

高壓下に於ける NH₃ と CO₂ とから 尿素合成に関する研究

(其の一) 豫報

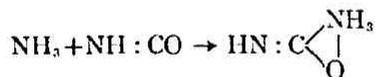
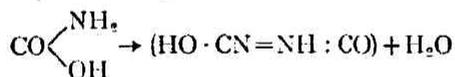
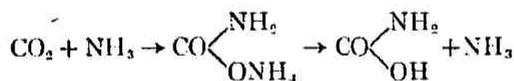
カーバミン酸アムモニウムからの尿素生成条件の吟味

久 米 泰 三
東 原 五 郎
梅 村 耕 造

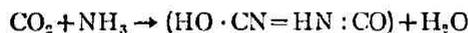
Wöhler のアムモニアとシアン酸とからの尿素合成は全く劃紀的な一大業績として化學史上に餘りにも有名である。

其後 Bassarov¹⁾ がアムモニアと炭酸瓦斯とから得られたカーバミン酸アムモニウムを密閉管中に於て加熱加壓する事に依り尿素を合成し得て以來、此の尿素合成の機構はカーバミン酸アムモニウムの單なる脱水であると見做されてゐた。

然るに、更に其後、Werner²⁾ は諸種のカーバメート置換體に關する研究結果³⁾からアムモニアと炭酸瓦斯とからの尿素生成に關して次の様な反應機構を提唱してゐる。



一方に於て Mixture,⁴⁾ Baily⁵⁾ 等はアムモニアと炭酸瓦斯との反應には高温に於てシアン酸鹽が生成される事實よりシアン酸を中間生成物と考へ、次の様な反應機構を提唱してゐる。



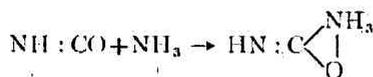
1) Bassarov, *Journ. Chem. Soc. Trans.*, 2, 6, 194 (1868).

2) Werner, *Journ. Chem. Soc.*, 117, 1046 (1920).

3) Fichter and Becker, *Ber.*, 44, 3473, 3483 (1911).

4) Mixture, *Am. Chem. Journ.*, 4, 35 (1882).

5) Baily, *Compt. rend.*, 175, 297 (1922).



而してアムモニアと炭酸瓦斯とから尿素合成に關して諸種の研究はあるが、著者の知る範圍に於て、其の反應機構に關しては以上の説以外に之を論じたるものなく、何れも主として工業的目的に向つてのみ研究されてゐる様である。

著者等は高圧用特殊差壓計を使用したる實驗装置を以て此等の反應を動力學的に吟味検討せんとして本研究を始めたが、茲には其の装置を紹介し、之を用ひて先づカーバミン酸アムモニウムの蒸氣壓⁶⁾を測定して其の尿素への轉化條件を吟味した結果を豫期として報告する。

實驗装置

實驗装置の一般圖を Fig. 1 に示す。A は高圧用差壓計、B は反應管、G はブルトン壓力計、V₁, V₂,..... は高壓弁、M は水銀壓力計、接手 J より右側は硝子であるが、其の他は全部鋼で高壓弁 V より左は僅に 300 瓦/厘²の壓に耐へ得る様に造つてある。

1) 高圧用差壓計

之は吾々の研究室に於て從來使用されて來た硝子製撥條壓力計に則り、特に高壓下に於ける化學反應を動力學的に研究する目的を以て考案したもので、歸零法に依る一種の壓力計である。

其の構造は第一圖にて明なる様に肉厚の胴體と撥條とより成つてゐる。胴體は鋼又は特殊鋼で作られ、所要の高壓に耐へ得る様にした肉厚圓筒で、其の上端には高壓バ

イブが連結され、其の下端は反應管の適當なる位置に任意に取付け得る様になつてゐる。此の胴體即ち圓筒の内側の下端に特殊鋼で作られた撥條 S (半月形の肉薄圓筒の上端を密封した

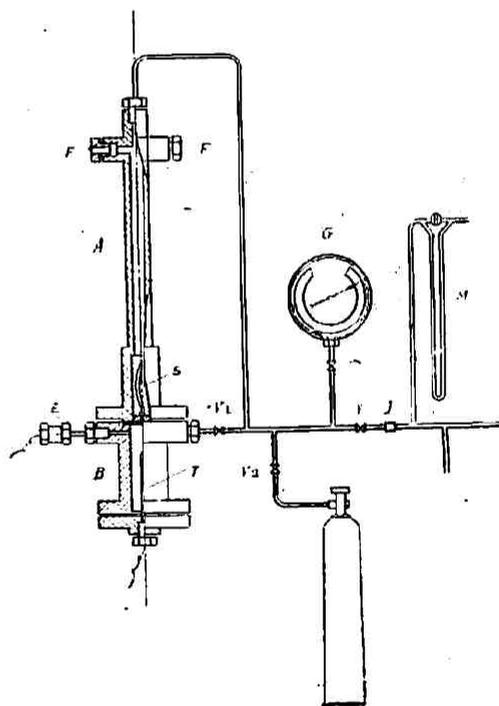


Fig. 1. An apparatus with a high pressure differential manometer.

6) カーバミン酸アンモニウムの蒸氣壓に就ては Neumann and Souday, *Z. Elektrochem.*, 37, 805 (1931). M. Tokuoka, *Journ. Agricultural Chem. Soc. Japan*, 10, 1333 (1934); 11, 107, 147 (1935) 等の研究はあるが此等は何れも吾々の目的には不十分である。

彈性管即ち一種のブルトン管)を氣密に取付けてある。故に此の差壓計を反應管等に取り付けると其の反應管内部と此の差壓計内部とは此の撥條 S に依り完全に隔絶される譯である。従つて此等の兩空間に壓力差を生じた場合には此の撥條 S はそれに應じて屈伸する。例へば第一圖に於て反應管の壓力がより大とならば撥條は左へ伸び、より小とならば右へ屈する。此の撥條の動きを其の上端に取り付けた長い指針に依り増幅し、更に其の指針の尖端の動きを其處に設けられた二つの窓 F F' を通して光に依り衝立に透寫し、レンズを以て一層擴大する。此等の窓には硝子又は石英の厚板を耐壓氣密に取り付けてある。

此の差壓計を使用するには、先づ實驗の最初に高壓弁 V_1 を開く事に依り反應管と差力計とを互に相通せしめ其の壓力を同一に保つ。其の場合の指針の先端の位置を衝立上に印し之を原點とする。然る後に高壓弁 V_1 を締めて實驗を初める。反應管中の壓力の變化に應じてポンペ中の高壓瓦斯を高壓弁 V_2 に依り差壓計に導入し撥條の對抗壓を適當に調節する事に依り指針の位置を原點に合はす。其の時の差壓計内の壓力を普通のブルトン壓力計で讀めば其の値が直に反應管内の壓力を示す筈である。斯様にして反應管内の壓力變化を容易に且つ正確に追求して行く事が出来る。*

此の差壓計の特長は、第一に普通の壓力計使用の場合と異り所謂 *dead space* を殆ど完全に避ける事が出来る、第二に普通の壓力計は之を高壓部に使用不可能であるに反して此の差壓計は歸零法に依るが故に撥條の彈性の許す範囲内に於ては如何なる高壓部へでも之を直接取付けて使用する事が出来る。

更に此の差壓計の感度は即ち使用する撥條に依る譯であるが、此の撥條は容易に取替へ得る様に考案してあるが故に差壓計の感度は任意に調節する事が出来る。而して本實驗に使用したものは約 $10\text{ ㏈}/\text{㏈}^2$ の差壓に耐へ、而も溫度 350°C 、壓力 $100\text{ ㏈}/\text{㏈}^2$ に於て $0.05\text{ ㏈}/\text{㏈}^2$ の差壓を正確に測定し得る程度のものである。此の差壓計の耐壓度は勿論其の構造設計に依る譯であるが、上記のものは其の長さ 60 ㏈ 、徑 3.5 ㏈ の大きにて、溫度 350°C 、壓力 300 氣壓 の連続實驗に耐へ得る様に設計したものである。

2) 反應管

本實驗に於ける反應管は豫備實驗として第一圖に示す様な極小型のものを使用した。即ち長さ 15 ㏈ 、徑 7.5 ㏈ のフランジ附肉厚圓筒にして、之に内熱の設備を施したが故に、反應管の内部は長さ 10 ㏈ 、徑 2.5 ㏈ 、容積約 50 立方㏈ 程度となつた。

反應管内の溫度測定に就ては耐壓と電氣的絶縁とに關して特に工夫した簡便なる電極 E に依り熱電對 T を直接試料の中に挿入して測定した(圖に於て反應管の最下端部の電極の圖は略されてゐる)。此の方法に依り、普通に行はれる肉厚の耐壓保護管中に熱電對を挿入した場

* 若し壓力の變化が早くて斯る操作が困難なる場合には、豫め差壓の大きに應じて指針の位置を檢定して置けば衝立の代りに活動寫眞のフィルムを用ひて指針の動きを撮影する事に依り容易に之を追求して行く事が出来る。

** 大阪、森計器製作所の製品。

合と異り, 反応管中の温度の変化に際してパイロメーターの時間遅れやカーバメートが熱の不良導體なる事に基因する温度の誤測を十分避ける事が出来た。

試 料

1) カーバミン酸アンモニウム——之はアムモニアと炭酸瓦斯とから次の様にして調製した。即ちアムモニアはポンベのものを使用し, 之を粒状 KOH 及び金属 Na を夫々充填した硝子管中を通じて脱水した。炭酸瓦斯は CaCO_3 と HCl とから得たものを CuSO_4 の水溶液, Na_2CO_3 の飽和水溶液, 及び濃硫酸中を通じて洗滌し, 之を鹽化カルシウム及び五酸化磷の塔中に夫々通じて脱水した。

斯様にして得られた兩瓦斯を 2:1 の比に混じ, 之を 0°C に保たれた無水アルコール中に通ずる。此の間反應容器を時々振盪して, 温度上昇に依る反應遲滞を避ける必要がある。反應容器中にカーバメートの白い沈澱を多量に生じた後アムモニアの流過を止め, 炭酸瓦斯のみ數時間之に通じてその中のアムモニアを完全に迫出す。然る後沈澱をアルコールから速に分離し, 之をエーテルにて洗滌する。斯様にして得たるカーバミン酸アムモニウムを數日間減壓乾燥瓶中に放置し, エーテルの臭氣が全くなくなつたものを試料として實驗に使用した。

2) 脱水劑——カーバミン酸アムモニウムが尿素へ變化する際に生ずる水に對する脱水劑として次のものを實驗に使用した。

a) アルミナ。之は硝酸アルミニウムを温度 $400^\circ\pm 20^\circ\text{C}$ にて約10時間加熱してナトリウムで試験し完全に脱硝せるものである。

b) カオリン。之は市販のものを數回の傾斜水洗に依り可溶性のものを十分除去し, 100°C で乾燥し, 更に 300°C で約10時間加熱したものである。

實驗操作

先づ反應管に試料を充填し, 前述の様に, 差壓計の原點を定めたる後, 高壓弁 V_1 を締めて反應管を真空に排氣する。排氣された状態で之を室温に數時間放置し, 反應管内がカーバメートの蒸氣で飽和した時再び排氣を行ふ。斯る操作を數回繰返すことにより反應管内の空氣を無視し得べき程度に迄十分排除する事が出来た。

壓力の測定に就ては反應管を加熱して其の温度を漸次上昇せしめ, 各所要の温度に於て反應管中の壓力が一定値を示すに至る迄之を恒温に保ち, 上述の方法に依つて其の時の壓を測定した。或る温度に於ける測定が終れば, 其の儘温度を上昇せしめ同様にして次のより高温度に於ける測定を行つた。

實驗結果

實驗結果の一部を纏めて示すと第一表以下の様である。

Table 1.
Vapour Pressures of Ammonium Carbamate.

| (1) Carbamate 1.79 g. | | | | K. U. | | | |
|-----------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) |
| 69.5 | 1.2 | 112.0 | 10.8 | 131.5 | 24.0 | 136.4 | 30.0 |
| 84.0 | 3.1 | 120.0 | 14.8 | 134.0 | 29.3 | 138.5 | 43.5 |
| 104.1 | 7.6 | 126.2 | 19.0 | 135.0 | 34.0 | 139.4 | 46.4 |

(2) Carbamate 2.40 g.

K. U.

| | | | | | | | |
|-------|-----|-------|------|-------|------|-------|------|
| 68.0 | 2.4 | 114.5 | 12.0 | 130.0 | 26.6 | 141.5 | 39.0 |
| 85.0 | 3.7 | 125.0 | 18.5 | 135.0 | 31.4 | 143.0 | 42.0 |
| 100.0 | 6.2 | 128.0 | 21.6 | 139.0 | 36.0 | | |

Table 2.

Vapour Pressures of Ammonium Carbamate.

(3) Carbamate 3.45 g.

K. U.

| t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) |
|------|---------|------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 53.0 | 2.20 | 74.0 | 7.9 | 89.0 | 16.1 | 103.0 | 28.8 |
| 57.0 | 2.60 | 77.5 | 9.0 | 93.5 | 19.5 | 105.0 | 31.7 |
| 63.0 | 4.00 | 84.0 | 12.1 | 98.0 | 22.8 | 106.0 | 36.0 |
| 70.0 | 5.85 | 87.5 | 14.5 | 100.0 | 25.8 | | |

(4) Carbamate 5.50 g.

G. II.

| | | | | | | | |
|------|-----|------|------|------|------|-------|------|
| 57.7 | 6.0 | 81.3 | 12.8 | 92.5 | 20.1 | 101.7 | 26.8 |
| 67.5 | 8.7 | 87.0 | 16.1 | 97.6 | 24.0 | 104.5 | 28.6 |

(5) Carbamate 7.00 g.

G. II.

| | | | | | | | |
|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| 60.3 | 5.4 | 85.0 | 13.0 | 101.3 | 24.0 | 111.2 | 26.6 |
| 74.6 | 9.0 | 89.0 | 15.0 | 107.0 | 25.0 | 112.4 | 27.3 |
| 79.0 | 10.6 | 92.1 | 16.6 | 108.4 | 25.4 | 114.0 | 28.0 |
| 81.0 | 11.7 | 97.8 | 20.3 | 109.0 | 25.7 | 115.7 | 29.0 |

Table 3.

Vapour Pressures of Ammonium Carbamate.

(6) Carbamate 2.34 g.; Alumina 1.00 g.

K. U.

| t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) |
|------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 53.0 | 3.0 | 87.5 | 15.7 | 104.5 | 32.0 | 125.0 | 44.0 |
| 70.0 | 6.0 | 92.5 | 20.0 | 106.0 | 34.4 | 131.5 | 44.7 |
| 77.0 | 9.0 | 98.0 | 25.5 | 109.0 | 36.6 | 145.0 | 46.0 |
| 81.5 | 11.7 | 101.0 | 28.2 | 112.5 | 40.4 | | |

(7) Carbamate 2.30 g.; Alumina 1.50 g.

K. U.

| | | | | | | | |
|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| 60.0 | 4.3 | 84.5 | 14.0 | 105.0 | 31.3 | 125.0 | 37.1 |
| 70.0 | 6.8 | 91.0 | 18.8 | 113.5 | 35.0 | 134.0 | 39.2 |
| 79.0 | 10.6 | 98.0 | 25.0 | 121.0 | 36.4 | 146.0 | 42.4 |

(8) Carbamate 2.30 g.; Alumina 1.55 g.

K. U.

| | | | | | | | |
|------|-----|------|------|-------|------|-------|------|
| 57.0 | 3.0 | 82.5 | 10.6 | 96.5 | 21.7 | 105.0 | 32.0 |
| 68.0 | 5.0 | 87.5 | 13.9 | 100.0 | 25.1 | 107.5 | 33.9 |
| 78.0 | 8.0 | 93.0 | 17.4 | 103.0 | 28.7 | 115.0 | 34.5 |

Table 4.

Vapour Pressures of Ammonium Carbamate.

| (9) Carbamate 2.9 g.; Kaolin 0.58 g. | | | | K. U. | | | |
|--------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) |
| 60.0 | 3.35 | 92.5 | 17.0 | 106.0 | 28.6 | 122.0 | 51.0 |
| 70.5 | 6.0 | 95.0 | 19.6 | 108.0 | 30.8 | 127.5 | 63.0 |
| 76.0 | 8.0 | 100.0 | 22.8 | 110.0 | 33.0 | 132.5 | 70.0 |
| 82.0 | 10.6 | 102.0 | 25.8 | 113.0 | 37.0 | 142.0 | 73.0 |
| 88.0 | 13.8 | 103.0 | 26.0 | 117.5 | 46.0 | | |

| (10) Carbamate 1.6 g.; Kaolin 1.1 g. | | | | K. U. | | | |
|--------------------------------------|---------|------|---------|-------|---------|-------|---------|
| t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) |
| 66.0 | 4.0 | 84.0 | 11.0 | 99.0 | 21.2 | 116.0 | 34.1 |
| 77.0 | 7.0 | 87.5 | 13.2 | 104.0 | 27.2 | 124.0 | 38.8 |
| 81.0 | 9.6 | 96.0 | 18.0 | 112.5 | 32.5 | 137.0 | 47.0 |

Table 5.

Vapour Pressures of Ammonium Carbamate.

| Carbamate 3.7 g.; Alumina 1.7 g. | | | | G. H. | | | |
|----------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) | t °C | p (atm) |
| 67.0 | 6.6 | 90.4 | 16.2 | 104.9 | 22.8 | 110.0 | 32.6 |
| 77.4 | 9.2 | 93.5 | 18.0 | 105.5 | 23.5 | 111.2 | 33.5 |
| 83.4 | 12.1 | 102.1 | 20.9 | 107.9 | 25.0 | | |
| 87.8 | 14.2 | 104.1 | 22.0 | 108.3 | 27.6 | | |

此等の実験に於ては何れも測定後反応管中の内容物をアルコールを以て処理したる處、無色、針状にして融點 130°±2°C なる結晶を得た。

此等の結果を圖示せば Fig. 2 以下の様になる。

カーバミン酸アンモニウムの蒸氣壓*
—第一表、第二表並に第二圖はカーバメートのみを充填した場合の實驗結果にして、曲線 1, 2 はカーバメート夫々 1.6,

* カーバミン酸アンモニウムは氣相に於ては完全に NH₃ と CO₂ に分解するが故に、茲に示す蒸氣壓曲線は即ちカーバメートの分解壓曲線に外ならぬ。(Briggs and Migdichian, *Compt. rend.*, 92, 919; 93, 731 (1881); *Journ. Phys. Chem.*, 28, 1121 (1924).)

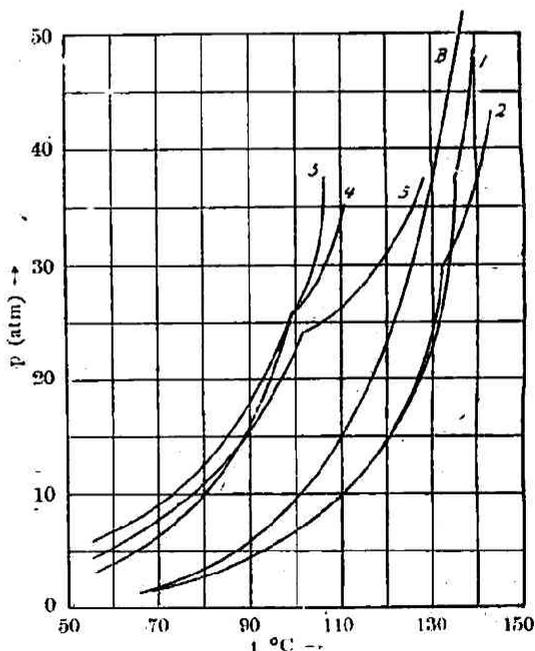


Fig. 2. The vapour pressures of ammonium carbamate.

2.4 瓦の場合に就てのもので、全體に壓力が低くなつてゐる。此の點に就ては此等の場合には溫度の上昇が餘り速過ぎたが故に氣相が未だ十分平衡に達してゐなかつた事に因ると考へられる。併し曲線は何れも溫度約 135°C 附近に於て曲折を呈してゐる。それ以下の溫度に於ては此等の曲線には何等の變化も認められないが、此の溫度は尿素の熔融點(133°C)に相當するが故に、此の場合尿素は既に十分生成されてゐた事が明である。而して茲に此等の曲折並にそれ以上の溫度に於ける曲線に就て試料の多い場合の曲線 2 が 1 よりも低壓になつてゐる事は注意すべき事である。

次に曲線 3, 4, 5 は夫々カーバメート 3.5, 5, 7 瓦を充填した場合のもので、此等の場合は、前と異り、全體に壓力が著しく高く現はれてゐる。而して此等の曲線は何れも溫度約 102°C 、壓力 25 氣壓附近に於て曲折を呈してゐるが、之は前の場合と異り、此の場合は此等の點に於てカーバメートから尿素の生成が起るが故であると考へられる。茲に此等の曲折以上の溫度に於て試料の量の多い場合程壓力が低くなつてゐる事は前の場合と全く同様で、之は試料の充填量が尿素の生成量に影響する事を示すものである。*

曲線 B は参考の爲めに Brinner⁷⁾ の實驗結果を示したものであるが、之は低溫に於て何等の變化を呈さないで溫度 152°C に於て曲折を呈するものである。而して此の曲線は吾々の二つの異つた實驗結果の中間に位し、相當の違背を示してゐる。*

併し吾々の後者の測定値(曲線 3, 4, 5 等)が次に述べる脱水劑使用の場合の値に一致する事實より見て少くとも此の値がより正しいと云ふ事は出来る。従つて吾々の前者の測定値(曲線 1, 2)及び Brinner の測定値は未だ平衡壓を示すものではないと見做し得る。

脱水劑の影響—第三表、第四表並に第三圖、第四圖はカーバメートを脱水劑と共に充填した場合の結果にして、茲に注意すべきは、此等の場合には何れも測定中に脱水劑を使用しない場合よりは著しく早く平衡に達する、即ち蒸氣壓の變化が止る事を明に認めた事である。此の事實は脱水劑が尿素生成の反應速度に明に關係ある事を示すものである。

曲線 6, 7, 8 はカーバメート 1 瓦に對してアルミナを夫々 0.43, 0.65, 0.67 瓦の比に添加した場合のものである。何れも溫度約 105°C 、壓力 34 氣壓附近に於て曲折を呈し、それ以上の溫度に於ては脱水劑の添加量の多いもの程壓力が低くなつてゐる。

次に曲線 9, 10 はカーバメート 1 瓦に對してカオリンを夫々 0.2, 0.69 瓦の比に添加した場合のもので、此等の場合も曲折の位置並にカオリン添加量の影響は前のアルミナ添加の場合と殆ど同様である。

但し茲に注意すべきは曲線 6 及び 9 の場合に於ては更に高溫度に於て何れも夫々顯著なる第二の曲折を呈してゐる事である。曲線 9 の曲折點(約 130°C)は明に尿素の熔融點(133°C)に

* 此等の點に於ての考察は茲には材料が不十分であるが故に今後の實驗結果を俟つことにする。

7) 此の値は間接決定したものである。Brinner, *Journ. Chem. Phys.*, 4, 267 (1906).

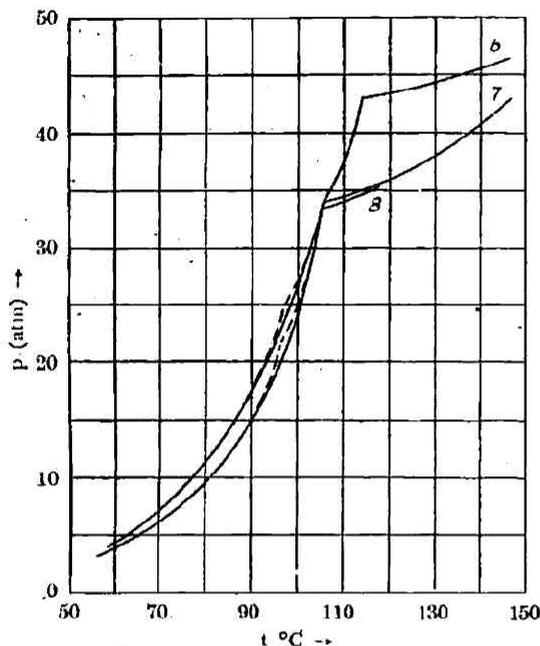


Fig. 3. The vapour pressures of ammonium carbamate with alumina.

相當するものと見做し得るが、曲線 6 の曲折点(約115°C)に就ては次の機会に吟味することにする。而して第一の曲折は、前述同様に、尿素生成の開始を示すものと見做し得る。

斯様にして脱水劑添加の影響としてはそれを添加しない場合より其の生成速度が遙に早い事(前述)、其の生成量が著しく大である事並に其の添加量の多い程其の効果は大である事が認められる。

尿素生成の最低温度——カーベメートより尿素生成の最低温度に就ては従來實驗者に依り著しく其の値を異にする。例へば Terres, Behren⁸⁾ に依れば 135°C, Krase, Gaddy⁹⁾ に依れば 125°C, Fichter, Becker に依れば 115°C 等である。

之を以上今日迄に得た吾々の實驗結果の範圍から云へば、此の最低條件は温度約 102°C, 壓力約 25 氣壓である。而して此等の條件は脱水劑の添加に依つて餘り著しく影響されない様である。

但し茲に東原の實驗に於て一つの著しく目立つた特異例が発見されてゐる。即ち第五表

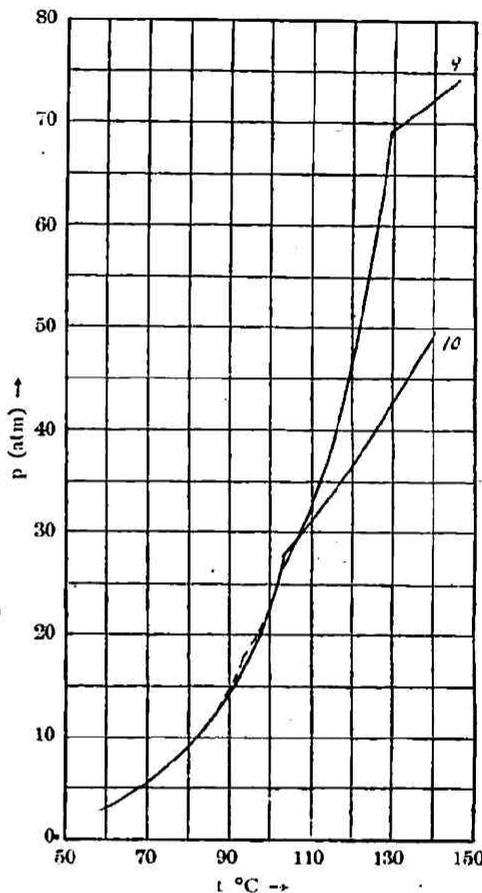


Fig. 4. The vapour pressures of ammonium carbamate with kaolin.

8) Terres and Behrens, *Z. physik. Chem.*, 139, 605, 710 (1928).

9) Krase and Gaddy, *Ind. Eng. Chem.*, 14, 612 (1922).

10) Fichter and Becker, *Ber.* 44, 3473, 3481 (1911).

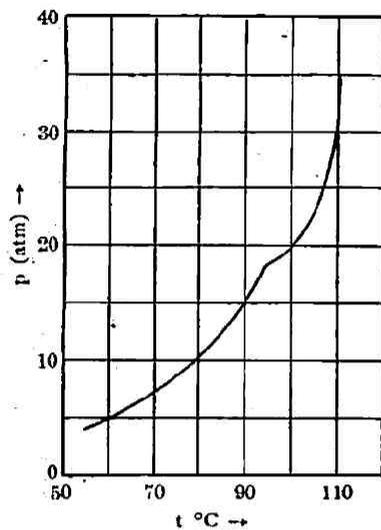


Fig. 5. The vapour pressure of ammonium carbamate with alumina.

第五圖に示す様にカーバメート 3.7 瓦, アルミナ 1.7 瓦の混合物の場合に於て温度 95°C 附近に顯著なる曲折を呈し, 尿素生成温度の著しい低下かと思ふべき様な現象が認められる。是は單なる測定誤差としては餘りにもその違背が顯著である。

而して此の事實に關して前述の測定結果を再吟味して見るに, 第三圖, 第四圖に於て破線を以て示した様に何れの曲線にも温度約 95°C 附近に於て明に別の曲折を呈する傾向が認められる。此等の事實は尿素生成機構に關聯するものと考へられるが, 併し斯る僅少なる實驗例を以て茲に之を云々する事は勿論早計で, 其の點に關しては今後の實驗結果を俟つて吟味検討したいと思ふ。

本研究に就て御懇篤なる御指導を賜つた堀場教授に深甚なる謝意を表します。

尙本研究は文部省科學研究費の一部を使用したものである。

京都帝國大學理學部

物理化學研究室

(昭和十六年十二月一日受領)

SYNTHESIS OF UREA FROM NH_3 AND CO_2 UNDER HIGH PRESSURE.

(I) Preliminary report on the condition of the change of
ammonium carbamate to urea.

By T. KUME, G. HIGASHIWARA and K. UMEMURA.

(Abstract)

The object of this work is to investigate kinetically the reaction of the urea formation from NH_3 and CO_2 under high pressure.

The apparatus is shown in Fig. 1 (page 13): A—a high pressure differential manometer; B—a reaction vessel; G—a Bourdon gauge; V_1, V_2, V —high pressure valves; M—a Hg-manometer. The whole apparatus is made of steel, the right part to joint J being all made of glass. The differential manometer is a kind of manometer of the Nil-method especially designed for high pressure. The body is a thick cylinder made of steel and inside its lower end is fitted a spring S (an elastic tube like a modified Bourdon tube) in air tight. This spring separates the chamber of the manometer from the reaction chamber. Accordingly, the difference between the pressures of both chambers leads to the stretching or bending of the spring. The movement is amplified with a needle fixed at the top of the spring tube and furthermore enlarged by a lens at the end of the needle projected on a screen through windows F F'. The position of the needle, when the pressures of both chambers are kept equal, is taken to be the origin. In case of a pressure change in the reaction chamber, the pressure of the manometer is regulated to fit the needle end to the origin and then this pressure of the manometer is read by a usual Bourdon gauge G, which instantly indicates that of the reaction chamber. The merits of this manometer are that (1) the dead space can be eliminated; (2) the manometer can be used at any high temperature within the elastic limit of the spring unlike the ordinary pressure gauge. The manometer used in the present work is highly sensitive to a pressure difference of 0.05 atm. under a pressure of 100 atm. at 350°C.

The temperature of the reaction chamber was measured by a pyrometer, the hot junction being insulated and inserted directly into the sample by means of a special attachment to avoid the time lag in the meter for temperature change.

As for the sample, ammonium carbamate was prepared from NH_3 and CO_2 in absolute alcohol kept at 0°C. Alumina and kaolin used as the dehydrating matters were prepared from aluminium nitrate and commercial kaolin respectively and purified.

By means of these apparatus the conditions of the change of the carbamate to urea were examined by measuring the vapour pressure of the carbamate in the temperature range 50 to 150°C. The results are summarized in Tables (page 20, 21, 22) and Figures (page 22, 24),

where the numbers of curves refer to those of the date in the Tables. In the case of Tables 1, 2 the reaction chamber was charged with the carbamate alone, while in the other cases the dehydrating matters added. All the curves have breaks at about 102°C except the curves, 1, 2 and B¹ (Fig. 2), and especially the curves 6 (Fig. 3) and 9 (Fig. 4) have other breaks at higher temperatures. From these results it is apparent that the change of the carbamate to urea starts at about 102°C and 25 atm., which is lower than that of various data hitherto reported²⁾ and the quantity of the urea formed is dependent on that of the carbamate charged. It was also made clear that the use of a hydrating matter accelerates the vaporization or decomposition of the carbamate, which is recognized in the course of measurements and that the quantity of the matter added exerts a strong influence on that of the urea formed. As a special case, the curve in Fig. 5 (page 25) has a break at 95°C . and in connection with this fact further examination reveals a tendency to show another break at about 95°C in each experiment as shown with a broken line in the figure.

This fact may suggest the lowering of the temperature of the urea formation, but it would be a hasty conclusion and requires further investigation.

*The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University.*

1) Briner, *J. chim. Phys.*, 4, 267, (1906).

2) According to Terres and Behrens, *Z. physik. Chem.*, 139, 695, 710 (1928), 135°C ; Krase and Gaddy, *Ind. Eng. Chem.*, 14, 612 (1922), 125°C ; Fichter and Becker, *Ber.*, 44 3473, 3481 (1911), 115°C .