

# 理學博士堀内壽郎君の「化學反應速度論の理論及實驗的研究」に對する授賞審査要旨

## 緒言

化學系を比較的種類の少い素子多數の集團と認め、其の統計力學的平均性を求めて化學現象を説明せんとする企圖は近時の物理化學の趨勢である。本研究は分子の化學構造及之より考へ得べき變化の様式等に就ては、化學的通念により之を肯定する事他の研究者と同様にして、其等の主要點に關する理論を構成し、反應速度等に關する實測に照して其の當否を決し得る様に計畫し、順次研究系統を擴大せるものである。

此の研究は次の如く大別し得る。

(1) 均一溫度にある熱化學反應の速度に就き其の反應機構を素子集團の性質より導出する統計力學的方法を確實にしたる事。

(2) 水素核の變化として酸鹽基接觸反應の速度と水素イオン濃度との關係より反應機構を決定する一般的方法を確立したる事。

(3) 水素分子の變化として水素の電極反應並に之と密接なる關係ある水素添加反應の機構を探求し

多種多様の現象を支配する根本的要素を把握したる事。

(1) 反應速度理論の研究

從來此の方向に於ける重要な研究は Eyring 等により一九三五年頃より發達せる轉移狀態法（文獻(1)(2)(3)(4)）である。此の方法に於ては一般統計力學に用ひらるるエネルギー構造空間を考へ、反應の原系と生成系とが互に重り合はざる區域にて代表せられ、其間に轉移面といふ鞍部ありて之を通過する代表點の割合によりて反應速度を知り得るものとし、尙若干の假定を加へて計算するのである。堀内君の理論（文獻(5)(6)(8)）は更に一般的のものである。素的反應の起る狀況としては互に重り合はざる始原域と生成域との間には、代表員の滯留時間少き臨界域があつて、之を通過する確率極小なる臨界面が存在する。此の通過の速度は次式で與へられる。

$$V = \frac{kt}{h} \frac{Q^*}{Q}$$

$Q^*$  及  $Q$  は夫々臨界面並に始原域の狀態和を示す。

此の  $V$  は反應速度の上限を與へるものであつて、臨界面にては殆ど運動量の交換なくして其が一飛びに通過せられ、又生成域にては直に熱運動の分配を受け得べき場合には  $V$  は正確に速度を示す。氣體の薄壁流出も其の一例であつて氏は之を流出型反應と名けた。之に反して臨界面に於て運動量が著

しく交換せられ、幾回が出入して後生成域に達する場合には、反應速度はVより著しく小となる。之を瀾散型と名けた。而して化學系が力學的に無關係な同等の反應素子系に分離し得られ、代表點の運動が流出型であり、且つ臨界面の曲率の緩和が消失する特殊の場合には Eyring 等の理論と一致するものであつて、即ち此説は堀内君の瀾散型に屬するもので比較的重い原子の緊密なる結合體が變化する場合なる事が示された。

水素の如き輕原子の反應は流出型として取扱ひ得べきを以て主として之に力が注がれた。Vの實算に於ては部分状態和(文獻(9))なる新概念を導入して種々の場合(文獻(10)(11)(12)(13)(14)(15)(16)(17)(18)(19))に適用して成功した。

## (2) 酸鹽基接觸の研究

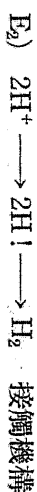
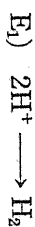
酸又は鹽基とは夫々水素核を與へ又は受くるものを廣く指示するものであつて、此存在に於て起る反應速度に就ては一般的理論と稱すべきものは無かつた。(文獻(20)(21)(22))堀内君は先づ始原状態と生成状態との間の凡ての反應徑路を書下して考察し、反應速度と水素イオン濃度との關係が三種に分ち得べきを明にし、此等につき實測の速度と水素イオン濃度との關係を數式的に決定した。次に之を實驗によりて得たる結果と比較して實際の反應機構を決定した。例へばクロ、フアルムと水との水素交換

反應は律速段階が  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  イオンを生ずる變化なる事を明にし、又フルフルル、セミカルバゾンの生成反應の機構をも明にし其の速度が  $\text{P} = \text{H}_2\text{O}$  に於て極大に達する事實をも説明し得た。(文獻(33))

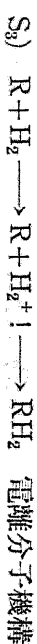
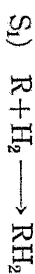
(3) 水素電極反應並に水素添加反應の研究

堀内君の研究の中事實として最效果的なるは此部分に關するものである水素電極反應は二個の水素原子と水素分子との間の變化であつて考察の結果として可能なる反應徑路は次の三種である。

！印は吸着状態を示す。



又水素分子と或不飽和化合物 R との添加反應は同様にして次の三種が可能である。



以上の機構につき各段階中何れが律速段階たるかにより又異りたる場合を生じ、之を實驗により決定し得る爲に定性的推論をなしたる外(文獻(16)(27)(28)(29)(32)(33)(34))最初に述べたる統計力學的理論により

(文獻(12)(13)(14)(15)(33)) 定量的に推論し、斯くして得られたる結論を検證するに適切なる實驗を行つた。  
 (文獻(14)(16)(23)(27)(28)(29)(30)(31)(32)(33)(34)(35)(36)) 或場合には電極上の微細なる電流につき實驗し或場合には重水素を用ひて出所を異にする水素の行動を檢別した。

此の如くして決定せられたる電極機構としては、Ni Fe Au Ag等を電極とする場合には $E_2$ の經路を探り其最後の段階が律速的である。此種のことを接觸機構と名けた。(文獻(14)(23)(27)(28)(29)(37))次にHg Pt Sn等を電極とする場合には $E_3$ の經路を探り其最後の段階が律速的である。此種のことを電氣化學機構と名けた。(文獻(12)(13)(14)(16)(28)(30))

従來水素電極機構の研究が低徊進歩せざりし所以は一般學者が漠然機構を單一なるものと信じたる爲であつて、堀内君が少くとも接觸電化の二種在る事を明にして以來、此考へは海外に於ても問題究の基調となつた事は一九三八年化學進歩年報(Annual report on the progress of chemistry)等により明である。(文獻(57))特にOxford大學講師 Wolfenden氏は之を電極機構二路説(Dual theory)として詳細に紹介し、堀内君の豫言せるところを巧妙なる實驗により立證して居る(文獻(51))其の他最近の英獨露等の發表論文の中に屢引用せられて居るが一々列擧する事は之を省く。

堀内君の説により解決せられたる諸問題の中主要なるものの一はTafelの式である。之は水素電極の陰分極と電流との關係を示す實驗式であつて一九〇五年頃見出され(立獻(38))幾多の學者により實

驗及理論の兩方面より検討せられたが、一も満足すべき結果を得なかつた。(文獻(39)(40)(41)(42)(43)(44)(45)(46)(47)(48)(49)) 然るに堀内君は統計力學的方法により此の實驗式を進出し得、更に其が事實に適合するは或分極範圍に限定せらるべきものであつて、其の以外に於ては少しく變形すべき事を豫言し、自ら精巧なる實驗を行つて其事を實證した。(文獻(14)(36)(50))

所謂重水の電氣分解に於ては輕水素の出行く此速度と重水素のものとの比即ち電解分離率が電極により7附近より3附近に變ずるは、上述の如く其の機構を異にする爲であつて前者は接觸機構後者は電氣化學機構に屬する事が明にされた。又電解分離率の溫度係數は前者に於て大にして後者に於て甚小なる事を推論した。此等は堀内君の實驗及 Wolenden 等の實驗により確證せられた。

水素添加反應は單に學理的のみならず亦大に工業的重要件を有するものであつて、堀内君の研究は此種の問題につき初めて理論の大道より研究の歩を進めたものである。氏の今日迄の結論を要約すれば次の通りである。

ベンゼン、エチレン等の均極性不飽和炭化水素の接觸還元は前掲 $S_2$ の經路を採り、其段階中第二水素の添加が律速的である。之を遂次會合機構と名けた。(文獻(32)(33))カルボニル基の接觸還元はニッケル觸媒の場合には遂次會合機構となるが、白金觸媒の場合には $S_2$ の經路を採り、電離水素分子が中和せられて化合しアルコールを生ずる段階が律速的である。之を電離分子機構と名けた。(文獻(34))

水素電極反應に於ても、有極性液體の存在に於ける水素添加反應に於ても、ニッケルは常に吸着原子を中間とする反應を生じ、白金は常に電離水素分子を中間とする反應を生ずる事實は、兩金屬の電子親和力の差に歸して説明し得た。(文獻(52))近時ニッケル面に酸化物の皮膜を作れば電子親和力が増加し白金のに近くなる事が知られた。(文獻(53))硫化物も亦同様の作用あるべく考察せられる。此の如くしてニッケルを白金化して用うれば反應は電離分子機構となり、有極性分子又は原子團が還元せられ易くなる筈である。(文獻(52)(54))酸化皮膜に於ては實驗的の證明を得(文獻(55))又ニッケル觸媒を以てニトロベンゼンを還元するとき其儘ならば核を還元し硫黄化合物を加ふればニトロ基を還元する事(文獻(58))をも説明し得る。

電離分子機構に於て水素核をとり易きものは其の電位を上げ、電離水素分子はエネルギーを増し之を必要とする徑路を採る反應は遅くなる。(文獻(34))鹽基性物質は水素核をとり易きを以て此の作用あり其の水素添加速度は著しく遅い事が了解せられる。又水素添加に於て之を促進するには氷醋の如き酸性溶媒を用ふる事も説明し得る。

堀内君の不飽和化合物の接觸水素添加に關する學説は海外に於ても Schwab, Taylor 及 Spence; Catalysis (1937) 其他多數の速度論及接觸論に關する最近の成書に引用せられ又多くの論文に記されてあるが列擧する事は之を省く。

重水素の交換反應に就ては堀内君は多數の研究を行ひしが、其中重水とベンゼンとが或狀況に於て直接に接觸交換反應を起す事を見出したるは（文獻(36)）は完全に重水素のみを含むベンゼンの合成の基礎となつたのである。



## 文 獻

- (1) Pelzer 及 Wigner; Z. Physik. Chem. B **15** (1932), 445.  
Wigner; J. Chem. Phys., **5** (1937), 720.  
Wigner; Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 29.
- (2) Eyring; Chem. Phys., **3** (1935), 107.  
Eyring; Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 41.
- (3) Eyring; Ger'shinowitz and Sun; J. Chem. Phys. **3** (1935), 786.
- (4) Evans 及 Polanyi; Trans. Faraday Soc., **31** (1935), 875.  
Evans 及 Polanyi; Trans. Faraday Soc., **34** (1938), 11.
- (5) Horiuti; Bull. Chem. Soc. Japan, Katayama Comm. Vol. **13** (1938), 210.
- (6) Hirota 及 Horiuti; Sc. Pap. I. P. C. R. **34** (1938), 1174.
- (7) Moelwyn Hughes 及 Hinshelwood; J. Chem. Soc. 1932, 230.
- (8) 堀内壽郎; (講演要旨) 日本化學會誌 **59** (1938), 771.
- (9) 堀内壽郎, 廣田鋼藏; (講演要旨) 理研彙報 **18** (1939), 122.
- (10) 廣田鋼藏, 進藤益男; (講演要旨) 理研彙報 **16** (1937), 505.
- (11) 廣田鋼藏, 生嶋正次; (講演要旨) 理研彙報 **16** (1937), 505.
- (12) 廣田鋼藏; (講演要旨) 日本化學會誌 **58** (1937), 573.
- (13) 廣田鋼藏; (講演要旨) 理研彙報 **17** (1938), 147.
- (14) Okamoto; 北海道帝國大學理學部紀要 **2** (3) (1937), 115.
- (15) Horiuti, Hirota 及 Sindou; Sc. Pap. I. P. C. R. 近日出版.
- (16) Horiuti, 及 Ikusima; Proc. Roy. Soc. **15** (1939), 39.
- (17) 堀内壽郎, 廣田鋼藏; (講演要旨) 理研彙報 **18** (1939), 122.
- (18) 堀内壽郎, 森山松夫; (講演要旨) 理研彙報 **18** (1939), 122.
- (19) 三谷光雄; 理研彙報 **18** (1939).
- (20) Brönsted; Chem. Rev. **5** (1928), 45.
- (21) Lowry; Chem. Ind. **42** (1923), 43.
- (22) Skrabal; Trans. Faraday Soc. **24** (1928), 687.
- (23) 堀内壽郎; 學振 **13** 小委員會講演錄 (昭和十四年一月二十日印刷中) 添附講演錄原稿參照.
- (24) 坂元義男; (講演要旨) 日本化學會誌 **58** (1937), 575.  
坂元義男; (講演要旨) 日本化學會誌 **60** (1939), 494.
- (25) Conant 及 Bartlett; J. Am. Chem. Soc. **54** (1932), 2881.
- (26) Okamoto, Horiuti 及 Hirota; Sc. Pap. I. P. C. R. **29** (1936), 223.
- (27) Hirota 及 Horiuti; Sc. Pap. I. P. C. R. **30** (1936), 151.
- (28) Horiuti 及 Okamoto; *ibid* **28** (1936), 231.

- (29) Horiuti 及 Okamoto; Bull. Chem. Soc., Japan, Katayama Comm. Vol. 13 (1938), 216.
- (30) Hirota 及 Horiuti; Bull. Chem. Soc., Japan, Katayama Comm. Vol. 13 (1938), 228.
- (31) 阿本 及 飯島; 理研彙報 16 (1937), 1426.
- (32) Horiuti 及 Polanyi; Trans. Faraday Soc., 30 (1934), 663.
- (33) Horiuti 及 Polanyi; Trans. Faraday Soc., 30 (1934), 1164.
- (34) Horiuti 及 Kwan; Proc. Imp. Acad. Tokio 15 (1939), 105.
- (35) Horiuti 及 Polanyi; Nature 132 (1933), 819, 931, *ibid* 133 (1934), 142.  
Horiuti 及 Polanyi; Acta Physicochim. U. R. S. S. 2 (1935), 305.
- (36) Horiuti 及 Polanyi; Nature 134 (1934), 847.
- (37) Horiuti 及 Okamoto; Trans. Faraday Soc., 32 (1936), 1492.
- (38) Tafel; Z. Physik. Chem. 34 (1900), 200; 50 (1905), 649.
- (39) Kobel; Trans. Am. Electro Chem. Soc. 47 (1925), No. 12.
- (40) 小野田; 日本化學會誌 43 (1922), 491; 44 (1923), 955; 47 (1925), 28.
- (41) Glasstone; J. Chem. Soc. 1924, 2646.
- (42) Bowden 及 Rideal; Proc. Roy. Soc. 120 (1928), 59, 80.
- (43) Bonhoeffer; Z. Phys. Chem. 113 (1924), 199.
- (44) Butler; Trans. Faraday Soc. 19 (1924), 734.
- (45) Volmer; Z. Physik. Chem. 150 (1930), 209.
- (46) Frumkin; Z. Physik. Chem. 164 (1933), 121.
- (47) Guruey; Proc. Roy. Soc. (A) 134 (1931), 137; 136 (1932), 378.
- (48) Fowler; Trans. Faraday Soc. 28 (1932), 368.
- (49) Heyrowsky; Rec. Trav. Chim. 46 (1927), 582.
- (50) 三矢篤; (講演要旨) 日本化學會誌 60 (1939), 495.
- (51) Wolfenden 及 Walton; Nature, 138 (1936), 468.  
Wolfenden 及 Walton; Trans. Faraday Soc. 34 (1938), 436.
- 一  
九 (52) 堀内壽郎; (講演要旨) 日本化學會誌 60 (1939), 494.
- (53) Bosworth; Trans. Faraday Soc. 35 (1939), 397.
- (54) 堀内壽郎, 廣田鋼藏, 小泉正夫; (講演要旨) 理研彙報 18 (1939), 576.
- (55) 小泉正夫; (講演要旨) 理研彙報 18 (1939), 577.
- (56) Kubota 及 Yoshikawa; Japanese Journ. Chem. 2 (1925), 99.
- (57) Bowden 及 Agar; Annual Report on the Progress of Chemistry 35 (1938), 90-113.