

鹽素及び水素の光化學結合に就て

(第二報)

市川 禎 治

緒 言

鹽素及び水素の光化學結合に關しては己に從來多くの研究者によりて種々の反應機構が提出されてゐるが其等の殆ど全部はその誘導の基礎を反應の定常狀態に於ける化學力學式に置いて居る。然し乍ら吾人が己に第一報⁽¹⁾に於て指摘せる如く Einstein の光化學當量説は反應の第一階段にのみ適用せらるゝものであるから、反應の初期現象の研究は反應機構の決定に向つて重大なる意義を有すべきは論を俟たぬ。然るに吾々は從來の反應機構中未だこの初期現象の研究に根據を於けるものを知らない而して本研究の主なる目的は反應機構を直接初期現象の研究によりて明かならしむるに在る。

堀場教授及び著者は己に本研究の第一報に於て、實驗裝置及び實驗方法の概要を述べ併せて二三の豫備實驗に就て報告したが本報告に於てはそれ以後の主要なる二三の研究に就て述べ、更らに實驗結果を基として反應機構に關する論議を進めて見たいと思ふのである。

實驗方法及び計算方法の信用度

實驗方法は第一報に報じたる處と何等變化がない。唯反應器の大きさは實驗の都度多少異ることがある。實驗方法は第一報に於て明かなる如く、本反應特有の初期現象たる Draper 氏膨脹を精密に寫眞フイ

(1) 本誌第一卷 145 頁 (昭和二年)

(2)

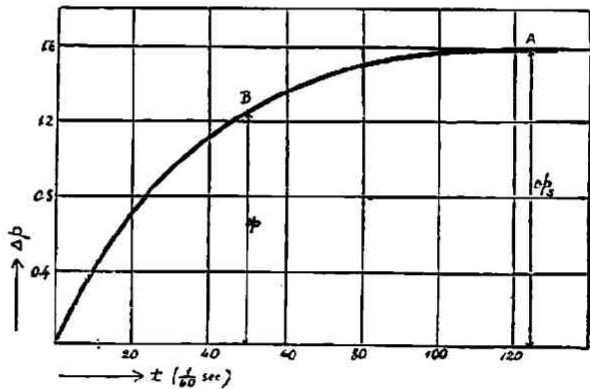
(市川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

ルム上に記録するにある。この記録より反應速度を計算する方法も己に第一報にて報告せる處であるがこれ等の方法が如何なる程度に於て信をおくに足るべきかに就て一言述べることとする。

Draper 氏膨脹は Mellor⁽¹⁾ の云へる如く事實反應熱による小爆發である事は今日の定説であるがこの點に關しては更に最近の W. Taylor 及び Elliot⁽²⁾ の研究がよくこれを説明して居る。彼等は Draper 氏膨脹の大きさは明かに反應速度の尺度として採り得ることを證明したのであるが彼等のこの結果は Draper 氏膨脹を以て反應熱による小爆發とする以上正に達せらるべき當然の歸結である。更らに詳言せば Draper 氏膨脹の大きさは反應速度に比例して發生する反應熱による混合瓦斯の膨脹と反應系の溫度と外界の溫度との差による冷却(反應系の混合瓦斯の收縮)との相反する二つの影響の結果として與へらるべきである。即ち從來の Bunsen 及び Roscoe の Actinometer によりて測定せられたる Draper 氏

膨脹の大きさは正に反應熱による瓦斯の膨脹と冷却による瓦斯の收縮とが等しくなりたる點を測定せるものである。これを吾々の記録に就て示せば第一圖に於て A

第一圖



(1) Jour. Amer. Chem. Soc. 31, 1291 (1909).

(2) Trans Faraday Soc. 23, 583 (1927)

點 (Δp_0) を測定したるものである。即ちかゝる A 點に於ては、吾々が第一報に於て反應速度を計算する爲に誘導せる式

$$(1) \quad K \frac{dx}{dt} = \frac{d(\Delta p)}{dt} + k(\Delta p)$$

に於て、 $\frac{d(\Delta p)}{dt} = 0$ とおくことが出来る。故に

$$K \frac{dx}{dt} = k(\Delta p_0) \quad (K, k \text{ は共に恒數})$$

即ち Δp_0 は正に $\frac{dx}{dt}$ に比例し、この結果は前述の Taylor 及び Elliot の結果に他ならぬ。更らに今第一圖に於て、B 點をとつて考ふればその點に於ける反應速度は(1)式によりて與へらるべきであつて、即ち冷却に關係ある $k(\Delta p)$ の項の他に更らに膨脹に關する $\frac{d(\Delta p)}{dt}$ の項を挿入したるものである。 $K \frac{dx}{dt}$ は後の諸實驗の示す如く、A 點に達する以前に換言すれば $K \frac{dx}{dt}$ は最初曝寫の瞬間に於ては時間と共に變化するが、曝寫後約 $2/6 - 4/6$ 秒の後には、壓増加の曲線が尙上昇の傾向(即ち $\frac{d(\Delta p)}{dt} > 0$)にあるに拘らず已にある一定の値 ($=k(\Delta p_0)$) をとつて定常状態に入る事を知る。

上述の如く考へ來れば吾々が實驗記録より反應速度を計算する方法は極めて正當である事を知るのである。然らば $K \frac{dx}{dt}$ (從つて $\frac{dx}{dt}$) が光をあてゝよりある一定の値をとるに至る迄の時間的經過は反應機構を考察する上に於て頗る興味あるは推察するに難くない。

尙吾々は進んで本實驗方法の信用度を確むる目的を以て次の二實驗を行ひ、從來のそれとの比較を試みた。

實驗 I

鹽素及び水素の分壓が反應速度に如何に影響するかを見たる實驗

(4)

(市川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

第一 表

t ($\frac{1}{60}$ 秒)	第一 記 録				第二 記 録				第三 記 録				第四 記 録			
	(Cl ₂) = 240mmHg (H ₂) = 169 " (H ₂)/(Cl ₂) = 0.36				(Cl ₂) = 240mmHg (H ₂) = 251 " (H ₂)/(Cl ₂) = 0.84				(Cl ₂) = 240mmHg (H ₂) = 324 " (H ₂)/(Cl ₂) = 1.08				(Cl ₂) = 240mmHg (H ₂) = 423 " (H ₂)/(Cl ₂) = 1.70			
	壓力 増加 (mm)	冷 却	却	$K \frac{dx}{dt}$ ($\frac{mm}{1 \text{ 秒}}$)	壓力 増加	冷 却	却	$K \frac{dx}{dt}$	壓力 増加	冷 却	却	$K \frac{dx}{dt}$	壓力 増加	冷 却	却	$K \frac{dx}{dt}$
		實驗	計算			實驗	計算			實驗	計算			實驗	計算	
0	0.00	1.02	1.02	0.023	0.00	1.64	1.64	0.054	0.00	1.83	1.83	0.072	0.00	1.89	1.89	0.076
5	0.11	0.95	0.91	0.024	0.25	1.43	1.32	0.055	0.35	1.60	1.55	0.075	0.37	1.60	1.59	0.032
10	0.21	0.87	0.81	0.026	0.49	1.22	1.20	0.053	0.63	1.39	1.20	0.070	0.64	1.35	1.33	0.083
15	0.31	0.78	—	0.025	0.67	—	—	—	0.84	1.16	—	—	0.92	—	—	—
20	0.41	0.69	0.63	0.025	0.80	0.87	0.87	0.054	1.02	0.98	0.91	0.058	1.15	0.98	0.94	0.075
25	0.48	0.60	—	—	0.94	—	—	—	1.18	0.81	—	—	1.31	—	—	—
30	0.54	0.53	0.51	0.025	1.06	0.65	0.64	0.052	1.28	0.65	0.64	0.067	1.41	0.64	0.60	0.069
35	0.63	0.47	—	—	1.12	—	—	—	1.38	0.57	—	—	—	—	—	—
40	0.67	0.42	0.41	0.025	1.20	0.47	0.47	0.051	1.48	0.48	0.45	0.067	1.56	0.48	0.47	0.068
50	0.75	0.33	0.32	0.025	1.32	0.34	0.34	0.051	1.60	0.37	0.31	0.067	1.69	0.37	0.33	0.068
60	0.83	0.26	0.26	0.025	1.42	0.25	0.25	0.052	1.68	0.25	0.25	0.067	—	0.25	0.22	0.068
70	0.88	0.20	0.20	—	1.47	—	—	0.052	1.73	—	—	0.067	1.81	—	—	0.068
80	—	—	—	—	1.57	—	—	—	1.79	—	—	—	—	—	—	—

—(原 報)—

である。即ち鹽素の分壓を一定に保ち水素の分壓を色々變へて反應速度が如何に變化するかを見た。實驗記録は第一表の示す如くである。表中冷却曲線の計算値は、

$$(2) \quad -\frac{d(\Delta p)}{dt} = k(\Delta p)$$

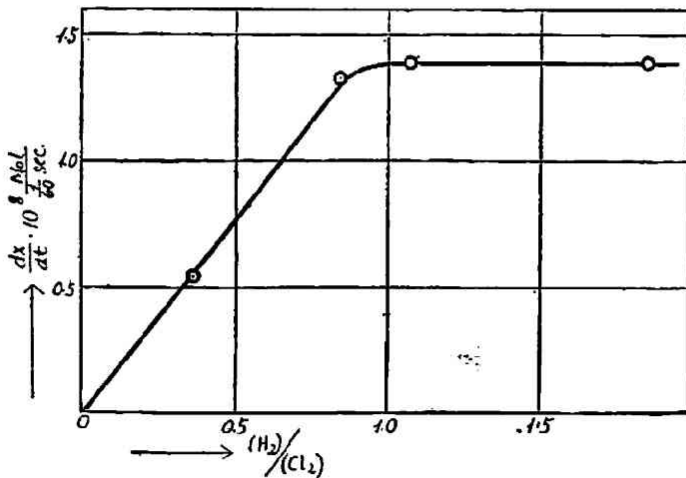
なる式より k を夫々

第一記録	0.023
第二 "	0.0314
第三 "	0.0355
第四 "	0.0350

として計算せるものである。(第一報冷却曲線の頃参照)尚 $K \frac{dx}{dt}$ より定常状態に於ける $\frac{dx}{dt}$ を計算すれば

$$\text{第一記録} \quad \frac{dx}{dt} = 0.0054 \left(\frac{\text{mol}}{\frac{1}{60} \text{ sec.}} 10^{-6} \right)$$

第 二 圖



—(原 報)—

(6)

(市川頼洋) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

第二記録	$\frac{dx}{dt} = 0.0133$	"
第三 "	" = 0.0139	"
第四 "	" = 0.0139	"

今横軸に $(H_2)/(Cl_2)$ をとり縦軸に定常状態に於ける $\frac{dx}{dt}$ をとれば第二圖の如くなる。圖に於て見る如く反應速度は $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = 1$ 迄は (H_2) の増加と共に増し、その點に於てある一定の値に達し、其れ以後は (H_2) を増すも最早反應速度は變化しない。而して一定の値に達する迄は反應速度は $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} \cdot (Cl_2)$ は一定なる故に従つて (H_2) の直線函數である。かゝる關係は嘗て Bodenstein¹⁾ が得たる結果と類似せる處であつて、唯彼にあつては $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = \frac{1}{4}$ に於て反應速度が一定の値に達するのである。又 G. K. Rollefson²⁾ の研究によれば (Cl_2) を一定に而も過剰に保ち、 (H_2) のみを種々變へる時は反應速度は

$$\frac{dx}{dt} = kI(H_2)(Cl_2)$$

で示され (H_2) に比例することを述べて居るがこの結果は上記の吾々のそれと全然一致するものである。

實驗 II

本實驗は鹽素及び水素の當量を取り、これに光を連續あてることによりて反應速度が如何に變化するかを見たるものである。唯實驗裝置の主要部分たる薄雲母板の特性を傷けざる爲に、又寫眞記録をとる爲に、時々曝寫を中斷することは止むを得なかつた。吾々はかゝる實驗を二回行つたがこれを表示すれば第二表の如くなる。

表中上より第二行目の數字は夫々の記録をとる迄の曝寫時間の總計である。又最後の行は(2)式によりて計算されたる k の値である。これ等の實驗記録より反應速度を求むるには既述の如く(1)式で計算

(市川順治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

(7)

第 二 表 A

記 録 番 號	曝 露 時 間 (秒)	第 一		第 二		第 三		第 四		第 五		第 六		第 七		第 八		第 九	
		0		13.5		31.5		50.0		142		230		330		452		577	
t (1/60 秒)		壓力 増加 (m.m.)	冷却 (m.m.)	壓力 増加	冷却	壓力 増加	冷却	壓力 増加	冷却	壓力 増加	冷却	壓力 増加	冷却	壓力 増加	冷却	壓力 増加	冷却	壓力 増加	冷却
		0.00	—	0.00	—	0.00	—	0.00	—	0.00	—	0.03	—	0.10	—	0.00	—	0.00	—
5		0.37	3.04	0.46	—	0.46	—	0.52	—	0.43	—	0.54	—	0.29	—	0.19	—	0.14	1.70
10		0.64	3.29	0.74	—	0.89	—	1.06	—	0.91	—	0.72	—	0.58	—	0.37	2.12	0.28	1.60
15		0.98	2.97	1.08	3.38	1.38	3.54	1.40	—	1.30	—	1.04	—	0.87	—	0.55	—	—	—
20		1.50	2.08	1.41	3.00	1.70	3.00	1.91	—	2.70	3.07	1.30	2.97	1.15	2.76	—	1.84	0.54	1.48
25		1.66	2.40	1.73	2.66	2.06	2.69	2.24	3.20	2.67	2.60	1.57	—	1.40	—	0.80	—	—	—
30		1.96	2.16	2.04	2.27	2.33	2.37	2.74	2.86	2.41	2.52	1.82	2.48	1.63	2.36	—	1.42	0.78	1.25
35		2.20	1.95	2.32	2.02	2.64	2.06	3.08	2.59	2.67	2.10	2.09	2.24	1.84	—	1.16	—	—	—
40		2.40	1.75	2.60	1.82	2.84	1.88	3.36	2.27	2.97	1.90	2.32	2.03	2.01	1.94	—	1.23	1.90	1.66
45		—	1.58	2.84	1.65	3.08	—	—	2.05	3.20	1.72	—	1.83	—	—	1.33	—	—	—
50		2.84	1.41	3.07	1.50	3.33	1.54	—	1.82	—	1.43	2.74	1.66	2.40	1.67	1.46	—	1.19	0.90
60		3.16	1.15	3.41	1.20	3.66	1.24	—	1.50	—	—	3.06	1.38	5.63	1.40	1.66	—	1.36	0.75
70		3.40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.33	—	1.50	0.63
		k = 0.0211		k = 0.0211		k = 0.0211		k = 0.0211		k = 0.0211		k = 0.0196		k = 0.0169		k = 0.0147		k = 0.0147	

 $P_{O_2} = P_{H_2} = 297 \text{ mm Hg.}$ $V(\text{反應器ノ容積}) = 102 \text{ cc.}$

(8)

(市川龍治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

第 二 表 B

記 録 番 號	曝 露 時 間 (秒)	第 一		第 二		第 三		第 四		第 五		第 六		第 七		第 八	
		壓力 增加 (mm)	冷却 (mm)	壓力 增加	冷却	壓力 增加	冷却	壓力 增加	冷却	壓力 增加	冷却	壓力 增加	冷却	壓力 增加	冷却	壓力 增加	冷却
	0	0.0	0.87	0.00	1.45	-0.10	1.80	-0.39	1.82	-0.18	1.71	-0.64	1.45	-0.73	1.28	-1.00	0.82
	5	0.18	0.80	0.25	1.32	0.29	1.60	0.15	1.50	0.00	1.45	0.20	1.30	0.42	1.08	0.73	0.60
	10	0.30	0.70	0.47	1.16	0.60	1.38	0.47	1.36	0.35	1.20	0.08	1.05	0.14	0.84	0.57	0.37
	15	0.40	0.62	0.61	1.02	0.80	1.20	0.70	1.17	0.60	0.99	0.31	0.84	0.09	0.64	0.41	0.17
	20	0.47	0.53	0.73	0.90	0.96	1.05	0.88	0.97	0.80	0.80	0.50	0.64	0.59	0.45	0.24	0.00
	25	0.52	—	—	0.78	1.03	0.90	—	0.81	0.94	—	0.65	—	0.44	0.29	0.10	—
	30	0.53	0.40	0.91	0.68	1.17	0.78	1.15	0.67	1.05	0.51	0.80	0.32	0.57	0.16	0.02	-0.55
	40	0.66	0.50	1.04	0.52	1.32	0.58	1.32	0.44	1.22	0.29	0.99	0.10	0.78	0.06	0.22	-0.41
	50	0.70	0.24	1.12	0.40	1.47	0.40	1.45	0.27	1.35	0.13	1.14	0.03	0.92	0.23	0.38	-0.60
	60	—	—	1.18	0.32	1.55	0.30	1.53	0.14	1.45	—	1.24	—	1.03	—	0.49	—
	70	0.77	—	—	—	1.61	—	—	—	1.52	—	1.30	—	1.08	—	0.56	—
	80	—	—	1.27	—	1.65	—	1.03	—	—	—	—	—	1.12	—	0.63	—
	100	—	—	—	—	1.70	—	1.71	—	1.60	—	1.39	—	1.16	—	0.69	—
		k = 0.0259		k = 0.0267		k = 0.0267		k = 0.0267		k = 0.0285		k = 0.0285		k = 0.0285		k = 0.0300	

PC₂=PII₂=310 mm Hg.

V=52 cc.

出来るが、それには各記録の K の値を知ることが必要である。 K は次式で示さる。(第一報参照)

$$(3) \quad K = \frac{n \cdot R \cdot Q}{s \cdot \delta \cdot V^2}$$

こゝに n は反應器内に含まるゝ混合瓦斯のモル數、 s はその比熱、 δ はその比重、 Q は瓦斯狀鹽酸一モルが水素及び鹽素より生成せらるゝ生成熱である。本實驗にては同一の混合瓦斯に光を連續して比較的長時間作用せしむる故に K は鹽酸の生成と共に順次變化しなければならぬ。 K の内に含まるゝ因子の内、曝寫の時間と共に變化するのは s のみである。(從來とても s は多少變化して居るのであるが曝寫の時間が短い爲に之を無視したのである)。

今 Dalton の法則を適用すれば混合瓦斯の s は

$$(4) \quad s = \frac{Cv_{Cl_2}P_{Cl_2} + Cv_{H_2}P_{H_2}}{P_{Cl_2}M_{H_2} + P_{H_2}M_{Cl_2}}$$

Cv_{Cl_2} , Cv_{H_2} は夫々鹽素及び水素の分子恒容比熱、 P_{Cl_2} , P_{H_2} は鹽素及び水素の分壓、 M_{Cl_2} , M_{H_2} は夫々の分子量である。鹽素及び水素を當量にとれば

$$P_{Cl_2} = P_{H_2} = p_0$$

今 t 秒の曝寫によりて、初壓 p_0 の内 p' が反應に入り鹽酸を生成したとすれば、この状態に於ける s は

$$(5) \quad s = \frac{(Cv_{H_2} + Cv_{Cl_2})(p_0 - p') + 2p' Cv_{HCl}}{(p_0 - p')(M_{H_2} + M_{Cl_2}) + 2p' M_{HCl}}$$

更らにかゝる状態にある混合瓦斯を dt 間光に曝寫した爲に s に ds の變化があつたとすれば、ある任意の時間曝寫した爲に生ずる s の變化の總量 Δs は

$$(6) \quad \Delta s = \int \frac{ds}{dt} dt = \int \frac{ds}{dp} \frac{dp}{dt} dt$$

然るに(5)式より

(10)

(市川誠治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

$$\frac{ds}{dp} = \frac{-(Cv_{Cl_2} + Cv_{H_2} - 2Cv_{HCl})}{2p_0 M_{HCl}} = \frac{-1.25}{2p_0 M_{HCl}}$$

故に

$$(7) \quad \Delta s = \int \frac{ds}{dt} dt = \frac{-1.25}{2p_0 M_{HCl}} \int \frac{dp}{dt} dt$$

この式に於て $\int \frac{dp}{dt} dt$ は吾々の場合これを實驗より直接知ることは出来ぬ。然し乍ら、例へば第一記録の s の値を(4)式で計算して、更らに(3)式によりて K を求め、以て第一記録の反應速度を求むることは從來の通り可能である。この第一記録の $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ (定常状態に於ける反應速度)が第二記録を撮る直前迄持續するものとせば、第一・第二兩記録間の $\int \frac{dp}{dt} dt$ はこれを計算することが出来る。かくして兩記録間の s の變化を(7)式によりて求め、以て第二記録の K を計算し、從つて $\frac{dx}{dt}$ をも計算することが出来る。更らに上記の如くして得たる第二記録の

第三表 $\frac{dx}{dt} \left(\frac{\text{モル}}{1/60 \text{ 秒}} \cdot 10^{-7} \right)$

A

t (1/60 秒)	第一 記録	第二 記録	第三 記録	第四 記録	第五 記録	第六 記録	第七 記録	第八 記録	第九 記録
0	0.463	0.485	0.578	0.688	0.595	0.434	0.366	0.262	0.203
5	0.493	0.500	0.587	0.721	0.533	0.451	0.368	0.267	0.218
10	—	0.537	0.612	0.737	0.647	0.468	0.391	0.292	0.229
15	0.521	0.557	0.642	0.758	0.651	0.482	0.417	0.289	0.238
20	0.546	0.584	0.654	0.768	0.676	0.501	0.419	0.298	0.241
25	—	0.610	0.688	0.804	0.718	0.516	0.432	0.300	0.248
30	0.599	0.653	0.719	0.801	0.720	0.532	0.448	0.297	0.256
35	0.610	0.671	0.728	—	0.721	0.533	0.446	0.297	0.255
40	0.610	0.668	0.726	0.783	0.788	0.542	0.448	0.298	—
45	—	0.668	0.728	—	—	0.543	—	0.297	—
50	0.606	0.669	—	—	—	0.542	0.446	0.297	—

B

t (1/60秒)	第一 記 録	第二 記 録	第三 記 録	第四 記 録	第五 記 録	第六 記 録	第七 記 録	第八 記 録
0	0.101	0.137	0.206	0.208	0.203	0.196	0.181	0.107
5	0.076	0.116	0.167	0.177	0.180	0.172	0.148	0.106
10	0.063	0.102	0.141	0.163	0.170	0.150	0.144	0.105
15	0.059	0.093	0.128	0.149	0.158	0.149	0.136	0.107
20	0.056	0.088	0.121	0.137	0.144	0.145	0.133	0.109
25	0.055	0.066	0.115	0.131	0.130	0.139	0.128	0.113
30	0.054	0.084	0.114	0.125	0.131	0.136	0.128	0.116
40	0.050	0.084	0.114	0.125	0.128	0.136	—	0.116
50	0.050	—	—	—	0.129	0.136	—	—

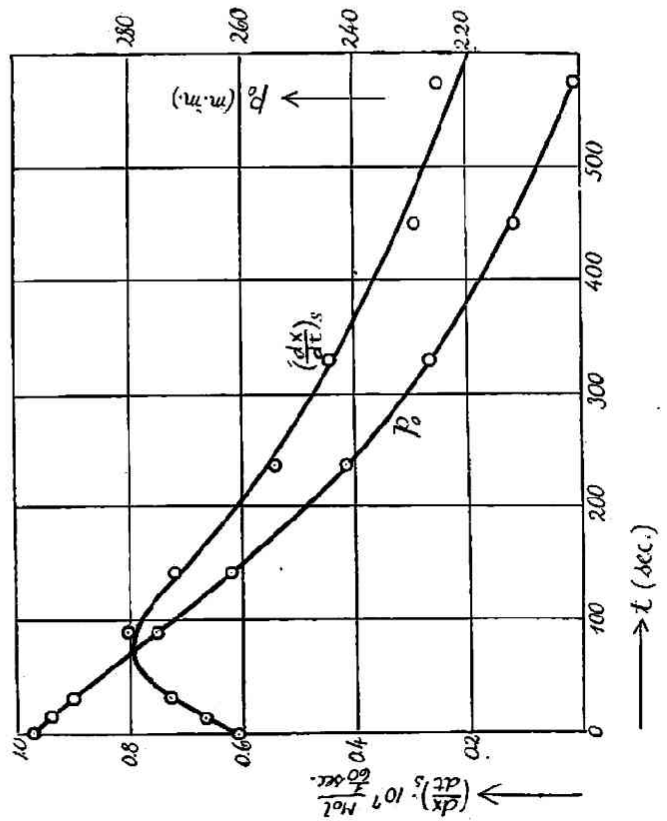
$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ と第一記録のそれとの平均値を以て兩記録間の反應速度として、この間に於ける s の變化を求め、再び第二記録に於ける反應速度をより近似的に求むることが出来る。第三表は順次かくの如くして計算したる各記録の反應速度である。尙第四表は上述の如くして p_0

第 四 表

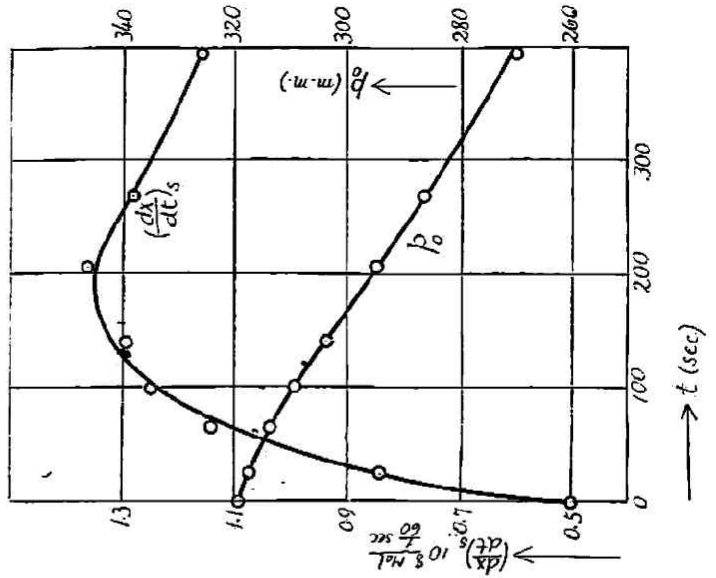
A			B		
t (秒)	P_0 (mm)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ $\left(\frac{\text{セル}}{1/60\text{秒}} \cdot 10^{-6}\right)$	t (秒)	P_0 (mm)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ $\left(\frac{\text{セル}}{1/60\text{秒}} \cdot 10^{-6}\right)$
0	297	0.0610	0	319.0	0.0050
13.5	294	0.0668	25	317.2	0.0084
31.5	290	0.0727	65	313.4	0.0114
90.0	275	0.0804	100	309.0	0.0125
142.0	262	0.0720	140	303.5	0.0129
236.0	242	0.0542	206	294.8	0.0136
330.0	227	0.0447	270	286.2	0.0128
452.0	212	0.0297	335	269.8	0.0116
577.0	201	0.0255			

第三圖

A



B



及び $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ が曝寫時間と共に如何に變化するやを計算したるものである。これ等の關係を圖示せば第三圖となり、一見してその間の關係が明瞭である。

第三圖より明かなる如く、反應速度は曝寫後漸次増大し遂に極大に達し、後初めて下降するを見る。この現象は恐らく混合瓦斯中に不純物の存在せる爲であらうと思はれる。故に $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ と p_0 との間の關係を求むるには、極大値より後のそれ等の値をとるべきである。今試みに

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s = k(p_0)^2 \quad \therefore k = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_s}{p_0^2}$$

なる式をとり、 k を A 及び B の兩實驗に就て計算すれば次表の如くなる。

第 五 表

A				B			
t (秒)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$	P_0^2	$k \times 10^6$	t (秒)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$	P_0^2	$k \times 10^6$
140	0.0703	69169	1.012	205	0.0136	86436	0.157
175	0.0645	64516	1.000	250	0.0130	83521	0.157
200	0.0607	61901	0.977	300	0.0125	79637	0.157
225	0.0570	59536	0.959	350	0.0120	76066	0.158
250	0.0540	57264	0.943	395	0.0116	72900	0.159
275	0.0505	51529	0.923				

この表より k は A に於て、大體恒數であるのみならず B に於ては極めてよき恒數を示して居ることを見る。即ち吾々は前記の實驗結果が所謂 Bodenstein の

$$\frac{dx}{dt} = k(Cl_2)^2$$

—(原 報)—

(14)

(市川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

なる式とよき一致を示すを知る。

前記の實驗 I 及び II の結果を通覽せば共に吾々の實驗方法及び計算法の極めて正當であることを教ふるものである。

以上に於て吾々は信用度に關する所論を終る積りであるが尙次に前記諸實驗によりて得られたる重要な諸點を摘記ば

i) 反應速度は第三圖に示す如く光に曝寫後一つの極大に達し後初めて漸次下降す。極大以後の反應速度は前述の如く通常の反應速度の経過を辿つて $\frac{dx}{dt} = k(Cl_2)^2$ に従ふことを知つた。極大に達する迄の経過は吾々はその曲線の形より推して不純物の影響とすることが出来る。

ii) 實驗 II の諸實驗により、反應速度は $t=0$ に於て己に事實ある大さを有し、 $t=20-40$ (單位 1/60 秒) の間に於て定常状態に入る。この定常状態に入る迄の反應速度の時間的経過は直接反應の機構によりて説明せらるべき性質のものであることを推察せしむ。

iii) 實驗 II. B の反應速度(第三表)が各記録に於てその時間的経過を異にし、殊に第四記録より第八記録に至るその變り方は後に述べる反應機構と關聯して興味がある。(後章參照 第十圖)

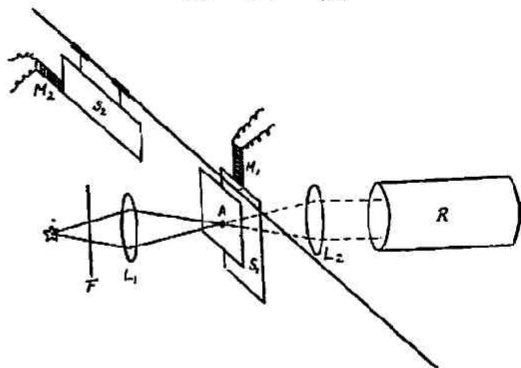
iv) 本實驗の計算方法に於ては、上述の如く、Draper 氏膨脹を以て反應熱による小爆發と考へたが、その結果は從來の諸研究と極めてよき一致を示した。故に吾々の實驗は Taylor 及び Elliot の實驗と同様に上述の假定の正しきを證明したるものである。

瞬間的遮光の反應速度に及ぼす影響

本實驗は反應速度が定常状態に入る迄の経過を更に精査する目的で爲されたるものであつて、再び水素及び鹽素の當量を取り、これに光を瞬間曝寫し、次の瞬間を暗黒に保ち、再びこれに光を曝寫してその

間反應速度が如何に變るかを見たものである。而して最初の曝寫及びこれに續く暗黒の時間を種々變へて、一々寫眞フィルム上に記録したのである。第四圖はその際用ひたる装置である。

第四圖



光源(水銀燈)よりの光はレンズ L_1 ,スリット A を経てシャッター s_1 で遮らる。

s_2 は張られたる針金を傳つて落下する滑動シャッターである。 s_1, s_2 共に同電路に在る電磁石 M_1, M_2 によりて支へられ、一つのス

イッチを切ることによりて同時に落下す。故に光は s_1 が落ちて s_2 がこれを遮る迄第二のレンズ L_2 を経て反應器に達し、 s_2 がスリットに副ふて通過する間は遮られて光は反應器に達しないが、 s_2 が全く A の側を通過し終れば反應器は再び曝寫されるのである。今 s_2 の高さ及びその長さを色々と變れば最初の曝寫の時間及び次の暗黒の時間を任意に變ることが出来る。第六表に掲げる實驗記録は上の装置によりて行つたものである。前章實驗IIより知らるゝ如く反應速度は初め不純物の影響をうけて極大値を有する故に本實驗に於ては各瓦斯の精製に意を用ふると同時に豫め150秒間反應器中の混合瓦斯に光をあて、反應速度が正常なる経過を辿る様になさしめ置き、これに就きて上記の方法によりて實驗を行へるものである。

第六表中最下の二行は夫々最初の曝寫の時間及び次の暗黒の時間を示したものであつて、これを第一記録に就て云へば、最初の0—9(單位

(16)

(市川順治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

第六表 (A 列)

壓力増加ノ曲線														冷却 曲線 t	
t (1/100秒)	第一 記録 (m. m)	第二	第三	第四	第五	第六	第七	第八	第九	第十	第十一	第十二	第十三	k=0.01603	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0
2	0.03	0.03	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		10
3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		20
4	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	—	0.07	0.07	—	—	—	—		30
5	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		40
7	0.17	0.17	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		50
10	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.29	0.29	0.28	0.27	0.25	0.24	0.24		60
15	0.40	0.40	0.38	0.50	0.49	0.49	0.50	0.44	0.41	0.41	0.37	0.37	0.37		70
20	0.42	0.41	0.42	0.61	0.62	0.61	0.61	0.59	0.58	0.59	0.54	0.53	0.53		80
25	0.43	0.43	0.44	0.64	0.65	0.64	0.64	0.73	0.72	0.72	0.62	0.64	0.60		90
30	0.51	0.43	0.44	0.57	0.66	0.66	0.66	0.55	0.84	0.84	0.76	0.76	0.72		0.83
35	0.65	0.52	0.43	0.80	0.67	0.65	0.65	0.86	0.84	0.88	0.80	0.86	0.84		
40	0.78	0.64	0.41	0.91	0.78	0.67	0.64	0.87	0.88	0.88	0.96	0.96	0.94		
45	—	—	—	—	—	0.78	0.61	0.98	0.86	0.83	0.98	0.98	0.97		
50	1.06	0.91	0.37	1.20	0.98	0.88	0.57	1.11	0.85	0.81	0.98	0.96	0.95		
55	—	—	—	—	—	0.98	—	1.23	0.89	—	1.04	0.92	0.89		
60	1.31	1.14	0.32	1.42	1.17	1.07	0.52	—	0.97	0.70	1.13	0.95	0.84		
65	—	—	—	—	—	—	—	—	1.07	—	1.20	1.02	—		
70	1.47	—	0.30	—	—	—	0.47	—	1.16	0.53	1.27	1.10	0.70		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.22	0.60		
第一記録	0—9	0—9	0—9	0—18	0—18	0—18	0—18	0—20	0—31	0—31	0—41	0—41	0—41		
暗黒	0-24	0-27.5	0—	18-28.5	18-23.5	18-37.5	18—	20-30.5	31-48	31—	41-47.5	41-52.5	41—		

$P_{CS} = p_{H_2} = 300 \text{ mm Hg.}$
 $V = 162 \text{ cc.}$

第 六 表 (B 列)

t (1/60秒)	圧 力 増 加 ノ 曲 線			冷 却 曲 線
	第 十 七	第 十 八	第 二 十	
0	0.00	0.00	0.00	—
2	0.02	0.02	0.02	—
5	0.05	0.05	0.06	—
10	0.14	0.14	0.15	0.59
15	0.24	0.24	0.23	—
20	0.33	0.33	0.36	0.51
25	0.37	0.37	0.36	—
30	0.39	0.38	0.37	0.44
35	0.44	0.40	0.36	—
40	0.49	0.44	0.35	0.37
45	0.53	0.48	0.33	—
50	0.58	0.53	0.44	0.32
55	0.62	0.57	0.49	—
60	0.65	0.62	0.54	0.27
				$k = 0.0157$
第一曝寫	0—20		0—22	
暗 黒	20—27.5	20—31	22—38.5	

$p_{Cl_2}=298$, $p_{H_2}=304$ mm Hg. $V=162$ cc.

1/60 秒)の間は曝寫し次に 9—24 の間は暗黒に保ち、後更らに曝寫したることを意味して居る。冷却曲線の k は實驗 A 列に於ては $t=60$ 即ち $\Delta p=1.35$, B 列に於ては $t=20$, 即ち $\Delta p=0.51$ を起點として (2) 式に於て計算せるものであつて、この値は前實驗に徴するも實驗を通じて一定とするも差支へはない。

本實驗は一つの列に就ては各記録は極めて短時間の間に連續してとられたるものであるから、 K は各記録を通じて恒數と見てよい。故

(18)

(市川敏治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

第七表 (A 列)

$$K \cdot \frac{dx}{dt} \left(10^{-3} \frac{\text{m.m.}}{1/60, \text{sec}} \right)$$

t (1/60秒)	第一 記数	第二	第三	t	第四	第五	第六	第七	t	第八	第九	第十	t	第十一	第十二	第十三
0	1.60	1.60	1.60	0	1.60	1.60	1.60	1.60	0	1.60	1.60	1.60	0	1.60	1.60	1.60
2	1.84	—	—	2	1.85	—	—	—	2	1.85	1.85	1.85	3	2.40	2.40	2.40
3	2.17	2.17	2.17	4	2.83	2.83	2.84	2.83	3	2.23	2.24	—	5	2.05	2.05	2.07
4	2.79	2.79	2.79	5	3.80	3.80	3.80	3.80	5	3.35	3.35	3.35	10	3.15	3.15	3.14
5	3.20	3.20	3.20	10	4.47	4.47	4.47	4.47	10	3.95	3.95	3.95	15	3.30	3.30	3.30
7	4.30	4.30	4.30	15	4.71	4.70	4.71	4.71	15	4.07	4.06	—	20	4.50	4.50	4.50
9	4.60	4.60	4.60	18	4.80	4.80	2.80	4.80	20	4.15	4.16	4.15	25	3.55	3.55	3.55
10	—	—	—	20	2.80	2.80	2.80	2.80	25	—	—	—	30	3.56	3.56	3.56
15	1.80	1.80	1.80	25	1.45	1.45	1.45	1.45	30	4.15	4.15	4.15	35	3.54	3.54	3.51
20	1.12	1.12	1.12	30	2.80	0.86	0.85	0.86	35	1.55	1.55	1.55	40	—	—	—
25	2.05	0.70	0.70	32	3.81	—	—	—	33	2.20	—	—	44	1.50	1.50	1.60
30	3.24	2.10	—	35	4.26	2.33	—	—	40	2.75	1.00	1.00	50	2.45	0.65	0.65
35	3.86	2.95	—	36	—	2.90	—	—	45	3.85	0.50	0.50	52	2.80	—	—
40	4.06	3.68	0.16	39	—	—	2.34	—	50	4.02	1.90	—	55	3.37	1.95	0.33
45	4.19	3.85	—	40	4.24	3.56	2.73	0.33	55	4.00	2.64	—	60	3.37	2.44	—
50	4.20	3.95	—	45	—	3.59	3.40	—	60	—	3.34	0.12	65	—	2.96	—
55	4.18	—	—	50	4.24	3.67	3.38	—	65	—	3.70	—	70	—	3.04	—
60	—	3.96	—	55	—	—	3.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—
第一曝光	0—9	0—18	0—18	0—20	0—31	0—41	0—41	0—41	0—41	0—41	0—41	0—41	0—41	0—41	0—41	0—41
暗黒	9—24	9—27.5	9—	18—28.5	18—33.5	18—37.5	18—	18—	20—36.5	31—48	31—	41—	41—	41—	41—	41—

(原 報)

に $K \frac{dx}{dt}$ を以て直ちに反應速度それ自身の尺度としてとることが出来る。第六表の實驗結果より計算されたる $K \frac{dx}{dt}$ の値は第七表の通りである。

本實驗に於て用ひし水素瓦斯は市販の電解水素であつて、實驗A列とB列とに於てその品質を異にし、Bに於て使用せしものは、Aのそれに比して品質劣り居りし爲に反應速度は著しく遅く、爲に細かい測定は困難であつた。故に實驗結果に對する詳細なる論議はこれを専らAに限ることにした。然し乍ら第七表の結果を通覽すれば瞬間的遮光が反應に及ぼす影響は兩實驗に於てその傾向全く同一であることを知る。

尙再曝寫の瞬間に於ける反應速度は直接これを壓増加の曲線より求むることが困難であつたから、各記録に於ける再曝寫後の反應速度曲線を延長してこれを定めた。(第五圖參照)

第 八 表

記録番號	第一	第二	第四	第五	第六	第八	第九	第十一	第十二
t=	24.0	27.5	28.5	33.5	37.5	36.5	48.0	47.5	52.5
$K \frac{dx}{dt}$	1.90	1.75	2.00	1.80	1.70	1.95	1.60	2.05	1.75

第七表 (B 列)

$$K \cdot \frac{dx}{dt} \left(10^{-2} \frac{\text{m.m}}{1/\text{O. sec}} \right)$$

記録番號 t (1/60秒)	第十七 記 録	第十八	第二十
0	1.00	1.00	1.00
2	1.13	1.13	1.13
5	1.64	1.64	1.64
10	2.07	2.07	2.07
15	1.99	1.98	2.00
20	2.00	2.00	2.00
25	1.06	—	0.92
30	1.37	1.14	0.58
35	1.69	1.34	0.29
40	1.72	1.55	1.20
45	1.75	1.71	1.48
50	1.75	1.77	1.66
55	1.74	1.66	1.66
60	1.70	1.67	—
第一曝寫	0—20		0—22
暗 黒	20—27.5	20—31	22—38.5

(20)

(市川順治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

第八表はかくして定めたる各記録の再曝寫の瞬間に於ける $K \frac{dx}{dt}$ の値を與ふるものである。

實驗結果に對する論議

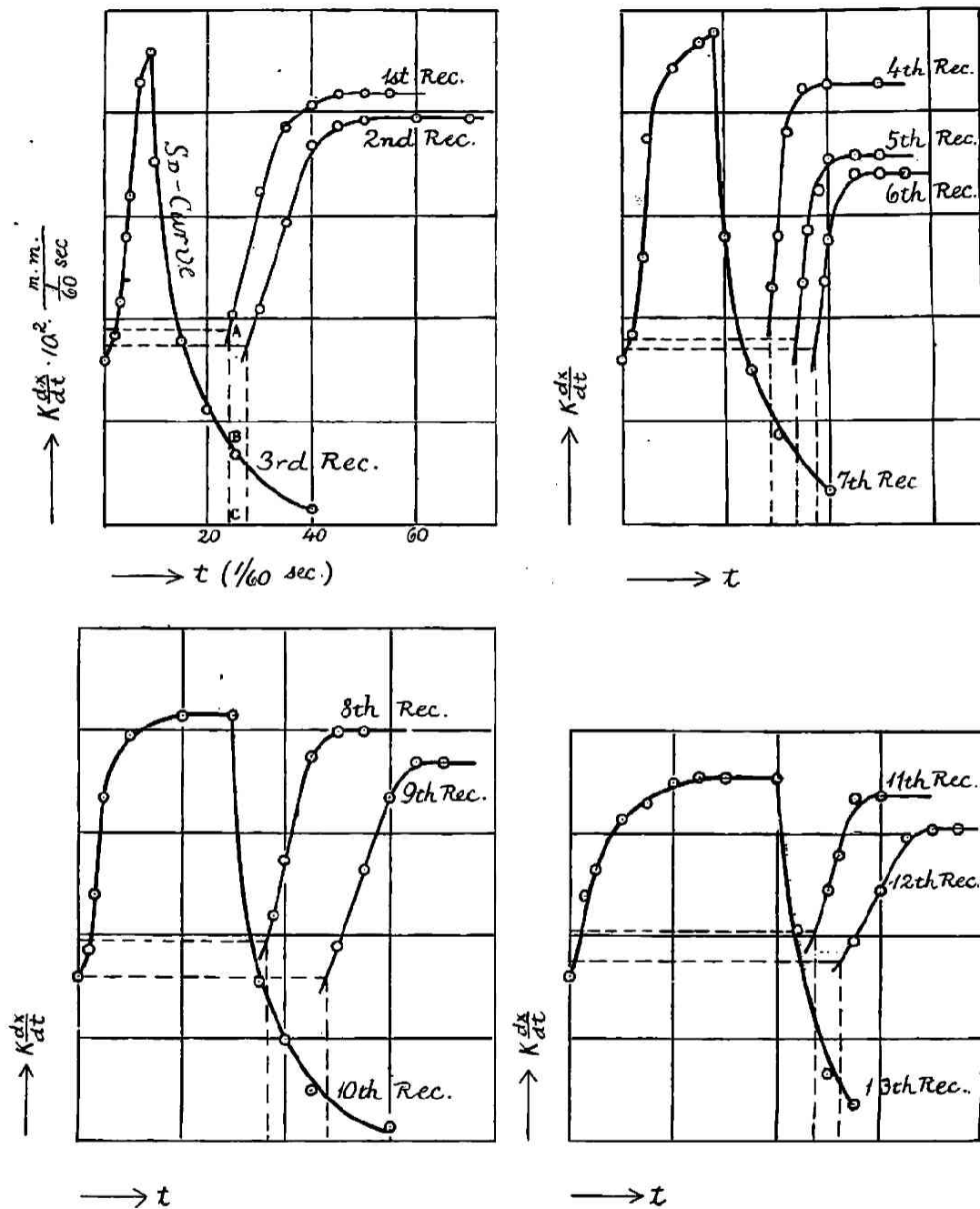
I. 反應速度曲線の解析。第一次反應及び第二次反應(連鎖反應)。

第一次反應の性質

第五圖より明らかなる如く、光を斷つことによりて反應速度は直ちに零になることなしに連鎖機構の影響を受けて圖に於て見る如き曲線 (S_D -Curve, 第五圖) に沿ひて暗黒の時間の經過と共に徐々に下降する。而して再曝寫の瞬間の反應速度はこの曲線 (S_D -Curve) 上より出發せずして、常に曲線上の相當點よりも高き値を示して居る。今これ等の關係を第五圖の第一記録に就て説明すれば、再曝寫の瞬間 ($t=24$) の反應速度は第八表にもある通り $AC=1.90$ その時に於ける第二次反應の速度は S_D -曲線より $BC=0.75$ となり、その間に $AC-BC=AB=1.15$ の差がある。この差 AB は正に光をあてた爲に増加したるものであつて、その瞬間に於ける光による第一次反應速度に他ならぬ(吾々はこれに對して AC を全反應速度、 BC を第二次反應速度と名づく)。吾々はかくの如くして、各記録に於ける再曝寫の瞬間の第一次反應速度を求め得るのであるが、 BC を實際定めるに際しては次の如き方法を撰んだ。即ち各記録の S_D -曲線は全くその性質が類似のものであるから、第三、第七、第十及び第十三の各記録の S_D -曲線を同一坐標の上におき、且つ第十及び第十三の各記録につき、横軸に沿ひて適當に之を移し、最も可能なる曲線を求め、この曲線につきて各記録の BC を定めた。第六圖は上述の曲線を示すものである。尙各記録の AC , BC , 及び AB 等を表示したのが第九表である。

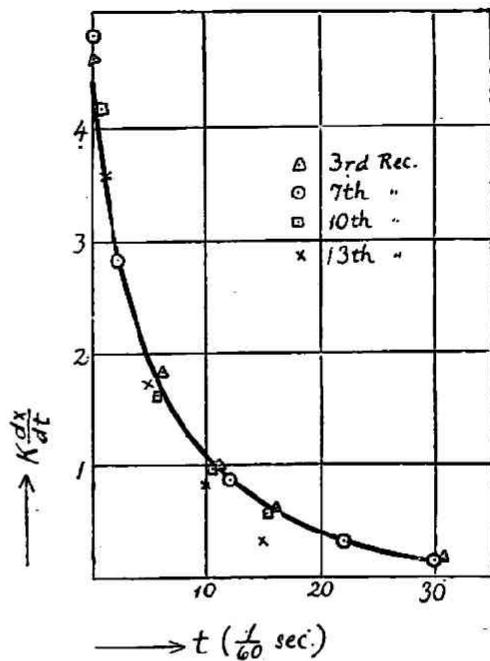
第九表の AB の値は最初光をあてたる瞬間 ($t=0$) の反應速度 (1.60)

第五圖



より常に小であることが判る。尙第一より第四に至る各組について見れば、同時間光に曝寫したる後次の暗黒に保つ時間を永くすればする程、 AB の値は大となることを知る。又第七表より明かなる如く $t=0$ の反應速度は各記録に共通であつて常に 1.60 であることは吾々をして次の結論に達せしむるのである。即ち第一次反應速度は暗黒に保つ時間を充分に永くすれば遂に結局 1.60 の値をとつて舊に復するものである。故に第一次

第 六 圖



第 九 表

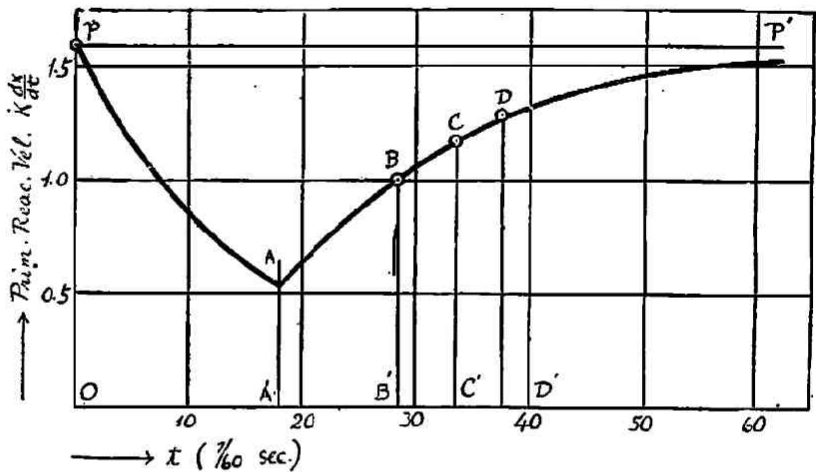
	記録 番 號	第一曝寫 ノ 時 間 (1/60秒)	暗 黒 ノ 時 間 (1/60秒)	全反應速度 (AC) $K \frac{dx}{dt}$	第二次反應 速度 (BC) $K \frac{dx}{dt}$	第一次反應 速度 (AB) $K \frac{dx}{dt}$
第一組	第一二	9	15	1.90	0.62	1.28
			18.5	1.75	0.42	1.33
第二組	第四	18	10.5	2.00	1.00	1.00
	第五	18	15.5	1.80	0.62	1.18
	第六	18	19.5	1.70	0.41	1.29
第三組	第八九	29	7.5	1.95	1.20	0.75
			17.0	1.60	0.50	1.10
第四組	第十一	41	6.5	2.05	1.75	0.70
			11.5	1.75	0.80	0.95

(22)

(市川融治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

反應速度は 1.60 に始り曝寫によりて時間と共に減じ、暗黒に於ては漸次舊に復し遂に 1.60 の値をとるべき性質のものである。今上述の關係を第九表第二組の實驗を用ひて圖示すれば第七圖の如くなる。即

第七圖



ち縦軸に第一次反應速度をとり、横軸に時間をとり、圖に於て

$OA' = 18$ 第一曝寫の時間(各記録に共通)

$A'B' = 10.5$

$A'C' = 15.5$

$A'D' = 19.5$

第四、第五、第六各記録の暗黒の時間

$OP = 1.60$ $t=0$ に於ける第一次反應速度

$B'B = 1.00$

$C'C = 1.18$

$D'D = 1.29$

各記録に於ける第二曝寫が初まつた瞬間の第一次反應速度(第九表 AB の値)

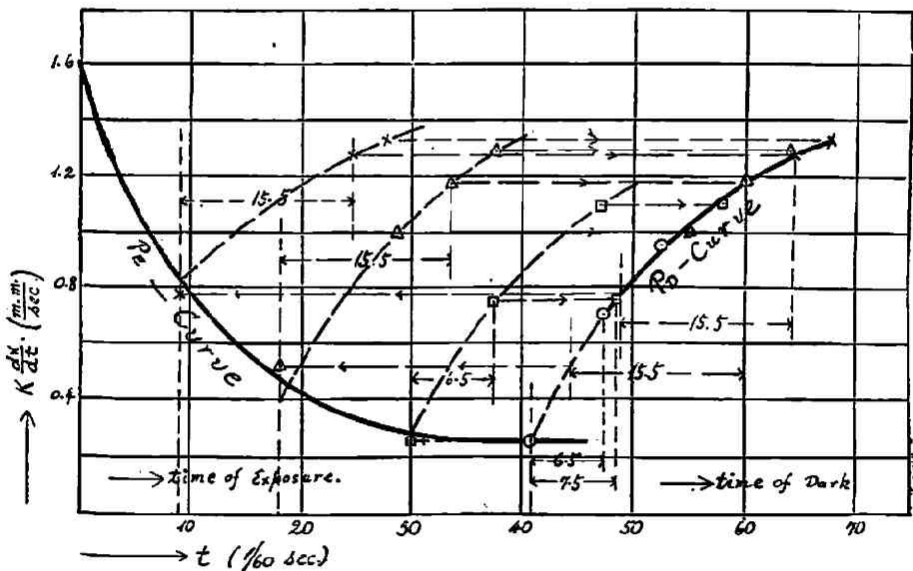
の如くとれるものである。今曲線 BCD をとれば、この曲線は已述の

—(原 報)—

如く、横軸と平行なる PP' に漸近的に近寄るべき性質を有して居るべきである。尙この曲線を $t=OA'$ 迄延長すれば A 點が得られ、 $A'A$ は $t=OA'$ 即ち第一曝寫の最後の瞬間の第一反應速度を與ふべきである。即ちこの結果は第一次反應速度が曝寫中に於て OP より $A'A$ に減少することを示すものである。

吾々は上述の方法によりて、第九表の四つの各組より夫々曝寫後 $t=9$, $t=18$, $t=30$ 及び $t=41$ に於ける、第一次反應速度を求め得るのであるが(第八圖點線の曲線四つ)、各曲線を延長する方法は不正確を免れ

第 八 圖



ぬ。四つの曲線は同一性質のものなる故に、第八圖に於て第一第二及び第三の各組に就て各々の系を横軸に沿ひて適當に正の方向に移せば吾々は最も可能なる一つの曲線を畫くことが出来る。(第八圖 P_D -

(24)

(市川禎治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

Curve) この曲線は即ち暗處に於て第一次反應速度が恢復せらるゝ過程を示すものであつて、この曲線より吾々は圖の上に於て、上記四點に於ける第一次反應速度を求めた。即ち

$t=9$ 0.78

$t=18$ 0.52

$t=30$ 0.26

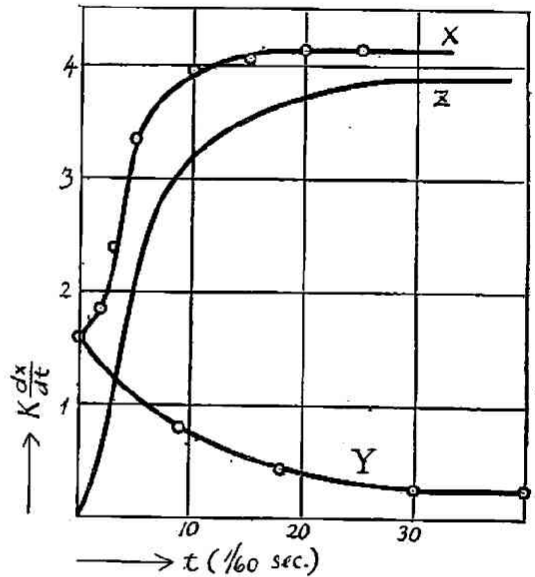
$t=41$ 0.26

が得られた。この四つの値より吾々は曝寫中に於ける第一次反應速度の變化の有様を知り得るのである。(第八圖- P_E -Curve)

吾々が先きに實驗記録より直接に求めたる各瞬間に於ける反應速度(第七表第五圖)は光による第一次反應速度 (第八圖- P_E -

Curve) とこの第一次反應より連鎖機構によりて誘生されたる第二次反應の反應速度との和であつて、この關係は第九圖の示す通りである。即ち圖に於て

第 九 圖



* この曲線に試みに一次反應速度の式 $\frac{dx}{dt} = kx$ を適用し、 k を計算すれば k の値は次に示す

如く、よき恒数を與へ、この曲線が正に上記の式によりて現されることを示して居る。

t	10	15	20	25
$K \frac{dx}{dt}$	0.87	1.06	1.20	1.31
k	0.0618	0.0612	0.0610	0.0622

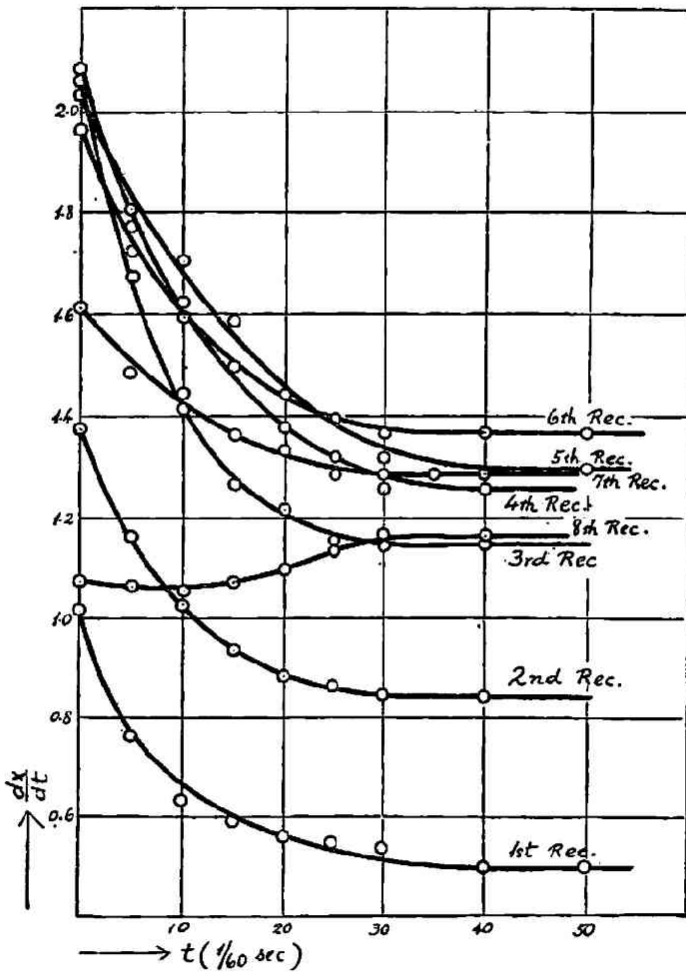
—(原 報)—

X: 直接實驗記錄より得られたる反應速度(全反應速度)

Y: 光による第一次反應速度

Z: 連鎖機構によりて誘生されたる第二次反應速度。

第 十 圖



—(原 報)—

(26)

(市川禎治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

であつて、X, Y 及び Z の間には常に各々の瞬間に於て $X=Y+Z$ なる關係が成立して居るべきである。^{*}

II. チェーン長さ及びその週期の計算

今定常状態に於て一つのチェーン (chain) が更に次のチェーンを誘生せしむる可能率を p とし、一つのチェーンの週期 (一つのチェーンに要する時間) を τ とすれば、遮光の瞬間 x_0 であつた反應速度は t 秒間の暗黒の後には

$$x = x_0 p^{\frac{t}{\tau}}$$

となるべきである。今この式を第六圖の曲線に適用すれば吾々は次の結果に到達する。第六圖の曲線より

t	0	5	10	15	20	25
x	4.65	1.83	1.03	0.62	0.33	0.20

これ等の値を上式に入れば

(1) $4.65 p^{\frac{5}{\tau}} = 1.83$	(1) より	$p^{\frac{5}{\tau}} = 0.395$
(2) $4.65 p^{\frac{10}{\tau}} = 1.03$	(1) と (2) より	$p^{\frac{5}{\tau}} = 0.568$
(3) $4.65 p^{\frac{15}{\tau}} = 0.62$	(2) と (3) より	$p^{\frac{5}{\tau}} = 0.570$
(4) $4.65 p^{\frac{20}{\tau}} = 0.35$	(3) と (4) より	$p^{\frac{5}{\tau}} = 0.565$
(5) $4.65 p^{\frac{25}{\tau}} = 0.20$	(4) と (5) より	$p^{\frac{5}{\tau}} = 0.571$

* 第三表 B (第十圖) に於ては $\frac{dx}{dt}$ は曝露の時間と共に漸減して居る。この現象は本實驗の多くの他の場合とその結果全く逆であるが、この結果は從來の諸研究者が考へし如く、最初より第一次反應速度が不變としては説明出來ぬ。然し乍ら上記の $X=Y+Z$ なる關係より容易に判る如く、若しも第二次反應速度が可なり小である場合即ち Z-曲線の上昇の時間的割合が Y-曲線に於ける反應速度の下降の時間的割合よりも劣つて居る時は、X-曲線は尙 Y-曲線と同様に下降の傾向を探るであらう。第三表 B の結果は正に上述の場合に相當するものである。この現象は恐らく混合瓦斯中に含まる、不純物の影響によつて連鎖反應が速かに破壊せらるゝ結果であらう。尙この説明は吾々が先きに得たる第三圖の結果 (反應速度に極大の存する事) 及び第十圖に於て反應速度の下降の時間的割合が第四記録より第八記録へ漸次減小し遂に第八記録に於ては稍々上昇の傾向をとるに至る事實とよく一致するものである。

即ち $p^{\frac{5}{7}}$ の値は最初の一つを除いては極めてよく一致して居る。
最後の四つの平均値は

$$p^{\frac{5}{7}} = 0.569$$

又一方 p の値は第九圖の反應速度の關係を利用して次の如く定めることが出来る。今從來の多くの反應機構に見る如く吸収されたる光のエネルギー一量子より唯一箇のチェーンが出發せしめらるゝがそれ迄に二分子の HCl が生成せらるゝ場合は

$$(a) \quad (1-p)\{\text{全反應速度 } X - \frac{1}{2}(\text{第一次反應速度 } Y)\} = \frac{1}{2}(\text{第一次反應速度 } Y)$$

なる關係式が成立すべきであるに反し、若し二箇のチェーンが一量子より出發する時は

$$(b) \quad (1-p)(\text{全反應速度 } X) = \text{第一次反應速度}(Y)$$

となる。今これ等の式に第四及び第八記錄の値を入れて p を計算すれば

$$a) \quad p = 0.973 \text{ (第四記錄)} \qquad p = 0.968 \text{ (第八記錄)}$$

$$b) \quad p = 0.947 \text{ (第四記錄)} \qquad p = 0.938 \text{ (第八記錄)}$$

この p の値を先きに得たる $p^{\frac{5}{7}} = 0.596$ に入れて τ を計算すれば

$$a) \quad \tau = \frac{1}{250} \text{ 秒 (第四記錄)} \qquad \tau = \frac{1}{120} \text{ 秒 (第八記錄)}$$

$$b) \quad \tau = \frac{1}{210} \text{ 秒 (第四記錄)} \qquad \tau = \frac{1}{100} \text{ 秒 (第八記錄)}$$

Weigert 及び Kellerman¹⁾ は嘗て Töpler の “Schlierenmethode” を用ひて Draper 氏膨脹を研究して、光を作用せしめてより最初の “Schliere” が現れる迄に約 $\frac{1}{160} - \frac{1}{320}$ 秒を要することを發見したが、この數値は吾々が上に得たる τ の値 $\frac{1}{250} - \frac{1}{100}$ 秒と全く同一程度であることは注意すべきことである。 τ の値は勿論瓦斯の純度及び分壓等に支配さる

¹⁾ Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin 24 314 (1923)

(28)

(車川頼治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

べきであらうが、上述の實驗の條件下に於ては約 $\frac{1}{200}$ 秒の程度のものであることを知る。

尙今第四記録の p を用ひて量子生成率を計算すれば

$$a) \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0.973} + 1 = 38$$

$$b) \frac{2}{1-p} = \frac{2}{1-0.947} = 38$$

III. 上述の實驗結果は如何なる反應機構を必要とするか

上述の實驗結果の中で反應機構に關聯して最も重要なものは第九圖の Y-曲線(第八圖に於ては p_E -曲線)である。この曲線の示す如く、第一次反應速度は曝寫中に於て時間の経過と共に漸次減小し遂にある一定の値に達して定常状態に入る。而も已述の如くこの速度は暗處に於ては第八圖 p_D -曲線に沿ひて、大體一次反應速度の式に従つて漸次増加し遂に舊に復することを知つた。この第一次反應速度は先きに述べたる處より明かなる如く、各々の瞬間に於ける、直接光によりて新たに出發せしめらるゝチェーンの數の尺度となるものであつて、その時間的變化は反應機構それ自體と極めて密接なる關係を有すべきは論を俟たぬ。然らば如何なる機構をとれば上述の結果をよく説明し得るか。吾々は次の二つの場合を考ふることが出来る。

(A) 今試みに混合瓦斯中に鹽素及び水素の他に尙チェーンを出發せしむるに必要な第三の物質が極めて微量に存在し、光によりて混合瓦斯中に生成せらるゝ活性物質はチェーンに入るに先ちて先づ上記の第三の物質と衝突しなければならぬと假定する。然らば光によりて新たに出發せしめらるゝチェーンの數は専ら自由状態に在る第三の微量物質の量によりて支配さるゝこととなる。然るに最初の曝寫以前

には勿論微量物質は自由状態に在る故に、曝寫の初めの瞬間に於ては光によりて生じたる活性物質の大部分はチェーンを生成するであらうが反應の進行と共に微量物質は漸次反應に入り、若しその反應速度即ち微量物質が失はれる速度が暗黒反應によりてそれが恢復せらるゝ速度よりも速かであるとすれば、自由状態に在る微量物質はその量を曝寫時間と共に漸次減じ、従つて光によりて新たに出發せしめらるゝチェーンの數も減するであらう。

(B) 第三の物質と成分瓦斯との間に曝寫以前に暗黒に於てある種の附加生成物を生じて居り、これに光が作用して初めて新しき活性物質が生じ然も光による附加生成物質の分解速度はそれが暗黒反應によりて恢復せらるゝ速度よりも速かであると考へるのである。

以上 (A) (B) 二つの内何れをとるべきかに就きて論議する以前に吾々は先づかゝる微量物質は果して何物であるかに就て考ふべきであらう。

微量の水の存在が本反應の反應速度の上に重大なる關係を持つて居ることは、例へば Coehn 及び Jung の研究によりても明かなる如く、已に多くの學者によりて證明された處である。尙本研究の第一報に於て吾々は $t=0$ の反應速度が混合瓦斯の含む水蒸氣の量と共に増大(第一報第十五圖参照)することを述べたが、第一報第十五圖と上掲第九圖の結果とを併せ考ふれば吾々は更に次のことを知り得る。即ち水の量の増大による反應速度曲線の形の變化は水が第二次反應曲線(Z-曲線第九圖)に及ぼす影響によるものである、換言すれば水はチェーン構成の一因子である。

以上の實驗結果より吾々は水を以て上述の反應機構に於てとれる第三の微量物質と考ふることが最も正當である。即ち(A)機構に於て

(30)

(市川誠治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

は光によりて生成されたる活性物質はチェーンに入るに先つて第一に水の分子と衝突することを必要とし、且つ水はチェーン構成に缺くべからざる因子である。(B)機構に於ては水と成分瓦斯との間にある種のクラスター(Cluster)分子が曝寫以前暗黒に於て形成されて居り、これに光が作用して初めて新活性物質の生成を見るのである。

従來の多くの反應機構中水の影響を説明する上に於て上述(A)機構に多少の關係を有するものが二三ある。先づ Stern 及び Volmer¹⁾の反應機構がある。即ち

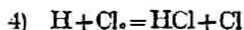
- 0) $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl}_2'$
- 1) $\text{Cl}_2' + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HO} + \text{Cl}$
- 2) $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$
- 3) $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$
- 4) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$
- 5) $\text{HO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

本機構に於ては、光によりて生成されたる活性物質 Cl_2' は先づ水と衝突して初めてチェーンに入る點に於ては吾々の上述の機構と一致するものであるが、反應はそれ以後、2) 及び 3) の反應の示す如く Nernst のチェーンによりて進行し、水はチェーンの構成の因子となつて居ない。次に Coehn 及び Jung²⁾の機構は

- 0) $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl}_2'$
- 1) $\text{Cl}_2' + \text{Cl}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}$
- 2) $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HO}$
- 3) $\text{HO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

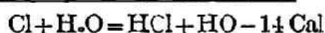
1) Zeit. wissenschaft., 19, 275 (1920).

2) Ber., 55, 158, 693 (1923); Zeit. phys. Chem., 110, 703 (1924).

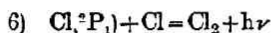
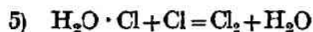
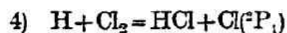
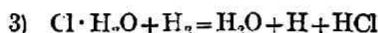
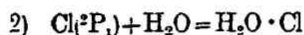
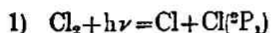


この反應機構は、普通の濕潤の混合瓦斯に於ては $5000 \text{ \AA}$ 以上の波長に於ても尙反應が可能であるといふ彼等の實驗結果を説明すべく案出されたるものである。本機構は最初のもの¹⁾と異り、水は明かにチェーンの一因子であつて、この點に於て吾々の機構と一致するものである。

然し乍ら 2) の反應の反應熱は



となつて可なりの吸熱反應である。然るに鹽素分子は $4785 \text{ \AA}$ よりも短い波長を吸収して初めて原子に解離するものであつて、 $4785 \text{ \AA}$ より鹽素の解離熱が計算されるのである。故に 2) の反應に入る鹽素原子は少くとも $4785 \text{ \AA}$ を吸収して出来たる通常の原子よりも更に大なるエネルギーを持つて居なければならぬことになる。而してこの事は全く彼等の反應機構提出の理由と根本的に相容れざるものである。第三の機構は Rollefson²⁾ の提出せるものであつて、吾々が本研究に従事しつゝある間に彼がその低壓に於ける實驗を基礎として案出したるものである。

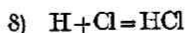
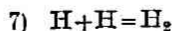


1) Haber u. Bonhoeffer, Zeit. phys. Chem., 137, 263 (1928)

2) Loc. cit.

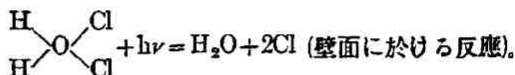
(32)

市川祜治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)



本機構に於ても水は第二のそれと同様チェーンの一因子である。而してその作用は恰も接觸々媒の作用と似たものがある。已に述べたる如く鹽素は $4785 \text{ \AA}$ よりも短波長の光を吸収せば解離して原子となることは周知の事實であり、且つ吾々が先きに計算せる τ の値より見るも光によりて生成されたる活性物質は相當長き生命を有すべきであるが、これ等の點より考へて短波長の場合には鹽素分子の解離を以て光による最初の反應とすることは極めて合理的である。

然し乍ら上述 Taylor の實驗の如き、また Coehn 及び Jung の實驗の如き長波長 ($5000 \text{ \AA}$ の附近或はそれ以上) の場合に尙反應が起り得ることは單に鹽素分子の解離のみを以て説明し難いものがある。この點に於て吾々が先きに挙げたる機構 (B) が頗る興味ある問題となつて來るのである。(B)機構に多少の關係を持つものが從來の反應機構中にも二三見出される。即ち Norrish¹⁾ は反應器の器壁に於て一つのクラスター分子の生成を假定し、光によるその分解を以て最初の反應と考へた。即ち

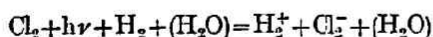


而して新たに生成されたる Cl -原子は瓦斯相中に出で、Nernst のチェーンに従つて反應に與るとして居る。本機構は多くの研究者より光による最初の反應を壁面に限りたる點に於て非難を受け、又 Coehn 及び Heymer²⁾ は實驗的に之を否定した。Weigert も亦新しい反應機構

1) Jour. Chem. Soc. 127, 2316 (1925); Zeit. phys. Chem., 120, 205 (1926).

2) Naturwiss., 14, 299 (1926)

を提出したが、彼によれば暗黒に於て水、水素及び鹽素の三者間にクラスターが存在し、水的作用は水素及び鹽素間の内部光電効果を容易ならしむるに在る。即ち

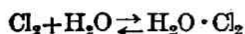


及び Nernst のチェーン

然し吾々は已に水の影響はチェーンそれ自身の内にも尚存在することを指摘したが、Coehn 及び Jung 亦水の存在に於ては量子生成率が著しく大となることと述べて居る。

水が光による第一次反應に必要であるとの考へに向つて從來屢々投げられたる非難は水と成分瓦斯との間に生ずるクラスターの濃度は非常に小なるべく、従つて實際觀測されたる如き激しき反應速度を期待し得ないといふ點であつた。然し乍らこの非難は當らない。何となれば吾々の第九圖の結果より判る様に、如何に第一次反應速度(Y)が小さくとも、若し瓦斯が純粹であれば τ の値より考へて(この場合 p は殆んど1)全反應速度(X)は一瞬の間に充分に大になり得ることを期待出来るからである。故に Norrish が壁面に於て考へた様なクラスター分子を瓦斯相中に考へ、光によるその分解を以て第一次反應とすることは上述の理由によりて實驗結果と矛盾を來さざるのみならず、更に長波長に於ける反應の可能を説明するに便宜である。

即ち鹽素と水との間に暗處に於て



の如き平衡が保たれ、これに光が作用して分解して新活性物質を生じ、更に此者は反應に入り、水を析出するものと考えれば如何。然らば最初水の殆んど大部分はクラスター分子を形成して居る故に光によ

(34)

(市川禎治) 鹽素及び水素の光化学結合に就て (第二報)

るクラスターの分解速度は暗黒反應によるその恢復の速度よりも當然速かなるべきであるが反應の進行に従つて水は漸次析出され、曝寫 t 秒後には析出されたる水の量は $k \int_0^t \phi(t) dt$ ($\phi(t)$ は第一次反應速度曲線(Y)の函數)となり、その瞬間に於けるクラスター生成の速度は

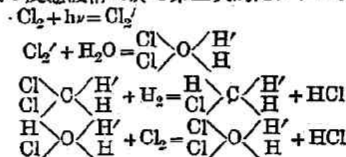
$$+\frac{d(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2)}{dt} = k(\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O}) = k'(\text{H}_2\text{O}) = k' \int_0^t \phi(t) dt$$

$[(\text{Cl}_2)]$ は不變として差支へなし

で與へられ常に自由状態に在る水の量に比例し、換言すれば曝寫の時間と共に漸次増大する性質であること及び一次反應速度の法則に従ふことを示す。これ等の諸點は先きに吾人の擧げたる實驗の事實とよく一致して居る。尙各々の瞬間に於ける第一次反應速度はその瞬間に於けるクラスターの光による分解の速度と暗黒反應によるその恢復の速度との差であつて、 $+\frac{d(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2)}{dt} = -\frac{d(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2)}{dt}$ の點に於て定常状態に入るのである第八圖の pe -曲線はこれ等の考へとよく一致して居る。

吾々は上述の實驗よりイラスト分子の存在を信ぜんとするものであるが、この推定は水の分子中の酸素原子の性質よりするも不可能な事ではない。^{*}

* i) Chapman も彼の反應機構に於て第二次的にクラスターの生成を考へて居る。



(Photochemical Reactions in Liquid and Gases, Faraday Soc., Oct. 1925)

ii) 四手井澤もその研究になる HCl と H_2O との瓦斯相に於ける二成分系に就て観測せる Dalton 氏分配の定律の違背の原因を $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ の生成に歸して居る。(本誌第一卷 429 頁昭和二年)

iii) Lewis 及び Rideal は Br_2 と H_2O との混合氣に於ける Budde 氏効果は Br_2 と H_2O との濃度に比例することを發見し、光に感ずる $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Br}_2$ が生成せられる結果であると結論して居る。(Jour. Chem. Soc., 128, 583 1926)

吾々は上述の如くクラスターの光化學分解を以て第一次反應とするものであるが、勿論短波長の際に於ける鹽素分子の解離を以て第一次反應とする説を否定するものではない。この場合反應は恐らく Rollefson の機構の如きをとつて進行するであらうが、吾々は尙クラスターの分解を以て頗る重要な一階段とするものである。何となれば、上述の如く最初水の殆んど全部がクラスターを形成して居つて、自由の状態にあるものは極めて稀である故に、鹽素分子の解離によりて出來たる原子も直ちに第二次反應に入る機會なく、再び結合して分子となる、而してクラスターが分解して自由状態の水の量が相當の値に達するに及びて初めて第二次反應に入り得るからである。

以上の實驗結果及びその論議を綜合すれば吾々は次の反應機構を組立てることが出来る。

- 1) $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2 + h\nu = \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl} + \text{Cl}$ (長短何れの波長でも起る)
- 2) $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}$
- 3) $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{H}\dot{\text{Cl}} + \dot{\text{Cl}}$
- 4) $\dot{\text{Cl}} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$
- 5) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$

Semenoff が考へた様に吾々は 3) の反應熱 $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl} + 45000 \text{ cal}$ が反應生成物なる HCl と Cl に等分に分配せられて運動エネルギーとなるとするも差支へなく、 $\dot{\text{Cl}}$ は高速度原子である。 $\text{H}\dot{\text{Cl}}$ 或は $\dot{\text{Cl}}$ が鹽素分子と衝突したる時それ等の持つエネルギーの和が鹽素の解離熱を凌駕する時は、鹽素の解離が起り、かくの如くして新しきチェーンの出來ることも亦可能であらう。

本機構が從來の定常状態の研究結果をよく説明し得るや否やに就ては吾々はその煩を避け、讀者が Rollefson の論文によられんことを希

(36)

(市川碩治) 鹽素及び水素の光化學結合に就て (第二報)

ふものである。

摘 要

i) 第二次反應(チェーン)の存在を直接遮光後の反應速度曲線(第五圖)より證明し、進んで曝寫中に於ける光化學第一次反應の性質を明かにして完全に反應速度曲線を解析した。

ii) チェーンの長さ及びその週期を計算した。

iii) 光化學第一次反應の性質を基礎として、從來の反應機構を論じ、更らに進んで新機構を提出し、其處に於てはクラスター分子 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$ の光化學分解が第一次反應として極めて重要な役目を演ずることを述べた。

終りに臨み本實驗を通じて終始熱心御懇篤なる御指導を賜りたる堀場先生に厚き感謝の意を表す。

昭和五年二月

京都帝國大學物理化學研究室に於て