

酸素及水素の結合機構

理學博士 李 泰 圭

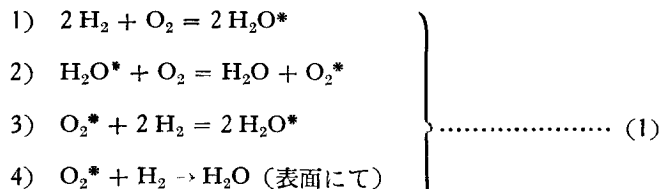
酸素及水素が結合して水を作る $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ の反應は 化學反應の中 最も簡單なるものゝ一つと考へられる。然しながら 其の反應機構 即ち 水素分子と酸素分子が 如何様に作用して相結合し、水分子を合成するかと云ふ過程は 非常に複雑にして 未だ不明の點が多い。殊に 此の反應は室温に於ては 少しも起らないのであるが、適當な條件の下に於ては 爆發的に進行するのである。何故に 斯る現象を呈するか。此れが究明は 一般爆發反應の機構に關聯して、近世物理化學の もつとも興味深き問題の一つとされてゐる。次に 此の反應の機構に關する諸説を 簡単に紹介し、此れに對し 筆者の實驗結果よりの推論を試みようと思ふ。

〔I〕反應機構に關する諸説

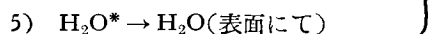
此の反應の機構の考察に於て、重要にして 必要缺くべからざる 一つの實驗事實がある。それは 此の反應速度が 反應容器の器壁 及 不活性氣體の存在によつて 非常に影響されることである。即ち 前者によつては 反應が抑制され、後者によつては促進される。何故に 斯る現象を呈するか。

(1) Hinshelwood 及 Gibbson 機構

Hinshelwood 等は 上述の事實 及 反應速度が $[\text{H}_2]^3$ に比例し、且つ $[\text{O}_2]^2$ に比例することを説明するために、高温高壓に於て 次の如き機構を假定した。⁽¹⁾



(1) Gibbson and Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A, **119**, 591 (1928).



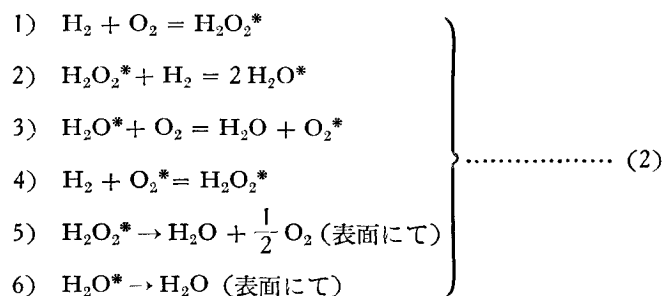
此處に於て*は 活性化されたる状態を示す。

即ち1)に於て生じたる H_2O^* は 其の活性度のため 2) の如く反應して 一分子の H_2O と O_2^* を生ず. O_2^* は 3) の如く反應して 再び H_2O^* 生じ, 此れは 2) の如く反應するのである. 故に H_2O^* がある間は H_2 と O_2 分子は 2), 3) を繰り返すことによつて 絶えず H_2O 分子を合成するのである. 4), 5) は 此の反應に必要な活性中心體が壁面に於て破壊されることを示す.

斯の如く 或る一つの活性中心體(分子 或は 原子)が反應して 次の反應に必要な 活性中心體を誘起し, 此れが 又 反應して 次の反應に必要な活性中心體を誘起して 進行する様な反應を連鎖反應⁽¹⁾と稱す. 4), 5) は連鎖破壊の機構である. 此の機構によつて 上述の實驗事實をよく説明することが出来る. 即ち 壁面に於て 4), 5) の反應により 活性中心體が 破壊されると, 此の反應の連鎖が 切斷される事により, H_2O の生成は 最早起らない様になる. 故に 此の反應が起るためには 新しき活性中心體より始めなければならない. 此れ壁面の抑制作用の起る理由である.

活性中心體の破壊は 壁面に於て起るが故に, もしも此れが 壁面への擴散を妨ぐ 他の不活性氣體が存する場合には, 其の活性中心體の平均生命は 長くなるであらう. 従つて 反應速度は 大となることが考へられる. 此れ不活性氣體により 反應促進作用の現れる理由である. 又 上記 3) の反應を見ると 一個の活性中心體により 二個の活性中心が生ずることが解る. 故に 連鎖は枝分れして 活性中心體の数は 指數級數的に増加し, 反應速度は反應の進行と共に 爆發的に増加することが解る. 此れ 此の反應が適當な條件に於て 爆發的に起る所以である.

又 彼れは低温低壓に於て反應速度が $[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$ に比例することより

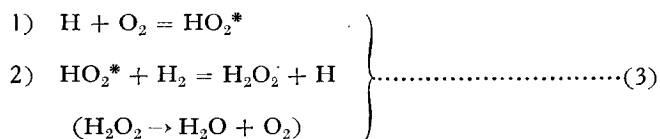


(1) 連鎖反應に就いては 次の文獻を参考せられ度い. Hinshelwood, Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems P. 248 (1933); N. Semenov, Chem. Rev. 6, 347 (1929); Bursian and Sorokin, Z. phys. Chem. B, 12, 247 (1931); 市川, 物理化學の進歩 5, 101 (昭和6—7年).

の如き連鎖機構をも提出して居る。此處に於ては H_2O_2^* が 活性中心體の作用をなし
て居る。

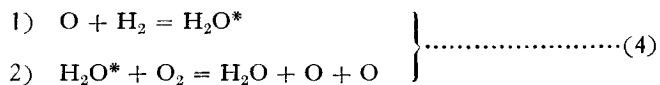
(2) Semenov 機構

Semenov は 彼れの反應速度に對する理論⁽¹⁾より 次の如き連鎖機構を想定し、此
れによつて Hinshelwood 等の實驗結果が よく説明されることを示してゐる。⁽²⁾



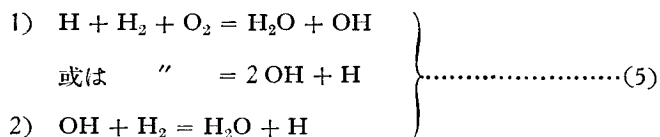
此處に於て H が 活性中心體になつて居るが 此れは H_2 が器壁への衝突吸着によ
つて起るものと考へてゐる。但し HO_2^* は 中間化合物である。

又 彼れは臨界壓に關する 彼れの實驗結果を説明せんがために H による連鎖の他
に 次の如き機構も想定して居る。⁽³⁾



(3) Haber 及 Bonhoeffer 機構

兩氏は水素焰中に OH の帶スペクトルの存在することより



なる連鎖機構を考へて居る。⁽⁴⁾ 此處に於て H を活性中心體と考へてゐる。此の他に
尙ほ 多くの説があるが 茲には略することにする。

上述の如く、此の反應が 連鎖機構的であることは 諸家の一致する所であるが、其
の機構は 研究者によりて 各、考へを異にしてゐる。其の何れが眞なりやは 重要な問

(1) Semenov, Z. phys. Chem. B, 2, 161 (1929).

(2) Semenov, ibid. item. 169 (1929).

(3) Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenov, Z. phys. Chem. B, 6, 307 (1929).

(4) Bonhoeffer, und Haber, Z. phys. Chem. 137, 263 (1928).

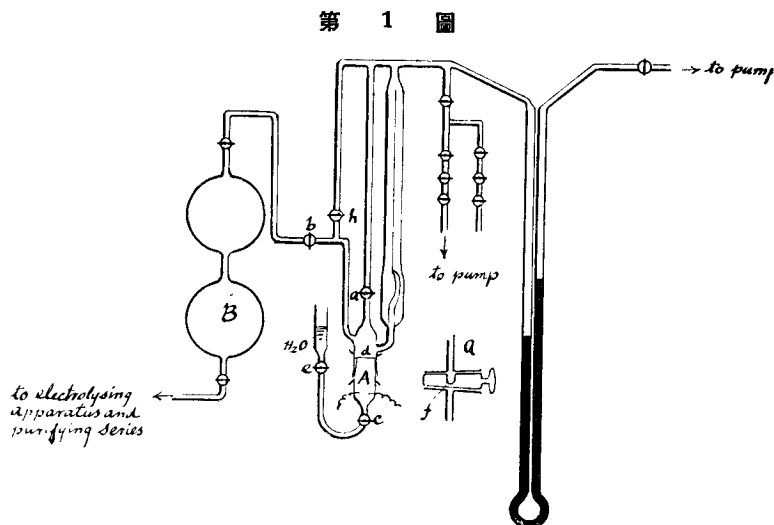
題にして 此れを輕々に論じ得難いものである。然しながら 次に述べる Al の接觸的酸化に關する 筆者の 實驗結果は 此等の機構 殊にもつとも可能的とされてゐる所の Haber 機構の考察につき 些か参考材料になるかと思ひ、其の概略を述べるものである。

〔II〕アルミニウムの接觸酸化機構

Al 板をとり其の上に 空氣中に於て HgCl_2 粉末を落下する時は、2,3 分後に於て HgCl_2 の落下したる部分より 白色纖維、羽毛狀物質の 盛に生え出づるを見る。此の物質は $\text{Al}(\text{OH})_3$ にして、此の現象は 已に J. H. Baille 及 C. Féry⁽¹⁾によつて發見されたる事實と等しきものである。此の時 HgCl_2 の觸媒作用により 空氣中の O_2 と H_2O が Al に作用して $\text{Al}(\text{OH})_3$ を作つたのである。此の反應速度を 測定するために次の如き 裝置を使用して 下記の如き結果を得た。

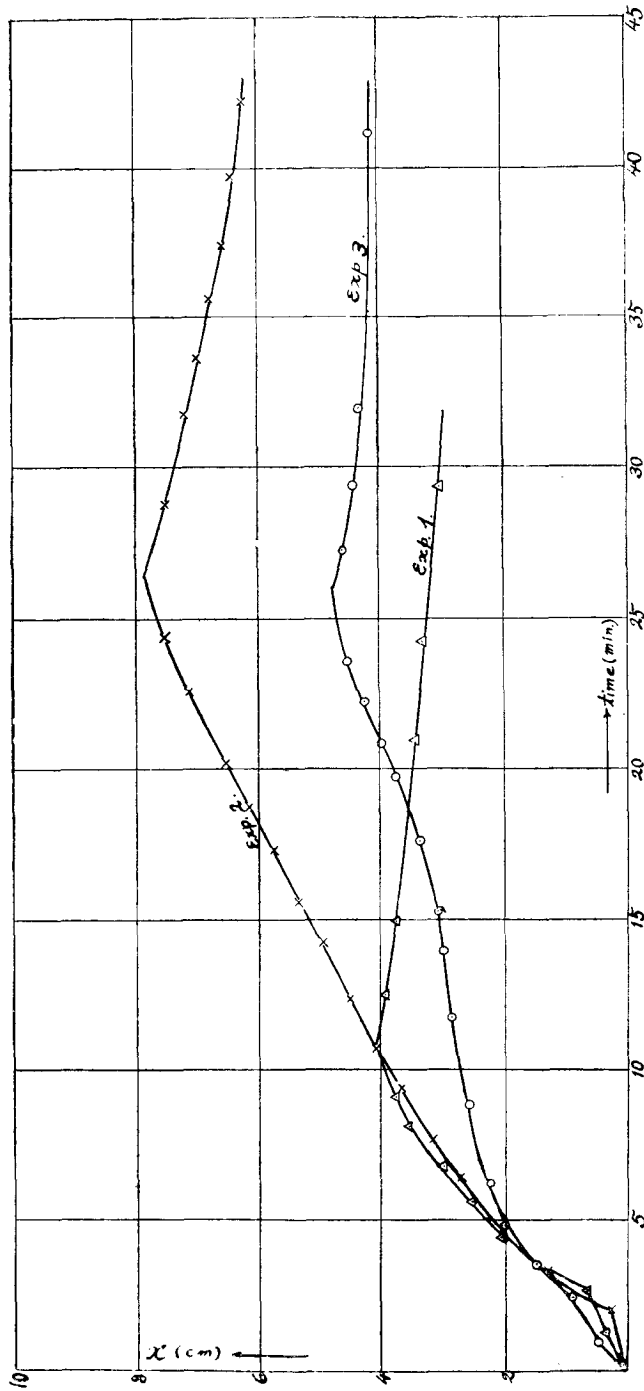
(1) 裝置

第 1 圖の A は 撥條壓力計を備へたる 反應容器にして 試料の Al 板は d に置く様にしてある。括栓 a は 別圖に示したる如き特製のものにして、f に HgCl_2 の粉



(1) J. H. Baille and C. Féry, Ann. Chim. Phys. (6) 17, 246 (1889).

第 2 圖



末が充填してある。而して 此れを捻ることによつて HgCl_2 を Al 板上に 落下することが出来る様にしてある。括栓 c, e は反應容器 A 内に所要に應じ 水を詰めるのに用ひられる。B は酸素瓦斯の貯藏器である。

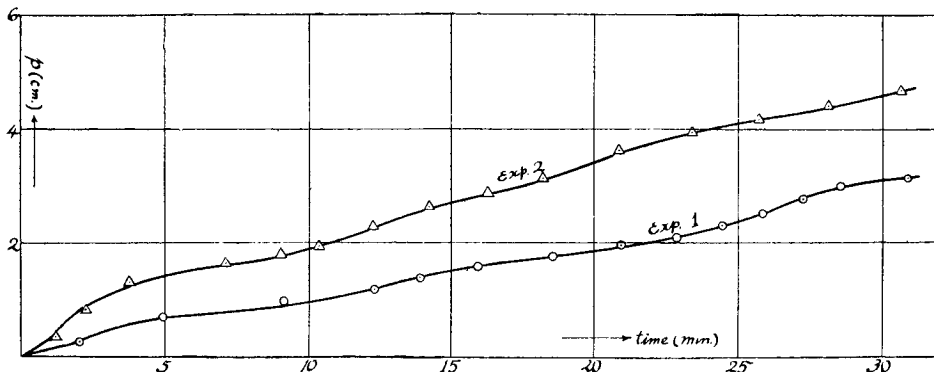
測定を開始せんとする時には 先づ 此の系を眞空にし、反應容器 A 内に酸素を詰めた後 括栓 e, c を開けて 蒸溜水を A 内の 一定の高さまでに入れる。水蒸氣が、全系内に擴散し得る様 充分の期間を置きたる後、括栓 a を廻して HgCl_2 を落下し、括栓を閉ぢて壓力減少を測る。斯る條件の下に於ては 水蒸氣壓は 常に一定なるが故に 酸素のみの壓力減少を 測定することが出来る。此の方法によつて 次の如き結果を得た。

(2) 實驗結果

(i) $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}(\text{蒸氣})-\text{O}_2$ 系 第 2 圖は 壓力減少 x (即ち 初壓 P_0 と或時間 t に於ける系内の壓力 P_t との差) と時間との關係を 圖示せるものである。此れにより x は或時間の間増加し、其れより減少することが解る。即ち 系内の壓力は 反應終期に於て 増加し始めるのである。斯る現象は 如何なる場合にも例外なく觀測された。

(ii) $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}(\text{蒸氣})$ 系 上述の反應終期に於ける x の増加が 何に起因するかを調べるために、反應容器に O_2 を詰めずに 上記の實驗と同一條件に於て $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ のみの系につき 壓力變化を測定した。第 3 圖は 其の結果である。即ち 壓力が最初

第 3 圖



より増加することが解る。此の時發生する氣體が H_2 であることは 此れに適當量の O_2 を充填し、然る後に第 1 圖に示したる反應容器 A に裝置したる電極に電氣火花を飛ばせて爆發の起ることより確めることが出来る。

(iii) 原子狀水素の檢出 上述の如く $Al-H_2O$ (蒸氣) 系に於て H_2 が發生するものならば $Al-H_2O$ (蒸氣)- O_2 系に於ても 之れは發生するものと考へねばならぬ。それにも係らず壓力が減少することは 此れが多分原子狀の水素にして 非常に活性狀態にあるを以て、酸素と 直ちに結合し Al 酸化に使用されるものと考へねばならぬ。然らば 原子狀水素が 此の場合實際に發生するものであらうか。筆者は MoO_3 或は $PbCl_2$ を用ひ、前者は還元されて青色を呈し、後者は黑色となることより、此れが存在を確めたのである。

(iv) 過酸化水素の檢出 普通水素が 低温で酸素と結合する時には H_2O_2 を生ずる。⁽¹⁾ 故に 此の場合にも H_2O_2 を生ずるであらうとの見地の下に、沃度澱粉、 $TiCl_3$ 、 $KMnO_4$ 溶液等にて試験して 其の生成を確めた。

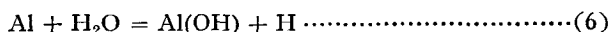
此の H_2O_2 の反應は 反應終結後數時間を経たる $Al(OH)_3$ についても認められる故に H_2O_2 は $Al(OH)_3$ の生成に際して 一時的中間物として生ずるのみではなくて 副産物として生じ、此れが $Al(OH)_3$ に強く吸着されてゐることが解る。 $Al(OH)_3$ と H_2O_2 が如何なる割合に生ずるかを調べた所 $Al(OH)_3/H_2O_2$ は反應開始より 此れを休止せしめるまでの時間によつて 大いに相違し、時間の永きに從つて 此の比の大なることを見た。即ち H_2O_2 は分解することが解る。3分以内に於て 此の比は 略、6 となり、10分内外に於ては 略、16 となる。然るに 次項の反應機構に於て 與へたる式 (10) よりすれば 此の値は 2 となるべきが故に H_2O_2 の分解がなければ 此れは 2 となるであらうことが想像される。

(3) 實驗結果の考察

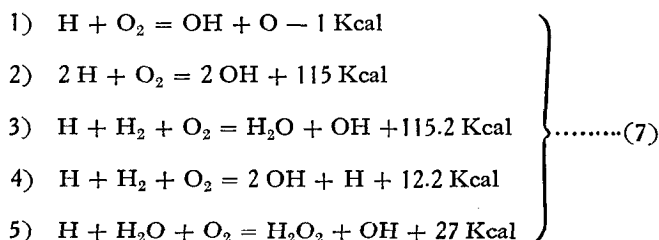
上述の實驗結果を 説明するために 次の如き機構を假定した。先づ H の發生機構

- (1) Marshall, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2763 (1927); Bonhoeffer und Boehm Z. phys. Chem., **119**, 385 (1926); Frankenburger und Klinkhardt, Z. phys. Chem. B, **15**, 421 (1932); Salley and Bates, J. Am. Chem. Soc., **55**, 110 (1933).

として

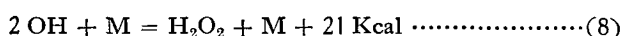


がもつとも可能的に考へられる。茲に $\text{Al}(\text{OH})$ なる中間物を 假定したのであるが、此れは Al の原子價電子 3 個の中 1 個は弛く結合されて居ると云ふ事實と 連結して考へる時可能であり、又 熱化學的にも然りである、⁽¹⁾斯く生じたる H は 酸素と結合して H_2O_2 を 生ずるのであるが、此の場合 其の反應として Semenoff の機構(3)をとることは出来ない。何んとなれば 此の機構によりて H_2O_2 を生ずるとすれば、豫め(3)の 2) に 必要な H_2 をつめて置けば 消費されるべきである。然るに 斯る現象は 見受けられなかつた。故に 其の機構として



(茲に H_2 は $2 \text{ H} \rightarrow \text{H}_2$ によつて生じたるものを示す。)

によりて生じたる OH が



と考へられる。⁽²⁾此等の中何れがもつとも可能であるか。1) は 吸熱反應なるがために此れを除くことが出来よう。又 4) は 其の大なる活性化熱のために 此れも除外することが出来る。⁽³⁾故に 2), 3), 5) の何れかでなければならぬ。今 若し 3) が起るとす

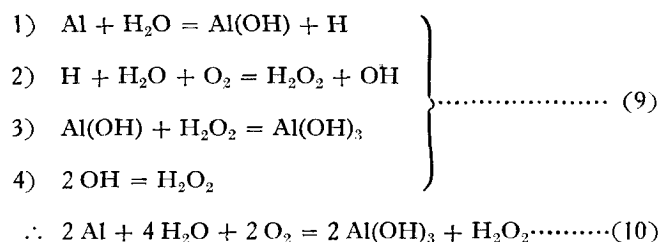
(1) 詳細は 物理化學の進歩、第7巻に報告しようと思ふ。

(2) Frankenburger und Klinkhardt, Z. phys. Chem. B. 15, 421 (1932) による。併し此の機構に就いて 反對意見の人もある。Bonhoeffer und Pearson, Z. phys. Chem. B, 14, 1 (1931); Bates, J. Chem. phys. 1 457 (1933)。前者は $2 \text{ OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ なる反應が起り (8) なる反應は起らないとして居る。後者は H_2O_2 の 生成機構として (a) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$, (b) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$, (c) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ と考へてゐる。即ち Semenoff 機構 (a) (b) に $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ なる反應を 附け加へて、後者を以つて 其の連鎖破壊の一機構としてゐる。然し乍ら 此の機構も以下に述べる理由によりて 此れをとることは出来ない。

(3) 4) は 連鎖が枝分れする時に 起るものであつて、此れは高温でなければ起らないと考へてゐる。

れば 豫め H_2 を詰めて置けば 此の反應のために H_2 が使用される筈である。然るに室温に於ては 斯る現象は 絶対に起らない。故に 3) は 此の場合起るものでないことが解る。4) の起らないことも 同様に云ふことが出来る。

今 $Al(OH) + H_2O_2 = Al(OH)_3$ によつて $Al(OH)_3$ が生成するものとし、⁽¹⁾ 既述の如く H_2O_2 の生成は $Al(OH)_3$ のそれに際して 副産物として 生ずることに着目すれば 2) も 此の際生起するものでないことが解る。[此の見地よりするも 1), 3), 4) 及 Semenoff の機構 (3) は 此の場合不可能である。] 故に 5) が最可能な反應となり ⁽²⁾ 吾人の場合に於ける 反應機構として 次の如く書き表すことが出来る。



〔III〕 總 括

原子狀水素が 此の反應の誘起體として 有效であることは 諸家の 已に認めたる所である。即ち Frankenger 及 Klinkhardt⁽³⁾ は H_2-O_2 混合物に Cario—Frank の方法にて製したる H を招入することにより、60°C の如き低温に於ても 此の兩者の結合するを見て居り、Haber 及 Oppenheimer⁽⁴⁾ は Wood の方法によりて 製したる僅少の H によりて H_2-O_2 混合物の爆發が 300°C の如き低温に於ても起ることを見て居る。又 Farkas, Haber 及 Harteck⁽⁵⁾ は 紫外線的作用により NH_3 より生じたる H を用ひて H_2-O_2 混合物の爆發が 415°C に於て起ることを見て居る。故に 普

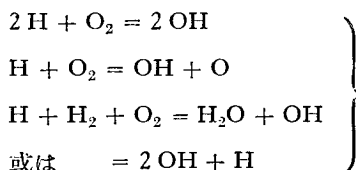
- (1) 此れは實驗的根據による。詳細は 物理化學の進歩に發表豫定。
 (2) $H + Cl_2 = HCl + H$, $H + Br_2 = HBr + Br$, なる反應は 殆んど 活性化熱なしに 起ると考へられるが故に 5) も左様に思はれる。
 (3) Frankenger und Klinkhardt, Z. phys. Chem. B, **15**, 421 (1932).
 (4) Haber und Oppenheimer. Z. phys. Chem. B, **16**, 443 (1932).
 (5) Farkas, Haber und Harteck, Z. Elektrochem., **36**, 711 (1930).

通 570°C 附近に於て起る所の爆發も H によりて 誘起されることが推察される。此の意味に於て 此の原子状水素を 機構に入れて考へて居ない所の Hinshelwood 等の機構は 訂正すべき餘地があると思ふ。⁽¹⁾ 故に 原子状水素の 種々の反應に對し、其の生起の難易を考究することは 酸素反應の機構決定上 重要なこと、言はねばならない。⁽²⁾ 吾人は Al の濕氣中に於ける接觸酸化に際して 原子状水素の發生するを見、此れが酸素と結合して H_2O_2 を生ずる機構を考察して、此の場合 Semenoff の機構は不可能であること 及び (7) に於ける 5) は室温に於て 他の何れの反應よりも起りやすいものであることが解つたのである。但し 後者は Frankenburger 及 Klinkhardt (loc. cit.) の實驗結果と一致する所である。又 豫め附加したる 水素の消費されないことより考ふれば $\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ によつて生じたる OH は H_2 と作用して $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ の如き反應 即ち Haber 連鎖 (5) の 2) は起りにくい反應であることが解り (此れは 此の反應が室温に於て 10^{10} 回の衝突の中、只一回起ると云ふ事實⁽³⁾と一致する)、低温に於ては反應が 連鎖機構的に進行しない事が理解される。此の場合 連鎖破壊の機構として $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ と假定したのである。⁽⁴⁾

[IV] 摘 要

(1) 酸素 及 水素の結合機構に關する諸説を挙げ 此れにつき 筆者の實驗結果より考察した。

(2) $\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ なる反應は



- (1) 最近の Hinshelwood 系の研究論文は 原子状水素を機構に入れて考へる様になつてゐる。
- (2) 之れに對し 筆者の意見と相違するが Bates の論文 (J. Chem. Phys. 1 457 1933) を参照せられ度し。
- (3) Kassel, The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, p. 303 (1932).
- (4) $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ なる反應は起らないと云ふ人もあるが (32 頁の脚註 (2) 参照) Rodubush 及 Wahl の最近の研究によると此の反應は容易に起ると云ふ (J. Chem. Phys. 1, 696 (1933)).

の何れよりも低温に於て起り安いものであることを見た。

(3) $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ は低温に於て起りにくい反応と考へられる。

終に臨み 御懇篤なる御指導を賜りたる 堀場先生に厚く感謝致します。

昭和8年6月(大阪朝日ビル講演會場にて)