

# 高壓に於ける五酸化窒素の分解

城野和三郎

## 緒 論

五酸化窒素の分解はこれ迄研究された所に依れば壓力の非常に廣い範圍に亘つて、又種々の條件の下に於て凡て一分子反應である。それ故にこの反應は化學反應の機構を研究する上に極めて重要且興味ある反應である。

五酸化窒素の分解は最初 1921 年に Daniels and Johnson<sup>1)</sup> によつて研究され純粹に氣體均一系に於ける一分子反應である事が見出された。その後多くの研究者の報告によればこの反應に對して輻射の影響無く<sup>2)</sup>、容器壁の影響も無く、その他種々の氣體の過剰の存在によつて反應速度恒數が變らず<sup>3)</sup>、溶液内に於てさへも氣相に於けると同様の速度で分解する<sup>4)</sup>。五酸化窒素の分解速度は可成り大であつて、従來の衝突説の如く分子の單なる衝突によつて分解に必要な活性化を説明することは不可能である。輻射説も最近大いに進歩したが尙不充分である。物質分子の活性化を考へる際に分子の内部エネルギーをも考へに入れるならば活性化速度を非常に大きくすることが出来るといふ所謂 Lindeman の機構によつて化學反應を説明しやうとする企てが先づ Hinshelwood<sup>5)</sup> によつて爲され、次でこの機構は

1) F. Daniels and E. H. Johnston; J. Amer. Chem. Soc. 43, 53 (1921)

2) H. A. Taylor; J. Amer. Chem. Soc. 48, 577 (1926). F. Daniels; J. Amer. Chem. Soc. 48, 607 (1926).

3) H. S. Hirst; J. Chem. Soc. 127, 657 (1925).

4) R. H. Lueck; J. Amer. Chem. Soc. 44, 757 (1922)

5) C. N. Hinshelwood; Proc. Roy. Soc. A 113, 230 (1927)

## ( 2 ) (城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

Rice and Ramsperger<sup>6)</sup> 及び Kassel<sup>7)</sup> 等によつて大いに進歩させられた。Rice and Ramsperger 及び Kassel によれば分子がその全自由度に分解に必要な極少量以上のエネルギーを得るのが活性化であつて、活性化された分子は通常分子との衝突によつて活性を失ふ。然るに分子の有する活性エネルギーが分子の或特定の自由度若くは化學結合に與へられるならばその分子は直ちに分解するとするのである。一氣壓附近の壓力に於ては單位時間に活性を失ふ分子の数は分解する分子の數に比して非常に大きい爲此の考へからすれば分解する分子の數は全分子中の一定分數存在する所の活性分子の一定分數なる故に活性化は二分子的であるに拘らず反應は一分子的である。所がこの機構によれば低壓の場合反應速度恒數が次第に小さくなり、遂に二次反應となる筈である。これは既に一分子反應を行ふ所の多くの反應に就て認められてゐる現象である。従つて五酸化窒素に就ても低壓の分解が甚だ興味あるものとなるのであるが、Hibben<sup>8)</sup> 等の研究によれば耗の數百分の一の壓力に至る迄も速度恒數が變らない。若しこれが事實とすれば五酸化窒素の内部自由度が非常に大きいか、Kassel 等の説が不充分であるか、又は五酸化窒素には特殊の様式の分解が行はれるとせなければならぬ。

Hirst and Rideal<sup>9)</sup> は反對に低壓に於ては分解の速度恒數が大きくなると言つてゐるが、これは後にその誤れることを Loomis and Smith<sup>10)</sup> 並に Bodenstein<sup>11)</sup> によつて指摘されてゐる。Bodenstein の實驗によれば却つて低壓に於て反應が起らないといふ結果になつてゐる。斯様に非常に低壓に於ける實驗は甚だ困難であつて、極く少量の不純物の影響、電子壁の吸着の影響等實際の分解速度を研究する上に不便且不正確である。

6) O. K. Rice and H. C. Ramsperger ; J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1618 (1927)

7) L. S. Kassel ; J. phys. Chem. **32**, 225, (1928)

8) Hibben, Proc. Nat. Acad. of Sci. (1927)

9) H. S. Hirst and E. K. Rideal ; Proc. Roy. Soc. **A 109** 526 (1925)

10) A. G. Loomis and D. F. Smith ; J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1864 (1928)

11) Bodenstein ; Activation et structure des Molécules, 319 (1928)

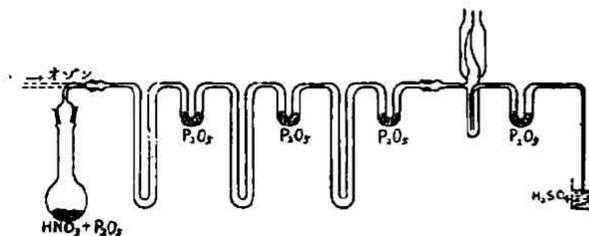
Rice and Ramsperger 及び Kassel の説によれば活性化された分子の内部に於てニエネルギーが或特定の自由度に移動することによつて分解する以外に分子が接直衝突によつて必要な自由度にニエネルギーを得て直ちに分解するものをも含んでゐる筈である。高壓に於ては分子が衝突を受ける回数は非常に大となる爲、活性化されてから分解する迄に相當長い時間のあるものは殆ど全部分解することなく活性を失ふ様になり、即ち前者の方法による分解は殆ど無視することが出来る。これに反して後者の方法による分解が重要になつてくる故に非常に高壓に於ては分解は二次反應で進むべきである。如何なる壓力から二次反應の様式が現はれ始めるかは分子の内部構造等によつて異り、Acetaldehyde に就ては高壓の二次反應から一分子反應に移る所が認められてゐる。

上述の如き理由により五酸化窒素に就て高壓の分解様式が如何なるものであるか、又その速度恒数は低壓の場合のそれと如何なる相違を示すかは甚だ興味ある問題である。著者はこれらの點を明かにし五酸化窒素の分解の機構を窺ふ爲次の様な實驗を行つた。

### 實驗方法

實驗に用ひられた五酸化窒素は最初 Daniels and Johnston によつて作られたの

第一圖



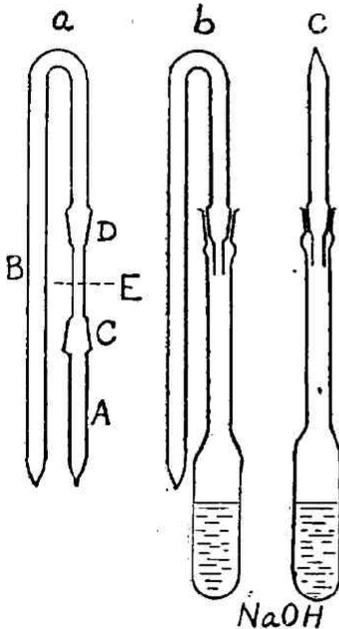
と同様の方法によつて得たものである。即ち硝酸を過剰の濃硫酸によつて脱水して得た無水の  $\text{HNO}_3$  から五酸化窒素によつて化學的に結合せる  $\text{H}_2\text{O}$  を除く。

この際窒素の低い酸化物が出来る故に、第一圖の裝置によつてオゾンの氣流と共に



に於ては壓力の變化は可成り速なるを以て壓力指示計の相當鈍感なものが用ひられ、而もその鋭敏度を出来るだけ増す爲に  $L_1, L_2, L_3$  なる装置によつて指針の動きを擴大した。Tは恒温槽であつて、壓力指示計 A は完全に固定せられてある故に恒温槽を釣り揚げる事により反應容器を速かに恒温槽中に浸すことが出来た。F に固態の五酸化窒素を必要な量だけ蒸溜して後この部分を炭酸とアルコールの混合物で冷しつゝ充分よく真空に引き、そのまゝ E の部分で封じてしまふ。然る後これを恒温槽中に浸して反應を起させた。壓力指示計の内部の壓力が一氣壓以上となれば外部には B なるポンプから炭酸瓦斯を入れてこれと對應させた。M<sub>1</sub> は水銀柱壓力計であつて四氣壓までの壓力はこれによつて測られ、それ以上の測定には

第 三 圖



M<sub>2</sub> で示された金屬壓力計が用ひられた。

液相に於ける分解速度の測定に用ひられた装置は極めて簡單であつて、第三圖 a に示された U 字管に五酸化窒素を蒸溜して兩端を封じこれを恒温槽中に入れて分解させたのである。一定時間後に液相が全部 A にある様な位置に保ちつゝこれを恒温槽から取り出し、炭酸とアルコールの混合物で冷したアルコール中に入れて急激に冷却させた。斯くして氣相にある  $N_2O_5$  も  $N_2O_4$  も全部器壁に凝固する故に E の部分を切斷して A 及び B の壁に附着せる固體を各々別々に注意して一定量の苛性曹達溶液に溶かし、この溶液に就て硝酸鹽及び亞硝酸鹽を滴定することによつて  $N_2O_5$  並に  $N_2O_4$  の量が定められた。C 及び D は磨

合せであつて、A 及び B の内容を苛性曹達溶液に溶かす際に  $N_2O_5$ ,  $N_2O_4$  等の氣

## (6) (城野和二郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

化して逃げるのを防ぐ爲溶解の操作は第三圖 b 及び c の如き状態で爲された。

## 實驗結果

五酸化窒素の蒸氣壓は 45° C に於ても約二氣壓半に過ぎざる故に高壓に於ける五酸化窒素の分解を研究せんとすれば比較的高溫度に於て行ふ必要がある。併し乍ら高溫度に於ては五酸化窒素の分解は非常に速かであつて第二圖に示された装置によつて實驗することは甚だ困難である。それ故に著者は適當な溫度として 45° C を選んだ。實驗結果の一例を示せば第一表の様である。

第一表

P m. m.	t		P m. m.	t	
	min.	sec.		m'n.	sec.
1575.9	0	0	2757.3	42	28
1634.4	1	2	2804.8	46	54
1721.9	2	43	2856.2	52	15
1812.3	4	37	2905.4	58	36
1897.1	6	34	2948.5	64	12
1953.5	8	57	2972.4	69	24
2032.9	10	2	2995.2	74	28
2103.3	12	10	3025.7	81	57
2196.6	13	58	3051.0	89	10
2267.6	16	32	3069.6	96	43
2350.6	19	32	3085.0	104	40
2418.9	23	8	3101.0	117	30
2484.0	25	23	3115.6	131	30
2530.7	27	48	3119.8	140	0
2531.8	30	36	3131.0	159	0
2635.9	33	47	3144.7		8
2690.3	37	32			

(城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解 (7)

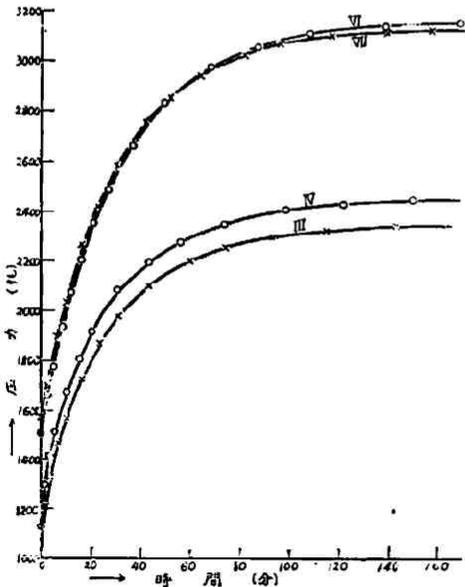
更に二三の實驗結果を時間—壓力圖で表はしたものは第四圖の曲線である。第四圖からわかる様に時間—壓力曲線は非常に滑かである。それ故に實驗結果の計算には第四圖(原圖は壓力 1mm.Hg を長さ一耗の大きさに表はしたものである)の曲線から得た時間及び壓力の値を用いた。

實驗結果の計算方法は Daniels and Johnston と同様であつて、即ち次の様である。先づ反應は次の式に従つて起るとした。



分解が進むと共に  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  の平衡が變つてくる故にこれを考慮に入れなければならない。この平衡恒数を  $K$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  の解離度を  $\alpha$  とする。(1)式から明かなる如く

第四圖



$$P_{total} = P_{\text{N}_2\text{O}_5} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

全部酸表の壓力で表せば

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = 2P_{\text{O}_2}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2P_{\text{O}_2}(1-\alpha)$$

$$P_{\text{NO}_2} = 4\alpha P_{\text{O}_2}$$

$$K = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{2P_{\text{O}_2}(1-\alpha)}{(4\alpha P_{\text{O}_2})^2}$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{8KP_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

最初の壓力を  $P_i$ , 最後の壓力を  $P_f$  とすれば

$$P_i = P_{\text{O}_2} \quad (4)$$

$$P_f = P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

( 8 ) (城野和三郎) 高圧に於ける五酸化窒素の分解

$$=3P_{O_2}+2\alpha P_{O_2} \quad (5)$$

次に時間  $t$  に於ける壓力を  $P$ , 時間  $t$  迄に分解した  $N_2O_5$  の分解以前の壓力を  $p$  とすれば

$$P=P_i+P_{N_2O_5}+P_{NO_2}+P_{O_2}-p$$

$$=P_i+P_{O_2}+2\alpha P_{O_2}$$

故に 壓力増加  $=P-P_i=P_{O_2}+2\alpha P_{O_2}=\left(\frac{1}{2}+\alpha\right)p \quad (6)$

$45^\circ C$  に於ける  $K$  は Natanson の式から計算せられる故に (3) 式によつて  $\alpha$  が計算せられる。それ故に  $P_{O_2}$  を假定すれば上の諸式から  $\alpha, P_i, P_f, p, (P-P_i)$  が容易に計算せられる。これを第二表に示す。

第 二 表

$P_{O_2}$ m.m.	$\alpha$	$P_i$ m.m.	$P_f$ m.m.	$p$ m.m.	$P-P_i$ m.m.
2	0.965	4	9.86	4	5.86
5	0.919	10	24.2	10	14.2
10	0.859	20	47.2	20	28.2
15	0.812	30	69.4	30	39.4
20	0.772	40	90.9	40	50.9
25	0.739	50	112.0	50	62.0
30	0.711	60	132.7	60	72.7
40	0.664	80	173.1	80	93.1
50	0.625	100	212.5	100	112.5
70	0.568	140	289.5	140	149.5
100	0.507	200	401.4	200	201.4
120	0.477	240	474.6	240	234.6
150	0.441	300	582.3	300	282.3
170	0.422	340	653.4	340	312.4
200	0.397	400	758.8	400	358.8

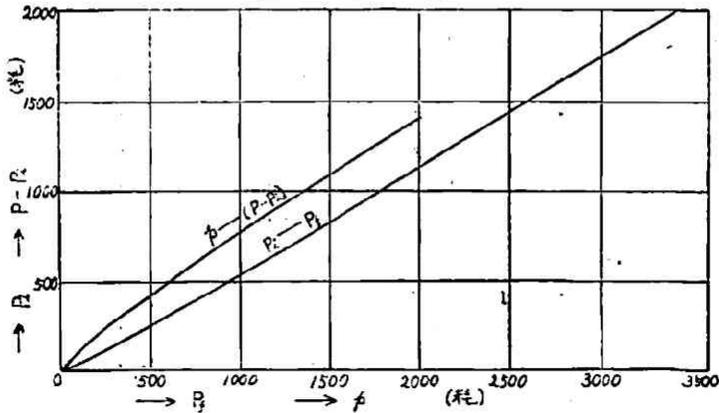
(城野和三郎) 高圧に於ける五酸化窒素の分解

( 9 )

250	0.366	500	933.9	500	433.0
300	0.3394	600	1103.6	600	503.6
350	0.3150	700	1273.3	700	573.3
400	0.3020	800	1441.6	800	641.6
450	0.2877	900	1608.9	900	708.9
500	0.2753	1000	1775.3	1000	775.3
550	0.2645	1100	1941.0	1100	841.0
600	0.25486	1200	2105.3	1200	905.8
650	0.24626	1300	2270.1	1300	970.1
700	0.23852	1400	2433.9	1400	1033.9
750	0.23145	1500	2597.2	1500	1097.2
800	0.22518	1600	2760.3	1600	1160.3
850	0.21919	1700	2922.6	1700	1222.6
900	0.21375	1800	3084.8	1800	1284.8
950	0.20871	1900	3246.5	1900	1346.5
1000	0.20403	2000	3408.1	2000	1408.1

第二表の数値から  $P_1 - P_f$  及び  $p - (P - P_f)$  の曲線を圖示すれば第五圖(原

第五圖



圖は壓力 1 mm.Hg を長さ一耗の大きさ)のようになる, 第五圖によつて實測の  $P_f$  及

( 10 ) 城野和三郎) 高压に於ける五酸化窒素の分解

び P から夫々  $P_1$  及び  $p$  が知られる。反應を一次とすれば速度恒数  $k_1$  は

$$k_1 = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log_{10} \frac{P_t - p_1}{P_1 - p_2} \quad (7)$$

二次反應の速度恒数  $k_2$  は

$$k_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{p_2 - p_1}{(P_1 - p_1)(P_t - p_2)} \quad (8)$$

第三表は實驗結果の計算値を示す。

第三表 (1)

$P_f = 2455.7$  mm.

$P_i = 1413.6$  mm.

t min.	P mm.	P - P <sub>i</sub> m.m.	p m.m.	k × 10 <sup>3</sup>	
				k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
4	1446.0	32.4	24.3		
5	1489.5	75.9	62.9		
7	1563.6	150.0	140.7	34.9	0.022
10	1664.5	250.9	259.8	31.5	0.025
15	1797.0	333.4	433.0	32.6	0.029
20	1908.8	495.2	587.9	33.5	0.034
25	1998.9	535.3	717.0	34.2	0.042
30	2071.5	657.9	822.9	33.7	0.048
35	2124.3	710.7	903.0	31.1	0.052
40	2169.4	755.8	970.7	28.6	0.056
45	2207.8	794.2	1028.4	28.2	0.064
50	2242.0	828.4	1080.4	28.5	0.074
55	2271.6	858.0	1123.8	29.2	0.088
60	2297.3	883.7	1165.8	29.6	0.103
70	2336.9	923.3	1227.0	28.9	0.126
80	2366.3	952.7	1272.3	28.1	0.152
90	2388.2	974.6	1306.8	27.9	0.200
100	2406.0	992.4	1334.2	28.8	0.276
120	2427.0	1013.4	1367.6	28.1	0.413
150	2444.6	1031.0	1395.2	29.2	0.325

平均— 9.8

(城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

(II)

## 第三表 (2)

 $P_f = 3174.2 \text{ mm.}$  $P_f = 1855.1 \text{ mm.}$ 

t m.m.	P m.m.	P - P <sub>i</sub> m.m.	p m.m.	k × 10 <sup>3</sup>	
				k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
8	1860.7	5.6	8.8		
10	1964.8	109.7	96.1		
12	2067.4	212.3	212.4	29.9	0.017
14	2135.5	280.4	297.2	30.4	0.018
16	2200.0	344.9	381.4	27.2	0.017
18	2260.7	405.6	462.9	28.1	0.019
20	2320.1	465.0	545.7	29.6	0.021
23	2395.8	540.7	652.8	29.3	0.023
26	2464.5	609.4	752.2	28.6	0.024
30	2549.3	694.2	878.1	29.6	0.027
35	2638.4	783.3	1012.3	29.9	0.031
40	2716.7	861.6	1131.3	30.0	0.036
45	2781.0	925.9	1230.7	30.0	0.042
50	2834.8	979.7	1314.3	29.2	0.047
55	2879.9	1024.8	1385.6	28.5	0.053
60	2918.7	1063.6	1446.8	28.1	0.060
70	2980.6	1125.5	1544.8	27.6	0.073
80	3026.8	1171.7	1617.8	27.1	0.088
90	3063.5	1208.4	1677.0	27.8	0.120
100	3093.4	1238.3	1724.9	30.0	0.173
120	3128.8	1273.7	1782.2	29.8	0.270
140	3148.7	1293.6	1814.1	28.9	0.299

平均—29.0

第三表を見ればわかる様に數氣壓の壓力に於ても一分子反應速度恒數  $k_1$  は非常によく恒數を示し、而も低壓の場合のそれとよく一致する、これに反して二次反應速度恒數は全く一定しない。それ故にこの附近の壓力に於ては五酸化窒素の

(12)

(成野和三郎) 高圧に於ける五酸化窒素の分解

第三表 (3)

 $P_T=3144.7$  mm. $P_T=1837.1$  mm.

t min	P m.m.	P-Pi m.m.	p m.m.	$k \times 10^3$	
				$k_1$	$k_2$
6	1872.0	34.9	26.5		
8	1958.9	121.7	109.2		
10	2041.4	204.3	203.2	25.7	0.015
12	2117.6	280.5	297.4	28.8	0.018
14	2200.5	363.4	410.1	33.9	0.022
16	2250.4	413.3	473.7	30.4	0.021
18	2310.0	472.9	556.7	27.1	0.020
20	2362.5	525.4	630.4	30.5	0.024
23	2432.6	595.5	731.7	29.4	0.025
26	2496.8	659.7	826.4	29.5	0.027
30	2571.2	734.1	933.4	29.6	0.030
35	2656.2	819.1	1066.5	30.1	0.034
40	2726.1	889.0	1173.7	30.4	0.039
45	2786.0	948.9	1266.5	30.0	0.045
50	2836.5	999.4	1345.4	30.0	0.053
55	2879.2	1042.1	1412.8	29.6	0.060
60	2915.3	1078.2	1470.0	29.2	0.069
70	2974.8	1137.7	1554.1	27.9	0.087
80	3017.9	1180.8	1632.2	29.2	0.108
90	3054.0	1216.9	1639.0	30.6	0.154
100	3077.7	1240.6	1723.8	31.9	0.218
120	3107.2	1270.1	1776.5	29.8	0.325
140	3123.8	1286.7	1803.5	29.3	0.513
160	3131.7	1294.6	1818.9	20.1	0.581

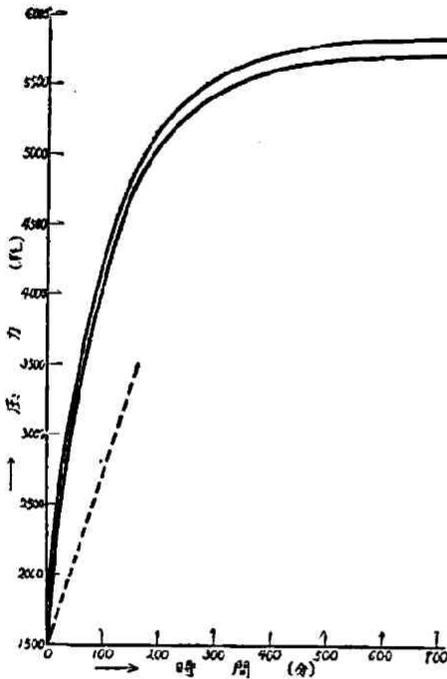
平均—29.7

分解は明かに一次反応であつて低圧の場合と何等の相違をも示さないといふ事が

出来る。

既に述べた如く五酸化窒素の蒸氣壓は45° Cに於ても約二氣壓半にしか達せず、且高温に於ける分解速度の測定は高壓の場合には甚だ困難であるとするれば、非常に高壓の下に於ける分解を観察せんとすれば他の氣體の過剰の存在する場合若く

第六圖



は液相に於ける分解速度を測定しなければならぬ。第六圖の曲線は35° Cに於て氣相及び液相が共存せる場合の五酸化窒素の分解曲線を示す。點線は35° Cに於て五酸化窒素が飽和蒸氣壓を有すると假定して得た所の氣相のみの分解による壓力増加の速度であつて、第六圖から明かなる如く、實際の分解の壓力増加は氣相のみの分解によるよりも遙に速いである。又氣相に於ける分解のみを考ふれば氣相が $N_2O_4$  (及び $NO_2$ ) によつて飽和されて後は却つて壓力の減小が起らなければならぬ。然るに實際は壓力が最後まで

増加する。故にこの場合液相に於ても亦可成り速かなる分解が起つてゐるといふ事がわかる。實際液相に於て分解が起り、盛に氣泡の出でゐるのを直接觀察することが出来る。併し乍ら第六圖の曲線から液相に於ける分解速度を決定する事は種々の状態の下に於ける液相と氣相との $N_2O_5$  及び $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) の分配を知らなければ不可能である。それ故に非常に凝縮された系に於ける五酸化窒素の分解と

## (14) (成野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

して、液相の分解速度を直接決定する爲第三圖の装置による實驗が行はれたのである。次の表にその實驗結果の例を示す。

## 第四表

實驗十四 (35° Cに保たれた時間=10分)

	氣相の部分	液相を含む部分
容 積	8.68 c.c.	3.28 c.c.
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ミリモル)	0.629	6.935
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( " )	0.084	0.634
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( " )	0.545	6.301

實驗九 (35° Cに保たれた時間=20分)

	氣相の部分	液相を含む部分
容 積	10.34 c.c.	2.68 c.c.
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ミリモル)	0.639	6.263
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( " )	0.123	0.876
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( " )	0.516	5.387

第四表の數値から液相のみの分解速度を計算することは出来ないが液相及び氣相を一緒にしてその分解速度を計算することは容易に出来る。即ち一次反應恒數  $k_1$  は

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x} \quad (9)$$

又二次反應恒數  $k_2$  は

$$k_2 = \frac{1}{t} - \frac{x}{a(a-x)} \quad (10)$$

## (城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

(15)

ここに  $a$  は最初の濃度即ち  $N_2O_5$  と  $N_2O_4$  のモル数の和であつて、 $x$  は  $t$  時間に分解した量即ち  $N_2O_4$  のモル数である。第四表からわかる様に液相に於ける  $N_2O_5$  の量は氣相に於けるそれよりも何れの場合に於ても非常に大である。それ故に上述の方法によつて計算した  $k_1$  及び  $k_2$  の値は液相の分解によつてより多く支配される筈である。第五表は實驗から得た  $k_1$  及び  $k_2$  の値を示す。

第五表

實驗 番號	$t$ min.	$a$ millimol.	$x$ millimol.	$a-x$ millimol.	$k_1 \times 10^3$	$k_2 \times 10^3$
2	15.5	3.76	0.51	3.25	7.87	2.67
3	25.0	3.44	0.74	2.70	9.69	3.18
4	20.0	2.01	0.30	1.71	7.98	4.32
5	30.5	2.04	0.59	1.45	11.20	6.53
7	50.0	4.75	1.60	3.15	8.20	2.14
8	35.0	3.91	1.01	2.90	8.51	2.54
9	20.0	6.90	1.00	5.90	7.81	1.23
10	20.0	3.79	0.57	3.22	8.15	2.33
11	25.0	2.45	0.41	2.04	7.33	3.23
12	25.0	6.84	1.46	5.38	9.63	1.59
13	20.0	5.97	1.01	4.96	9.52	1.70
14	10.0	7.57	0.72	6.85	9.99	1.39
15	20.0	3.88	0.59	3.29	8.28	2.32
16	25.0	1.91	0.47	1.44	11.20	6.77
17	3.0	3.09	0.10	2.99	11.47	3.79
18	30.0	1.59	0.41	1.18	9.83	7.19
19	20.0	2.87	0.60	2.27	11.68	4.57
21	40.0	0.97	0.30	0.67	9.22	10.77
22	35.0	1.27	0.34	0.93	8.74	8.06

平均——9.28

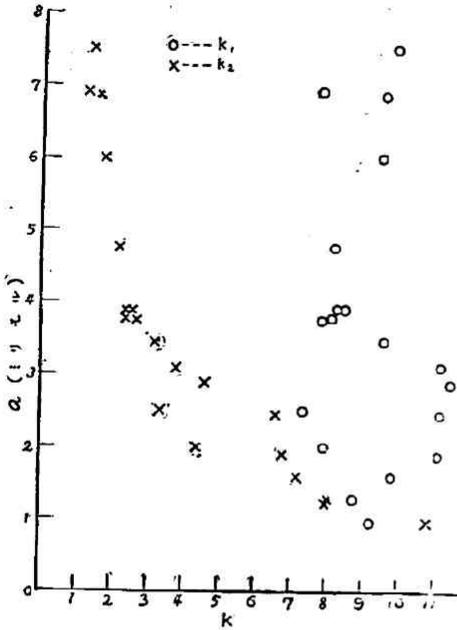
第五表を見るに  $k_1$  は可成りよい恒數を示してゐるが  $k_2$  は非常に違ふ。のみな

( 10 )

(城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

らす今假に  $a-k$  圖を畫いてみれば第七圖の様であつて、 $k_1$  は最初の濃度  $a$  に全く

第七圖



無關係であるに拘らず  $k_2$  は  $a$  の増加と共に小さくなる。即ち反應は明かに一次的であることを示してゐる。而して  $k_1$  の平均値は Daniels and Johnston が氣相の分解に於て得たものと可成りよく一致する。氣相の容積及びその部分に存在する氣體のモル數の關係から明かである様にこの場合の氣相の壓力は何れも數氣壓以下である故に、この部分の分解は一次であつて而も低壓に於ける分解と同一の速度恒數を有するといふ事は前の實驗結果から明かである。従つて上述の結果から液相に於ける分解

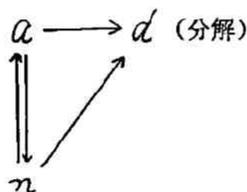
も亦一次的であつて、その速度恒數が低壓の場合と同一であるか、少くとも非常に近い値であると結論することが出来る。

### 理論的考案

五酸化窒素の分解は耗の分數の壓力に於て一次的に進行し、その速度恒數は普通の壓力の場合と變らないといふ事は既に多くの人によつて實驗的に見出された事實である。一方上述の實驗結果からこの反應は數氣壓の壓力に於ては勿論更に遙かに高い壓力の場合にも一次的に進行し、且その速度恒數は低壓の場合と同一である事がわかる。普通の壓力の下では五酸化窒素の液體狀態が存在しないとも

言はれてゐるが、著者の實驗の場合には  $35^{\circ}\text{C}$  の溫度に於て常に液狀のものが得られたのであつて、これは極めて微量の水の存在する爲であるか、若くは五酸化窒素が分解し始めると同時に出来る所の  $\text{N}_2\text{O}_4$  (及び  $\text{NO}_2$ ) の爲であらう。併し乍ら何れにしても他の液體に溶けた場合と異り、分解機構の考察に際して分子間の衝突等を考へる場合五酸化窒素自身が非常に高壓の下に存在するとして差問へない。液態五酸化窒素の比重を 1.4 乃至 1.5 とすれば五酸化窒素は液狀では 200 氣壓以上の壓力の下に存在するのと同様の状態にあると考へられる。而してこの状態に於て分子の毎秒受ける衝突の回数は  $10^{12}$  程度である。

Rice and Ramsperger 及び Kassel の一分子反應速度論に従へば通常状態の分子 ( $n$ ) が衝突によつて活性状態 ( $a$ ) となり  $a$  状態の分子が分子内のエネルギーの移動によつて必要な自由度若くは化學結合に分解に必要なエネルギーを得れば直ちに分解するのである。所が  $a$  状態の分子が分解する前に他の分子と衝突すれば分解することなしに活性を失ふ。その他に直接衝突によつて  $n$  分子が必要な自由度にエネルギーを得るプロバビリティーが存在する故にこの種の衝突によつて分子は直ちに分解する。従つて一般に次の様な二通りの分解が可能である。

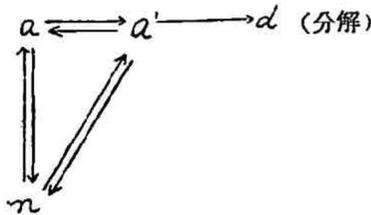


單位容積中の分子の数を  $N$ ,  $a$  分子の分數を  $f_a$  とし、プロバビリティーの項を  $p$  で表せば、單位時間に  $a$  分子の活性を失ふ數は  $\alpha N^2 f_a p_{an}$ ,  $n$  分子の分解する數は  $N f_a p_{nd}$  であり、 $n$  分子から直接分解する數は  $\alpha N^2 p_{nd}$  となる。即ち  $a \rightarrow d$  は衝突數に無關係であるに反し  $a \rightarrow n$  及び  $n \rightarrow d$  は衝突の數に比例する。従つて壓力が高くなれば活性を失ふ分子の數及び直接  $n$  分子の分解する數は  $n$  分子の分解

(18) (城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

する数よりも早く増す故に、非常に高壓に於ては  $n \rightarrow a \rightarrow d$  による分解が小さくなり、却つて  $n \rightarrow d$  による分解が大きくなる。その結果反應は二次的になつて來て速度恒数は低壓の場合に比して小さくならなければならない。これは Rice and Ramsperger 及び Kassel の精密なる式を用ひずとも明かなことである。然るに上述の實驗結果からすれば 200 氣壓の高壓に於ても尙五酸化窒素の分解は一次的であり且その速度恒数は低壓に於けると同様である。Rice and Ramsperger 及び Kassel の説は一次反應を説明する説として少くとも正しい方向に進んでゐると思はれるに拘らず低壓に於ても五酸化窒素の分解はこの理論の要求する所と一致しないのを見ればこの説は尙少しく修正されなければならないか、又は五酸化窒素には他の様式の分解が行はれるかであらう。

今 Kassel 等の考へを少しく修正して次の様にすれば非常に高壓に於ては分解は一次式に従つて進行する。即ち或必要な自由度にエネルギーを得た分子( $a'$ )と雖も直ちに分解することなく、これが有限時間の生命を有し、その間に他の分子と衝突すれば活性を失ふとするのである。實際分子内の原子の振動の周期が  $10^{-14}$  及至  $10^{-13}$  秒程度であるのをみれば  $a'$  分子と雖もこの程度の生命を有すると考へても無理がない様に思はれる。この機構を圖示すれば次の様である。



これから  $a'$  分子に就ては次の式が成り立つ

$$N f_a p_{a' d} + \alpha N^2 p_{n a'} = N f_{a'} p_{a' a} + \alpha' N^2 f_{a'} p_{a' n} + N f_{a'} p_{a' d}$$

故に 
$$N f_{a'} = \frac{N f_a p_{a' d} + \alpha N^2 p_{n a'}}{p_{a' a} + p_{a' d} + \alpha' N p_{a' n}}$$

## (城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解 (19)

ここに  $N$  は単位容積中の分子の数、 $f_a, f_{a'}$  は上の平衡が成立する場合の  $a$  及び  $a'$  分子の存在する分數、 $p$  は夫々のプロバビリティーを表はす項であつてこれが  $N$  に無關係であるとする。 $\alpha, \alpha'$  は氣體運動論から知られる恒數である。反應速度恒數を  $k$  とすれば

$$k = \frac{Nf_{a'}}{N} p_{aa'} = \frac{f_a p_{aa'} + \alpha \frac{Np_{na'}}{p_{a'a} + p_{a'a}} p_{aa'}}{\alpha' \frac{Np_{na'}}{p_{a'a} + p_{a'a}} p_{aa'}} \quad (11)$$

$N$  が非常に大きい時は分母に於て最初の二項が最後の項に對して無視することが出来、分子の初項は後項に比して無視せられる故に (11) 式は

$$k = \frac{\alpha N p_{na'}}{\alpha' N p_{a'n}} p_{aa'} = \frac{\alpha}{\alpha'} \frac{p_{na'}}{p_{a'n}} p_{aa'}$$

反應のない場合  $a$  及び  $a'$  の分數を  $F_a$  及び  $F_{a'}$  とすれば

$$N F_a p_{aa'} + \alpha N^2 p_{na'} = N F_{a'} p_{a'a} + \alpha' N^2 F_{a'} p_{a'n} \quad (11)$$

$$F_a p_{aa'} + \alpha N p_{na'} = F_{a'} p_{a'a} + \alpha' N F_{a'} p_{a'n}$$

この式は  $N$  に無關係に成り立つ故に

$$\alpha N p_{na'} = \alpha' N F_{a'} p_{a'n}, \quad p_{na'} = \frac{\alpha'}{\alpha} F_{a'} p_{a'n}$$

故に (11') 式から  $k = F_{a'} p_{a'a}$  (12)

即ち一次反應である。反對に  $N$  が小さくなつて分母の最後の項及び分子の後項が他に比して無視し得る様になれば反應速度恒數  $k'$  は

$$k' = \frac{Nf_{a'}}{N} p_{aa'} = \frac{f_a p_{aa'}}{p_{a'a} + p_{a'a}} \quad (13)$$

ここに於ても亦反應は一次式に従ふ。 $k$  及び  $k'$  は異り、この兩極端の中間に於ては  $N$  及び  $p$  の大きさの關係により種々に速度恒數の値が變る筈である。以上は單に定性的記述に過ぎないが、實驗的に見出された速度恒數が高壓に於に於けるものも低壓に於けるものも同一であるといふことから、これ以上の計算を用ひずして少くとも五酸化窒素の場合はこれによつても尙説明し得ないことがわかる。

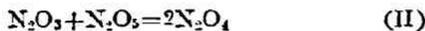
Rice and Ramsperger 及び Kassel の説は低壓に於ても他の一分子反應に屬す

## (20) (城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

ると考へられてゐる諸反應を非常によく説明し得るに拘らず、五酸化窒素の分解には充分でない事を考へ合せれば、五酸化窒素には何等か他の影響が入つてくるのではなからうかと思はれる。輻射が五酸化窒素の分解に無關係な事は既に多くの實驗によつて確かめられてゐる。非常に凝縮した系に於ては壁からの輻射は表面の極めて薄い層によつて吸収されてしまふ故に上述の實驗からも亦輻射の影響のないことは確である。

五酸化窒素の分解は非常に低壓から非常に高壓に至る迄同一速度で進行するのをみれば、五酸化窒素の分子は恰も放射性元素の如くそれ自身で分解する、即ち本當の意味の一分子反應である様にも見えるが、より複雑な分子でさへも衝突により活性化されて分解すると考へられてゐるに拘らず、獨り五酸化窒素のみが衝突に無關係に單獨に分解すると考へるのは不自然ではないかと思ふ。勿論本當の意味の一分子反應が存在し得ないといふ理由が無いにしても所謂一分子反應のみならず凡ての化學反應が皆本質的に同一の機構によつて説明される方がより合理的である様に思はれる。

斯く考へ來るならば五酸化窒素の分解は一般の化學反應と同一の方法で起るのではあるが、これに例へば反應の連鎖の如き特殊の作用が加はつて斯く低壓から高壓まで同一の速度で分解するのではなからうか。五酸化窒素の分解を最初連鎖機構によつて説明せんとしたのが Christiansen und Kramers<sup>12)</sup> であつて彼等は次の様な反應の連鎖を與へた。

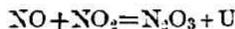


五酸化窒素が或溫度に於て一定分數の活性分子を有し、これから出發した連鎖反應によつて II に於て出來た  $\text{N}_2\text{O}_4$  の一つが絶えず新しい五酸化窒素分子を活

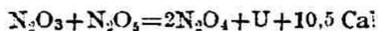
12) Christiansen und Kramers; Zeitschr. f. physik. Chem. 104. 451 (1923).

性化するならば Christiansen und Kramers の機構によつて反應は一次的に進行する筈である。Ponstein<sup>11)</sup> が非常に低壓の場合の實驗に於て反應が起らなかつたと言つてゐるが、これは連鎖機構に非常に都合のよい事である。

五酸化窒素の分解が連鎖反應であるといふ事に對する第一の反對は、この反應が吸熱反應であるといふ點であるがこれに對して Bodenstein の説明を引用すれば次の様である。この反應は假に全體として吸熱反應であるとしても反應によつて生ずる全エネルギー（活性化エネルギーと反應熱の差）は必ずしも反應の結果生成された三つの分子に同様に分配される必要はない。運動のエネルギーは同様に分配されてゐるとしても内部エネルギーに就ては斯かる必要はない。鹽素分子が光量子を吸収して解離する際一つの原子は通常状態で、他は興奮されてゐる如く同様の現象がこの場合にも起ると考へられる。分解が起る以上最初の出發分子は少くとも活性化エネルギーに相當するエネルギーを持つてゐなければならない故に、反應が全體として吸熱反應であつても反應生成物の一つの分子を活性化することは可能である。斯くして出來たエネルギー豊富な分子が更にそのエネルギーを新しい反應物質の分子に與へるならば反應の連鎖が起り得るのであつて寧ろこれは反應が一定の速度で進む爲の必要條件である。反應が若し發熱反應であつて、反應生成物の凡ての分子を活性にする様な方法で起るとするならば爆發にならなければならない。然らば反應の連鎖を熱化學的に見てどうかといふに、 $N_2O_3$  の熱化學の數値は無いが Bodenstein に從へば



U は小さいが併し正である。而して



(I) の反應によつて出來た  $N_2O_3$  は  $N_2O_3$  と瞬間的に反應することが實驗的に認められてゐる。而して (II) の反應は發熱反應である。 $N_2O_3$  はエネルギー豊富な  $N_2O_4$  若くは  $NO_2$  によつて活性化されることは青色光による五酸化窒素の分

( 22 )

(城野和三郎) 高壓に於ける五酸化窒素の分解

解の現象から考へられることであつて、これらの點から反應の連鎖が起り得るとしても少しも不合理な點がない様に思はれる。

連鎖機構に對する第二の反對は五酸化窒素の分解は他の氣體の過剰の存在によつて影響されない事である。酸素水素の反應は窒素の如き他の氣體の存在によつて却つて促進され、これは壁による脱活性を少くする爲であるとして説明されてゐる。この場合明かに活性分子は他の氣體分子との衝突によつて活性を失はないとしてゐる。分解に必要なエネルギーは分子内部の振動のエネルギーであるとするならばその振動が共鳴しない様な分子間の衝突の際には内部エネルギーの移動が起らないと考へられ、従つて上に述べた様な反應の連鎖が他の氣體の過剰の存在によつて妨げられないとしても差向へないのではなからうか。

終に臨み本實驗中終始御熱心且御懇篤なる御指導を賜はりたる堀場先生に厚き感謝の意を表す。

昭和六年一月

京都帝國大學物理化学研究室にて