

氣相に於ける水素化合物の酸化の動力學

青 水 宣 正

緒 言 | [I] 理論の考察
[1] 實驗の結果 | 結 語

緒 言

氣相の酸化反應に認められる上限界壓及び下限界壓の現象*は、反應動力學上重要な連鎖の理論で研究されて來てゐる次第である。斯様な限界壓の存在は酸化反應に於ける一つの大きな特徴なのである。

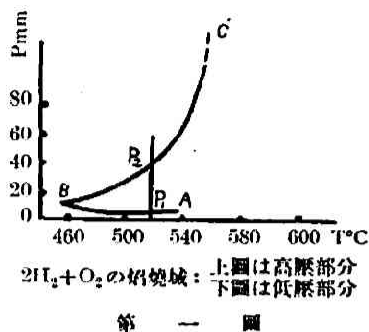
Semenoff は化學的に連鎖の理論が自然な普遍則であり、酸化を取扱ふ理論の發展であることを彼の著書¹⁾の内に詳細に述べてゐるのである。酸化の限界の見地から、瓦斯や蒸氣の酸化は種々の例に就いて研究されてゐる様である。各々の場合に限界の存在することは確認されてゐるのである。併し氣相に於ける酸化反應の一般的性質を示す此等の現象から導かれる結果に物質は必しも正確に従ふものではないのである。この限界現象から導かれる法則と研究對象となる物質の化學的性質との間の關係に就いては餘り研究が試みられてゐない様である。其故に、Semenoff は酸化反應の他の臨界現象と同様に限界壓の存在を確認し、又組織的な方法で可なり廣く一定の化合物に關する反應動力學を研究することが必要であると考へて、Schantarovitsch等により行はれた實驗からして連鎖の性質に就いて總括的な見解を最近發表してゐるのである。扱て此等の研究の爲に選ばれたものは週期率表の第4, 5, 6屬に於ける元素の水素化合物に關してである。此等の元素は總て揮發性が高いので研究上都合が良いのである。Schantarovitsch に依り SiH_4 ²⁾, PH_3 ³⁾, AsH_3 ⁴⁾ 又 Schantarovitsch 及び Jacoblev に依つて H_2S ⁵⁾ の酸化に關する實驗が行はれてゐる。 H_2Se の場合には器壁に於て烈しい不均一系反應が進行し、その爲不幸にして成果を得なかつた。B, Ge, Sb 等の水素化合物に就いても近々發表が期待されてゐるのである。van't Hoff は色々な例に就いて氣相に於ける酸化は混合瓦斯の壓力が、定まつた上限界壓 P_2 以下にある限り可なりの速度で進行する。併し此値を越した壓力にては全く反應が停止すると考へた。かゝる事實は H_2 , CO , CS_2 , PH_3 等の酸化反應に於て認められるが、其他種々の水素化合物の酸化に於ても同様の事を Schantarovitsch 等が認めた。

本紹介に於ては Schantarovitsch 等による SiH_4 , PH_3 , AsH_3 , H_2S の實驗、並びに Semenoff による此等實驗結果を考慮して導かれた酸化の動力學に於ける連鎖の性質を主として記述してみようと思ふのである。

[I] 實驗の結果

氣相に於ける P, S, PH_3 , CS_2 , H_2 , CO の燃焼域には下限界と上限界が存在し、一定の溫度のもとに於ては或る壓力以下及び或る壓力 P_2 以上にては殆ど反應は起らずにこの間にある壓力にて爆發的な燃焼反應が起る。第一圖は H_2 と O_2 との間に於ける反應を例に取つて示し

* 此等の現象は次の書物に詳細に論ぜられてゐる。堀場信吉, 「觸媒作用の理論(觸媒化學)」222-256頁。



持たぬことが示されたのである。van't Hoff は Friedel 及び Ladenburg⁶⁾ の報告を基として彼の著書⁷⁾ に SiH_4 の酸化には燃焼の上限界の存在することを假定した。Stock⁸⁾ は室温に於けるのみならず -70° , -80°C といふ低温に於てすら SiH_4 に高い可燃性のあることを述べてゐる。又或人⁹⁾ によると純粋な SiH_4 は比較的の不活性であつて 100°C 位に加熱されて O_2 と燃焼すると考へてゐる。 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ の場合には $\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{CO} + \text{O}_2$, $\text{PH}_3 + \text{O}_2$ 等の場合と同様に P_1 , P_2 の二限界圧が存在し、其の間の壓力に於てのみ燃焼する。上限界壓は温度の上昇と共に増加し、下限界壓は逆に減少する (第一圖及び第一表)。此の二つの限界を表はす曲線の交點の温度 T_K (第二圖) は燃焼の起り得る最低温度である (第二表)。 SiH_4 の濃度の増加すると共に燃焼域は低温の方に擴がる。従つて T_K の値は小さくなる。即ち濃度の異つたものゝ比較實驗に於て、濃度が増加すると燃焼の上限界は上昇し下限界は降下する (第三表)。

第一表 49% SiH_4

T	P_1	P_2
40	20.2	30.2
60	15.5	38.1
80	13.4	44.9
100	11.4	51.1

第二表

SiH_4 (%)	T_K ($^\circ\text{C}$)
49	37.5
39	96
30	120
14	154

第三表 160°C

SiH_4 (%)	P_1	P_2
14	19.6	35.4
30	14.4	62.8
39	10.0	88.5
49	5.9	136.2

此の結果は H_2 の酸化に對して Haber 及び Oppenheimer¹⁰⁾ の行つたもの、又 CO に對して Hinshelwood¹¹⁾ に依つて得られた結果及び Kopp, Kovalsky, Zagulin, Semenov¹²⁾ に依り得られた結果と相似てゐる。水銀壓力計では非常な正確度が期待されぬので薄膜示差壓力計の偏倚を記録することに依り下限界壓は決定された。下限界壓以下では閃光は見られぬが靜かな反應が続く。壓力が更に減すると反應速度は急速に減する。斯かる方法にて 160°C で實驗された結果は 5 mm に於て全く停止した。同様な結果は $\text{H}_2 + \text{O}_2$ の反應に關して Kowalsky¹³⁾ に依つて得られた。然し C_2H_6 と O_2 との混合瓦斯では之に反して非常な低壓迄反應が続く。第四表には SiH_4 の燃焼の下限界壓 P_1 と尙反應の進行し得る最低壓力 P' の値を示す。 SiH_4 の酸化生成物に關する實驗では Stock に依り得られたものと良く一致してゐる。

第四表

	P_1	P'	$P_1 - P'$
180	5.0	4.20	0.71
160	5.9	5.0	0.9
140	8.0	6.70	1.21
110	10.0	8.5	1.50
90	11.8	10.0	1.80
80	13.4	11.4	2.0

Hinshelwood 及び Dalton¹⁴⁾ は低壓に於ける PH_3 の酸化の研究に於て下限界の存在を發見した。無視し得る程の緩徐反應から爆發に移る突發的な變化の著しい現象は或る條件の下に P

の蒸気の酸化¹⁹⁾ に於ても示された。又 S 蒸気の酸化¹⁹⁾ にても、酸素と水素との結合¹⁷⁾ に於ても然りである。Hinshelwood 及び Dalton の PH_3 の酸化の研究にても同様な結果が見られた。連鎖は氣相中か又は器壁の表面に於て分子の脱活性の爲に破られると考へられるが、氣相中の脱活性は壓力の高い時に、又器壁の場合は壓力の低い時に顯著になる。 PH_3 と O_2 との混合瓦斯は壓力が減ぜられる時に爆發することは以前より知られてゐたことであつて、その臨界壓に於ける種々なる因子の影響が van't Hoff⁷⁾ 及び van de Stadt¹⁸⁾ により研究された。然しながら彼等の研究では何等理論的説明はされなかつたのである。 PH_3 の酸化が連鎖反應であるといふことが考へられ、更に此の見地から研究が企てられて來てゐるのである。此の現象に對して以前提出された簡単な理論によれば活性中間生成物で連鎖が支配され、其の中間物は O_2 及び PH_3 と交互に作用する。又連鎖は容器の壁で破壊される迄續くといふのである。要するに Hinshelwood 及び Dalton の研究では O_2 と PH_3 との間の反應の速度は或る臨界壓以下では無視し得る程小さいが此の臨界壓では爆發が起る。此の突發的變化は酸化が連鎖反應であるといふ理論より説明される。その臨界壓では連鎖は器壁で破壊されるより更に急速に發達する。この臨界壓にては次の關係が導かれる。

$$P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{PH}_3} \left(1 + \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{O}_2} + P_{\text{PH}_3}} \right) = \frac{\text{const.}}{d^2} \quad \left(\begin{array}{l} d : \text{反應管の直徑} \\ P_{\text{N}_2} : \text{N}_2 \text{ 又は他の不活性瓦斯の壓力} \end{array} \right)$$

此の式は P の蒸気の酸化に對して Semenoff¹⁹⁾ に依り見出されたものと類似してゐる。即ち 1) 不活性瓦斯が存在しない時には PH_3 と O_2 との壓力は逆比例の關係にある。2) 混合瓦斯は A 又は N_2 の存在で容易に爆發する。3) 爆發點に於ける PH_3 と O_2 との壓力の積は容器の直徑の平方に逆比例する。然しながら實際の舉動は上式とは幾分偏差を示す。即ち a) 不活性瓦斯が存在せぬ時 $P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{PH}_3}$ は全く一定ではない。併し $P_{\text{O}_2} = P_{\text{PH}_3}$ の時には極大を通る。b) 不活性瓦斯の影響は計算上より幾分小さい。c) 容器が大いと積 $P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{PH}_3} \cdot d^2$ は増加する傾向がある。上記の理論式の誘導に際しては連鎖の破壊は器壁に於てのみ起ると考へたのであるが、實際に於ては氣相中でも破壊されるから斯くの如き偏差を示すのである。Schantarovitch により行はれた實驗にては、 PH_3 と O_2 との混合瓦斯に於ける溫度と二つの限界壓との間の關係は SiH_4 の場合に彼が見出したものと全く類似してゐる。 PH_3 の濃度の異なる (例へば 90~95% PH_3 の如き) 混合瓦斯の舉動を研究することは困難である。それは混合容器内で燃焼してしまふからであり、又他方非常に低い混合瓦斯 (10% PH_3) は如何なる壓力の下に實驗されても常溫 (15°C) では爆發しない。常溫にて燃焼の起る $P_{\text{PH}_3}/P_{\text{O}_2}$ の最低比は Dalton に依り得られた値と一致し、其は 0.11 である。log p と溫度の逆數 $1/T$ との關係を求めると直線が得られる。斯様にして極大壓は次式にて溫度の函數として示され得る。

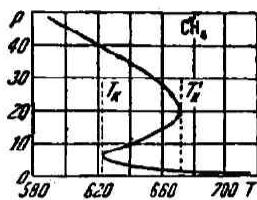
$$\log p_2 = \frac{A}{T} + B \quad \text{或は} \quad p^2 = a e^{-\frac{E}{RT}} \quad R, E \text{ は恒數}$$

實驗結果から得られたものは次の如くである。

$$A=650, B=3.9, a=7.9 \cdot 10^3, E=3050$$

SiH_4 及び PH_3 の實驗より Schantarovitch は類推を以て H_2S の場合にも臨界壓の存在を期待した。然し此の反應に關して文獻に見られる資料^{20) 21) 22) 23) 24)} は上限界及び燃焼域の半島形に就いては何等詳しい説明を與へてゐない。爆發に對し要求される壓力より低い時には反應速度は或る誘導期間後に急速に増し極大値に達する。其の後は H_2S が消費されて結果としてその値は減ずる。爆發上限界以上の壓力にては爆發は或る時間後れて起る。此の大きさは溫

度及び壓力に關係する。 H_2S の酸化は飽和炭化水素の酸化に可なり類似してゐることがSemenoff に依り指摘された。飽和炭化水素は既知の如く例へば SiH_4 や PH_3 の様な化合物とその舉動が異なるものである。Neumann 及び Serbinov²⁰⁾ 又は他の人々^{21) 22)} は次の様なことを示した。 CH_4 及び C_2H_6 と O_2 との混合瓦斯の場合に於て温度の増加に伴ふ爆発下限界壓の減少は温度が十分高いと殆ど認められない。 T_K と T_K' (第二圖) との間の或る狭い温度内では三つの燃焼限界が存在する。即ち低壓の P_1 、高壓の P_2 及び第三壓の P_3 である。壓力が P_1 と P_2 との間又は P_3 以上に存在する場合は混合瓦斯の燃焼が起る。一方此等の條件が満足されぬと比較的緩徐な反應が起る。 P_1 と P_2 との間では爆発は長い誘導期間の後起る。其の誘導期間の間では、 P_2 以上の壓力に於けると同じ次數で緩徐反應が起る。 P_1 と P_2 との間に存在する壓力にて起る爆発反應はそれの誘導期間内に起る反應及び P_2 以上の壓力にて起る反應とは異つた機構に従ふ。 H_2S の場合にもかゝる燃焼の性質が實驗にて認められるのである。



第二圖

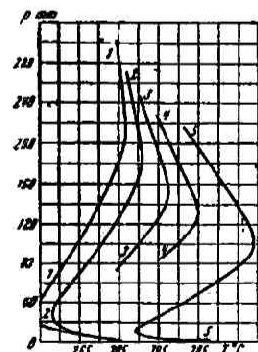
AsH₃の酸化の研究に於ては或る豫期されなかつた結果が得られた。此の水素化合物は SiH_4 、 PH_3 等とは其の機構が異つてゐるのである。 AsH_3 の酸化は CH_4 、 C_2H_6 等の如く温度と壓力との廣い範圍に於て起る、そして十分に高い温度に於てのみ爆発する。其の爆発は全く熱的性質のものである。燃焼域は明かな下限界を示す緩徐反應の廣い境界で圍まれてゐる。茲では炭化水素の場合に其の結果を曖昧にする様な不均一系反應は存在しない。それ故に緩徐酸化反應の下限界に及ぶ温度、混合瓦斯の組成、反應容器の大きさの影響を調べることが出来る。

i) 温度による影響

SiH_4 、 PH_3 、 H_2S は大體に類似の燃焼曲線を示し、下限界壓は温度の降下すると共に増加し、上限界壓は逆に減少する。 PH_3 と O_2 との混合瓦斯は最も可燃性なものである。 H_2S が異なるのは比較的その燃焼に高温度を要し、又第三の限界を持つ。此の限界値 P_3 は異なつた機構で進行する緩徐反應の結果として現はれ、此の機構に於ては P_3 は熱爆発に相當する瓦斯の壓力を示す。第二圖に H_2S に關する燃焼域の曲線が示されてゐる。

ii) 混合瓦斯の組成による變化

SiH_4 及び PH_3 の酸化に於ては O_2 の濃度が小さければ小さい程可燃性である。他方 H_2S の燃焼は O_2 の濃度が高い程都合が良いのである。第三圖は60~90% O_2 を含有する混合瓦斯が9mmの直径の圓筒容器で行はれた結果である。 O_2 の濃度の増加に従ひ燃焼域は低温の方に移動してゐる。即ち燃焼性を増してゐる。此の點に關しては H_2S は H_2 と CO とに似た舉動をする。そして上述の如く SiH_4 、 PH_3 とは全く反對の現象を示すのである。 H_2S に於ける O_2 濃度の影響の詳細なる研究が22mmの直径の容器で温度362°Cの時行はれたが、其の結果は次の如くである。第四圖には燃焼域(上及び下限界)が $P_{\text{H}_2\text{S}}$ と P_{O_2} との座標で與

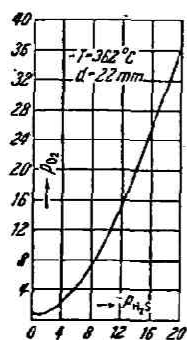


$\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ の混合氣體に對する燃焼域

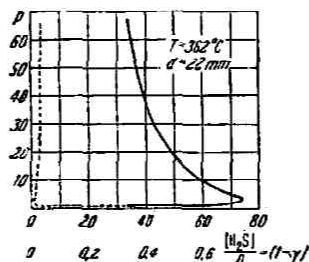
1=10%, 2=14.3%, 3=25%, 4=33.3%, 5=40% H_2S

第三圖

へられてゐる。第四圖には同じ燃焼域が P (全壓力) 及び $1-\gamma$ (混合瓦斯に含有されてゐる H_2S , $1-\gamma = \frac{(H_2S)}{P}$) の座標で與へられてゐる。上限界に相當した曲線の上の部分に關しては、



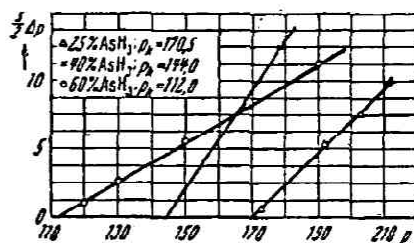
第四圖



第五圖

其の資料が得られてゐない。然し曲線の中間部は後に述べる理論的な考へで畫かれよう(第五圖の點線)。 SiH_4 , PH_3 の場合に於ては上限界 P_2 は式 $P_2 = k(1-\gamma)$ 又は $P_2 = k \frac{1-\gamma}{\gamma}$ に依つて混合瓦斯に於ける O_2 の百分率の函數として表はされてゐる。 H_2S の場合には $P_2 = k \frac{\gamma^2}{1-\gamma}$ の式によつて表はされる。茲に γ は全壓に對する O_2 の分壓の比である。

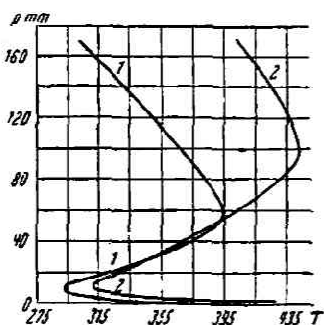
第六圖は AsH_3 の場合に於て混合瓦斯の百分組成が P_K に與へる影響である。圖に於て P は全壓、 $\frac{9}{5}4P$ は酸化された混合瓦斯の實際量に相當する壓力の減少である。實驗は直徑 10cm の容器にて $50^\circ C$ で行はれてゐる。此の圖から分かる如く混合瓦斯の AsH_3 の濃度が増加するに従つて下限界は減する。曲線の傾斜は AsH_3 の濃度の小さい混合物から初つて漸次増し化學量の混合に對する極大に達すると AsH_3 の濃度が増すに従つて再び減する。



第六圖

iii) 容器の直徑による影響

H_2S の酸化に於ては三つの限界にて境され、其の域内にて燃焼が起る。其處には二つの臨界溫度 T_K 及び T_K' が在り、 T_K 以下では第三の限界のみ、 T_K' 以上にては下限界のみ存在する。Semenoff により與へられてゐる下限界及び上限界燃焼域の説に従ふと、上限界は直徑には餘り關せず他方下限界は直徑と共に降下する。臨界溫度 T_K' は直徑の減少に従ひ上昇する。容器の直徑の影響による實驗は第七圖に與へられてゐる。上の理論的推定を實驗の結果は良く確めてゐる。 PH_3 の場合も上記の H_2S の場合と同様連鎖説に従ふ。Schantarovitsch 及び Emeleus²⁹⁾ に依れば SiH_4 に對しても同じ關係の在るのが見られた。

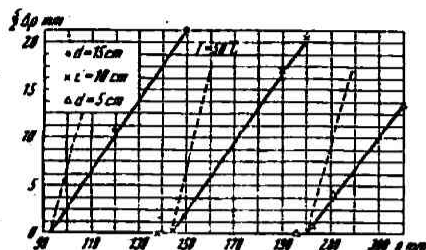


40% $H_2S + O_2$ の混合氣體の上限燃焼域に及ぼす容器の直徑の影響。1— $d=22$ mm, 2— $d=9$ mm

第七圖

次に AsH_3 の酸化* の場合に就いて少し述べてみる。容器の直徑の影響を研究することは觀測される現象の性質を知る上に或る光明を與へることが期待されるのである。第八圖及び第五表には直徑が夫々 15, 10, 5cm の容器の

* 主反應は次の方程式に従ふ。 $2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$ 。器壁には As_2O_3 が附着し、與へられた實驗條件の下では水は氣相状態にて残る。斯様にして、5分子の内3分子が氣相にて留る。



種々なる初圧及び容器の直径に對する
混合氣體 $\text{AsH}_3 + \text{O}_2$ の消費の程度

第 八 圖

第五表 $t=50^\circ\text{C}$

No.	$d=15\text{cm}$		$d=10\text{cm}$		$d=5\text{cm}$	
	P_0	$\frac{dP}{P_0}$	P_0	$\frac{dP}{P_0}$	P_0	$\frac{dP}{P_0}$
1	150	21.25	2000	20.5		
2	138	15.5	167	8.5		
3	120	10.5	160	5.0	310	13.5
4	100	2.25	150	2.45	281	4.0
5	95	0.5	145	0.25	272	0.5
6	85	0.0	138	0.0	265	0
	$P_K=94$		$P_K=143$		$P_K=271$	
	$P_K \cdot d=1410$		$P_K \cdot d=1430$		$P_K \cdot d=1355$	

50°C に於ける臨界壓の實驗結果を示す。茲に P_0 は初壓である。相應した臨界壓は 94, 143, 271mmHg である。斯様にして大いさの異つた容器では初壓及び溫度が同一であつたにもかゝらず、全く異なつた舉動をする様に見える。直径 10cm の容器では混合瓦斯は三日間以上變化せずにあつた。一方 15 cm のものでは比較的強い反應が進行し、そして器壁には As の酸化物が附着するに至つた。 P_K と d との間の關係は式 $P_K \cdot d = \text{const.}$ で示される。第五表から分る如く、 P_K と d との積は直径が 3 倍に増加されても唯 1% の變化を見るに過ぎないのである。

iv) 不動氣體の影響

連鎖の理論に従ふと、不動氣體を加へることは下限界及び上限界に影響を與へる。不動氣體にて與へられた混合氣體を稀薄にすると、混合氣體の分壓の上限界は減少する。そして $P_2 + P_1 = \text{const.}$ なる關係が成立する。 P_1 は不動氣體の分壓である。下限界も又次の關係に従つて減少する。 $P_1 \left(1 + \frac{P_1}{P_1}\right) = P_1(P_1 + P_1) = \text{const.}$ PH_3 に関する初期の結果及び Emeleus の最近の實驗はかゝる式の妥當性を確かにした。

v) 活性混合氣體の影響

Dalton²⁰⁾ は彼の實驗の結果として O_2 と PH_3 との混合物は水分の存在に於てすら高壓にて安定である。然しながら、若し壓力が減ずると混合氣體の爆發する如き状態に達する。爆發の起る壓力は O_2 の濃度の高い混合物に對して小さい。 PH_3 を増加する場合反應速度は初めは急速に増加し其後は漸次増す。爆發壓は不動氣體の加へられることにより減少することは前述した所である。連鎖機構にて反應が起り氣體内の三者の衝突により脱活性されるといふ簡単な假定を置くと此の結果は説明がつく。Dalton に依り得られた結果は

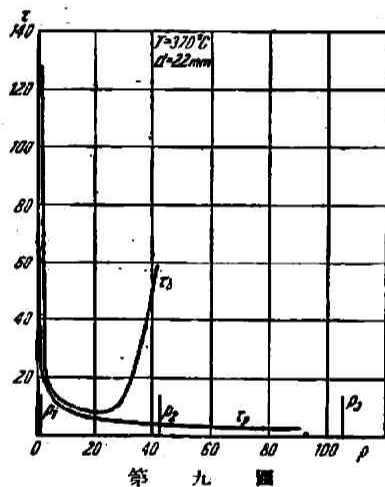
$$[\text{PH}_3] = \frac{4.3 \times 10^{-4} [\text{O}_2] + 10 \times 10^{-4} [\text{O}_2][\text{N}_2]}{1 - 9.1 \times 10^{-4} [\text{O}_2]} \quad [] \text{ は氣體の分壓を示す。恒数は實驗資料より決定}$$

したものである。Emeleus は C_2H_4 の如き代表的負觸媒が 1~2% の量で存在すると SiH_4 の酸化の上限界は可なり減少されることを示した。他方 NO_2 は CO と H_2 との混合氣體の上限界を増し、 PH_3 の場合には NO_2 は上限界を可なりの程度に減ずることが知られてゐるのである。Schantarovitch に依れば SiH_4 の場合には、 NO_2 の可なり多量の時は例外として此の添加の影響が CO と H_2 との場合に似てゐる。 NO_2 が SiH_4 と O_2 との混合氣體に加へられ

ると燃焼の温度は $\text{CO} + \text{O}_2$ 又は $\text{H}_2 + \text{O}_2$ の場合の如くに減少するのが見られる。

vi) H_2S の燃焼域外の反応に就いて

燃焼域の下限界より下又は上限界より上の壓力にては比較的緩徐な反應が起る。此等の反應は或る加速を 作りそれから速度が一様に徐々に下る 可なり長い誘導期間で特徴付けられてゐる。上限界以上の壓力にては反應の速度は壓力と共に増加し 第三の 限界に達すると爆發する。此の緩徐反應に起る或る現象を説明する爲に 幾らか豫備的實驗がなされてゐるが、此の反應に關してもつと詳細な研究が特にその機構の點に於てなされることが望まれるのである。既に述べた如く限界内に 於ける燃焼には長かれ短かれ誘導期間が存在するのである。燃焼域外に起る反應は又域内にても起る。唯後者の場合には、多少短い時間 τ_0 の後に反應がもつと烈しい燃焼を経過すると云ふ差異がある。緩徐反應の特性的因子の一つは誘導期間 τ_p である。 τ_0 の時間内では反應が非常に小さくて、壓力計は壓力の變化を記録することが出来ぬのである。薄膜示差壓力計を用ひて 370°C にて誘導期間を研究する場合に、 τ_0 が壓力の増加と共に圓滑に減ることが認められた。第九圖及び第六表には其の結果が示されてゐる。第九圖に



第 六 表

40% H_2S ; $T=370^\circ\text{C}$; $d=22\text{cm}$					
Pmm	$\tau_p\text{sec}$	Pmm	$\tau_p\text{sec}$	Pmm	$\tau_p\text{sec}$
0.4	60	11.5	8.3	62.3	3.7
0.8	46	14	8.0	78	3.3
1.2	30	28	5.2	82.5	3
2.03	20	38	4.8	93	1.4
3.6	15	47	4.0	—	—
8	10.4	58	3.8	—	—

於て垂直線は燃焼の限界 P_1 , P_2 , P_3 を示す。緩徐反應の誘導期間は次の法則により壓力と共に變化することは容易に見られる。 $\tau_p \cdot P = \text{const.}$ 此の關係は燃焼域の外に於ても又内に於ても成立する。 $\tau_p \sim \tau_0$ の差は實際には域内の真中には無くなり、限界の近傍にては非常に大きくなる。此の事は 1) 燃焼限界の近傍に於ける爆發は緩徐反應にて其の系に或る變化が齎されて後起る。2) 其の限界以内に於ては爆發は實際には變化を受けてをらぬ系に生ずる。其の故に、反應生成物の少量の加成が燃焼に如何に影響するかを調べるのは興味あることである。尙此の問題に關しては後に述べることにする。 S の蒸氣、 S の無水酸及び水蒸氣の影響を見る實驗に於て、燃焼域及び誘導期間 τ_0 に及ぼす反應生成物の少量の添加の影響は殆んど存在せぬか又非常に小さいことが示された。

vii) AsH_3 の酸化に於ける反應生成物及び其の被害現象

AsH_3 の酸化の結果から生ずる沈積物は主として As_2O_3 であり、又金屬 As 及び或る低級の As 水素化合物 (AsH_2) の少量も存在する。これは Moser 及び Brookle にて與へられた

ものである。

AsH_3 の酸化に於て、壓力の減少(消費された混合氣體の量)は混合氣體の初壓が如何にあろうとも理論値の $\frac{1}{3}$ を超ゆることはないのである。此の事實は反應生成物の被毒作用に由るものであらうと考へられるのである。此の場合に、反應が存在してゐるか否かは壓力の減少で判斷されるのみならず、又器壁の濃厚な曇りの存在で知られる。反應の速度は先づ時間と共に増加し極大に達する。それから曇りの現れる瞬間に減少し始める。此の點を説明する爲に、實驗結果を述べて見る。

1) 既に使用されて來たのと同じの容器(直徑 10cm, 初壓 180mm, 溫度 50°C)を用ひ、十分に真空になして氣體の新しい混合物を再度 180mm 迄満した。80時間十分に經過した後にすら壓力の變化は認められなかつた。併し、同一條件で新しい容器を用ひると P は數分にして 10mm に達する。

2) 混合氣體及び附着物を含有した容器を真空にすることなしに反應が既に數時間經過した後($P_0=180\text{mm}$), 更に混合氣體が 300mm 迄加へられたが壓力の減少は認められなかつた。 $P_0=300\text{mm}$ にて新しい容器では、數分の後 ΔP は 30mm に達した。

3) 反應が尙繼續してゐる間は、混合瓦斯を更に加へると、全く小さいものではあるが混合物中に或る變化が起る。

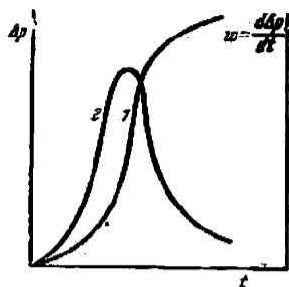
4) 若し容器が高溫度に加熱されて空氣が器壁から其の附着物を除く程に通され、後容器を真空にし $P < P_K$ の一定壓 P にて新しい混合瓦斯を入れると反應は全く新しい容器に於けると同様に進行する。

5) 若し容器内にガラスの破片が入れると、上述の附着物で器壁は覆はれ、其の中に混合物を注入すると弱い反應が起る。 300°C にては其の固體物質は蒸發し、連結されてゐる溫度の低い管の方に移動する、そして容器は透明となり被毒現象はなくなる。曲線 $(5/2\Delta P, P)$ の傾斜は理論的に要求されたものを満足する。

低溫にて消費される AsH_3 の異常な量は反應生成物の被毒によることは疑ひないのである。

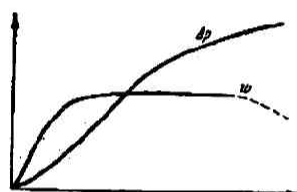
水素化合物の酸化に關し、 SiH_4 , PH_3 , H_2S 等が比較的類似の舉動を取るに對して炭化水素, NH_3 等は異なつた舉動を取る爲に二つの群に分つて論ぜられるのである。炭化水素の類に迄渡つて論ずることは複雑多岐に渡るが、茲には比較的見地から少し述べて見る。炭化水素の酸化機構が今論ぜられて來た群のものと可なり差異のあることは以前より知られてゐることである。炭化水素に於ては爆發上限界より少し低い壓力にては烈しい反應が進行する結果として爆發が起る。此の場合爆發は主として熱的性質のものであることが示される。炭化水素の酸化は自觸媒的に進行する。反應速度は無視し得る程小さい値から可なりの大さの極大値に迄徐々に昇る。それから後、 C_2H_6 の場合には消費されるに従つて降下する。他方 CH_4 , C_2H_2 の場合には或る一定時間一定の値を繼續しそれから降下し始める。此の機構を示す曲線の型は既に連鎖説を基として Semenoff により描かれた。連鎖説に従つて、下限界 P_1 以上では反應速度 w は次の關係に従ふ、 $w = \frac{N_0}{\varphi \Delta \tau} (e^{\varphi} - 1)$; $\varphi \gg 1$ のときには $w = Ae^{\varphi}$ 茲に t は時間、 N_0 は單位時間に対して作られる初期活性中心の数、 $\Delta \tau$ は誘導時間の減少、 φ は壓力、溫度、容器の直徑、混合物の組成等の函數である。そして此等の因子の臨界値に於ては零に減少する。斯様にして臨界状態にては反應速度は $w = \frac{N_0 t}{\Delta \tau}$ となる。若し $\varphi > 0$ ならば速度は式 $w = \frac{N_0}{\varphi \Delta \tau} (1 - e^{-\varphi})$ で表はされる。 $\varphi \gg 0$ の時には $w = \frac{N_0}{\varphi \Delta \tau}$ となる。あらゆる酸化反應に於

て、 N_0 は大へん小さいので、 $\varphi > 0$ なる時には反応速度 $w=0$ 、 $\varphi > 0$ なる時には反応速度は N_0 が如何に小さくとも終には非常に高い値と成ることが考へられる。 φ が大なれば大なる程、反応速度は益々増加する。上述の斯かる考へは消費された炭化水素の量が小さい時には反応の初段階にのみ適用されることが知られる。其後は混合氣體が燃え盡きるに従ひ此の φ の値は降下し始める。そして反応速度は極大に達して後減少し始め終に零になる。若し連鎖の活性中心が器壁、他の分子、最初の物質の分子等との衝突の結果破壊されるならば、反応速度は其の時には第十圖 (曲線2) に示される如き對稱的な曲線により時間の函數として示される。變化される最初の物質の量 $x = \int_0^t w dt$ は等十圖 (曲線1) に示される。若し活性中心が互に衝突する結果として消滅するならば、反応の初速は以前の通りに進行する。併しそれから速度は多少とも可なりの時間一定を保つ如き値に達する。其故に w と x とは第十一圖に於て示される如き曲線で變化する。第一の群 (H_2 , CO , CS と同様 SiH_4 , PH_3 及び H_2S)



混合物分子衝突の結果器壁又は氣相内に連鎖破壊の生ずる場合、 t に及ぼす ΔP (曲線 1) 及び t に及ぼす w (曲線 2) の影響の理論曲線

第十圖



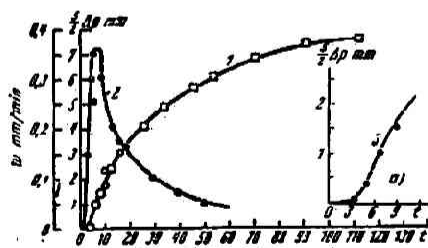
活性中心相互衝突の結果、連鎖破壊が起る時の $\Delta P = f(t)$ 及び $w = v(t)$ の理論曲線

第十一圖

に於ける例にては、連鎖過程の發達は非常に急速に進行する。即ち φ は非常に大きい。時間と共に反応速度の増すことは H_2 の場合に實驗的に Kowalsky²¹⁾ により研究された。初期段階に於て、其の過程が良く式 $w = Ae^{\varphi}$ に従ふ。そして $P_1 = 4.5 \text{ mm}$ (下限界) に於て零から $P = 8.2 \text{ mm}$ にて 175 迄 φ の上昇するのが實驗的に見出された。 φ の斯様な大なる値の結果として、反応速度は大へん急速に増加する。全過程は一秒の極く一部分の内に終り、そして此の點で燃焼に似た強い光を發する。 C_2H_6 の場合に於ては、 φ の値が H_2 に對するものの $\frac{1}{1000}$ より小さく、加速もそれに相應する。 C_2H_6 の極大速度が全く小さいことを除いては、反応速度と時間との間の關係に對しては、同じ曲線が兩者に對して得られる。斯様にして C_2H_6 の酸化の遅々たる過程が、最初見た所著しい兩者間の判然たる差異にもかゝらず、 H_2 の燃焼の急速な過程と根本的に性質に於て似てゐる。併し其の差異は定量的で定性的ではない。連鎖分岐の經過速度に於ける大なる差異による。若し斯様であるならば C_2H_6 の緩徐反應は H_2 , SiH_4 等の如き急速な酸化の舉動に幾分似て、定まつた臨界狀態の下で完全に止んで終ふ。然しながら斯様な緩徐反應に對して、反應過程が全く止む迄の變化が大へん漠然としてゐる事實に歸因して、限界の存在を確立することは簡単なことではない。 C_2H_6 の場合に、研究さるべき均一系反應に加へて不均一系反應が存在するといふ事實によつて此の事柄は尙更に複雑化される。消費された C_2H_6 の量が一定の直徑を持つた容器に對して初壓に如何に左右されるか、又定つた壓力に對して容器の直徑により如何になるかの實驗の結果は次の如くなる。1) 直徑一定、溫度 700°C にて、 $\frac{\Delta P_{\max}}{P_0} \%$ は $P_0 = 90 \text{ mm}$ 程度迄は漸次増し $90 \sim 100 \text{ mm}$ で 5 から 13 迄急速に増加する。然る後は殆んど一定となる。2) $P_1 = 60 \text{ mm}$, $T = 645^\circ\text{C}$ にて直徑 15 mm にて $\Delta P/P_0$ は急激に増し、以後は徐々に増加する。或る臨界値 P_k 及び d_k (直徑の臨界値) にては燃焼の百分率が反應の不均一系成分にて決定される小さい値に降下することが知られる。下限界壓

P_1 は急速な酸化反応に起るところの H_2 等に幾分似て温度の上昇と共に減する。特に P_1 と絶対温度の逆数との間には直線関係が存在する。 CH_4 の酸化は最近英國の Norrish²⁰⁾ によりかなり詳細に研究された。あらゆる臨界条件が交錯してゐるので Spence²¹⁾ は標準としての限界の存在を取ることににより、炭化水素の緩徐反応に關する Semenov の理論を初めて試験した。彼は C_2H_2 の酸化の場合に、其以上では反応の起らぬ様な容器の直径に一つの限界の存在を示した。彼の結果は C_2H_6 に対する Sadownikow の實驗の結果に非常に良く似てゐる。

AsH_3 の酸化の機構は PH_3 のそれとは根本的に異り、 NH_3 や炭化水素の舉動に良く似てゐることが Schantarovitsch の研究によつて知られたのである。唯 PH_3 に似る點は低い温度ですら AsH_3 が酸化するといふ事實に向けられる。然し斯様な状態の下では、酸化の割合は非常に遅い。そして反応が進むには數十時間を要する。それにもかゝらず、臨界現象は大へん明かである。臨界直径の存在は全く偶然 Schantarovitsch によつて發見された。 AsH_3 と O_2 との混合物が容器内にて反応すると暫時時間が経過した後に壁が As の酸化物で薄く覆はれるのが認められる。大氣壓の程度では室温にて、酸化は若し容器の直径が臨界値 d_K より大であれば起り、小さい時には全く起らぬことが見出された。異なつた壓力に於ける反応の速度が測定された。そして壓力が或る臨界値 P_K より大なる時には反応は進行し、低壓では全く進行せぬことが示された。若し初壓 P_0 が P_1 より大なると反応は完成せずして混合瓦斯の少量 ΔP が反應後に残る。反應の止まる其の點の壓力は下限界 P_1 よりかなり大い混合瓦斯の分壓に相當する。此は固體生成物に歸因する反應の被毒作用から生ずるものと見られる。既に述べた如く、固體生成物の附着せる容器内では、 P_1 よりかなり高い壓力にても新しい混合瓦斯は反應を起さない。それ故に各の實驗に際しては、新しい反應容器又は As_2O_3 の痕跡が強い加熱及び真空にすることにて除かれた容器の用ひられることが必要である。高温 (約 $300^\circ C$) にては反應は可なり速かに進行するのみならず、低壓にても進行し被毒作用は見られない。反應は消費された混合物の量 ΔP が $P_0 - P_1$ に達した後止む。此は $300^\circ C$ にて As_2O_3 が容器外に蒸溜されるからである。反應の進展は第十二圖(曲線 $x-t$ 及び $w-t$)の曲線で示される。



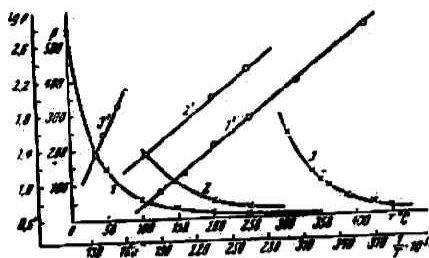
AsH_3 酸化の場合に於て、

曲線1は t に対する ΔP の影響、曲線2は其の微分曲線、曲線3は曲線2の初期の部分を増大して示したもの ($T=50^\circ C$)

第十二圖

初速度は第十二圖の右側に畫かれてゐる。速度の降下し始める瞬間は反應に被毒作用を及ぼし速度を減する所の As_2O_3 の發りの存在と判然と合致する。酸化の下限界 P_1 は次の如くにして測定される。實驗は異つた初壓 P_0 にて新しい容器内で行はれた。各々の場合壓力の減少は反應が自然に停止して後に測定された (低温では2, 3日後に停止した)。縦軸に ΔP , 横軸に P_0 を取ると既に示された第八圖が得られるのである。此等の線の横軸との交りは其以下では酸化の起らない如き臨界壓を決定するのである。此の臨界壓が容器の直径の増加と共に減することは圖より

明かな所である。 P_1 と d との間の關係が $P_1 d = \text{const.}$ として表はされるのは容易に知り得る所である。 $P_1 d = \text{const.}$ は H_2 , SiH_4 , PH_3 等の型の急激な酸化燃焼の下限界に對して見出される關係を丁度示してゐる。下限界壓の温度による影響は第十三圖に示されてゐる。曲線1は



d=10cm (曲線1) 及び 2.8cm (曲線2) に対して、温度に及ぼす $\text{AsH}_3 + \text{O}_2$ の反応の下限界線の影響。曲線3は d=2.8cm なる時の爆発域を示す。直線 1', 2' 及び 3' は $\frac{1}{T}$ を函数として $\log P_K$ を示す

第十三圖

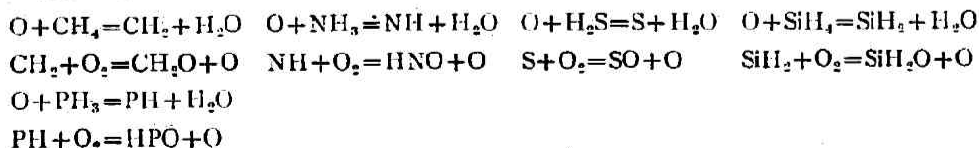
H_2 , SiH_4 , PH_3 等の急激な酸化のそれに似てゐるのみならず、又限界条件の同じ様な關係を示してゐる。それ故に、此等兩者の酸化反應に於ける顯著な差異は唯定量的なものであり、同じ様な機構が兩者の根底をなしてゐるのではないかといふ事が思考されるのである。

[II] 理論の考察

H_2S の燃焼域外に於て緩徐反應が起り、特性的な誘導期間を作ふことは既に述べたところである。緩徐反應が燃焼域内外での燃焼に如何に働くかといふことは此等の反應の動力學に關して重要な問題であらうと考へられる。扨て上述の實驗で次の様なことが分かつた。1) 反應の最終生成物は物質的には燃焼に影響せぬ。2) 緩徐反應の速度が壓力と共に増加するといふ事實にもかゝらず、上限界に接近するにつれて誘導期間 τ_0 は減ぜず反つて増す。3) 限界内での燃焼は誘導期間 τ_0 が緩徐反應の誘導期間 τ_p に近似的に等しくなつた時に起る。此等三つの事實は上述の問題に否定的な答を與へる様である。そして燃焼と緩徐反應とは全く關係なきを指摘するかゝの如くである。かくて反應に二つの型を假定し、一つは燃焼域と關係し他は壓力と共に増加するものである。此等二つの反應が判然と且つ分離した壓力の區域に屬するものでなく同時に起るといふ事實によつて此の現象は複雑化されるのである。燃焼域の外側では實際には反應は進行せぬが、若し壓力が上限界 P_2 より可なり大きく、從つて壓力の反應速度に及ぼす影響が考慮される必要がないならば、 H_2S , SiH_4 , PH_3 等に對して見られる類似の燃焼域の形は此の見解に支持を與へる。然し燃焼域内に於てすら燃焼は認め得る程度の誘導期間と連結してゐるといふ事實は、殊に誘導期間の値が SiH_4 , PH_3 等に關しては上述の場合に起るものより可なり大であるから、或る問題を生ずる。それ故に H_2S が自ら發火し得るのか、又は緩徐反應の結果として生ずる SO 分子の形で活性中心の或る數が必要なのかといふ問題が生ずる。同様な事が Semenoff 及び Ryabinin¹⁹⁾ にて觀測された。尙其の場合、彼等の實驗の溫度は S 蒸氣がそれ自身燃焼せぬ様な溫度であつた。若し O_2 の壓力が定つた限界内に在れば、 O_2 の僅量の添加にて S は燃焼したことを彼等は認めたのである。Jacovlev 及び Schantarovitch は既に C_2H_6 と H_2S との酸化に於ける舉動に類似性を指摘した。 C_2H_6 の場合には、緩徐反應は燃焼域の内でも外でも起る。そして此の反應は壓力の増加で加速す

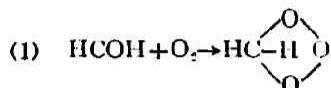
る。C₂H₆の燃焼の場合には又長い誘導期間が先行してゐる。COの可なり多量が誘導期間内に蓄積し、それから燃焼の間に燃えてしまふことが化学分析によつて示された。此のことはSadownikowをして次の事を提唱させるに至つた。此の場合に於ける燃焼はC₂H₆ではなくてCOに歸因するのであるといふことである。故に上限界はCOの燃焼域により決定される。然しながらH₂Sの場合に此の問題を同様に取扱ふことは困難である。何故ならば、300°C以上の高温に於てO₂、H₂S、SO₂の氣流中に存在するSO₂がその燃焼により限界の存在を十分に説明し得ることに同意し難いからである。寧ろ考へて來た類似性に於ては炭化水素の酸化はSadownikowの見解に従ふものと考へられる。茲にH₂Sの燃焼域の形に特性を指摘せねばならぬ。温度の降下につれて下限界壓の異常な増加が存在する結果、PH₃やSiH₄等の酸化に比し燃焼の半島形成にもつと興味を帯びるのが認められるのである。

Semenoffは分岐連鎖による連鎖機構が良く臨界状態を説明し得ることを論じたが、斯様な見解のもとに種々の物質の未だ發生的状態にある中間生成物の酸化を究め、連鎖を組立てゝゐる部分反應の問題に何等かの光明を與へんことを試みた。然し不幸にして中間生成物の完全な分析、殊に氣相に於ては壽命及び濃度の太へん小さい所の遊離基の完全な分析は非常に困難な爲に、實驗上有效な直接法はないのである。間接的證據によると、原子狀酸素がP、S等特にPH₃の酸化の連鎖發達に重要な役割を演じてゐることがわかる。CS₂³⁴⁾の冷焰及びH₂³⁵⁾の研究によると、連鎖の中間に疑ひもなく、CS、OH基の存在することが分かる。更にBuch、Engle及び其他の研究から、或る場合には酸素分子は、容易に過酸化物を與へる基體の分子と結合し得ることが知られてゐる。然し乍ら、Semenoff一派の場合にては限界状態の存在がゐる過程の酸化反應に於て基礎的なものであり得ぬことを明かに示してゐる。併し此の過程がそれにもかゝらず存在するが、其の速度は緩徐なので形成される化合物が下限界以下の壓力にては奪取されぬと考へられる。P>P₁なる壓力にては、連鎖の分岐に歸因する有力なる加速過程が始まる。そして第一次の過酸化物生成の初期緩徐反應は連鎖破壊に變ずる。斯かる考へや、又種々の水素化合物の酸化機構の一部均一性に確立された疑ひなき事實から、或る一般的な化学概念を満足する考へのもとに、水素化合物の酸化反應に對する連鎖機構を組立てることをSemenoffは試みたのである。酸素原子が連鎖の主なる活性中心の一つであると假定するならば、酸素原子と水素化合物との間の最も自然な相互作用は、最も安定な化学的產物である水の形成であらうと考へるのは當然である。Polanyiが原子と分子との間の多くの反應に對して示したやうに、水素化合物から二價の基が分岐し、主連鎖に於て第二の活性中心として作用すると考へるのは自然である。此の基を與へる水素化合物と再び作用する酸素分子から他の遊離酸素原子を分岐したりする。斯様にして主連鎖が得られる。かゝる規則を研究された場合に適用すると次の如くなる。

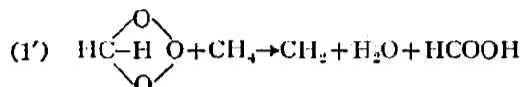


水の他に HCOH、HSiOH 等中間の容易に酸化される化合物及び HNO、HPO、SO 等の型の化合物が此等主連鎖の結果として作られる。HNO、HPO の型の化合物は基であるか或は三

價の P や N の飽和化合物であらう。SO, HNO* は存在が認められてゐるから、かゝるものが短時間存在し得ることには無理はない。其の後は其等は更に酸化される。酸化をする時、連鎖の發達を導くものは全く此等の化合物である。HCOH の生成に關しては、古典的な化學者及び最近 Bodenstein 其他の人々はそれは環狀過酸化物を經由して酸化すると考へてゐる。



若し斯様なれば、此の過酸化物が CH₄ 分子に衝突した時に次の如き反應の起ることが考へられる。



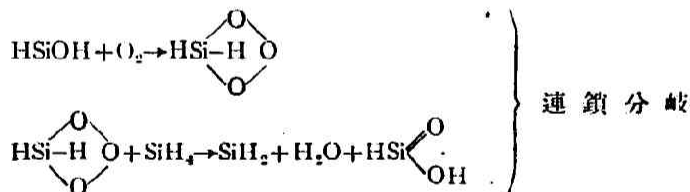
即ち HCOOH が生成される。そして H₂O と CO とに分解する。CH₂ は又新しく連鎖分岐を進めさせるものと考へられる。



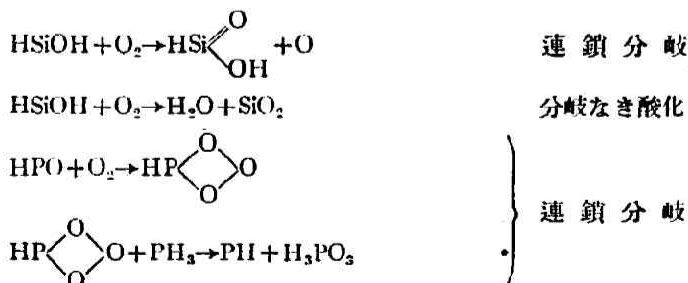
次の様な酸化形式も考へられる。



(3)の反應も含まれるが、CH₄ の緩徐酸化の主産物は CO であり CO₂ ではない。若し HCOH 分子の一部が (1) 及び (1') に述べられた様に酸化されるならば、爆發が起り得る。連鎖分岐は環狀過酸化物を經るのではなく、反應 $\text{HCOH} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{O}$ を經ることが可能となる。形成された基 O は側連鎖の出發となる。若しかゝる考へを上述して來た反應に適用すれば、次の如き連鎖分岐の圖式が得られる。

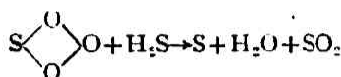
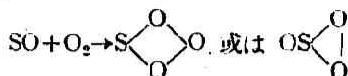
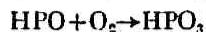


或は



或は更に次式も可能となる。

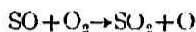
* HNO は Garten により得られてゐる [Garten, Ber., 66, 423 (1933).].



分岐なき酸化

連鎖分岐

或は,



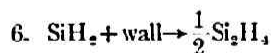
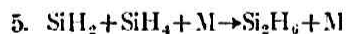
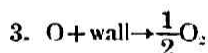
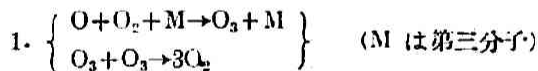
分岐なき酸化

此等總ての圖式は、若し最終生成物の完全な分析が知られたならば、可なり大きい確實性を以て認められるのである。幸に CH_4 の酸化の場合には此の種の資料を得てゐる。連鎖の急激な増加に對する初期の活性中心の生成は第二に重要となる。若し同様な又は他の方法で中心の無視し得る程の量が作られるならば十分である。初期の活性中心が出發物質の O_2 分子による第一次酸化の結果として生ずると假定することが自然となる。古い考へによると過酸化物は次の過程で作られる。



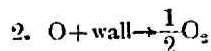
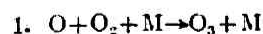
此等の過酸化物は急速に H_2O 及び中間化合物の HCOH , HPO 及び SO に分解し、そして其の酸化に於て既知の如く主連鎖の初期活性中心を生ずるのである。

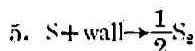
主連鎖は活性中心を破壊に導く異なつた反應の結果として破られ得る。 SiH_4 及び PH_3 の酸化の場合には次式が可能となる。



上限界の濃度による影響及び下限界の存在は、次の如き結論を導くのである。即ち前述の SiH_4 の酸化反應機構に於て、反應 $\text{O} + \text{SiH}_4 = \text{SiH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ は $\text{SiH}_2 + \text{O}_2 = \text{HSiOH} + \text{O}$ より遅いと假定することが必要であるから、1 及び 2 の反應は連鎖を破る主反應であるといふのである。

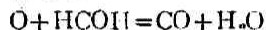
H_2S の場合には連鎖破壊に次の如き反應が可能となるのである。





混合瓦斯の組成による上限界の變化から次の事項が期待される。即ち 1) $O + H_2S = S + H_2O$ の主連鎖の反應は $S + O_2 = SO + O$ の反應よりもつと速かに進行すべきこと。2) 反應 4) 及び 5) は連鎖破壊に導く主連鎖である。

急速な (PH_3 , SiH_4 , H_2S) と緩徐な (CH_4 , AsH_3 等) の反應間の差異は、連鎖分岐に導く主なる中間生成物の酸化反應の速度の異なる事に歸することが出来よう。例へば、 CH_4 と SiH_4 との舉動の差異は $HSiOH$ よりも $HCOH$ の方が遙に徐々に酸化するといふ事實によつて容易に説明されよう。緩徐な酸化をする水素化合物が何故に上限界を示さぬかといふことも同時に説明される。實際若しそれが徐々に酸化するならば、その濃度は反應過程中可なりになる(反應の終りにはすべての中間の $HCOH$ は無くなつて終ふ)。斯様な場合には連鎖の破壊が主なる役割を始める。



此の場合に於ける如く、連鎖破壊が二重衝突の結果として起る時上限界は理論的には不可能であることが知られる。

結 語

以上水素化合物の酸化反應に關して、數例を擧げて其の實驗結果及び酸化機構を述べた。酸化反應に見られる臨界状態と連鎖説の解釋及び緩徐反應の現象等に關しては尙今後に期待する所が大きいのである。

水素化合物に關する一般法則に與へる上述の理論の試みは、勿論唯豫備的なものである。だから更に進められた實驗の結果と理論とを比較することにより、酸化反應に於ける連鎖の眞の機構を水素化合物を別として確立することが出来ようと考へられるのである。そして又此等水素化合物を形成する元素の性質と酸化過程とを結合させることも出来ようと思ふのである。

文 獻

- 1) Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reactions".
- 2) Schantarovitch, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 2, 633 (1935).
- 3) Schantarovitch, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 6, 65 (1937).
- 4) Schantarovitch, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 7, 417 (1937).
- 5) Jacoblev a. Schantarovitch, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 6, 71 (1937).
- 6) Friedel u. Ladenburg, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* [B], 143, 118 (1867).
- 7) van't Hoff, "Études de Dynamique Chimique".
- 8) Stock, Ber, *Dtsch. chem. Ges.* 55, 3961 (1922).
- 9) Buff u. Wöller, *A.* 103, 218 (1857).
- 10) Haber u. Oppenheimer, *Z. Physik. Chem.* [B], 16, 143 (1932).
- 11) Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 137, 87 (1932).
- 12) Kopp, Kovalsky, Zagulin a. Semenov, *Z. Physik. Chem.* [B], 6, 307 (1930).
- 13) Kowalsky, *Sov. Phys.* [B], 4, 723 (1933).
- 14) Dalton a. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 125, 294 (1929).
- 15) Semenov, *Z. Physik.*, 46, 109 (1927).
- 16) Semenov, a. Ryabinin, *Z. Physik. Chem.* [B], 1, 122 (1928).
- 17) Thompson a. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*

[A], 122 (1929).

- 18) van de Stadt, *Z. Physik. Chem.*, **12**, 322 (1933).
- 19) Semenoff, *Z. Physik. Chem.* [B], **2**, 161 (1929).
- 20) Taylor a. Livingston, *J. Phys. Chem.*, **35**, 2676 (1931).
- 21) Thomson a. Kelland, *J. Chem. Soc.*, **136**, 1809 (1931).
- 22) Farkas, *Z. Elektrochem.*, **37**, 670 (1931).
- 23) Thomson, *Nature*, **127**, 629 (1931).
- 24) Thomson, *J. Phys. Chem.*, **35**, 3639 (1931).
- 25) Taylor, *J. Phys. Chem.*, **36**, 3521 (1932).
- 26) Neumann, a. Serbluov, *J. Phys. Chem.*, **3**, 75 (1932).
- 27) Kowalsky, Sadownikow a. Tsinoff, *J. Phys. Chem.*, **3**, 75 (1932).
- 28) Sadownikow, *Sov. Phys.*, **4**, 743 (1934).
- 29) Emeleus, *J. Chem. Soc.*, **2**, 1182 (1935).
- 30) Dolton, *Proc. Roy. Soc.*, **128**, 263 (1930).
- 31) Kowalsky, *Sov. Phys.*, **1**, 595 (1932).
- 32) Norrish a. Ford, *Proc. Roy. Soc. [A]*, **157**, 503 (1936).
- 33) Spence, **52**, 686 (1930).
- 34) Erneleus u. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **1381** (1937).
- 35) Kondratjew a. Zinskin, *J. Phys. Chem.*, **9**, 542 (1937).

其の他) 後藤, 本誌, 5, 紹介 59 (昭7).

市川, 本誌, 5, 紹介 101 (昭7).