

Photochemical Oxidation of Carbon Monoxide Sensitized by Chlorine

On the Photochemical Formation of Phosgene (II)

By

Mikio Tamura

Abstract

a) The photochemical oxidation of carbon monoxide sensitized by chlorine was studied by the method of thermal analysis of reaction velocity which originated with Prof. S. Horiba. The change of reaction velocity before the photostationary state could be observed by this method with the results as shown in Figs. 1, 2 and 3, the composition of gas mixtures being indicated in Tables I, II and III respectively. Fig. 1 represents the velocity curve for various partial pressures of carbon monoxide, the velocity in stationary state (which was attained in about three seconds after the instant of exposure) being able to be represented by the equation $dx/dt = k(\text{CO})^{\frac{1}{2}}$ in good agreement with Schumacher's results and others'. The effect of partial pressure of oxygen is shown in Fig. 2; the figures in bracket represent the partial pressure of oxygen in mmHg. Curve I pertains to the formation of phosgene, and II, III etc. to the formation of carbon dioxide. The velocity curve makes remarkable change by the addition of oxygen (Curve I $\rightarrow$ II, III etc.). The form of the curve of the carbon dioxide formation indicates that either the chain may branch or a chain link contains a partial reaction involving a reaction between two intermediate products as once proposed by Schumacher and Stieger, though their mechanism as a whole has a thermodynamical defect as Warming pointed out.

b) The quantum yield was measured to be of the order of 10^2 .

c) One of the curve of Fig. 3 indicates the change of reaction velocity after shutting off light. As this curve shows that the reaction velocity decreases exponentially, the probability that each chain link can lead to the formation of the next one seems to be constant, i. e. a chain is considered to be broken in the first order reaction with respect to chain carriers. On the other hand, the effect of light intensity was found to be expressed by the equation $dx/dt = k(\text{light intensity})^{0.64}$. This means that the chain is broken mainly by a reaction between chain carriers at least during exposure. It seems, therefore, that the main chain breaking reactions during exposure and after shutting off light differ from one another.

The Laboratory of Physical Chemistry

Kyoto Imperial University, Nippon

October, 1935.

鹽素を増感劑とせる一酸化炭素の光化學的酸化

鹽素及び一酸化炭素の光化學結合に就て(第二報)¹⁾

田 村 幹 雄

緒 言

一酸化炭素と鹽素よりフオスゲンを光化學的に生成する反應に於て酸素は著しい妨碍作用を呈するがこの際酸素は一酸化炭素と結合して炭酸瓦斯となる。換言すれば一酸化炭素が常溫に於て鹽素を増感劑として光化學的に酸化するのである。一酸化炭素、鹽素及び酸素よりなる混合瓦斯に光を當てた時酸素の量が鹽素の量に比し相當大である時はフオスゲンは殆ど全く生成されず炭酸瓦斯のみ生成される。この反應は Schumacher,²⁾ Schumacher 及び Stieger,³⁾ Rollefson⁴⁾ 等によつて詳しく研究されたがその反應機構は未だ明かでない。又之と類似せる反應を研究してこの反應の機構を窺はんとする試⁵⁾ もあるが未だ成功してゐない。著者は曩に堀場教授により創案せられた熱解析方法を用ひてフオスゲン¹⁾ 及び鹽化水素⁶⁾ の光化學的生成反應の研究を行つたが今又この方法により上記の炭酸瓦斯生成反應を研究し未だ知られてゐなかつた此の反應の特徴の二三を見出したから以下之を簡単に報告する。

實驗方法及び裝置

本反應の如き氣體光化學反應に對する熱解析的研究方法は堀場教授及び市川博士⁷⁾ により始められ其後著者^{1) 6)} も之を用ひその詳細は既に本誌にも報告されてゐるから此處では單に要點を述べるに止める。

反應容器(直徑約 3.7cm. 長さ約 13.6cm. の圓筒でその兩底面は水晶板よりなれるもの)の壁の一部分は極めて小なる鏡を貼付した雲母薄膜よりなる。外部よりこの鏡に光を當てゝその反射光が活動寫眞のフィルムの上に落ち器内の壓力の少しの變化も直ちにフィルム上に記録されるようになってゐる。今反應熱及び分子數の變化による反應器内の壓力の變化を Δp とすれば反應速度 $\frac{dx}{dt}$ との間に次の如き關係が成立する¹⁾

$$K \frac{dx}{dt} = \frac{d(\Delta p)}{dt} + k(\Delta p) \quad (1)$$

反應器内の混合瓦斯のモル數を n , その比熱を s , その比重を δ , 炭酸瓦斯一モルが一酸化炭素及び酸素より生成される生成熱を Q , 反應器の容積を V , 氣體恆數を R , 室溫を T , とすれば

1) 第一報・田村, 本誌, 第7卷(原)49 (昭和8年)。

2) H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem., 129, 241 (1927)。

3) H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physik. Chem. [B], 13, 169 (1931)。

4) G. K. Rollefson, Trans. Farad. Soc., 27, 465 (1931)。

J. Am. Chem. Soc., 55, 148 (1933)。

5) G. K. Rollefson and C. W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., 55, 142, 55, 4036 (1933)。

L. S. Kassel, J. Am. Chem. Soc., 56, 243 (1934)。

6) 田村, 本誌, 第8卷(原)59 (昭和9年)。

7) 堀場及び市川, 本誌, 第1卷(原)145 (昭和2年)。

市川, 本誌, 第4卷(原)I (昭和5年)。

市川, Z. physik. Chem. [B], 10, 299 (1930)。

8) 詳細は第一報¹⁾ を参照せられたい。

K は次式で與へられる。

$$K = \frac{nRQ}{s\delta V} - \frac{RT}{2V} \quad (2)$$

又(1)式の k は冷却速度に關する恒數であつて實驗によつて容易に求められるものである。

我々は(1)式の Δp 及びその時間的變化を上記の光槓杆 (optical lever) 及び活動寫眞フィルムを用ひて詳しく測定する事が出来るから該式によつて照射開始後或は遮光後の任意の時間に於ける反應速度を計算する事が出来る。

實驗裝置はフオスゲン生成反應の研究⁹⁾ に用ひたものと同じである。光源は 1000C.P. のポイントランプであつて光は水晶レンズにより平行にした後厚さ 78mm. の水若しくは $\text{CuSO}_4 + 1080\text{NH}_3$ (normal) の液層を通過せしめたものを用ひた。但し之等の濾光液を入れた器の兩端面は寫眞乾板の硝子よりなる。

實驗材料たる、鹽素、一酸化炭素及び酸素の製法、精製法及び反應器、グリース、壓力計等に對する注意はフオスゲン生成反應の研究の場合と同様である。

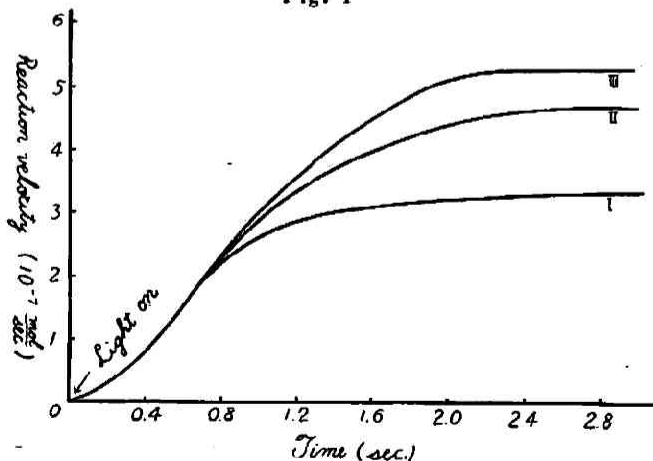
實 驗

Induction period を避けるために反應瓦斯の精製に特に注意し又 Schumacher の方法にならつて先づ一酸化炭素と鹽素を約 20mm づつ目的の壓より過剰に入れ之に光をあてゝ約 20mm. のフオスゲンを生成せしめたる後酸素等を導入した。

A 反應速度と一酸化炭素の壓力との關係

鹽素及び酸素の壓力を略々一定にし一酸化炭素の壓力のみを變へた場合につき實驗した結果 Fig. 1 の如き速度曲線を得た。⁹⁾ 混合瓦斯の組成は Table I に示されてゐる。この場合用ひた光は水層のみを通つた白色光である。Fig. 1 の速度曲線を見ると曲線は始めは時間軸に對し凸であるが照射開始後約 1/2 秒の處に變曲點を持ち約3秒後には時間軸に平行になり反應が定常状態になつた事を示す。斯くの如き變曲點を有する事はフオスゲンや鹽酸生成の反應の時と著しく異つた點である。又反應が定常になるまでに要する時間もフオスゲンや鹽酸の場合に比して著しく長いのである。¹⁰⁾ 定常反應速度は大體 Table I の第7行に示した如くなる。

Fig. 1



9) この場合酸素の量は鹽素の量に比し極めて多量であるからフオスゲンの生成は殆ど全く無いものと做し得る。

10) 定常になるまでに要する時間は實驗條件により多少異なるがフオスゲン生成の時は約0.5~1秒、鹽酸生成の時は約0.2秒であつた。

152 (原報)

(田村) 鹽素を増感劑とせる一酸化炭素の光化學的酸化

Table I

23°C. Light source: a 1000 C. P. Pointolite lamp, operating from a battery supply.

The light was passed through a 78mm. layer of water.

Expt.no	Cl ₂ (mmHg)	CO(mmHg)	COCl ₂ (mmHg)	O ₂ (mmHg)	CO ₂ (mmHg)	Reaction velocity in stationary state (10 ⁻⁶ mol/sec.)	k ₁ ·10 ²
I	52.4	153	21	305	0	34	2.7
II	52.4	258	21	305	0	47	2.9
III	52.4	343	21	302	6	53	2.9

Schumacher は一酸化炭素の濃度と反應速度との關係として

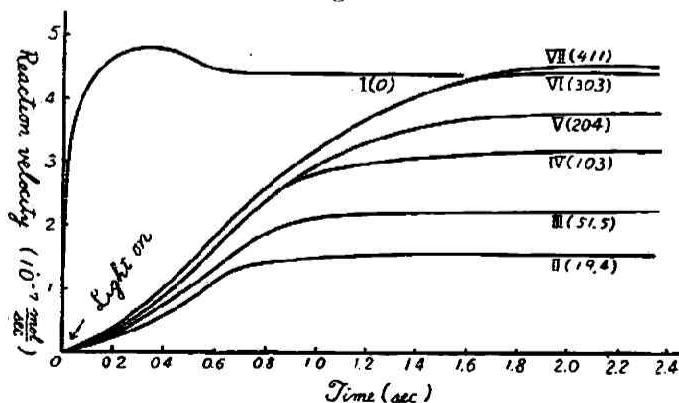
$$\frac{dx}{dt} = k [\text{CO}]^{1/2} \quad k \text{ は恒數,}$$

を與へた。今我々の實驗結果を用ひて k を計算してみると Table I の第8行に示す如く略々恒數となる。

B 反應速度と酸素の壓力との關係

鹽素及び一酸化炭素の壓力を略々一定に保ち酸素の壓力を種々變へて行つた實驗の結果は Fig 2 に示す通りである。圖中の括弧内の數字は酸素の分壓 (mmHg) を示す。混合瓦斯の組成は Table II に與へられてゐる。この場合も用ひた光は水層のみを通過した白色光である。Expt. I に於ては $[\text{O}_2] = 0$ mm. であるからフオスゲンのみ生成されて居るのである。Expt. II に於ては鹽素の量に對し酸素の量が比較的少いから炭酸瓦斯生成の他にフオスゲンの生成も相當起つてゐるわけである。今 Rollefson¹¹⁾ の研究結果を用ひて炭酸瓦斯とフオスゲンの生成量の比を概算してみると Expt. II に於ては 3.4~4 位になる。我々の熱解析方法による實驗に於ては主反應以外のものはその反應熱が小である事が必要である。然るに幸ひ本實驗に於ては炭酸瓦斯生成, $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ の反應熱が 68 kcal¹²⁾ であるに反しフオスゲン生成, $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ のそれは 26 kcal¹²⁾ である。斯くの如くフオスゲンはその生成熱が炭酸瓦斯の約 $\frac{1}{2.6}$ である上に前述の如くその生成量が約 1/4 であるからフオスゲンの生成を無視して假令 (2) 式の

Fig. 2



11) Lewis and Randall, "Thermodynamics" p. 108.

12) M. Bodenstein u. H. Plaut, Z. physikal. Chem., 110, 399 (1924).

Table II

24~25°C. Light source: a 1000 C. P. Pointolite lamp, operating from a battery supply.

The light was passed through a 78mm layer of water.

Expt no.	Cl ₂ (mmHg)	O ₂ (mmHg)	CO(Hg)	COCl ₂ (Hg)	CO ₂ (mmHg)	Reaction velocity in stationary state (10 ⁻⁸ mol/sec.)
I	52	0	180	19	0	43.6 (COCl ₂)
II	52	19.4	180	19	0	15.6 (CO ₂)
III	52	51.5	189	19	1.6	22.2 (CO ₂)
IV	52	103	189	19	1.6	31.8 (CO ₂)
V	52	204	186	19	4.2	37.6 (CO ₂)
VI	52	303	186	19	4.2	44.0 (CO ₂)
VII	52	411	186	19	4.2	45.4 (CO ₂)

Q として 68kcal を採つても約10%の誤差を生ずるにすぎない。酸素の分壓の増加と共にフオスゲンの生成量は減少し Expt. III に於ては高々3%, Expt. IV 以下に於ては1%以下の誤差を與へるにすぎない事がわかる。故に Expt. II 以下に對し Q として 68kcal を用ひた。

Expt. I では [O₂]=0mm. であつてフオスゲン生成の反應のみが起つてゐるのである。之に酸素を入れた場合に Fig. II に見る如く曲線の形が著しく變化する事は注意すべき事である。酸素の壓の増加と共に定常反應速度が増してゐるが之は Schumacher の實驗と同様に酸素の壓の増加よりもむしろ全壓の増加によるものと解すべきであらう。

C 量子生成率の測定及び遮光後の反應速度

量子生成率を測定する爲に水層の代りに $\frac{\text{CuSO}_4 + 1080\text{NH}_3}{90}$ (normal) なる液の厚さ78mmの層を通過した光を用ひた。強い光を得るために CuSO₄ の量が少くしてあるので光の純度はよくないが量子生成率の大體の測定には十分である。上記液層を通過した光は 4700Å 附近に於て最も強いものであるが鹽素の吸収率¹³⁾を考へに入れると平均4400Åとして大過無いものである。扨て17°C に於て [Cl₂]=48mm, [CO]=233mm., [O₂]=282mm., [COCl₂]=25mm. なる混合瓦斯について實驗した結果反應容器中で一秒間に生成される炭酸瓦斯分子の数は 1.5×10^{17} であり一秒間に吸収される光子¹⁴⁾の数は 1.3×10^{14} であつた。従て量子生成率は 1.2×10^3 となるが之は Schumacher 等の得た結果とよく一致してゐる。

上記混合瓦斯の照射中及び遮光後の反應速度の變化の有様は Fig. 3 に示す通である。圖中の曲線は三回繰返して行つた實驗より得たものである。遮光後の反應速度曲線はフオスゲンや鹽酸生成の場合と異り略々

$$V = V_0 a^{1/\tau} \quad (3)$$

で表はし得る。こゝに V は遮光 t 秒後の反應速度、V₀ は遮光の瞬間の反應速度、t は時間、τ は一つの連鎖環に要する時間であつて同一の實驗では恒數と見做し得るものであり、a は一つの連鎖環が次の連鎖環を誘起する可能率である。扨て遮光後反應速度は次の如く漸次減少する。

遮光後の時間 (sec.)	0	0.2	0.4	0.6
反應速度 (10 ⁻⁸ mol/sec.)	24	15	9.5	5.7

13) H. v. Halban u. K. Siedentopf, Z. physik. Chem., 103, 71 (1922).

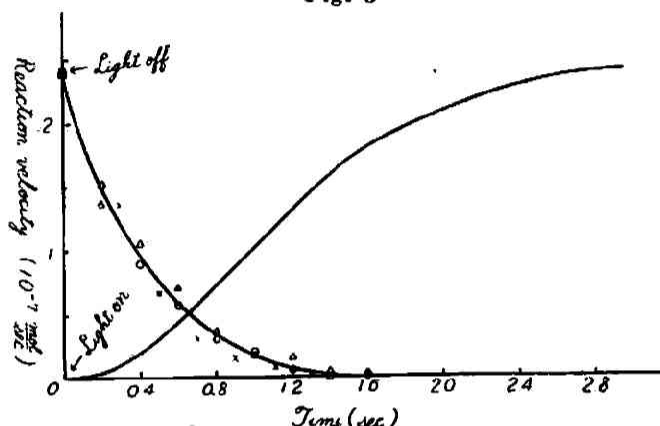
14) 用ひた光は 3800 Å 以下に於てはその強度が非常に小であつて無視すべきものであるからフオスゲンによる吸収は考へる必要がない。

遮光後 0.6 秒以後の値は不正確なるを免れぬから省略した。扨て之等の反應速度の比をとれば

$$\frac{15}{24} = 0.63 \quad \frac{9.5}{15} = 0.63 \quad \frac{5.7}{9.5} = 0.60$$

となり (3) 式の α が大體一定値を取る事がわかる¹⁵⁾。即ち α が恒數從て連鎖は連鎖運搬者と不純物或は反應瓦斯との結合によつて切れるか或は器壁に於て切れる如く考へられる。然るに一方次に述べる如く光の強さと反應速度との關係より考へる時は連鎖は少くとも照射中は主として連鎖運搬者間の結合によつて切れると云ふ結果になり遮光前後に於て主なる連鎖破壊反應が異なるものと想像されるのである。

Fig. 3



D 光の強さと反應速度との關係

本反應は $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ であるから壓力の變化によつて定常反應速度を測定する事が出来る。種々の強さの光で數十秒照射しその爲に起る壓力の變化を熱解析方法に用いた雲母薄膜壓力計で讀んだ。光の強さは種々なる黒さの寫眞乾板を挿入して加減した。Table III は測定の一例である。但し混合瓦斯は上記實驗 C) に用いたものと同一である。

Table III

17°C. $[\text{Cl}_2] = 48\text{mmHg}$ $[\text{COCl}_2] = 25\text{mmHg}$

Expt. no.	CO(mmHg)	O ₂ (mmHg)	Light intensity in arbitrary unit	Time of exposure (sec.)	Pressure change Δp (mmHg)	$\frac{\Delta p}{\text{sec.}}$	$K \cdot 10^3$
I	233	282	5.5	90.0	0.84	0.0093	6.2
II	231	281	13	60.2	1.01	0.017	6.6
III	229	280	42	20.1	0.64	0.032	5.8
IV	228	280	100	15.0	0.86	0.057	6.0

本實驗に於ては一酸化炭素の濃度は殆ど不變であるから反應速度 $\frac{dx}{dt} \left(= 2 \frac{dp}{dt} = 2 \frac{\Delta p}{\text{sec.}} \right)$ と光の強さ I_0 との關係は

$$\frac{dx}{dt} = 2 \frac{\Delta p}{\text{sec.}} = K I_0^x$$

K は恒數

15) フォスゲンや鹽酸の反應の時には遮光後約半秒以後の α に比し遮光直後の α は明に小であつた。

となる。今上の實驗値より x を求めると約 0.64 となる。又之を用ひて K を計算すると Table III の第 8 行に示す如く略々恒數となる。

考 察

A) Figs. I, II 及び III に見る如く照射開始直後は反應速度は大でなくそれより急激に増大し曲線は横軸に對し凸であるが遂に凹に變じ約 2~3 秒後に一定速度となり反應が定常となつた事を示す。この曲線の形より次の如き事が考へられる。

1) 本反應の全般に就て合理的な連鎖機構を呈出し得た者は未だ無いのであるが Rollefson はその連鎖環中の始めの二三の部分反應として次の如きものを考へてゐる。



即ちフオスゲン生成の反應の場合の如く中間生成物として COCl を考へ之が O_2 と速に反應して CO_2 を生じる。そしてこの (3) なる反應は室温に於ては (3') なる反應に比して速いからフオスゲンは殆ど生成されず主として炭酸瓦斯が出來ると云ふのである。我々の實驗結果を見ると炭酸瓦斯生成の場合にはフオスゲンの場合に比し照射開始直後の反應速度は著しく小である (Fig. 2 の曲線 II, III 等と曲線 I を比較されし)。故に Rollefson の考へが間違つてゐるか或はもしこの考へが正しいとすれば (3) 以後の反應に於て再び COCl が出來る迄に要する時間がフオスゲンの場合に比して著しく長いものと考へなければならぬ。我々は反應速度を測るのに Draper effect を用ひた。故に反應熱が飛行のエネルギーとならずに生成分子の内部エネルギーとして保持されてゐる時には反應速度がそれだけ小さく評價される理である。反應直後には反應熱の大部分が分子の内部エネルギーとして保たれてゐるとしても、それが相當長い間 (少くとも 1/10 秒間) 飛行のエネルギーとならずその爲に照射開始直後の反應速度が少く評價されると云ふ見解は分子のエネルギー授受の音響學的研究¹⁶⁾ の結果から考へると妥當でない。

2) 次にそれでは何故に照射開始直後の反應速度が小であるかと云ふ事を考へる必要がある。

a) 既に上に述べた如く一つの連鎖環に要する時間が非常に長いと云ふ事も考へられるが又

b) 反應の初めに於て大なる發熱を伴はない初期反應が主として起つてゐると云ふ事も考へられる。

c) 反應連鎖環の部分反應の中に中間生成物間の結合反應があり従て中間生成物の濃度が相當大になつて始めて反應が可成りの速度を取ると考へる事が出来る。この場合には Figs. I, II 及び III に見る如き變曲點の存在するのは當然である。曩に Schumacher 及び Stieger¹⁷⁾ が呈出した機構は Warming¹⁷⁾ によつて指摘された如く熱力學的に缺陷のあるものではあるが連鎖

16) J. Franck u. A. Eucken, Z. physik. Chem. [B], 20, 460 (1933).

A. Eucken u. R. Becker, Z. physik. Chem. [B], 20, 467 (1933); 27, 219 (1934); 27, 325 (1934).

E. Grossmann, Handb. d. Experimentalphysik. Bd. XVII. 1 (1934).

W. T. Richards, J. Chem. Phys., 1, 863 (1933)

W. T. Richards and J. A. Reid, J. Chem. Phys., 2, 193 (1934); 2, 206 (1934); Nature, 130, 736 (1932) 等を参照されし。田村, 本誌, 第 9 卷 (紹) 264 (昭和 10 年)。

17) E. Warming, Z. physik. Chem. [B], 18, 153 (1932).

環の部分反應中に中間生成物間の結合反應を考へてゐるのは興味ある點である。

d) 連鎖が分枝連鎖である事も考へられる。炭酸瓦斯の生成熱は 68 kcal であり鹽素の解離熱は 57 kcal であるから假令生成された炭酸瓦斯分子が生成熱の全部を持つてゐないでも $\text{CO}_2^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl} + \text{Cl}$ となつて連鎖が分枝する可能性がある。この場合にもやはり變曲點の存在が理解される。¹⁸⁾

B) 遮光後連鎖の續く可能率が一定である事より連鎖は連鎖運搬者と不純物(或は反應瓦斯)との結合により切れるか或は器壁に於て切れるものと考へられる。然るに一方照射中はその反應速度が光の強さの 0.64 乗に比例するから少くとも照射中は連鎖は一部分連鎖運搬者間の結合に依つて切れると考へられる。斯くの如く照射中と遮光後の主なる連鎖破壊反應の異なるのは何故であるか問題である。

a) 本反應に於ては酸素の量が非常に多いから $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO}_2$ なる反應によつて連鎖が切れる事が考へられる。そして照射中に $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$ となる以前に光を吸収¹⁹⁾すれば ClO_2^* となり之が $\text{ClO}_2^* + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{ClO}$, $\text{ClO} + \text{ClO} = \text{CO}_2 + \text{Cl}$ となり再び Cl を生じ從て照射中は連鎖が一次的に切れ難く遮光後は一次的に切れ易いのではないかと考へられるが本實驗に於ては用ひた光が弱く一個の ClO_2 分子が光を吸収する機會は非常に少いからこの様な説明が妥當でない事は明である。

b) 光に依つて負觸媒が出來之が遮光後急に消失する事も考へられるがそれが何者であるか指摘する事は現在では困難である。

結局本反應はその機構が非常に複雑であつて之を明かにするには尙今後の研究が必要である。

摘 要

- 1) 鹽素を増感劑とせる一酸化炭素の光化學的酸化反應を熱解析方法により研究した。
- 2) 一酸化炭素及び酸素の壓力と反應速度との關係を研究したがその結果は Schumacher 等が得たものと同様であつた。
- 3) 量子生成率は 10^3 であつた。又反應速度は光の強さの 0.64 乗に比例した。
- 4) 照射開始後反應速度が定常の値をとるまでの速度變化の有様より考へると本反應の連鎖環の部分反應中に中間生成物間の反應があるか或は本反應の連鎖が分枝連鎖である如く思はれる。
- 5) 本研究の結果よりすれば遮光前後に於て主なる連鎖破壊反應が異なる様である。

終りに臨み本研究中終始御懇篤なる御指導を賜つた堀場先生に對し厚き感謝の意を表す。

昭和十年十月

京都帝國大學物理化學研究室に於て

18) Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reactions", p. 77 (1935)

19) 本實驗に用ひた光は波長が長いので ClO_2 を解離せしめる事はない。