

過酸化水素の分解機構

水 渡 英 二

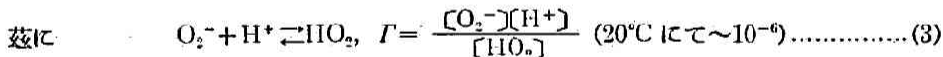
緒 言

過酸化水素の水と酸素への分解反応に關しては古來種々の立場より多くの研究がなされてゐる。即ち熱に依る分解、光に依る分解(最近は X 線に依る分解²⁹⁾⁻³¹⁾、及び接觸分解等にして、尙接觸分解は①有機物質たる酵素に依る觸媒反應、②同じく微不均一系なるが無機物質である主としてコロイド狀に分散した金屬又はその酸化物に依る觸媒反應③それに對し並通の金屬片による觸媒反應、及び④金屬鹽、ハロゲン酸等に依る均一系のイオン觸媒反應に區別せられる。而して水溶液に就ての研究が多く、過酸化水素蒸氣としての研究は僅か、Hinshelwood,²⁴⁾ Elder & Rideal²⁵⁾ 等¹³⁾¹⁶⁾ に止まる。その分解速度の測定手段には主として滴定又は酸素瓦斯定量に依る化學分析法が用ひられてゐる。

扱、その分解機構に關する最近の理論は Haber u. Willstätter⁵⁰⁾ (1931) が酵素分解の際提出した基連鎖説 (Radikalketten Theorie) を基礎として發展して來た。それは過酸化水素は先づ一次的に分裂し、そこに出來た水酸基が次の(1)(2)なる連鎖を起し水と酸素とを生ずるとなすのである。



尙、分解が水素イオンの濃度に大いに關係する事實と溶液中に於ける HO_2 基に關する Weiss⁵¹⁾ の詳細なる研究とから(2)式は次の如く改良された。



の平衡が成立してをり、過酸化水素自身にも次の如き平衡狀態が存在してゐる。



この(1)と(2)又は(2')の連鎖機構を Haber u. Willstätter 連鎖式と呼ぶ事にする。

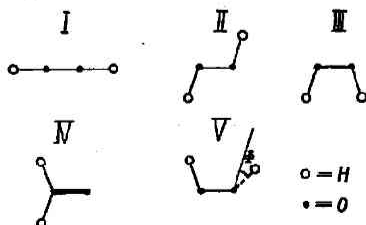
然らば第一次反應が如何にして起るか、連鎖が如何に切れるか、又反應速度論的にどの様に實驗結果に適合するか等、以下主として光分解⁷⁾⁻²²⁾ 並に金屬に依る接觸分解³²⁾⁻⁴⁹⁾ に關し最近の諸研究を概括的に紹介しようと思ふ。

過酸化水素の構造

本論に入る前に少しく過酸化水素の構造に就き述べる。酸素原子二個、水素原子二個より成る物質の構造式としては第一圖の五つの型が考へられる。

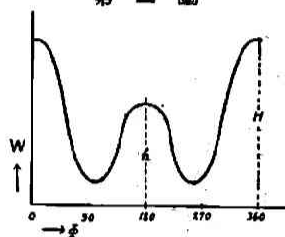
Linton u. Maass¹⁾ は無極性のエーテル及デオクサン溶液中にて過酸化水素の双極子能率を測定し、夫々 2.06×10^{-18} , 2.13×10^{-18} e.s.u. なる價を得た。從つて $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$, $\text{N} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{N}$ 等の如き双極子能率の零なる直線型 I や非

第 一 圖



常に少であるべき型IIは明らかに除外してよい。彼はかゝる双極子能率の大なる事及びパラコア、分子屈折率を考慮して半極性二重結合 $\text{>O} \rightarrow \text{O}$ を有する型IVを採用した。後、Teilacker⁵¹⁾ は型IIIの双極子能率を計算すると上の實測より大きな値 2.47×10^{-18} e. s. u. となるが、若しO-O軸の周りのH原子の自由廻轉を許すならば 2.20×10^{-18} e. s. u. となり大體一致すると述べた。更に、Penney & Sutherland⁵²⁾ は電子對の理論よりして一つのH原子に對する他のH原子の廻轉角 ϕ の種々なる値につき分子エネルギーを計算した。その結果は第二圖に示す如く約 $\phi = 90^\circ, 270^\circ$ に極少が存在し、その中間には $h = 8$ Kcal. 又は $H = 10$ Kcal. なる高きエネルギー状態が横つてをる。従つて常溫に於ける平均運動エネルギーにより自由廻轉をするには少くとも0.3 Kcal. 以下でなければならぬ事を併せ考ふるならTeilackerの自由廻轉説は認められない。型Vが正しいと主張した。

第二圖



他方、Venkateswaran⁴⁾ に依つて過酸化水素(30%溶液)のラマン効果が測定された處、O-O一價結合の振動に相當する 875 cm^{-1} の線は現はれたがO=O二價結合に相當するものは認め得られなかつた。依つて型IVでない事は明らかである。最近、Simon u. Fehér⁶⁾ は99.5%の過酸化水素に就き測定し、O-O一價結合の振動 877 cm^{-1} 、水と同様に變形振動 $1462-1345 \text{ cm}^{-1}$ (max. 1421 cm^{-1}) の現はれる事⁵⁶⁾、及び Kohlrausch⁵⁷⁾ の主張してゐる自由廻轉に際して現はれる筈の二重振動(Doppelfrequenz)のない事等より型Vがこの方面の研究よりしても適當であると述べてゐる。

尚、彼は稀薄溶液につき測定した結果、鹽基性溶液にては(4)式により解離するのみならずO-O結合間に弛みの生ずる事を認めた。これは既に Bredig, Lehmann u. Kuhn²⁰⁾ が吸収スペクトルの鹽基性溶液にて長波長にづれる珍しき實驗結果(後述の第三圖参照)の説明として結合状態の變化にあるとなしてゐるのと一致する。又、Geib u. Harteck²⁾ は低溫(液體空氣の溫度)にて酸素分子と水素原子を作用せしめて得た酸素水素の比1:1の液體が -115°C にて普通の過酸化水素に變ずる事より、これを普通の $\text{HO}-\text{OH}$ に對し新らしき $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O}=\text{O} \end{smallmatrix}$ なる構造のものであらうと述べてゐる。

以上よりして普通の過酸化水素の構造は少くとも型IVでなく $\phi = 90^\circ$ なる型Vが正しいと云ふ結論に達する。そして分解に際して先づO-O結合が切れると思はれる。

光に依る分解

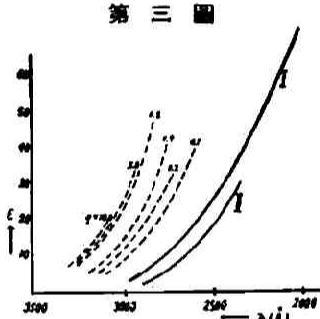
分解理論の發達経過 過酸化水素が光(紫外部)に依り分解する事は古くより知られてゐたが Tian,⁷⁾ Henri & Wurmser⁹⁾ (1913) により始めてその定量的關係が見出され、Mathews & Curtis⁹⁾ によりその分解の一次反應なる事が確かめられた。後、Komfeld¹⁰⁾ (1921) は分解速度が過酸化水素の濃度に無關係にて、吸収した光の量に關係する事を見出した。彼は先づ $(\text{H}_2\text{O}_2)^* \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^* + \text{O}^*$ の如く分裂し、出來た H^* と O^* が他の H_2O_2 に作用して分解が進むとなした。又、Anderson & Taylor¹¹⁾ (1923) は無機の酸、鹽基及び鹽等の影響を研究し、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OOH}^-$, $* + \text{OOH}^- \rightarrow \text{OOH}^*$ 更にこれが次々に分裂すると説明した。之等の基又はイオンに依り反應の進行する考は當時非常に大膽な假定であつた。

Rice 一派^{12,16)} (1926-7) は分解速度が溶液中に含まれてゐる塵埃粒子に大略比例し、若し充分塵埃を除去すれば $1/3 \sim 1/18$ の速度に減少すると云ふ實驗結果を得た。それより熱分解、光分

解、更に沃素酸による分解までも塵埃粒子表面に於ける不均一系反応であると考へた。即ち光分解にて量子生成率の大なるは、塵埃粒子の光増感作用(塵埃集合體の一個の分子が一個の光量子を吸収し、それが全集合體を“explode”すると假定した。)に歸因するもので、若し塵埃を完全に除去すれば Einstein の光量子説が正しく成立するであらうと述べてゐる。かゝる塵埃説を支持するものに熱分解の方面にて Williams²⁷⁾ 及び Pana²⁸⁾²⁹⁾ の研究がある。彼等は石英、硝子、パラフィン等の種々の容器を用ひて實驗し、分解速度が石英にて大でパラフィンにて最小なる事を見出した。しかして分解は容器及び塵埃粒子の表面にて起つてゐると結論してゐる。

その後、Urey, Dawsey & Rice¹³⁾ 及び Allmand & Style¹⁴⁾ の光の吸収と分解との關係に對する詳細なる研究、Jeu & Alyea¹⁸⁾ 及び Richter¹⁹⁾ の有機抑制劑の影響に對する研究等がある。之等により塵埃説は否定され連鎖説が有力となり次第に分解機構が明らかになつて來た。以下少しく詳細に述べて見ようと思ふ。

第一次反應 過酸化水素の分子吸収スペクトルを見るに第三圖の如くである。横軸(λ)は波長、縦軸(ϵ)は吸収係數にして、曲線(I)は Urey 等の蒸氣及び溶液に就ての測定、曲線(II)は Allmand 等の溶液(中性)に就ての測定である。點線で示したるは Bredig 等²⁰⁾ の鹽基性溶液に對する測定結果にて、附したる數字はアルカリの濃度 $\left(\frac{C_{NaOH}}{C_{H_2O_2}}\right)$ を示す。今長い方の波長 2750 Å は 76.2 Kcal. に相當するので、第一表に示した解離熱と比較すれば第一次反應として考へられる (a) (b) (c) の反應は何れも熱力學的に可能である。



第一表 解 離 熱

	Urey, Dawsey & Rice	Allmand & Style	Bonhoeffer u. Harteck ¹⁷⁾
(a) $H_2O_2 \rightarrow 2OH$	39 Kcal.	56.5 Kcal.	51.9 Kcal.
(b) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$	55.8 "	56.8 "	39.6 "
(c) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + H$	67.3 "		
(d) $H_2O_2 \rightarrow H_2 + O_2$	32.6 "		38.1 "
(e) $H_2O_2 \rightarrow 2H + 2O$	296. "		257.3 "

然し低温放電管内に過酸化水素蒸氣を通じ發光スペクトルを見るに OH 發光帯が存在する。又亜鉛の火花(2025~2138 Å)の照射により發する發光にやはり OH 發光帯が現はれる事實は (a) なる反應に都合がよい。且、構造のハロゲン分子との類似性から 2200~3000 Å の光に依つては $H_2O_2 + h\nu = OH(^2P_{1/2}) + OH(^2P_{3/2})$ の反應が起つてゐると推論される。¹³⁾

尚、第二表の如く反應の溫度係數が光の波長小になれば減少するが過酸化水素の濃度に無關係なる事より光は第一次反應にのみ關係すると云へる。¹⁴⁾ 以上述べた處よりしても、又前述の分子構造より考へても第一次反應が $H_2O_2 + h\nu = HO + OH$ に従ふのは確定的である。

反應形式 最近 Komfeld²²⁾ は反應形式として次の諸式を提出した。



第 二 表 温度係数と活性化熱

H ₂ O ₂ 溶液の濃度	暗黒分解に於ける 温度係数	光分解に於ける温度係数		
		365μμ	307μμ	275μμ
10.5 M	2.96	1.43	1.35	1.26
7.5 "	2.66	1.39	1.38	1.28
1.3 "	2.83	1.45	1.40	1.29
平 均	2.83	1.42	1.38	1.28

活性化熱.....5850 cal. | 5380 cal. | 4120 cal.

活性分子の分数..... 4×10^{-5} | 9×10^{-5} | 80×10^{-5}

(附) 接觸反應に於ける活性化熱

觸 媒	活 性 化 熱	測 定 者
な し	18,000 cal.	Pana ²⁹⁾
沃 度 イ オ ン	13,500 "	Walton
第 二 鉄 イ オ ン	12,400 "	Haber u. Weiss ³⁰⁾
白 金 コ ロ イ ド	11,700 "	Bredig u. v. Berneck ³²⁾
リバー・カタラーゼ	5,500 "	Williams ²⁷⁾



茲に連鎖開始の (5) 式は前節の論述より明らかである。連鎖反應式として Haber u. Willstätter 連鎖式を引用した。分解速度が吸収された光のエネルギーの強さの平方根に比例する事より連鎖は二つの連鎖基同志の反應により切れると考へられるが、その内 OH 基同志の再結合の反應は起らず $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ となる事が別に解つてゐる。³⁸⁾ 従つて連鎖終止の反應として簡単に (6) 式を選んだのである。

之等の式より反應速度式として

$$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_1 I + k_2 [\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_3 [\text{O}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2] \dots\dots\dots (7)$$

を得る。茲に I は吸収された光のエネルギーを表す。定常状態を考へるに

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = 2k_1 I - k_2 [\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_3 [\text{O}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2] - k_4 [\text{OH}][\text{HO}_2] = 0 \dots\dots (8)$$

$$\frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = k_2 [\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3 [\text{O}_2^-][\text{H}_2\text{O}_2] - k_4 [\text{OH}][\text{HO}_2] = 0 \dots\dots\dots (9)$$

にて、(7)(8)及び(9)式より

$$v = 2k_1 I + 2 \frac{1}{\sqrt{[\text{H}^+]/\Gamma}} \sqrt{\frac{k_2 k_3}{k_4}} \sqrt{k_1 I} [\text{H}_2\text{O}_2] \dots\dots\dots (10)$$

茲に後述の如く連鎖の長さの大なる事より連鎖開始量の二倍($2k_1 I$)を連鎖数に對し省略すれば

$$v = 2 \frac{1}{\sqrt{[\text{H}^+]/\Gamma}} \sqrt{\frac{k_2 k_3}{k_4}} \sqrt{k_1 I} [\text{H}_2\text{O}_2] \dots\dots\dots (10')$$

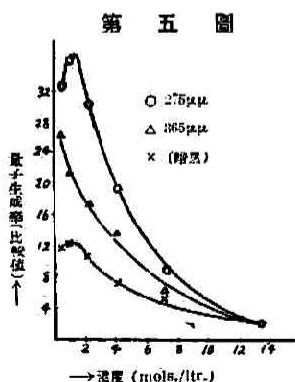
となる。即ち分解速度は過酸化水素の濃度と吸収した光の強さの平方根に比例する。

この条件は中性溶液に就てはよく実験結果を満足する。その一例を圖示すれば第四圖の如くである。從軸は一時間に分解した分子量を同一時間内に吸収した光量子数の平方根で割つたもの、横軸は過酸化水素溶液の濃度(規定)である。但、波長 $3110\text{\AA}$ の光を使用してゐる。これを見るに $0.6 \sim 0.04$ 規定の間ではよく一致してゐる。 0.04 規定以下の濃度にては傾斜は急となつてゐるが、これは連鎖基の濃度小なる場合は互の反應よりも器壁又は不純物により連鎖の切れる方多き爲、分解速度は $\sqrt{I}$ の代りに I に比例する事を示す。

以上中性溶液に就て述べたが、酸性溶液及び鹽基性溶液に於ても直線の傾斜を異にするのみで略同様の關係が成立する。

連鎖の長さ 上述の如く過酸化水素の光分解の速度は濃度一定なれば $v = k\sqrt{I}$ に従ふ。今光の通過するスリットの前に一部分切りたる廻轉板を置けば光の照射は週期的に遮斷される。一廻轉に要する時間 (T) の内 τ だけ照射されるとする。反應が光の照射中のみ續き暗黒期間には起らぬ場合は $v_1 = k\sqrt{I} \frac{\tau}{T}$ である。反應が連鎖機構を有するとき二つの場合が出来る。連鎖の繼續時間を θ とすると、① $\tau \gg \theta$ の時は前と同様であるが、② $\tau \ll \theta$ の時即ち反應が連鎖に依り暗黒間も起つてゐる時は $v_2 = k\sqrt{I \frac{\tau}{T}}$ となる。 τ/T は廻轉板の速さには無關係であるが、 $\tau = \theta$ の處にて反應速度は一つの値 (v_1) より他の値 (v_2) に變る。從つてその變化する時の廻轉速度より θ が解る。この方法に依る測定値は約1秒である。¹⁴⁾

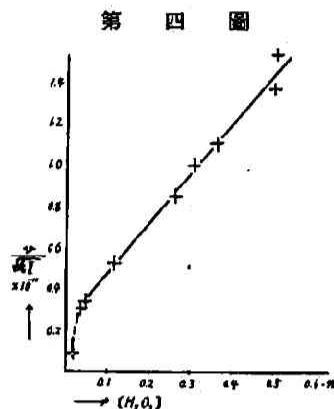
次に測定結果より量子生成率を出して見るに Kornfeld¹⁰⁾ 7~80, Allmand¹¹⁾ 4~100, Qureshi¹²⁾ 3~11 である。量子生成率は第五圖より解る如く波長小なる方が大にして、又過酸化水素の濃度が増加するに従ひ増大し極大値に達した後減少するものである。¹¹⁾¹⁵⁾ 熱分解の場合にも極大値の現はれるのは興味あり、兩者の分解機構が同一である爲かと思はれる。



各條件により異なるが大體光量子一個に依り $10 \sim 200$ 個の過酸化水素分子を分解する割合にて、この數値は連鎖の長さの最小値を示すものである。然し光量子を吸収した分子が必ず分裂して連鎖を始めるものではなく、その確率は普通の光化學反應にて $0.1 \sim 0.01$ 程度とされてゐる。從つて連鎖の長さの最大値としては $2,000 \sim 20,000$ とすればよいだらう。²¹⁾ 又熱力學的に考へ

温度係數より活性化熱 (E) を算出し、更に光を吸収した分子の内連鎖を開始出来るべく充分活性化されるものの分數 ($e^{-E/RT}$) を求めるに 10^{-5} 程度である。(第二表、比較の爲接觸反應に於ける活性化熱も附記した。)即ち光を吸収した分子の極く少數のみが連鎖を始める事が解る。之より連鎖の長さは $10^4 \sim 10^5$ 程度であらう。¹⁴⁾

連鎖の長さを求める他の方法には Christiansen の負觸媒理論によるものがある。石炭酸、ペ



ンデル・アルコール、レゾルシン、アミン等その他多くの有機物の極少量を加へる事により過酸化水素の光分解は非常に遅くなるのである。それは抑制剤分子により連鎖が切られる爲にして、その時の反応速度は $v = \frac{K}{k_1 + k_2 C}$ で表はされる。茲に K は最初の連鎖の數即ち連鎖の続く確率、 k_1 は抑制剤を入れぬ純溶液に於ける即ち反応自身により連鎖の切れる確率、 $k_2 C$ は連鎖基と抑制剤分子の衝突により連鎖の切れる確率にして、 C は抑制剤の濃度、 k_2 を抑制力と云ふ。連鎖の長さは $1/k_1$ である。Jeu & Alyea の測定によれば 540~2000, Richter によると 33~38 である。比較の爲酵素反応の場合を見るに Alyea & Pace⁽¹⁸⁾ 2000, Richter⁽¹⁹⁾ $10^4 \sim 10^7$ と出してゐる。

要するに過酸化水素の光分解は、先づ光により過酸化水素分子が二個の水酸基に分裂し（第一次反応）、それにより始まる連鎖機構の第二次反応（暗黒反応）により水と酸素瓦斯を生ずる。然してその連鎖は非常に長いものである。

金属に依る接觸分解

過酸化水素の接觸分解は最初 Thenard の研究する處にして、Bredig 及びその共同研究者⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾ は固體狀又は 'Anorganische Fermente' と彼等の稱したコロイド狀の主として白金金属に依る分解の詳細なる研究を遂げた。その後多くの興味ある實驗結果の集積に拘らず、その分解機構に關しては觸媒金属が一度酸化物となる説⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾ 又は單に過酸化水素分子と金属コロイド粒子の衝突活性化説⁽²⁵⁾ 等あるのみにて未だ明らかでなかつた。最近 Weiss⁽²⁶⁾ は Haber u. Willstätter の連鎖機構を借用すると共に、その連鎖基の生成に對しては觸媒たる金属の自由電子に基くとする從來と異なる新らしき見地に立つ興味深き理論を發表した。以下主としてそれに就き述べて行こう。

Weiss の觸媒作用の電子理論 總ての金属は Pauli-Sommerfeld の説によれば Fermi-Dirac の分布法則に従ふ準自由電子 (quasi free electron) を貯藏すると考へられる。かゝる金属中の電子が或る狀況により金属と溶液の界面にある過酸化水素分子を次の如く分解する事が出来ると簡単に假定する。



即ち金属表面の原子の作用を金属イオンと同様に考へるものである。茲に重要な事は OH 基を生ずる爲めには一個の電子により（一價的）に分割されねばならぬ。この他

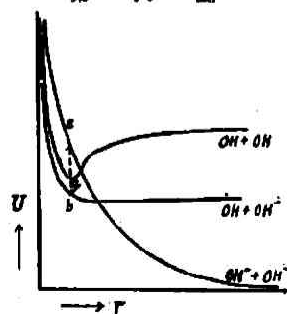


の如く OH^- イオンが同時に二個出来る反應も考へられるが、之は後に述べる實驗結果よりしても、又理論的にポテンシャル曲線よりしても明らかに起り難い。即ち第六圖にて解る如く Franck-Condon の理論により a なる状態の H_2O_2 分子が OH 基と OH^- イオンになるには b に行けばよいが、二個の OH^- イオンになるには先づ c に上らねばならぬ。斯の如くエネルギー關係よりしても前者の方が起り易い。

(11) 式に従へば過酸化水素は金属電子により還元されたと考へられる。即ち過酸化水素自身は酸化剤として作用してゐるのである。鹽基性溶液にては前述の如く (4) 式により HO_2^- イオンの多量が存在してゐるので



第六圖



なる陰イオンが金属に電子を與へる作用が重要となる。此處では過酸化水素は HO_2^- イオンの形にて還元剤として作用してゐる。斯して明らかに過酸化水素は酸化と還元との二つの異なる作用をなし得る事が解る。

扱、金属より電子が逃げるにはその表面にてポテンシアル障壁を越さねばならぬ。 H_2O_2 分子が OH 基と OH^- イオンとになるに必要なエネルギー (E) は H_2O_2 分子が二個の OH 基になる解離エネルギー ($D_{\text{H}_2\text{O}_2}$) とその一個の OH 基が OH^- イオンになるエネルギー即ち OH^- イオンの電子親和力 (E_{OH}) との代数和である。尚ほ金属表面の吸着相に於いて反應する爲最初の状態 (H_2O_2) と最後の状態 ($\text{OH} + \text{OH}^-$) の吸着エネルギーの差 ΔA を考慮せねばならぬ。従つて $E = D_{\text{H}_2\text{O}_2} - E_{\text{OH}} - \Delta A$ となる。茲に OH 基の強き吸着よりして ΔA は正の値である。故に金属の work function 即ち電子を放出するに要するエネルギーを ϕ とすれば

$$E_{\text{OH}} + \Delta A - D_{\text{H}_2\text{O}_2} > \phi$$

なる關係が満足する時(11)式により H_2O_2 分子は分裂し、出來た OH 基により連鎖が開始する。この關係は ϕ 又は ΔA を任意に變へる事により實驗的に檢し得る。

電解に依る接觸分解 金属表面に負電壓 ($-V_c$) を與へる事により最も簡単に且つ直接的に ϕ を ϕ' に減少せしめ、電子の移行を容易となし得る。その程度は $\phi' = \phi - eV_c$ である。水銀及び輝いた白金片は過酸化水素分解の觸媒として餘り有効でないが、陰極分極作用に依り同一條件にて普通の場合よりもずつと強き接觸作用を示す。²⁰⁾ 之は上の見地より期待し得る處である。

攪拌器として白金又は混汞した白金板を用ひ、同時にそれを陰極として過酸化水素溶液を電解し、陰極より發生する氣體を集めて定量した。その代表的結果を集めたるに第三表の如くである。

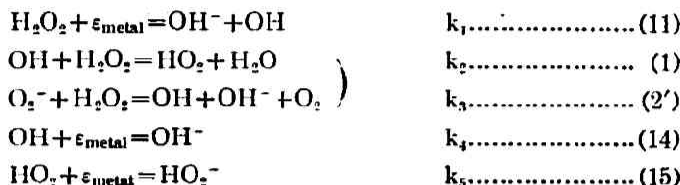
第 三 表

	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mols./ltr.	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ mols./ltr.	$\gamma = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$	電 流 amps./cm ²	陰極に生ずる ガス中の O_2 ガス の容積比%	1 Faraday に対 する O_2 の比數	備 考
1	0.445	0.119	3.74	0.053	34	7.54×10^{-3}	白金陰極
2	0.407	0.119	3.45	0.026	16	5.70×10^{-2}	
3	0.482	0.012	41.6	0.013	86	2.03×10^{-1}	
4	0.360	0.0625	5.76	0.026	19	1.0×10^{-1}	
5	0.350	0.0625	5.65	0.040	10	5.0×10^{-2}	
6	0.216	0.119	18.10	0.010	20	3.0×10^{-2}	水銀陰極 (白金アマル ガム)
7	0.233	0.0119	19.60	0.040	13	3.0×10^{-2}	
8	0.500	0.0115	43.5	0.010	60	6.0×10^{-2}	
9	0.532	0.0115	46.3	0.030	82	2.7×10^{-1}	
10	0.800	0.0111	72.1	0.030	100	1.5×10^{-1}	
11	0.941	0.0005	1882	0.0040	100	3.93	
12	0.941	0.0005	1882	0.0045	100	2.23	
13	0.470	0.0005	940	0.0067	100	2.10	
14	0.470	0.005	94	0.024	100	0.44	
15	0.050	0.001	50	0.007	100	0.19	
16	0.021	0.005	4.2	0.023	發生セズ		

γ の小なる時即ち酸性度大なるときは 水素瓦斯のみ又は 水素酸素兩瓦斯の混合であるが、 γ

が大となると酸素瓦斯のみ出るを認めた。最良の條件では第11行の如く 1 Faraday に對し4モルの酸素が生じてをり Faraday equivalent は約 60 倍である。尙 1 Faraday に對する酸素發生量は γ と略比例する結果となつてゐる。

この際の反應機構を次の如く考へる。



茲に (14) (15) 式は (11) 式と同様負電壓により好都合となる。同時に $\text{M} = \text{M}^+ + \varepsilon$ により金属表面に陽イオンを生じ、この中和に用ひられる電子は電流により補はれる。

上式よりして 1 Faraday に對し發生する酸素瓦斯の量として

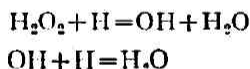
$$\frac{d(\text{O}_2)}{dF} = \frac{k_2[\text{HO}_2^-]}{2k_1 + k_2[\text{O}_2^-] \left[1 - \frac{[\text{H}^+]}{F}\right]} \dots\dots\dots (16)$$

酸性溶液にては $2k_1 \gg k_2[\text{O}_2^-] \left[1 - \frac{[\text{H}^+]}{F}\right]$ と考へられるから

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dF} \sim \text{prop.} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \sim \text{prop.} \gamma \dots\dots\dots (16')$$

にして實驗結果と一致する。

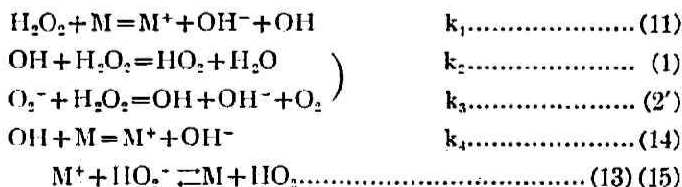
酸性度大なるときは上式にて説明不充分にして、實驗結果の水素瓦斯の出来る事は水素イオンの放電と水素原子の水素分子への結合が重要となる事を示す。この際は一部には



に従ふ何ら瓦斯發生を伴はない分解も起つてゐると考へられる。

要するに、過酸化水素は金属電子を得て分裂し連鎖を始めるのであるが、連鎖基の吸着エネルギーの高き爲連鎖の活性中心は金属表面より溶液に擴散する事困難である。故に専ら反應は吸着相に起る "surface chain" により進むもので、且つその連鎖は短いと思はれる。

貴金属 (Pt, Au, Pd) に依る接觸分解 固體狀又はコロイド狀の貴金属による分解にも次の如く同様な機構を與へて見る。



之等の式より分解速度式として

$$-\frac{da}{dt} = 4k_1 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] - I''} [\text{H}_2\text{O}_2] \dots\dots\dots (17)$$

が得られる。茲に I'' は吸着相に於ける HO_2 基の解離恆數にて、 a は溶液中にある過酸化水素の分析的な濃度 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ と $[\text{HO}_2^-]$ の和) を表し、過酸化水素の眞の濃度との關係は

$$[H_2O_2] = \frac{a[H^+]}{K + [H^+]} \text{ である.}$$

この種金属による接触分解の顕著な特性は pH 約 12 の水素イオン濃度に反応速度の極大の存する事である。これより強き酸又はアルカリ溶液に於ては寧ろより安定である。第四表は水素イオン濃度と 50% 分解時間の曲線より得た極大の水素イオン濃度を集めたのである。

第 四 表

金 属	$[H^+]_{max}$	$[H_2O_2]$ mols./ltr.	實 験 者
白金コロイド 3.3×10^{-6} mols./ltr.	5.0×10^{-13}	0.022	Bredig u. v. Bernneck ⁽³²⁾
白金板	3.2×10^{-13}	0.125	Rius ⁽³²⁾
金コロイド 1.25×10^{-5} mols./ltr.	6.0×10^{-13}	0.045	Bredig u. Reinders ⁽³⁴⁾
パラジウム・コロイド 1×10^{-5} mols./ltr.	1.6×10^{-13}	0.100	Bredig u. Fortner ⁽³⁵⁾

この事實は理論的にも容易に導かれる。即ち(17)式を $[H^+]$ に關し微分してそれを零に置く事より

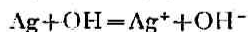
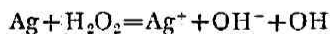
$$[H^+]_{max} = \frac{K I'}{K - I'} \dots \dots \dots (18)$$

を得る。又 $[H^+]_{max}$ は過酸化水素の濃度及び金属の性質に無關係である事もよく一致する。

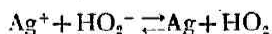
今過酸化水素の解離恒数 K を吸着相に於ても溶液相と同一と考へ、(4) 式の 1.2×10^{-12} なる値を(18)式に入れると I' は $\sim 10^{-13}$ となり溶液中の値 (I) $\sim 10^{-6}$ と異なる。この差は HO_2 基が O_2^- イオンより強く吸着される爲(3)式の平衡が右に移行すると考へ容易に説明出来る。

Bredig 一派に依つてよく研究された處である KCN, Na_2S , CO 等が強き毒作用を呈する事は、これらの物質は金属表面にてその原子とある種の配位表面化合物 (co-ordination surface compound) を形成し、Stoner の所論 “inert gas” electron shell が出来る。かゝる完全電子殻よりの電子の移行は抑制され従つて過酸化水素の分解を不可能にすると説明すればよい。

銀に依る接触分解 銀に依る分解には Mc. Intosh⁽⁴¹⁾ 及び Wiegel⁽⁴⁵⁾ の研究がある。コロイド状の銀は一部過酸化水素に溶解する。この際は互素は發生せず、多分



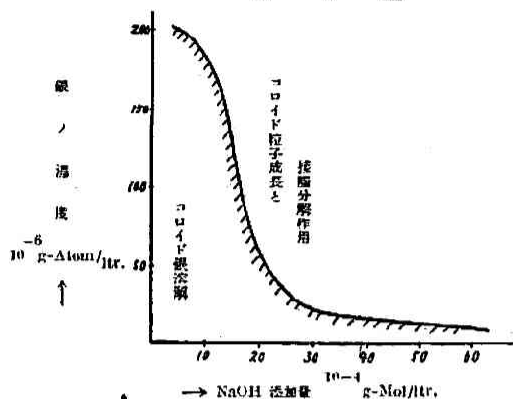
に従ひ過酸化水素は酸化剤の作用をなすのであらう。銀コロイドの量が増加すると



の反應が起り銀と HO_2 基を生ず。 HO_2 基は Haber u. Willstätter 連鎖に依つて強き分解を續行し、銀はコロイド粒子上に沈積し粒子の擴大現象により溶液の色が次第に變化する。

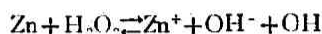
上式より定常状態 $\frac{d(HO_2)}{dt} = 0$ を考へて導かれる $[Ag^+][HO_2^-] = \text{const.}$ なる關係は Wiegel の實驗的に求めた銀濃度と鹽基性度の關係(第七圖)によく一致する。

第七圖



亜鉛に依る接觸分解 水の存在に於て Zn, Cd, Fe 等の自己酸化により過酸化水素の生ずる事⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾より、これらの金属には貴金属の如き接觸分解の作用がないと思はれて來た。これは上述の理論よりは不可解であるが、新しく實驗した結果適當な條件の下ではやはり分解し得る事を發見した。

金属亜鉛表面上にては先づ



により一價の亜鉛イオンを生ずべきであ

る。然し實驗にて Zn^+ は検出し得ず、 Zn^{++} が生じてゐる。之は



に依るか、又



に依るのであらう。何となれば、乾燥せるエーテル又はアミール・アルコール中では分解は起らず、水が重大な役割をなしてゐると思はれる。尙、この亜鉛に依る分解の場合も水素イオン濃度が非常に影響する。

以上の如く電子觸媒説は種々の金属の場合を充分説明出来るのである。

金属鹽に依る分解(均一系觸媒反應)

Haber u. Weiss⁽⁵¹⁾ は鐵鹽による分解を獨特なる實驗方法に依り檢し興味ある研究を發表してゐる。その結果の概要を略述する。彼は從來の鐵=酸素化合物の中間物に依る説明⁽⁵⁰⁾⁻⁽⁵²⁾を排し、Haber u. Willstätter 連鎖式を取り入れ次の如き反應式を出した。



(19)式は金属による接觸分解の場合と同様である。閉鎖反應に關しては充分な吟味がなされてゐる。之等より

$$[\text{OH}] = \frac{k_1}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2], \quad [\text{HO}_2] = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} [\text{H}_2\text{O}_2]$$

更に
$$-\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_1 [\text{Fe}^{++}] [\text{H}_2\text{O}_2] + 2 \frac{k_1 k_2}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad \dots \dots \dots (21)$$

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad \dots \dots \dots (22)$$

$$-\frac{d(\text{Fe}^{++})}{dt} = 2k_1 [\text{Fe}^{++}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \dots \dots \dots (23)$$

を得る。注目すべきは過酸化水素の濃度と一次的な簡單な關係にない事である。茲に(21)式と(23)式より消費率 n を考へ、實驗的には平均消費率 n' を求める。

$$n = \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{d(\text{Fe}^{++})} = 0.5 + \frac{k_2}{k_4} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

$$n' = \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{d(\text{Fe}^{++})} = \frac{\int_0^t \left[0.5 + \frac{k_2}{k_4} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe}^{++}]} \right] dt}{t}$$

これは明らかにある時間中の反応連鎖の長さである。何となれば連鎖の長さは反応式より解る如く Fe^{++} イオン一個が失はれるに對し現はれる酸素分子の數により測られる。しかしてこの極小値は0.5にて、その時(19)式と(20)式のみとなる。即ち



なる化學量論的關係となり酸素瓦斯の發生がない、依つて解る如く同一反應にても僅かの條件の差により連鎖機構ともなり階段機構ともなるもので、この事實は他の場合にも起り得る現象であらう。

この他銅鹽による分解、又はハロゲン酸による分解に就いてもこの考へが應用出来ると思はれる。最後の酵素に依る分解に就いては略してをく。

結 語

以上の如く Haber u. Willstätter が酵素分解の際提出した連鎖機構を Haber u. Weiss が均一系接觸分解に、Kornfeld は光分解に、更に Weiss は金屬による不均一系接觸分解に適用し大體よく實驗事實を説明する事が出来たと思ふ。勿論夫々第一次反應、閉鎖反應及び連鎖の長さは異なるが同一連鎖機構により諸種の分解作用が説明出来る事は面白く、又金屬觸媒作用をその自由電子に基くとする Weiss の説は注目に値すると思はれる。(昭和十一年二月)

文 献

- | | |
|--|---|
| 1) Linton, E. P. u. Maass, O., Canadian J. Res., 7, 81 (1932). | 12) Rice, F. O. & Kilpatrick, M. L., ibid., 48, 2099 (1926); J. Phys. Chem., 31, 1507 (1927). |
| 2) Geib, K. H. u. Hardeck, P., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 65, 1551 (1932). | 13) Urey, H. C., Dawsey, L. H. & Rice, F. O., J. Am. Chem. Soc., 51, 1371 (1929). |
| 3) Theilacker, W., Z. physik. Chem. [B], 20, 142 (1933). | 14) Allmand, A. J. & Style, D. W. G., J. Chem. Soc., 1930, 596, 606. |
| 4) Venkateswaran, S., Phil. Mag., 15, 263 (1933). | 15) Qureshi, M. & Rahmann, M. K., J. Phys. Chem., 36, 664 (1932). |
| 5) Penney, W. G. & Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Phys., 2, 492 (1934); Trans. Farad. Soc., 30, 898 (1934). | 16) v. Elbe, G., J. Am. Chem. Soc., 55, 62 (1933). |
| 6) Simon, A. u. Feliér, F., Z. Elektrochem., 41, 290 (1935). | 17) Bonhoeffer, K. F. u. Hardeck, P., Grundlagen der Photochemie, 126, 159 (1933). |
| 7) Tian, Compt. rend., 151, 1040 (1910); 156, 1601, 1879 (1913). | 18) Jew, K. K. & Alyea, H. N., J. Am. Chem. Soc., 55, 575, 4801 (1933). |
| 8) Henri, V. & Wurmser, R., ibid., 157, 126, 284 (1913). | 19) Richter, D., J. Chem. Soc., 1934, 1219. |
| 9) Mathews, J. H. & Curtis, H. A., J. Phys. Chem., 18, 166, 521 (1914). | 20) Bredig, G., Lehmann, H. L. u. Kuhn, W., Z. anorg. Chem., 218, 16 (1934). |
| 10) Kornfeld, G., Z. wiss. Phot., 21, 66 (1921). | 21) Semenov, N., Chemical Kinetics and Chain Reaction, 419 (1935). |
| 11) Anderson, W. TH. & Taylor, H. ST., J. Am. Chem. Soc., 45, 650, 1210 (1923). | 22) Kornfeld, G., Z. physik. Chem. [B], 29, 205 (1935). |
| | 23) Clayton, W., Trans. Farad. Soc., 11, 164 (1915). |

- 24) Hinshelwood, C. N. & Pricard, C. R., J. Chem. Soc., **123**, 2726 (1923).
- 25) Elder, L. W. & Rideal, E. K., Trans. Farad. Soc., **23**, 545 (1927).
- 26) Rice, F. O. & Reife, O. M., J. Phys. Chem., **31**, 1352 (1927).
- 27) Williams, B. IL, Trans. Farad. Soc., **24**, 245 (1928).
- 28) Pana, C., *ibid.*, **24**, 486 (1928).
- 29) Risse, O., Z. physik. Chem. [A], **140**, 133 (1929).
- 30) Fricke, H., J. Chem. Phys., **3**, 364 (1935).
- 31) Hoed, D. & Spiers, C. W. F., Z. physik. Chem. [A], **173**, 412 (1935).
- 32) Bredig, G. u. v. Berneck, R. M., Z. physik. Chem., **31**, 259 (1899).
- 33) Bredig, G. u. Ikeda, K., *ibid.*, **37**, 1 (1901).
- 34) Bredig, G. u. Reinders, W., *ibid.*, **37**, 323 (1901).
- 35) Bredig, G. u. Fortner, M., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **37**, 798 (1904).
- 36) Bredig, G. u. Teletow., Z. Elektrochem., **12**, 581 (1906).
- 37) Tanatar, S., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **36**, 199 (1903).
- 38) Paul, C. u. Amberger, C., *ibid.*, **37**, 124 (1904).
- 39) Sand, H. J. S., Z. physik. Chem., **51**, 641 (1905).
- 40) Senter, G., *ibid.*, **52**, 737 (1905).
- 41) Tartar, H. V. & Schaffer, N. K., J. Am. Chem. Soc., **50**, 2604 (1928).
- 42) Rius, A., Z. Elektrochem., **36**, 149 (1930).
- 43) Heath, M. A. & Walton, J. H., J. Phys. Chem., **37**, 979 (1933).
- 44) Mc. Intosh, D. M., *ibid.*, **6**, 15 (1902).
- 45) Wiegel, B., Z. physik. Chem. [A], **143**, 81 (1929).
- 46) Schönlein, J. prak. Chem., **78**, 63: 79, 65.
- 47) Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **26**, 1471 (1893).
- 48) Moelwyn-Hughes, E. A., Kinetics of Reaction in Solution, 290, 203 (1933).
- 49) Weiss, J., Trans. Farad. Soc., **31**, 1547 (1935).
- 50) Bohanson, v. L. & Robertson, A. C., J. Am. Chem. Soc. **45**, 2492, 2512 (1923).
- 51) Spitalsky, E. & Petin, N., Z. physik. Chem. **113**, 161 (1924).
- 52) Kuhn, R. u. Wassermann, A., Ann. Chem., **503**, 203 (1933).
- 53) Haber, F. & Weiss, J., Proc. Roy. Soc. [A], **147**, 332 (1932).
- 54) Haber, F. u. Willstätter, R., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **64**, 2844 (1931).
- 55) Weiss, J., Trans. Farad. Soc., **31**, 668 (1935).
- 56) Weiler, J., Naturwiss., **23**, 127 (1935).
- 57) Kohlraush, K. W. F., Z. physik. Chem. [B], **18**, 61 (1932); Naturwiss., **22**, 166 (1934).
- 58) Bonhoeffer, K. F. u. Pearson, T. G., Z. physik. Chem. [B], **14**, 1 (1931).