

Ima	μl	α	n <sub>o</sub> /c.c.	Po mm
500	0.544	0.07135	7.54 x 10 <sup>11</sup>	3.15×10-5
2000	1.035	0.05620	$15.9 \times 10^{11}$	$8.30 \times 10^{-5}$

表に掲げた  $\mu$ l の値は 500ma., 2amp. の放電 ×流の場合  $P_1\left(\frac{3}{2}\right)$ なる線について測定したものである。尙 n, P<sub>0</sub> は何れも 500ma. の時は放電停止後0.098秒, 2amp. の時は 0.021秒の測定値より放電中の値に換算したものである。この結果に従へば放電管中には OH は  $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mm 程度しか存在せぬ事となる。

今一つ絶對濃度を求める方法は Bonhoeffer 及び Reichardt"が行つた H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> との混 合物の高温 (1150~2500°K) に於ける熱解離の平衡恒數を吸收スペクトルより求めた實驗を基 礎とするものである、この場合は前と反對に n を假定する、彼等の計算によれば1150°K に於

 $\begin{array}{c} \stackrel{hcF_1(J'')}{\not{\sharp}} & \stackrel{hcF_1(J'')}{\downarrow''=\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \cdots} & \stackrel{hcF_2(J''+1)e}{\downarrow''=\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \cdots} & \stackrel{hc(F_2(J'')+4F_2)}{\downarrow''=\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \cdots} \end{array}$ 



志田. OH 自由基の動力學 (紹介)

Vol. XI

いての OH 分歴は 0.3mm に達するといふ。之より逆に計算すれば  $\mu_0 = 1.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ となり NaD より假定した  $10^{-31} \text{ cm}^{-1}$ に比すれば60倍も大であり OH の壓力は  $10^{-3} \text{ mm}$  程度となる。

尚前述の Bonhoeffer 及び Pearson は 600ma. の放電で何等 OH の吸收を認められなかつ たことより、上述の熱解離の結果から計算して 0.03mm 以上存在せぬといふ上限界を與へてゐ る.

#### 實驗結果と消失機構

a) 時間による減衰, OH が放電停止後可成徐々と消失するものなる事は既に Oldenberg の指摘した所である. Kondratjew は放電停止後  $t_1 = 0.014$ sec,  $t_2 = 0.098$ sec に於いて  $Q_1\left(\frac{5}{2}\right)$ ,  $P_1\left(\frac{3}{2}\right)$  $Q_1\left(\frac{9}{2}\right)$ の三線について吸收係數を測定した。(I=760 m.a.  $P_{11:0} = 1.33$  mm). この二つの時刻 に於ける吸收係數の比は OH の濃度比を示す.以上の三線について得た結果を平均すれば [OH]<sub>11=0.014sec</sub>: [OH]<sub>12=0.005sec</sub>. = 1.33 となり 0.084秒間に25% しか減少してゐない. これを見 ても OH が比較的長生命のものなることは明かである.

b) 放電×流の影響、上記三線の吸收係數を200,400,760ma.の放電×流で測定した。(Pliso =1,36min t=0,014sec) 結果は第3表に示す。n<sub>100</sub>, n<sub>200</sub> 等は各電流に於ける OH の比較濃度を

			- 10	24 (1997)	v - 04	
t <sub>sec</sub> .	濃度の比	Q1(§)	P1(1)	Q1(j)	平均值	計算值
	<u></u> n <sub>200</sub>	1.53	1.19	1.33	1.35	1.40
0.014	 	1.43	1.41	1.37	1,40	1,35
	11760 11200	2.18	1.78	1.82	1.93	1.89

第 三 表 OH の遺度と電流の過さの關係

表はす.表より濃度の比は電流の比の平方根と殆一致する. この關係は 1=0.098sec の場合も 同様である.

c) 水蒸氣の壓力の影響, 放電×流 430ma. t=0.013sec. で p<sub>1</sub>=1.11mm, p<sub>2</sub>=0.56 mm の二 つの壓力について OH の吸收 μl 従つて OH 濃度を測定し第4表の如き結果を得た。

線	(µl)n.ı	(µ1)0.56	(n)t. 11/(n)0,86	平均值
Q1(3)	0.493 ·	0.309	1.59	)
Q1(\$)	0.663	0.597	1.11	1.39
Q1(*)	0.797	0.597	1.33	1
Q1(+;-)	0.378	0.249	1.52	J.

第 四 表 OH の濃度と水蒸氣の魅力との關係

d) OH の消失機構,今日 OH の消失が壁反應でなく氣相系の反應である事は一般に一致 してゐるが Kondratjew の擧げてゐる理由は次の如くである.

1) 歴反應なりとして擴散の方程式より導いた濃度式は放電停止後一定時間に於いてOHの 濃度がその生成速度従つて放電々流に比例する事を示す. これは第2,3表にも示した平方根糊 係と矛盾する.又 a) で述べた實驗結果より壁反應なりとして計算して得る擴散係數 D は氣

336

337

**體動力學的に得られる値より 100 倍も小である。斯の如く壁反應を假定すれば何れも實驗的事** 資と相反する結果を得る。

2) 氣相系再結合なること

この場合 OH の濃度變化は

 $\frac{dn}{dt} = K - \beta n^2$ 

(7)

(8)

(9) (註)

で表はされる. 茲に K=kIp にして OH の生成速度を表はす. 而して (i) 二分子反應で消失 する場合  $\beta$  は常数であり (ii) 三重衝突を必要とする場合は  $\beta = \beta_{0}p$  である. 茲に  $\beta_{0}$  は常数. p は第三體即ち水蒸氣の懸力を示す. 何れにせよ放電停止後 (K=0) は

$$\frac{d\mathbf{n}}{d\mathbf{t}} = -\beta \mathbf{n}^2$$

に従つて OII が減少する. (7)に於いて定常状態 $\left(\frac{dn}{dt}=0\right)$ を考へて(8)を解けば結局

$$\mathbf{n}(t) = \frac{a_{1} p \mathbf{v}^{2}}{1 + b_{1} \sqrt{p} \mathbf{v}^{T_{1}}}$$

を得る.

今 (9)式より p, I を一定とし t,=0.014 sec. 及び t==0.098 sec. の濃度の比を求め, 之を前 述の a) 實驗値1.33に等置して b=0.13 (p, mm; l, ma; t, sec) を得る. 次に p, tを一定とし I を200, 400, 700ma. に變じ各 < に對する濃度の比を計算したものが第3表の計算値である. 實 驗値と比較してよい一致を示す. 従つて (i), (ii), の何れにせよ OH が氣相系の再結合をなす 事は明かである.

更に第3表の水蒸氣壓力の影響から見て (i), (ii) の何れをとるべきかと決定される課である がこの實驗結果の解釋は複雑であつて簡單には決定出來ない。Kondratjew 等は結論として 2 OH → H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> を提出してゐるが確定的ではない <sup>22)</sup>,

#### VI. Oldenberg 及び Frost<sup>15</sup> (1936)の研究

Oldenberg<sup>\*</sup>) (1934)は OH が可成長生命である處からその消失は必しも従來考へられてわた 如く二分子反應を要せぬ事を指摘しその再結合は恐らく OH+OH+M → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+M であら うとした。最近前述の Kondratjew 等と殆ど同時に獨立に新しい研究を發表してゐる。装置及 び方法は大體前述通りである。



淮 茲に a=√k, b=√kp と略記す

1) OH の消失速度と He 及び H<sub>2</sub>O の壓力との關係

第四圖に示す如く $\frac{1}{(OH)}$ と時間は道線關係にありこの 傾斜を  $\bar{k}$  とす。(圖中 × 印は H<sub>2</sub>O 1.1 mm, 〇印は He 3.7 mm 混入) 是は實驗的に得た速度恒數である。第6表 は  $\bar{k}$  に及ぼす水蒸氣の壓力及び混入 He の影響を示す。 Oldenberg は可能な再結合様式として次の四つを考へた。

- (1)  $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$
- $(2) \quad OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$
- $(1_n) OH + H \rightarrow H_2O$
- 1 (2<sub>8</sub>) OH+OH → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M は第三般分子
- 反應中 M の濃度を一定と見做せば(1),(2)の場合

No. 4

VoI. XI

又〔H〕 ~〔OH〕 と假定すれば上の速度式より

$$\frac{1}{(OH)_{t}} - \frac{1}{(OH)_{0}} = k(M)t$$

(1)<sub>a</sub>, (2)<sub>a</sub>の場合は

$$\frac{1}{(OH)_{t}} - \frac{1}{(OH)_{0}} = k't$$

となる.

ŧ.

従つて  $\bar{k}$  が  $H_aO$ , He の壓力に無關係であれば (1a) 又は (2a) であり,又之に比例するか 之に伴つて瑜加すれば (1) 又は (2) であらう. 第四圖より見ても定性的には明に k は [H<sub>a</sub>O], [He] と共に增加してゐる. 第五圖は第6表の plate number 1, 2, を plot したものである. こ の直線が原點を通らないのは (1) 又は (2) と同時に幾分 (1a) 又は (2a) 又は壁反應が起つてゐる として解釋される. 従つて主反應は (1) 又は (2) の如く三重衝突で再結合するものと断定しうる であらう.

-

	3° 22 34			
<b></b>	Plate Number	H <sub>2</sub> O (mmHg)	He (mmHg)	k (Standard pressure units <sup>-1</sup> . sec <sup>-1</sup> )
	1	1.3 2.6 5.2	0 0 0	24 24 48
×	2	1.0 2.0 4.1	0 0 0	14 17 30
20 * *	3	1.0 1.0	0 7.2	13 31
	4	$\substack{\textbf{1.45}\\\textbf{1.45}}$	$\begin{array}{c} 0 \\ 2.75 \end{array}$	17 27
classic children Hg	5	1.1 1.1	0 3.7	17 31
第五風	6	0.75 0.75	0 4.1	18 27

#### 2) 壁反應でない事

この點に關しては從來一致してゐる處であるが Oldenberg の掲げてゐる理由は次の如くである。先づ壁反應が著しい場合は He の混入は反應を速にするよりも寧ろ壁への擴散を妨げ遅く する筈である。之は明に上述の實驗結果と相違する。

KCI の影響 Pease<sup>10</sup>, は520~550°C に於ける  $H_2$ -O<sub>2</sub>の縦慢なる反應に於いて壁を覆ふ KCI  $m_{1000}^{1000}$ も反應を遅くする事を示してゐる。Oldenberg は壁の清淨なる場合と KCI で覆つた場合との OH の消失速度を比較した結果 KCI は著しく反應を促進する事を見出した。即ち KCI の無い場合は $\frac{8}{15}$ 秒後も明に OH の存在を吸收スペクトルに依つて検出し得たに反し, KCI の存在する場合はこの時間では全く消失するといふ。この著しい效果は逆に言へば壁が清淨なる

338

No. 4

339

#### 場合壁反應が主でたかつた事を示すものである。

#### 3) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の吸收スペクトル<sup>18/25)</sup>

以上に依り OH が (1), (2) の何れかで消失する事が明かになつた. Oldenberg は反應管中 に於ける H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を検出する為その吸收スペクトルを應用した. Rodebush 及び Wahl<sup>5)</sup> は放電 管中より pump out した氣體を液體空氣で凝固せしめた中に50% の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を得たにも拘らず その吸收スペクトルを得る事には成功しなかつた. 併し OH の吸收スペクトルを得るに比す れば若し存在すれば H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の場合は遙に容易である. Oldenberg は  $\frac{1}{100}$  mm の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を検出 し得る装置にて矢張り痕跡もその存在を認めることが出來なかつた. 之より彼は OH の消失 機構は(1)即ち

 $H+OH+M \rightarrow H_2O+M$ 

なる氣相系の三重衝突による再結合であると結論してゐる.

#### VII, H<sub>2</sub>O2 放電管中に於ける OH

Urey, Dawsey 及び Rice<sup>16</sup> の研究によればこの放電より發する發起スペクトルは殆ど全く OH 帶のみよりなることより H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → OH + OH\* なる分解が起るものと考へられてゐる. Oldenberg<sup>15/17</sup> は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中に放電を行ひ停止後の OH 濃度を時間の函數として研究した. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は弱放電ですら速に分解する故分解生成物の蓄積を防ぐ為適當の速さで放電管を通して流すを 要する. その他グリーズ, 金屬電極等による接觸的分解を防ぐ為特殊の装置を使用し放電毎に 新しく供給された H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> について吸收スペクトルを撮影する. 充分な露出を得るためこの操作 を自動的に4500回繰返した. この實驗結果より H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 放電中では放電停止後 OH は H<sub>2</sub>O 放電 の場合より遙に速に消失し, 後者では 0.4 秒 後もその吸收を得られたに反し同じ條件で  $\frac{1}{100}$ 秒 以内で既に完全に消失してしまふことを見出した. この場合は多量に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が存在してゐる 故, 斯の如き速なる OH の消失は原子又は自由基との反應ではなく H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> どの二分子反應で 進行するものであると結論すべきである. Oldenberg のこの研究では何等分解生成物に闘す る實驗を行つて居ないが, 分解の結果 H<sub>2</sub>O が生するものと假定すれば. 放電管中に於いても 又溶液中と同様 Haber 及び Weiss<sup>10</sup> や Kornfeld<sup>20</sup> 等により詳細に論ぜられて來た OH+H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O+HO<sub>2</sub> なる反應がその消失機構なるものと考へてよからう.

### VIII. 總 括

筆者は以上多數の研究結果を綜合して次の如く結論する.

(1) OH の生成及び OH 帯發起の機構は

 $H_{*}O+e \rightarrow H+OH*$  OH\* → OH+OH帶

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+e → OH+OH\* OH\* → OH+OH帶

(2) 水蒸氣放電では OH の平均生命は可成長いが過酸化水素蒸氣中では之より遙に速に消失する.

(3) OH の絶對濃度は未だ不確定で胚力にして 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> mmHg 程度と思はれる.

(4) 反應生成物は  $H_{2}O$  であつて  $H_{2}O_{2}$  ではない、 $H_{2}O_{2}$  は液體恣氣の温度の壁に於いてのみ生成する.

(5) 消失機構 水蒸氣放電に於いては OH は

 $OH+H+M \rightarrow H_2O+M$ 

Vol. Xl

なる再結合によつて消失する、過酸化水素蒸気放電に於いては OH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> なる二分子反應に て消失する、何れも壁反應の役割は小さい。

参考の貫今日まで提出されて來た多數の機構を分類すれば次の如くである。

OH の再結合  $\begin{pmatrix} 壁 反 應 \\ {} 氣相系反應 \end{pmatrix}$   $\left\{ = 重 衝突 說 \\ \begin{pmatrix} OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M \text{ Oldenberg (1934)} \\ OH + H + M \rightarrow H_2O + M \text{ Oldenberg (1936)} \\ \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} OH + OH \rightarrow H_2O_2 \text{ Rodebush (1938)} \\ OH + OH \rightarrow H_2 + O_2 \text{ Rodebush (1936)} \\ OH + OH \rightarrow H_2O + O \text{ Bonhoeffer (1931)} \\ \end{pmatrix}$ 附 記

尚極く最近に Oldenberg<sup>20</sup> は研究の綜合と吸收スペクトル法の長短について論じた論文を 發表して居り又 Kondratjew<sup>20</sup> 等は酸水素反應中に於いて OH の吸收スペクトルを得る事に 成功し OH がこの連鎖反應に重要な役割をなしてゐることを確認した新しい研究を報告して ゐる。是等については本誌抄錄を参照されたい. (1937.7.22)

#### 文

- 1) Russel, H. N., Astrophys. J., 79, 317 (1934).
- 2) Sponer, H., Molekülspektren (1935).
- Bonhoeffer, K. F., u. Pearson, T. G., Z. Physik. Chem., 14, 1 (1931).
- 4) Oldenberg, O., Phys. Rev. 46, 210 (1934).
- Rodebush, W. H. u. Wahl, M. H., J. Chem. Phys., 1, 696 (1933).
- Campbell, R. W., & Rodebush, W. IL, *ibid.*, 4, 293 (1936).
- 7) Geib, K. H., ibid., 4, 391 (1936).
- 8) Oldenberg, O., ibid., 3, 266 (1935).
- Bonhoeffer, K. F. u. Reichardt, H., Z. Elektrochem., 34, 652 (1928); Z. Physik. Chem., 139, 75 (1928).
- 10) Frankenburger, W. u. Klinkhardt, H., *ibid.*, 15, 440 (1932).
- 11) Geib, K. H. u. Harteck, P., *ibid.*, [A] 170, 1 (1934).
- 12) Harteck, P., Trans. Farad. Soc., 30, 139 (1930).
- Jackson, W. F., J. Am. Chem. Soc. 57, 82 (1935).
- 14) Kondratjew, V. & Ziskin, M., Acta Physicochim, U.R.S.S., 5, 301 (1936).

獻

- Frost, A. A. & Oldenberg, O., Phys. Rev., 49, 480 (1936); J. Chem. Phys., 4, 642 (1936).
- 16) Pease, R. N., J. Am. Chem. Soc., 52, 5106 (1930); Taylor, H. S. & Lavin, G. I., *ibid*, 52, 1910 (1930).
- 17) Frost, A. A., & Oldenberg, O., J. Chem. Phys. 4, 781 (1931).
- 18) Urey, H. C., Dawsey, L. H. & Rice, F. O., J. Am. Chem. Soc., 51, 1371 (1929).
- Haber, F. & Weiss, J., Proc. Roy. Soc. [A], 147, 332 (1934).
- Kornfeld, G., Z. Physik. Chem. [B], 29, 210 (1935).
- Oldenberg, O., J. Phys. Chem. 41, 293 (1937);
  本志, 11, 228 (1937).
- Kondratjew, V. & Ziskin, M., Acta Physicochim. U.R.S.S., 6, 307 (1937); 本誌, 11, (1937).
- 23) Willy, E. J. B., Trans. Farad. Soc., 30, 230 (1934).
- 24) Geib, K. H., Z. Physik.Chem., [A], 169, 161 (1934).
- Bonhoeffer, K. F., u. Harteck, P., Grundlagen der Photochemic, 126.