

抄 録

52. 陰イオン生成の新過程

F. L. Arnot, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 158, 137~167 (1937).

種々なガス中に電子の流れを通ずるとき陰イオンが生成する。かゝるイオン生成の過程は従来次の二通りであると信じられてゐた。一つは電子が衝突して分子を分解し電子自身が分解生成物の一方に付着するといふのである。もう一つは電子が原子又は分子に分解を起すことなく直接に付着し、このとき電子の持つてゐた運動エネルギー及び原子又は分子の電子親和力に相當するエネルギーが放射されるといふのである。著者は陽イオンが負に荷電された電極に衝突してそこから電子二個を取り出し陰イオンが生成されるといふ新過程による陰イオン生成の實驗を行つた。この過程においては  $V_i + V_r - 2\phi$  (但し  $V_i$  はイオン化ポテンシャル,  $V_r$  は電子親和力,  $\phi$  は電極表面の仕事函数) だけの過剰のエネルギーは電極表面の電子又は原子との第二種の衝突によつて消費される。この方法による陰イオンの生成は放射線を伴はない過程であるから放射線を伴ふ過程よりも生成の確率はずつと大きい。餘分のエネルギーが電極表面に吸収される確率は陽イオンが表面に侵入する度合と共に増す。即ち陽イオンの運動エネルギーと共に増す。この事は實驗と一致した。生成された陰イオンが電極表面から出てくるときすでに広い範囲のエネルギーを持つてゐる。このエネルギーは表面に衝突した陽イオンが持つてゐた運動エネルギーから来る。それ故に陽イオンが表面に衝突して陰イオンとなつて出てくるときの accommodation coeff.  $\alpha$  は入射する陽イオンのエネルギーが一定してゐても  $\alpha$  は広い範囲の價を取る。水銀の陰イオンの大部分はそれが作られた電極表面を去るとき零のエネルギーを持つてゐるが、もつと軽い原子の陰イオンは大部分数ボルトのエネルギーを持つてゐる。その理由は水銀イオンは表面を作る原子よりも重く、水素酸素などのイオンは表面の原子よりも軽いといふ事である。即ち最も生成の確率の多い  $\alpha$  の價は水銀イオンに対しては1であり水素、酸素、窒素、炭酸ガスのイオンに対しては1よりも小であるといふ事を實驗で見た。

(吉澤)

53. 化學反應に對する Arrhenius の解釋の擴張

J. A. Christiansen, *Z. physik. Chem.* [B], 33, 145~55 (1936).

一般に化學反應の速度の溫度係数は Arrhenius の式により表され、此の事は Arrhenius に従ひ化學變化が或る活性中間状態を経て行はれる事を示すものと解釋されてゐる。今便宜上一分子反應  $A \rightarrow B$  に就き考へるならば全反應は  $A \rightarrow X, X \rightarrow B$  ( $X$  は活性状態の分子) の如く、殊くとも二段からなる階段反應と看する事が出来る。更に  $A \rightarrow B$  なる反應が一般的に  $n$  個の階段を経て



の如く進行する場合を考へ、之に對して著者が曩に得た階段反應の定常速度に對する理論式を適用すると次の如くなる。

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{a_1 w_1} + \frac{1}{x_1^0 w_2} + \frac{1}{x_2^0 w_3} + \dots + \frac{1}{x_{n-1}^0 w_n} \dots (1)$$

$v$  は定常反應速度,  $a_1$  は  $A$  分子の量,  $w_1$  は中間生成物  $X_1$  が  $X_{i+1}$  に變化する確率,  $x_i^0$  は  $X_i$  の假想平衡量で  $x_i^0 w_{i+1} = x_{i+1}^0 w_{-(i+1)}$  で與へられる ( $w_{-(i+1)}$  は  $X_{i+1} \rightarrow X_i$  の確率) 若しも逆反應を考慮する時は  $v = v_+ - v_-$  (+ は正反應, - は逆反應) となり,  $v_+$  は(1)式で與へられ,  $v_-$  は同様に

$$\frac{1}{v_-} = \frac{1}{b_n w_{-n}} + \frac{1}{x_{n-1}^0 w_{-(n-1)}} + \dots + \frac{1}{x_1^0 w_{-1}} \dots (2)$$

で表される ( $b_n$  は  $B$  分子の量)。

次に階段の数を更に増して  $n \rightarrow \infty$  とすれば、上述の一分子反應は數學的には結局一次元的擴散の問題に歸着する。即ち今  $x$  軸上の二點  $x=0$  及び  $x=1$  に於て常に  $c_0$  及び  $c_n$  なる分子の濃度が保たれ、その間に  $x$  の函数として與へられたポテンシャルの場が存在し、絶えず一方に分子が流れるものとすればその定常速度は結局(1)又は(2)で與へられる。但し此の場合  $x_i^0$  に相當する  $c_i^0$  なる量は  $x=i$  に於ける平衡濃度を意味する事になるから活動度係数を  $\phi$  とすれば  $v_+$  に對しては  $c_i^0 = c_0 \phi_i / \phi_0$  又  $v_-$  に對しては  $c_i^0 = c_n \phi_n / \phi_i$  と置く事が出来る。是等の關係を用ひて計算すると結局定常擴散速度は次式で與へられる。

$$v = v_+ - v_- = (c_0 \phi_0 - c_n \phi_n) / J \dots (3)$$

$$J = \int_0^1 \phi / D \cdot dx \quad (D \text{ は擴散係數}) \dots (4)$$

此の式は勿論擴散速度を表すものではあるが、 $c\phi$ なる量を分子内の状態に關する活動度として解するならば、(3)式は又幾の一分子反應  $A \rightarrow B$  の定常速度を表す事になる。此處に注意すべきは(3)式がNernstにより與へられた關係

$$\text{化學反應速度} = \frac{\text{化學力}}{\text{化學抵抗}}$$

に極めて近い事である。即ち反應の前後に於ける内部活動度の差を化學力と解し、(4)式で與へられるJなる積分値が化學抵抗を表すものとすれば両者は全く一致する。従つて吾々は Arrhenius の與へた反應速度に對する概念から出發して Nernst の概念に到達する事が出来たと云へやう。(外山)

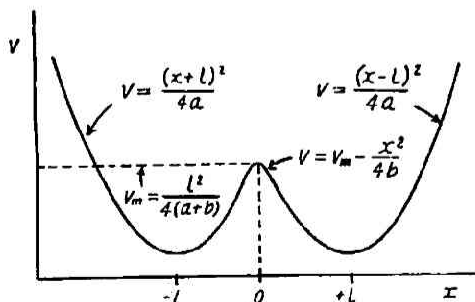
54. 化學反應を分子内擴散現象として理解し得る事に就て

J. A. Christiansen, *Z. physik. Chem.* [B], 37, 374~86 (1937).

一分子反應の速度として著者は前報に於て(3)式を導いたが、次の問題は(3)式の與へる反應速度が果して吾々の經驗と比較して矛盾しないものであるかどうかと云ふ事である。(3)式は微分形に書き改めると  $v = -D/\phi \cdot \partial c\phi/\partial x$  となり、之に定常速度の條件  $\partial v/\partial x = 0$  を入れると

$$D(y'' - V'y') = 0 \dots\dots\dots(5)$$

となる(但し  $y$  は内部活動度、 $'$  及び  $''$  は  $x$  に關する一次及二次微分を表し、又  $V$  は  $\ln\phi$  なる量を表し之はポテンシャルエネルギーを  $RT$  で除したもになる)。此の微分方程式を解く爲には  $V$  なるポテンシャル曲線の形が既知でなければならぬ。そこで今簡單の爲に  $V$  が圖の如き三個の拋物線からなる



ものと假定して(5)式を解くと

$$k = \frac{D}{4\pi\sqrt{ab}} e^{-l^2/4(a+b)} \dots\dots\dots(6)$$

となる ( $k$  は反應速度恒數)、之は更に書き換へると

$$k = \frac{D}{4\pi\sqrt{ab}} e^{\frac{l^2}{4a} - \frac{l^2}{4(a+b)} - \frac{l^2}{4b}} \dots\dots\dots(7)$$

となる。一方我々は經驗的に Arrhenius 式  $k = He^{-V}$  の恒數  $H$  と  $V$  との間には一般に  $\log H = \log H_0 + aV$  ( $a$  は  $T$  に比例する恒數) なる關係が成立し、その結果

$$k = H_0 e^{aV} e^{-V}$$

なる式が成立する事を知つてゐる。従つて此の關係は(7)により説明されるものと考へられる。即ち  $a = b/(a+b)$  と考へられるが更に  $a > b$  なるものとすれば近似的に  $a = b/a$  と置く事が出来る。一方  $a$  及  $a$  は孰れも  $T$  に比例すべきであるから結局  $b$  は  $T^2$  に比例する事になる。従つて(7)式は更に書き換へると次の如くなる ( $H_0', \beta$  は共に  $T$  に無關係の恒數)。

$$k = H_0' T^{-3} e^{\beta A} e^{-A/T} \dots\dots\dots(8)$$

次に平衡恒數に於ても一般に  $K = He^{-A/T}$  に於て  $H$  と  $A$  との間には  $\log H = \log H_0 + \beta A$  なる形の關係が成立し従つて

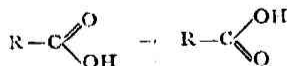
$$\log K = \log H_0 + \beta A - A/T$$

なる事が認められてゐるが、之も(8)式から次の様に導く事が出来る(正反應を1, 逆反應を2で表す)

$$\log K = \log H_0' + \beta_1 A_1 - \beta_2 A_2 - (A_1 - A_2)/T$$

即ち  $\beta_1 \sim \beta_2$  とすれば両者はよく一致する。

今ポテンシャルの谷及山に於ける力恒數を夫々  $p_1$  及び  $p_2$  とすれば、 $p_1 = RT/2a$ ,  $p_2 = RT/2b$  で與へられるから、上述の  $a$  及  $b$  の性質から考へて  $p_1$  は  $T$  に無關係な量、 $p_2$  は  $T$  に逆比例する量である。 $p_1$  が  $T$  に無關係となる事は分光學的にも明かである。之に對して  $p_2$  が  $T$  に逆比例する事は分子内の電場に於て原子が電氣的な極子の性質を持つ爲と考へられる。 $a$  及び  $b$  等に関する以上の解釋を更に確める爲に



なる反應に對して概算を行つてみると  $2\sqrt{a} \approx 9.10 \times 10^{-10} \text{cm}$ ,  $2\sqrt{b} \approx 4.10 \times 10^{-10} \text{cm}$  となり幾の假定を満足する。又反應の活性化エネルギー  $Q$  と  $RT$  との比が一般に2.5附近の値を取る事から、 $Q/RT = l^2/4a$  なる關係を用ひて  $l$  を求めると  $l \approx 1.10 \times 10^{-8} \text{cm}$  となり、之は酸素原子間の距離  $2.6 \times 10^{-8} \text{cm}$  から見て妥當な値と云へる。(外山)

55. 量光放電による窒素の酸化

S. S. Wassiljew, N. I. Kobosew, u. E. N. Erjemin,  
*Acta Physicochim. U. R. S. S.*,

5, 201~242 (1936).

著者等の多数の實驗の結果は NO の生成量  $x$  は

$$\frac{dx}{dt} = K_0 - K_1 x$$

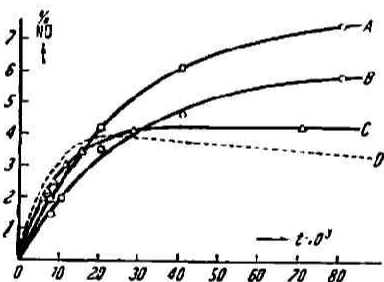
即ち

$$x = \frac{K_0}{K_1} (1 - e^{-K_1 t})$$

に従ふことを示した。  $K_0$  は NO の生成恒数、  $K_1$  は NO の分解恒数であつて放電の電氣的の條件、 ガスの壓力、 ガスの混合比等により異なる値を示す。  $t$  は滯留時間即ち flow method による時ガスが放電の管内に止る時間で、 流通速度の逆数をとる。

NO の分解は熱分解の時には二分子反應で進むことが Nernst によりたしかめられてゐるが此の場合には一次反應で進むやうに見える。

同様の電流密度で壓、 混合比等を同一にし電氣的活性化の方法だけをかへた數例を圖に示す (A, B, C)。



ABCの結果は同一の電氣エネルギーを用ひたにもかゝらず各々  $K_0$ ,  $K_1$  を異にし従つて平衡状態も異つた所へ來てゐる。

かくの如く生成と分解の可逆反應の間の關係が活性化の方法を變化することによつて異るといふ事實はエネルギーの分布状態が電氣的活性化の時と熱による活性化の時と根本的に異なるものであることを示す。

熱力學的に考へても放電内の可逆變化に於けるかゝる平衡の移動は電氣的エネルギー即ち“自由エネルギー”のある時に豫想されることである。そして自由エネルギーの利用は電磁場のエネルギーを化學的活性化に利用しうる程度を差を生ずる所の色々の機構の性質によりきまつてくる。(早川)

56. 高周波量光放電による窒素の酸化

E. N. Erjemin, S. S. Wassiljew, u. N. I. Kobosew,  
*Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 6,

347~370, 531~554 (1937).

NO の生成量と使つたエネルギーの比をエネルギー收量  $a$  とし、 滯留時間  $t \rightarrow 0$  の時のエネルギー收量を限界エネルギー收量  $\bar{a}$  とすると

$$\bar{a} = \frac{K_0}{2.24U} \frac{\text{Mol}}{\text{Kwh}} \quad U : \text{Watt}$$

$$a = \frac{K_0}{2.24UK_1 t} (1 - e^{-K_1 t}) = \bar{a} \frac{1}{K_1 t} (1 - e^{-K_1 t})$$

になる。  $\bar{a}$  はエネルギーが NO 生成に利用され方を示すと考へられる。

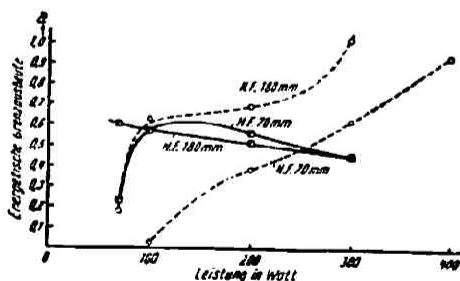
$2.7 \times 10^5 \text{ Hz}$  高周波放電に於ても反應速度式

$$x = \frac{K_0}{K_1} (1 - e^{-K_1 t})$$

はよく適用出来る。 空氣 180 mm  $2.7 \times 10^5 \text{ Hz}$ , 70ワットに於ては低周波 50 Hz の同一工率の場合に比し3倍位のエネルギー收量となる。

高周波及低周波放電で工率がエネルギー收量に及ぼす影響をしらべて見ると壓 180 mm に於ては圖に示す如く高周波の方は工率の増加とともに Energy 利用率が下り低周波の方は増加しつゞける。そして 80ワットの所で兩曲線は交つてゐる。即ち80ワット以下では高周波の方がエネルギーの利用され方がよいが80ワット以上を用ひると低周波の方が利用され方がよくなる。

壓を 70 mm にした時同様の實驗をすると圖に示す



如くになり  $\bar{a}$  逆轉の位置が移動して 200 ワット附近で曲線が交る。

$\text{N}_2\text{O}_2$  の混合比の影響は高、 低周波ともに似た傾向を示す。

$2.7 \times 10^5 - 10 \times 10^6 \text{ Hz}$  迄振動数を變化して見るとほとんど振動数の影響は見られない。

減衰振動を用ひた場合も低周波と比べると  $\bar{a}-U$  曲線は逆轉を起す。

以上の反應動力學的の研究は高周波放電は低周波

放電に比べて化学作用に及ぼす影響に多少の差をみとめることが出来るが總括的に見て同じ傾向の影響を示すと考へられる。

高周波が化学作用に及ぼす特殊性は電磁場が直接分子又は錯分子に影響を及ぼすのではなくて高周波の電流がガスの中を通る時の或特殊の條件によると考へるのが確からしい。

純窒素及空氣に於ける放電のスペクトルをとつて見ると高周波低周波の場合ともにスペクトル線の強さに多少の差があるがほとんど差異がない。唯重要な結果として  $N_2$  の I+group (6200—6000 Å) の所に連続スペクトルを生ずる (6000—5000Å) そして高周波の時は低周波の時の2倍のつよさになつて出てくる。但し壓 70mm 70ワットの時のことである。

このことから  $N_2^+$  又は  $N_2$  の II+group (4665—3159Å) に相當する  $N_2$  がその電子の勵起エネルギーと同じエネルギー (3.15V 又は 3.65V) を中性の  $N_2$  分子と衝突した時に渡してその衝突のために  $N_2$  分子は高い振動状態になり化学的活性になる。それが酸素と衝突して二分子の NO が出来 NO の生成熱に要する (1.8V) エネルギーの残りは光となつて出る。そして運動のエネルギーは反應の色々な階段に關與しうるからして赤の所に連続したスペクトルが出ると考へられる。

かく考へれば此の條件で (壓 70mm 70ワット)  $K_0$  が高周波の時は低周波の時より大きくなることの説明がつく。即ち兩形式の放電に於ては反應機構を同一に考へて活性化の度合ひの異なることが考へられる。尙この場合の  $N_2$  の I-II+ のスペクトル線の強さから Electrontemperature を計算し高周波の方が高いことを示し、Electrontemperature を  $T_e$  とすると勵起した分子の数は

$$\frac{-R}{eRT_e} \quad E \text{ は } 3.15V \text{ 又は } 3.65V$$

反應速度が勵起された分子の數に比例すると考へると

$$K_0 = Ae^{\frac{-R}{RT_e}} \quad A \text{ は恒數}$$

となり、色々な放電の條件で  $T_e$  が色々な値になりそれ従つて  $K_0$  が色々な値をとるといふ假説をのべてゐる。(早川)

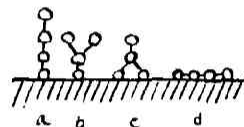
57. 氣體の分子構造と其の收着との關係

K. Peters & W. Lohmar, *Z. physik. Chem.*, [A], 180, 58—78 (1937).

著者は貴瓦スの吸着が Ostwald-Freundlich の式

$a = a \cdot p^{\frac{1}{m}}$  に良く一致して、 $\log a / \log p$  曲線が直線となるが、他の一般の氣體が此れから違背するのは、其の分子構造の差異による物なる事を示さんとし、活性炭に一系列の低級炭化水素の收着を比較した。

先づ  $-80^\circ$  と 0.1—100mmHg に於ける實驗によると、貴瓦斯と構造類似の  $CH_4$  は同じ  $\log a / \log p$  線が直線となり、Kr とは僅かに此の直線の傾斜を異にするのみで、吸着と脱着の等温直線が同一となり、完全に可逆であつた。此の傾斜の差は  $CH_4$  に特徴で、收着に構造と關係ある力が加はり初めた事を意味する。又收着には分子の作用面積が關係が有る事が考へられるが、分子量には關係しない事が解つた。エタンとプロパンの收着 ( $-21^\circ, 0^\circ$ ) になると、最早直線とならず、注目すべきは吸着曲線と脱着曲線とは差異を生じ、後者の方がより低壓となつた。此の不可逆の原因が實驗誤差から來た物でない事を嚴密に確めて、分子構造の差による物として次の假説を提出した。 $CH_4$  分子は球状で皆同一に收着され得るが、エタンは棒状の爲め、表面に於ては、其の長軸を表面に垂直にしたる物と平行にしたる物、(圖參照) 及び傾斜して吸着してゐる物が混在してゐる。垂直の物と平行の物とはエネルギー含量を異にし、従つて表面からの蒸氣壓を異にする。



n-Butane と iso-Butane の吸着様式

氣相の示す壓力は普通の混合法則に従はない此れ等種々の吸着分子の蒸氣壓の總和である。尙各々の型の吸着分子は夫々貴瓦斯と同様の吸着法則に従ふ物とすれば、直線からの違背は此の吸着變形體の混合比が壓力と共に變る爲め、且不可逆なのは脱着の際は、結合の弱い垂直に吸着した物が主に脱着するから、氣相の壓力は強く結合した吸着分子の蒸氣壓で、吸着の際は、弱く結合した吸着變形體の示す壓力であるからと考へ得る。但し此の際、脱着に際してより固く結合した吸着分子はエネルギーに富んだ型に移行し得ない(吸熱過程、又は活性化熱の必要)と假定しなければならぬ。尙著者は上の不可逆等温線は毛管凝縮と表面吸着の混合や、多分子層吸着

によつては説明できない事を述べ、尙著者の假説を確める爲め、分子の大きさは等しく構造を甚だ異にする n-Butane と iso-Butane の吸着等温線を比較した。此の場合等温線の關係は甚だ複雑なれども、良く著者の上述の考へで説明し得た。此の考へは活性化吸着、選擇吸着、不可逆吸着、接觸過程及一般にあてはまる吸着式の純粹理論的誘導の研究に極めて基礎な概念を與へる物であると著者は云つてゐる。

(仲川)

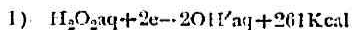
## 58. 光と觸媒の同時作用

L. Pissarjewsky, R. Korabelnik und E. Rynskaja,  
*Acta Physicochim. U. R. S. S.*,

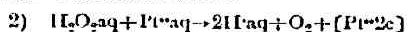
7, 261~88 (1937).

$\text{H}_2\text{O}_2$  が水溶液中で觸媒によつて分解する際に、光の照射によつて觸媒能が如何に變化するかを調べた。用ひた觸媒は葉狀グラファイト、Pt 薄片上に沈着せる  $\text{PbO}_2$  並びに平滑な Pt 及び電着 Pt である。之等の觸媒をいづれもパラフィンで内側を被覆した反應器の底に置きその上に 10cc の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を入れる。上記の反應器の傍に觸媒が入れてない他は全く同様な器を置き光のみによる  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解をも同時に測定する。この値を全體から引去つて光のみによる分解を削除し、光のもとに於ける觸媒による分解のみを知る事が出来る。光は水銀燈の紫外線であつて上方から與へられるので  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を通過した後觸媒表面に達する。

觸媒がグラファイトの時は光によつて觸媒能は 2~3 倍に増大する。 $\text{PbO}_2$  の時も光により少し増加する。この場合には窓ガラスで濾過した光も有效であつた。電着 Pt の場合には光による觸媒能の増加は  $\text{PbO}_2$  の場合より更に小である。平滑なる Pt 或は活性化度の小なる電着 Pt の時は光によつて少し觸媒能が低下するらしい。實驗の結果によると光を當てない時に觸媒能の大なるものほど光による觸媒能の増加率は小であるが、之はこの實驗の方法にも依存する處があると考へられる。光による觸媒能の増加は觸媒中の電子が光の作用を受けるからであると著者は信じてゐる。著者は Pt による  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解反應は活性部分に於ける



なる反應、不活性部分に於ける



なる反應よりなり 2) で出來た原子狀の Pt は觸媒上に沈着すると考へた。短い波長の光は觸媒の活性部分から電子を放出せしめ、長い波長の光は内部光電効果により電子が表面に川るのを助け 1) なる反應を促進するものと考へられる。故に活性部分の多い觸媒では光による促進が認められぬ。併し餘りに活性な觸媒或は不活性な觸媒では不活性部分に於ける  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2e$  なる反應が光により妨げられ觸媒能は却て低下するものと考へられる。

$\text{PbO}_2$  や Pt は光を當てた後に觸媒能が大になつて居る事が認められたがこの方面の研究は目下續行中である。

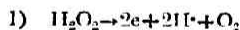
(田村)

## 59. 觸媒と X 線の同時作用

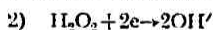
L. Pissarjewsky, S. Tschrelaschwili u. G.  
Ssawtschenko, *Acta Physicochim.*

U. R. S. S., 7, 289~94 (1937).

上記の抄録にあると同様な實驗を紫外線の代りに X 線 ( $1\text{\AA} \sim 0.49\text{\AA}$ ) を用ひて行つた。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の水溶液は 3% のものを用ひたが、之は X 線のみ (觸媒無しで 30 分間照射では何等變化を受けなかつた。Pt 及びグラファイトを觸媒とした時、X 線を之に當てると或場合には觸媒能を増大せしめるが、却つて減少せしめる場合もある。大體に於て増大せしめる場合が多い。紫外線の場合と同様に X 線は觸媒の不活性部分に於ける



なる反應を妨げ、活性部分に於ける



なる反應を促進する。反應 1) を妨げ 2) を促進する作用が同時に現はれるから或時は觸媒能を増し或時は減ずる。尙この他に X 線は觸媒表面の状態を變化し活性中心の数を増減せしめる力があると信ぜられる。尙未發表の研究であるが X 線を當てた後は Pt 片或は Pt ゾルの觸媒能が或時は増し或時は減ずる事が認められる。

(田村)

## 60. 接觸的有極物質

H. Schmid, *Z. Elektrochem.*, 43,

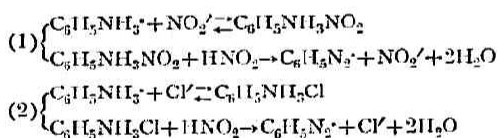
626~629 (1937).

著者は正及び負の觸媒に分解する如き物質を接觸的に有極 (Katalytisch-polar) であると名付ける。従つてかゝる物質 ( $\text{K}_{\pm}$ ) が解離すれば促進物質 ( $\text{K}^+$ ) と

抑制物質 (K-) を生ずる。故に反應系にかくの如き物質を漸次増量すれば之が僅かである場合は反應を抑制するが之が多量に存在する場合反應を促進すると云ふ事が起り得るであらう。従つてかゝる場合に反應速度が接觸の有極物質の或る濃度に於て極小値を示す筈である。かゝる現象は著者等がジアゾ化に於て見出した。例へば鹽酸溶液に於ては 0°C に於て C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>Cl 及び HNO<sub>2</sub> が 0.001mol/l なる場合に 0.05mol/l の鹽酸濃度で反應速度は極小となる。然るに硫酸溶液では之と同一の水素イオン濃度で上述の結果は現はれず、前者が 0.05mol/l より大なる酸濃度で速度の上昇を示すに反し後者は漸次減少する。又鹽酸の場合でも C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>Cl=0.005, HNO<sub>2</sub>=0.001 では最早極小値が認められない。著者によれば鹽酸による場合の反應速度は次式によつて表はされる。

$$v = k'(C_6H_5NH_3^+) \frac{(HNO_2)^2}{[H^+]} + k''(C_6H_5NH_3^+)(HNO_2)(Cl^-)$$

v は反應速度, k', k'' は速度係数である。此の式により鹽酸の接觸の有極性が明かに示される。即ち鹽酸の水素イオンは負觸媒であり、硝酸イオンは正觸媒である。扱てかゝる現象はジアゾ化が次の如き (1) 及び (2) の反應路により進行するものと考へて説明せられる。



即ち水素イオンが小なる場合には主として (1) の反應が起るが鹽酸濃度の増加と共に NO<sub>2</sub><sup>-</sup> は HNO<sub>2</sub> となり C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> の濃度が減少する。従つて (1) が起り難くなるに反し (2) の反應が著しくなる。尚ほ臭化水素酸も鹽酸の場合と類似し接觸の有極物質である。かゝるハロゲン水素酸の如く有極性を持つその他の物質に於ても以上の如き現象が同様に見られるであらう。(松山)

61. 過硫酸鹽による沃化物の接觸酸化 II.

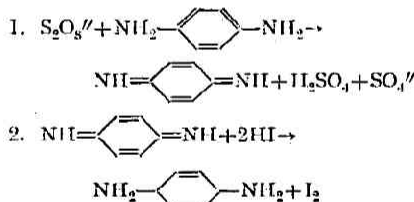
P. V. Afanasiev, *Acta Physicochim.*

*U. R. S. S.,* 6, 905~914 (1937).

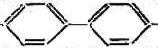
著者は前報(同誌, 同巻, 893~904)に於て K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> と KI の反應は觸媒の存在せざる場合之等反應物質の不解離分子の二分子反應であるとし, Ba<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>,

イオンの促進作用は恐らく第二中性鹽作用によるものであらうと結論した。即ちこの場合には S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> イオンと I<sup>-</sup> イオンの酸化還元反應は同符號イオン間の反撥により起り難いのである。而して Fe, Cu, イオンの觸媒作用はこのイオン間の反應を促進するものと考へられる。

著者は本報に於て反應機作の明らかなこの反應を基に有機分子の構造とその觸媒活性との關係を説明せんとし、構造の明かな種々の有機物質を觸媒として選んだ。先づ脂肪屬ジアミンでは NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> が 13.5%, NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> が 15%, NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> が 28% 反應を促進する。即ちアミノ基間の距離が大となりジアミンの鹽基度が増加する程活性度が僅かに増加する。かゝる脂肪屬ジアミンの活性度は Ba, Al イオンのそれと同程度の小なるもので両者は全く同様な觸媒作用をなすものと考へられる。即ち觸媒分子が反應イオンと電氣的に中性な化合物を結成し過硫酸鹽分子が同時に 2 原子の沃素を酸化する事を容易ならしめる。次に芳香族のジアミン例へば p-フェニレンジアミン, N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミンでは前者は 102%, 後者は 182% 反應を促進する。例へば前者の場合は次の如き反應形式が考へられる。



即ち芳香族ジアミンには可逆的に酸化還元される基を含む結果、過硫酸イオンの酸化等量が沃素イオンが衝突する迄觸媒分子に貯へられ、従つて過硫酸イオンの酸化等量が沃素イオンに移る確率は脂肪屬ジアミンの場合より可成増大するのである。然し乍ら假令分子中にかゝる酸化還元基を有するものでも反應イオンを觸媒に結合せしめる活性原子團即ちアミノ基が唯一なる場合及び 2 つのアミノ基の距離が一つのベンゼン環の直径より大なる場合即ち活性原子團の空間的位置の不當なる場合は觸媒の活性度は非常に減少するのである。例へば前者の例として p-アミノ-フェノールの酸化中間生成物であるキノンモノアミンは沃素イオンを唯一つしか結合し得ない結果沃素分子の生成が困難である。即ち 13% しか反

應を促進し得ない。後者の例としてベンジデン  
 $\text{NH}_2$ -- $\text{NH}_2$  では殆ど沃度分子の生成が不可能で2%しか反応を促進しない。之を要するに大なる活性度を有する觸媒を得んには次の3因子

を考慮すべきである。(1) 反應物質を觸媒に結合せしめ得る2つのアミノ基の存在、(2) この2つのアミノ基の適當なる距離、(3) 活性化障壁を低下する可逆的酸化可能な原子団の存在。(松山)

記 事

第三回理事会 十月二十九日(金)午後一時京大總長室に於て開催、濱田理事長、松井前理事長、堀場常務理事、大幸、喜多各理事、中村、入江、窪川各監事、守谷主事、戸川書記出席報告並に次の事項協議せり。

I. 報 告

九月一日歩兵第九聯隊出兵に際し村上中佐より堀場常務理事創製にかゝる銀膠質殺菌劑四十萬粒製作の依頼を受けたるにつき本會に於て獻納し、それに對し九月五日第九聯隊長陸軍歩兵大佐片桐護郎殿より感謝狀授與さる。

II. 議 事

1. 特許權實施の件
2. 事業資金募集の件
3. 新會長推戴の件

松井會長今回會長辭退されたるに付會長の御推薦により大幸理事を會長に推戴し、松井前會長を理事及名譽會員に推薦することに決す。

第 十 一 卷 正 誤 表

頁	行	誤	正
1	2(脚註)	(1936)	(1934)
239	41(左)	Y. Fujita.	Y. Fujioka.
297	16(右)	M. Akamatsu.	M. Yokoyama and M. Akamatsu.
362	5	$\frac{\partial v_h}{\partial a} = k \frac{b(1-2a+\beta b)}{(1+a\alpha+\beta b)^2}$	$\frac{\partial v_h}{\partial a} = k \frac{(1+a\alpha+\beta b)}{(1+a\alpha+\beta b)^2}$
362	14	$\frac{dx}{dt} = v = k \frac{\alpha P_E}{(1+a\alpha+\beta b)^2}$	$\frac{dx}{dt} = v = k \frac{\alpha P_E}{(1+a\alpha+\beta P_E)^2}$
362	16	$\frac{dv}{dP_E} = k \frac{\alpha(1+a\alpha-\beta P_E)}{(1+a\alpha+\beta b)^2}$	$\frac{dv}{dP_E} = k \frac{\alpha(1+a\alpha-\beta P_E)}{(1+a\alpha+\beta P_E)^2}$
362	18	$P_E = \frac{1+a\alpha}{\beta}$	$P_E = \frac{1+a\alpha}{\beta}$
362	20	$\frac{dx}{dt} = v = k \frac{bq_H}{(1+a\alpha+\beta b)^2}$	$\frac{dx}{dt} = v = k \frac{bP_H}{(1+aP_H+\beta b)^2}$
362	22	$\frac{dv}{dP_H} = k \frac{b(1-aP_H+\beta b)}{(1+a\alpha+\beta b)^2}$	$\frac{dv}{dP_H} = k \frac{b(1-aP_H+\beta b)}{(1+aP_H+\beta b)^2}$