

理學博士堀場信吉君の「化學反應速度の熱解析」に對する

授賞審査要旨

化學反應速度の測定は化學反應の機構を究むる爲めに最緊要なる方法なり。而して此の問題に就ての在來の研究に於てはその測定は主として化學分析法に依り、唯或特別の場合に於て反應系の物理的性質の變化、其の壓力の増減等が其の測定に利用せられたり。然れども一般に在來の測定方法は極めて迅速なる反應速度の測定に對しては不完全にして、従つて反應機構の闡明に最重要なる初期の反應速度の測定は之れを行ふことを得ざりしなり。堀場君は此點に着眼して約十年前「化學反應速度の熱解析法」と氏が命名せる化學反應の研究の一新法を案出し、爾來この方法を氣態系反應（氣體光化學反應・爆發反應等）及び液態系反應（普通液態系反應・液體光化學反應・酵素の接觸反應・膠質の接觸反應等）の諸種の反應に應用して、在來の研究法の重大なる缺陷を除き、種々の反應に就て從來認むることを得ざりし新事實を發見し、従つて諸種の化學反應の機構の闡明に多大なる貢獻をなせり。

堀場君の創案したる化學反應速度の熱解析法の基本原理は次の簡單なる式を以て表し得るなり。

$$\frac{dT}{dt} - \frac{dT'}{dt} = \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

茲に $\frac{dT}{dt}$ は實測に依る反應系の溫度變化、 $\frac{dT}{dt}$ は同系の冷却速度、 $\frac{dT}{dt} - \frac{dT'}{dt}$ は斷熱的加熱速度、 Q は反應熱、 W は系の熱容量、 $\frac{dx}{dt}$ は反應速度を表するものなり。

これを氣體系反應に應用するに當つては反應熱に依る系の壓力増加 ΔP を測定し、(1)式の $\frac{dT}{dt}$ に相當する $\frac{d\Delta P}{dt}$ を求め、 $\frac{dT}{dt}$ に就ては其の場合に應じて別に適當なる方法により之に相當する $\frac{d\Delta P'}{dt}$ を求め、而して Q 及び W の知識より(1)式を用ひて $\frac{dx}{dt}$ を求むるなり。

この方法は極めて迅速なる速度を定量的に測定する事を得しむるものにして、例へば光化學反應に於て從來未だ測定し得ざりしものなる、光を投射して後反應が定常狀態に至るまでの速度、光を遮斷したる後の後續反應の速度をも此の方法に依り正確に測定することに成功せり。是に於て光化學連鎖機構を極めて詳細に論述する事を得たり。爆發反應に就ても亦同様に成功せり。

これを液態系反應に應用するに當りては現在に於ては系の反應熱に依る加熱速度 $\frac{dT}{dt}$ を直接溫度測定によつて求むるものにして、従つて氣態系に於けるが如き迅速なる速度の測定は不可能なれども、然かも尙在來の如何なる測定法に依るよりも反應の初期の速度を正確に測定することを得しめ、諸種の反應に於て在來全く認むることを得ざりし初期現象の特異性を發見せしめたり。

尙この熱解析法は反應速度の測定と同時に反應熱を容易に然かも正確に測定せしめ得る事はその一つの特徴といふべし。反應熱の測定は在來比較的困難なるものなりしが、堀場君はこの熱解析法のため

めに簡單なる硝子製熱量計を作り、其性能を詳細に研究して反應速度の熱解析に使用し、而してその測定によつて得たる數値を(1)式を積分したるものに適用して容易に反應熱 Q を求め得たり。

右の研究法を應用して堀場君及び其の指導の下に君の門弟等が研究したる主なる事項を左に掲ぐ。

(A) 氣體系反應

(a) 氣體光化學反應

(一) 鹽素及び水素の光化學結合

(二) 鹽素及び一酸化炭素の光化學的結合

(三) 鹽素を増感劑とせる一酸化炭素の光化學的酸化

(b) 氣體爆發反應

(一) 酸素と水素との混合氣體の爆發及び之れに對するハロゲンの負觸媒作用

(二) 一酸化炭素と酸素との混合氣體の爆發

(B) 液體系反應

(a) 普通液體系反應(光化學反應を含む)

(一) 過酸化水素の光による分解

(二) 有機酸のクロム酸による酸化

(b) 酵素の接觸反應

(一) サツカラーゼの作用

(二) 無機酵素(ブレヂェヒの白金ゾル)の作用

之を要するに堀場信吉君の案出したる化學反應速度の熱解析法は化學反應の機構を闡明するに重要なことは既に發表したる研究結果によりて明かなるが、此の方法の原理に依る測定法は將來益々發展すべき可能性あるが故に此の研究法は化學の進歩に貢獻する所大なるべし。