

アルカリ金属とハロゲンとの反応に就て

市 川 禎 治

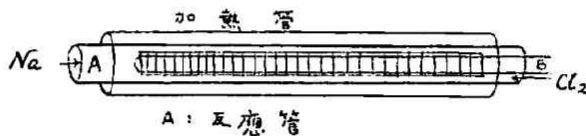
§ 1. アルカリ金属とハロゲンとの間の反応は従来しばしば研究の対象となり従つてその反応機構に關しても多くの學者によりて諸説が行はれ統一を發見するに苦しむのである。これ等の研究を列舉紹介するは元より望しきことであるか茲處には極めて最近の研究になる Polanyi 及びその共同研究者等の報告を紹介して見度いと思ふのである。

Polanyi 等の研究は Zeitschr. für Physikalischen Chemie の新しき分身なる B 部間 (Abteilung B, Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie) の劈頭約 70 頁に亘りて “Über hochverdünnte Flammen” なる題下に發表せられたるものであつて、その實驗裝置の比較的簡單にして然もその研究結果の價值多き點は頗る吾人の注意をひけるものである。以下實驗裝置實驗結果及び著者等の議論の大體を述べることにする。

§ 2. 實驗裝置及び實驗記録。

裝置は極めて簡單であつて、その内の代表的なる一例をとれば第一圖に示すが如く二本の

第一圖



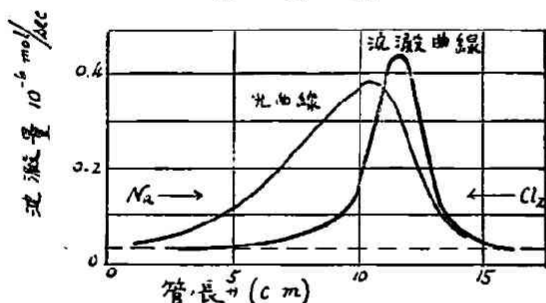
硝子管 A (直径 30mm) 及び B (外径 14mm) を更らに加熱管を以て掩ふたものである。最も重要な點は B 管にはこれと同心にして而もその外径に極めて緊密に附着せる長さ 6mm の硝子環を圖の如く並べるの

(156)

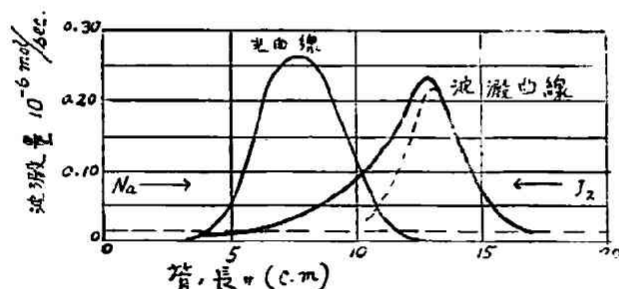
アルカリ金属とハロゲンとの反応に就て (市川 毅 治)

である。實驗を始めるには先づA管を充分によく真空ならしめ、A管の兩端より夫々Na及びハロゲンの蒸氣を 10^{-3} mmHg の程度でA管に送りて二つの元素を反應せしめ、一定時間後にB管を引出し、一つ一つの硝子環の上に附着せるNaのハロゲン化物の沈澱の量を定めるので

第 二 圖



第 三 圖

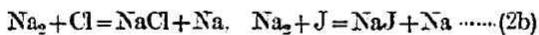
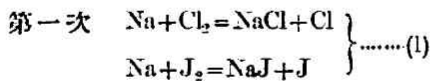


に於ける沈澱の量及び光の強度の分布の曲線は第二圖及び第三圖にて示せるが如きものである。

これ等の曲線より知らるゝ事は第一に沈澱曲線と光曲線とは一致せず、光の強さの最大點は沈澱曲線の最大點より著しくNaの側に偏して居る點であつて、この傾向はJ₂に於ける方、Cl₂に於けるよりも甚

ある。尙同時に反應進行中に發せらるゝNaのD線の強さをA管全體に亘りて相對的に定めておく。この爲には著者等はKoch及びGoosのMikrophotometerの助けによりて寫眞乾板の黒さの曲線をA管全體に亘りて求めてゐる。以上述べたる如き裝置及び方法によりて得られる反應管A内に

しいのである。第二には兩曲線ともその形が非對象的であつて、共に Na の側に傾斜が徐かである。以上の諸點は反應機構と直接關係を持つ重大なる現象であつて、如何なる機構によりてこれを説明すべきであるか。著者等が提出せる機構は



であつて、著者等はその實驗に於けるが如き低壓に於ては三次衝突 (Dreierstoss) は考ふるの要なく全く反應は階段的に進行するものであると考へたのである。以上の機作によれば第一次的に生成されたる Cl_2 或は J_2 の原子は第二次的に Na 及び Na_2 と反應して更に NaCl 或は NaJ を生ずるのであるから Na の側に沈澱曲線の傾きが徐かであるは當然である。尙第一次的に生成されたるハロゲン原子はハロゲンの側にありては極めて速かに結合して再び分子になるべきである。故に若し發光反應は第一次反應に非ずして第二次反應であると思ふれば光曲線の最大點が沈澱曲線のそれと一致せざる事、及びその曲線が Na の側にゆるやかに傾けることも明白に説明出来るのである。二つの第二次反應の内何れか發光反應なるやに就ては著者等は (2b) がそれであるとして居るがその理由に就ては後に譲る。

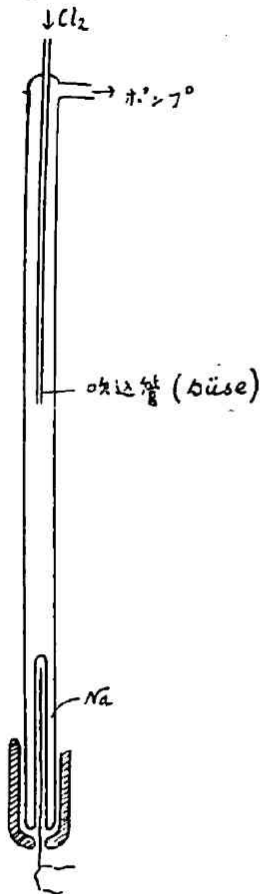
§ 3. 實驗結果に對する考察

兩曲線より推論せられたる反應機作は大體上に述べたる通りであるが著者等は尙この機作を確むる爲に種々の實驗を行つて居る。著者等がこの反應を尙詳細に實驗する爲に用ひた實驗裝置は前掲のそれを少しく改めたる著者等の所謂 “Düsenflammen” の實驗がこれであ

(138)

アルカリ金属とハロゲンとの反応に就て (市川 貞治)

第四圖



る。これを圖示すれば第四圖の如くである。圖に於て明かなる様に鹽素は一つの吹込管 (Düse) を通じて常に殆んど一定の壓に保たれ、而も過剰に全反應管に充滿して居る Na の蒸氣中に送られるのである。この装置による時は殆んど全反應管を通じて一定せる Na の壓の下に實驗を爲し得るのみならず、その壓を種々變へることが出來て、Na の壓が反應に如何なる影響を與へるかを見ることが出来る。それ等の影響を調べたる種々の實驗を紹介するに先ちて、便宜上反應速度その他の計算の仕方に就て述べることにする。

著者等は先づその實驗裝置及びその實驗の條件下に於ては Na 或はハロゲンの流動は Knudsen の所謂“熱分子流動”(Knudsen'sche thermische Molekularströmung) であるとしてゐる、即ちこの場合に於ては分子の平均自由路 (Mittlere freie Weglänge) は瓦斯が流れる管の直徑よりも大なる場合である。かゝる分子流動に於ては Knudsen によれば

$$Q = \frac{dp}{dl} \cdot \frac{1}{K} \dots\dots\dots (1)$$

なる式が成立し、 Q は毎秒管の斷面を流れる瓦斯の量 (Mol), p は壓 (Bar = $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = \sim 10^{-6} \text{Atm}$), l は管の長さ、 K は管を通過する瓦斯の性質及び溫度に關係ある管の抵抗であつて、瓦斯の分子量を M , 管の直徑を d と

—(紹介)—

すれば次式で與へらるゝ。

$$K = \frac{6}{d^3} \sqrt{\frac{M \cdot R \cdot T}{2\pi}}$$

今本實驗に(1)式を適用せんには、反應管のある單位の長さをとつて考ふれば、其處に毎秒流入する Na 或は Cl_2 の量と其處より流出する量との差は正に其處で毎秒反應沈澱する量(U)に等しかるべきである。故に次の關係式が(1)より誘導出來る。

$$\frac{d^2 p}{dl^2} \cdot \frac{1}{K} - U = 0 \dots\dots\dots (2)$$

今 Na の分壓に就て考ふれば

$$p_{\text{Na}} = K \int \int U \cdot dl \cdot dl$$

となつて p_{Na} の反應管に於ける分布は判るのであるが、 $U=f(l)$ なる函數の形が不明であるから吾々はこれを次の二つの條件下於て圖の上で積分するより他に仕方がない。即ち第五圖に於て

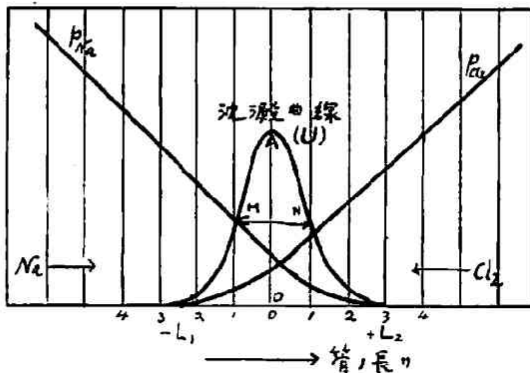
$$\left. \begin{aligned} p_{\text{Na}} &= 0 \\ \frac{dp_{\text{Na}}}{dl} &= 0 \end{aligned} \right\} (l \geq L_2 \text{ に於て})$$

の二つの條件の下に U の曲線に就て圖の上で積分するのである。同様に p_{Cl_2} もこれを求めることが出来る。

第五圖

$$p_{\text{Cl}_2} = K_2 \int \int \frac{U}{2} dl \cdot dl$$

p_{Na} 及び p_{Cl_2} の曲線は第五圖に於て示せる様になる。即ち圖に於て見る如くその下部の兩極限に近き處を除きては殆んど直線である。

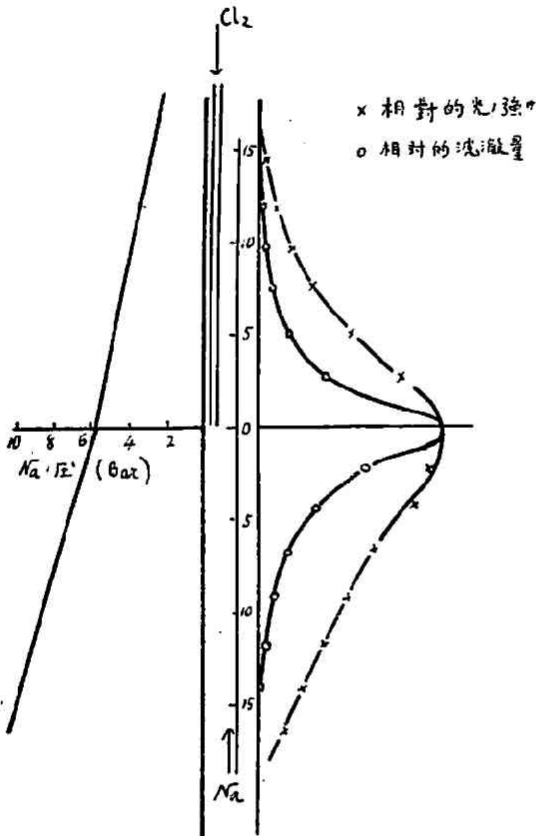


—(紹介)—

(160)

アルカリ金属とハロゲンとの反応に就て (市川 龍治)

第 六 圖



故に上述“Düsenflammen”の場合の如く Na の蒸気圧が過剰の處へ Cl_2 を吹きこむ場合に於ては第六圖に於て示す様に p_{Na} は吹込管の口の處で曲る二本の直線でこれを現すことが出来、而も Cl_2 の壓を小にとれば吹込管の口に於て殆んど全部の沈澱が起る故に其處に於ける p_{Na} を以て管全體を通じての平均値として採つても大して誤はないことになる。著者等は“Düsenflammen”の場合にはこの考に従つて計算をして居るのである。

已に p_{Na} 及び p_{Cl_2} が判れば反應管に於ける夫々の場所に於ける反應速度は速度恒數を k とすれば次の如くなる。

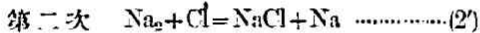
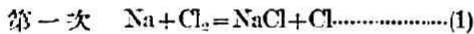
$$k \cdot q \cdot p_{\text{Na}} \cdot p_{\text{Cl}_2} = \frac{U}{2} \quad (q \text{ は反應管の斷面積})$$

然しこの方法による時は個々の場所に於ける實驗的誤差が k の計算に入つて来る。故に著者等は k を次式で計算した。

—(紹介)—

$$k = \frac{27}{B^3} \cdot \frac{1}{2q \cdot U \cdot K_1 \cdot K_2}$$

B は第五圖にて MN の長さであつて、OA の $\frac{1}{2}$ の處で横軸に平行線を引きて求められたものである。この式は著者が別の論文で誘導して居るが茲にはこれを略す。即ちかくして k を計算したるに $k = 0.0 \cdot 10^{-7}$ となつた。一方瓦斯運動論より $k = 1 \cdot 10^{-7}$ となるのである。兩者を比較して見るとその間に大なる相違がある。即ちこれは全くこの反應に於てはその作用球 (Wirkungsquerschnitt) の大きさが瓦斯運動論の場合よりも 10 倍も大きくなければならないことを示すものである。尙 “Düsenflammen” の場合に於ては次の如き計算が可能である。反應機構は已述の如く



著者によれば (1)(2') は瓦斯相に於ける反應、(2'') は硝子壁にて起る反應である。今計算に必要な符號を次の如くとる。

p_1, p_2, p_3, p_4 夫々の断面に於ける $\text{Na}, \text{Cl}_2, \text{Cl}, \text{Na}_2$ の壓 (Bar)

K_1, K_2, K_3 $\text{Na}, \text{Cl}_2, \text{Cl}$ に對する管の抵抗

k_1, k_2', k_2'' 反應 (1), (2'), (2'') の反應速度恒數

q 管の斷面積

σ 管の單位の長さが有する内側表面積

u_1, u_2', u_2'' 毎秒夫々の反應によりて生成されたる NaCl の量 (夫々の断面にて)

$$u_2 = u_2' + u_2'', \quad u = u_1 + u_2$$

I 一つの断面より發せられる光の量

(162)

アルカリ金属とハロゲンとの反応に就て (市川 頼治)

U	管全體に亘りて毎秒生成されたる沈澱の量
L	管全體に亘りて毎秒發散せられたる光の量
x	管の長さ(沈澱の量の最大點即ち吹込管の口より計る)
κ	Na_2 分子の解離恒數
$\delta = \frac{L}{U/2}$	光生成率

先づ最初に p_1 は全管を通じて變化なしとし、その値としては已述の如く吹込管の口に於ける値をとり、 Na_2 分子は反應によりて失はるよりも更らに速かに壁によりて恢復せられるとする。然らば常に

$$p_1 = \frac{p_1^2}{\kappa}$$

となる。各々の断面に於ては次の關係が成立する。

$$u_1 = q k_1 p_1 p_2 \dots \dots \dots (1a)$$

$$u_2' = q k_2' p_1 p_2 = q k_2' \frac{p_1^2}{\kappa} p_2 \dots \dots \dots (1b)$$

$$u_2'' = o k_2'' p_1^{\omega} p_2 \dots \dots \dots (1c)$$

(1c) に於て ω は不明の一つの恒數である。發光反應は已述の如く(2)の反應であるから、 l は u_2' に比例すべく、即ち

$$u_2' = \frac{1}{c} l$$

と爲すべきである。 $\frac{1}{c}$ は一つの恒數である。若しも (2) によりて出來たるエネルギーの大なる發生期の NaCl が Na と衝突して必ずこれを活性化し、次でその Na より D 線が發光せられるものとすれば $c=1$ となり、然らざる時は $c < 1$ となるべきである。著者等は

$$100 \frac{L}{u_2'} = 100c$$

なる關係ある $100c$ を“眞實の光生成率”と名づけてゐる。

$c=1$ の時は即ち 100% になるのである。尙

$$\int_0^{\infty} u_2' dx = \frac{1}{c} \int_0^{\infty} l dx = \frac{1}{2} \frac{L}{c}$$

$$\int_0^{\infty} u_2 dx = \frac{1}{2} \frac{U}{2}$$

となる。 $\frac{1}{2}$ は x 軸の一方にのみ計算せるからである。第二式の $\frac{1}{2}$ は二つの第二次反応より丁度全反応系の $\frac{1}{2}$ の沈澱を生ぜしむるからである。尚次の如き関係式が得られる。

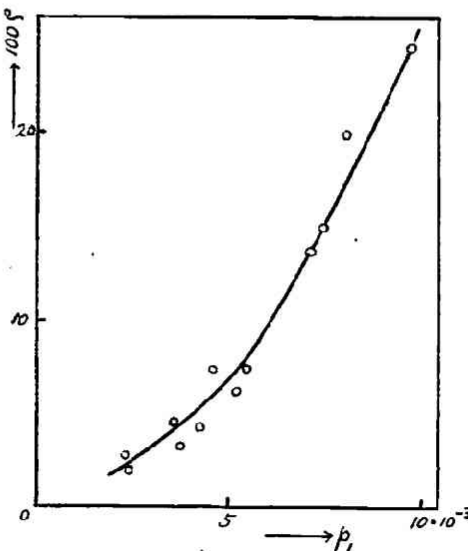
$$\frac{L}{c} \cdot \frac{2}{U} = \frac{\rho}{c} = \frac{\int_0^{\infty} u_2' dx}{\int_0^{\infty} u_2 dx} = \frac{qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} \cdot \int_0^{\infty} p_2 dx}{\left(qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} + ok_2'' p_1^w \right) \cdot \int_0^{\infty} p_2 dx} = \frac{qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa}}{qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} + ok_2'' p_1^w}$$

今 $\varepsilon = \frac{qk_2'}{ok_2'' \kappa}$ とおけば

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{c} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon p_1^{2-w}} \right)$$

この式は ρ と p_1 との関係を
示すものである。著者等は實
験的に一定温度に於ける ρ と
 p_1 との間に第七圖に示す如き
関係があるを知つた。即ちこ
れによれば最初 p_1 が小なる間
は ρ は恰も p_1 に比例し、 p_1 が大
となるに及んで ρ は p_1^2 に比
例するが如き傾向をとつて居
る。この事實は上掲の式を適
用して考ふれば全く p_1 の小な
る間は Na_2 の濃度は小なる故
に (2'') の反応は速かに起り、そ

第七圖



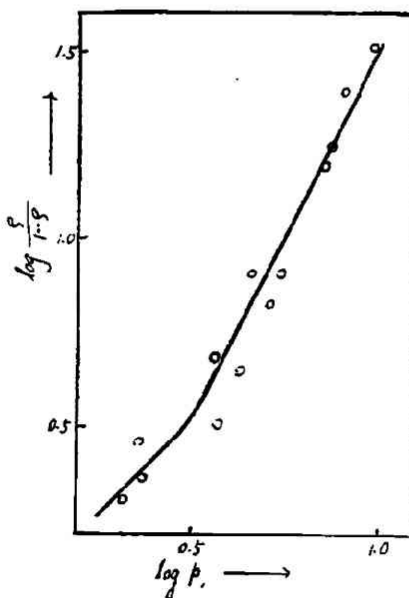
—(紹介)—

の際は $\omega=1$ である。然るに p_1 の増大と共に Na_2 の濃度は p_1^2 に比例 ($p_1 = \frac{p_1^2}{\kappa}$) して増し従つて (2') が (2'') よりも速かに起り、 ρ は p_1^2 に比例することが判る。その際に於ては ω は漸次零に接近す。尙上式より明かなる如く p_1 が大となれば ρ は漸次 c に接近し c は ρ の極限值であつて略々 1 になることが判る。今上述の式に於て $c=1$ と置く時は (即ちこの時は (2'') によりて生成されたる NaCl は殆んど全部 Na と衝突して D 線を發光す)

$$\frac{\rho}{1-\rho} = \varepsilon p_1^{2-\omega}$$

が得られる。この關係を實驗的に求めたものが第八圖である。これ

第 八 圖



による時は明かに p_1 の小なる時は

$\frac{\rho}{1-\rho}$ は p_1 に比例し従つて $\omega=1$ で

あり、 p_1 が $3 \cdot 10^{-3} \text{mmHg}$ 大なるに及

びて $\frac{\rho}{1-\rho}$ は p_1^2 に比例し従つて

$\omega=0$ であることを知る。この時は

(2'') なる壁にて起る反應は p_1 には

最早や無關係であつて壁は Na で

常に飽和されて居ることを示す。

これ等の事實は上述の如く數式的

誘導と極めてよく一致し前きに與

へたる反應機作がよく事實に適應

することを意味するものである。

尙上掲の式は詳しく書けば

$$\frac{\rho}{1-\rho} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{qk_2'}{ok_2''} \cdot p_1^{2-\omega}$$

であつて、 ρ の小なる間はこれを 1 に對して無視する事が出来尙 p_1

が $3 \cdot 10^{-3} \text{mm}$ より大なる時は $\omega=0$ とおくことが出来る。かゝる時は

$$\rho = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{qk_s'}{ok_s''} \cdot p_1^2$$

即ち

$$\varphi\left(\frac{1}{\kappa}\right) = f(T) = \frac{\rho}{p_1^2}$$

となる。 κ は温度の函数である。即ち p_1 を一定に保つて温度を種々變へれば Na_2 の濃度は温度の函数として與へられ、従つて $\frac{\rho}{p_1^2}$ も (2) の反應によりて明かなる如く温度の函数となるべきである。即ち吾々は次の如き關係を得るのである。

$$\frac{d \log \rho / p_1^2}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

こゝに Q は Na_2 が Na に解離する時の解離熱である。今 $\log \frac{\rho}{p_1^2}$ を縦軸にとり、 $\frac{1}{T}$ を横軸にとれば第九圖に示す如く正しく一つの直線を與へ、上記の式の成

第 九 圖

立することを確定し、而もこの圖より得られたる Q の値は

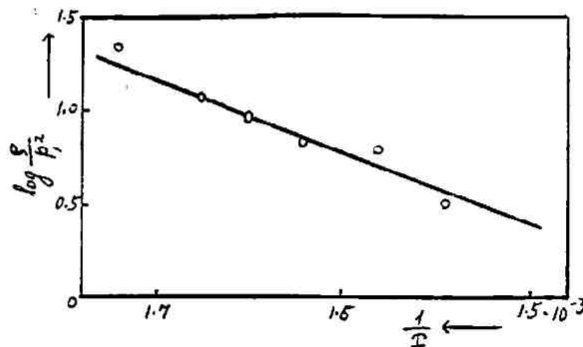
$$Q = 18 \pm 2 \text{Kcal}$$

となつて、従來 E. W.

Loomis²³ の得たる

$23 \pm 2.3 \text{Kcal}$ と可なりよ

き一致を示して居る。



この事實も亦發光反應を(2')として Na_2 が反應に與るとした推論の正しきを證明するものである。尙上述の他に著者等は次の如き二三の方面より反應機作を證明せんと試みて居る。

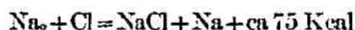
(A) 反應管を過熱することの影響

—(紹介)—

(166)

アルカリ金属とハロゲンとの反応に就て (市川 貞治)

この點に關しては已に Na_2 の解離熱を温度と ρ/p_1^2 との關係より求めたる際に述べたる如く、過熱によりて明かに Na_2 の濃度の減少が ρ の減少を伴ふことを知つたのである。即ち著者等は過熱による ρ の減少の理由を Na_2 の解離に求めることを妥當として居るのである。尙第一次及び第二次反應即ち發光反應との兩者に於て反應に與る鹽素の形も異なることを必要とする。何となれば若し鹽素が兩者の場合に同形であるとすれば ρ は Na の壓の函數でなければならぬ。然るに事實は ρ は殆んど反應管を通じて變化がない。即ちこの事は第二次反應に於ては相當活性に富み而もその生命の比較的永きものを考へなければならぬことを示すもので、吾々はかかる條件に適合するものとして原子狀のものを採ることが正當である。事實(2')の反應は



であつて、D線は 48.3 Kcal に相當して居るから、この反應は充分D線を出す丈のエネルギーを持つて居るのである。

(B) 窒素の附加による光力の減退

適當なる裝置の下に鹽素を混入する時は發散さるる光の強さは著しく減殺さるゝことを發見した。若し(2')の反應によりて生じたる Na が已に活性化されて、これが平常狀態に復する時に D 線を出すとすれば、光力は窒素の混入によりて影響さる筈がない。即ちこれは全く(2)で生成されたる發生期の NaCl が更らに Na と衝突して初めて D 線を出すのであつて、 N_2 の存在に於ては NaCl はこれと衝突してそのエネルギーを失ひ、 Na と衝突して光を出す事が出来なくなるのである。

(C) 鹽素の過剰中にナトリウム蒸氣を吹込む實驗

已述 “Düsenflammen” の場合を逆にした實驗である。この實驗に於

て著者は吹込管の口の近くの瓦斯相の内より發光されるのを見た。即ち著者等は發光反應は壁に於ける反應に非ずして瓦斯相中の反應であることを確めた。

(D) 鹽酸の感應反應的合成

水素を反應系中に混入する時は鹽酸が出来る。この事は鹽素原子存在の直接の證明である。尙反應管を過熱するも鹽酸の生成率には何等の影響が見出されなかつた。この事實は過熱による光生成率の減退が全く Na_2 -分子の濃度の減少に基因するものであつて、壁反應がそれが爲に促進されるものでないことを教ふるものである。

(E) 壁に於ける反應

反應器中に併列せしむる硝子環中のあるものを特に豫め Na の蒸氣を以て掩ひ黒くしておけば其處に於ては他の環に比して特に NaCl の沈澱量が多いことを發見した。これは明かに壁に於ける反應の存在を明示するものであつて、全くこの爲の影響である。

以上述べたる處を總括すれば第一次反應は瓦斯相に於ける反應であつて、この反應によりて原子狀の鹽素が生成される。次に第二次的にこの原子狀鹽素は瓦斯相にて Na_2 分子と結合して發生期の NaCl を生じ、この NaCl は Na-原子 と衝突して茲に初めて D 線を出す。尙原子狀鹽素は Na-原子 と壁に於て結合し、これは發光しない。即ちこれを反應機作の上より考ふれば前に掲げたる (1)(2) 及び (2') の反應となるのである。

尙著者等は他に Na と I_2 , Na と HgCl_2 との如き反應系に就きて同様の實驗を報告して居る。その議論の方針は全く前述の立場を出づることがない。故に茲にはこれを略した。

之を要するに 著者等は極めて巧妙なる實驗方法によりて殆んどア

(168)

アルカリ金属とハロゲンとの反應に就て (市川 禎治)

ルカリとハロゲンの間の反應に就て解決を與へ、新しき反應機作を提出したのである。

文 獻

- 1) Zeik. f. Phys. Chemie. Abt. B. 1, 1-73, (1928)
- 2) F. W. Loomis, Phys. Rev. 31, 323 (1928)