

物理化学に於ける新実験法*

屋代雄三譯

最近の物理化学は多岐多方面に涉つて居り、其の近年に於ける業績を簡潔に要約するのは容易な事ではない。物理化学に於ける比較的最近の情勢に就いては昨年九月一日 Dundee に開催された British Association の部門 B (化学)の會合に於て新実験法の發展と言ふ見地から多くの論議が行はれて居る。斯かる新実験法の開發は物理化学に於て 缺く可からざるものであり、是等の進歩は最近直接數多の新發見を齎らしてゐる。

化学に於ては屢々よく知られた簡單なものに關しても數限りない問題が在り、是等が又長年の論争の因を成して來てゐるのである。理論的な取扱は何等解決を齎らしさうにないし、きつぱりと疑問を解決する簡單にして 決定的な實驗こそ必要なのである。問題となつて居るのは主に化学反應の機構に關したもので、これには大體二つの理由が存在する。

所謂古典化学と云はれるものは、反應に介入する分子の種別と反應結果の生成物の種類とを究めて來たのであるが、これでは反應の中間過程は臆測に依つて知り得るのみである。或種の化学的活性な分子が反應中に生ずると云ふ事が確かに分つて居ても、夫等の分子は一般に極く微量な割合であるので、それが何者であるかと云ふ事はさておき、先づ夫等の存在を検出し得る程鋭敏な分析法が存在しない。斯くの如く反應がどんな風に起つて居るかを知る爲めには、根本的に異なつた諸法が開拓されて、この難業を克服せねばなるまい。勿論是等の問題は比較的緩徐な反應に於てのみ起るのであつて、非常に急速な反應は、特殊な方面の進歩はあつても、未だ實驗的探究の圏外に存在して居る。

一般的な反應機構の問題が解決されて 後に屢々もう一つの問題が生じて來る。即ち同じ様に配置された多くの原子を含む多原子分子が反應する際、どの特定の原子が實際には反應に與るかを知る必要が又ある譯けてある。此の問題は現今、比較的純粹な同位元素の試料が手に入る場合には、同位元素法で解決され非常な成功を収めて居る。

最初の一般的な問題は何等解決を見て居ないのであつて、色々な分子の極微量を取扱ふのだから、其濃度を測定しようとしてそれを全く變へて了ふ様な方法ではいけない事は勿論である。若しさうでないと、其の反應機構はすつかり攪亂されて了つて、得られる結果は何にもなくなる。この要求に沿ふて發展した最良の方法の一例は、パラ水素を用ひて水素原子の濃度を測定するものである。即ち水素化物の不均一系及び均一系反應に於ける如く、原子狀水素が反應の過程に於て一役を買つて居ると信ぜられる場合に適用される。此の方法によれば次式の如く、パーオルト轉移は原子の交換に依るから、水素原子濃度が不變である點で非常に價値あるものであり、



10^{-7} mm Hg の如く低い水素原子濃度も測定可能と云はれて居る。實際は問題の反應がパラ水素の轉移反應と比較される事になるから、この方法は比較的なものであるが、適當な條件を選べば極く廣範圍の濃度で有効である。一例を挙げればどんな問題が解決されるかを知るには充分と思ふ。アンモニアは波長2000 Å の光で窒素と水素とに分解するが、その割合は光量

* H. W. Melville, *Nature*, 144, 925~6 (1939).

子を吸収したアンモニア四分子に就き僅かに一分子が分解する。バラ水素を混合すると初期分解は H と NH_3 になる事を示すが、分子の約半数がこの過程を取るのみである。これだけでは尚此の反應の低い量子収率が説明されない。他の方法による研究の示す所に依れば、分解の能率が悪い原因の一つは H と NN_2 の再結合によつて逆に NH_3 が出来るからである。何となれば種々の速度で(その速度はバラ水素轉移からわかる)原子状水素を造ると、その水素原子が NH_3 の分解を妨げることがはつきりわかるからである。

色々とうまく改良すれば、同様な方法が原子状水素が關與して居ると推測される水素化合物のあらゆる均一系反應に應用され得る。併し、同法を不均一系反應にも適用する場合は、バラ水素を加へると屢々觸媒の吸着層の特性を變じ、解釋に困難な結果を招來するのに注意せねばならぬ。反應がハロゲンを含む場合、それが熱的或は光化學的の何れかで誘發されても、原子状ハロゲンは屢々、反應に關與する活性種となるものである。幸ひ、解離エネルギーが比較的低いから解離に對する平衡恒数は精密に知られて居り、斯かる定常狀態の原子濃度は容易に算出される。併し乍ら若しも他の反應の爲に此の定常濃度が攪亂されると、原子生成の速度と原子除去の速度とが知られなければならない。(後者の方が測定は困難である)これには二つの方法が發展して來てゐる。一つは反應系に光を當てつつ、optical differential method でハロゲン分子数の減少を實際に測定する方法であり、他は光に曝らされてゐるハロゲン蒸氣の膨張を調べる方法即ち Budde effect を見る方法である。

他の OH , NH_2 , CH_3 , C_2H_5 等の如き化學的活性體の舉動は同様な併し上述の場合程精密でない方法で研究されて居り、あらゆる是等の測定値の完全な連關が遂げられるまでには現在尚多くの仕事が行はれる必要がある。例へば是等の基の生命は、光化學的に其の基をつくり、光を遮斷後其の濃度がどう云ふ風に減少するかと云ふ事から定められる。實際には併し又こゝでも濃度が小なる爲一回光を遮斷した時間中の化學的過程は測定出来ない事になるが、それには廻轉セクトルを用ひて數多くの同一減衰期間の綜合結果を求めそれを解析すれば目的を達することが出来る。

同位元素によつて分子中の或る原子に目印をつける事は(放射性或は非放射性の何れでも)、今日化學研究室に於ては熟知のものである。重水素は水素原子が不安定であると考へられるあらゆる場合、即ち酸鹽基觸媒反應、エノル化、變旋光、其他の場合に使用されてゐる。酸素同位元素は重水素程屢々ではないが、加水分解の機構や分子中の酸素原子の構造を考へる手段を與へる。窒素同位元素はアンモニア合成觸媒上の窒素分子の分解の速度を知るのに利用されてゐる。實際此の分野に於ける進歩は、斯かる同位元素が何時になれば手に入る様になるかと云ふ事と、斯かる目的に有效な同位元素の反應の種類によつて制限を蒙るに過ぎない。

放射性指示薬も原理的には同様に使用される譯けである。これは微量でも検出が容易であるのが特徴であるが、生命が強い爲に屢々其の實用に制限を受ける。併しこの點はもつと強力な=ウトロン發生裝置を用ひれば解決される事である。炭素ハロゲン間の結合のイオン化に關する問題はこの方法で研究が開始されたのであり、放射性磷の生化學的應用は廣く知られてゐる事實である。

以上の如くこゝ二三年の間に物理化學の新しい分野が開けて來てゐる。是等の原理は既に確立されてゐるのであり、かくの如き新實驗法の發展が、化學の各方面に裨益する日も遠くないであらう。