

(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (1)

## 不均一系反應に於ける連鎖機構の 可能性に就いて

李 泰 圭

**緒言** 接觸々媒反應の動力學に於て反應は普通觸媒の表面に吸着された吸着層内に於て行はれると考へて居る。即ち反應瓦斯は、先づ觸媒表面に吸着されて活性化され、それに氣相中の瓦斯分子が衝突した時或は吸着分子間の作用に依つて反應は起るとして接觸々媒反應の凡ての場合をよく説明し得る事は周知の事である。<sup>1)</sup>

併し乍ら、若しも觸媒表面に吸着して活性化されたものが非常に活性にして而も其れが觸媒表面から飛び出す事が出来る程充分なエネルギーを有して居るとすれば如何、其は氣相中に飛び出して其處に於て氣相中の瓦斯分子と衝突して反應を起す事が想像される。然らば外面的には接觸々媒反應の如く見える反應が、實は氣相中に行はれる均一系反應に過ぎない場合が起るであらう。又、此時飛び出すものが原子の如きものであれば、容易に此場合連鎖機構を造り得べき可能性が多分にあるのである。<sup>2)</sup> 然らば不均一系反應に於ても反應が連鎖機構的に進む場合があるであらう事が想像される。果して斯る場合が不均一系反應に於ても存在するか如何。

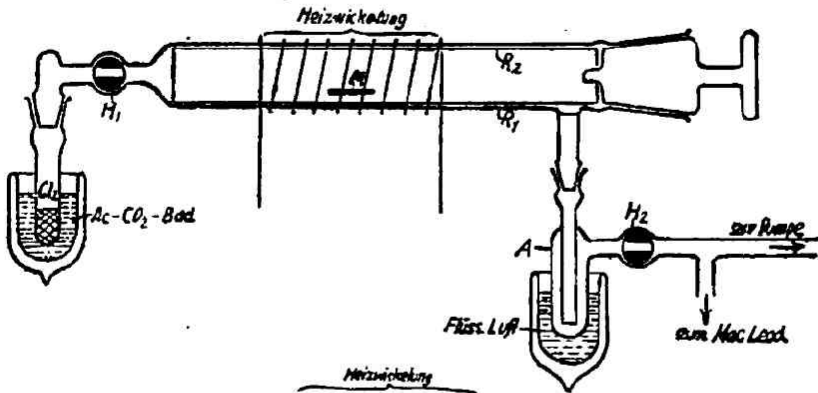
### 1. 活性化されたものが觸媒表面より飛び出す事が有る事の證明

(1) **Polanyi の實驗** Polanyi は次の如き實驗を爲して居る。第一圖の  $R_1$   $R_2$  は共に石英管にして  $R_2$  の中には  $M$  なる Skleronspäne\* が入れてある、而して左端は  $H_1$  なる活栓を通して鹽素の發生器に連り、右端は液體空氣の Trap  $A$  と  $H_2$

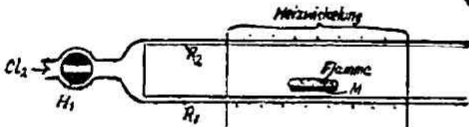
\* (12% Zn, 3% Cu, 0.6% Mn, 0.5% Li, 0.4% Fe, 0.1% Li (?) 残り  $Al$  の合金)

(2) (李 奉 圭) 不均一系反応に於ける連鎖機構の可能性に就いて

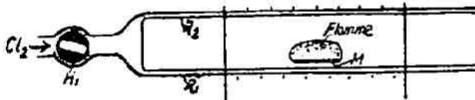
第一圖



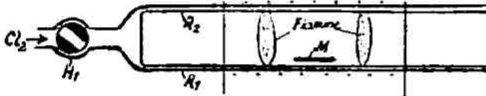
第二圖



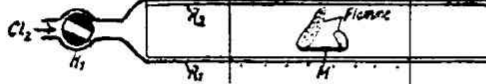
第三圖



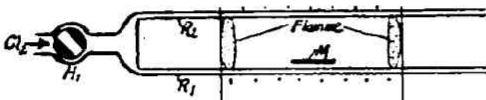
第四圖



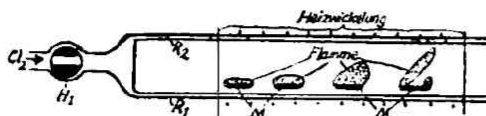
第五圖



第六圖



第七圖



なる活栓を通してポンプと McLeod guage に連る。扱て實驗せむとする時には  $R_1$  管に巻かれてある Heizwicklung に電流を通して  $500^\circ\text{C}$  程に熱する。而してポンプを働かした儘  $H_1$  なる活栓を開けて鹽素を此反應容器の中に送る。第二圖の如く  $H_1$  を全部開けて鹽素を通すれば (數 mm の鹽素に相當す) 反應開始後 5-15m にして M 表面に青綠色の

## (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連續接觸の可能性に就いて (3)

焰の現はれるを見る。次に第三圖の如く  $H_1$  を加減して鹽素の量を少くすると此の焰が膨れ上つて、然も M との間には暗界が生ずる事を見る。次に第四圖(0.01 mm の  $Cl_2$ ) 如くすれば之が二つに割れて其一方の端は夫々 M の兩端に密着して居る事を見る。次に第五圖の如く鹽素の量をより少くすれば此焰は愈々 M から離れて左右兩端に進み出る、第六圖(0.001mmの $Cl_2$ )の如く殆んど  $H_1$  を閉めば此等の焰はよりもつと管の兩端の方へ進み出て丁度 Heizwicklung の境界の所迄來て此處で止り、之より進み出る事がない、而して此等の現象は全く再現性のものであつて其相應する鹽素の壓力に對しては必ず、それに相當する現象を呈するといふ。今若し  $R_2$  内に M を數個並べて  $H_1$  を第二圖の如く開いて鹽素を通すれば第七圖の如き現象が現はれると云ふ。茲に於て吾人は左より順次に第二圖第三圖、(二個現はれて居る)第四圖に於けると同様な現象が現はれて居るを見る。

斯の如き面白き現象を見て彼等は之れが如何なる理由によりて生ずるかを研究した、分光化學的研究によれば此青綠色の焰は  $CuCl$  の Bandspector であると云ふ<sup>4)</sup>。然らば之れが焰の生成には  $Cu$  の必要なることを知る。然し此れのみにては決して此の焰は生じないのであつて、此場合に  $Al$  の存在を必要とすることを認めた。而して他の成分は有つても無くても之れが生成には無關係である事を見たのである。然も  $Cu, Al$  は合金であつても又は混合物であつても其結果に於ては同一であると云ふ。又、 $Al$  のみでは如何なる現象を呈するかを見むが爲に  $R_2$  内に  $Cu$  を少しも含まぬ  $Al$  片を入れて鹽素を通じた。其の時に反應管内には其の所々に Sidotblende を入れて置いたのである。然らば反應開始後長時間を経て M の左方に敷かれてある熱せられたる Sidotblende の外部に輝光が現はれる事を見た。又之れが電氣的性質のものであるか否かを見る爲めに M に一つの電極を附け M より 1cm 離れた所に他の極 ( $1.5\text{ cm}^2$  の白金板) を置いて此反應系の傳導度を測つたのである。其の結果  $Cu-Al$  の合金の場合も  $Al$  單獨の場合も其れは微少にして  $10^{-8}\Omega^{-1},\text{cm}^{-1}$  程度のものであつたと云ふ。又、磁場が如何なる影

## (4) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

響を呈するかを見んが爲に電磁石を反應管の外側に置いて強き磁場を與へたのであるが何等の影響も無かつたと云ふ。之等の結果より此の現象は電氣的な性質のもので無い事が判るのである。然らば此焰は如何にして生じたるものであるか。

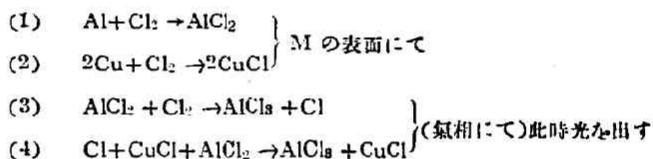
嘗て Polanyi 等は Na 蒸氣(一般にアルカリ金屬蒸氣)と  $\text{Cl}_2$  が作用する時又水素原子(一般に強陽電性の金屬蒸氣)と  $\text{Cl}_2$  が作用する時に Cu が共存すれば CuCl の焰が生ずる事を見たのである。而して、之は Na 蒸氣又は水素原子が CuCl の分子と衝突して之を興奮させる爲に生ずるとしたのである。而して一般に陽電性な金屬の蒸氣は CuCl を興奮させる事が出来る事を見た。然らば、吾人の場合に於て何が之を興奮させるのであろうか。Al の蒸氣も其の可能因子の一つとなるであらう。然し上の現象を完全に説明するには次の如き考へが最つとも可能である様に思はれる。即ち Al が  $\text{Cl}_2$  と作用して (AB) なる活性物質を生じ之が  $\text{Cl}_2$  及び CuCl と衝突して反應する時に CuCl が興奮化して斯る現象を呈するとするのである。即ち輝光焰の出現は AB と  $\text{Cl}_2$  の共同作用であると考へる。

斯る考へにて第二圖—第六圖及第七圖に於ける凡ての現象がよく説明出来る。即ち第二圖に於ては  $\text{Cl}_2$  の濃度が大なるが故に  $\text{Cl}_2$  は M と作用して容易に CuCl 又は (AB) を生成する。而して  $\text{Cl}_2$  は尙ほ之等のものと作用し得べく、又之等のものは容易に相互に反應して焰を生ずべきである。故に此結果として M の表面は霞の如く焰にて覆るべきである。然らば何故に  $\text{Cl}_2$  の壓を減すると第五圖及六圖の如く二つの焰は暗界にて分離されて M より離れるのであるか。斯くの如き低壓に於ては兩焰間の  $\text{Cl}_2$  は AB との反應に依りて充分に消費されて、最早此反應を引き起すべく十分な  $\text{Cl}_2$  が居ないと考へられる。併し乍ら AB はは其れにも係らず絶えず生ずるのであつて(斯る僅少の  $\text{Cl}_2$  氣流によりて又は吸着せる  $\text{Cl}_2$  又は焰の所に於て生ぜる原子狀 Cl によつても)之が其反應の相手なる  $\text{Cl}_2$  に出逢ふ爲には少くとも之は M より離れて、此反應に與る程十分なる濃度を有する所迄進み出でなければならぬ。即ち焰は  $\text{Cl}_2$  の壓を少くするに従つて斯る

(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (5)

場所へと移動して行く。而して Heizwicklung の境界にて止るのは之れより外の方は温度が低い爲めに焰の形成に必要な  $\text{CuCl}$  の蒸氣が凝結して之れに十分なる濃度を與へないからである。又右の方にも Flamme が出来るのは冷却部に吸着されたる  $\text{Cl}_2$  又は冷却器 A に凝結せる  $\text{Cl}_2$  が擴散して M の方へ進んで行くによるのである。第七圖に於て  $\text{Cl}_2$  壓力は左より右に進むに従つて減少するものなれば (M との反應によりて次第に消費されるため) 圖示の如き現象が、起ることは當然のことである。

然らば AB なるものは如何なるものであろうか。上の諸實驗に依りて之れが恰も陽電氣性なる金屬原子の如く作用し、然も其れが電氣的に中性なものである事が分つたのである。其他の事に就いては尙ほ不明であるが之は恐らく  $\text{AlCl}_3$  の如きものでは無いかと思ふ。故に此時起る反應は次の如きものでは無いかと思ふ。



今、之が起因の詳細なる機構は之のみの實驗事實にては歸納し得られないのであるから之が如何は暫く措いて考ふるも或活性物質が M 表面より飛び出る事は此の實驗の實證する所で有ると思ふ。即ち AB なる活性成分は M なる表面より離れて氣相中にて反應するのである。斯る事實は此場合にのみ限られたものでは無い。

(2) M. V. Polyakoff の實驗 Polyakoff は Pd 板を  $400^\circ - 800^\circ$  に熱して石英管内にて 3—5mm の壓力にて  $\text{H}_2$  を通すれば何等の輝光を發しないが、此金屬を通したる  $\text{H}_2$  に Pd より數種の距離に於て  $\text{O}_2$  又は空氣を混すれば(室

\*此の化學式は原文には書いてないので筆者の想像で書いたものである。即ち輝光の發生は(3)と(4)の反應によるものであつて、此れに  $\text{Cl}_2$  の存在が必要であることが分る。

## (6) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

温に於て) 直ちに紫の輝光を發する事を見た。<sup>7)</sup>之れは確かに Pd を通過せる  $H_2$  は活性化されて居るのに依るのであつて、活性化された  $H_2$  は Pd より離れことが出来る事を如實に示すのである。

又、Polyakoff は特別に注意して製した Pd 板を石英管内にて  $300-400^\circ$  に熱して、それに又、精製せる  $H_2$  を通すれば  $O_2$  を混する事なしに Pd より 25—30cm 離れた所に同様な輝光を生ずる事を見た。而して、 $H_2$  の流速を可成大にすれば此輝光の部分と Pd との間には判然たる暗所が生じ、此部分は爐に近いにも係らず輝光部よりも温度が非常に低いと云ふ事を見たのである。<sup>8)</sup>而して之れが原因として  $H_2$  は Pd によつて活性化されて原子狀水素になり、之れが Pd より飛び出して硝子壁に衝突して此所に於て  $H_2$  に再結合する時に斯る光と熱とを出すと云ふ。<sup>9)</sup>

此實驗によりても活性化された水素原子はよく觸媒表面より脱離される事が判る。

(3)  $Na + H_2SO_4$  の反應に於ける D 線の興奮現象 又彼の有名な實驗即ち Na 蒸氣が固體  $H_2SO_4$  (液體空氣にて冷却せる温度に於て) と反應する時に氣相に於て黄色輝光の現れるは固相より放出せる原子狀水素の作用に他ならないのである。何んとなれば已に Bonhoeffer の認めし如く此の D 線の興奮現象は原子狀水素の作用によつてのみ起り得るからである。即ち  $H_2SO_4$  の固體表面に Na 原子が衝突して生ぜし H 原子は固相表面より放出されて氣相に於て Na 原子を興奮させるのである。一方に於て Bonhoeffer は液體空氣の温度に於て原子狀水素は器壁に固く吸着して分子に再結合することを認めてゐる。然らば上の場合に於ては Na と  $H_2SO_4$  との反應熱が水素原子の放出を可能ならしめるものである事も解る。

扱て上の諸實驗によりて明かなる如く若しも活性化されたものが觸媒表面より脱離するとすれば之れによる氣相の反應が想像されるのであつて、従つて反應を

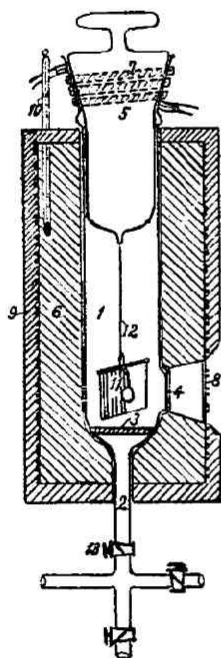
(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (7)

全く均一系反應たらしむべき連鎖反應が生ずるであらう事が想像される。果して斯る場合が生ずるや否や。

## II. K. Bennewitz u. W. Neumann の實驗

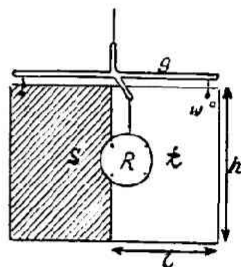
(1) 裝置 上述の命題を解決せんが爲めに著者等は次の如き實驗をなして居る。<sup>10)</sup> 第八圖に於て(1)が反應容器であつて此の中に觸媒(11)が水晶の絲(12)にて

第 八 圖



活栓(5)の下部に吊つてある、活栓(5)の内管は真空にして熱傳導度を防ぎグリーズは僅かに上部に施して熱による蒸發を防ぐ爲に鉛管(7)を巻いて水を流して冷却する様にしてある。此反應容器の外部は二個のAlの片(6)にてつぎ合せて、之れを密接に覆ひ其の上をニクロム線にて巻き其の上を更に石棉板と水硝子及凍石にて覆へるものである。此の時にニクロム線は biviral にして電流による電磁場の生成を防ぐ様にした。(3)は Glasfritte (穴の大きさ  $10-15\mu$ )にて反應容器の壁に熔着してあり。其の目的は活栓(13)を通して此の容器内に、反應瓦斯が入る時に其の流れによる懸垂系(11)の振動を防ぐ爲にある。觸媒(11)は第九圖に詳しく示せるが如きものであつて本實驗には次の二種のものを

第 九 圖



のを使用した。

A系 粗面 厚さ  $0.0025\text{ cm.}$ 、廣さ  $2.5 \times 3\text{ cm.}$  の Pt 箔を Pt線にて硝子棒  $g$  につけて其の半面を交互に Bakelite で塗り  $120^\circ$  にて固める。而して此れを Pt 鍍金液につけて弱電流の下に他の半面を鍍金したるもの。

## (8) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

B系 滑面 厚さ 0.01cm., 廣さ 3×3cm. の雲母板を白金線にて g につけて其の半面を交互に特殊なる方法にて白金鍍金したるもの。

而して g の中央に於ける T 枝には半径 0.5cm (厚さ 0.1cm) の鏡 (R) が吊してある。

$\Delta p$  の理論的計算 扱て斯る觸媒面に於て反應が進行する時に如何なる現象が起るか考へて見よう。第九圖の s 面 (poison してある部分) と t 面に紙面に直角に質量  $m$  なる分子が  $c$  なる速度を以つて衝突する時に、それは夫々の面に  $mc$  なる衝撃を與へる。s 面に於ては即ちに反射されるから合計  $2mc$  なる衝撃を與へるが t 面に於ては衝突した分子は吸着したり又、反應したりするから質量及速度に變化を受け従つて之れに與へる衝撃が s 面のそれと異つて來る様になるであらう事が想像される、今、s 及 t 面の壓を夫々  $P$  及  $p$  とす。

$$\text{然らば} \quad \Delta p = p - P \dots \dots \dots (1)$$

なる壓力の差に依りて此の系は回轉するであらう。今此  $\Delta p$  を理論的に計算せんとす。此觸媒表面に於て



なる反應が起ると考へる。然らば s の單位面積の受ける壓は

$$P = \frac{1}{3} n_A m_A \bar{c}_A^2 + \frac{1}{3} n_B m_B \bar{c}_B^2 + \frac{1}{3} n_D m_D \bar{c}_D^2 \dots \dots \dots (3)$$

にて與へらる。但し  $n_A, n_B, n_D$  等は 1 cc. 中夫々のモルの數である。t 面のそれも

$$p = p_A + p_B + p_D \dots \dots \dots (4)$$

にて與へられるが、次に  $p_A, p_B$ , 等を詳しく考察せんとす。

$p_A$  に就いて。t 面の單位面積に氣相より單位時間に衝突する分子の數は  $n_A \bar{c}_A / 4$  にて與へられる。此の中にて  $a$  だけ反應するとすれば之れによつては  $\frac{1}{6} a n_A m_A \bar{c}_A^2$  だけの衝撃(壓力)が與へられる。残りの反應しない分子は其の儘、反射されるから  $\frac{1}{3} (1-a) n_A m_A \bar{c}_A^2$  なる衝撃を與へるわけである。故に  $p_A$  は此兩者の和にして

(李 泰 圭) 不均一系反応に於ける連鎖機構の可能性に就いて (9)

$$p_A = \frac{1}{3} n_A m_A \bar{c}_A^2 - \frac{1}{6} \alpha n_A m_A \bar{c}_A^2 \dots \dots \dots (5)$$

にて與へられる。

$p_B$  に就いて。單位面積に衝突する分子の数は  $n_{BCB}/4$  である。此の中で實際、反應に與るものは (2) 式によりて反應が起るとすれば  $\frac{b}{\alpha} \cdot \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$  にて與へられる。

故に  $\beta = \frac{b}{\alpha} \cdot \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{n_{BCB}}$  だけが反應に與る譯である。今、溫度が皆同一であるから

$$\bar{c}_A : \bar{c}_B = \sqrt{\bar{c}_A^2} : \sqrt{\bar{c}_B^2} = \sqrt{M_B} : \sqrt{M_A} \quad (M; \text{分子量})$$

$$\beta = \frac{b}{\alpha} \cdot \alpha \cdot \frac{n_A}{n_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

である。故に反應する B 分子に依つて與へられる壓力は

$$\frac{1}{6} \beta n_B m_B \bar{c}_B^2 = \frac{1}{6} \alpha \cdot \frac{b}{\alpha} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} n_A m_B \bar{c}_B^2$$

である。次に反應に與らない B 分子は  $\frac{n_{BCB}}{4} - \frac{b}{\alpha} \cdot \frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$  だけあるから衝突する分子に對して

$$1 - \frac{b}{\alpha} \alpha \frac{n_A \bar{c}_A}{n_B \bar{c}_B} = 1 - \frac{b}{\alpha} \alpha \frac{n_A}{n_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \gamma$$

部分の分子は

$$\frac{1}{3} \gamma n_B m_B \bar{c}_B^2 = \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{b}{\alpha} \alpha \frac{n_A}{n_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \right) n_B m_B \bar{c}_B^2$$

だけの壓を呈する譯である。

$$\therefore p_B = \frac{1}{3} n_B m_B \bar{c}_B^2 - \frac{1}{6} \alpha \frac{b}{\alpha} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} n_A m_B \bar{c}_B^2 \dots \dots \dots (6)$$

$p_D$  に就いて。今、反應系の 1 cc. 中に D 分子の  $n_D$  個が存在するとすれば、之れによりて  $\frac{1}{3} n_D m_D \bar{c}_D^2$  の壓が與へられる。併し D 分子は時々刻々 t 表面より生成されて之れが氣相に向つて放出されるから之れによる壓を考慮に入たねばならぬ。今、單位時間に氣相に於て  $n'_D \bar{c}_D$  個の分子が殖えたとする。然らば之は

(10) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

$n_D \bar{c}_D / 4$  なる衝突回數を與へ之れに依りて  $\frac{1}{6} n_D m_D \bar{c}_D$  なる壓が與へられる。然しながら實際に於て(2)の反應によりて生ずる D 分子の數は  $\frac{d}{a} \cdot \frac{an_A \bar{c}_A}{4}$  であるが故に  $\frac{d}{a} \frac{an_A \bar{c}_A}{4} = \frac{d}{a} \alpha \cdot \frac{n_A}{n_D} \sqrt{\frac{M_D}{M_A}}$  部分の分子が Rückstoßdruck に參與せられる譯である。故に之れによりて  $\frac{1}{6} \alpha \frac{d}{a} \sqrt{\frac{M_D}{M_A}} \cdot n_A m_D \bar{c}_D$  なる壓を呈す。故に  $p_D$  は之れの和にして

$$p_D = \frac{1}{3} n_D m_D \bar{c}_D^2 + \frac{1}{6} \alpha \frac{d}{a} \sqrt{\frac{M_D}{M_A}} n_A m_D \bar{c}_D^2 \dots \dots \dots (7)$$

で與へられる。今、(5), (6), 及 (7) を (4) に代入して  $p$  を求め更に之れと (3) を (1) に代入して  $\Delta p$  を求むれば次の如くなる。

$$\Delta p = p - P = \left[ \frac{1}{3} n_A - \frac{1}{6} \alpha n_A - \frac{1}{3} n_B - \frac{1}{6} \alpha \frac{b}{a} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} n_A + \frac{1}{3} n_E + \frac{1}{6} \alpha \frac{d}{a} \sqrt{\frac{M_D}{M_A}} n_A - \frac{1}{3} n_A - \frac{1}{3} n_B - \frac{1}{3} n_D \right] \cdot 3 RT$$

なる式を得る。此所に於て同溫なるが故に

$$m_A \bar{c}_A^2 = m_B \bar{c}_B^2 = m_D \bar{c}_D^2 = 3kT.$$

なる關係を入れて居る。上式を更に整理すれば

$$\Delta p = \frac{\alpha kT \cdot n_A}{2} \left[ \frac{d\sqrt{M_D} - b\sqrt{M_B} - a\sqrt{M_A}}{a\sqrt{M_A}} \right] \dots \dots \dots (8)$$

となる。

單位面積に衝突する A 分子  $n_A \bar{c}_A / 4$  個の中で反應し得るものは  $an_A \bar{c}_A / 4$  個であつた。之れは次式で與へらるべきである。

$$\frac{an_A \bar{c}_A}{4} = -\frac{1}{q} \frac{dy_A}{dt} \cdot N_L \dots \dots \dots (9)$$

此所に於て  $q$  は觸媒の表面積にして  $N_L$  はロシュミット數、 $y_A$  は A のモル數である。又、

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \dots \dots \dots (10)$$

なるが故に (9) (10) を (8) に代入すると

(李 泰 圭) 不均一系反応に於ける連鎖機構の可能性に就いて (11)

$$\Delta p = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} RT \left[ \frac{d\sqrt{M_D} - b\sqrt{M_B} - a\sqrt{M_A}}{a} \right] \cdot \frac{1}{q} \frac{dy_A}{dt} \dots\dots\dots (11)$$

となる。反應の進行によりて分子數に變化の生ずる場合。即ち  $a+b \geq d$  なる場合には  $\frac{dy}{dt}$  は壓力變化を測定して與へる事が出来る。

今,  $dy = dy_A + dy_B + dy_D$  にして又

$$-\frac{dy_A}{a} = -\frac{dy_B}{b} = +\frac{dy_D}{d}$$

なる關係があるが故に此兩式より

$$\frac{dy_A}{dt} = \frac{a}{a+b-d} \frac{dy}{dt} \dots\dots\dots (12)$$

なる關係を得,  $\frac{dy}{dt}$  は  $\frac{dp}{dt}$  にて與へられるが故に

$$\frac{dy_A}{dt} = \frac{a}{a+b-d} \cdot \frac{v}{RT} \frac{dp}{dt} \dots\dots\dots (13)$$

を得る。今, (13) を (11) に代入すると

$$\Delta p = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} RT \left[ \frac{d\sqrt{M_D} - b\sqrt{M_B} - a\sqrt{M_A}}{a} \right] \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{1}{a+b-d} \cdot \frac{v}{RT} \cdot \frac{dp}{dt} \dots\dots\dots (14)$$

を得る。此式によりて  $\frac{dp}{dt}$  を測定し  $\Delta p$  を理論的に算出する事が出来る。今若し

も  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$  なる反應をとれば  $a=b=d=1$  であつて然も  $\sqrt{M_A} + \sqrt{M_B} > \sqrt{M_D}$  であるが故に〔〕内は(−)となり  $-\frac{dp}{dt}$  も負となるが故に  $\Delta p$  は負號をとる様になる。即ち、觸媒表面に於ける壓が不活性表面のそれよりも少にして恰も衝撃の一部が觸媒表面に吸収されたかの様な現象を呈する。故に之れを “Saugeffekt” 吸収効果と稱せん。

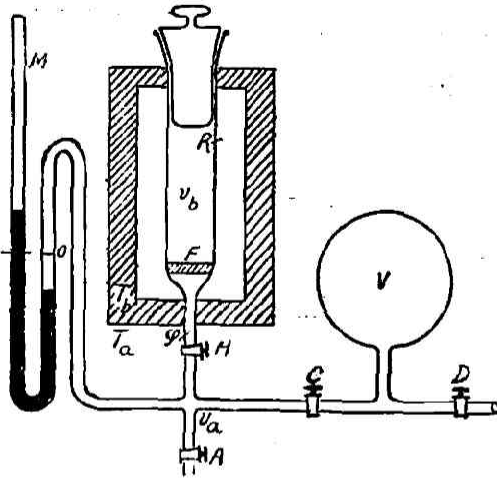
斯る考へ方は表面が第十圖の如き粗面の場合も同様に當てはまるものである。(詳しく考察は略す)

第十圖



## (12) (李 泰 主) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

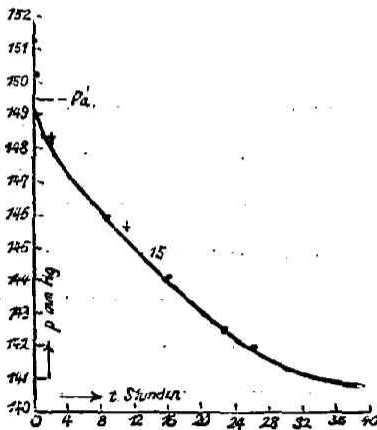
第十一圖



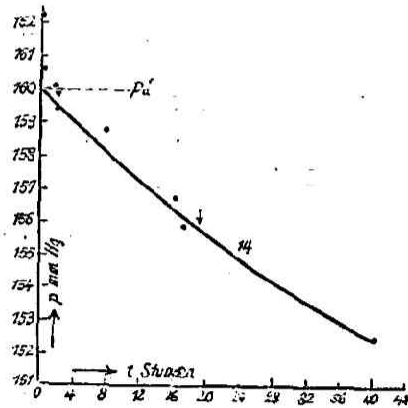
## (3) 實驗方法及其の結果

然らば果して實驗的に測られたる  $\Delta p$  と理論的に計算せる  $\Delta p$  が一致するか否かを見んが爲に著者等は  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$  の反應をとりて實驗したのである。第十一圖の V に  $C_2H_4$  と  $H_2$  の當量の混合物を入れて置き、愈々實驗せんとする時には活栓 C をあけて  $v_a$  なる容積 (活栓 C, H, A 及び壓力計の O 迄の間の容積) に任意量の瓦斯をつめ

第十二圖



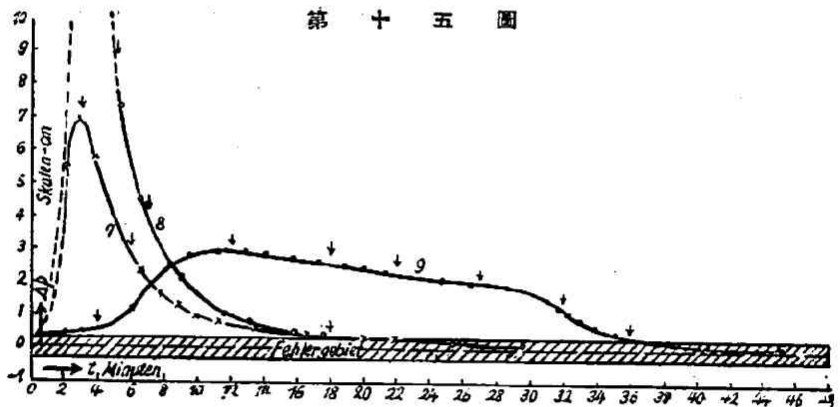
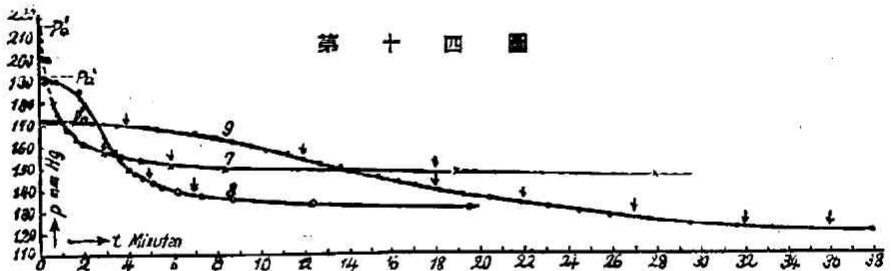
第十三圖



て其壓を讀む。而して愈々測定せんとする時には活栓 H を開けて此の混合氣體を

(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (13)

一定の溫度に熱し置きたる反應容器(容積 $v_0$ )の中に詰める。然らば此處に於て反應が起るから壓力の變化を  $M$  にて讀み同時に懸垂系の回轉を第八圖の硝子窓(8)を通して鏡電流計に於ける測定と同様な方法(長さ尺度を備へる望遠鏡にて懸垂系を窺く方法)にて測定する。斯くして  $p-t$  曲線と  $\Delta p-t$  曲線を書きたるものが第十二——第十六圖である。



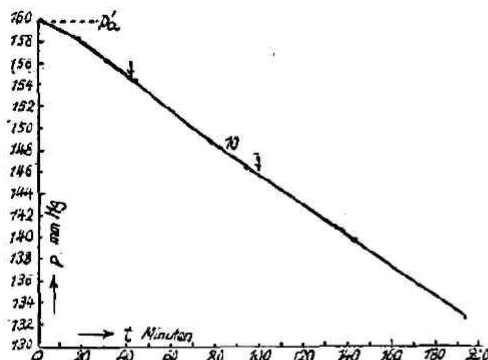
此處に於て第十二及十三圖は B 系即ち滑面懸垂系による研究結果にして第十四、十五、十六圖は A 系即ち粗面懸垂系によるものである。

此の實驗に際して最初の壓の測定には可成の誤差が入つて居る。何となれば、活栓 II を開けた時に瓦斯が反應器内に詰め終る迄には、或一定の時間を要し、然も此の時間内に反應は容赦なく進行するからである。故に最初の壓は之れを計算で算出する必要がある

——(紹 介)——

## (14) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連続接觸の可能性に就いて

第 十 六 圖

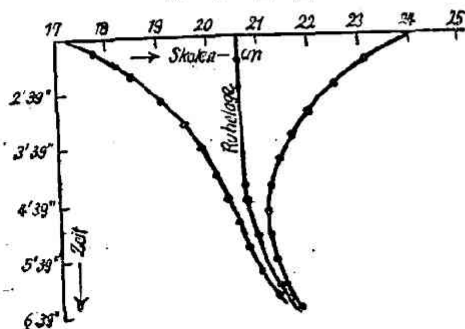


從つて最初の時間にも或補正が必要である。又、反應速度が大なる時には、反應温度は $0.50^{\circ}$ 範囲内に於て一定に保ち得るが、反應速度小なる場合には此温度の差が數度にも及ぶ場合が往々にありしが爲に此の變動に對しても正確なる補正を施す必要がある。

上圖に於ける  $P$  及び  $t$  の値は

實際に斯る補正を施して得たるものである。又、此反應容器の温度は皆同一でない。今爐の内部の温度を  $T_b$ 、外部のそれを  $T_a$  とすれば  $T_a$  なる温度に於ける容積は  $v_a$  と水銀マノメーター上の  $O$  と水銀面との間の容積即ち  $\frac{pq}{20}$  ( $q$ : 水銀壓力計の横断面、 $P$ : 此時示す壓力) と活栓  $H$  より爐に至る間の瓦斯誘導管の容積  $\tau$  とである。而して  $T_b$  にある容積は  $v_b - \tau$  ( $v_b$ : 活栓  $II$  より上の部分の容積) である。斯くの如き温度の不均一性に對しても適當なる補正を施したるは勿論の事である。(之等の詳はしき補正に關しては本文参照) 又瓦斯を詰める時に Glasfritte の存在にも係らず懸垂系が振動するから之を止める必要がある。之れが爲めに第九圖の右先端に軟磁小片を著けて置く而して外部より電磁石を働かして其振幅が尺度内に入る様に止める。斯くしても小なる振動をして中々止らないから其静止點を求める爲めに天秤に於ける振動法と同様に振幅と時間との關係を十七圖の如く書いて其中間點を以つて其の時に於ける静止點とする。

第 十 七 圖



り電磁石を働かして其振幅が尺度内に入る様に止める。斯くしても小なる振動をして中々止らないから其静止點を求める爲めに天秤に於ける振動法と同様に振幅と時間との關係を十七圖の如く書いて其中間點を以つて其の時に於ける静止點とする。

(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (15)

## (4) 計算法

(a)  $\frac{dy}{dt}$  の計算法  $p-t$  圖に於て矢にて示せる點に就いて其 tangent より  $\frac{dp}{dt}$  を求め、之より次の式にて  $\frac{dy}{dt}$  を計算するのである。

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{R} \left( \frac{r_a + \varphi - \frac{q\bar{p}}{20}}{T_a} + \frac{r_b - \varphi}{T_b} \right) \frac{dp}{dt} \dots\dots\dots (15)$$

此處に於て  $R=62040\text{cm}^3\text{mmHg}$ ,  $U_a=136.2\text{cm}^3$   $\varphi=8.0\text{cm}^3$

$v_b=294.0\text{cm}^3$ :  $\frac{q}{20}=0.0347\text{cm}^2$ ,  $T_a=291^\circ$   $\bar{p}$  は其の時に於ける平均壓力

(b)  $\Delta p$  の計算法 此の値より  $\Delta p$  を理論的に算出する爲に (11) に (12) を代入して次の式を得 吾人の場合には  $\alpha=b=d=1$  なるが故に)

$$\Delta p = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \text{RT} [\sqrt{M_D} - \sqrt{M_R} - \sqrt{M_A}] \frac{1}{q} \cdot \frac{dy}{dt} \dots\dots (16)$$

(15) に (15) より得たる計算値を代入して  $\Delta p$  を計算するのである。斯くして得たる  $\Delta p$  は絶對單位即ちダイン/ $\text{cm}^2$ にて表はされる。然し實驗にて直接測定するのは回轉によつて動ける尺度の長さなるが故に (16) にて與へられたる  $\Delta p$  を Skalen—cm. にて表はす必要がある。之れが爲めには此懸垂系の感度を知る必要がある。

(c) 感度の計算法 鏡が  $\varphi$  角動いた爲めに尺度が  $S\text{cm}$ . 動いたとする。而して鏡と尺度との距離を  $L$  とすれば

$$\varphi = \frac{s}{2L}$$

なる關係が成立す。又、力學にて周知の如く

$$\mathfrak{D} = DL\varphi$$

$\mathfrak{D}$ : (Drehmoment.)  $D$ : (Drehtionskraft des Fadens)

なる關係があり又、 $\mathfrak{D}$  は

$$\mathfrak{D} = 2 \int_0^e \int_0^h x \Delta p \, dx dy = l^2 L \Delta p$$

—(紹介)—

(16) (李 泰 主) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

にて與へられる。故に此兩式より

$$\Delta p = \frac{D_s}{2hl^2T}$$

を得る。然るに  $\frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{D}{T}}$  なる關係がある。此處に於て  $T$  は此系の振動の週期、 $T$  は慣性能率である。

後式を前式に代入すれば

$$\Delta p = \frac{2\pi^2 s T}{\tau^2 L h l^2} \dots\dots\dots (17)$$

を得る

此處にて  $T$  は平板の慣性能率  $T_M$ 、鏡の慣性能率  $T_s$ 、及び硝子棒の慣性能率  $T_{Gl}$  の和より與へられる。

而して之等は次式の如く與へ得るは力學の示す所である。

$$T_s = \rho \cdot h \cdot d \int_0^l x^2 dx = \frac{2}{3} \rho h d l^3$$

$$T = \rho' d' \int_0^R r^3 dr \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{\pi}{4} \rho' d' R^4$$

$$T_{Gl} = 2 \int_0^l \rho'' q x^2 dx = \frac{2}{3} q \rho'' l^3$$

此處に於て  $\rho$  は比重、 $d$  は厚さ、 $h$  は高さ、 $l$  は長さ、 $R$  は半径、 $q$  は斷面積である。

(17) に於て  $s=1$  に對する  $\Delta p$  は即ち此の系の感度にして此は計算の結果次の如くなる。

A 系に對して

$$T=0.229 \quad \Delta p=0.635 \cdot 10^{-5} \text{ Dyn/cm}^2 \quad (\tau=26.5 \text{ Sec})$$

B 系に對して

$$T=0.212 \quad \Delta p=0.995 \cdot 10^{-5} \text{ Dyn/cm}^2 \quad (\tau=17.0 \text{ Sec})$$

此感度が解れば (16) と (17) より容易に  $\Delta p_{\text{per}}$  (Skalen-cm 單位)

—(紹介)—

(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (17)

を求むることが出来る。

第一, 二, 三, 四, 五, 六表に於て  $p-t$  圖の矢の點に相當する  $t$ ,  $\frac{dp}{dt}$ ,  $\frac{dv}{dt}$ ,  $\Delta p_{gef}$ ,  $\Delta p_{ber}$  を掲げて置いた。

第 一 表 (第十二圖より)

實驗番號 15, 實驗溫度  $152.5 \pm 10^\circ \text{C}$ 

| $t$ (時間) | $\frac{dp}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{mmHg}}{\text{Sec}}$ | $\frac{dv}{dt} \cdot 10^3 \frac{\text{Mol}}{\text{Sec}}$ | $\Delta p_{gef} \pm 0.3$<br>Skalen-cm | $\Delta p_{ber}$<br>Skalen-cm |
|----------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 2        | 6.44                                                      | 1.23                                                     | 0                                     | -3.94                         |
| 19       | 5.21                                                      | 0.99                                                     | 0                                     | -3.20                         |

第 二 表 (第十三圖より)

實驗番號 14, 實驗溫度  $192 \pm 1^\circ \text{C}$ 

| $t$ (時間) | $\frac{dp}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{mmHg}}{\text{Sec}}$ | $\frac{dv}{dt} \cdot 10^3 \frac{\text{Mol}}{\text{Sec}}$ | $\Delta p_{gef} \pm 0.3$<br>Skalen-cm | $\Delta p_{ber}$<br>Skalen-cm |
|----------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 2        | 9.73                                                      | 1.77                                                     | 0                                     | -5.99                         |
| 11       | 7.57                                                      | 1.36                                                     | 0                                     | -4.53                         |

第 三 表 (第十四圖, 第十五圖より)

實驗番號 7, 實驗溫度  $56^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ 

| $t$ (分) | $\frac{dp}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{mmHg}}{\text{Sec}}$ | $\frac{dv}{dt} \cdot 10^6 \frac{\text{Mol}}{\text{Sec}}$ | $\Delta p_{gef} \pm 0.3$<br>Skalen-cm | $\Delta p_{ber}$<br>Skalen-cm |
|---------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 3       | 5.34                                                      | 1.19                                                     | +6.9                                  | -6400                         |
| 6       | 2.33                                                      | 0.52                                                     | +2.8                                  | -2788                         |
| 18      | 0.31                                                      | 0.07                                                     | +0.4                                  | -369                          |

(13) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連續機構の可能性に就いて

第 四 表 (第十四圖・第十五圖より)

實驗番號 8, 實驗溫度  $56^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 

| t (分) | $\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \frac{\text{mmHg}}{\text{Sec}}$ | $\frac{dv}{dt} \cdot 10^6 \frac{\text{Mol}}{\text{Sec}}$ | $\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$<br>Skalen-cm | $\Delta p_{\text{ber}}$<br>Skalen-cm |
|-------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 5     | 7.44                                                      | 1.66                                                     | +8                                           | -8900                                |
| 7     | 2.94                                                      | 0.66                                                     | +3.8                                         | -8520                                |

第 五 表 (第十四圖・第十五圖より)

實驗番號 9, 實驗溫度  $56^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 

| t (分) | $\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \frac{\text{mmHg}}{\text{Sec}}$ | $\frac{dv}{dt} \cdot 10^7 \frac{\text{Mol}}{\text{Sec}}$ | $\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$<br>Skalen-cm | $\Delta p_{\text{ber}}$<br>Skalen-cm |
|-------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 4     | 1.54                                                      | 3.44                                                     | +0.55                                        | -1838                                |
| 12    | 3.93                                                      | 8.88                                                     | +2.9                                         | -4740                                |
| 18    | 3.34                                                      | 7.46                                                     | +2.55                                        | -3986                                |
| 22    | 2.53                                                      | 5.76                                                     | +2.3                                         | -3078                                |
| 27    | 2.95                                                      | 4.53                                                     | +2.0                                         | -2416                                |
| 32    | 1.25                                                      | 2.79                                                     | +1.2                                         | -1490                                |
| 36    | 0.33                                                      | 0.75                                                     | +0.4                                         | -399                                 |

第 六 表 (第十六圖より)

實驗番號 10, 實驗溫度  $74\pm 1^{\circ}\text{C}$ 

| t (分) | $\frac{dp}{dt} \cdot 10^3 \frac{\text{mmHg}}{\text{Sec}}$ | $\frac{dv}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{Mol}}{\text{Sec}}$ | $\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$<br>Skalen-cm | $\Delta p_{\text{ber}}$<br>Skalen-cm |
|-------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 42    | 2.66                                                      | 5.74                                                     | 0                                            | -390.5                               |
| 95    | 1.86                                                      | 4.01                                                     | 0                                            | -273.5                               |

此の實驗結果より見れば  $\Delta p_{\text{gef}}$  は零であるか或は正の数である。此れは理論の要求する所と矛盾する所である。此れは何によるのであるか。

(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (13)

## (5) 實驗結果の考察

(a) Radiometereffekt 上の實驗結果より見れば  $\frac{dv}{dt} > 6.10^{10} \text{ Mol/sec}$  の時には必ず  $\Delta T_{\text{ref}}$  は正の數値を與へる。此は



によつて生ずる反應熱の Radiometereffekt による様に思はれる。即ち斯くして生ずる熱が周圍に傳はるには次の如き機構が存在し得る。

i) 熱放射線として。若しも此れが熱放射線として周圍に傳播するものとすれば、此れがために表面に與へる所の放射壓は極めて小なるものであつて此れを無視しても可である。

ii) 生成物の内エネルギーとして。然しながら此れが生成物の内エネルギーとなつて表面より飛び出す時には如何。此れがため他の分子と衝突することなしに反應器壁に達して此れに衝突して其の過剰のエネルギーを放出するとすれば此の廻轉系には何等の影響も及ぼさない譯である。併しながら其の途中に於て他の分子と衝突するとすれば此れに大なる衝撃を與へ、從つて表面の附近の瓦斯層の溫度を六にする。斯る氣體分子が廻轉系の表面に衝突するとすれば前に述べたる吸收効果とは反對なる効果を此れに與へるべきである。然らば上述の實驗結果は斯る原因によつて生じたるものと様に思はれる。

此の考へを確めるために著者等は次の如き實驗をやつてゐる。上表三、四、五より見れば  $\Delta T = 1$  に對して  $\frac{dv}{dt} = 5.07 \times 10^{-7}$  である。此の變化による實熱量の變化は  $0.023 \text{ cal}$  して此れは電氣當量で示せば  $0.09 \text{ Watt}$  となる。故に今若しも上の實驗結果が斯る原因によつて生ずるものとすれば此の廻轉系の表面に此れだけのエネルギーを與ふれば廻轉系が尺度  $1 \text{ cm}$  丈動く譯である。實際に表面より  $r = 16 \text{ cm}$  離れた距離に  $154 \text{ Watt}$  の電球を備へ付けて硝子窓の前方よりエネルギーを與へた。此の時に表面に達するエネルギーの量は  $\frac{154 \times 2}{4\pi r^2} = 0.18 \text{ W/cm}^2 = 3.75 \text{ cal/cm}^2$  である。故に尺度  $2 \text{ cm}$  丈動く筈であるが實際には  $4 \text{ cm}$  動いたのである。

## (20) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

勿論此の實驗は定量的なものではないから斯る差は問題にはならない。唯上の實驗結果が斯る Radiometereffekt によつて生じたることを證明して充分であらうと思ふ。

(b) 吸收效果の現れないことに對する他の可能的説明 上述の如き實驗的一致にも係らず吸收效果と Radiometereffekt とが打ち消し合ふことによるのではないかと云ふ疑問が生ずる。併しながら此の時に Radiometereffekt は吸收效果に對して無視し得るほどの大きさである（此の場合の實驗條件より推察して）。よし或る條件に於て相殺（kompensieren）したとしても其の實驗條件を變へる時には最早相殺することが出来ない筈である。然るに實驗結果は表面を變へても溫度を變へても  $\Delta p_{\text{ref}} = 0$  になつてゐる。（上表参照）

然らば全然相殺はしなくとも其の結果（Resultant）が實驗誤差の範囲内に存するものではないかと云ふ疑問が生ずる。（16）は觸媒も氣相も同一溫度であると假定して誘導せるものである。今上述の Radiometereffekt を考慮に入れて觸媒の表面の溫度は  $T_3$  にして、氣相のそれを  $T_1$  とす。即ち生成せる分子は  $T_1$  より高き溫度の  $T_3$  なる溫度にて飛び出ると考へる。然らば（16）は

$$\Delta p = \sqrt{\frac{\pi}{2}} R \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{dv}{dt} [\sqrt{T_3 M_3} - \{ \sqrt{T_1} (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}) \}] \quad \dots (17)$$

となる。△p が零になるためには

$$[\sqrt{T_3 M_3} - \sqrt{T_1} (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2})] \dots \dots \dots (18)$$

$$= 0 \text{ にして即ち } \sqrt{T_1} : \sqrt{T_3} = \sqrt{M_3} : (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2})$$

なる條件が必要である。即ち

$$T_3 = \left( \frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_3}} \right)^2 T_1 \text{ or } T_3 - T_1 = k T_1$$

此處に於て

$$k = \left( \frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_3}} \right)^2 - 1 = 0.5$$

—(紹介)—

(李, 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (21)

今條件を變へた場合即ち  $T_1 \rightarrow T_1^+$  (茲に於て  $T_1 < T_1^+$ ) なる場合を考へよう。  
此の時に  $T_3 \rightarrow T_3^+$  になると考へる。而して此の時に

$$T_3^+ - T_1^+ = T_3 - T_1$$

と考へ得るが故に

$$T_3^+ - T_1^+ = kT_1, \quad T_3^+ = kT_1 + T_1^+$$

である。此れを (18) に代入すれば

$$\begin{aligned} & [\sqrt{T_1^+ + kT_1} \sqrt{M_3} - \{\sqrt{T_1^+} (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2})\}] \\ & = \sqrt{T_1^+} \sqrt{1 + k \frac{T_1}{T_1^+}} \sqrt{M_3} - (\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}) \end{aligned}$$

となり此れは最早零ではない。

今 Nr. 10 の場合 (第六表, 第十六圖) 即ち Nr. 7, 8 及 9 よりも  $20^\circ$  高き場合について計算すれば上式は

$$-\sqrt{T_1^+} \cdot 0.0064 \text{ となる}$$

此の場合に  $T_1 = 329 \pm 1^\circ$ ,  $T_1^+ = 347.2 \pm 1^\circ$  である。故に斯くの如く考ふれば  $\Delta p_{\text{exp}}$  は第六表に於ける計算値の 6.4% になるべきである。

$$\therefore \Delta p = -390.5 \text{ の代りに } \Delta p = -25.0 \text{ Sk. cm}$$

$$\Delta p = -273.5 \quad \text{ " " } \quad \Delta p = -17.5 \text{ Sk. cm}$$

となる。故に斯くの如く Radiometeroeffekt を考へても尚ほ  $\Delta p$  は實測されて餘りある筈である。

### (C) 連鎖反應

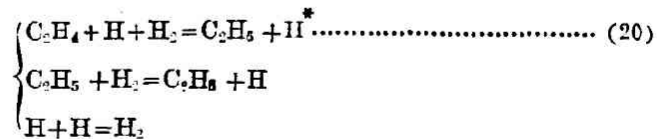
然るに吸收效果の現れないのは如何なる理由によるのであらうか。實驗的に  $\Delta p = 0$  なることは大部分の反應が觸媒表面に於て行れるのでなく氣相に於て行れることを示す。即ち觸媒表面は此の反應の一部分を興奮化するに過ぎないのである。然らば如何なる機構によりて此の反應が起るか。  $C_2H_4$  及  $H_2$  は觸媒の表面にて

(22) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機能の反應性に就いて



の如く反應して活性化された H と  $\text{C}_2\text{H}_5$  を放出するのである。

此れが氣相にて



の如き反應を起す。此の反應中にて (20) 式は立派な連鎖反應を構成する。故に此の實驗に於て  $\Delta p = 0$  なるは反應の大部分は氣相にて此の連鎖反應によりて進行するによる。勿論 (19) による壓差  $\Delta p$  が想像されるが此れが零になるのは其の小なるによるのではなく其の機會の小なることによると云ふ。斯くして著者等は吸收現象の現れざる理由として、觸媒表面より放出される活性物質によりて招來される所の氣相に於ける連鎖反應によるものとしたのであるが果して斯る原因によるものであらうか。

此れを考へる前に此の實驗事實を此の反應系に於ける光感應反應 (Photoensitised reaction)<sup>11)</sup> と比較するは非常に面白いと思ふ。何んとなれば此の光感應反應は屢々觸媒反應の機構を考察するに用ひられて居るからである。<sup>12)</sup> 而して其の機構より觸媒反應のそれが想像されるからである。

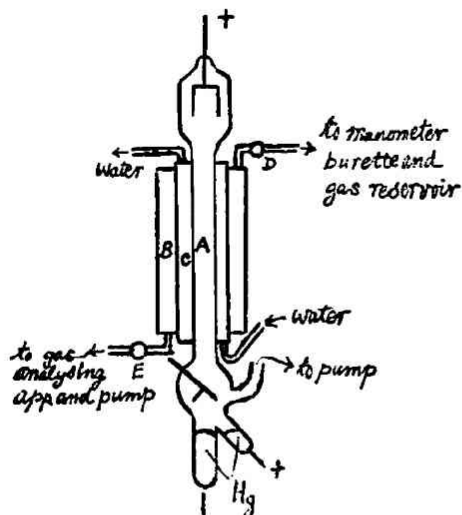
### III $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ 系に於ける光感應反應

Taylor 及 Hill<sup>13)</sup> は第十八圖の如き裝置にて此の反應を研究して居る。此處に於て A は水銀燈 B は反應容器、C は 冷却器にして共に石英製である。B の中には常に少量の水銀が入れてあり愈々實驗せんとする時には水銀燈に光を占じて冷

\* 量子力学によれば氣相に於ける二分子 (或は原子) の直接結合 (direct addition) は不可能である。故に  $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{H}_2$  より  $\text{C}_2\text{H}_6$  或は  $\text{C}_2\text{H}_5$  が生ずるとは考へられぬ。然し此等の反應は此の兩者の衝突に際して他の第三の分子が存在する時には起るのである。(20) に於ては  $\text{H}_2$  が此の第三分子の役割を演ずるのである。

(李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (53)

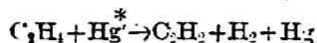
第十八圖



却器に水を流しつゝ此の系全體を恒溫槽の中に入れる。然らばBの中に此の溫度に相當する水銀の蒸氣が充満する譯である。かくして反應瓦斯をDよりBの中に入れて其の時に生ずる壓力變化を測定するのである。而して反應生成物をEより取出して分析して更に詳しく反應の機構を調べたのである。其の結果此の時に於ける反應は簡單なる  $C_2H_4$  の水素添化のみではなく種々な側反應が同時に起ることを見た。即ち

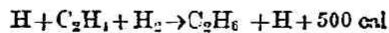
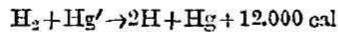
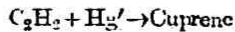
- (1)  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  の他に
- (2)  $C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$  ( $Hg'$  或は紫外線によりて)
- (3)  $C_2H_4 \rightarrow$  複合物  
(一般に炭水化物)
- (4)  $C_2H_4 \rightarrow CH_4$  ( $Hg'$  或は H によりて)  
(一般に炭水化物)
- (5)  $C_2H_2 \rightarrow (C_2H_2)_x$  ( $Hg'$  によりて)  
Cuprene
- (6)  $C_2H_2 \rightarrow$  液體複合物  $(CH_2)_x$  (H によりて)

等の反應が同時に起ることを見たのである。而して此等の複雑なる現象を説明するために次の如き機構を提唱した。

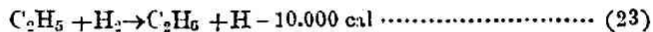
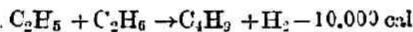
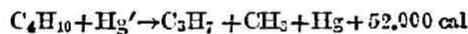
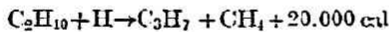
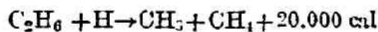
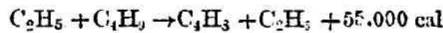
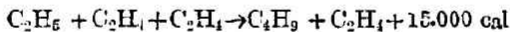
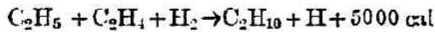
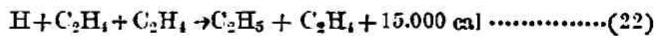


\*  $Hg'$  は紫外線を吸収して興奮化された水銀原子を表す (近森, 本誌 一卷, 一輯, 51 頁 参照)

## (24) (李 榮 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて



..... (21)



然しながら此等の反應の中で或る特殊の條件の下に於ては特殊な反應のみを起すことを見たのである。即ち  $\text{H}_2$  が  $\text{C}_2\text{H}_4$  よりも過剰にある時には  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  の反應のみが起ることを見た。斯る條件の下に於て得たる結果が第七表である。此の中で Nr. 2 は  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  の反應を同一装置と同一方法にて測定せるものにして  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  と比較研究せんがために行へるものである。此の中で Nr. 1, 2 及 4 は同一水素壓にして Nr. 3 は異なる壓力の許に於て行へるものであるけれども其の組成の割合は Nr. 1 と同一である。表より見る如く其の濃度が等しい時には其の反應速度は略々等しい。Nr. 4 に於て  $\text{C}_2\text{H}_4$  の壓力は Nr. 2 に於ける  $\text{O}_2$  の如く水素壓の略々半分にしたのであるが其の反應速度は著しく大になつてゐる。總じて此の結果より見れば  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  の反應速度は  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  の反應速度より大である。

(李 泰 主) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (25)

第 七 表  
(實驗溫度) 100° C

| Nr. 1 (H <sub>2</sub> , 150mm : C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 450mm) |       |        | Nr. 2 (H <sub>2</sub> , 150mm : O <sub>2</sub> , 75mm)                                                                                                       |       |        | Nr. 3 (H <sub>2</sub> , 100mm : C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 300mm) |       |        |
|------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|------------------------------------------------------------------------|-------|--------|
| p (mm)                                                                 | t (分) | -ΔP/Δt | p (mm)                                                                                                                                                       | t (分) | -ΔP/Δt | p (mm)                                                                 | t (分) | -ΔP/Δt |
| 599                                                                    | 0     |        | 221                                                                                                                                                          | 0     |        | 400                                                                    | 0     |        |
| 589.5                                                                  | 1     | (9.5)  | 214                                                                                                                                                          | 1     | 14     | 384.5                                                                  | 1     | 15.5   |
| 564                                                                    | 3     | 12.7   | 201.5                                                                                                                                                        | 2     | 13.5   | 367                                                                    | 2     | 17.5   |
| 552                                                                    | 4     | 12.0   | 191                                                                                                                                                          | 3     | 11.5   | 334                                                                    | 4     | 16.5   |
| 525.5                                                                  | 6     | 13.3   | 181                                                                                                                                                          | 4     | 10.0   | 315.5                                                                  | 5     | 18.5   |
| 496.5                                                                  | 8     | 14.5   | 176.5                                                                                                                                                        | 5     | 4.5    | 282.5                                                                  | 7     | 16.5   |
| 442                                                                    | 12    | 13.5   | 174.5                                                                                                                                                        | 6     | 2.0    | 266                                                                    | 8     | 16.5   |
| 427.5                                                                  | 13    | 14.5   | 171                                                                                                                                                          | 8     | 1.7    | 250                                                                    | 9     | 16.0   |
| 387.5                                                                  | 16    | 13.3   | 168.5                                                                                                                                                        | 9     | 2.0    | 217.5                                                                  | 11    | 16.3   |
| Av. -ΔP/Δt = 13.4mm/min                                                |       |        | 110                                                                                                                                                          | 13    | 2.1    | 186.5                                                                  | 12    | 15.5   |
| Nr. 4 (H <sub>2</sub> , 150mm : C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 80mm)  |       |        | cooled to 22.5°, 61.5 = 72.5<br>at 100°. Therefore residue<br>is water. Av. = (Total gas<br>lost calculated) / (Total<br>time). Av. -ΔP/Δt = 11<br>.5mm/min. |       |        | 138                                                                    | 16    | 16.1   |
| p (mm)                                                                 | t (分) | -ΔP/Δt |                                                                                                                                                              |       |        | Av. -ΔP/Δt = 16.5<br>mm./min                                           |       |        |
| 235.5                                                                  | 0     |        |                                                                                                                                                              |       |        |                                                                        |       |        |
| 205.0                                                                  | 1     | 30.5   |                                                                                                                                                              |       |        |                                                                        |       |        |
| 162.0                                                                  | 2     | 43     |                                                                                                                                                              |       |        |                                                                        |       |        |
| 157.5                                                                  | 3     | (4.5)  |                                                                                                                                                              |       |        |                                                                        |       |        |
| Av. -ΔP/Δt = 35.7mm/min                                                |       |        |                                                                                                                                                              |       |        |                                                                        |       |        |

第 八 表

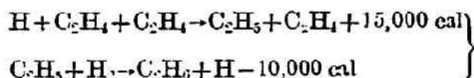
|               | i<br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 203mm : H <sub>2</sub> 203mm |      | ii<br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 395mm : H <sub>2</sub> , 0 mm |      |      |      |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|
| 溫 度 C°        | 18°                                                             | 40°  | 15                                                                | 23.5 | 100  | 23.5 |
| -ΔP/Δt mm/min | 1.5                                                             | 10.8 | 0.12                                                              | 0.15 | 0.40 | 0.15 |

又溫度の影響を見たるに第八表の示す如く此の反應は他の反應例へば C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>→

(26) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

$C_2H_2 + H_2$  ( $H_2'$  による) よりも大なる温度係数を有してゐる。斯る事實より此時反應は上記の機構の中(21)式の(線にて圍める部)機構によつてのみ起るとした。

抑々  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  の光感應反應が連鎖機構によつて生ずることは Taylor, Marshall 及其他の諸家の研究の已に實證する所である。而して此の時に中間體と考へられる  $H_2O_2$  が實際に存在し得ると云ふことも已に此れを證明し得て此れが連鎖機構たるに何等の疑も差し挟む餘地のないことは周知のことである。<sup>10)</sup> 然るに斯る反應よりも  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  の反應速度が更に大である。<sup>\*</sup> 故に此の反應も連鎖機構によつて生ずる様に想像されるは當然であらう。上記の機構も立派な一個の連鎖反應にして此の要求を満足する點に於て亦十分である。此の時に (22) 及び (23) 即ち



よりなるチェーンも考へられるが此れは如何。

前に此の反應の温度係数の大なるを見た。今其れより Arrhenius の式によりて活性化エネルギーを求むれば 10,000 cal である。故に此のチェーンの如き吸熱反應をチェーンに持つと想像するは夫自身に於て無理であるし、又此の反應速度が頗る大なる所より斯る數段の反應に於けるチェーンにあらずして (21) の如き簡單なるチェーンとした方が寧ろ可能である様に思れる。

結 論 水素が白金觸媒によりて活性化されて水素原子に解離されることば已に Langmuir 及其他的研究者によりて研究されたる所である。而して接觸水素添化に際して此の活性化された水素原子が反應に關與すると云ふことも一般に認められてゐる定説である。今此の場合に於ける光感應反應と接觸々媒反應の機構の酷似より類推すれば後者の場合に於ても連鎖反應が生ずるとは容易に考へられる所である。

\* Taylor & Marshall も同様なことを已に見てゐる (J. Phys. Chem., 29, 1140(1925))

## (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて (27)

故に Bennewitz und Neumann の實驗に於て  $\Delta p=0$  になつたのは恐らく氣相に於ける連鎖反應によるものゝ様に思れる。白金アスベストの接觸によつて  $H_2+O_2$  の混合物が常溫に於てもよく爆發を起すは周知のことである。此の時に從來の反應の機構によりては如何にしても其の現象を説明し得られないであらう。此の時にも反應は氣相に於て連鎖機構的に起る様に思れる。斯く考へて見ると不均一性反應系に於ける連鎖機構の可能性は十分にあることと思ふ。

今若しも Bennewitz und Neumann の如き方法にて連鎖反應でない純然たる不均一系反應に就いて理論的に要求される  $\Delta p$  と實驗による測定値の間に或る程度的一致を示す研究があれば吾人は此れが可能性を喜んで斷言し得るであらう。然し未だ斯る文献に接しないために幾分の躊躇は感ずるが不均一系反應に於ても連鎖機構の可能なることは事實である様に思はれる。

十一月五日の物理化学雑誌會にて

## 文 献

- 1) 李, 本誌 四卷, 二輯(紹介) 61 頁
- 2) Polanyi, Z. Elektrochem. 35 (1929) 1562 の脚註(2)参照
- 3) Frommer und Polanyi, Z. phys. Chem. B 6 371(1929).
- 4) ibid item, p 373 参照
- 5) St. v. Rogdandy und Polanyi, Z. Physik 47, 398 ( ) Fussnote
- 6) H. v. Hartel und Polanyi,
- 7) M. V. Polyakoff, Natwiss. 15, 539 (1927).
- 8) ibid. " 16, 131 (1928).
- 9) " , Per. Ukrain. wiss. Fortsch.-inst. phys. Chem. 2, 55—67 (1929).
- 10) K. Bennewitz und W. Neumann, Z. phys. Chem. B 7, 247 (1930).
- 11) 榎本, 本誌, 第一卷, 第四輯 132 頁

( 28 ) (李 泰 圭) 不均一系反應に於ける連鎖機構の可能性に就いて

---

- 12) 李, 本誌. 第一卷, 第一輯 68 頁
- 13) H.S. Taylor and D. G. Hill. Am. Chem. Soc., 51, 2922 (1929).
- 14) Marshall, J. Phys. Chem., 30, 34 (1926).
- "          30, 1073 (1926).
- "          30, 1634 (1926)