

α 粒子の化学作用

屋代 雄三

緒言

氣體反應の研究は著しい進歩をなして居り、又輝かしい成果を収めてゐるが、其の内氣體イオンの舉動に就いては比較的未知の點が多い様に見受けらる。この方面は所謂 Radiochemistry の一部を爲し、こゝで述べられるやうな α 粒子の作用や放電現象の研究から盛んに開拓が行はれてゐる。この α 粒子の作用と言ふのは α 粒子の直接の化学作用ではなく、 α 粒子によつて誘發されて起る化学反應の過程の内主に氣體イオンの舉動に關するものである。 α 粒子の作用のこの方面の研究に於ては S. C. Lind, W. Mund, H. Eyring 等が主な研究者であり彼等の仕事の一部分を茲に紹介しようと思ふ。

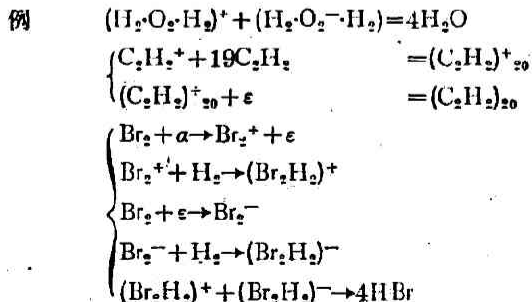
A α 粒子の化学作用に對する諸理論

§I Cluster theory

この説は α 粒子の作用に對して最初に Lind¹⁾ (1923) によつて提出されたものであり、後述の如く Cluster の定義が擴張されて改良された説となるけれども、こゝでは舊説の概要を掲げて見よう。

普通氣體反應に對する α 粒子の作用の研究には Rn ガスが用ひられる。又壓力は數種から數十種 (Hg) の間がよく使用されてゐる。色々の反應を行はせて見ると、反應した分子の數と出來たイオン對の數の比 (ion pair yield) が大體 1~20 位の間で整数に近い値を與へ、これが溫度、放射の強さ、反應物の分壓等によつて餘り變化しないものが多い。そこで Lind はこの Cluster と言ふ考へを出したのである。この説の特色を列べて見ると、

- (1) α 粒子の一次的作用はイオン化が主である。
- (2) 各の出來たイオン(一次的でも二次的でもよい)は中性分子を其の周りに集めて Cluster を造る。
- (3) Cluster を形成したイオンが中和する際發生するエネルギー(中和熱)によつて Cluster をなしてゐる分子が活性化されて化学反應が起る。
- (4) Cluster の組成や大きさは、反應の種類によつて定まるもので、反應物質の分壓には無關係である。



是等の例や(4)の考へ方からわかる如く、この説でははつきりした組成の Cluster なるもの

を考へてゐる。(この點が後程改良される)。最後の例は別として大體實驗値もこれらに近い値を與へてゐる。

こゝで ion pair yield なるものに就き一寸説明する。光化學で重要な位置を占めてゐるものに quantum yield と言ふのがあつたが、 α 粒子の作用を研究する際にもこれに相當した ion pair yield と言ふものが其の作用の解析手段の最も有力な一つとなつてゐる。

一般に M を反應した分子數、N を出來た全 ion pair の數とすると ion pair yield は $\frac{M}{N} = f(t, c)$ で表はされ時間 (t) と反應系の種類や反應條件による常數 (c) の函數である。t 時刻に於ける ion pair yield は次式で定義される。

$$\left(\frac{M}{N}\right)_t = \left(\frac{dM}{dt}\right)_t / \left(\frac{dN}{dt}\right)_t$$

$\left(\frac{dM}{dt}\right)$; 反應せる分子の數の變化速度
 $\left(\frac{dN}{dt}\right)$; ion pair が作られる速度

dM/dt は普通ガス反應なら壓力計で其の變化を読むで知る。溶液反應なら容量分析を行つて分る。其他如何なる方法によつても別段差支へない。 dN/dt に関しては理論的に段々改良された計算法があるが此の詳細は省略する。Lind は dN/dt を求めるのに average path method と言ふ方法を用ひた。今ガス反應で α 粒子の source として Rn を用ひたとする。Rn ガスと反應させる可きガスとの混合物を球形の反應器に入れる。球内の任意の點から Rn によつて放射された α 粒子が任意の方向に飛ぶ軌道の平均を $\bar{p}$ とすると

$$\frac{dN}{dt} = C \cdot Et \cdot \bar{p} \cdot i \cdot P = k E_0 e^{-\lambda t} P \quad (1)$$

C: 常數; Et: t 時刻の Rn の量 (c)*

i: specific ionization of gas; λ : decay constant

P: 全壓

で表はされる。後に W. Mund によつて更に一般的な式が得られた。即ち

$$I = N_0 (1 - e^{-\lambda t}) k \cdot r^{\frac{2}{3}} F$$

I: 全イオン化量;

r: α 粒子の到達距離

$k = 6.76 \times 10^{-4}$;

N_0 : Rn 原子の最初の數

F は Mund's factor と呼ばれ、 $F(R, r, C)$ 即ち與へられた反應管の半徑と α 粒子の到達距離と或る數値の函數で級數の形で表はされてゐる。W. Mund²⁾ は中心照射及び均一照射の場合に其の計算を行つてゐる。更に Glockler, Livingston³⁾ は混合ガスに於ける分子・イオン化の計算式を出して居り、最近の研究には是等の進んだ計算法が用ひられてゐる。ion pair yield に關する事は以上で止めて、Lind が彼の Cluster 説を證明するために α 粒子の反應を動力學的に取扱つて實驗と比較した方法を述べる。

反應の速度が ion pair の出來る速度に比例すると考へると

* Curie の略。1 Curie とは 1 gr. の Ra と平衡状態にある Rn の質量。其の電離作用で $2.99 \cdot 10^6$ e.s.u. の電流を支持するに足る。1 Curie の Rn の質量は $6.10 \cdot 10^{-6}$ g で標準状態では體積 0.6 mm^3 を有し、毎時 20 cal の熱を發生す。(理化學辭典による。)

$$-\frac{dP}{dt} = \mu \frac{dN}{dt} \quad (2)$$

μ は比例常数で、負の符號は合成の場合を考へるとするからであり、分解反應で壓力が増加して行くなら正の符號に取ればよい。(1)式を(2)に代入して(0の附いたのは最初の値)

$$P = P_0 e^{k\mu/\lambda \cdot E_0(e^{-\lambda t} - 1)} \quad (3)$$

$N=0$ の時 $P=P_0$ であり、 $P=P_0 - \mu N$ なる故

$$N = \left(\frac{1}{\mu} \right) P_0 \left[1 - e^{\frac{k\mu}{\lambda} E_0(e^{-\lambda t} - 1)} \right]$$

又(3)式から

$$\frac{k\mu}{\lambda} = \frac{\log \frac{P}{P_0}}{E_0(e^{-\lambda t} - 1)}$$

これが速度恒數に相當するものであるが、實驗條件で變化する。Lind は球狀反應管で Rn ガスと反應ガスとを混合させて行つた多くの實驗結果から、D を反應管の直徑とせば

$$\frac{k\mu}{\lambda} \times D^2 = \text{const.}$$

と云ふ式を實驗的に得た。Rn から α 粒子が出る際反跳原子が又イオン化に與る。この影響による補正を考へて(β -, γ -線の全イオン化量は α 粒子のそれの2~3%に過ぎないから無視出来る)。

$$\frac{k\mu}{\lambda} = \frac{\log \frac{P}{P_0}}{E_0(e^{-\lambda t} - 1)} = \frac{\alpha + R}{a} \times \frac{7.844}{D^2} \quad (4)$$

α : α 粒子の影響

R: 反跳原子の影響

(1)式を反跳原子に對して補正して

$$\frac{dN}{dt} = C \cdot Et \cdot \bar{p} \cdot i \cdot \frac{P}{760} \cdot H$$

P は mm of Hg で表はされる。

$$H = \frac{\alpha + R}{a}, \quad \bar{p} \propto D$$

$$\text{又} \quad \frac{dM}{dt} = \left(\frac{dP}{dt} \right) \frac{V}{760} \times A = \frac{k\mu}{\lambda} \lambda Et P \frac{V}{760} A$$

V: 反應管の容積 (c.c.)

A: 1 cc 中の分子の數(N. T. P.)

$$\text{故に} \quad \left(\frac{dM}{dN} \right)_t = \left(\frac{dM}{dt} \right)_t \left/ \left(\frac{dN}{dt} \right)_t \right. = \frac{\frac{k\mu}{\lambda} \cdot V}{H \cdot D} K \quad (5)$$

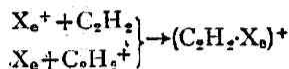
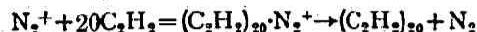
K: イオン化の平均強度や Bragg's specific molecular ionization 其他の數値を含んだ常數

Lind は(4), (5) の式を多くの實驗例に試みて良き一致を得たと云つてゐる。

Lind によれば普通 α 粒子の作用が見られる實驗例では $1 < \frac{M}{N} < 20$ である。この事實は Cluster の證明になると考へられてゐる。例外として逆反應を伴ふもの ($\text{CO} + \alpha$), Clustering し

難いものは低い値を與へ、high clustering factor のもの、連鎖機構によるもの ($H_2 + Cl_2 + \alpha$) 等は高い値を示す。

不働氣體が α 粒子の反應系に於ける反應速度を非常に増大する數例が知られてゐる。例へばアセチレンの粒子による重合の際に加へられる N_2 の作用の如きである。Lind はこれをイオン觸媒作用と呼んだ。(勿論不働氣體は反應せずに残る)即ち



の如き Cluster をつくると考へられる。結局不働氣體を加へただけ ion pair の出来る量が多いと云ふ事に原因は歸せられる。この場合にはこの補正を加へた式を用ひて反應速度を表はさねばならぬ。

$$-\frac{dP}{dt} = (k_c \mu_c P_c + k_i \mu_i P) E_0 e^{-\lambda t}$$

P: 反應ガスの分壓

P_c : 不働氣體の分壓

併し、不働氣體の分量が多過ぎると電子が多く出来て、イオンの中和が Cluster を造らぬ前に起る事が多くなるから、結局 Cluster を造る事が少くなり、ion pair yield が減少する事が豫想されるが、これも實驗的に知られてゐる。このアセチレンの重合の如き場合は(不飽和炭化水素の重合) Cluster 説がよく適用出来る例で其の ion pair yield は温度、濃度、放射の強さ等には殆んど無關係である。又不働氣體による増加イオンに正確に比例して重合が増加する。

Lind¹⁾ は Cluster の存在を説明しようとして質量分光器を使つて試みたが double molecule 以上は見出し得なかつた。併し彼は常壓で Cluster を作つて居ても、質量分光器にかゝるやうな低壓では Cluster が破壊してしまふだらう、低壓になると ion pair yield が低下する例もあるから、物理的に Cluster が存在しないと言ふ事は信ぜられないと言つてゐる。*

§2 Polarization theory

其後更に嚴密な實驗や放電現象の研究等から Lind の Cluster theory で與へられる ion pair yield と合はない例や、はつきりした Cluster なるものが出来てゐると考へられない例等も見出されて來た。

Mund はこの Cluster theory を評して次の如く言つて居る。「この Cluster と云ふのは正の complex ion と負の complex ion とを考へ其等が整數分子を與へるやうに中和して其の結果が丁度實驗による ion pair yield と大體一致する工合に都合好く假定された complex ion に過ぎない。」Mund は Cluster theory に對して電氣分極から導かれた説を樹てたのであつた。

今 α 粒子によつてガスイオンが出来たとしよう。或る運動エネルギーを有する分子は此のイオンに接近すると其の分子が双極子を有せば勿論の事又さうでなくともイオンのために分極して其のイオンに引き寄せられる。其の結果イオンの周圍の小さな範圍は平均よりずつと大きな密度にあるだらう。これを廣い意味で ion complex と稱してよいが、Lind の場合の如

* これは最近に發表された論文の言であるから Cluster を dynamic equilibrium (周圍の gas と) にあるものと見做してゐる。

く static なものでなく dynamic なものである。この ion complex 中の分子は猛烈な衝突をして居り、こゝに活性な状態がつくれる。^{*} その結果イオン化しない混合ガスでは餘り遅くて観測出来ぬ様な反應でも非常な速度で進行し、イオンが中和して反應して居た分子が分散してしまふまで此の錯綜は続く。

イオンに分子が捕へられる時の仕事や其距離等は次の如くして概算される。平板蓄電器を考へて

E_0 : 真空の時の兩板間の電壓

E : ガスを間に挟んだ時の電位差

ϵ : 電媒常數

σ : 表面荷電密度

とせば $E = E_0/\epsilon$, $E = E_0 - 4\pi\sigma$

が成立する。距離が 1cm であるとせば σ は結局單位體積に對する分子の電氣能率を與へるから、1箇の分子の電氣能率を μ とせば、理想氣體の法則から得る 1cm^3 中の分子の數で σ を割つて、

$$\mu = (\epsilon - 1) \frac{E k T}{4\pi P}$$

イオンの近くでは $E = \frac{e}{r^2}$ として (e : イオンの荷電)

$$\mu = (\epsilon - 1) \frac{e k T}{4\pi P r^2}$$

イオンに對して分極した分子が r の距離に近附いた時兩者間に働く力は

$$F = \frac{2\mu e}{r^3} = \frac{(\epsilon - 1) e^2 k T}{2\pi P r^5}$$

故にこれに相當するポテンシャルは

$$W = (\epsilon - 1) \frac{e^2 k T}{8\pi P r^4}$$

$r = \rho$ の時分子がイオンに捕へられるとせばこの時の W は1箇の分子を ion complex から無限遠まで取出すに要する仕事である。分子は平均運動エネルギー $\frac{3}{2}kT$ を有するとせば、

$$\frac{3}{2}kT = (\epsilon - 1) \frac{e^2 k T}{8\pi P \rho^4}$$

$$\therefore \rho^2 = \left\{ (\epsilon - 1) \frac{e^2}{12\pi P} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$P \propto T \quad \text{だから} \quad \rho^2 \propto T^{-\frac{1}{2}}$$

イオンを中心とした ρ の半径の球に單位時間に入つて来る分子の數は ρ^2 と其の濃度 C との積に比例するから單位時間にイオンに捕へられる分子の數は $\nu = a \rho^2 C$ a : 常數

x 分子を含む ion complex が出来るために要する時間を τ とせば

$$\tau = \frac{x}{\nu} = \frac{x}{\rho^2 C a}$$

$$\text{即ち} \quad \tau \propto \frac{1}{\rho^2 C} \quad \therefore \tau \propto \frac{\sqrt{T}}{C}$$

^{*} 前の Cluster 説ではイオンの中和熱で活性化されると考へた點が大きな相違である。

ion pair 毎に x 箇の molecule が反応するとした時にはこの様な τ と言ふ時間が問題となる事は考へられる。この τ を導き出して置いて、Mund が行つて居る ion pair yield の求め方を略述しよう。反応ガス中の或一點を α 粒子が通過した或瞬間を $t=0$ と取る。此の時其の點に於ける ion pair の濃度を n_0 とす。イオンは出来れば續いて擴散や中和で消失するが、又この點の直ぐ近くで第2の α 粒子によつてイオンが出来て其の數が急に増加する。この場合擴散は考へない事にして $t=0$ から $t=t'$ までは n_0 箇の ion pair は二分子反應的に消失するものとせば

$$\frac{dn}{dt} = -an^2 \quad \therefore n = \frac{n_0}{1+an_0 t'} \quad (t \leq t')$$

($t=t'$ の時 $n=n_0'$ とする) この t' 以後はイオン化が一樣に連續に起つて常に單位體積中に於て n_0 箇の ion pair の中に n_0' 箇の ion pair が存在してゐるやうな形になるから、ion pair (この ion pair とは生命の同じものでありさへすれば如何なるイオン對でもよい) の消失は單分子反應のやうに考へられて、

$$\frac{dn}{dt} = -an_0 n \quad \therefore n = n_0' e^{-an_0(t-t')}$$

すると ion pair yield は $\frac{M}{N} = \frac{\Sigma x}{n_0}$ と考へられるから Σx が時間の函數として積分で表し得るとせば

$$\frac{M}{N} = -\frac{1}{n_0} \int_0^\infty F(t) dn_t$$

dn_t : $t, t+dt$ 間に消失する ion pair の數

前の二つの式を入れて

$$\frac{M}{N} = -\int_0^{t'} F(t) d\left(\frac{1}{1+an_0 t}\right) - \frac{n_0'}{n_0} \int_{t'}^\infty F(t) d(e^{-an_0(t-t')})$$

こゝで二つの場合に分けて考へよう。

(a) $F(t)=0$: $t < \tau$, $F(t)=A$: $t > \tau$

A, τ は常數で τ は前に導き出してある意味を有す。

すると $\frac{M}{N} = -\frac{A}{1+an_0 \tau} + \frac{A}{1+an_0 \tau} + \frac{n_0'}{n_0} A$

$n_0' = n_0/(1+an_0 \tau)$ なる關係を入れて

$$\frac{M}{N} = \frac{A}{1+an_0 \tau}$$

を得る。 $\tau=0$ の時は $\frac{M}{N}=A$ となつて、これは専ら Lind. によつて論ぜられたものである事が分る。この時はイオンは ion complex をつくる様に分子を集合させる作用のみする譯であ

る。前に導いた所から β を比例常數として $\tau = \frac{1}{\beta C}$ とせば

$$\frac{M}{N} = \frac{A}{1 + \frac{an_0}{\beta C}}$$

(b) $F(t)=Bt$: B は ion pair が單位時間に行ふ化学作用を表はす。即ちこの場合はイオンの存在時間にのみ比例するやうな化学作用の形式である。

$$\therefore \frac{M}{N} = \frac{B}{an_0} \left(\frac{n_0'}{n_0} - \ln \frac{n_0'}{n_0} \right)$$

$\frac{n_0'}{n_0}$ が極く小さい時は $\frac{n_0'}{n_0} - \ln \frac{n_0'}{n_0}$ は constant と見做されて B は $\frac{C}{\sqrt{T}}$ に比例するから、

$$\frac{M}{N} = \frac{\beta C}{\alpha \sqrt{n_0} \sqrt{T}} \quad \text{となる.}$$

(a) 型の反応としてはアセチレンの重合, (b) 型の反応としては H_2S の分解等が其の著しいものである。(a) 型は (b) 型よりも壓力の影響を受ける事が少ない事は一般に認められる。温度も同様であるが普通 α 粒子の化学作用は温度の影響が殆んどないのが多い。不働氣體による作用は Lind の場合と同様に考へられて、 n_0 の代りに

$$n_0 \left(1 + \frac{k_2 s_2}{k_1 s_1} \frac{x}{1-x} \right)$$

と置けばよい。但し

$k_1 s_1$: 反應ガスの分子イオン化係數

$k_2 s_2$: 不働ガスの分子イオン化係數

x : 不働ガスの濃度

最近 W. Mund⁶⁾ はアセチレンの α 粒子による重合の補足的な研究に於て彼の導出した式から得た ion pair yield が實測とよく一致する事を發表してゐる。更に Mund はイオン化によらない作用の可能性も論じて居るがこれは文献を手に入れる事が出来なかつたのでこゝには掲げない。

§.3 Modified Cluster theory

其後 Lind, Livingston⁷⁾ は1936年に HBr の α 粒子による合成, 分解の研究を行つた結果 Livingston⁷⁾ は Mund の考へも取り入れた改良説を發表した。一名 hot molecule theory とも言はれてゐる。W. Mund⁶⁾ は分極を考へる際に

$$W = (\epsilon - 1) \frac{e^2 k T}{8 \pi P r^4}$$

の式を導出してゐるが、 r が分子直徑の程度になると成立し難い。又彼は ion complex を造る分子同志の作用を考へに入れてゐない。それで Mund の言ふやうな意味の ion complex を矢張り cluster と呼んで、これの安定度を論じた。

Z : Cluster 中の單位體積に含まれる分子の數

Z_0 : ガス中の單位體積に含まれる分子の數とせば

$$\frac{Z}{Z_0} = e^{u/kT}$$

が成立するものとす。茲に u は即ち Cluster 中から分子を無限遠まで取出すに要す仕事を表す。今 u を近似的に Mund の W に等しいと置く事にする。

A: Avagadro's no.; M: 分子の質量; d_1 : Cluster の密度とすれば $Z_0 = \frac{PA}{RT}$, $Z = \frac{d_1 A}{M}$ を得る。

$$P = \frac{d_1 RT}{M} e^{-\frac{(\epsilon-1)e^2}{8\pi N_0 r^4 kT}}$$

(こゝで r は分子とイオンの直徑の平均値を取る。) Cluster 中の分子は液體の如く密集状態にあると考へられるから van der Waals の力を考慮に入れねばならぬ。この力を簡単に導き入れるには液滴の蒸發熱の形で取扱ふのが都合よい。即ち

$$P_p = P_\infty e^{\frac{2\gamma M}{RT\rho d_1}}$$

P_p : 半径 ρ の小滴に相当した蒸気圧

P_∞ : 表面が平面の状態に相当した蒸気圧

γ : 表面張力

d_1 : 液体の (Cluster を液体の如く考へるから) 密度

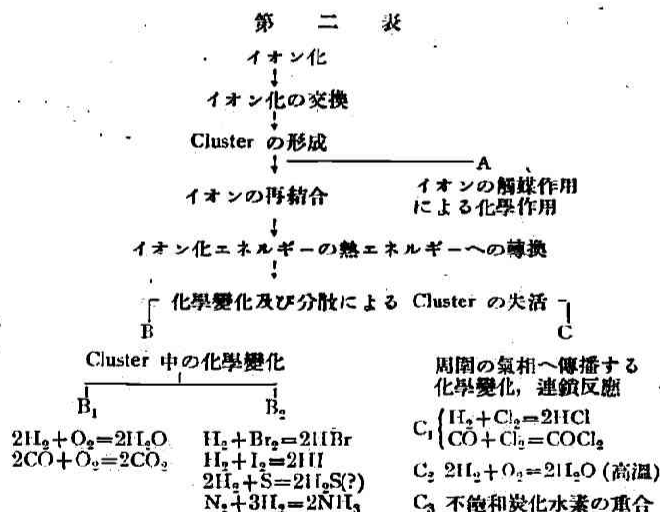
すると

$$P_\infty e^{\frac{2\gamma M}{RT\rho d_1}} - \frac{(e-1)e^2}{2\pi N_0 r^4 kT} = P'$$

これに数値を色々入れて計算して見ると第一表の如くなる。

第 一 表				
物質	r_{ion}	P_{atms}	P'_{atms}	
IL_2	3.25×10^{-8}	150		
HBr	3.55×10^{-8}	8×10^{-5}	6×10^{-6}	
Br_2	4.00×10^{-8}	0.4	3×10^{-3}	
(couche double) HBr	6.65×10^{-8}	200	10	

H_2 は普通の条件では不安定で Cluster をなさぬやうであり Br₂ や HBr では均一分子層からなる Cluster は作り得るやうである。これらの値から普通の条件で実際に起ると考へられる Cluster は少くとも 12~13 の分子を含んでゐるだらと述べて居る。以上のやうな計算で Cluster の安定度を論じこれを実際の場合に應用してゐるが、其れは後程述べる事にして、 α 粒子による化学作用に就いて彼等が考へてゐる分類を掲げて見る(第二表)。



即ち α 粒子の作用第一次的には主にイオン化に在ると見做し、イオン化を経ずして excitation 等で起るものは第二次的としてゐる。例へ起つて居ても無視出来る程度と考へて考察を進めてゐる。

色々なガスが混合してゐる時はイオン化電壓の低い分子が低い分子のイオン化したものと衝突すると、一回の衝突でも容易に電子を與へて自身がイオン化する事はよく知られてゐる事柄であるから、 α

粒子の作用で色々なガスのイオンが出来てもイオン化電壓の最も低いものが主に再結合にあづかると考へられる。(この假説は別段必要ではない。) この様にイオン化した分子の Cluster を造る傾向はガスの種類によつて異なるやうに考へられる。即ち Cluster の組成は混合ガスの分壓の函数であり、周囲の氣相との力學的平衡によつて決定されるし、異なる性質の分子は Cluster を形成する速度も違ふだらう。

力學的平衡にある Cluster が出来て、こゝで ion の觸媒的な作用によつて化学變化が起る可能性については Mund ⁹⁾ が前述の如く論じて居り、分類 A に屬せしめられる。然らざる時はイオンが中和すれば反應物が直ぐに周囲の氣相へ分散する場合である。(B, C). Cluster の

各中心をなす正及び負のイオンは中和する際其のイオン化エネルギーに等しい量のエネルギーを放出する譯だが、これが光子の形で放射されるよりも熱エネルギーになる可能性が實際は多いと考へられるから、この熱エネルギーが Cluster をなす分子に分配されて、分子間に反應を起し、又分散させる原因ともなる。此の様に考へられる活性化した集團は高温である許りでなく周囲の氣相よりずっと高い壓力を有してゐるだらう、この集團を thermal center と呼ぶ事にする。この thermal center を形成する分子は周囲へ直ぐに擴散して行くから其の運命は極く儚いものであらうが、此の様な短時間の間でも純粹に熱的な速い反應は行はれ得ると考へられる。この際反應は二つに別けられる。

1. 反應が thermal center で行はれて外へは傳播しない。(B)
2. thermal center で發した反應が周囲のより低温な氣相へ傳播する場合。(C)

B は更に二つに分けられて、

B₁: 自由エネルギーの大きな變化をするもの。これは實際的に不可逆反應であつて ion pair yield は廣い範圍で温度(低、及び中位)には無關係である。(H₂+O₂→2H₂O, CO+O₂→2CO₂)

B₂: 自由エネルギーの變化が僅かであり大した高温でない時に熱反應が可成り速い事が知られてゐる様な場合

この B₂ 級に屬する反應系は比較的周囲よりも高い温度にある thermal center の中で熱平衡の状態に達するものと考へられ、かくすると ion pair yield は組成と thermal center の發達程度や其時の thermal center の温度等に相當した平衡恒數に依るものとなる。この事は ion pair yield と壓力間に代數的な關係のある事を示してゐるから、これによつて實驗と比較する事が出来よう。HBr の合成等はこの B₂ 級に屬する。この實驗と合せた例は後程述べられる。

C 級は更に三つに別けられる。

C₁ 反應連鎖の長いもの $\begin{cases} \text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} \\ \text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 \end{cases}$

C₂ 高温では連鎖が長く、常温では連鎖がないか又は連鎖が分岐するもの、H₂+O₂→2H₂O

C₃ 不飽和の炭化水素の重合の如き場合

この場合は、はつきりした説明は未だ不明である。Mund が別の立場からこの級に屬するアセチレンの重合に對して論述してゐる事は前に少しく觸れて置いた。

以上の如き考へからなる modified cluster theory で Lind, Livingston は彼等の行つた HBr の合成、分解⁷⁾ 及び C₂H₂ の重合⁷⁾、更に Gillerot¹⁰⁾ の HBr の合成分解の實驗に對する解析⁹⁾ を行つてゐる。

§4. Eyring 等の H₂ に對する作用に就いての理論的考察

Livingston が hot molecule theory を提出した同年に Eyring, Hirschfelder, Taylor¹¹⁾ は氣體イオンの反應は遊離原子や勵起原子等を通して進行すると云ふ考へを基にして Capron¹²⁾ が行つた常温に於ける α 粒子によるパーオールソ水素の轉換の實驗に對する説明に成功して居る。これを簡単に述べて見る。

1. primary process

Bethe の計算によると α 粒子が H₂ に作用する場合、イオン化を伴はない勵起はイオン化よりも50%も多い確率を有すとされてゐるが、かゝる事は未だ實驗的には得られて居ない、併

しイオン化と大體同じ程度のエネルギーが勵起に用ひられる事は實驗的に知られて居る。質量分光器の研究からイオン化の際出来るイオンの90%以上は H_2^+ である事が分つて居るから primary process では H_2^+ と $2H$ とは大體同じ量出来るだらうと考へられる。

2. 第二次的衝突による H_3^+ , H^+ の生成

$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ なる反應の速度を計算して見ると

$$k = K \left(\frac{m_{H_2}}{m_{H_2} m_{H_2^+}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{h} \frac{h^3}{(2\pi kT)^{\frac{3}{2}}} \frac{2\pi^2 m_{H_2} e}{h} (2\pi kT)^{\frac{1}{2}} \\ = 2.069 \times 10^9 \text{ cc/molecular, sec} = 1.25 \times 10^{13} \text{ cc/mol. sec}$$

即ちこの反應速度は非常に速いから H_3^+ がこの反應で出来る可能性は大きい。然るに $H_2 + H_2^+ \rightarrow H_2 + H + H^+$ は 60.9 kcal のエネルギーを要するから非常に起り難く H_3^+ の生成に比せば無視出来る程度であらう。

3. Cluster の生成

一般に $A + B^+ \rightleftharpoons A \cdot B^+$ であるとせばこの平衡恒数は

$$K = \left(\frac{F_{A \cdot B^+}}{F_A F_{B^+}} \right) \exp -E_0/kT$$

F は分配函数であり、Cluster をなす A と B^+ 間の距離を d , A 分子の分極度を a とせば $F_0 = -\frac{ae^2}{2d^4}$ である。こゝで $\nu_{A \cdot B^+}$ (振動数) = 100 cm^{-1} , $T = 300^\circ \text{K}$ として分配函数に數値計算を行ふと

$$K = 15.908 \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}} d^2 \exp \frac{277a}{d^4} \text{ mol/sec}$$

$$\text{但し } \begin{cases} a = (\alpha + \mu^2/3kT) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \mu: A \text{ 分子の電気能率} \end{cases}$$

分子濃度 $[A]$ は $T = 300^\circ \text{K}$ で $[A] = 4.0600 \times 10^{-5} P_A$ (P_A : 分壓(氣壓單位)) であるから、

$$\frac{[A \cdot B^+]}{[B^+]} = 6.46 \times 10^{-4} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}} d^2 P_A \exp \frac{277a}{d^4}$$

これを $H_2-H_2^+-H_3^+$ の系に適用せば

$$(i) \quad H_2 + H_2^+ \quad d = 2.8 (\text{\AA}); a = 0.8 (10^{-24} \text{ cm}^3); P_A = 1 \text{ atm}$$

$$\frac{[H_2 \cdot H_2^+]}{[H_2^+]} = 0.186$$

$$(ii) \quad H + H_3^+ \quad d = 2.8; a = 0.663; P_A = 1$$

$$\frac{[H \cdot H_3^+]}{[H_3^+]} = 0.116$$

$$(iii) \quad H_2 + H_3^+ \quad d = 2.8; a = 0.8; P_A = 1$$

$$\frac{[H_2 \cdot H_3^+]}{[H_3^+]} = 0.173$$

即ち水素では 5~9 個のイオンの中 1 個が分子 1 個と結合してゐる事が示されてゐる。2 個の分子が結合する場合は 25~81 個中の 1 個が其れをなしてゐるやうな勘定になる。このやうに Cluster は出来てゐるであらうが、別段に cluster を考へなくとも α 粒子の作用による反應は説明されると彼等は述べてゐる。

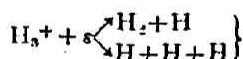
4. 一負イオンの生成

水素原子の電子親和力は 16.48 kcal だから H と e と第三分子の存在で活性化エネルギーが

なくとも H^- が生ずる可能性はある。又 H_2^- に対しては Pauling が $H_2 + H_2^+ \rightarrow H_4^+$ に行つた方法に類推して計算した結果は H_2^- には安定な状態はあるが、 H_2 , H_2^- の $U-r$ 曲線から考へての H_2^- は $H + H^-$ に分解するに要するよりも大きな振動のエネルギーを有するから、 $H_2 + e \rightarrow H_2^-$ 経路では生成せぬだらうと思はれる。 $H + H^- + \text{第三體} \rightarrow H_2^-$ で出来る事も考へられるが其の確率の小さな所から結局 H_2^- は出来て居ても實驗的には見出し得ないかも知れない。

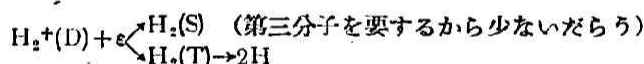
5. Neutralization process.

H_3^+ が再結合により中和する際には



この二つの経路が共に可能であるが、出来た H_2 は energy rich であるから、次の衝突で分解し得る。結局この process では 2~3 H が平均得られるだらう。

H_2^+ の時は $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ の反応が速いから H_2^+ の存在は短いが次の如き中和が考へられる。



この process では 1.5~2.0 H を得ると思はれる。 $H_3^+ + H^-$ の中和反応は H^- が相対的に濃度が小さいから考へなくともよく、中和では結局最初の $H_3^+ + e$ を含む process が一番多くて 2~3 H が興へられる事になる。併し H_3^+ の出来る時既に H が 1 個出来るから全体ではイオン化機構を経て出来た水素原子は ion pair 毎に 3~4 H とならう。勵起 (イオン化せず) による水素原子の生成を考へれば更に多くなり、Lind, Livingston が H_2 , Br_2 の α 粒子の作用下に於ける反応の際得た 6H に達する事は容易である。

6. バラ、オルソ水素の轉移

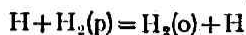
Capron²⁹⁾ は α 粒子の作用によるパラ-オルソ水素の轉換の研究を行つた。これを Eyring 等は上述の如き立場から説明を試みようとしたのである。 α 粒子は 10^8 cm/sec の程度の速度でガス中を通るから其の軌道の周りに磁場が出来る譯である。 H_2 分子の中心に於ける其の磁場は

$$H = \frac{v}{c} \frac{2ea_0}{r^3(1-V^2/c^2)^{3/2}}$$

{ r : α -粒子と H_2 分子との距離

{ a_0 : α 粒子と H_2 分子との最も近附き得る距離

Wigner の式を用ひて計算すると上限界として $\frac{M_\alpha}{N} = 1.5$ を得る。所が Capron の實驗では $\frac{M}{N} \approx 1000$ であるから、 α 粒子の直接作用による轉移は無視程度である。同様に H_2^+ , H_3^+ , H (原子交換をせずして) によるものも、Wigner の式を用ひて試みると何れも實驗結果に比して無視出来る程度のもとなる。結局これは H 原子の交換によるものである事が分る。即ち



これは H 原子の濃度に關係する。即ち H 原子の平均壽命に比例するから簡単な境界條件を入れて計算すると各 H 原子は 1 氣壓、室溫の條件では 2590 個の分子を毎秒轉移する事になる。

τ : H 原子の平均寿命

$$\frac{M}{N} = 2590 \tau X \quad a: \text{ion pair 毎に出来る H 原子の数}$$

X: 平衡より過剰にある水素の fraction

Capron は 50%(p) の場合を研究してゐる.

$a=6$, $X=\frac{1}{6}$ の時は計算値は正確に Capron の測定結果の範囲内にある事が分る. 即ち前述の如く ion pair 毎に 6H が出来ると考へた事は正しい事になる.

B H_2-Br_2-HBr 系に對する粒子の作用

HBr に對する作用は 1911 年 Lind¹³⁾ によつて始められた. 又 1931 年 Lind, Ogg¹⁴⁾ によつて其の温度係數に關する研究がなされた結果を示すと (HBr の合成),

40°~100°	1.03/10°
100°~160°	1.11/10°
160°~192°	1.06/10°
192°~265°	急に降つて
265°~	負の値を示す

又分解では $-\frac{M}{N} = 2.8$ を得て居り, これは液狀に於ける 2.6 に非常に近い. この際反應速度は放射の強さの平方根に比例すると云ふ結果を述べてゐる.

其後 Gillerot は室温で HBr の α 粒子による合成を行つた際, ion pair yield が, H_2 , Br_2 の相對的濃度に關係ある事を見出した.

§5. Lind, Livingston の實驗¹⁵⁾

先づこの實驗操作を簡単に説明しよう. 反應管を真空にして置き小さな球に入れた Br_2 と Rn とを同時に其の硝子球を破壊する事によつて反應管に導き入れ, 液體酸素で凝固させて居る間に H_2 ガスを入れて所定の壓力にして置き, 反應管を封じ切る. 三乃至四時間其の儘にして置くと Rn は RaA , RaC' と平衡に達するから, この時液體酸素を取り去る. そして反應管は 25°C に保たれる. 全壓は zeropoint method で石英螺旋壓力計で計られる. 全壓は變化せぬから, 反應の経過は所要の時間毎に液體酸素に反應管を浸けて H_2 の分壓を追跡される. 此の實驗の結果, $\left(\frac{M}{N}\right)$ はイオン化の強さには無關係であるが, H_2 , Br_2 , HBr の相對的壓力の複雑な函數となつてゐる事が分つた. 又前に得た反應速度が放射の強さの平方根に比例する事是否定された. この結果から推し量ると Cluster の形成(薄い意味での)分解, 既知の原子反應の簡単な組合せでは説明出来ぬやうに思はれると云つて居る. 次にこの實驗に對する彼等の解析法を述べて見よう. (こゝでは既に modified cluster theory によつてゐる事に注意, 前述の B_2 級に屬する.) 先づ H_2 , Br_2 , HBr をのみ含むとして, 平均的に見た Cluster の中に中和直前には X_{H_2} , X_{Br_2} , X_{HBr} の molecular fraction で H_2 , Br_2 , HBr が夫々含まれてゐるとせば, 次式が成立する.

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2} + \alpha P_{Br_2} + \beta P_{HBr}}$$

$$X_{Br_2} = \frac{\alpha P_{Br_2}}{P_{H_2} + \alpha P_{Br_2} + \beta P_{HBr}}$$

$$X_{HBr} = \frac{\beta P_{HBr}}{P_{H_2} + \alpha P_{Br_2} + \beta P_{HBr}}$$

α , β は夫々 H_2 に比した Br_2 , HBr の Enrichment factor を表はす. 平均の cluster 中, 中和によつて反応が起り一時平衡に達し dn の HBr 分子の變化があつたとすると, 平均の cluster 中の全分子の数を n_Σ と表して

$$X'_{H_2} = X_{H_2} - \frac{dn}{2n_\Sigma}$$

$$X'_{Br_2} = X_{Br_2} - \frac{dn}{2n_\Sigma}$$

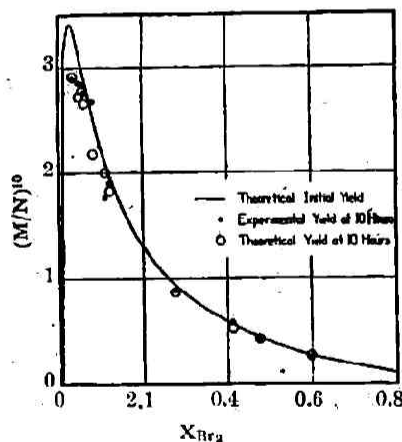
$$X'_{HBr} = X_{HBr} + \frac{dn}{n_\Sigma}$$

質量作用の法則から $K = \frac{X'_{HBr}}{X'_{H_2} X'_{Br_2}}$

又 $dn = \left(\frac{M}{N}\right)_t$ であるから

$$\left(\frac{M}{N}\right)_t = \frac{n_\Sigma}{4-K} \left[(K^2 X_{H_2}^2 + K^2 X_{Br_2}^2 + 4K X_{H_2} X_{Br_2} + 8K X_{HBr}) \right. \\ \left. (X_{H_2} + X_{Br_2}) - 2K(K-8)X_{H_2}X_{Br_2} \right]^{1/2} - (4X_{HBr} + KX_{H_2} + KX_{Br_2})$$

$\left(\frac{M}{N}\right)_t$ は明かにこの式から反応物の初圧の函数であり, 又間接に Rn の最初の量の函数である事が分る. $p = P_{H_2} - P^0_{H_2}$ としてこの方法で實測結果を解析すると, $n_\Sigma = 8$, $\alpha = 38$, $\beta = 15$, $K = 2.2$ と置いた時最もよく實驗結果と一致する. $\left(\frac{M}{N}\right)_{10}$ (10時間)の時の實測と計算値を圖示すれば第一圖の如くなる. この圖は合成の場合のみである. 更に彼等はこの方法を用ひて



Gillerot の實驗を解析して實測と良き一致を示す計算結果を得てゐる. 即ち modified cluster theory から導かれた HBr に對する考へはよく事實を説明し得と述べてゐる. 次に理論的に n_Σ , α , β , K , を算出して見よう. Cluster が周囲のガスと力學的な平衡に在る時は,

$$\alpha = \left(\frac{Z}{Z_0}\right)_{Br_2} / \left(\frac{Z}{Z_0}\right)_{H_2}; \left(\frac{Z}{Z_0}\right)_t = \frac{d_1 RT}{M_1 P_1}$$

$$\therefore \alpha = \left(\frac{d_1}{MP}\right)_{Br_2} \left(\frac{MP}{d_1}\right)_{H_2}$$

となるが, かくして得た α , β は過大であり (2×10^2 , 2×10^3) 實測に合はない. (今簡單の爲 H_2 同志, H_2 と Br_2 , H_2 と HBr との間に van der Waal's の力は働ら

かないと假定してゐる). この差は Cluster と周囲の氣相との間の平衡が Cluster の平均存在時間後には消滅する事によるものである. Cluster は中和するまで 10^5 回も衝突すると考へられるけれど, 一度 Cluster の中に空間が生じると, 違つた種の分子間の交換が極く稀れになつて Cluster と周囲の氣相との平衡を成立させ難くなつて来る. こゝで一度 Cluster になつた分子は周囲の氣相と交換しないと云ふ假定の下に α , β の可能な最小の値を出して見よう. C_{Br_2} を Br_2 が集つて Cluster をなすまでの衝突數 (各衝突で捕へられるし, 又衝突せずとも動のエネルギーが小なれば捕へられる)を表はすと,

$$\alpha = \frac{C_{Br_2}}{Z^0_{Br_2}} / \frac{C_{H_2}}{Z^0_{H_2}}$$

すると,

$$C_{Br_2} = \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{160} \right)} \cdot Z_{Br_2}^0 \left[\rho_{H_2}^2 (1 - e^{-\frac{B_{Br_2}}{r^4}}) + 2 \int_{\rho_{H_2}}^{\infty} (1 - e^{-B/r^4}) r dr \right]$$

M : molecular mass of cluster

ρ_{Br_2} : Br_2 分子及分子イオンの半径の和

$$B = \frac{(e-1)kTe^2}{8\pi P}$$

故に
$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{160}} B_{Br_2} \int_0^{\frac{1}{\rho_{Br_2}^2}} e^{-\frac{B_{Br_2}}{r^4}} d\left(\frac{1}{r^2}\right)}{\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{160}} B_{H_2} \int_0^{\frac{1}{\rho_{H_2}^2}} e^{-\frac{B_{H_2}}{r^4}} d\left(\frac{1}{r^2}\right)}$$

第 三 表

常 数	実験値	理論値
n_{Σ}	8	2~26
α	38	$0.5 \sim 2 \times 10^2$
β	15	$0.7 \sim 2 \times 10^2$
K	2.2	0~?

この積分は確率積分の形である。こゝで数値を代入して $\alpha=0.5$, $\beta=0.7$ を得る。

第三表に見られる如く兎に角実験値は計算値の中に含まれてゐる。かゝる方法は仲々困難であつて実験値によくあつた値を出す事は出来ない。

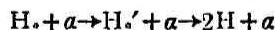
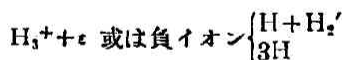
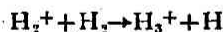
§6. Eyring 等の HBr の α 粒子作用下の合成に対する見解

Eyring, Hirschfelder, Taylor¹⁵⁾ はイオン化反応と、二三の簡単な化学反応の速度に関する智識から Lind, Livingston の実験を説明してゐる。

1. 純粋ガス中の反応

質量分光分析の結果やエネルギーの観点から各々の純粋ガス中に起る可能性のある反応を挙げれば次の如くなる。

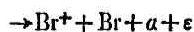
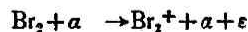
(a) H_2

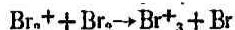


こゝでイオン化機構によつて得られる H 原子の ion pair yield は近似的に 4 である。尚イオン化せず勵起分解して出来る水素原子を加へねばならぬが、Lind, Livingston の実験に対しては Eyring 達は $2H$ とこれを置いて居る。これらの見解は Capron の実験を説明した時と同じである。

(b) Br_2

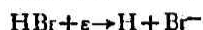
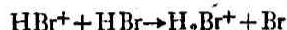
Br_2 からの Br 原子の収量は別段重要な過程の中に含まれないが主な考へ得る反応を列べると、





イオン化機構によつては 6Br が其 ion pair yield になる。これに勵起分解して出來た若干の Br 原子が加はる。

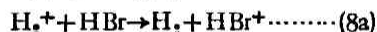
(c) HBr



この場合イオン化機構では2~3 H/ion pair が出来る。この外に前同様の勵起分解による H 原子が加はる。(6a) の式はエネルギーの觀點から除外されると考へられるものであるが後の必要の爲に掲げて置く。

2. 混合ガス中の第二次的イオン化現象

今、上に考へたイオン化機構に加へて、或る一種のガスに於ける最初のイオン化が他種のガスの分子に影響する反應を考へねばならぬ。色々な組合せが出来るが其の中には不可能なものもあり、この際には大した影響を與へぬと思はれるものもある。故に後の説明に必要な反應として次の式を擧げて置く。



これは水素原子の收量即ち HBr の合成及び分解の收量を共に減する役目をしてゐる。

今我々は Lind, Livingston の結果を解析するのに異種間のイオン化反應の影響を先づ無視して分壓, stopping power, specific ionization, にこれ等の色々な型の影響が何程あるかを調べて見よう。

N_{H_2} を H_2 ガス中に出來た ion pair の數, N を全 ion pair の數, S を stopping power, I を specific ionization, P を分壓, Σ を H_2 , Br_2 , HBr についての和を表はすものとすれば

$$N = N_{\text{HBr}} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{Br}_2}$$

$$\frac{N_{\text{H}_2}}{N} = \frac{S_{\text{H}_2} I_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{\Sigma S I P}$$

$$\frac{N_{\text{HBr}}}{N} = \frac{S_{\text{HBr}} I_{\text{HBr}} P_{\text{HBr}}}{\Sigma S I P}$$

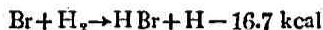
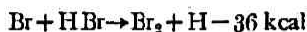
Eyring 等は HBr の生成分解を水素原子によるものと考へてこの α 粒子の作用下の HBr の生成分解を説明しようとしてゐる。イオン化が起つて後、水素、臭素の原子の或る數が出来る。そして又 HBr の或る數が合成或は分解されるのは、 H_2 , Br_2 , HBr に起つた最初のイオン化或は(イオン化せず)解離によつて決定される。これらの原子間の反應は充分研究されて居り次の式で示される如くである。



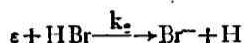
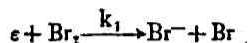
$$k_3/k_4 = 8.4 (\text{Bodenstein, Jung})$$

B を下式より上式の起り易い確率とせば

$$B = \frac{k_3(H)(Br_2)}{k_3(H)(Br_2) + k_4(H)(Br)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{8.4} \left(\frac{P_{HBr}}{P_{Br_2}} \right)}$$



等の反応はエネルギーを多く要し過ぎるから起らぬと思はれる。



A を B と同様な意味の数として

$$A = \frac{k_2(HBr)}{k_1(Br_2) + k_2(HBr)} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{P_{Br_2}}{P_{HBr}}}$$

Lind, Livingston の実験から考へて $k_2 > k_1$ とすると都合がよい。HBr の分解熱は 82 kcal でこれは Br 原子の電子親和力 88 kcal に極く近い事から考へてもあり得る事と思はれるのである。 α 粒子の最初のエネルギーが H_2 によつて獲られる時は aH 原子が出来、同様に HBr によつて獲られた時は bH 即ち b 個の HBr が分解したとする。(Br₂ の H_2 , HBr に対する反応性のない事からこの影響は考へなくともよい。)最初のイオン化で出来た電子はすぐに Br₂, HBr に吸収される。そこで出来た H 原子の数は $aN_{H_2} + bN_{HBr} + AN$, HBr の分解数は $bN_{HBr} + AN$ となる。各 H 原子は Br₂ と反応して HBr をつくる確率 B を有し、HBr を分解する確率 (1-B) を有するから ion pair 毎に對する HBr の収量は

$$\frac{M}{N} = [B - (1-B)] \left[a \frac{N_{H_2}}{N} + b \frac{N_{HBr}}{N} + A \right] - b \frac{N_{HBr}}{N} - A = a(2B-1) \frac{N_{H_2}}{N} - 2b(1-B) \frac{N_{HBr}}{N} - 2A(1-B)$$

a, b, A は分からぬから、実験によく合ふやうにとる。 $\frac{N_{H_2}}{N}$, $\frac{N_{HBr}}{N}$ の數値を代入する際 $S_{H_2} = 0.24$, $S_{Br_2} = 22.80$, $S_{HBr} = \frac{1}{2}(S_{H_2} + S_{Br_2}) = 1.52$, $I_{H_2} = 1.0$, $I_{Br_2} = 1.35$, $I_{HBr} = 1.29$ と置いて行つた。

$a > 3$, $b > 1$, $1 > A > 0$ は勿論分つてゐるが、かくして $a = 6.0$; $b = 2.0$; $A = 1$ とすると P_{HBr}/P_{Br_2} の大きな比の時には最もよく合ふ。 P_{HBr}/P_{Br_2} が小さければ (1-B) が小となるから A は重要でなくなる。次に Lind, Livingston の實測値と彼等の計算値及び Eyring 等の計算値の比較表を掲げる。こゝに於ける $\frac{M}{N}$ は十時間後の値を示す。

次の表に於ける $\left(\frac{M}{N} \right)_{10h}$ の結果で満足出来ぬ點は、 H_2 の大きな壓力と可成りの HBr の量に就いてなされた中、合成 (exp 11) の場合は HBr の収量が過大に、分解の場合 (exp. 15, 16) では HBr の分解量を過大に算出してゐる點である。この矛盾を説明するために前出の (8a) の反応 $H_2^+ + HBr \rightarrow H_2 + HBr^+$ が起つてゐるとすると非常に都合がよい。又 P_{H_2} が非常に小さく、Br₂, HBr は夫々大きな値を有する實驗 (exp 12) は面白い例で、この條件では 1-B がごく小なる値 0.059 を有す故に、A, b の値が大したものとならない。 P_{H_2} はかく小さいから主な役割はなさず、そこでこの例の矛盾を説明するために H 原子を中間生成物とせぬ反應を探して見ると (6a) の式 $HBr^+ + HBr \rightarrow H_2 + Br_2^+$ が起つてゐるとするとよい。この反應は HBr₂

第 四 表

exp. No.	P_{HBr}	P_{Br_2}	P_{H_2}	$(\frac{M}{N})_{obs. by L.}$	$(\frac{M}{N})_{calc. by L.}$	$(\frac{M}{N})_{calc. by E.}$
1	1.2	127.8	84.0	0.24	0.27	0.24
2	0.6	115.4	126.2	0.42	0.42	0.39
3	3.0	120.5	167.5	0.58	0.51	0.48
4	2.4	95.5	250.4	0.88	0.86	0.84
5	5.4	56.6	411.3	1.90	1.81	1.79
6	2.4	58.4	469.3	1.76	2.02	1.98
7	7.8	40.0	456.1	2.67	2.16	2.27
8	3.8	26.4	424.6	2.76	2.64	2.83
9	3.4	29.7	515.1	2.85	2.77	2.98
10	6.4	25.1	502.2	2.85	2.70	2.99
11	4.6	17.9	510.3	2.89	2.91	3.47
12	71.9	136.1	1.0	-0.39	-0.19	-0.17
13	162.3	4.5	4.5	-3.98	-4.03	-4.70
14	148.3	10.5	10.6	-3.57	-3.42	-3.44
15	105.7	5.5	579.5	-2.57	-2.00	-3.85
16	84.5	1.3	571.1	-5.07	-2.18	-5.74

Br_2 のイオン化ポテンシャルが夫々13.2eV, 12.8eV だからエネルギーの點から見て除外されて來たが、併し HBr との混合ガス中で Br_2^+ は HBr の收量を増加しない事實は、これに對する逆反應 $H_2 + Br_2^+ \rightarrow HBr^+ + HBr$ が吸熱か高活性化エネルギーのために妨げられてゐる事を示す。

Cluster は疑ひなく出來てゐるであらうが、それは非常に僅かしか作用してゐないと考へた。即ちこの Cluster を考へなくとも反應は充分説明出来るのである。

§7. Ogg の 實 験¹⁶⁾

Ogg は最近更に40°C~303°C までの HBr の合成に於て ionization の $\frac{M}{N}$ は何れも2を越さぬ事を認めた。(これは200°C 位で最大となる)。この事は Lind によつて考へられた cluster (舊)からの $\frac{M}{N}=4$ を否定してゐるものと彼は解してゐる。其の際彼は $\frac{M}{N}\sqrt{Rn} = \text{constant} (\sqrt{Rn}$: 分解した全 Rn) となる事實を實驗的に見出して居る。

この様に HBr に對する Lind, Livingston, Eyring 達の見解の相違にも拘らずお互によく實驗結果を説明出来るので未だこの問題は未解決の状態にある。Eyring 達の考への際に於ける H 原子の作用については更に H_2S , N_2H_4 に對する α 粒子の作用の研究等から調べられてゐる。

結 語

HBr に對する α 粒子の作用の外に、 C_2H_2 に對する作用も Lind, Livingston, Mund, Eyring, 達は夫々異つた立場を有して居りこれを比較説明するのも甚だ興味ある事であるが、此處には割愛する。Eyring,¹⁷⁾ 等は彼等の立場で $CO-O_2-CO_2$ 系に對しても α 粒子の作用を論じて居るが、これは比較する可き實驗が少ないために述べなかつた。

α 粒子の作用は光子の作用とよく似た點があり、相俟つて進歩す可きものと考へられる。 α

粒子による実験は装置や取扱ひが繁で、常に一定の條件に置く事が容易である 點等特徴であるが何分 Rn や Ra を多く要する高價な研究であるので餘り數多くの實驗はない。

液體に對する α 粒子の作用も色々面白い反應が起るらしいが複雑であり、まとまつた研究がないので、比較的分りやすい、氣體に對する作用、特に氣體イオンの舉動について以上紹介した積りである。

文 獻

- 1) S. C. Lind, *Tr. Am. Electrochem. Soc.*, **44**, 63 (1923).
 - 2) W. Mund, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **43**, 100 (1934).
 - 3) G. Glockler and R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, **38**, 655 (1934).
 - 4) S. C. Lind, *J. Chem. Phys.*, **7**, 790 (1939).
 - 5) W. Mund, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **48**, 269 (1939).
 - 6) S. C. Lind, and R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 612 (1936).
 - 7) R. Livingston, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **45**, 334 (1936).
 - 8) W. Mund, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **40**, 165 (1931).
 - 9) W. Mund, *Ann. Soc. Sci. Brux.*, **51**, B (1931); **54**, B (1934).
 - 10) R. Gillerot, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **39**, 503 (1930).
 - 11) H. Eyring, J. O. Hirschfelder and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **4**, 479 (1936).
 - 12) Capron, *Ann. Soc. Sci. Brux.*, **53**, 222 (1935).
 - 13) S. C. Lind, *Le Radium*, **8**, 289 (1911).
 - 14) S. C. Lind and E. F. Ogg, *Z. physik. Chem., Bodenstein Festband*, 801 (1931).
 - 15) H. Eyring, J. O. Hirschfelder and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **4**, 570 (1936).
 - 16) E. F. Ogg, *J. Phys. Chem.*, **43**, 1 (1939).
 - 17) J. O. Hirschfelder and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **6**, 783 (1938).
- 其 他
- 18) S. C. Lind, *Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons*. (1928).
 - 19) W. Mund, *L'Action Chimiques de Rayons Alpha en Phase Gaseuse*. (1935).
 - 20) G. Glockler and S. C. Lind, *Electrochemistry of Gases and Other Dielectrics*. (1939).