

連鎖反應に就て

市 川 禎 治

緒 言

近來多くの光化學反應及び爆發反應の研究が進むに従つて、それ等の反應が稍々もすれば複雑なる化學反應速度式に支配され、而も反應速度の異狀に大なる點等を説明するには從來の Arrhenius の活性化の理論のみにては不充分であることが判つて來た。こゝに於て吾々は更らに何等か新しき活性化の方法を必要とし特殊なる反應機構を考へざるを得ざるに至つた。かくして生れたものが Christiansen 及び Krammer¹⁾ によりて先づ唱導され、London 及び Kallman,²⁾ Semenov³⁾ 等の人々によりて進展されたる所謂第二次活性化の理論であり、又 Bodenstein⁴⁾ によりて提案されたる連鎖反應機構である。連鎖反應機構の起因及び發達はこれを光化學反應殊に鹽素及び水素の光化學結合に負ふ處が極めて大である。然しこの反應機構は熱反應にも適用することが出来ることは勿論であつて、その最初のものは實に 1907 年 Lind⁵⁾ の臭素及び水素間の反應に関する研究結果を説明せんとして、1916—1920 年に亘りて Herzfeld,⁶⁾ Polanyi⁷⁾ Christiansen 等の人々が各別に連鎖反應機構を採用せし時に在る。

筆者は先きに本誌上に鹽素及び水素の光化學結合、並に一酸化炭素及び鹽素よりフォスゲンの出来る光化學反應に就て紹介し、後藤氏⁸⁾は最近の本誌上に Semenov の爆發反應に関する理論を紹介せられ、城野氏又本輯に就て酸素と水素間の反應に就て紹介せられて居る。これ等によりて連鎖機構の理論及びその實在の反應への適用を理解することが出来るが、筆者はこゝに更らに進んで最近 Brusian⁹⁾ 及び Sorokin によりて發表せられたる理論の簡單なる紹介をなし、併せて

連鎖機構に就て極めて概括的説述を試みようと思ふ。

Brusian 及び Sorokin の理論。

前述の如く Semenoff は Arrhenius の第一次的活性化の外に反應生成物による第二次的活性化を考へ、更に反應容器壁による非活性化に於てブラウン運動の式の助をかりて爆發反應に理論的考察を加へた。彼はかくして到達したる爆發の臨界壓と臨界溫度との間の關係式

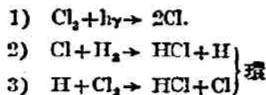
$$\text{Log } p = -\frac{A}{T} + B. \quad (A \text{ は活性化のエネルギー, } B \text{ は熱}$$

傳導に關係を持つ恒數

が多くの爆發反應によく適應することを證明したが今茲處に紹介せんとする Sorokin 及び Brusian の理論は Semenoff のそれを更に普遍的に數學的に取扱へるものである。

今 n_0 を以て熱、光或はその他の方法によりて單位容積内に單位時間に生ずる活性中心體の數とし、容器は最初無限大とする。各中心體は繼續せる數多の中間反應よりなる一組の反應群を経て更に第二のかゝる反應群に入り得るものと考えふ。今かゝる反應群を連鎖環或は簡単に環 (Chain link) と名づけよう。然らば各中心體はそれが何等かの原因によりて失はれる迄は幾つかの環を経て茲處に一つの連鎖 (chain) を形成することになる*。今最初發生したる一つの中心體に着目し、それが一つの環を誘導する可能性を α とすれば、 $1-\alpha=\beta$ はそれが反應

*今判り易くする爲に一つの例をあげれば、鹽素と水素との光化學結合に於て Nernst の連鎖機構をとれば



となり、1) によりて生じたる鹽素原子は即ち光によりて最初發生したる反應活性中心體である。この Cl は 2) 及び 3) の反應を経て 3) に於て生じたる Cl は更に 2) の反應に入る得るものである。即ち 2) 及び 3) の中間反應が形成する反應群はとりも直さず環であつて、かゝる環は遂に Cl が何等かの理由によりて除かれる迄繼續して一つの連鎖を形成するのである。

に與られずに失はれる可能性を示すことになる。然らば一つの最初の活性中心體より出發して s 個の環が成立し、後初めて連鎖が切れる可能性は

$$p_s = \alpha^s (1-\alpha) \dots \dots \dots (1)$$

となる。今かゝる連鎖に於て、それが持つ平均の環の數 (平均の連鎖の長さ、或は單に連鎖の長さ) を ν とすれば

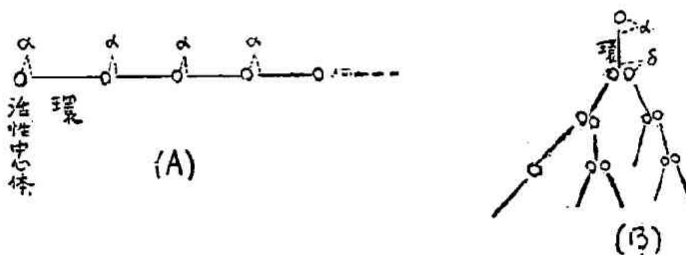
$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\sum_{s=0}^{\infty} s p_s}{\sum_{s=0}^{\infty} p_s} = \sum_{s=0}^{\infty} s p_s \quad \left(\because \sum_{s=0}^{\infty} p_s = 1 \right) \\ &= \alpha(1-\alpha) + 2\alpha^2(1-\alpha) + 3\alpha^3(1-\alpha) + \dots \\ &= \frac{\alpha}{1-\alpha} \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

となる。故に今反應が定常状態に入つた時の反應速度は

$$w = \frac{n_0 \alpha}{1-\alpha} \dots \dots \dots (3)$$

で與へらる。上述の場合は例へば先きに述べた Nernst の連鎖機構の如く一つの環を終る時に初めと同様の活性中心體を生じ、このものが再び次の環を誘導するといふが如き場合で、これを圖示すれば第一圖 A の如き場合である。即ち最初の

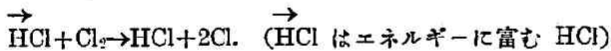
図 一



活性中心體は α なる可能率を以て最初の環を生じ、その終りに出來た活性中心體は更らに同様に α なる可能率を以て第二の環を生じ、次々にかくの如くして一つ

(104) (市川 稔治) 連鎖反応に就て

の連鎖を形成するのである。この様な連鎖を物質による連鎖と云ふ (material chain)。次に第一圖 B で示した様な場合に就て述べる。先づ最初の活性中心體に着目して、そのものは A の場合と同様に α なる可能率を以て最初の還を形成するが、その還に含まれて居る中間反應の反應生成物の有する過剰のエネルギーによりて更に新しき二個の活性中心體を生ずる場合である。例へば先きの Nernst の連鎖に於て 2) の反應によりて生じたる HCl が非常に過剰のエネルギーを有し、このものと Cl_2 との衝突に際して、二者のエネルギーの和が Cl_2 の解離熱より大なる時は Cl_2 は解離して二個の Cl となりて茲處に新しき二個の活性中心體を生ずる様な場合である。即ち



で示される反應が起る事を意味す。かかる反應、即ち一個の活性中心體より二個のそれを生ぜしむる行程が成立する可能率を δ とし、又一個の最初の中心體より出發して經過したる環の總數が S 個となる可能率を p_s とする。今再び最初の一個の中心體に注目し、それが最初の環を生じ、その終結に於て尙一個の中心體より存在しない可能率は $\alpha(1-\delta)$ 、二個の中心體となる可能率は $\alpha\delta$ となる。第一の場合に於て更に環が $s-1$ 丈續く可能率は p_{s-1} 、第二の場合に於ける同様の可能率は、二個の中心體の内一個より $s-1-k$ 個 (k は 0 より $s-1$ 迄變る) の環が續く可能率と今一つの中心體より k 個の環が續く可能率との積で與へらるべきである。故に結局 p_s は

$$p_s = \alpha(1-\delta)p_{s-1} + \alpha\delta \sum_{k=0}^{s-1} p_{s-1-k} p_k \dots\dots\dots (4)$$

となる。これより平均の連鎖の長さ ν' を計算すると

$$\nu' = \sum_{s=0}^{\infty} s p_s = \frac{\nu}{1-\delta\nu} \dots\dots\dots (5)$$

ν は (2) 式の ν であつて連鎖に分岐のない場合の連鎖の長さである。(5) 式に於て

$$\delta\nu=1\cdots\cdots\cdots(6)$$

と置けば ν' は無限大となり、これはとりも直さず爆発の条件である。(5) 式は又次の如く書き變へることが出来る。

$$\frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu} - \delta \cdots\cdots\cdots(7)$$

ν が相當大なる時は $\beta \ll 1$ であるから

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\beta}{1-\beta} = \beta + \beta^2 + \beta^3 + \cdots \simeq \beta \cdots\cdots\cdots(8)$$

とすることが出来る。故に (7) 式は

$$\frac{1}{\nu'} = \beta' = \beta - \delta \cdots\cdots\cdots(8)$$

となり、連鎖に分岐のある時の連鎖破壊の可能率 (β') は然らざる時のそれ (β) に比して連鎖分岐の可能率 (δ) 丈小さいことになる。上述の如く中間反應に於て生ずる生成物の有する過剰のエネルギーの爲に所謂第二次的活性化を供ひ、これによりて連鎖を生ぜしむる時はエネルギーによる連鎖 (Eenergy Chain) と云ふ。多くの爆発反應は物質連鎖反應であると同時にその大なる反應熱の爲にエネルギー連鎖反應でもあり得るのである。

今簡単に活性中心體が他の分子同様の分子運動を爲すものとすれば、ある時間 t に於て成立したる分布は恰もある特定の分子の分布と同様に變るべきである。即ち

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = D \Delta n \cdots\cdots\cdots(9)$$

で與へらるべきである。ここに $n(x, y, z, t)$ はかかる中心體の密度、 D は擴散係數であつて次の式で示さる。

$$D = \frac{1}{3} \lambda C \cdots\cdots\cdots(10)$$

λ は平均自由徑路、 C は分子の平均速度を意味す。(9) は前述の如く中心體の

ブラウン運動の爲にその密度 n の變り方を與へるものであつて、若し連鎖に分歧が起る時は n に比例した増加があるべきであり、又若し連鎖が瓦斯相中に於て切れる時は反對に n に比例した減小が供ふべきである。故にかゝる場合 (9) 式は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + (f-g)n \dots\dots\dots (11)$$

となる。更らに連鎖が容器壁に於て切れる時は容器壁の條件は

$$n=0 \dots\dots\dots (12)$$

となる。尚引續いて第一次的活性化によりて最初の中心體が生成される時、その數を n_0 とすれば (9) は結局

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + (f-g)n + n_0 \dots\dots\dots (13)$$

となる。今空間的にも時間的にも不變の活性化が起り、反應が定常状態に在る時は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0, \quad \Delta n = 0.$$

故に今 $f-g < 0$ とすれば (9) 式より

$$n = \frac{n_0}{g-f} \dots\dots\dots (16)$$

が得られる。一つの環を經過するに平均 q 回の衝突を要するものとすれば、一つの環を經過するに要する時間は

$$\Delta\tau = \frac{q\lambda}{c} \dots\dots\dots (17)$$

となる。故に單位時間に單位容積内で經過する環の數は

$$w = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{(g-f)\Delta\tau} \dots\dots\dots (18)$$

となり、これはとりも直さず反應速度である。又一つの最初の中心體より單位時間に引出される反應速度は即ち (5) 式で與へられたる連鎖の長さとなるべきである。故に

$$v' = \frac{v}{n_0} = \frac{1}{(g-f)\Delta\tau} = \frac{1}{\frac{\beta}{a} - \delta} = \frac{1}{\frac{1}{v} - \delta} \dots\dots\dots(19)$$

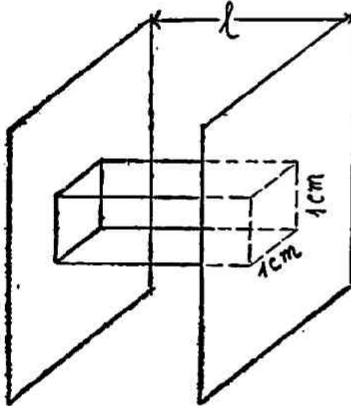
この式より直ちに次の関係が成立する,

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{\beta}{a} \cdot \frac{1}{\Delta\tau} = \frac{\beta}{a} \cdot \frac{c}{q\lambda} \\ f &= \delta \frac{1}{\Delta\tau} = \delta \frac{c}{q\lambda} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(20)$$

或は

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{v} &= g \cdot \Delta\tau \\ \delta &= f \Delta\tau \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(21)$$

第 二 圖



上述の諸關係は悉く容器を無限大とした時であるが、次に第二圖で示される如く、距離 l を有する限りなく擴がれる二つの平行なる平面で限られたる容器をとつて考へる。然る時は先きの (12) の條件は次の如く表さる。

$$n(0, t) = n(l, t) = 0 \dots\dots\dots(22)$$

最初連鎖は瓦斯相に於て分岐せず、又その消失は専ら器壁に於て起るものとすれば、定常状態に於ては

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} = -n_1 \dots\dots\dots(23)$$

これを積分して (22) の條件を挿入すれば

$$n = \frac{n_0 x}{2D} (l - x) \dots\dots\dots(24)$$

となる。今切口 1 cm^2 で長さ l (第二圖参照) の容積内の中心體の数を計算すれば

(108)

(市川 貞治) 連鎖反應に就て

$$N = \frac{n_0}{2D} \int_0^l x(l-x)dx = \frac{(n_0 l^2)}{12D} \dots\dots\dots (25)$$

が得られる。この容積内で毎秒新たに出来る中心體の数は $n_0 l$ であるから、先きに (18) 及び (19) 式を得たるときと同様に考へれば

$$w = \frac{N}{\Delta \tau l} = \frac{n_0 l^2}{\Delta \tau \cdot 12D}$$

又連鎖の長さは

$$\bar{\nu} = \frac{w}{n_0} = \frac{l^2}{12D \Delta \tau} = \frac{l^2}{4q\lambda^2} \dots\dots\dots (26)$$

この式は Somenoff のものとよく一致して居る。即ち w 及び $\bar{\nu}$ は共に容器のデメンションの影響を受けることを知る。

次に連鎖は器壁と同様に互斥相中に於ても何等かの理由によりて切斷され又互斥相中に於て分岐する場合、即一般の場合に就て考へる。今容器は前同様とすれば、定常状態の (13) 式は次の如く書くことが出来る。

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} + (f-g)n + n_0 = 0 \dots\dots\dots (27)$$

n_0 は一定なる故に (27) 式の一般的積分は

$$f-g > 0 \text{ ならば } n = A \cos \sqrt{\frac{f-g}{D}} x + B \sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} x - \frac{n_0}{f-g} \dots\dots\dots (28)$$

$$f-g < 0 \text{ ならば } n = C \cosh \sqrt{\frac{g-f}{D}} x + D \sinh \sqrt{\frac{g-f}{D}} x + \frac{n_0}{g-f} \dots\dots\dots (28')$$

A, B, C, D を (22) の境界条件より定めると

$$n = \frac{n_0}{f-g} \left\{ \frac{\cos \sqrt{\frac{f-g}{D}} \left(x - \frac{l}{2} \right)}{\cos \frac{l}{2} \sqrt{\frac{f-g}{D}}} - 1 \right\} \dots\dots\dots (29)$$

$$n = \frac{n_0}{g-f} \left\{ 1 - \frac{\cosh \sqrt{\frac{g-f}{D}} \left(x - \frac{l}{2} \right)}{\cosh \frac{l}{2} \sqrt{\frac{g-f}{D}}} \right\} \dots\dots\dots (29')$$

—(紹介)—

今 $(f-g)$ を小として (29) (29') を $(f-g)$ に就て展開すれば

$$n = \frac{n_0}{2D} x(l-x) \left\{ 1 + \frac{l^2 (f-g)}{4D} + \dots \right\} \dots (30)$$

となる。 $f-g=0$ とおけば (24) に一致する。又

$$f-g = \frac{\pi^2 D}{l^2} \dots (31)$$

と置けば (29) は無限大となり、即ち爆発の条件である。連鎖の平均の長さを求めれば

$$\bar{\nu}' = \frac{n}{n_0} = \frac{N/\Delta\tau \cdot l}{n_0 l \Delta\tau} = \frac{1}{n_0 l \Delta\tau} \int_0^l n dx = \frac{1}{(f-g) \Delta\tau} \left\{ \frac{l^2}{2} \sqrt{\frac{f-g}{D}} - 1 \right\} \dots (32)$$

(32) を適當に處理すれば (途中の計算は略す)

$$\bar{\nu}' = \frac{8}{\pi^4} \frac{l^2}{D \Delta\tau} \frac{1}{1 - \frac{l^2 (f-g)}{\pi^2 D}} \dots (34)$$

となる。(26) より

$$\frac{l^2}{D \Delta\tau} = 12 \bar{\nu} \dots (35)$$

又 (21) 及び (26) より

$$\frac{l^2 (f-g)}{\pi^2 D} = \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{\nu} \dots (36)$$

故にこれ等を入れば (34) は

$$\bar{\nu}' = \frac{96}{\pi^4} \frac{\bar{\nu}}{1 - \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{\nu}} \dots (37)$$

然るに $\frac{96}{\pi^4} = 1.0147$, $\frac{12}{\pi^2} = 1.2518$ であつてこれ等を共に 1 と假定すれば

$$\frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu} - \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \dots (38)$$

(110)

(市川 貞治) 連鎖反応に就て

$\bar{\nu}$ は前述の如く瓦斯相中に於て連鎖の分岐と切斷とが起る時の連鎖の長さであつて $\bar{\nu}$ は瓦斯相中に於てかゝる現象のない時の連鎖の長さであるから、

$(\delta - \frac{1}{\nu})$ は後者を前者に一般化するに必要な補正の項を示すものである。尚

(31) の爆發の條件は (38) の關係等を用ふる時は次の如くなる。

$$(\delta - \frac{1}{\nu})\bar{\nu} = \frac{\pi^2}{12} = 0.825 \dots\dots\dots(39)$$

次に活性中心體が器壁に於て出来、これら瓦斯相に飛び出して初めて連鎖を形成する場合を考へる。この場合は恰も中心體が器壁より瓦斯相に飛出して他の分子と最初の衝突をした處にその中心體が生成されたと考へて差がない。即ちこれには從來の $n_0(x)$ の代りにかゝる最初の衝突の場所の分配を考ふればよい。今器壁より任意の方向に飛出した中心體が壁よりの距離 ω と $\omega + d\omega$ との間で最初の衝突を爲す可能率は

$$W(\omega)d\omega = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{\omega}{\lambda}} d\omega \dots\dots\dots(43)$$

故に今壁面 1 cm^2 より毎秒飛出す中心體の數を m_0 とすればこの場合 $n_0(x)$ は次の如くなる

$$n_0(x) = \frac{2m_0}{\lambda} \cdot \frac{x}{\lambda} \int_{-\frac{x}{\lambda}}^{\infty} e^{-u} \frac{du}{u^2} \dots\dots\dots(44)$$

又この分配 (44) の重點は

$$\lambda^* = \frac{1}{m_0} \int_0^{\infty} n_0(x)x \cdot dx = \frac{2}{3}\lambda \dots\dots\dots(45)$$

の處に在る。而して反應速度は

$$W = \frac{N}{\Delta \tau} = \frac{1}{\Delta \tau} \int_0^l n_0(x) dx.$$

今 Green の函數を用ひて適宜に處理し且つ上記の重點に重きをおいて他を無視すれば、反應速度は

—(紹介)—

$$W' = \frac{2}{3} \frac{m_0 \lambda l^2 g}{\Delta \tau 2D} \frac{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{f-g}{D}} l}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{f-g}{D}} l} \dots\dots\dots (49)$$

この値は、平行なる二つの平面は共に有効であるから二倍さるべきであり、更に適當に処理すれば次の形になる。

$$W' = \frac{16 m_0 \lambda l^2}{3 \pi^2 \Delta \tau D} \left\{ \frac{1}{1 - \frac{l^2 (f-g)}{\pi^2 D}} + \frac{1}{9 - \frac{l^2 (f-g)}{\pi^2 D}} + \dots\dots \right\} \dots\dots\dots (49')$$

これより f, g に夫々の値を入れて $2m_0$ で割れば

$$\bar{\nu}' = \frac{32}{\pi^2} \frac{\lambda}{l} \bar{\nu} \left\{ \frac{1}{1 - \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{\nu}} + \frac{1}{9 - \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{\nu}} + \dots\dots \right\} \dots (50)$$

は連鎖の平均の長さを與ふ。

次に連鎖反應の時間的經過を知ることは最も興味ある問題であるが、從來この種の理論的考察は極めて稀であつた。筆者の知れる限りに於ては Semenoff の研究があるのみである。時間的經過を知る爲には (13) 式をその儘積分する必要がある。途中の計算は可成り複雑であるから、これを略すと結局反應速度を與ふる式は

$$W = n_0 \bar{\nu} \frac{96}{\pi^4} \frac{1 - e^{-1-\gamma, \theta}}{1 - \sigma} + \dots\dots (r < 1) \dots\dots\dots (66)$$

$$W = n_0 \bar{\nu} \frac{96}{\pi^4} \frac{e^{(\gamma-1)\theta} - 1}{\sigma - 1} + \dots\dots (r > 1) \dots\dots\dots (66')$$

となる。こゝに r 及び θ は次の式で與へらる。

$$\frac{(f-g)l^2}{\pi^2 D} = \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{\nu} = r \dots\dots\dots (62)$$

$$\theta = \frac{\pi^2 D}{l^2} t \dots\dots\dots (63)$$

この $\frac{\pi^2 D}{l^2}$ の次の逆數をとれば次の關係がある。

—(紹介)—

(112)

(市川 貞治) 連鎖反応に就て

$$\frac{P}{\pi^2 D} = \frac{12}{\pi^2} \bar{\nu} \Delta \tau = \frac{3I^2}{\pi^2 \lambda c} = \tau \dots \dots \dots (64)$$

即ち $\frac{P}{\pi^2 D}$ は $\bar{\nu} \Delta \tau$ (連鎖の平均生命) に $\frac{12}{\pi^2}$ を乗じたものに等しい。この大さ τ は連鎖の消失に重大なる関係を有するものであつて、連鎖の平均生命が反応容器のデメンション、瓦斯の壓と関係があることは勿論、温度にも関係あることは (64) 式に瓦斯の速度 c が入つて居ることより明白である。今 $\tau=1$ とおく時は (66) 及び (66') 式は共に

$$W = n_0 \bar{\nu} \frac{96}{\pi^2} \theta \dots \dots \dots (66'')$$

となり反応速度は時間に比例して増加す。又器壁による活性化の時の式は次の如く與へらる。

$$\tau < 1 \quad W = \frac{64}{\pi^2} m_0 \bar{\nu} \frac{\lambda}{l} \left\{ \frac{1-e^{-(1-\tau)\theta}}{1-\sigma} + \frac{1-e^{-(9-\tau)\theta}}{9-\sigma} + \dots \dots \right\}$$

$$9 > \tau > 1 \quad W = \frac{64}{\pi^2} m_0 \bar{\nu} \frac{\lambda}{l} \left\{ \frac{l^{(\tau-1)\theta} - 1}{\sigma - 1} + \frac{1-e^{-(9-\tau)\theta}}{9-\sigma} + \dots \dots \right\}$$

$$\tau = 1 \quad W = \frac{64}{\pi^2} m_0 \bar{\nu} \frac{\lambda}{l} \left\{ \theta + \frac{1-e^{-9\theta}}{8} + \dots \dots \right\}$$

尙著者は進んで反應器が球形、圓錐形、平行六面體の時に反應速度が時間的に如何なる経過を辿るかを求めて居るが茲にはこれを略す。

連鎖反應の理論と反應機構。

Semenoff は先きに述べた如く理論的に

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

なる式を誘導し、この式が多くの爆發反應にあてはまることは彼の研究室に於ける Sagulin¹⁰⁾ の實驗によつて證明された。然し乍らこの實驗的證明によりて吾人の知り得ることは反應容器壁が連鎖を破壊することの事實、及びある種の第三の

物質が反應に毒作用を爲すといふ事實の證明であつて、連鎖反應の機構に就ては多く學ぶことが出来ぬ。されど吾々が一つの機構を有する時にその機構の確實性を見るの一手段として役立たすことは出来る。同様の事はここに紹介したる Sorokin 及び Brusian の理論に就ても云へる。即ち從來の多くの研究者のなせる様に定常状態の反應速度を測定してそれと Sorokin 等の誘導せる反應速度の式とを比較することによりて多少の成果は得られるであらうが、それより直接に反應機構を推論することには多くの困難がある様に思はれる。然らば反應機構は如何にして決定し得るか。

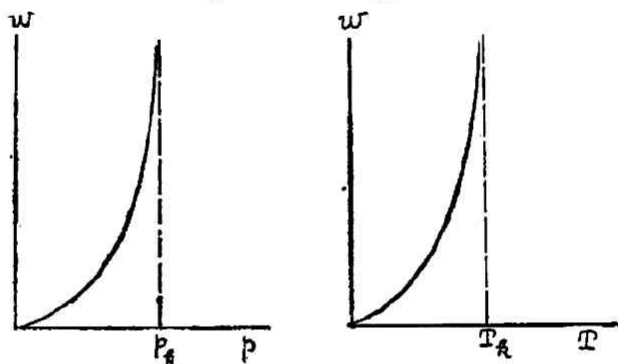
一般に化學反應の機構の決定は決して容易でないが、特に連鎖反應の複雑なる場合に於ては眞の反應機構を知ることは極めて困難である。連鎖反應の研究に當りて先づ吾々の知るべきことは活性中心體は何であるかと云ふことである。換言すれば最初の反應は何であるか、何者が全反應を起す原因となるかといふことである。近來分子の吸收スペクトルの研究から、Franck の理論に従ひて多くの光化學反應に於ては先づ分子の解離を考ふことが屢々ある。その例は上述の Cl_2 と H_2 との反應に於ける Nernst の連鎖機構の第一の反應に之を見ることが出来る。尙この問題に關聯して吾々の興味をひく研究は Polanyi, Semenov, Hinshelwood 等のそれである。Polanyi⁽¹¹⁾ は H_2 と Cl_2 との反應に於て兩者を混合するに先だちて、 Cl_2 を Na の上を通過せしめ甚だ微量の Na の蒸氣を含ませしむる時は、兩者の間に普通の場合よりも更に低き溫度に於て速かに反應が起ることを認めた。彼はこの事實を Na と Cl_2 との反應によりて生ずる Cl -原子が H_2 と作用して連鎖を生ぜしむるものと説明した。従つて全反應を起す原因は全く Cl_2 の解離による原子狀の鹽素に在つて、鹽素分子の解離がこの場合最初の反應であるべきであると結論して居る。又 Semenov⁽¹²⁾ は硫黄の蒸氣の燃焼に於て、酸素が微量の O_3 或は NO_2 を含む時は反應は然らざる時よりも容易に起ることを發見した。この影響は O_3 或は NO_2 の分解によりて生ずる酸素の原子によるも

のとして、本反應に於ける最初の反應は實に O_2 の解離であつて、 O -原子が活性中心體であるとして居る。尙 Hinshelwood も H_2-O_2 混合瓦斯に於て NO_2 が類似の作用を有することを認めて居る。上述の諸事實は反應を促進するものゝ影響より連鎖を生ぜしむる最初の反應を定めた例であるが、反對に反應を妨害するものゝ影響によりても吾々は最初の反應を決定する上に多少の緒を見出すことが來出る。かゝる例も乏しくないが茲にはこれを略す。

次に連鎖の環は如何なる反應群より形成されて居るかを決定するのであるが、これには從來大別して二つの手段が用ひられて居る。即ち一つは Haber, Bonhoeffer, 或は Polanyi 等多く獨逸化學者のとれる方法であるが、爆發反應の際に生ずる焰のスペクトルを研究分析することによりて中間生成物の性質を知らんと努むるものである。その一例は本輯城野氏の紹介になる H_2 と O_2 の反應に関する Haber 及び Bonhoeffer の研究にこれを見ることが出来る。今一つの方法は Bodenstein, Semenoff, Hinshelwood 等の屢々採れる手段であつて、爆發反應をその臨界溫度、臨界壓以下で行ひ、定常狀態に於ける反應速度の測定をなし、以て反應を化學力學的に精密に研究するに在る。彼等の研究によれば比較的低温度に於ては反應は多くの場合全く器壁に於て起り、更らにそれより稍々高き溫度に於ては反應は瓦斯相に於て起りその反應速度も測定し得らるゝ程の大きさである、更らに溫度を一層高くする時は遂に爆發を起しこの溫度に於ては最早や反應の化學力學的研究は不可能である。即ち上述の如く不均一反應と爆發反應との中間に介在する狭少なる溫度の範圍に於て反應を精密に研究して、これによつて反應機構を窺んとするものである。而してかゝる研究によりて得たる結果を爆發反應に適用するには、反應速度は上記溫度の二つの範圍に於て連續的であることを前提としなければならぬ。從來爆發と然らざる場合とに於て兩者はその反應機構に於ても異なるものであるとの説をなす者もあるが、これは爆發に際して臨界溫度、臨界壓の存在等の如き外見上の事實に捉れ過ぎたる議論であるように思はれ

る。上述 Semenov, Sorokin 及び Brusian 等の理論に於ては爆発は一般的に誘導されたる數式に於て一つの特例として取扱はれて居る。即ち本紹介に於ては上記 (6) 式 (31) 式等はその例であつて、反應速度は連續的に變化し遂に爆発に至ると解すべきである。第三圖はこの關係を平易に示すものである。A は一定の組成を有する混合瓦斯を一定の溫度に於て反應せしめた時の反應速度 (縦軸) と壓 (横軸) との間の關係を示すもので、B は逆に壓が一定の時の反應速度 (縦軸) と

第 三 圖



溫度 (横軸) との間の關係を示すものである。 p_k 及び T_k は所謂臨界壓、臨界溫度である。即ち反應速度は p_k 、 T_k に向つて指數函数的に漸近し増大する性質を有するもので、 p_k 、 T_k の近くに於て微少の壓、溫度の變化は反應速度に及ぼす影響が甚大であることを語るものである。従つて反應速度は p_k 或は T_k の兩側に於て不連續でなく、同様の反應機構によつて支配されると見るのが正常である。

今反應の化學力學的研究によりて反應機構を論じたる一例として、最も古典的な前述 H_2 と Br_2 とよりの HBr 生成の反應を示さう。今より約 26 年前 Lind は精密なる研究の結果 $200^\circ - 300^\circ C$ の間に於ては次の如き反應速度式を得た。

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{2}{5} k_{Lind} \frac{[H_2] \sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{10[Br_2]}{[HBr]}}$$

— (紹介) —

(116)

(市川 龍 治) 連鎖反應に就て

連鎖反應機構の知識無き當時に在りてはこの複雑なる反應速度式の説明は困難であつた。然るに前記の如く Herzfeld, Polanyi, Christiansen 等によりて 1919 年に至りて次の反應機構が提出された。

- 1) $\text{Br}_2 = 2\text{Br}$
- 2) $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$
- 3) $\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$
- 4) $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$
- 5) $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$

この反應機構は明かに連鎖機構である。(1) の反應は臭素分子の熱解離であつて 200–300° C 位の溫度では極めて微少の臭素原子の濃度を與ふに過ぎぬ。従つて Br, H 等の中間生成物の濃度は最初の非常に短い時間を経過せば一定の値を保持するに至る。即ち今定常狀態に於ては上述の機構より

$$\frac{d[2\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_3[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0.$$

尚 (1) より

$$[\text{Br}]^2 = k_1[\text{Br}_2]$$

この三つの式より $[\text{H}]$, $[\text{Br}]$ を消去せば吾々は實驗的に得られた Lind の式に到達する。即ち提出されたる反應機構はよく實驗的に得られた反應速度式を満足することを知る。Bodenstein¹⁴⁾ は本反應を同溫度に於て光化學的に研究し、先きに Lind が得たものと同様の反應速度式に達した。而して光化學反應の速度と暗黒反應速度とを比較して、兩者共に反應速度は Br の濃度に比例すべきである故に

$$[\text{Br}]_{\text{光}} = [\text{Br}]_{\text{暗}} \frac{\text{光化學反應速度}}{\text{暗黒反應速度}}$$

と置いて

$$[\text{Br}]_{\text{光}} = [\text{Br}]_{\text{暗}} \times 300 \quad (\text{用いた光は平均の波長 } 4300\text{\AA})$$

—(紹介)—

を得た。而して定常状態に於ては $[\text{Br}]_x$ は一定である故に、(5) の反應によりて分子に結合する Br-原子の数は(1)の反應で光によりて生ずる Br-原子の數即ち吸收されたる光量子の數(a)の二倍即ち $2a$ に等しくなければならぬ。一方に於て光化學反應に於ける Br-原子の濃度より Br の原子間の衝突數を Br 原子の直徑を $3 \times 10^{-8} \text{cm}$ と置きて計算し、これと $2a$ とを比較することによりて有効衝突回數は 10000 に 13 の割合であることを知つた。Bodenstein によれば上述のことはかゝる原子間の反應を取扱へるものゝ最初であると。而して彼の得たる結果は後日の Born 及び Franck の理論的考察とよく一致するものである。尙吾々は近來種々の連鎖機構に於て、Bodenstein の得たものと類似の事實に屢々相遇するのである。即ち Schumacher は O_3 の光化學分解に於て O_3 は先づ



の如く解離するが、逆の反應は極めて起り難く、それには三體間の衝突を必要とすることを述べて居る。又 Bodenstein 自身もフオスゲンの光化學反應に於て、中間生成物たる COCl と Cl との反應によりて COCl_2 の出來難いことを述べて居る。總てこれ等の事實によりて吾々は HBr 生成の反應機構として上記の機構を以て眞であると斷じ得るのである。

近時種々の連鎖反應の機構が研究されるに従ひてそれ等の知識を借りて吾々は一つの連鎖反應系の正確な反應速度式を得ば、ある程度迄その反應機構を推定し得るに至つた。即ち例へば上掲の反應の如く速度式に $\sqrt{[\text{Br}_2]}$ の項を含まば吾々は先づ Br_2 の解離を想像するが如きである。又光化學的には同反應が定常状態に在る時は

$$\begin{aligned} +\frac{d[\text{Br}]}{dt} &= k_1 I_0 [\text{Br}_2] \quad (I_0 \text{ は光の強さ}) \\ -\frac{d[\text{Br}]}{dt} &= k_2 [\text{Br}]^2 \end{aligned}$$

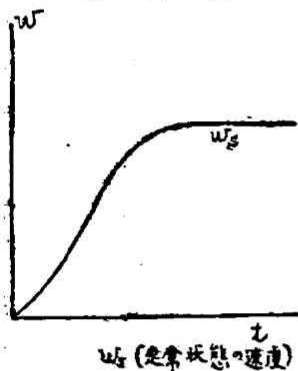
の二者が等しくなければならぬ故に

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} I_0 [\text{Br}_2]}$$

となり、従つて反応速度は $[\text{Br}]$ に比例する故に反応速度式には光の強さ及び $[\text{Br}_2]$ は平方根で入つて来る筈である。故に上記の如き反応速度式に類似のものを得ば吾々は直ちに先づ分子の解離を想像すべきである。

以上は反応の定常状態の研究によりて反応機構を定めんとするものであるが、上述 Sorokin 等は連鎖反応の速度が時間と共に如何に變るべきか、即ち反応が定常状態に入る迄の時間的経過を (66) 式以下の式で與へて居る。筆者は曾つて H_2 と Cl_2 との光化學結合に就て研究し、反応が定常状態に入る迄の反応速度の時間的経過を實驗的に求めたが、かかる時間的経過も亦連鎖反応の機構を窺ふ上に極めて重大な役割を演ずべきことは明白である。何となればかかる時間的経過は直接反応機構そのものと最も密接なる關係を有するからである。筆者の研究に

第四圖



よれば HCl , COCl_2 の光化學的生成は極めて短時間 (HCl の場合には約 $\frac{1}{2}$ 秒, COCl_2 の場合には約 1 秒以内) の内に定常状態に入り、それ迄の反応速度の時間的経過は第四圖の示す如くである。然してその間に於ける反応瓦斯の全壓の變化は微少であつて全壓に比してこれを無視してよい程度である (當量の組成を有する混合瓦斯の全壓 600 m.m の時僅かに 1 m.m 以下の程度)。故に吾々はその間に於ける α , $\Delta\tau$,

δ (Sorokin 等の與へたる意味に於ける) 等はこれを悉く一つの恒數と見てよく、又第四圖の如き経過をとるものとすればこの曲線は

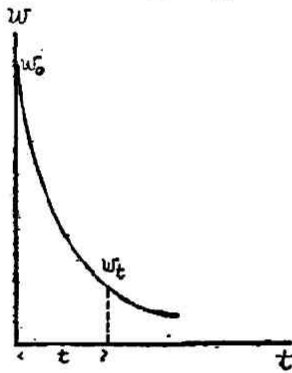
$$\frac{dw}{dt} = A + Bw - Cw^2$$

の如き微分方程式にて表さるべきである。A は光、熱等によりて毎秒最初に生成

せられる活性中心體(吾々の場合光によりて生ずる Cl -原子の數)の數及び α に關係ある恒數 B は α, δ に關係ある恒數 C は活性中心體相互間の衝突、或は活性中心體と他の中間生成物との間の衝突によりてそれ等のものが失はれる可能率と關係ある恒數(即ち HCl の場合 Nernst の連鎖をとれば $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$;

$\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$, $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$, 或は COCl_2 の場合 Bodenstein の反應機構をとれば $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$, $\text{COCl} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$ の如き反應)を意味す。吾々の場合反應速度曲線が第四圖の如き経過をとればその微分方程式は必ず Cw^2 なる項を含み、吾々は連鎖の切断はその一部を上述の如き反應に歸することが出来る。又種々の組

第五圖



成に於ける A, B, C 等を定むれば吾々はそれによりて α, δ 等が互きの組成と如何なる關係に在るかを知り得べく、從つて連鎖の様を推知する手段を得るであらう。尙光を遮斷した後反應速度は筆者の研究によれば第五圖の如き経過を辿る。先きにも述べた様に一般に連鎖反應は物質による連鎖の外にエネルギー連鎖を作ひ連鎖に分歧があると見るのが至當であるが、かかる場合でも若し

$$2\alpha\delta = \alpha' < 1$$

であれば光遮斷後の反應速度は第五圖の如くなるであらう。然らば第五圖の曲線は

$$\omega_t = \omega_0 \alpha'^{\frac{t}{t_0}} \dots\dots\dots (a)$$

ここに ω_t は光の遮斷後 t 秒後の反應速度 ω_0 は光を遮斷した瞬間の反應速度である。又反應が定常状態に入る迄の時間を t_0 とすれば

$$t_0 = \nu_0 \wedge \tau, \dots\dots\dots (b)$$

又(2)式より

$$\frac{\alpha'}{1-\alpha'} = \nu \dots\dots\dots(c)$$

吾々は (a) (b) (c) 三つの關係より α' , $\Delta\tau$, ν を求めることが出来る。 α' , $\Delta\tau$, ν を種々の條件下に定めて研究すれば反應機構決定に向つて更に興味ある新手段となるであらう。

兎に角吾々が將來連鎖反應に向つて更に深く研究を進めんには、色々の困難はあるが何等かの方法によりて極めて速かに反應速度を測定し得る様な新手段に訴ふる必要がある。而してその結果と從來の手段によりて得られたるものとを比較研究せば連鎖反應の真相を何程か鮮明ならしむることが出来よう。かくて連鎖の環に含まれて居る簡單なる諸反應 (例へば $H+Cl_2=HCl+Cl$, $H+H+H_2$ 等々) の真相 (速度恒數の決定等) を知り得れば、化學反應の理論に貢獻すること極めて大なるものがある。

文 献

- 1) Christiansen und Krammer, Z. physik. Chem., 104, 208 (1924)
- 2) Kallman und London, Z. physik. Chem., 2 B, 208 (1929)
- 3) Semenov, Chemical Reviews, 6, 347 (1929)
- 4) Bodenstein, Chemical Reviews, 7, 215 (1930)
- 5) Lind, Z. physik. Chem., 57, 168 (1907)
- 6) Herzfeld, Ann. Physik. (4) 59, 635 (1919)
- 7) Polanyi, Z. Elektrochem., 26, 50 (1920)
- 8) 後藤 物理化学の進歩, 第五卷, (紹) 59
- 9) Eursian und Sorokin, Z. physik. Chem., 12 B, 247 (1931)
- 10) Sagulin, Z. physik. Chem., 1 B, 275 (1928)
- 11) Poranyi, Z. Elektrochem., 33, 554 (1927)

- 12) Semenoff und Riabinin, Z. physik. Chem., 1 B, 192 (1928)
- 13) Hinshelwood and Simpson, Trans. Faraday Soc. 24, 559 (1928)
- 14) Bodenstein und Lütkenmeyer, Z. physik. Chem., 121, 127 (1926)
- 15) 堀場, 市川 物理化学の進歩, 第1巻, 145; 第四巻, (原) 1,