

# OH 自由基の動力學

志 田 正 二

主として水蒸氣放電に於ける・OH 自由基に對する吸収スペクトルの應用、及びその動力學に關する最近の研究を紹介しようと思ふ。

## I. 緒 論

H. N. Russel<sup>1)</sup> は太陽霧圍氣の吸収スペクトルを研究した結果次のことを強調してゐる。

“不安定分子例へば OH, NH, CN の如き自由基の吸収スペクトルは可視又は近紫外領域にあり、之に反し最も安定なる分子例へば  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , CO,  $H_2O$  等は極短紫外にその吸収をもつ。”

この事は後者が稀有瓦斯に類似した電子構造を有しその勵起に大なるエネルギーを要することより考ふれば當然である。而して化學分析は安定分子についてのみ行はれ OH, NH 等の吸収スペクトルはこれに對照さるべき物理的分析法である。然るに之等不安定分子は化學反應の中間生成物として重要な役割をなす故、これらを認識し且つその反應速度を追求する事が出来れば甚だ興味あることと思はれる。

約10年前 OH のスペクトルが發起又は吸収に於いて得られてから最近まで、是等は OH の認識に最も直接的方法として採用されて來たものであるが、最近に到つて單に認識のみならずその定量的研究に、從つて又反應速度の測定に吸収スペクトルが應用されるやうになつたのは蓋し當然であらう。この方面の研究は1934年以來 Oldenberg に依つて開拓され、1936年 Oldenberg 一派及び Kondratjew 一派の人々によりある程度の成功を見たのである。本紹介に於いては水蒸氣放電に於ける OH の研究の發展<sup>2)</sup>、及び多數の研究者によつて提出されて來た OH の再結合機構を上述の兩者を中心に述べて見たいと思ふ。

OH を中間生成物とする反應は非常に多くあるがこゝでは問題を水蒸氣放電の場合のみを取扱ふ。これは甚だ特殊な様に考へられるが、將來自由基の動力學的研究に對する吸収スペクトルの應用が進歩すれば單に放電のみならず、光化學反應その他一般の化學反應に、又取扱ふ自由基も OH のみならず NH,  $NH_2$ , CN その他複雑な自由基に對しても最も直接的且つ一般的方法として用ひられるやうになるだらう。又 OH が最初にかゝる研究の對稱として選ばれた理由としては第一に OH が他の自由基に比して非常に屢々現はれ且つ取扱ひ易い領域(近紫外)に吸収帶を有する事、第二に OH が酸水素反應の中間生成物であり且つ連鎖反應に密接な關係を有する事等が數へられる。又その發生手段として放電が選ばれた理由としては第一に OH の生成量が最も大なる事、第二に瞬間的にその發生原因を除去しうる事、又適當な條件で

註. 參考のため水蒸氣放電中で起るイオン化反應を掲ぐ<sup>2)</sup>

| イオン化電壓 volt | 反 應                                     |
|-------------|-----------------------------------------|
| 12.7        | $H_2O \rightarrow H_2O^+$               |
| 16.0        | $H_2O \rightarrow H_2O^+ + \text{ang.}$ |
| 18.9        | $H_2O \rightarrow OH^+ + H$             |
| 18.9        | $H_2O \rightarrow OH + O^+$             |
| 18.5        | $H_2O \rightarrow H_2 + O^+$            |
| 33.5        | $H_2O \rightarrow H_2^+ + O^+$          |

は  $O_2$  又は原子状酸素の存在せぬことである。然らば放電中で起る反應と一般の化學反應との本質的差違は如何。放電中では可能なあらゆるエネルギー値の勵起状態やイオン化状態が出現する。(前頁脚註)而してその中のあるものは一般化學反應では到底起り得ない程のものも存在するわけである。しかし、この不安定な勵起原子又は分子は生命が短く極く短時間に光を出して正規状態に戻るのである。イオンも又速に  $e$  (電子) と再結合する。然るに周知の如く遊離原子又は自由基は之に比し可成徐々と再結合するものなる故以下述べる如き方法で實際に觀測されるものは、この正規状態にある原子又は自由基のみであると考へてよい。

## II. OH の生成と OH 帶の發起機構

水蒸氣放電の際放電管より發するスペクトルには バルマー線及び OH 帶が最も強く現はれる。これは夫々 H 及び OH が多量に生成される事を示す。

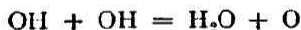
Bonhoeffer 及び Pearson<sup>3)</sup> はこの二つのスペクトルの強さに及ぼす放電電流の影響を比較し、バルマー線は放電電流の自乗に比例するが、OH 帶は單に比例する事を見出した。之は OH 分子の勵起が  $H_2O$  の解離と同時に單一電子衝突によつて起り、H は解離に續く第二の電子衝突によつて勵起されることを意味する。即ち OH の生成と OH 帶の發起は



なる機構で起るものと考へられる。又放電管の壁に白金觸媒を附する事によりバルマー線は消失するも OH 帶は稍々強くなる傾向がある。之も上の機構を支持する。更に後に Oldenberg<sup>4)</sup> によつて見出されたこの OH 帶の異常廻轉 (abnormal rotation) からも確められてゐる。

## III. 水蒸氣放電による $H_2O_2$ の生成

Bonhoeffer 及び Pearson は初めて吸収スペクトルで水蒸氣放電中の OH を検出せんとした が不成功に終つた。又その反應生成物中に  $H_2O_2$  を認めなかつた事より OH は



で速に消失し同じ條件に於ける H 原子より遙に生命が短いものと考へた。然るに後に Rodebush 及び Wahl<sup>5)</sup> は無極放電を用ひ反應生成物を放電管より pump out した液體空氣で凝固せしめたものの中に50%の收率を以つて  $H_2O_2$  が存在する事を確め、Bonhoeffer 等の結果は電極金屬がこの  $H_2O_2$  を分解する爲であるとした。又多くの實驗結果より放電管中に O 又は  $O_2$  は殆ど存在せぬ事を確め OH は恐らく



なる氣相の二分子反應で速に消失するものとも考へた。併し最近 Campbell 及び Rodebush<sup>6)</sup> はこの  $H_2O_2$  の生成が全く液體空氣で冷却した器壁でのみ起ることを證明してゐる。即ち液體空氣トラップより前に置いたトラップを  $CO_2$ -acetone 混合物で冷却しても  $H_2O_2$  は全く凝縮しない。然るに液體空氣の方には前方に  $CO_2$ -トラップの有無に關せず  $H_2O_2$  と  $H_2O$  とが凝固される。又最近 Geib<sup>7)</sup> は Rodebush 及び Wahl の實驗を有極放電で行ひ Campbell 及び Rodebush の無極放電の場合と一致する結果を得た。是等の研究から (1) 電極の有無は大して重要な意味を持たぬ、(2)  $H_2O_2$  は放電生成物を  $-100^\circ C$  以下に冷却して初めて生成するものであつて氣相中で生成した  $H_2O_2$  が凝固するのでないことが明にされた。

又後述する如く吸収スペクトルによつても放電管中に  $\text{H}_2\text{O}_2$  が存在しないことが證明されてゐるから少くとも常温附近の放電管中に於ける OH の再結合生成物として  $\text{H}_2\text{O}_2$  は考へる必要がないものとしてよい。

#### IV. OH の平均生命

Bonhoeffer 及び Pearson は OH の生成速度と定常濃度から概算して OH の平均生命は  $\frac{1}{1000}$  秒程度であるとした。その外一般に OH は短生命のものとしてゐたが Oldenberg<sup>9)</sup> の研究以來比較的長生命のものなる事が明になつた。

吸収スペクトルによる OH の検出：放電や一般の化學反應に於ける OH の吸収スペクトルを得る事は Bonhoeffer 及び Reichardt<sup>9)</sup> が  $\text{H}_2\text{O}$  の熱解離で成功した以外は多數の人々によつて研究されたにも拘らず何れも不成功に終つてゐる。前述の Bonhoeffer 及び Pearson<sup>3)</sup> が水蒸氣放電に於けるを初めとし、Frankenburger 及び Klinkhardt<sup>10)</sup> は酸水素反應に於いて、Geib 及び Harteck<sup>11)</sup> は  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$  及び  $\text{H} + \text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$  なる反應に於いて、Harteck<sup>12)</sup> は  $\text{H}_2\text{O}$  の光分解、Jackson<sup>13)</sup> は  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  の反應に於いて吸収スペクトルによつて OH を検出せんとしたが何れも失敗してゐる。Oldenberg 等(1934)<sup>8)</sup> は此等失敗の原因は分解能の小なる分光器を使用したに基くものなりとし、大分解能( $3100\text{\AA}$  で  $0.014\text{\AA}$ ) のグレーティング分光器を用ひて初めて水蒸氣放電に於ける OH の吸収スペクトルを撮影するに成功した。第一圖の寫眞は  $3064\text{\AA}$  の OH 帯の一部分を示す。圖中(1)は發起(2)は吸収スペクトルである。放電管は長さ 130cm 直徑 5cm Ni 電極を有し、連続スペクトル光源としては炭素弧光又は水素放電管を使用した。放電中はそれ自身の發光の爲吸収スペクトルを取る事



第一圖

は不可能であるから放電停止直後に行ふ。それには放電と Snapshot を自動的に交互に何回も充分の露出を得るまで続けるのである。而して放電停止と Snapshot との時間的間隔を色々に変へることによつて放電後各時間の OH の吸収從つて又 OH の相對濃度を知る事が出来る。



第二圖

Oldenberg は斯の如くして放電停止後  $\frac{1}{8}$  秒まで OH の存續を検出する事が出来た。第二圖の寫眞は放電停止後(1)は  $\frac{1}{800}$  秒(2)は  $\frac{1}{8}$  秒後の OH の吸収スペクトルである。

OH の平均生命：然らば以上の如く  $\frac{1}{8}$  秒後まで存續を確め得たのは (i) OH 自身の平均生命が實際長いのであるか、(ii) OH 自身の平均生命は短いが O 及び H の再結合によつて  $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}^*$  又は OH で二次的に生成されるものか、又は  $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^{24)}$  で新しく OH が供給されるのであるかが問題となる。Oldenberg は種々の點から見て (ii) にあらずして (i) に相違ないものと結論した。これは今日一般に認められてゐる處である。

#### V. Kondratjew<sup>14)</sup> 等の研究

實驗方法及び装置は大體前述の Oldenberg のと同様であるが光源として水蒸氣放電管を使

用した。換言すれば観測せんとする自由基即ち OH の發起スペクトルの帯線を光源としその吸収の度合から OH の濃度を求めるのであつて此の方法は Oldenberg の使用した連続光線の場合の如く必しも分解能の高いグレーティングを要せず、普通のプリズム分光器ですら之に匹敵する感度が得られる。電源 6000 V, 3 KW. 變壓器; 放電電流 2 amp.—500 ma.; 吸収層 130 cm; 水蒸氣の壓力, 0.38—1.4mm. Kondratjew は以上の方法により放電停止後の各時間に於ける OH の吸収を測定し、之より OH の溫度, 絶対濃度を評價し更に各條件に於ける OH の減少速度よりその消失機構を窺はんとした。

### OH の溫度と絶対濃度

水蒸氣放電中に生ずる OH の溫度はその發起スペクトルの帯構造からは求められない (異常廻轉)。然るにその吸収スペクトルは異常廻轉を示さざるを以て、この帯線の強度分布より吸収分子の溫度を決定しうる。3064Å の OH 吸収帯について見ても廻轉量子数の小なるものが特に強く吸収されてゐる事より見てもその溫度が可成低いことは定性的には想像出来る。

一般に  $J''$  なるなる廻轉量子数をもつ帯線の吸収係數  $\mu$  と相當した溫度  $T$  との關係は次式で表はされる。

$$\mu = C i \exp. - \frac{hc \{F(J'') + \Delta E\}}{kT} \quad (1)$$

ここに  $C$  は單位體積中の吸収分子の數  $n$  と吸収層の厚さ  $l$  に比例する常數であり  $C = C_0 n l$  で表はされる。 $i$  は intensity factor,  $F(J'')$  は  $J''$  に相當する分子の廻轉項,  $\Delta E$  は電子項を表はす。(1)式の分子は OH の正規状態  ${}^2\Pi$  の兩成分  ${}^2\Pi_{3/2}$ ,  ${}^2\Pi_{1/2}$  に對して分光學的に既知の量(註)である。又  ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$  (OH 3064帶) なる轉移に對する  $i$  は公式より求められる。今  $J''$  なる廻轉状態にある分子の全分子數に對する割合  $\frac{n(J'')}{n}$  を  $X(J'')$  とするとこれは次式で表はされる。

$$X(J'') = \frac{n(J'')}{n} = \frac{(2J''+1) \exp. - \frac{hc[F(J'') + \Delta E]}{kT}}{Z} \quad (2)$$

第 一 表  
OH 帶 (3064Å) 各線の吸収係數

| Line                                 | $\lambda$ Å | $\mu l$ | $\frac{2J''+1}{i}$ | $C'X(J'')$ |
|--------------------------------------|-------------|---------|--------------------|------------|
| $R_2(\frac{3}{2})$                   | 3074.4      | 0.104   | 3.60               | 0.374      |
| $R_2(\frac{5}{2})$                   | 3077.0      | 0.150   | 3.51               | 0.527      |
| $Q_1(\frac{3}{2})$                   | 3078.4      | 0.378   | 2.50               | 0.945      |
| $P_1(\frac{3}{2})$                   | 3081.6      | 0.544   | 2.00               | 1.038      |
| $Q_1(\frac{5}{2})$                   | 3083.3      | 0.387   | 2.06               | 0.798      |
| $Q_1(\frac{7}{2})$                   | 3085.2      | 0.235   | 2.04               | 0.479      |
| $P_1(\frac{5}{2})$                   | 3086.4      | 0.464   | 2.50               | 1.135      |
| $Q_1(\frac{9}{2})$                   | 3087.3      | 0.191   | 2.03               | 0.388      |
| $Q_2(\frac{1}{2}), Q_2(\frac{3}{2})$ | 3089.8      | 0.260   | 1.94               | 0.505      |
| $P_1(\frac{7}{2})$                   | 3091.2      | 0.357   | 1.80               | 1.000      |

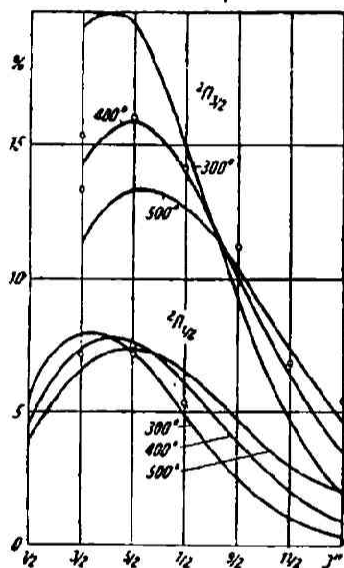
註  ${}^2\Pi_{3/2}$ :  $hc[F_1(J'') + \Delta E_1] = hc \cdot 16.60[J''(J''+1) - \Omega^2]$

${}^2\Pi_{1/2}$ :  $hc[F_2(J'') + \Delta E_2] = hc \cdot \{20.56[J''(J''+1) - \Omega^2] + 139.12\}$

茲に  $Z$  は状態和 [Zustandsumme](註) である。(2)を(1)に代入して  $C' = CZ$  と置けば

$$X(J'') = \frac{1}{C'} \frac{2J''+1}{i} \mu l \quad (3)$$

今實驗的に入射光線及び透過光線の強さ  $I_0$  及び  $I$  の比を求め、 $\mu l = \ln \frac{I_0}{I}$  より  $\mu l$  が判れば  $X(J'')$  に比例する量  $C'X(J'')$  が計算出来る(第一表)。(3)より實驗的に得た分子の廻轉状態による分布と(2)より理論的に得た各温度のそれと比較してその温度を決定する事が出来る。Kondratjew は放電々流 500ma.  $P_{H_2O} = 1.36$ mm で各線の  $\mu l$  を測定し之より  $C'X(J'')$  を計算し之を第三圖の如く任意の單位で Plot すれば、(2)式より理論的に得た 300°, 400°, 500°K の分布曲線の中 400°K にうまく一致するのを見出した。即ちこの條件で OH の温度は常溫以上約 100° 附近であることが明らかである。尚 2amp. の放電々流の場合は約 200°C となる。



第三圖

た。

第二表  
OH の 濃 度

| $I_{ma}$ | $\mu l$ | $\alpha$ | $n_0/c.c.$            | $P_0$ mm              |
|----------|---------|----------|-----------------------|-----------------------|
| 500      | 0.544   | 0.07135  | $7.54 \times 10^{11}$ | $3.15 \times 10^{-5}$ |
| 2000     | 1.035   | 0.05620  | $15.9 \times 10^{11}$ | $8.30 \times 10^{-5}$ |

表に掲げた  $\mu l$  の値は 500ma., 2amp. の放電々流の場合  $P_1\left(\frac{3}{2}\right)$  なる線について測定したものである。尚  $n, P_0$  は何れも 500ma. の時は放電停止後 0.098 秒, 2amp. の時は 0.021 秒の測定値より放電中の値に換算したものである。この結果に従へば放電管中には OH は  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  mm 程度しか存在せぬ事となる。

今一つ絶対濃度を求める方法は Bonhoeffer 及び Reichardt<sup>21)</sup> が行つた  $H_2O$  と  $O_2$  との混合物の高温 (1150~2500°K) に於ける熱解離の平衡恒数を吸収スペクトルより求めた實驗を基礎とするものである。この場合は前と反對に  $n$  を假定する。彼等の計算によれば 1150°K に於

註  $Z = \sum_{J''=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots} (2J''+1)e^{-\frac{hcF_1(J'')}{kT}} + \sum_{J''=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots} (2J''+1)e^{-\frac{hc(F_2(J'')+\Delta F_2)}{kT}}$

いての OH 分壓は 0.3mm に達するといふ。之より逆に計算すれば  $\mu_0 = 1.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$  となり NaD より假定した  $10^{-31} \text{ cm}^{-1}$  に比すれば 60 倍も大であり OH の壓力は  $10^{-8} \text{ mm}$  程度となる。

尙前述の Bonhoeffer 及び Pearson は 600ma. の放電で何等 OH の吸収を認められなかつたことより、上述の熱解離の結果から計算して 0.03mm 以上存在せぬといふ上限界を與へてゐる。

### 實驗結果と消失機構

a) 時間による減衰, OH が放電停止後可成徐々と消失するものなる事は既に Oldenberg の指摘した所である。Kondratjew は放電停止後  $t_1 = 0.014 \text{ sec}$ ,  $t_2 = 0.098 \text{ sec}$  に於いて  $Q_1(\frac{5}{2})$ ,  $P_1(\frac{3}{2})$ ,  $Q_1(\frac{9}{2})$  の三線について吸収係数を測定した。(I=760 m.a.  $P_{H_2O} = 1.33 \text{ mm}$ )。この二つの時刻に於ける吸収係数の比は OH の濃度比を示す。以上の三線について得た結果を平均すれば  $[\text{OH}]_{t_1=0.014 \text{ sec}} : [\text{OH}]_{t_2=0.098 \text{ sec}} = 1.33$  となり 0.084 秒間に 25% しか減少してゐない。これを見ても OH が比較的長生命のものなることは明かである。

b) 放電々流の影響, 上記三線の吸収係数を 200, 400, 760ma. の放電々流で測定した。(  $P_{H_2O} = 1.36 \text{ mm}$   $t = 0.014 \text{ sec}$  ) 結果は第 3 表に示す。  $n_{100}$ ,  $n_{200}$  等は各電流に於ける OH の比較濃度を

第 三 表  
OH の濃度と電流の強さの関係

| t sec. | 濃度の比                      | $Q_1(\frac{5}{2})$ | $P_1(\frac{3}{2})$ | $Q_1(\frac{9}{2})$ | 平均値  | 計算値  |
|--------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|------|
| 0.014  | $\frac{n_{400}}{n_{200}}$ | 1.53               | 1.19               | 1.33               | 1.35 | 1.40 |
|        | $\frac{n_{760}}{n_{400}}$ | 1.43               | 1.41               | 1.37               | 1.40 | 1.35 |
|        | $\frac{n_{760}}{n_{200}}$ | 2.18               | 1.78               | 1.82               | 1.93 | 1.89 |
|        |                           |                    |                    |                    |      |      |

表はす。表より濃度の比は電流の比の平方根と殆一致する。この関係は  $t = 0.098 \text{ sec}$  の場合も同様である。

c) 水蒸氣の壓力の影響, 放電々流 430ma.  $t = 0.013 \text{ sec}$ . で  $p_1 = 1.11 \text{ mm}$ ,  $p_2 = 0.56 \text{ mm}$  の二つの壓力について OH の吸収  $\mu$ l 従つて OH 濃度を測定し第 4 表の如き結果を得た。

第 四 表  
OH の濃度と水蒸氣の壓力との関係

| 線                   | $(\mu)_{1.11}$ | $(\mu)_{0.56}$ | $(n)_{1.11}/(n)_{0.56}$ | 平均値  |
|---------------------|----------------|----------------|-------------------------|------|
| $Q_1(\frac{5}{2})$  | 0.493          | 0.309          | 1.59                    | 1.39 |
| $Q_1(\frac{3}{2})$  | 0.663          | 0.597          | 1.11                    |      |
| $Q_1(\frac{9}{2})$  | 0.797          | 0.597          | 1.33                    |      |
| $Q_1(\frac{11}{2})$ | 0.378          | 0.249          | 1.52                    |      |

d) OH の消失機構。今日 OH の消失が壁反應でなく氣相系の反應である事は一般に一致してゐるが Kondratjew の擧げてゐる理由は次の如くである。

1) 壁反應なりとして擴散の方程式より導いた濃度式は放電停止後一定時間に於いて OH の濃度がその生成速度従つて放電々流に比例する事を示す。これは第 2, 3 表にも示した平方根關係と矛盾する。又 a) で述べた實驗結果より壁反應なりとして計算して得る擴散係數 D は氣

體動力學的に得られる値より 100 倍も小である。斯の如く壁反應を假定すれば何れも實驗的事實と相反する結果を得る。

## 2) 氣相系再結合なること

この場合 OH の濃度變化は

$$\frac{dn}{dt} = K - \beta n^2 \quad (7)$$

で表はされる。茲に  $K = kIp$  にして OH の生成速度を表はす。而して (i) 二分子反應で消失する場合  $\beta$  は常數であり (ii) 三重衝突を必要とする場合は  $\beta = \beta_0 p$  である。茲に  $\beta_0$  は常數、 $p$  は第三體即ち水蒸氣の壓力を示す。何れにせよ放電停止後 ( $K=0$ ) は

$$\frac{dn}{dt} = -\beta n^2 \quad (8)$$

に従つて OH が減少する。(7) に於いて定常状態 ( $\frac{dn}{dt} = 0$ ) を考へて (8) を解けば結局

$$n(t) = \frac{a_1 \sqrt{p} \sqrt{I}}{1 + b_1 \sqrt{p} \sqrt{I}} \quad (9) \text{ (註)}$$

を得る。

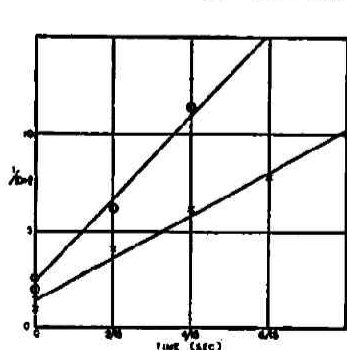
今 (9) 式より  $p, I$  を一定とし  $t_1 = 0.014 \text{ sec.}$  及び  $t_2 = 0.098 \text{ sec.}$  の濃度の比を求め、之を前述の a) 實驗値 1.33 に等置して  $b = 0.13$  ( $p, \text{ mm; } I, \text{ ma; } t, \text{ sec}$ ) を得る。次に  $p, I$  を一定とし  $I$  を 200, 400, 700 ma. に變じ各々に對する濃度の比を計算したものが第 3 表の計算値である。實驗値と比較してよい一致を示す。従つて (i), (ii), の何れにせよ OH が氣相系の再結合をなす事は明かである。

更に第 3 表の水蒸氣壓力の影響から見て (i), (ii) の何れをとるべきかを決定される譯であるがこの實驗結果の解釋は複雑であつて簡單には決定出来ない。Kondratjew 等は結論として  $2 \text{ OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$  を提出してゐるが確定的ではない<sup>22)</sup>。

## VI. Oldenberg 及び Frost<sup>15)</sup> (1936) の研究

Oldenberg<sup>9)</sup> (1934) は OH が可成長生命である處からその消失は必しも從來考へられてゐた如く二分子反應を要せぬ事を指摘しその再結合は恐らく  $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$  であらうとした。最近前述の Kondratjew 等と殆ど同時に獨立に新しい研究を發表してゐる。裝置及び方法は大体前述通りである。

### 1) OH の消失速度と He 及び $\text{H}_2\text{O}$ の壓力との關係



第 四 圖

第四圖に示す如く  $\frac{1}{[\text{OH}]}$  と時間は直線關係にありこの傾斜を  $\bar{k}$  とす。(圖中  $\times$  印は  $\text{H}_2\text{O}$  1.1 mm,  $\circ$  印は He 3.7 mm 混入) 是は實驗的に得た速度恒數である。第 6 表は  $\bar{k}$  に及ぼす水蒸氣の壓力及び混入 He の影響を示す。Oldenberg は可能な再結合様式として次の四つを考へた。

- (1)  $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
- (2)  $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$
- (1<sub>a</sub>)  $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- (2<sub>a</sub>)  $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$     M は第三體分子

反應中 M の濃度を一定と見做せば (1), (2) の場合

註 茲に  $a = \sqrt{\frac{k}{\beta}}$ ,  $b = \sqrt{\frac{k}{\beta p}}$  と略記す

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{OH}][\text{H}][\text{M}] + k_2[\text{OH}]^2[\text{M}]$$

又  $[\text{H}] \approx [\text{OH}]$  と假定すれば上の速度式より

$$\frac{1}{[\text{OH}]_t} - \frac{1}{[\text{OH}]_0} = k[\text{M}]t$$

(1)<sub>a</sub>, (2)<sub>a</sub> の場合は

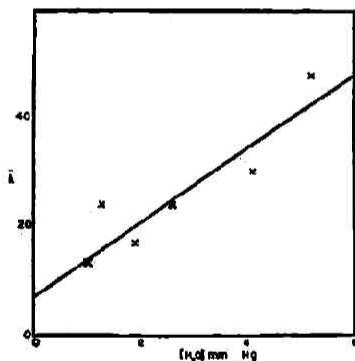
$$\frac{1}{[\text{OH}]_t} - \frac{1}{[\text{OH}]_0} = k't$$

となる。

従つて  $k$  が  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{He}$  の壓力に無關係であれば (1<sub>a</sub>) 又は (2<sub>a</sub>) であり, 又之に比例するか之に伴つて増加すれば (1) 又は (2) であらう。第四圖より見ても定性的には明に  $k$  は  $[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{He}]$  と共に増加してゐる。第五圖は第6表の plate number 1, 2, を plot したものである。この直線が原點を通らないのは (1) 又は (2) と同時に幾分 (1<sub>a</sub>) 又は (2<sub>a</sub>) 又は壁反應が起つてゐるとして解釋される。従つて主反應は (1) 又は (2) の如く三重衝突で再結合するものと断定しうるのであらう。

第 五 表

| Plate Number | $\text{H}_2\text{O}$<br>(mmHg) | $\text{He}$<br>(mmHg) | $k$<br>(Standard pressure<br>units <sup>-1</sup> , sec <sup>-1</sup> ) |
|--------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 1            | 1.3                            | 0                     | 24                                                                     |
|              | 2.6                            | 0                     | 24                                                                     |
|              | 5.2                            | 0                     | 48                                                                     |
| 2            | 1.0                            | 0                     | 14                                                                     |
|              | 2.0                            | 0                     | 17                                                                     |
|              | 4.1                            | 0                     | 30                                                                     |
| 3            | 1.0                            | 0                     | 13                                                                     |
|              | 1.0                            | 7.2                   | 31                                                                     |
| 4            | 1.45                           | 0                     | 17                                                                     |
|              | 1.45                           | 2.75                  | 27                                                                     |
| 5            | 1.1                            | 0                     | 17                                                                     |
|              | 1.1                            | 3.7                   | 31                                                                     |
| 6            | 0.75                           | 0                     | 18                                                                     |
|              | 0.75                           | 4.1                   | 27                                                                     |



第 五 圖

## 2) 壁反應でない事

この點に關しては從來一致してゐる處であるが Oldenberg の掲げてゐる理由は次の如くである。先づ壁反應が著しい場合は  $\text{He}$  の混入は反應を速にするよりも寧ろ壁への擴散を妨げ遅くする筈である。之は明に上述の實驗結果と相違する。

$\text{KCl}$  の影響 Pease<sup>(16)</sup> は  $520 \sim 550^\circ\text{C}$  に於ける  $\text{H}_2-\text{O}_2$  の緩慢なる反應に於いて壁を覆ふ  $\text{KCl}$  が  $\frac{1}{1000}$  も反應を遅くする事を示してゐる。Oldenberg は壁の清淨なる場合と  $\text{KCl}$  で覆つた場合との  $\text{OH}$  の消失速度を比較した結果  $\text{KCl}$  は著しく反應を促進する事を見出した。即ち  $\text{KCl}$  の無い場合は  $\frac{8}{15}$  秒後も明に  $\text{OH}$  の存在を吸收スペクトルに依つて検出し得たに反し,  $\text{KCl}$  の存在する場合はこの時間では全く消失するといふ。この著しい效果は逆に言へば壁が清淨なる

場合壁反應が主でなかつた事を示すものである。

### 3) $\text{H}_2\text{O}_2$ の吸収スペクトル<sup>18,20)</sup>

以上に依り OH が (1), (2) の何れかで消失する事が明かになつた。Oldenberg は反應管中に於ける  $\text{H}_2\text{O}_2$  を検出する爲その吸収スペクトルを應用した。Rodebush 及び Wahl<sup>5)</sup> は放電管中より pump out した氣體を液體空氣で凝固せしめた中に 50% の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を得たにも拘らずその吸収スペクトルを得る事には成功しなかつた。併し OH の吸収スペクトルを得るに比すれば若し存在すれば  $\text{H}_2\text{O}_2$  の場合は遙に容易である。Oldenberg は  $\frac{1}{100}$  mm の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を検出し得る装置にて矢張り痕跡もその存在を認めることが出来なかつた。之より彼は OH の消失機構は (1) 即ち



なる氣相系の三重衝突による再結合であると結論してゐる。

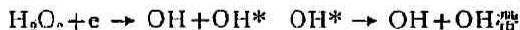
## VII. $\text{H}_2\text{O}_2$ 放電管中に於ける OH

Urey, Dawsey 及び Rice<sup>16)</sup> の研究によればこの放電より發する發起スペクトルは殆ど全く OH 帯のみよりなることより  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^*$  なる分解が起るものと考へられてゐる。Oldenberg<sup>15,17)</sup> は  $\text{H}_2\text{O}_2$  中に放電を行ひ停止後の OH 濃度を時間の函數として研究した。 $\text{H}_2\text{O}_2$  は弱放電ですら速に分解する故分解生成物の蓄積を防ぐ爲適當の速さで放電管を通して流すを要する。その他グリーズ、金屬電極等による接觸的分解を防ぐ爲特殊の装置を使用し放電毎に新しく供給された  $\text{H}_2\text{O}_2$  について吸収スペクトルを撮影する。充分な露出を得るためこの操作を自動的に 4500 回繰返した。この實驗結果より  $\text{H}_2\text{O}_2$  放電中では放電停止後 OH は  $\text{H}_2\text{O}$  放電の場合より遙に速に消失し、後者では 0.4 秒後もその吸収を得られたに反し同じ條件で  $\frac{1}{100}$  秒以内で既に完全に消失してしまふことを見出した。この場合は多量に  $\text{H}_2\text{O}_2$  が存在してゐる故、斯の如き速なる OH の消失は原子又は自由基との反應ではなく  $\text{H}_2\text{O}_2$  との二分子反應で進行するものであると結論すべきである。Oldenberg のこの研究では何等分解生成物に関する實驗を行つて居ないが、分解の結果  $\text{H}_2\text{O}$  が生ずるものと假定すれば、放電管中に於いても又溶液中と同様 Haber 及び Weiss<sup>19)</sup> や Kornfeld<sup>20)</sup> 等により詳細に論ぜられて來た  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$  なる反應がその消失機構なるものと考へてよからう。

## VIII. 總 括

筆者は以上多數の研究結果を綜合して次の如く結論する。

(1) OH の生成及び OH 帶發起の機構は



(2) 水蒸氣放電では OH の平均生命は可成長いが過酸化水素蒸氣中では之より遙に速に消失する。

(3) OH の絶對濃度は未だ不確定で壓力にして  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  mmHg 程度と思はれる。

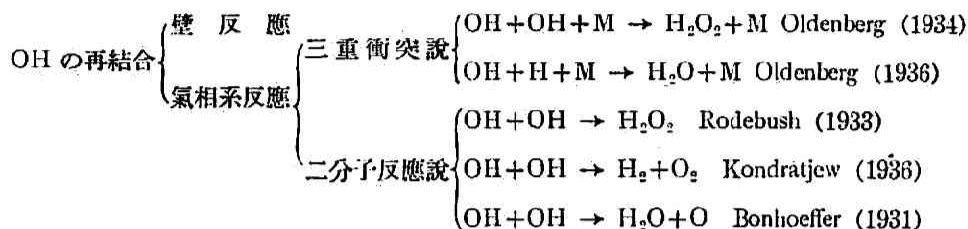
(4) 反應生成物は  $\text{H}_2\text{O}$  であつて  $\text{H}_2\text{O}_2$  ではない。 $\text{H}_2\text{O}_2$  は液體空氣の溫度の壁に於いてのみ生成する。

(5) 消失機構 水蒸氣放電に於いては OH は



なる再結合によつて消失する。過酸化水素蒸氣放電に於いては  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  なる二分子反應にて消失する。何れも壁反應の役割は小さい。

參考の爲今日まで提出されて來た多數の機構を分類すれば次の如くである。



### 附 記

尙極く最近に Oldenberg<sup>21)</sup> は研究の綜合と吸收スペクトル法の長短について論じた論文を發表して居り又 Kondratjew<sup>22)</sup> 等は酸水素反應中に於いて OH の吸收スペクトルを得る事に成功し OH がこの連鎖反應に重要な役割をなしてゐることを確認した新しい研究を報告してゐる。是等については本誌抄録を参照されたい。

(1937.7.22)

### 文 獻

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Russel, H. N., <i>Astrophys. J.</i>, <b>79</b>, 317 (1934).</li> <li>2) Spöner, H., <i>Molekülspektren</i> (1935).</li> <li>3) Bonhoeffer, K. F., u. Pearson, T. G., <i>Z. Physik. Chem.</i>, <b>14</b>, 1 (1931).</li> <li>4) Oldenberg, O., <i>Phys. Rev.</i>, <b>46</b>, 210 (1934).</li> <li>5) Rodebush, W. H. u. Wahl, M. H., <i>J. Chem. Phys.</i>, <b>1</b>, 696 (1933).</li> <li>6) Campbell, R. W., &amp; Rodebush, W. H., <i>ibid.</i>, <b>4</b>, 293 (1936).</li> <li>7) Geib, K. H., <i>ibid.</i>, <b>4</b>, 391 (1936).</li> <li>8) Oldenberg, O., <i>ibid.</i>, <b>3</b>, 266 (1935).</li> <li>9) Bonhoeffer, K. F. u. Reichardt, H., <i>Z. Elektrochem.</i>, <b>34</b>, 652 (1928); <i>Z. Physik. Chem.</i>, <b>139</b>, 75 (1928).</li> <li>10) Frankenburg, W. u. Klinkhardt, H., <i>ibid.</i>, <b>15</b>, 440 (1932).</li> <li>11) Geib, K. H. u. Hartek, P., <i>ibid.</i>, [A] <b>170</b>, 1 (1934).</li> <li>12) Hartek, P., <i>Trans. Farad. Soc.</i>, <b>30</b>, 139 (1930).</li> <li>13) Jackson, W. F., <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>57</b>, 82 (1935).</li> <li>14) Kondratjew, V. &amp; Ziskin, M., <i>Acta Physicochim. U.R.S.S.</i>, <b>5</b>, 301 (1936).</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>15) Frost, A. A. &amp; Oldenberg, O., <i>Phys. Rev.</i>, <b>49</b>, 480 (1936); <i>J. Chem. Phys.</i>, <b>4</b>, 642 (1936).</li> <li>16) Pease, R. N., <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>52</b>, 5106 (1930); Taylor, H. S. &amp; Lavin, G. I., <i>ibid.</i>, <b>52</b>, 1910 (1930).</li> <li>17) Frost, A. A., &amp; Oldenberg, O., <i>J. Chem. Phys.</i>, <b>4</b>, 781 (1931).</li> <li>18) Urey, H. C., Dawsey, L. H. &amp; Rice, F. O., <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <b>51</b>, 1371 (1929).</li> <li>19) Haber, F. &amp; Weiss, J., <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i>, <b>147</b>, 332 (1934).</li> <li>20) Kornfeld, G., <i>Z. Physik. Chem. [B]</i>, <b>29</b>, 210 (1935).</li> <li>21) Oldenberg, O., <i>J. Phys. Chem.</i>, <b>41</b>, 293 (1937); 本誌, <b>11</b>, 228 (1937).</li> <li>22) Kondratjew, V. &amp; Ziskin, M., <i>Acta Physicochim. U.R.S.S.</i>, <b>6</b>, 307 (1937); 本誌, <b>11</b>, (1937).</li> <li>23) Willy, E. J. B., <i>Trans. Farad. Soc.</i>, <b>30</b>, 230 (1934).</li> <li>24) Geib, K. H., <i>Z. Physik. Chem.</i>, [A], <b>169</b>, 161 (1934).</li> <li>25) Bonhoeffer, K. F., u. Hartek, P., <i>Grundlagen der Photochemie</i>, 126.</li> </ol> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|