

興奮水銀原子による光化学感應に就て

植 本 朝 亮

物理化学の進歩(1)第一輯に於て近森氏により興奮水銀原子による水素原子の活性化につき述べられたのであるがこの活性化されたる水素を用ひての反應を究めることは接觸觸媒との比較に於ても或は又化学反應の機作を究明する上から見ても却々興味ある問題と考へられる。

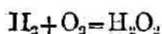
Cario and Frank が水銀蒸氣を水素と混じて、水銀燈の $2536.5\text{\AA}^*$ の線をあてるとき興奮化されたる水素を得たのは、1922 年(2)のことである。次いで 1925 年には Taylor and Marshall(3)がかくして得たる興奮化された水素とエチレン、酸素、一酸化炭素、二酸化窒素及び二酸化炭素との反應を研究して居る。されどこの場合は全く定性的で反應の有無を見ただけに過ぎない。Marshall(4)はその後もこの方面の研究を續行してその結果を發表して居る。私は主としてそれを紹介せんとするのである。

(1) 水素と酸素との反應

水素と酸素との熱反應に就ては已に Bodenstein は(5) $482^{\circ}-680^{\circ}\text{C}$ の間に於て軸藥を施した陶器を用ひ、又常溫に於て白金を觸媒として試み、Bone and Wheeler(6)は多くの觸媒を用ひて實驗を行ひ何れも表面の影響の大なることを示して居る。又 Langmuir(7)は同じく白金を觸媒として反應の速度を研究し酸素の壓力に比例して水素の壓力に反比例する事を認め、白金の表面に吸收された酸素原子は非常に水素に對して反應し易いものであることを述べて居る。要するに以上諸

家の研究により酸素及び水素の熱反應は表面の作用が大であつて不均一的反應に歸着する。従つて反應の機作を説明することは困難である。これに反し光化学反應が均一的に行はれる場合には已に活性化の方法が知られて居るのであるから、光をあてて起る最初の反應の階段を知ることが出来れば反應の機作に關し、熱反應に比して、よりの確なる觀念が得らるるであらう。

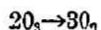
この反應の光化学的研究に關しては Andrew が紫外線の下に於て反應の速さは反應する瓦斯の濃度には無關係であることを見、Coehn 及び Grote は 150° — 240°C の間に於て研究して過酸化水素が反應の最初の段階に於て生ずることをのべ次の機作を提出して居る。



Weigert はこの反應は鹽素を加ふることによつて感應されることを見出し、Norrish and Rideal (8) はこれを研究した結果、先ず鹽化水素が出来て然る後に反應が進むことを述べて居る。しかし反應の速度は水素の濃度には無關係で

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} = K[\text{Cl}_2][\text{O}_2]$$

にて示さると云ふ。Griffith and Shutt (9) は可視光線を用ひて水素とオゾン、酸素の混合物との間の反應を研究し



なる反應が水素の存在に於て著しく増加することを見た。この水素の影響を考ふるために彼等はエネルギーに富んだ水の分子を假定して連鎖機作によつて説明せんとして居る。

Marshall はこの酸素と水素との反應を、Caro 及び Frank の方法に

(124)

(樋本朝亮) 興奮水銀原子による光化学感應に就て

よる活性水素によつて研究を進めたものであつて、彼の用ひたる装置は大概第一圖の示す通である。

C.....水銀燈、外筒をAからBの方へ水を流して冷却す。

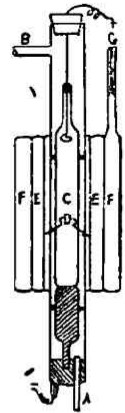
D.....真空の部分、水銀燈と無關係に溫度を調節するの用をなす。

E.....厚さ 6m. m. 2氣壓の鹽素, 60m. m. の臭素を入れ light filter とす。

F.....反應器、外經 71m. m. 内經 55m. m. 高さ 100m. m.

G.....瓦斯溜と壓力計に連絡する毛細管。

全體を恒溫槽に入れ、反應の溫度は 25—70°C の間を用ふ。



第一圖

Wood (10) によれば冷却水銀燈の各線の比較的の強度は第一表の通りであつて鹽素臭素の light filter は 2900—5000Å^{*} の範圍の線を全部吸

第一 表

Relative Intensities of Lines in Cold Mercury Arc.

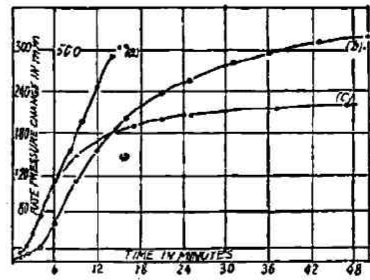
入	Intevsity	入	Intensity
2536	400	3131	50
2652	8	3341	8
2753	2	3650	64
2805	1	3654	30
2894	4	3663	30
2967	12	4046	100
3023	10	4077	30
3125	30	4358	200
		5461	400

收するを以て黄と緑の線を除いては反應器に達するものは 2536Å^{*} のみと云つて差支ない。

今實驗結果の一二を圖示すれば第二圖の如くである。

反応瓦斯の組成

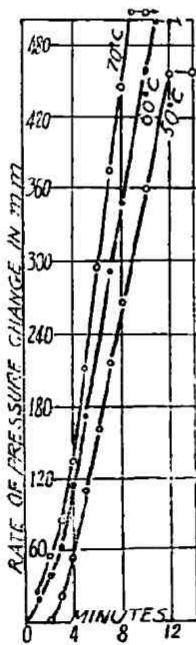
- $a \begin{cases} 520\text{m.m. H}_2 \\ 131\text{m.m. O}_2 \end{cases}$
 $b \begin{cases} 294\text{m.m. H}_2 \\ 481\text{m.m. O}_2 \end{cases}$
 $c \begin{cases} 280\text{m.m. H}_2 \\ 220\text{m.m. O}_2 \end{cases}$



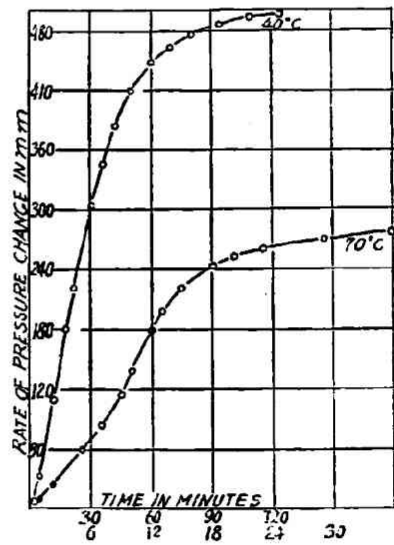
第二圖

此の圖より明かなる如く水素が過剰のときと酸素が過剰の時とによりて反應速度は大分異なる。

次に苛性曹達溶液を電解して得たる水素及び酸素の混合氣を五酸



第三圖



第四圖

(128)

(樋本朝亮) 興齊水銀原子による光化学反応に就て

化燐にて乾して用ひたる結果は第三圖の示す如く、反應の終了する迄同一の割合で進行し、最後の壓力は何れの場合にも實驗の溫度に於ける水蒸氣の壓力に等しいのである。

次に殆ど同一の容積組成のものを用ひたる場合は第四圖の如し、
反應瓦斯の組成、

$$40^{\circ} \left\{ \begin{array}{l} 359\text{m.m. H}_2 \\ 361\text{m.m. O}_2 \end{array} \right. \qquad 70^{\circ} \left\{ \begin{array}{l} 336\text{m.m. H}_2 \\ 341\text{m.m. O}_2 \end{array} \right.$$

今次の如き三つの力學式 (Kinetic equation)

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} = K_1 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]} \dots\dots\dots (1)$$

$$= K_2 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{O}_2]} \dots\dots\dots (2)$$

$$= K_3 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}]} \dots\dots\dots (3)$$

を作りて上述の實驗結果が何れの式に最もよく適合するかを見たるに、何れの式を用ふるも速度恒數の一致の程度が殆ど同一で何れを可とも定め難つたのである。されど彼は次の如き理由によりて反應の式は

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} = K_3 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{O}_2]}$$

であると決定した。即ち高温に於て二容積の水素と一容積の酸素との混合氣について行ひたる實驗に於て、水蒸氣の壓力は 285m.m. であつたが最後まで反應の割合が同じくて減少を認めぬ。若し(3)式の如きものとせば最後には幾分の減少を認むべきである。又 50° に於ける實驗に於て水素の過剰を用ひたるにあたり、(1)式に従ふものとせば反應の終りに反應の割合が増加すべきと思はるるも何等の増加を認め

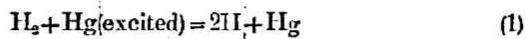
ない。又 H. A. Stuart (11) は數種の瓦斯體が興奮水銀原子の共鳴螢光を消滅さす作用を研究したのであるがその結果は次の通りである。

第 二 表

Gas added	Pressure mm.m. to decrease intensity to half Value	Percent yield for impacts of second kind
H ₂	0.2	70
O ₂	0.35	100
CO	0.4	80
CO ₂	2.0	20
H ₂ O	4.0	10
N ₂	30	1.3
Ar	240	0.2
H ₂	760	0.03
air	1.2	

最後の百分率の計算は酸素に於てはすべての衝突が第二種の衝突をやるものとの假定の下に行はれたのである。之等から考へても水素酸素水蒸氣は第二種の衝突によつて興奮水銀原子からエネルギーを取り而してその量は夫等の濃度に比例すると考へらる。水素分子の興奮水銀原子との衝突のprobabilitiesは水素の壓力を水素の壓力と酸素の壓力との和で割つたものに等しく而してこれが反應の割合を定めるものであると考へらる。

次に反應の機作としては可能性ある數種の機作を考へられるが彼は次の如き連鎖機作を考へた。



(128)

(根本朝亮) 興奮水銀原子による光化学感應に就て



然し實驗的にこれを證することは未だ出来ないのである。

Marshall はかく連鎖機作を考へ途中に H_2O_2 を考へたのであるが、Taylor (12) も亦水素と酸素との反應に於ては途中に H_2O_2 を生ずるとの考へを有し、適當なる裝置を用ひて之を取出すことが可能であると信じて居た。Marshall は前の裝置を改良して流動式となし、反應器に瓦斯を入れる前に水銀蒸氣を以て飽和さす方法を探り、流出する瓦斯の中に H_2O_2 を見出すことが出來た。殊に充分早く瓦斯を流出さす、とによりて、反應を H_2O_2 の狀態に止めることも出來たのである。

第 三 表

rate of flow litres hr.		time in Minutes	Amt H_2O_2 formed in c.c. gas at N.T.P
H_2	O_2		
11.7	5.8	30	10.9
11.7	5.8	67	18.0
190	110	30	61.0
190	110	20	30.0
340	130	15	29.4
11.7	5.8	15	14.6
11.7	5.8	15	12.1
Vessel Thoroughly Cleaned			
11.7	5.8	15	15.2

上表の内最後の三つは一時間 120 立の速さで流し、且つ窒素を混じたのであるがこの場合も反應速度に大した影響がない。これは Stuart が窒素と興奮水銀原子の衝突に於ては、僅かに衝突回数の 1.3% のみ水銀の活性化を奪ひ得ると述べて居るのとよく一致した結果を與へて居る。

この反應については且つて Rideal 及び Hirst (13) は水銀の表面が $2536\text{\AA}$ の線で照らされると、初めて反應を促進するものであつて、水銀表面の觸媒作用であると述べて居たが Marshall の實驗は明かに然らざる事を示して居るのであつて、Rideal 等も亦既にその説を放棄したのである。即ち、以上述べた光化学反應は熱反應と異り、均一系反應である點に於て興味あるものである。

この水銀蒸氣によつて光化学感應された反應に於ては、最初水素原子が生ずる事は種々の實驗上の事實から支持されて居る所である。

Bonhoeffer は Wood の方法によつて作つた原子狀の水素を酸素と作用せしむる時は、 H_2O_2 を得ることを認め、H. Senfleben は Marshall のやつた實驗の條件の下に於て原子狀水素を生ずることを次の事實より推定して居る。即ち水素と水銀蒸氣を共鳴輻射で照らすとき、熱傳導度の増加があることを認めて居るが、これはただ水素原子の存在と云ふことを假定してのみ説明されることである。然して水銀蒸氣がないときはこの熱傳導度の増加と云ふことは無いのである。又 Olsen 及び Meyer (14) は、エチレンの水素添加作用の研究を低壓の下に於て行ひ、原子狀の状態を通つて反應は進行すると云ふことを示して居る。かくて水素と酸素との反應に於て水素原子の存在、及び中途に過酸化水素を生ずることは實驗的に證明されたと見るべく、Marshall は反應の機作として次の式を提出した。

(130)

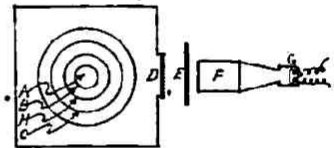
(榎本朝亮) 興奮水銀原子による光化学感應に就て



されど果して(1)の如く反應が進むか、又は Mercurous hydride を生ずる様に進行するかにつき尙疑ひ得べき點もあり、又過酸化水素は果して上の如く分解するかについても未だ不明の點があつて決定的とは云ひ難い。

次に量子成生率を決定し又種々の瓦斯體が水銀蒸氣の吸収に如何なる影響を與ふるかを知らんがために、次の様な装置の下に實驗を行ふた。

- A 冷却水銀燈
- B 眞空の部分
- C 反應器 A と無關係に溫度を調節す。
- H light filter.
- D 水晶窓。
- E シャッター。
- F 鹽素臭素の filter.
- G Mol の熱電堆。



第五圖

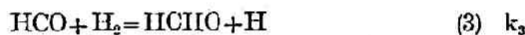
かくて多くの實驗を繰返して居るが却々一致したる値を得難い。最大の成生率として二容積の水素一容積の酸素に對して 6.6 と云ふ値を得た、されど實驗上尙訂正を要すると考へられる點もあり、夫等を計算に入れば成生率は尙増加すべきである。

以上の如く未だ充分なる結果に到達するには至らないので尙之等

を鮮明ならしめんには幾多の實驗的研究を要するのである。されど之等の實驗に於ては、種々の困難を伴ふものであつて就中水銀の酸化物が反應器内に附着して線の透過を妨ぐる事、及び光源の強さを一定に保つことの困難なる事等は、その著しきものである。

(2) フォルムアルデヒドの合成反應

Wood の方法による活性水素は一酸化炭素と反應して、フォルムアルデヒドを生ずる事は Bonhoeffer (15) により示された所であり、Taylor 及び Marshall も亦 Cario 及び Frank の方法による活性水素を用ひて、フォルムアルデヒドを得た事は既に述べた所である。Marshall はこの反應についても前と全く同様の方法を用ひて研究を行つた。先ず反應の力學式を求めんため、種々の可能なりと考へ得べき式と實驗の結果とを比較したるに、 $(P_{H_2})(P_{CO})$ なる項を用ふるよりは、 $(\sqrt{P_{H_2}})(P_{CO})$ を用ふる時に於て割合に一致したる値を得た。故に反應速度は原子狀水素の濃度によつて定ると考へられる。次に反應の機作について、



の如く考へ、理論的に力學式を導けば

$$+ \frac{d}{dt}(H) = K_1 I \left(\frac{H_2}{H_2 + CO} \right) + K_3 (HCO)(H_2) \quad (5)$$

$$- \frac{d}{dt}(H) = K_2 (H)(CO) + K_4 (H)^2 \quad (6)$$

$$+ \frac{d}{dt}(HCO) = K_2 (H)(CO) \quad (7)$$

$$- \frac{d}{dt}(HCO) = K_3 (HCO)(H_2) \quad (8)$$

定常狀態に於ては、(5)=(6) 又 (7)=(8)

(132)

(榎本朝亮) 興奮水銀原子による光化学反応に就て

これから簡単な計算によつて、

$$d/dt(\text{HCOH}) = K \left(\sqrt{1 - \frac{H_2}{H_2 + \text{CO}}} \right) (\text{CO}) \quad (9)$$

$$= K \left(\sqrt{H_2} (\text{CO}) \sqrt{\frac{1}{H_2 + \text{CO}}} \right) \quad (10)$$

なる式を得る。

今此の式を實驗によつて證せんとするも光源の強さを變へて試みることはこの装置を用ひては不可能である。故に今全壓力を變化し爲めに反應速度が如何なる影響を受けるかを見たるに、その結果は(10)式で示さるよりは

$$d/dt(\text{HCHO}) = K (\sqrt{P_{H_2}}) (P_{\text{CO}})$$

にて表はす方よく一致したる値を與ふ。若し此の力學式が正しいものとせば、瓦斯混合物の反應速度は $P^{\frac{3}{2}}$ によつて定まる事となり、高壓の下に於てこの實驗を行ふことは興味ある問題と考へらる。Bonhoeffer が Wood の方法による水素原子を用ひたる實驗では約 0.4mm. の壓であつたに對し、Marshall の場合には殆ど一氣壓を用ひて居る。然して反應速度は前者に比し大なることが認められる。これは後者の場合には高壓を用ひたが爲であるとして説明される。

尙又此れと同様の方法を以て水素と二酸化炭素との反應を試みたるに、同じく反應は進行する。されどその反應速度は極めて少なることを認めて居る。

文 献

- (1) 近森 物理化学の進歩 第一卷 51
- (2) Cario and Frank, Zeit. f. Physik, 11, 161 (1922)
- (3) Marshall and Taylor. J. Phys. Chem; 29, 1140 (1925)
- (4) Marshall, J. Phys. Chem; 30, 34 (1926)
" 30, 1078 (1926)
" 30, 1634 (1926)
- (5) Bodenstein, Zeit. Phys. Chem. 29, 665 (1899)
- (6) Bone and Wheeler, Phil. Trans; 206A, 1 (1906)
- (7) Langmuir, Trans. Faraday Soc, 17, 621 (1921)
- (8) Norrish and Rideal. J. Chem. Soc; 127, 787 (1925)
- (9) Griffith and Shutt, J. Chem. Soc; 123, 2752 (1923)
- (10) Wood, Proc Roy. Soc. 106A, 679 (1924)
- (11) Stuart, Zeit. f. Physik; 36, 262 (1925)
- (12) Taylor, Trans. Faraday Soc; 21, 560 (1926)
- (13) Rideal and Hirst, Nature, 116, 889 (1925)
" 117, 449 (1926)
- (14) Olsen and Meyer, J. Amer. Chem. Soc; 48, 389 (1926)
- (15) Boehm and Bonhoeffer, Zeit. Phys. Chem; 119, 385 (1926)