

炭化水素反応の動力學 (其の三)*

水 渡 英 二**

I 緒 論

II パラヒン類(其の一及二)

III オレヒン類

A. エチレン

1. エチレンの重合及び分解反応
2. エチレンの熱的水素添加反応
3. エチレン反応と遊離基
4. エチレンの光分解
5. エチレンの光増感反応
6. エチレンと水素原子との反応

B. プロピレン

C. 高級オレヒン類

IV アセチレン系炭化水素

A. アセチレン

1. アセチレンの熱分解と重合反応
2. アセチレンの熱的水素添加反応
3. アセチレンと水素原子との反応
4. アセチレンと遊離基
5. アセチレンの光重合
6. アセチレンの水銀光増感重合

B. アセチレン系高級炭化水素

V 結 論

文 献

III オレヒン類

オレヒン類は加熱により分解と重合とを起し、その反応はパラヒン類より複雑である事實よりして動力學的立場からは餘り確實な事は解つてゐない。定性的な研究は多くあるが以下は主として動力學的に反應過程を取扱つてゐる報告に就いて述べる。

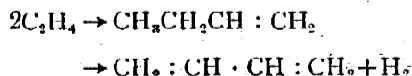
A. エチレン

1. エチレンの重合及び分解

エチレンの加熱溫度が低い場合には主反應は重合である。高溫では分解も生ずる。一般にこの兩者の反應を完全に分離する事が困難なる爲全體として複雑となる。

先づ低溫反應に關して考へる。古い研究並びに重合理論に關しては Egloff, Schaad 及 Lowry の綜説⁽¹⁾及び Egloff⁽²⁾の著書を参照されたい。

Hague 及 Wheeler^(3, 4)はその實驗結果に基きエチレンの重合に於て基本となる中間體はブタジエンであると結論した。然してその反應は

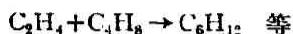
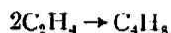


にて、ブタジエンが更にエチレンと反應してベンゼン等を與へると考へた。Wheeler 及 Wood⁽⁵⁾も同様な結論に達してゐる。

* (其の一) 本誌 17, (紹) 72頁; (其の二) 同 17, (紹) 103頁。

** 京都帝國大學理學部化學教室。

Pease^{142, 143, 145)} は約 10 気圧にては分解反應を殆んど完全に抑制し、生成物としては高級オレフィンのみと云ふ結果を得た。低壓では反應は複雑であるが、高壓では正しく二次の會合反應にてその活性化エネルギーは 35,000 cal を得た。かかる活性化エネルギーの値に對して反應速度は低過ぎ、立體因子として 1/2000 とせねばならぬ。勿論、これは寧ろ三重衝突が期待される。Pease は次の機構を提示した。

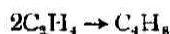


本反應は微量の酸素により大いに促進される事が Storch²⁰¹⁾ により見出された。生成物は低温分溜により分析したが、その一例は第十四表の如くである。Storch の得た活性化エネルギー

第十四表 377°C に於けるエチレン重合の生成物 (Storch)。

物 質	體 積 %	物 質	體 積 %
プロピレン	13.8	シクロペンテン	8.1
ブチレン	31.7	ヘキセン類	12.6
シクロブタン	12.6	高級オレフィン類	10.1
ペンテン類	4.1	其他(多分活栓ガラスに吸着)	7.0

は 42,000 cal にて Pease の値より大きい。彼はこの理由として Pease の用いたエチレンには微量の酸素が存在してゐた爲と考へた。機構としては初期過程に



後續反應として次のものを考へた。



Storch はかなりの量の C_3 及 C_5 炭化水素を見出してゐるから、偶數個の炭素数のみのオレフィンしか與へない Pease の機構は勿論訂正されねばならぬ。しかし Storch も指摘した如く反應を解決するには尙ほデータが不足である。

Storch²⁰²⁾ は後の報告に於てエチレンを出来るだけ精製して一定の結果を得んと試みた。直接これには成功しなかつたが、少量のエチル・メルカプタンを添加する事により平均速度を低下せしめ一定の結果を得た。更にこの速度が純粹のエチレンによる最低速度と一致するを見出した。これから普通の反應では或種の觸媒が存在し反應は簡單に二分子でないと考へた。初期過程は確定出来ないが、多分ブチレンからプロピレンが出来るのであらう。全反應の活性化エネルギーとして 43,500 cal を得て前報の結果とよく一致した。

Krauze, Nemtsov 及 Soskina^{98, 100)} も本反應を研究し均一二次反應であるとなした。然して

$$\log_{10} k = 10.85 - \frac{37,700}{2.3 RT} \text{ liter mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

を與へ、即ち活性化エネルギーの値は Storch の値より Pease の値に近い。二次反応の速度恒数は反応中にかなり減少する事を見出した。衝突効率を計算して 1/400 を得たが Pease の値より少し大きい。

以上の他にエチレンの重合に関しては Travers 及 Hockin²²⁾ の研究がある。又、Jahn²³⁾ はエチレンの均一熱重合反応速度が Eyring の絶対反応速度論よりの結果と一致する事を示してゐる。

次に高温反応に関して述べるが、分解と重合とが起る爲め甚だ複雑である。Frey 及 Smith²⁴⁾ は石英容器中にては均一反応なる事を示した。反応生成物として一例(575°C, 1 気壓, 反応時間 4 分後)を第十五表に掲げる。この結果より若し反応が一次と考へられるならば速度恒数は

第十五表 575°C に於けるエチレン分解(重合)生成物 (Frey 及 Smith).

物 質	%	物 質	%
N ₂	0.8	C ₃ H ₆	0.0
H ₂	0.8	C ₄ H ₈	1.2
CH ₄	2.6	C ₅ -C ₈	2.2
C ₂ H ₄	84.4	高級炭化水素	0.8
C ₂ H ₆	3.2		

0.0011 sec⁻¹ となる。Frey 及 Smith は水素の添加により不飽和物の生成が減少する事を見出し、分解により出来た水素による二次的な水素添加反応が起つてゐる事を示した。

Wheeler 及 Wood²⁵⁾ は種々の温度にて、接觸時間 10~20 秒の生成物として第十六表の如き分析結果を得た。それは Frey 及 Smith 又は Schneider 及 Frolich¹⁸⁾ 等の結果と餘り一致しない。

第十六表 種々の温度に於けるエチレン分解生成物 (Wheeler 及 Wood).

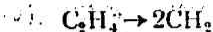
温 度 °C	容 積 分 解 率						
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
650	0.7	0.5	2.0	89.9	0.0	3.8	0.3
700	3.2	4.9	4.9	66.2	2.2	2.5	0.4
750	7.2	16.7	8.6	47.6	1.7	1.5	0.2
800	17.3	33.7	6.9	29.0	1.1	0.0	0.15
850	35.8	49.7	3.3	12.2	0.5		
900	51.0	55.2	2.2	4.6	0.0		

Burk, Baldwin 及 Whitacre²⁶⁾ は 625°C で實驗し、反応生成物として Frey 及 Smith と同様な結果を得た。反応は一次より少し大きい均一である。彼等は重合と分解、即ち



が兩方起り、反應 (2) によるアセチレンが更に反應してブタチエン等を作ると考へた。

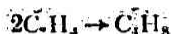
Egloff, Schaad 及 Lowry⁴⁵⁾ は初期過程として



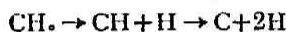
を考へ、次に



又は直接



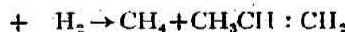
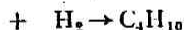
にて高級炭化水素が生成される。尚



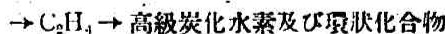
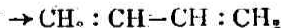
にてアセチレンが生成されると想像した。エタンはエチレンより直接水素添加により出来ると考へた。こゝで注意すべきは、Rice 一派はエチレン分解に於て遊離基は検出されず、 $C_2H_4 \rightarrow 2CH_2$ の活性化エネルギーとして 150 kg-cal を與へ、かゝる初期過程に反對した。しかし Rice 法はメチレン基の検出には適せず、この活性化エネルギーの値も大き過ぎると思はれる。Kassel は 77 kg-cal を與へたが、それなら初期過程として起り得る。

Egloff 及 Wilson⁴⁶⁾ は一般炭化水素の熱反應に關して、總てエチレンの反應に基礎を置いて論じた。即ち炭化水素化學の解決の鍵はエチレンにあると述べた。彼等は次の 5 つの反應がエチレン分解の初期過程の基本にて、他の多數の生成物は後続反應により生ずると考へた。

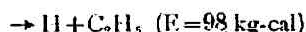
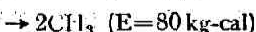
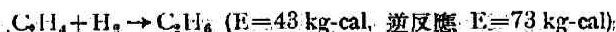
反應 1.



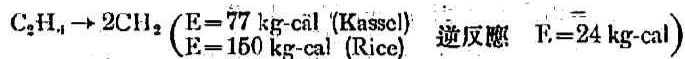
反應 2.



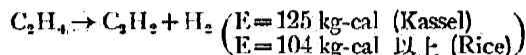
反應 3.



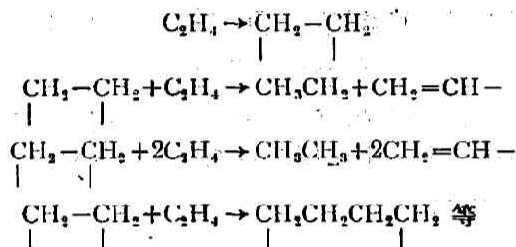
反応 4.



反応 5.



Hurd⁷⁹⁾ は不飽和炭化水素の熱分解に関し “bond-opening” の機構を出してゐる。例へば



以上の如く 500~900°C の温度に於けるエチレンの熱反応に就いては断片的で未だ不正確である。

より高温に於ては Fischer 及 Pichler^{84) 200)} の研究の如く反応は再び簡単となる。1400°C 附近では低圧にて反応は殆んどアセチレンへの直接脱水素となる。

2. エチレンの熱的水素添加

Pease 及 Durgan¹⁴⁶⁾ は



の平衡に関し研究した。副反応によるメタンの生成の爲め多少複雑となり結果が不正確となるは免れない。彼等は平衡恒数

$$K_{\text{atm.}} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} \cdot \frac{P}{100} \quad (\text{圧力は気圧にて})$$

の値として

T (°C)	600	650	700
$K_{\text{atm.}}$	0.0310	0.082	0.20

を見出した。この結果は

$$\Delta F = -RT \ln K = 31,244 - 28.88 T$$

で表はされる。

Frey 及 Huppke⁵⁸¹⁾ も亦この平衡を研究し、平衡に達する速度は酸化クロムにより促進される事を見出した。平衡恒数の値として

T (°C)	400	450	500
$K_{\text{atm.}}$	0.00015	0.00076	0.0032

を得た。即ち

$$\Delta F = 27,798 - 9.21 T \log_{10} T + 2.17 T$$

Kistiakowsky, Romeyn, Ruhoff, Smith 及 Vaughan^(55a) は接觸時間を短かくし副反應の影響を最小にして、上の値を計算し直して次の結果を得た、

T (°C)	400	450	500
K _{atm.}	8.2 × 10 ⁻⁵	5.6 × 10 ⁻⁴	2.4 × 10 ⁻³

この他 Vvedenskii, Vinnikova 及 Frost^(55a) も研究してゐる。

最近 Storch 及 Kassel^(56a) が研究した。彼等はメタン及びプロピレンの生成に對し補正し

$$K_{\text{atm.}} \text{ (補正平均値)} = 0.0087 \text{ (565°C に於て)}$$

を得た。この値は上述の諸値より低い。然しながら Pease 及 Durgan はエチレン量の決定に臭素水を用いたが、これは (C₂H₄ + C₂H₆) を測定した事になるからそれに対して補正すれば

$$K = 0.020 \text{ (600°C に於て)}$$

$$K = 0.052 \text{ (650°C に於て)}$$

となりよく一致する。又この値は Smith 及 Vaughan^(57a) の分光學的及び熱化學的計算値ともよく一致する。

Pease^(42, 144) は水素添加反應の速度を測定した。少量の重合反應を伴ふが、主としてエタンへの水素添加反應が進行し、反應は殆んど均一かつ二次である事を見出した。立體因子として 0.1 を出したが、これは比較的簡單な分子の會合反應に對しては甚だ大きい。速度式として

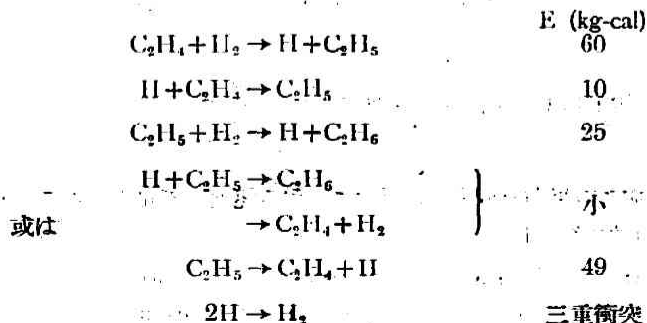
$$\log_{10} k = 5.576 - \frac{43,150}{2.3 RT} \text{ liter mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

が得られた。逆反應に對する Marek 及 McCluer の値(前出)と共に平衡恒数を求めれば、Pease 及 Durgan の値とよく一致する。更にエチレンの水素添加に關しては Frey 及 Smith⁽⁵⁹⁾ の研究がある。

Pease 及 Wheeler^(40, 229) はエチレンの水素添加を輕水素と重水素にて比較した。500°C に於ける均一反應に對して、輕水素の方が 2.5 倍速い。これは零點エネルギー及び衝突數の差によると思はれる。

3. エチレン反應と遊離基

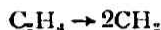
Rice 及 Herzfeld⁽⁶²⁾ はエチレン水素添加反應に對して次の如き遊離基機構を提出した。



この機構から実験結果はよく説明されるが、逆反応即ちエタン分解に關して行つた Rice-Herzfeld 説に對する批評よりすれば上の機構は望ましくない。何れにしても各過程に對する活性化エネルギーの値は訂正せねばならぬ。

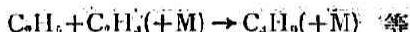
一方エチレンは遊離基の添加により影響されると云ふ多くの事實が存在する。

エチレンの酸化反応の研究に於て、Lenher⁽¹⁸⁾ は酸素の存在ではより速かに重合する事を見出した。即ち 0.5~0.7 % 酸素の存在にて 480~600°C では 3 sec 間に 1~5 % が重合し、生成物はプロピレンと少量のブチレンであつた。Lenher は酸素の存在では中間に過酸化物の生成分解を通過つてメチレン基への分解、即ち反應

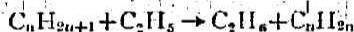


が起ると考へた。

1925 年 Taylor⁽²⁶⁾ の暗示に續いて、Taylor 及 Jones^(207, 215) は遊離基による増感反應の最初の實驗を行つた。水素-エチレン混合物中にてアルキル水銀又はアルキル鉛を分解せしめ、一部の水素添加を伴ふが大部分は重合する事を見出した。反應は表面の影響を受けない。この機構として



とこれに續く遊離基の消失反應



を提出し、しかも水銀光増感反應(後述)の結果と互に類似してゐる事を指摘した。

Rice 及 Sickmann^(179, 180) はエチレンが 300°C にて添加されたアゾメタンの分解により重合する事を見出した。兩物質の分壓を廣範圍に変化せしめたるに重合の初速度が $[azomethane]^{1/2} [C_2H_4]$ に比例した。壓力-時間曲線は熱重合に於て一般に現はれる自觸的な型の代りに普通の型が現はれ、平均速度恒数は

$$k_{310} = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{299} = 3.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

であつた。

4. エチレンの光分解

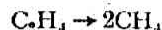
古い研究に於ては直接光化學反應と水銀光増感反應との間に明らかな區別がない。

直接光反應に對する最初の研究は Mooney 及 Ludlam⁽¹²⁾ により行はれた。彼等は 2130 Å.U. 以上の波長の光は吸収しない事から水銀燈による研究では何も得られないと結論した。(勿論、反應容器中に水銀蒸氣があれば増感反應が起る。) Mooney 及 Ludlam は 1860 Å.U. に強い光を有するアルミニウム火花を光源として用ひて、アセチレンの生成を觀察し、反應



を考へた。これは Lind 及 Livingston¹¹⁹⁾ の行つた定性的研究ともよく一致する。然しながら Taylor 及 Emeleus¹¹⁹⁾ は水銀燈にてもかなりの重合が起る事を見出し、これを石英の透過光線の極端附近の波長の光の吸収によると結論した。

最近 McDonald 及 Norrish¹¹⁶⁾ は水素ランプと螢石装置を用ひてより短波長の光で本反應を再檢し、水素、重合體及び凝縮性瓦斯の生成を見た。分光學的研究^{71, 151, 152)} に依れば初期過程として



が考へられ、これが眞なれば重合は



により容易に説明される。しかし水素生成に對しては説明困難にて、唯反應



のみが考へられるが、これはメチレン基の低濃度を考へれば不適當である。他の説明として反應

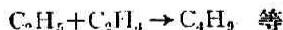
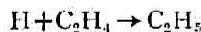
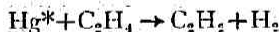


を考へ、水素原子による後續反應にてエタン及びブタンが出來ると考へた。

5. エチレンの光増感反應

水銀光増感反應の最初の研究である Berthelot 及 Gaudechon¹²⁰⁾ は生成物として油狀の重合體のみを見出し、瓦斯狀生成物を得なかつた。Landau¹⁰³⁾ も同様に長い照射により完全に凝縮體に重合せしめ得た。

Taylor 及 Bates は冷却水銀燈を用ひて最初の定量的測定をなし、重合と共にアセチレン、水素及びメタンの生成を見出し、非常に多様な反應が起り得る事を指摘した。例へば



茲に、重合反應とエチレンと水素原子の反應とを別々に取扱ふ事は不可能である。

重合反應は同様な方法に依り Olson 及 Meyers¹³⁰⁾, Taylor 及 Hill¹³¹⁾ により研究された。Melville¹²⁵⁾ もアセチレン、水素及び凝縮性生成物を得て、Taylor 及 Bates の與へた初期過程を支持し、他の變化をアセチレンの後續反應に歸した。しかし現在の處甚だ複雑にて明らかでない。

Taylor 及 Bates^{5, 203)} はカドミウム光増感 (3262 A.U. の共鳴線を用ふ) に依つてもエチレンは重合する事を示した。これは水銀光増感反應よりかなり低い量子即ち 87 kg-cal に相當す

る。最近 Steacie 及 Potvin^{284, 285)} もカドミウム光増感反応を検した。(次節)

Jungers 及 Taylor²¹¹⁾ はナトリウムランプを光源に用ひナトリウム光増感反応を研究せんと試みた。ナトリウム D 線は 48 kg-cal に相当す。その結果エチレンにより共鳴線を消失するが重合は起らなかつた。Steacie²⁸⁵⁾ はエチレンによる水銀共鳴線 (2537 A.U.) の消光を研究し、その消光断面積 (quenching cross section) として $48 \pm 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ を與へた。

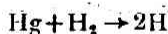
Taylor 及 Emeleus²¹⁰⁾ はエチレン重合がアンモニアにより光増感される事を示した。恐らくアンモニア分解に依る水素原子又は遊離基に基づくと思はれる。同様な事はメチルアミン、エチルアミンに依つても得られた²¹²⁾。

又, Taylor 及 Jungers^{215a)} はアセトンによる光増感重合を廣い温度範囲で研究した。勿論初期過程はアセトンの光分解によるメチル基の生成にて、それがエチレンの重合を誘導する。重合は室温にて容易に起り温度係数は甚だ小さい。1 個のアセトン分子が分解して 2 個のメチル基になると假定すれば、1 個のメチル基に對し最大 11 個のエチレンが重合する結果となつた。熱重合の比較的大きな活性化エネルギー (35~42 kg-cal) は遊離基生成の初期過程のそれであり、一度遊離基が生成されると低い活性化エネルギーの重合反応が後續して起ると考へた。

6. エチレンと水素原子との反応

本反應は Wood-Bonhoeffer 方法によつて von Wartenberg 及 Schultze²¹¹⁾ により研究された。C—C 帶, C—H 帶に相當する化學發光を認め、反應は速かにて主としてエタンと少量のアセチレンが生成された。Geib 及 Hartack⁶²⁾ はエチレンと水素原子とが液體空氣の温度にてエタンになる事を見出した。

水銀光増感による本反應の研究は最初 Taylor 及 Marshall²¹⁶⁾ により定性的に行はれた。冷却水銀燈を用ひると恐らくエタンの生成に基づくと思はれる壓力の減少が起つた。高温の水銀燈(共鳴線が逆轉す)では反應は起らず、初期過程が

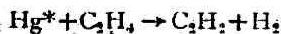


である事を示す。反應速度は光の強度に比へ甚だ大にて連鎖反應を暗示する。

Olson 及 Meyers¹²⁰⁾ も亦同様な方法にて研究し、壓力減少は反應

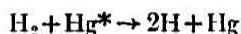
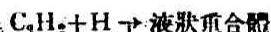
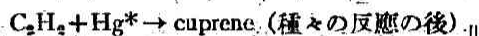


に相當せず、恐らく一部メタンの生成に基づくと思はれた。その後、質量スペクトル分析によりメタン、エタン、プロパン、ブタンの生成を報じてゐる^{121a)}。水素とエチレンとが同量存在する際にはかなりの高級炭化水素が生成され、メタンは甚だ少量であつた。例へば水素の初壓 39 cm, エチレン 25 cm の際の生成物の比は $\text{CH}_4=0.018$, $\text{C}_2\text{H}_6=1$, $\text{C}_3\text{H}_8=0.64$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0.42$ であつた。然しながら若し水素量が過剰になれば、逆にプロパンとブタンは少量となつた。例へば水素 40 cm, エチレン 20 cm では $\text{CH}_4=0.22$, $\text{C}_2\text{H}_6=1$, $\text{C}_3\text{H}_8=0.04$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0.0008$ となつた。しかして彼等は次の三つの初期過程が起ると結論した。



Bates 及 Taylor⁴⁾ も亦エタン生成に伴ひ重合の起る事を見出してゐる。Hirst²⁴⁾ も同様に報じてゐる。最近 Moore 及 Taylor²⁵⁾ の報告によるとエチレン 40 mm と 6 倍の水素から室温にて C_2H_6 14%, C_4H_{10} 84% が得られてゐる。

詳細な研究が Taylor 及 Hill^{25, 26)} により行はれた。水素が過剰に存在する際には生成物は主としてエタンであるが、分子量 230 もある液体を含む高級炭化水素(平均量 C_{10}) が出来た。メタンも生成され、大體に於て Olson 及 Meyers の結果と一致した。高分子量生成物は低分子量のものより反応が速かであるから、一度高分子量のもので出来かけると反応は甚だ複雑となり、液状生成物は飽和炭化水素の後続反応により出来ると思はれる。(エタンの光増感反応と比較)又エチレンが過剰にあればアセチレンの生成が起る。しかして可能な反應過程に就き論じ、主反應として

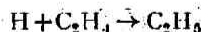


を示し、遊離基の種々の反應により高分子量生成物が出来るとした。

この反應は Klemenc 及 Patal²⁶⁾ に依つても檢され、Taylor 及 Hill と同様な結果となつた。唯、水素添加反應は決して簡單でなく常に重合を伴ふ。且つ重合も複雑にて、最初アセチレンと水素が生成され、上述のアセチレンの重合が續くと考へた。

Melville はエチレンと重水素との反應を比較研究した。輕水素の場合と反應速度に差のない事から、速度決定過程を水素原子反應(又は重水素原子反應)でなければならぬと結論した。さもなければ零點エネルギーの差が現はれるべきである。

カドミウム光増感反應が最近 Steacie 及 Potvin^{27, 28)} により研究された。量子生成率としてエチレンのみの場合は 0.01, エチレン-水素混合の場合 0.5~0.7 となつた。生成物として CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_4H_{10} , C_3H_8 及高級炭化水素が得られた。水銀光増感反應と比較して反應機構を論じ、水素が存在する場合



が主として起ると考へた。

B. プロピレン

Frey 及 Smith²⁹⁾ はプロピレンの熱分解に関し研究した。575°C, 初壓 1 氣壓, 接觸時間 4 min にて行ひ、反應生成物の詳しい分析をしたるに第十七表の如き結果を得た。

第十七表 575°C に於けるプロピレン分解生成物 (Frey 及 Smith).

生 成 物	%	生 成 物	%
N ₂	0.4	C ₃ H ₆	68.9
H ₂	1.7	C ₃ H ₈	3.0
CH ₄	10.7	C ₄ H ₈	2.8
C ₂ H ₄	8.0	C ₅ ~C ₈	2.6
C ₂ H ₆	1.9	高級炭化水素	0.0

この表より解る如くかゝる高温に於ける反応は重合よりも寧ろ分解である。一次反応と假定すれば速度恒数は約 0.0012 sec^{-1} となり、同一条件のエチレン分解より 10% 速い。

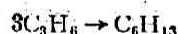
Moor, Strigaleva 及 Frost^(27b) は流動法により檢した。大氣壓にて 610~726°C にて行ひ、生成物として第十八表の結果を得た。

第十八表 610~726°C に於けるプロピレン分解生成物 (Moor, Strigaleva 及 Frost).

生 成 物	プロピレン 100 モルに対するモル数	
	610~644°C	644~726°C
H ₂	60	50
C ₂ H ₄	20	30
飽和炭化水素(主としてメタン)	40	50
C ₃ 及 高級炭化水素	15	15

反応は一次でも二次でもなく、一次反応とした速度恒数は反応の進行と共に急に増加する。これは恐らく初期過程は一次であるが、複雑な後続反応を伴ふ爲と思はれる。Mitsengendler^(26b) も定性的な實驗を行つてゐる。

低温に於ける重合反応は Krauze, Nemtsov 及 Soskina^(90, 101) により研究され、反応は主として



であり、速度式は次の如く表はされた。

第十九表 575°C, 1 氣壓に於けるプロピレンの水素化反応 (Frey 及 Smith).

物 質	時 間				
	0 min	1 min	2 min	4 min	6 min
N ₂	0.7	0.5	0.6	0.7	1.0
H ₂	54.7	53.0	49.4	48.4	49.9
CH ₄	0.0	1.8	4.2	7.5	9.4
C ₂ H ₄	0.3	1.6	2.7	5.2	6.1
C ₂ H ₆		0.4	1.2	1.7	1.9
C ₃ H ₆	43.7	40.1	37.7	31.3	25.0
C ₃ H ₈	0.6	1.3	1.8	3.0	4.3
高級炭化水素	0.0	1.4	2.4	2.4	2.4

$$\log_{10} k = 10.2 - \frac{37,400}{2.3 RT} \text{ liter mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Frey 及 Smith³⁹⁾ も亦 575°C 1 気圧にてプロピレンの水素化反応を研究した。その結果は第十九表の如くにて、主として分解と重合が起り眞の水素化反応は少ない事が解る。

プロピレンの水銀光増感反応に関しては Moore 及 Taylor の研究がある。40 mm C₃H₆ と 6 倍の水素にて室温にて C₃H₈ 26%, C₆H₁₄ 64% が得られた。(更にブチレンに関しては C₄H₁₀ 29%, C₈H₁₈ 66% が得られた。)

C. 高級オレフィン類

Egloff 及 Parrish⁴⁰⁾ はオレフィンの重合反応の活性化エネルギーは約 38~40 kg-cal である事を指摘した。これは結鎖切断に要するエネルギーよりもはるかに小さく、従つて低温に於ては總てのオレフィンに對して重合反応が主として起る。“初期分解”の温度を比較する事は興味があるが、今大膽に初期分解の温度として6時間に測定し得る分解量のある温度を以て規定する。一例として第三十表に挙げ、比較の爲め相當する飽和炭化水素の分解温度を對記した。

第二十表 炭化水素の初期分解温度 (Egloff 及 Parrish).

オレフィン	温度 °C	パラフィン	温度 °C
エチレン	380	メタン	540
プロピレン	357	エタン	450
2-ブテン	350	プロパン	425
1-ブテン	325	n-ブタン	400
1-又は2-ペンテン	390(?)	n-ペンタン	391

高級オレフィンの重合反応に関しては Krauze, Nemtsov 及 Soshina の研究が興味ある。彼等は 300~400°C にて高壓のエチレン^{98, 100)}, プロピレン^{99, 101)}, ブチレン及びアミレン^{99, 102)}の重合を検した。反応は總て二次であり、生成物は總てとは云へないが殆んど炭素数が倍のオレフィンにて直接會合が起る事を示す。重合の速度は分子量の増加と共に減少する。速度恒数を第二十一表に集めた。

第二十一表 オレフィンの重合反応 (Krauze 等).

反 應	E (cal)	log ₁₀ A	衝突收率
2C ₂ H ₄ → C ₄ H ₈	37,700*	10.8	4 × 10 ⁻³
2C ₃ H ₆ → C ₆ H ₁₂	37,400**	10.2	1 × 10 ⁻³
2C ₄ H ₈ → C ₈ H ₁₆	38,000	10.0	5 × 10 ⁻⁴
2 iso-C ₄ H ₈ → C ₈ H ₁₆	43,000***	12.8	1 × 10 ⁻¹
2C ₅ H ₁₀ → C ₁₀ H ₂₀	38,000	9.3	4 × 10 ⁻⁴

* 後報¹⁰²⁾に於ては 38,400 と考へられてゐる。

** 38,000

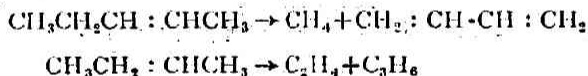
*** この反応の高壓に於ける平衡が Dobronravov 及 Frost^{34a)} により見出された。

$$\log_{10} P_{C_4H_8}^2 / P_{C_8H_{16}} = \frac{2959}{T} + 6.049$$

イソブチレンを除けば A と E の値は略等しい。イソブチレンのみ異なる事が眞であれば興味ある事であるが、A と E とは互に相殺的である事を考へればこの結果は少しく疑問となる。イソブチレンと他の者との差は他の方法により示し得る。Bawn⁶⁾ はこれら反応の衝突収率 (collision efficiency, 即ち反応する分子數と運動論より計算されるその活性化エネルギーを有する分子數との比) を計算した。その結果は第二十一表の最後の行に挙げた如くである。兩ブチレンに対するかゝる大きな差違は理解され難いが注意すべきである。勿論すべてこれらの反応は簡單でなく初期生成物は更に重合するもので、かゝる後続反応が差違の原因ともなると思はれる。

Tilichev²⁸²⁾ はオレヒン、デオレヒンの熱反応に關して次の如く述べてゐる。500°C 以下では反応は三次で、速度恒數はエチレンからヘキシレンになるに従ひ減少し、それ以上の分子量のオレヒンでは逆に増加する。重合反応の活性化エネルギーは總てのオレヒンに對して等しく約 40 kg-cal である。オレヒンはパラヒンより (20 氣壓にて) 600°C 以下では不安定であるが、600°C 以上ではより安定である。600°C 以上では一次反応に従つて分解し、その速度恒數は分子量の増加と共に急に増加する。例へばエチレンの速度恒數を 1 とすれば、イソブチレンは約 2000 となる、活性化エネルギーはそれに相當するパラヒンに略等しい。低分子量のジ-オレヒンの熱反応 (300~700°C 氣相系) も二次にて、活性化エネルギーは總て 25~26 kg-cal である。液相に於けるジ-オレヒンの重合反應では壓力が大いに影響し、例へばイソブレンでは 1500 氣壓では 1 氣壓の 6000 倍となる。

Pease 及 Morton¹⁴⁹⁾ はペンテン-2 の高温分解を研究した。反應は均一次であり、壓力増加は正しく 100 % にて壓力-時間曲線は非常に規則的である。反應生成物は



に相當し、少量の $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ を含む。速度恒數は

$$\log_{10} k = 13.33 - \frac{61,000}{2.3RT} \text{ sec}^{-1}$$

で與へられる。

ブテン-2 の高温分解は Moor, Frost 及 Shilyeva^{127a)} により研究され、反應次數は後続反應の爲め簡單でなく、生成物としては種々のものが得られた。

ブテン-2 の均一熱異性化反應が Kistiakowsky 及 Smith⁹⁸⁾ により研究された。反應は複雑にて結果を表はすには困難であるが恐らく連鎖機構によると思はれる。

正-ブテン と イソ-ブテン との平衡が Serebryakova 及 Frost^{143a)} により研究された。

Frey 及 Huppke⁵⁹⁾ は種々のオレヒン水素化反應に於ける平衡を検した。その結果は第二十二表の如く、二三の溫度に於ける平衡恒數は第二十三表に示してある。(Parks^{134b)} の綜説参照。オレヒンの熱力學的データは Thomas, Egloff 及 Morrell^{218a)}, 川北^{231a)}; 熱化學的データは Rossini^{172a)} 及 Rossini 及 Knowlton^{172b)} 参照)。

動力學的に興味あるものは Vaughan^{224, 226)} のイソブレン及びブタジエンの重合が二次反應であると云ふ研究である。例へば 1,3-ブタジエンに對して

第二十二表 種々のオレフィン水素化反應の平衡

反 應	ΔF の 値	$\Delta F_{400^\circ\text{C}}$ の値
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$\Delta F = 27,798 - 0.21 T \log_{10} T - 2.17 T$	11,730 cal.
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$\Delta F = 25,920 - 0.21 T \log_{10} T - 0.21 T$	8,250
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2$	$\Delta F = 25,790 - 0.21 T \log_{10} T - 0.21 T$	8,120
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{cis-CH}_3\text{CH:CHCH}_3 + \text{H}_2$	$\Delta F = 25,580 - 0.21 T \log_{10} T - 0.21 T$	7,910
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{trans-CH}_3\text{CH:CHCH}_3 + \text{H}_2$	$\Delta F = 25,090 - 0.21 T \log_{10} T - 0.21 T$	7,420
$\text{iso-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{C:CH}_2 + \text{H}_2$	$\Delta F = 23,900 - 0.21 T \log_{10} T - 0.21 T$	6,230

第二十三表 パラヒンの脱水素反應の平衡恒数 (Frey 及 Huppke)

反 應	平 衡 恒 数 (atm ⁻¹)			
	350°C	400°C	450°C	500°C
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$		0.00015	0.00076	0.0032
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	0.00038	0.0022	0.0074	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2$	0.00045	0.0022	0.0075	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{cis-CH}_3\text{CH:CHCH}_3 + \text{H}_2$	0.00033	0.0036	0.014	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{trans-CH}_3\text{CH:CHCH}_3 + \text{H}_2$	0.00052	0.0025	0.0087	
$\text{iso-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{C:CH}_2 + \text{H}_2$	0.0017	0.010	0.042	

$$\log_{10} k = 7.673 - \frac{24,700}{2.3 RT} \text{ liter mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

を與へた。衝突収率 $1/10,300$ にて、會合反應としては立體因子が小である。この反應は Moor, Strigaleva 及 Shilyaeva¹²⁹⁾ によつても檢され同様な結果が得られた。イソブレンに對しては

$$\log_{10} k = 2.19 - \frac{28,900}{2.3 RT} \text{ liter mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

立體因子 $1/530$ が得られた。

Lind 及 Livingston¹¹²⁾ はアレンの光化學重合を研究し、量子収率として壓力及び光の強さに無關係に約 2.5 を得た。光の吸収は 2380 Å.U. 以下で始まり、2300 Å.U. 以下で強い。彼等は又イソブレンの光化學重合も檢した。

IV アセチレン系炭化水素

前節の論述より解る如くオレフィン類の反應に對する知識はパラヒンに比べ甚だ淺薄である。アセチレン系炭化水素の反應に對する知識はその反應が複雑なる爲め、更に僅少にして素反應に對しては確實な事は餘り知られてゐない。

A. アセチレン

1. アセチレンの熱分解と重合反應

アセチレンに對する熱の影響に關しては單に反應生成物の立場からは廣範な議論があるが^{130, 131)}、反應生成物は甚だ複雑にて分析は困難であり、動力學的立場に對する事は餘り知られ

てゐない。従つてこゝでも主として過程の特色を記するに止まる。

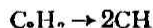
低温(600°C以下)に於ては重合反応が主たるもので反應生成物は多分クブレンと思はれる黄色固形物と芳香族様の液体とである。600°Cより1000°Cになれば重合と分解が同時に起り分解生成物として炭素、水素及びメタンが出来る。1000°C以上では分解反応のみが重要となり1200~1300°Cにて完全に分解する¹⁰⁾。更に高温に於ても或る量のアセチレンは水素、炭素及びメタン^{14, 20, 154)}と平衡を保つ。

アセチレンの高温分解に對しては種々の報告がなされてゐるが、その過程の動力學に關しての研究は少なく Bone 一派の古い研究に出ずるものは少ない。Bone 及 Coward^{16, 17)} は 800°C 以上の温度ではアセチレンは窒素又は水素で大いに稀釋されない限り反應容器に入れると閃光を發する事を見出した。この爆發的性質は反應が發熱反應なる爲によるものにしてその爲めに等温状態に於ける反應速度の正確な決定は困難である。爆發限界の壓力並びに温度は Schläpfer 及 Brunner¹⁸⁰⁾ により決定された。Bone 及 Coward は閃光を伴ふ分解に際して重合を伴ふ事を見出した。生成物は炭素でなく主としてメタン及び水素であつた。更に高温に於ては重合は減少し反應は第二十四表に示す如き分解のみとなる。Bone 及 Jerdan は 1150°C にて1分以内に90%分解すると報告してゐる。メタンが初期に於て多量に生成され後一部分解する。

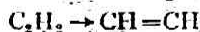
第二十四表 アセチレンの熱分解 (Bone 及 Coward)。

温 度		600°C	1000°C	1150°C
重 合 度 (消費されたアセチレンに對する%)		19	7.5	5
瓦斯 生成物	アセチレン	1.35	1.55	0.0
	エチレン	0.45	2.60	0.0
	エタン	0.50	0.0	0.0
	メタン	32.40	36.00	23.45
	水素	63.50	59.85	76.55

アセチレンより種々の物質の生成に關しては多くの研究があるが、その機構に就ては餘り云はれてゐない。Bone 及 Coward により提出された分解機構は先づ最初に



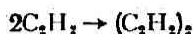
に分裂した後再結合又は水素添加によりメタン及び他の物質となる。この初期段階は吸熱反應として不可能である。Hurd¹⁹⁾ は初期過程として一個の結合手の切斷のみを考へた。即ち



この種の機構は Mecke¹²³⁾ 及び Bodenstein¹²⁴⁾ に依り最初に暗示されたものであり、Egloff 及 Wilson¹²⁵⁾ により議論されてゐる。

低温に於いて起る重合反應に關しての方が寧ろ多くの研究がある。動力學的意味を有する最初のデータは流動法により Pease が求めた。彼は低温では反應は殆んど完全に重合反應で

あり、550~600°Cでは極く少量の瓦斯(水素、メタン及びオレフィン)しか生成されない事を見出した。液状の重合物質は複雑である。Peaseは初期生成物を $(C_2H_2)_4$ であると考へた。一方 Zelinski⁽²²⁷⁾ はジアセチレンの生成を見出し、初期過程として



を考へた。反応は均一と考へられ、反応容器を包む事により反応速度は約半分に減少した。これは熱の發散がよくなる爲と思はれる。(重合反応は大なる發熱反応にし、例へば $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$ では約 150 kg-cal/mol の發熱がある。) Pease は反応は二分子反応にて、その1氣壓に於ける速度恒数は第二十五表の如き結果を與へた。

第二十五表 アセチレンの熱重合 (Pease).

温 度 (°C)	二分子反應速度恒数 (liter mol ⁻¹ sec ⁻¹)	温 度 (°C)	二分子反應速度恒数 (liter mol ⁻¹ sec ⁻¹)
450	0.00018—0.00022	550	0.0050—0.011
475	0.00034—0.00050	575	0.0039—0.023
500	0.0011—0.0015	600	0.024—0.033
525	0.0030—0.0045		

本反應は靜止法により Schlöpfer 及 Brunner によつても研究された。彼等は表面積が 100 倍になつても影響のなかつた事からパイレックス又は石英容器中では均一反應であり、壓力變化により反應の追跡が出來ると述べた。生成物は複雑にて、その平均分子量は高温の場合より低温の場合の方が大である。420°C に於ける實驗結果は第二十六表の如くである。この表より解る如く一次反應と考へた速度恒数は次第に減少し、二次反應と考へれば増大してゐる。多分 1.5 次であらう。

第二十六表 420°C に於けるアセチレンの重合 (Schlöpfer 及 Brunner).

時 間 (分)	反應した%	k (unimol)	k (bimol)
30	13.8		0.0054
60	27.8	0.0059	0.0065
120	47.2	0.0052	0.0074
180	56.2	0.0043	0.0071
300	71.5	0.0036	0.0094

更に詳細な研究が H. A. Taylor 及 von Hook により靜止法を應用して行はれた。彼等は壓力變化を測定し、反應容器が一二回の實驗で老成された後は一定した結果を得た。壓力が最初の 0.325 になり反應が終る事を見出した。Pease の提示した初期生成物は $(C_2H_2)_4$ であるが、それに伴ふ分解の爲に終壓が初壓の 0.25 とならず 0.325 となると述べた。反應は略二次であるが、反應進行と共に次第に偏倚する。反應の均一性に關しては檢してゐない。Taylor 及 von Hook の速度恒数を他の研究家の値と比較するに第二十七表の如くであつて、Pease の約 2 倍である。これから活性化エネルギーとして 40,500 cal が得られるが、分解反應か重合反應かの區別がされてゐないからこの値は正確とは云へない。活性化エネルギーの値を衝突効率から計算すれば上の 1/3 となる。彼等はこの型の會合反應に對する衝突効率としては甚

説 明

第二十七表 アセチレンの重合

温 度 (°C)	k (liter mol ⁻¹ sec ⁻¹)	観 測 者
420	0.005—0.008	Schlöpfer 及 Brunner
495	0.0039	Taylor 及 von Hook
500	0.0011—0.0015	Pease
515	0.0078	Taylor 及 von Hook
525	0.0030—0.0045	Pease
535	0.0145	Taylor 及 von Hook
550	0.0049—0.011	Pease

だ高い値(オレフィンの重合反応に比較して)であるのは C_2H_2 分子の簡単な爲によると結論した。しかし一般には分子が簡単な程低い値が期待されるのであるから、寧ろこれは同時に起る分解反応に基く複雑性により見掛けの衝突効率として高い値が出てゐると思はれる。

Travers²⁴⁾ も亦アセチレンの重合に關して二つの實驗を行つた。

2. アセチレンの熱的水素添加反應

アセチレンの熱による水素添加反應も Taylor 及 von Hook により行はれた。水素添加よりも分解及び重合が速かに起る爲めに眞の水素添加反應を解決する事は困難である。 Taylor

及 Hook は壓力變化のみにより水素添加反應の影響を他より分けようと試みた。分析をしなかつたのでその結果は不正確とは思はれるが、得られた速度恒数は第二十八表の如くである。これから活性化エネルギーとして 42,000 cal が導かれる。 Taylor 及 von Hook は反應



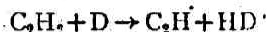
の衝突効率を計算したるに重合の場合と同様 1/3 なる値を得た。この値は簡単な分子を含む重合反應に對しては高過ぎる。恐らく上述の兩反應に對する活性化エネルギーに誤りがあり、本當はもつと低い値であると考へられる。

3. アセチレンと水素原子との反應

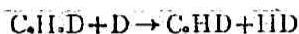
水素原子とアセチレンとの反應は Bonhoeffer 及 Hartek²⁵⁾, von Wartenberg 及 Schultze²⁶⁾ により研究された。アセチレンの存在に於て水素原子の再結合は強く促進され、發熱が起り、CH 及 C_2 帶に相當する強い發光がある。しかし實際はアセチレンは總て變化しないから水素原子の消費と同時にアセチレンの再生反應が起つてゐると推測される。この事は Geib 及 Steacie^{24, 26)} に依るアセチレンと重水素原子との反應の研究により證明せられた。即ちアセチレンは殆んど完全に重アセチレンとなり再生された。アセチレンは水素添加と脱水素とを相互に受けねばならぬ。反應は非常に速かにて三分子反應は考へられぬ。又、機構



も、エネルギーの関係及びこの機構では反応(1)にて除かれた原子が反応(2)にて再生され従つて接觸的再結合が起らないと云ふ二つの理由から除外し得る。従つてエタンの場合に述べた機構に似た



が考へられる。又疑分子 $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}$ の生成を考へても交換反応は起り得る。即ち



然しながら、若し疑分子がこの機構に示す反応を行ふ程長生命であるならば、反応



も起ると考へられるが、実際にはエチレンは生成されぬ。von Wartenberg 及 Schultz の指摘せる如く、アセチレンは金属觸媒により容易にエチレンに水素添加されるに拘らずこの場合にはそれが起らない事は不思議である。アセチレンのエチレンへの水素添加は水銀光増感法による水素原子の場合にも起らない。

Geib 及 Hartack⁽⁶²⁾ も亦水素原子とアセチレンとの反応を液體空氣の温度で研究したが、添加物は何も得られなかつた。

4. アセチレンと遊離基

アセチレンの分解に於ては遊離基の生成は考へられない。何となれば遊離基に分裂する



の二つの反応共非常な吸熱反応にて活性化エネルギーは非常に大である。かゝる期待通り Paneth 及 Hofeditz⁽³⁴⁾ はアセチレン分解生成物が金属鏡に何ら影響を與へない事を見出した。

アセチレンに對する遊離基の作用に關しても餘り研究がない。Sickmann 及 O. K. Rice⁽⁸⁵⁾ はアゾメタン分解に依り生ずるメチル基がアセチレンの重合を起す事を見出した。最近 Taylor 及 Jungers^(215a) はアセトンの光分解により生成されるメチル基の作用によりアセチレンの重合する事を示した。25°C にて1個のメチル基に對して5個のアセチレンが消失する。

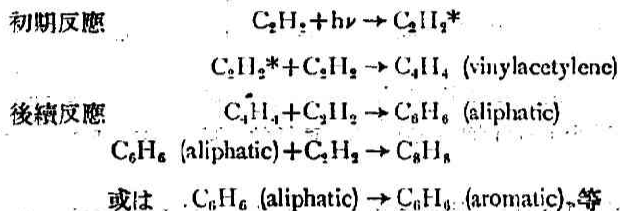
5. アセチレンの光重合

アセチレンの光化學重合に關する最初の報告では主なる生成物は黃色固體“cuprene”であるとされてゐた。Thenard⁽²¹⁷⁾ はベンゼンの生成を報告してゐるが、Berthelot 及 Gaudechon⁽²¹⁸⁾ Reinicke⁽¹⁶⁰⁾ はこれを確定し得なかつた。Bates 及 Taylor⁽⁹⁾ も亦定性的ではあるが詳細な研究を行ひ、生成物としてクブレンと油狀物質“oil”を得た。彼等は特に水銀光増感反応を作ふ場合には種々の反應が起り得る事を指摘した。

Lind 及 Livingston^(114, 115) が始めて直接光化學反應(光増感反應を避ける爲水銀を除いて)の詳細な研究を行つた。2537 A.U. 以下の波長の光のみが有效である。クブレンに似た個體が得られたが、瓦斯狀物質は生成されなかつた。反應速度は光の強度に比例するが、アセチレンの

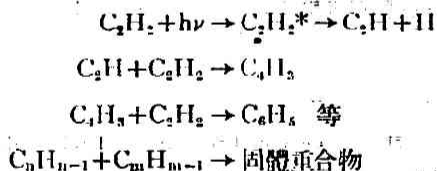
分壓には無関係であつた。2150 A.U. 附近の光に対する量子生成率は 9.2 ± 1.5 であつた。この實驗に於ても他のこの種の研究と同様、反應器壁に不透明な固形沈澱物が附着して次第に光の量を減少せしめ、これが實驗を不正確ならしめた。

Kemula 及 Mrazek⁹⁰⁾ はベンゼン及他の瓦斯狀生成物の存否を確かめる目的で反應を吸収スペクトルに依り檢した。その結果は Lind 及 Livingston の研究を一般に支持する事になつたが、反應中にベンゼンが少量の飽和炭化水素、オレフィン、ナフタレン誘導體と共に檢出された。Kato⁸⁹⁾ も亦ベンゼンの生成を見出してゐる。Kemula 及 Mrazek は反應機構として次の式を示した。



(この Kemula 及 Mrazek の研究に対する Toul^{220, 221)} の批評並びにそれに對する Kemula^{91, 92)} の解答がある。)

Livingston 及 Schiflett¹¹⁶⁾ は Kemula 及 Mrazek の結果を再檢し、270°C 以上にてはベンゼンがかなり生成される事を見出した。Kemula 及 Mrazek により見出された固體重合物は略々 $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_n$ の組成を有してゐる事から、Lind 及 Livingston¹¹⁹⁾ は光重合の機構として次の式を提出した。



光量子生成率が約 10 ならば $n+m$ は約 20 である。然して彼等は



によりベンゼンが出来るかと考へた。しかしこれらの機構は現在尙ほ想像の域を脱せず、個々の過程に関しては直接知られてゐない。

Toul²²⁰⁾ も光分解に関して二三の實驗を行ひ、不純物が大いに關係する事を主張した。

6. アセチレンの水銀光増感重合

アセチレンが水銀光増感反應により重合する事を最初に示したのは Bates 及 Taylor⁴⁾ である。其の後 Melville^{125, 127)} は詳細な研究を行つた。反應速度は初期に於て非常に早いが後急に遅くなる。これは重合反應により水銀原子が除去され多分或る種の複合物が出来る爲と思はれる。若し注意して水銀蒸氣を充分に保たしめる場合には最早反應速度の低下はない。總て Melville の實驗では反應容器に不透明膜の生成を防ぐ爲初壓 10 mm Hg 以下で行つた。低壓

(0.5 mm 以下)では反応速度はアセチレンの壓力に比例した。なんとなればかかる条件ではアセチレンの量は甚だ小にて、勵起された水銀原子は消光される代りに主として自から發光する。即ち消光作用が勵起水銀原子の定常濃度を減少せしめないから、それにより活性化されるアセチレン分子の数はアセチレンの壓力に比例する。しかるに壓力が高くなると消光作用により勵起水銀原子の濃度がかかなり減少されるから、反応速度は $(C_2H_2)^x$ (x は 1 より少にて、壓力が高くなると 0 に近づく) に比例する。

溫度が反應速度に著しい影響を與へる事が見出された。

溫度 (°C)	30	99	209	267	355	436	528
比 速 度	1	8.8	12.7	9.0	7.5	6.2	5.3

即ち 200~250°C に反應速度の極大がある。この事は連鎖數が室温では約 10 であるが 250°C では約 100 に増加し、更に高温では減少する事實に一致する。連鎖數は壓力、表面及び光の強度に無關係である。

Melville は反應連鎖説に基き重合反應の動力學的研究をなし、連鎖の切斷は重合物とアセチレン分子との衝突により、この種の衝突は連鎖傳播にはあづからないと結論した。しかし甚だ複雑にて現今では正否の決定は出来ない。

アセチレンと重アセチレンを比較する目的を以て Jungers 及 Taylor⁸⁰⁾ は重合を研究した。低壓では C_2H_2 でも C_2D_2 でも反應速度は壓力に比例し、7 mm 以上では壓力に無關係であつた。壓力の廣い範圍に就いて反應速度は C_2H_2 の方が C_2D_2 に比べ約 30% 大きい。量子生成率は C_2H_2 には 6.5, C_2D_2 には 5 であつた。(α 粒子によるアセチレンの重合では兩者同一である¹¹¹⁾。) Taylor 及 Jungers は種々の條件に於けるアセチレン(並通)の量子生成率とイオン對生成率とを比較した。

β 粒 子	26	Mund, 及 Jungers ¹³⁰⁾
α 粒 子	18—20	Lind 及 Bardwell ¹⁰⁹⁾ , Mund 及 Koch ¹³¹⁾
光化學反應	9.2	Lind 及 Livingston ¹¹¹⁾
水銀光増感反應	6.5	Jungers 及 Taylor ⁸⁰⁾

こゝで解る如く初期作用による生成率はその初期作用にあづかるエネルギーが減少すれば急に減少する。従つて Jungers 及 Taylor は重合過程では開始エネルギーは重合の進行と共にかなり速かに消費されねばならぬと結論した。

Heinemann⁷⁹⁾ は紫外線によりメタンとアセチレンの混合瓦斯からプロピレンの生成される事を主張してゐるが、その眞疑は不明である。

B. アセチレン系高級炭化水素

メチルアセチレンの光化學的重合に關する二三の研究以外には價值のある研究はない。この反應は最初 Berthelot¹¹⁾ により單に定性的に研究された。その後 Lind 及 Livingston¹¹²⁾ が簡單に研究し 2240 A.U. 以下の波長の光が有效である事を見出した。反應生成物は白色固體の重合物にて、量子生成率は壓力及び光の強度に無關係に約 3.5 である。

165

V 結 語

この方面の研究に於ては最近數年來非常な進歩をなしたと云ひ得る。然しながら尙ほ多くの開拓すべき事柄が残つてゐる。特に一般的には遊離基の役割、素反應の研究、高級オレフィン及びアセチレン系炭化水素の反應、パラヒン分解の素反應の活性化エネルギーの正確な値、簡單な炭化水素の光分解等の研究が更に必要である。

茲に注意すべきは、炭化水素のクラッキングに關して、その反應を熱力學的見地より檢する事も勿論重要であるが、しかし現在の處不完全とは云へ遊離基説を輕視するは早計である。特に反應機構を論ずる上には是非必要にて、上述にて解る如く炭化水素の素反應の研究は種々の指示に富むものである。尙、本問題は著しく興味ある問題であるから敏速なる進歩が続けられる事は疑ふ餘地がない。

文 献

- 1) Allen and Sickman, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2031 (1934).
- 2) Amdur and Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1395 (1933).
- 3) Bairstow and Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1155.
- 4) Bates and Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2438 (1927).
- 5) Bates and Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 771 (1928).
- 6) Bawn, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 178 (1936).
- 7) Belchetz and Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 170 (1934).
- 8) Belchetz and Rideal, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1168 (1935).
- 9) Belchetz and Rideal, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2406 (1935).
- 10) Berthelot, *Compt. rend.*, **140**, 910 (1905).
- 11) Berthelot, *Notice sur les travaux scientifiques de M. Daniel Berthelot*, Paris, 1917, p. 130. Quoted from Lind and Livingston (112).
- 12) Berthelot and Gaudechon, *Compt. rend.*, **150**, 1169 (1910).
- 13) Beutler and Rabinowitsch, *Z. physik. Chem.*, **B8**, 403 (1930).
- 14) Bodenstein, *Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss.*, **3**, 73 (1931).
- 15) Bodenstein, *Z. physik. Chem.*, **B12**, 151 (1931).
- 16) Bone and Coward, *J. Chem. Soc.*, **93**, 1197 (1908).
- 17) Bone and Coward, *Proc. Chem. Soc. (London)*, **24**, 167 (1908).
- 18) Bone and Jerdan, *J. Chem. Soc.*, **71**, 41 (1897).
- 19) Bode and Jerdan, *Proc. Chem. Soc. (London)*, **17**, 164 (1901).
- 20) Bonhoeffer, *Z. physik. Chem.*, **113**, 199 (1924); **116**, 391 (1925).
- 21) Bonhoeffer, *Ergeb. exakt. Naturw.*, **6**, 201 (1927).
- 22) Bonhoeffer, *Z. Elektrochem.*, **40**, 425 (1934).
- 23) Bonhoeffer and Hartek, *Z. physik. Chem.*, **139**, 64 (1928).
- 24) Burk, *J. Phys. Chem.*, **35**, 2446 (1931).
- 25) Burk, Baldwin and Whitacre, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 326 (1937).
- 26) Cambron, *Can. J. Research*, **7**, 646 (1932).
- 27) Cantelo, *J. Phys. Chem.*, **30**, 899 (1926).
- 28) Cario and Franck, *Z. Physik*, **11**, 101 (1922).
- 29) Chadwell and Titani, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1363 (1933).
- 29a) Davis, Jahn and Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 10 (1938).
- 30) Dinzes and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **3**, 747, (1933).
- 31) Dinzes and Frost, *Compt. rend. acad. sci. U.R. S.S.*, **4**, 153 (1933).
- 32) Dinzes and Frost, *Compt. rend. acad. sci. U.R. S.S.*, **5**, 513 (1934).
- 33) Dinzes and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **4**, 610 (1934).

- 33a) Dinzes and Klabina, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **7**, 1507 (1937).
- 33b) Dinzes, Kvyatkovskii, Stepukhovich and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **7**, 1754 (1937).
- 33c) Dinzes, Zharkova, Zherko and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **7**, 1063 (1937).
- 34) Dinzes and Zherko, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **6**, 68 (1936).
- 34a) Dobronrayov and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **6**, 1796 (1936).
- 35) Dunstan, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 227 (1936).
- 36) Dunstan, Hague and Wheeler, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 307 (1934).
- 37) Ebrey and Engelder, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1033 (1931).
- 38) Echols and Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1317 (1936).
- 39) Echols and Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 766 (1937).
- 40) Egloff, *Reactions of the Pure Hydrocarbons*. Reinhold Publishing Co., New York (1937).
- 41) Egloff, Bollman and Levinson, *J. Phys. Chem.*, **35**, 3489 (1931).
- 42) Egloff, Lowry and Schaad, *J. Phys. Chem.*, **36**, 1457 (1932).
- 43) Egloff and Parrish, *Chem. Rev.*, **19**, 145 (1936).
- 44) Egloff and Schaad, *Chem. Rev.*, **6**, 91 (1929).
- 45) Egloff, Schaad and Lowry, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1617 (1930).
- 46) Egloff, Schaad and Lowry, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1825 (1931).
- 47) Egloff, Schaad and Lowry, *Chem. Rev.*, **3**, 1 (1931).
- 48) Egloff and Wilson, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 917 (1935).
- 49) Farkas, *Ortho and Para Hydrogen and Heavy Hydrogen*. Cambridge University Press, London (1935).
- 50) Farkas, *J. Chem. Soc.*, 1936, 26.
- 51) Farkas and Melville, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A157**, 625 (1936).
- 52) Farkas and Sachse, *Z. physik. Chem.*, **B27**, 111 (1935).
- 53) Fischer and Pichler, *Brennstoff-Chem.*, **13**, 381 (1932).
- 54) Fischer and Pichler, *Brennstoff-Chem.*, **13**, 406 (1932).
- 55) Fletcher and Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2129, 2135 (1936).
- 56) Frankenburger and Zell, *Z. Physik. Chem.*, **B2**, 395 (1929).
- 57) Frey, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 198 (1934).
- 58) Frey and Hepp, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 441 (1933).
- 58a) Frey and Hepp, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1439 (1936).
- 58b) Frey and Huppke, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 54 (1933).
- 59) Frey and Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 948 (1928).
- 60) Frost, *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, **8**, 290 (1930).
- 61) Geib, *Ergeb. exakt. Naturw.*, **15**, 68 (1936).
- 62) Geib and Harteck, *Ber.*, **66**, 1815 (1932).
- 63) Geib and Harteck, *Z. physik. Chem.*, **A170**, 1 (1934).
- 64) Geib and Steacie, *Z. physik. Chem.*, **B29**, 215 (1935).
- 65) Geib and Steacie, *Trans. Roy. Soc. Can.*, **III**, 29, 91 (1935).
- 66) Groth and Laudenklos, *Naturwissenschaften*, **24**, 796 (1936).
- 67) Hague and Wheeler, *J. Chem. Soc.*, 1929, 378.
- 68) Hague and Wheeler, *Fuel*, **8**, 500 (1929).
- 69) Heckert and Mack, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2706 (1929).
- 70) Heinemann, *U. S. patent*, **1**, 134, 677 (1915); **1**, 202, 385 (1916).
- 70a) Herzberg, Herzfeld and Teller, *J. Phys. Chem.*, **41**, 325 (1937).
- 71) Hilgendorff, *Z. physik.*, **95**, 781 (1935).
- 72) Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A113**, 230 (1927).
- 73) Hinshelwood and Hutchinson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A111**, 380 (1926).
- 74) Hirst, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 162 (1926).
- 75) Holliday and Exell, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1066.

- 76) Holliday and Gooderham, *J. Chem. Soc.*, 1931, 1594.
- 77) Hurd, *Pyrolysis of Carbon Compounds*. The Chemical Catalog Co., Inc., New York (1929).
- 78) Hurd, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 50 (1934).
- 79) Hurd and Spence, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3353 (1929).
- 80) Jungers and Taylor, *J. Chem. Phys.*, **3**, 333 (1935).
- 81) Jungers and Taylor, *J. Chem. Phys.*, **4**, 94 (1936).
- 82) Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32**, 225 (1928).
- 83) Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1065 (1928).
- 84) Kassel, *Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*. The Chemical Catalog Co., Inc., New York (1932).
- 85) Kassel, *Chem. Rev.*, **10**, 11 (1932).
- 86) Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3949 (1932).
- 87) Kassel, *J. Chem. Phys.*, **1**, 749 (1933).
- 88) Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 833 (1935).
- 89) Kato, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **10**, 343 (1931).
- 90) Kemula, *Roczniki Chem.*, **10**, 373 (1930).
- 91) Kemula, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **7**, 319 (1935).
- 92) Kemula, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **7**, 493 (1935).
- 93) Kemula and Mrazek, *Z. physik. Chem.*, **B23**, 358 (1923).
- 94) Kemula, Mrazek and Tolloczko, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **5**, 263 (1933).
- 95) Kistiakowsky and Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 766 (1936).
- 95a) Kistiakowsky, Romeyn, Ruhoff, Smith and Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 65 (1935).
- 96) Klemenc and Patat, *Z. physik. Chem.*, **B5**, 289 (1929).
- 97) Klemeng and Patat, *Z. physik. Chem.*, **A149**, 449 (1930).
- 98) Krauze, Nemtsov and Soskina, *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, **2**, 301 (1934).
- 99) Krauze, Nemtsov and Soskina, *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, **3**, 262 (1934).
- 100) Krauze, Nemtsov and Soskina, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **5**, 343 (1935).
- 101) Krauze, Nemtsov and Soskina, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **5**, 356 (1935).
- 102) Krauze, Nemtsov and Soskina, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **5**, 383 (1935).
- 103) Landau, *Compt. rend.*, **155**, 403 (1912).
- 104) Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4508 (1933).
- 105) Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1899 (1934).
- 106) Leifson, *Astrophys. J.*, **63**, 73 (1926).
- 107) Leighton and Steiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1823 (1936).
- 108) Lenher, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3752 (1931).
- 109) Lind and Bardwall, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1556 (1926).
- 110) Lind and Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4613 (1930).
- 111) Lind and Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 94 (1932).
- 112) Lind and Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1036 (1933).
- 113) Lind and Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1550 (1934).
- 114) Lind, Jungers and Schilleit, *Phys. Rev.*, **46**, 825 (1934).
- 115) Livingston and Schilleit, *J. Phys. Chem.*, **38**, 377 (1934).
- 116) McDonald and Norrish, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A157**, 480 (1936).
- 117) Marek and Hahn, *Catalytic Oxidation of Organic Compounds in The Vapor Phase*. The Chemical Catalog Co., Inc., New York (1932).
- 118) Marek and McCluer, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 878 (1931).
- 119) Marek and Neuhaus, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 400 (1932).
- 120) Marek and Neuhaus, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 516 (1933).
- 121) Mecke, *Z. physik. Chem.*, **B7**, 108 (1930).
- 122) Mecke, *Z. Elektrochem.*, **36**, 595 (1930).
- 123) Mecke, *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 374 (1931).
- 124) Melville, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1243.
- 125) Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 258 (1936).

- 126) Mitchell and Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A159**, 82 (1937).
- 127) Mooney and Ludlam, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 442 (1929).
- 127a) Moor, Frost and Shilyaeva, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **7**, 818 (1937).
- 127b) Moor, Strigaleva and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **7**, 860 (1937).
- 128) Moor, Starigaleva and Shilyaeva, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **5**, 818 (1935).
- 129) Morikawa, Benedict and Taylor, *J. Chem. Phys.*, **5**, 212 (1937).
- 130) Mund and Jungers, *Bull. soc. chim. Belg.*, **40**, 158 (1931).
- 131) Mund and Koch, *Bull. soc. chim. Belg.*, **34**, 125, 241 (1925).
- 132) Norrish, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A150**, 36 (1935).
- 132a) Norrish, Crone and Saltmarsh, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1456.
- 133) Olson and Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 389 (1926).
- 133a) Olson and Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3131 (1927).
- 134) Paneth and Hofeditz, *Ber.*, **62**, 1335 (1929).
- 134a) Paneth, Hofeditz and Wunsch, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 372.
- 134b) Parks, *Chem. Rev.*, **18**, 325 (1936).
- 135) Patat, *Z. physik. Chem.*, **B32**, 274 (1936).
- 136) Patat, *Z. physik. Chem.*, **B32**, 294 (1936).
- 137) Patat and Sachse, *Z. Elektrochem.*, **41**, 493 (1935).
- 138) Patat and Sachse, *Nochr. Ges. Wiss. Göttingen III*, **1**, 41 (1935).
- 139) Paul and Marek, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 454 (1934).
- 140) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1779 (1928).
- 141) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3470 (1929).
- 142) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1158 (1930).
- 143) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 613 (1931).
- 144) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1876 (1932).
- 145) Pease and Cheesebro, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **14**, 472 (1928).
- 146) Pease and Durgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2715 (1928).
- 147) Pease and Durgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1262 (1930).
- 148) Pease and Morton, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 8190 (1933).
- 149) Pease and Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1144 (1935).
- 150) Pease and Wagner, *Z. physik. Chem.*, **A153**, 161 (1931).
- 151) Price, *Phys. Rev.*, **45**, 843 (1934).
- 152) Price, *Phys. Rev.*, **47**, 444 (1935).
- 153) Pring and Fairlie, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1796 (1911).
- 154) Pring and Hutton, *J. Chem. Soc.*, **89**, 1591 (1906).
- 155) Reinicke, *Z. angew. Chem.*, **41**, 1144 (1928).
- 156) Rice, F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1959 (1931).
- 157) Rice, F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3035 (1933).
- 158) Rice, F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 488 (1934).
- 159) Rice, F. O., *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 152 (1934).
- 160) Rice, F. O. and Dooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4245 (1933).
- 161) Rice, F. O. and Dooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2747 (1934).
- 162) Rice, F. O. and Hersfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 284 (1934).
- 163) Rice, F. O. and Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 214 (1934).
- 164) Rice, F. O., Johnston and Evering, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3529 (1932).
- 165) Rice, F. O. and Polly, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 915 (1935).
- 166) Rice, F. O. and Rice, K. K., *The Aliphatic Free Radicals*, Johns Hopkins Press, Baltimore (1935).
- 167) Rice, O. K., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **14**, 113 (1928).
- 168) Rice, O. K. and Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).
- 169) Rice, O. K. and Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 617 (1928).

- 170) Rice, O. K. and Sickman, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1384 (1935).
- 171) Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A146**, 266 (1934).
- 172) Rieke, *J. Chem. Phys.*, **4**, 513 (1936).
- 172a) Rossini, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1424 (1937).
- 172b) Rossini and Knowlton, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **19**, 339 (1937).
- 173) Rudder and Biedermann, *Bull. soc. chim.*, **47**, 710 (1930).
- 174) Sachse, *Z. physik. Chem.*, **B31**, 87 (1935).
- 175) Sachse, *Z. physik. Chem.*, **B31**, 79 (1935).
- 176) Sachse, *J. Chem. Phys.*, **5**, 199 (1937).
- 177) Scheibe and Lindström, *Z. physik. Chem.*, **B** **12**, 387 (1931).
- 178) Scheibe, Provenz and Lindström, *Z. physik. Chem.*, **B20**, 283 (1933).
- 179) Scheibe and Grieneisen, *Z. physik. Chem.*, **B** **25**, 52 (1934).
- 180) Schläpfer and Brunner, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 1125 (1930).
- 181) Schmidt, *Z. Elektrochem.*, **39**, 969 (1933).
- 182) Schneider and Frollich, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1405 (1931).
- 183) Semenov, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. Cambridge University Press, London (1935).
- 183a) Serebryakova and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **7**, 122 (1937).
- 184) Sickman and Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1251 (1934).
- 185) Sickman and Rice, O. K., *J. Chem. Phys.*, **4**, 608 (1936).
- 186) Smallwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1542 (1934).
- 187) Smith, Grandone and Rall, *U.S. Bur. Mines Rept. Investigations*, **3143**, (1931).
- 187a) Smith and Vaughan, *J. Chem. Phys.*, **3**, 341 (1935).
- 188) Stanley and Nash, *J. Soc. Chem. Ind.*, **48**, 17 (1929).
- 188a) Staveley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A162**, 557 (1937).
- 188b) Staveley and Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**, 335 (1936).
- 189) Staveley and Hinshelwood, *Nature*, **137**, 29 (1936).
- 190) Staveley and Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1936, 812.
- 191) Staveley and Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A159** (1937).
- 191a) Staveley and Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1568.
- 192) Steacie, *Can. J. Research*, **15B**, 264 (1937).
- 192a) Steacie, *J. Chem. Phys.*, **6**, 37 (1938).
- 193) Steacie and Alexander, *J. Chem. Phys.*, **5**, 372 (1937); *Can. J. Research*, **B15**, 295 (1937).
- 194) Steacie and Folkins, Unpublished work.
- 195) Steacie and Katz, *J. Chem. Phys.*, **5**, 125 (1937).
- 196) Steacie and Phillips, *J. Chem. Phys.*, **4**, 461 (1936).
- 197) Steacie and Phillips, *J. Chem. Phys.*, **5**, 375 (1937).
- 198) Steacie and Phillips, *J. Chem. Phys.*, **6**, 179 (1938).
- 198a) Steacie and Puddington, Unpublished work.
- 199) Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4185 (1932).
- 200) Storch, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 56 (1934).
- 201) Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 374 (1934).
- 202) Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2598 (1935).
- 203) Storch and Golden, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 768 (1933).
- 203a) Storch and Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1240 (1937).
- 204) Stuart, *Molekülstruktur*. Springer, Berlin (1934).
- 205) Taylor, H. A. and van Hook, *J. Phys. Chem.*, **39**, 811 (1935).
- 206) Taylor, H. S., *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 560 (1925).
- 207) Taylor, H. S., *Proc. Am. Phil. Soc.*, **65**, 90 (1926).
- 208) Taylor, H. S., *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 439 (1931).
- 209) Taylor, H. S. and Bates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **12**, 714 (1926).
- 210) Taylor, H. S. and Emelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2150 (1930).
- 211) Taylor, H. S. and Emelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 562 (1931).

- 212) Taylor, H. S. and Emeleus, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3370 (1931).
- 213) Taylor, H. S. and Hill, *Z. physik. Chem.*, **B** **2**, 449 (1929).
- 214) Taylor, H. S. and Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2022 (1929).
- 215) Taylor, H. S. and Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1111 (1930).
- 216) Taylor, H. S. and Marshall, *J. Phys. Chem.*, **29**, 1140 (1925).
- 217) Taylor, H. S., Morikawa and Benedict, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 383 (1935).
- 218) Thenard, *Compt. rend.*, **78**, 219 (1874).
- 218a) Theomas, Egloff and Morrell, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1260 (1937).
- 219) Tolloczko, *Przemysl. Chem.*, **11**, 245 (1927).
- 220) Toul, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **6**, 163 (1934).
- 221) Toul, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **7**, 491 (1935).
- 222) Travers, *Nature*, **138**, 967 (1936).
- 222a) Travers, *J. Indian Chem. Soc.*, P. C. Ray Commemorative Vol., p. 17 (1933).
- 222b) Travers, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1342 (1937).
- 222c) Travers, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 751 (1937).
- 223) Travers and Hockin, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A136**, 1 (1932).
- 224) Travers and Hockin, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 236 (1936).
- 225) Travers and Pearce, *J. Soc. Chem. Ind.*, **53**, 321T (1934).
- 226) Trenner, Morikawa and Taylor, H. S., *J. Chem. Phys.*, **5**, 203 (1937).
- 227) Tropsch and Egloff, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1063 (1935).
- 228) Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3463 (1932).
- 229) Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4109 (1933).
- 229a) Voge, *J. Chem. Phys.*, **4**, 581 (1936).
- 230) von Hartel and Polanyi, *Z. physik. Chem.*, **B** **11**, 97 (1930).
- 231) von Wartenberg and Schultze, *Z. physik. Chem.*, **B2**, 1 (1929).
- 231a) Vvedenskii, Vinnskova and Frost, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **4**, 120 (1934).
- 232) Wheeler and Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1665 (1936).
- 233) Wheeler and Wood, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1819.
- 234) Wheeler and Wood, *Fuel*, **9**, 567 (1930).
- 235) Witham, *Ph. D. Thesis*, Columbia University, 1934 (quoted from Egloff (40)).
- 236) Wood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A** **104**, 1 (1923).
- 237) Zelinsky, *Ber.*, **57**, 264 (1924).
- 238) E. W. R. Steacie, *Chem. Rev.*, **22**, 311-402 (1938).
- 239) E. W. R. Steacie and N. W. F. Phillips, *Can. J. Research*, **16B**, 303-14 (1938).
- 240) E. W. R. Steacie, W. A. Alexander and N. W. F. Phillips, *Can. J. Research*, **16B**, 314-18 (1938).
- 241) E. W. R. Steacie and I. E. Puddington, *Can. J. Research*, **16B**, 411-19 (1938).
- 242) E. W. R. Steacie and H. O. Folkins, *Can. J. Research*, **17B**, 105-20 (1939).
- 243) E. W. R. Steacie and N. A. D. Parlec, *Can. J. Research*, **17B**, 371-84 (1939).
- 244) E. W. R. Steacie and N. A. D. Parlec, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 854-60 (1939).
- 245) E. W. R. Steacie and R. Polvin, *J. Chem. Phys.*, **7**, 782-9 (1939).
- 246) E. W. R. Steacie and H. O. Folkins, *Can. J. Research*, **18B**, 1-11 (1940).
- 247) E. W. R. Steacie and G. Shane, *Can. J. Research*, **18B**, 203-16 (1940).
- 248) E. W. R. Steacie and G. Shane, *Can. J. Research*, **18B**, 351-7 (1940).
- 249) R. Steacie and D. J. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **8**, 571-6 (1940).
- 250) E. W. R. Steacie and E. A. Brown, *J. Chem. Phys.*, **8**, 734-8 (1940).
- 251) E. W. R. Steacie and R. L. Cunningham, *J. Chem. Phys.*, **8**, 800-4 (1940).
- 252) E. W. R. Steacie, D. J. Le Roy and R. Polvin, *J. Chem. Phys.*, **9**, 306-14 (1941).
- 254) J. O. Smith and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **7**, 390-6 (1939).

- 255) H. A. Taylor and M. Barton, *J. Chem. Phys.*, **7**, 675—9 (1939).
- 256) H. Hienkin and H. A. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **8**, 1—7 (1940).
- 257) W. T. Moore and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **8**, 396—403 (1940).
- 260) F. O. Rice and O. L. Polly, *J. Chem. Phys.*, **6**, 273—9 (1938).
- 261) F. O. Rice and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **6**, 489—96 (1938), **7**, 199 (1939).
- 262) F. O. Rice and K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, **7**, 671—4 (1939).
- 263) F. O. Rice and O. L. Polly, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 850—4 (1939).
- 264) E. Gorin, W. Kauzmann, J. Walter and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **7**, 633—45 (1939).
- 267) L. S. Echols and R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 208—12 (1939).
- 268) L. S. Echols and R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1024—7 (1939).
- 269) A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 708—14 (1941).
- 271) T. J. Gray, M. W. Travers and F. T. White, *Proc. Roy. Soc.*, **A167**, 15—24 (1938).
- 272) J. E. Hobbs and C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **A167**, 439—46 (1938).
- 273) J. E. Hobbs and C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **A167**, 447—55 (1938).
- 274) L. A. K. Stareley and C. N. Hinshelwood, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 845—9 (1939).
- 276) K. Faltings, *Ber.*, **72B**, 1207—15 (1939).
- 277) L. Küchler and H. Theile, *Z. Physik. Chem.*, **B42**, 359—79 (1939).
- 278) H. Theile, *Z. Physik. Chem.*, **B44**, 41—52 (1939).
- 279) Kemula and Dydasynski, *Roczniki. Chem.*, **17**, 423 (1937).
- 280) M. Barton, *J. Chem. Phys.*, **6**, 818—23 (1938).
- 281) 多羅間公雄, 化學評論, **9**, (3) 79—96 (1943).
- 281a) 川北公夫, 物理化学の進歩, **15**, 紹:118, 205 (1941); **16**, 221 (1942).
- 282) D. Tilicheev, *J. Applied Chem. (U.S.S.R.)*, **12**, 1154—68 (1939).
- 283) F. P. Jahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 798—800 (1939).
- 284) E. W. R. Steacie and R. Potvin, *Can. J. Research*, **16B**, 337—40 (1938).
- 285) E. W. R. Steacie, *Can. J. Research*, **18B**, 44—6 (1940).
- 286) E. W. R. Steacie and Potvin, *Can. J. Research*, **18B**, 47—54 (1940).
- 287) W. J. Moore and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **8**, 504 (1940).