

On the Reaction between Hydrogenchloride and Ammonia
by Yoshio Okayama (85)

On the Reaction between Hydrogenchloride and Ammonia

by Yoshio Okayama

1st Report

The reaction between HCl and NH_3 was investigated qualitatively by Baker and Tramm, who found that no reaction occurred in case of intense dryness. The author tried to measure the velocity of this reaction to ascertain its mechanism, which has not yet been elucidated. In spite of his endeavour to dry the gases completely, however, the reaction went too rapidly to be measured in any ordinary way. A special photographic method was therefore adopted, a spring manometer being employed for the measurement. (Fig. 1)

This reaction can proceed only in the presence of moisture, and the direct combination



is impossible.

It may proceed:—



The formation of $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ was reported by Sidei*, but that of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has not yet been announced. (See 3rd Report.)

* Sidei; Proceedings in Physical chemistry, Lyoto, 429, I, 1927.

(86) On the Reaction between Hydrogenchloride and Ammonia
by Yoshio Okayama

The concentration of $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ will be assumed to be proportional to that of HCl or NH_3 , namely $(\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}) = K_1(\text{HCl})$ or $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = K_2(\text{NH}_3)$.

From the experimental results, the velocity constant, $\bar{k}$ (number of molecules formed per c.c. per sec.), is given in Table III, calculated by the second order equation

$$\frac{dx}{dt} = K(\text{HCl})(\text{NH}_3) = k(c_1 - x)(c_2 - x)$$

where $c - x = \text{mol/c.c.}$,

and the values are nearly constant.

Comparing this with the kinetic equation,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{N^2 \sigma_{12}^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-\frac{E}{RT}} (c_1 - x)(c_2 - x)}{N}$$

we have then the heat of activation:

$E = 10140 \text{ cal.}$ at $T = 298.5^\circ$, and this is possible for this reaction.

If the reaction proceeds by mechanism (2) or (3), assuming no heat of activation in this case, the concentration of the complex molecule, $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, will be calculated as

$$K_1 = e^{-\frac{E}{RT}} = 2 \cdot 10^{-8}$$

Thus it is the presence of a small quantity of $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ that causes this reaction.

2nd Report

The author continued the investigation to confirm the results given in the first report and to find the effect of temperature and other materials added to the reacting system upon the reaction velocity. The experimental results at the room temperature show that the reaction velocity satisfies the

On the Reaction between Hydrogenchloride and Ammonia

by Yoshio Okayama (87)

velocity equation of the second order :

$$\frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x) \dots\dots\dots(1)$$

and does not satisfy that of the third order :

$$\frac{dx}{dt} = k'(c_1 - x)(c_2 - x)x \dots\dots\dots(2)$$

The deviation of the velocity constant in different experiments seems to come not from any difference in temperature but from the quantitative difference in the moisture contained in the reacting gases.

As to the influence of temperature, the experimental results are given in Table II, these data are not enough to enable us to calculate the temperature coefficient, but they do suggest that the heat of activation does not exceed 1500 cal.

To examine the influence of the moisture, water vapour (10^{-6} — 10^{-5} mm) was added to the reacting system, and the velocity constants were measured.

Assuming the reaction mechanism given in the first report to be correct, and putting the heat of activation as 1500 cal.,



The concentration of the complex molecule $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ or K_1 was calculated as given in Table III.

$K_1(10)$ are the values which are calculated from

$$K_C = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}}} \dots\dots\dots(5)$$

given by Sidei.

K_1 is greater than $K_1(10)$. But we can not on that account say that the mechanism given for the reaction is incorrect; for K_1 must be smaller if it is taken into consideration that the moisture is contained in the gases from the beginning; and $K_1(10)$ must be greater because K_C , got by extrapolation, seems to be somewhat greater than the true value of K_C at the room temperature.

On the Reaction between Hydrogenchloride and Ammonia
(88) by Yoshio Okayama

When the reaction velocity was measured after putting glass wool into the reaction vessel, the velocity constant of the third order equation became constant, while that of the second order equation did not. (Table IV)

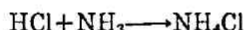
The author investigated also the influence of air upon the reaction velocity by adding it to the reacting gases, and found the existence of an induction period in the reaction.

3rd Report

It is important to learn the equilibrium of the following reactions,



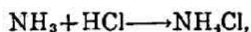
in order to clarify the mechanism of the reaction,



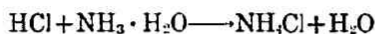
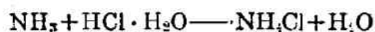
The author, therefore, investigated the equilibrium of the said reactions below 100°C, by measuring the deviation of the pressure of the mixed gases from that required by Dalton's Law.

K_c of reaction (1) and K_c of reaction (2) are given in Tables V and VI respectively.

The conclusion reached on the basis of these results is, that as the mechanism of the reaction



the following two reactions will occur simultaneously, with some possible difference between them:—



In conclusion, the writer wishes to express his sense of gratitude to Prof. Dr. S. Horibe who has given him his kind direction and advice during these investigations.

(岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究 (第一報) (89)

鹽化水素及びアムモニアの反應に 關する研究 (第一報)

岡山 義 雄

緒 言

アムモニア瓦斯及び鹽化水素瓦斯間の反應は鹽化アムモニウムの製法として工業的にも行はれて居り、決して珍らしい反應でないに拘はらず、此の反應に關する研究は餘り多く文献に表はれてゐない。従つて本反應の機構も全く不明であるから著者は先づ反應速度論的に本反應の研究を試みんと欲した。

此の反應について Baker¹⁾ の有名な實驗がある。然し此れは定性的の實驗に過ぎない。即ち Baker は結晶性の P_2O_5 を以て HCl 及び NH_3 を強度に乾燥した後、此等の瓦斯を混合せしめた。此の時反應によつて生ずべき白煙も認めなかつたし、壓力の變化による水銀柱の上昇も認めなかつたと報告してゐる。其の後此の反應について實驗した者は Tramm²⁾ だけの様である。彼も亦強度に乾燥した HCl 及び NH_3 を混合せしめたが、反應の起る事を認めなかつた。唯瓦斯に濕氣を與へる時に反應を起す事を認めたのである。

一般に知られてゐる如く HCl と NH_3 とを混合すれば、直に反應を起して NH_4Cl を生ずるのであるが、上述の實驗によれば HCl 及び NH_3 が充分乾燥されてゐる場合は反應を起し得ない事になる。

NH_4Cl の解離に關する方の研究は相當に發表されてゐる。此れは本問題の研究の上に看過出来ない事であるが、本報文に於いては直接關係がないから其の文

1) Baker: Jour. Chem. Soc. 65, 611 (1894)

2) Tramm: Zeit. Phys. Chem. 105, 400 (1923)

(90) (岡山義雄) 鹽化水素及びアンモニアの反應に関する研究 (第一報)

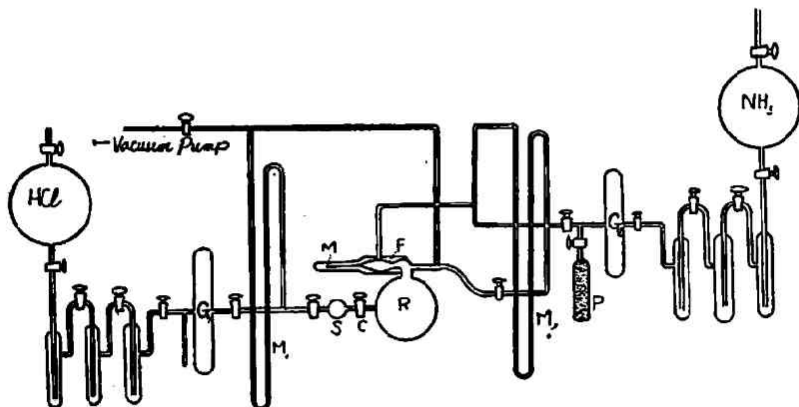
献については省略する。

本研究を開始するに當り著者は先づ HCl 及び NH_3 を強度に乾燥して、即ち反應を行ひ得ない程度か、或は少くとも其の反應速度を非常に遅延せしめて普通の方法にて測定し得る様な状態になして反應速度を測定し水分の反應に及ぼす影響等について研究せんと企てたのである。然しながら結晶 P_2O_5 による瓦斯の脱水は NH_3 に就いては殆ど完全に行ふ事が出来るが、 HCl の完全なる脱水は吾人の實驗の範圍では全く不可能である事を認めた。よつて先づ普通に出来得る程度の脱水せる瓦斯を用ひ、尙ほ極めて急激なる反應速度を有するものに就いて、其の反應速度を測定した。

實 驗 方 法

實驗に使用した NH_3 は Kahlbaum 製の NH_4NO_3 と NaOH より製成し、 KOH を通過せしめた後固態炭酸とアルコールの混合物にて冷却せしめ、不凝縮の部分を真空ポンプを働かせて除いた。次に約 -80°C にて二回分溜して精製し

Fig. 1



たものを貯藏室に入れた。尙ほ貯藏室は結晶 P_2O_5 の容器と連結して水分を充分

(岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第一報) (91)

除く様にした。

HCl は NaCl 及び濃硫酸より製成し洗滌の後に濃硫酸次ぎに固態炭酸とアルコールの混合劑による冷却部を通過せしめて水分を除いたものを約 -110°C 位に冷却凝縮せしめた。不凝縮の部分は NH_3 の場合の如く真空ポンプによりて除き、更に同温度にて二回分溜して精製する様にした。

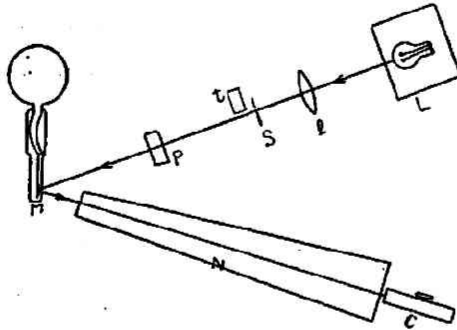
第一圖は實驗裝置の主要部分を示す略圖である。

G_1 は上記の如き方法にて精製した HCl の入る貯藏室である。HCl の觸れる部分の活栓は HCl にて豫め處理して作つたグリースを使用した。 G_2 は精製 NH_3 の入る室を示す。P は結晶 P_2O_5 の入る容器である。R は約 500 c.c. 容量の反應室であつて壓力計の役目をなしてゐる F なる硝子撚條壓力指示計に連つてゐる。F の尖端には M なるガルヴァノメーター用の鏡を取りつけてある。

反應を行はしめるには先づ反應室は勿論、其の他必要な箇所にある活栓を開きフオルマーポンプを働かせて強度の真空とする。次ぎに必要以外の活栓を閉ぢて、必要量の NH_3 を反應室は勿論、F の外側にも一様に入れる。かくて F の内外の壓力が均一となつたならば活栓を閉す。反應に與る NH_3 の壓力は M_2 なる壓力計にて精確に讀む。簡單のために圖中には普通の壓力計の如く書いてあるが、 M_2 は實際はディフアレンシャルマンノメーターを用ひた。HCl は NH_3 よりずつと高い壓力にて S なる部分の室に入れ、其の壓力は M_1 なる壓力計にて測定する。反應を行はしめる時は C なる活栓を開いて S 部の HCl を反應室に流入せしむるのである。HCl は NH_3 よりずつと高い壓力にあるから直に混合して反應を起す。反應が起れば NH_4Cl の生成の爲めに反應瓦斯の壓力は次第に減少するが故に、其の壓力の變化を F の動きによつて知る事が出来る。即ち F は其の内外側の壓力の差によつて水平の前後運動をなす様な位置においてある。故に F に取りつけた M なる鏡を用ひ光楕杆法によつて其の壓力の變化を測定したのである。其の裝置は第二圖に示めてある。

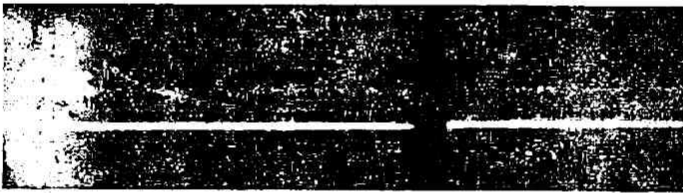
(92) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第一報)

Fig. 2



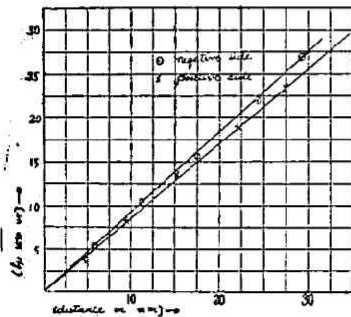
Lは光源であり, l はレンズであり, Sは細隙である。Sの像をPなる寫眞用レ

Fig. 3



ンズにて M なる鏡の面で反射せしめて出来る像を適當の位置におかれたカメラ

Fig. 4



Cに収める。依つて反應に與る系の壓力の變化に従つて其の反應速度はC内に廻轉せるフィルムの上にSなる光點の畫く曲線として表はれる。其の一例は第三圖の如くである。中央の線 AB は F の内外側の壓力の等しい場合であつて HCl が反應室に入れば曲線は上にあがり、それから反應と共に壓力が減少するから曲線は下に下がつて

ゐる。そして反應の終極と共に一定の位置を取る様になつてゐる。時間を測定する方法としては紙隙の前方に(第二圖)なる時計仕掛の振子を据えて、振子の往復運動によりて光線を切る様にした。第三圖中、線の切れた處が處々にあらはれてゐるが、此れは前記の振子によつて切られた所を示めてゐる。

今斯くの如くして得られた寫眞は豫め得たる檢度曲線からして容易に壓力に換算して反應速度を求める事が出来る。第四圖は檢度曲線の一例である。

實 驗 結 果

今室溫に於いて行ひたる數回の實驗にて得たる寫眞を分析して得た結果は第一表より第五表に示す如くである。茲に斷つておかねばならない事は反應速度の計算に當り反應熱の影響による壓の變化を無視した事や、HCl の最初の壓力並に反應最初の時間は寫眞に示めされてゐる Positive 側の極大の點をとつた事、即ち活栓を開けた瞬間から極大迄の時間、換言すれば HCl が入り終る迄の間に起る反應を無視した事である。

表中 τ は時間を示めし單位は $\frac{1}{20}$ 秒である。P は寫眞を分析して得た反應室内の壓力の變化を示すもので最初は Positive で次第に減少し遂に Negative となつてゐる。 P_{HCl} , P_{NH_3} は P より計算した HCl, 及び NH_3 の分壓であつて單位は m.m.Hg である。 $\Delta P/\Delta \tau$ は反應速度であつて單位時間、即ち $\frac{1}{20}$ 秒間に減少する HCl 又は NH_3 の壓力を示すものである。最後の m は單位時間($\frac{1}{20}$ 秒)に 1 c.c. 中に生成せられる NH_4Cl の分子數を示し従つて同時間内に減少する HCl 又は NH_3 の分子數を示めてゐる。

* 本實驗において操作上最も大なる缺點は反應初期において均一なる混合氣體の得られざる事にある。然し實驗法の困難は此等の不正確さを認容したる範圍に於いて研究を進める事にした。

(94) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に関する研究(第一報)

TABLE I.

Temp. 16.5°C

τ	P	P _{HCl}	P _{NH₃}	$\Delta P/\Delta \tau$	$m \times 10^{-16}$
0	20.5	20.5	40.553		
0.5	15.77	18.135	38.188	4.73	15.9
1	10.25	15.375	35.428	5.52	18.55
2	4.75	12.625	32.678	2.75	9.75
3	0.26	10.380	30.433	2.25	7.55
4	- 3.36	8.57	28.623	1.81	6.1
5	- 6.35	7.075	27.128	1.50	5.0
6	- 8.7	5.90	25.953	1.175	3.94
7	-10.6	4.95	25.003	0.95	3.19
8	-12.35	4.075	24.128	0.875	2.93
10	-14.25	3.125	23.178	0.475	1.59
12	-15.7	2.40	22.453	0.363	1.22
15	-17.0	1.75	21.803	0.217	0.73
20	-18.8	0.85	20.903	0.18	0.61
30	-20.0	0.25	20.303	0.06	0.20
∞	-20.5	0	20.053		

TABLE II.

Temp. 16.8°C

τ	P	P _{HCl}	P _{NH₃}	$\Delta P/\Delta \tau$	$m \times 10^{-16}$
0	12.4	12.4	35.533		
0.5	10.6	11.5	34.653	1.8	6.05
1	6.8	9.5	32.753	3.8	12.75
2	1.9	7.15	30.303	2.45	8.2
3	- 1.2	5.60	28.753	1.55	5.2
4	- 3.4	4.5	27.053	1.1	3.69
6	- 7.0	2.7	25.853	0.9	3.02

—(原 報)—

(岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第一報) (95)

8	- 8.6	1.9	25.053	0.4	1.34
10	- 9.8	1.3	24.453	0.3	1.00
12	-10.76	0.82	23.973	0.24	0.815
14	-11.36	0.52	23.673	0.15	0.565
20	-12.2	0.10	23.243	0.07	0.235
∞	-12.4	0	23.153		

TABLE III.

Temp. 17°C

τ	P	PHCl	PNH ₃	$\Delta P/\Delta \tau$	$m \times 10^{-16}$
0	17.4	17.4	36.86		
0.25	15.1	16.25	35.71	4.6	14.25
0.5	12.36	14.88	34.34	5.48	18.2
0.75	9.23	13.315	32.775	6.26	20.8
1	6.30	11.85	31.31	5.86	19.62
2	0	8.70	28.16	3.15	10.56
3	- 3.3	7.05	26.51	1.65	5.55
4	- 5.5	5.96	25.41	1.1	3.69
6	- 8.9	4.25	23.71	0.85	2.85
8	-11.45	2.975	22.425	0.637	2.14
10	-13.43	1.935	21.445	0.495	1.66
12	-14.16	1.42	20.88	0.282	0.94
15	-15.75	0.825	20.285	0.1985	0.66
23	-17.15	0.125	19.585	0.0875	0.235
∞	-17.4	0	19.460		

TABLE IV.

Temp. 18°C

τ	P	PHCl	PNH ₃	$\Delta P/\Delta \tau$	$m \times 10^{-16}$
0	18.55	18.55	33.32		
0.25	15.8	17.175	31.945	5.5	18.3

(96) (岡山義準) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第一報)

0.5	11.66	15.105	29.875	8.45	28.2
1	5.5	12.025	26.795	6.16	20.5
2	- 2.3	8.125	22.895	3.9	13.0
3	- 6.2	6.175	20.945	1.95	6.5
5	- 9.7	4.425	19.195	0.875	2.92
7	-12.15	3.290	17.970	0.612	2.04
10	-15.4	1.578	16.345	0.54	1.8
12	-16.6	0.975	15.745	0.3	1.00
15	-17.4	0.575	15.345	0.133	0.44
20	-18.15	0.2	14.97	0.075	0.25
∞	-18.55	0	14.770		

TABLE V.

Temp. 19°C

τ	P	P _{HCl}	P _{NH₃}	$\Delta P/\Delta \tau$	$m \times 10^{-16}$
0	20.6	20.6	31.775		
0.5	15.0	17.8	28.975	5.6	18.65
1	6.2	13.4	24.575	8.8	29.30
2	- 2.16	8.72	19.895	4.68	14.40
3	- 6.86	6.87	18.045	1.85	6.15
4	-10.0	5.30	16.475	1.57	5.20
7	-14.3	3.15	14.525	0.716	2.38
9	-16.0	2.30	13.475	0.425	1.42
14	-18.6	1.00	12.175	0.26	0.87
22	-19.9	0.35	11.525	0.081	0.27
∞	-20.6	0	11.175		

反應の機構

HCl も NH₃ も共に有極性化合物である。殊に NH₃ に在りては孤獨の電子對を有してゐるから HCl 及び NH₃ の分子が所謂反應距離迄接近する時は、たとへ

(岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第一報) (97)

無條件に反應を起す事は不可能であるにしても、それが興奮状態に在る場合は HCl 及び NH_3 分子の衝突によりて反應を起し得べしと想像する事は何等無理ではない。

然るに Baker, Tramm 等の實驗によれば、此等の瓦斯が充分脱水せられてゐる時は、 HCl 及び NH_3 が反應を起し得るには單に分子を興奮状態に置くと云ふ事だけで充分でなく、極く微量の水分の存在が、反應に對する必要條件である。然らば此の微量の水分が如何なる働をなすかは茲に斷定を下すだけの結果をまだ得てゐないが、大體次の如きものであらうと思はれる。

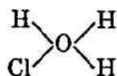
乾燥 HCl と乾燥 NH_3 との間に屢々述べた如く次の如き反應は起らない。



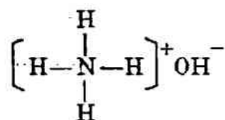
若し茲に微量の水分が HCl 又は NH_3 と共に存在するならば水と次の如き化合物をつくるものであらう。



而して $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在は四手井氏³⁾によりて明にせられ、其の構造としては次の如きものが與へられてゐる。



氣相に於ける $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在については未だ確證されてゐない様であるが⁴⁾其の構造は次の如きものであらう。



3) 四手井氏 物理化学の進歩, 第一巻: 429

4) 本研究第三報

(98) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究 (第一報)

而して NH_4Cl の生成には此の $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ が重要な役割を演じてゐるのではないかと思考せられる。

F. London⁵⁾ は化合に關して量子力學より一つの理論を出してゐる。それによれば原子の結合には Coulomb の法則による相互作用と量子力學上の共鳴の効果が重要な役割をなしてゐると云ふのである。即ち AX なる無極性化合物の分子の附近に Y なる第三の原子が接近して來る時 AX の分子内の結合力が共鳴に基くものであるならば、此の結合力は弱められる結果分子間の結合は弛緩するに至る。而して Y なる原子が其の分子に接近せんとする時排撃を受けるが若し分解せんとする分子の共鳴の効果が結合せんとするもののそれよりも小なる場合には Y が AX に充分接近する時先きの排撃は引力に變り次の反應が起る。



此を他の言葉で云へば、此の反應の反應熱がプラス即ち發熱反應であるならば A と Y との間の生成熱が AX の分解熱より大である時、上の反應が容易に起ると云ふのである。而して (4) なる反應は無極性化合物の場合に於てすら容易に起り得るのである。況や有極性化合物においては共鳴の効果以上 Coulomb の引力が有効に働くが故に一層反應は容易に起り得なければならない。吾人の場合は HCl 並び NH_3 の分子間の反應であるから London の説の場合とは異つてゐるが尙ほ (1) の如き $\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ 直接結合の反應よりも次の如き反應の方が起り易く思はれる。



又は



實際に於いて (5) なる反應のみが起るのであるか、或は (6) なる反應のみが起るのであるか、或は其の程度には差異があつても両者が同時に起り得るのである

5) F. London: Zeit. Elektrochem. 35, 552 (1929)

(岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第一報) (99)

かは、茲に斷定を下すことは甚だ困難を感ずるのである。

扱て $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる分子數はそれぞれ HCl 又は NH_3 の分子數に比例するとしても良い。故に

$$\left. \begin{aligned} [\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}] &= K_1 [\text{HCl}] \\ [\text{OH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] &= K_2 [\text{NH}_3] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

若し反應が(5)なる反應式によつて起るならば、其の反應速度式は次の如く表はされる。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k'' [\text{NH}_3] [\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}] \\ &= k [\text{NH}_3] [\text{HCl}] \quad k = k'' K_1 \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

同様に反應が(6)式に従つて起るものとすれば其の反應速度式は次の如く表はされる。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k''' [\text{HCl}] [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \\ &= k [\text{HCl}] [\text{NH}_3] \quad k = k''' K_2 \dots\dots\dots (8') \end{aligned}$$

若し反應が(5)式と(6)式とに従つて同時に起るものであるならば其の反應速度式は次の如くなる。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k'' [\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{NH}_3] + k''' [\text{HCl}] [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \\ &= k [\text{HCl}] [\text{NH}_3] \quad k = k'' K_1 + k''' K_2 \dots\dots\dots (8'') \end{aligned}$$

今任意の時刻後における HCl , NH_3 の濃度を次の如く表はす。

$$\left. \begin{aligned} [\text{HCl}] &= (c_1 - x) \\ [\text{NH}_3] &= (c_2 - x) \end{aligned} \right\}$$

但し濃度の單位は 1 c.c. 中のモル數を以て表はす。然らば速度式は次の如くなる。

$$\frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x) \dots\dots\dots (9)$$

$$\therefore k = \frac{1}{t(c_2 - c_1)} \ln \frac{c_1(c_2 - x)}{c_2(c_1 - x)} \dots\dots\dots (10)$$

(100) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第一報)

(10) 式の k は 1 c.c. 中 HCl 及び NH_3 が一モル宛ある時一秒間に生ずる NH_4Cl のモル數を示す。第六表に示す速度恒數 $\bar{k}$ は(10)式より計算した値に N (Avogadronumber)をかけたもので従つて 1 c.c. 中一モル宛 HCl 及び NH_3 が存在する時一秒間に生成される NH_4Cl の分子數を表はしてゐる。 t は時間であつて單位は秒である。表中 I, II, IIIの數字は前掲の第一表、第二表等の實驗に相當する事を意味してゐる。

TABLE VI.

 $k \cdot 10^{-30}$

$t \times 20$	I	II	III	IV	V
0	—	—	—	—	—
0.25	—	—	1.65	2.07	—
0.5	1.36	0.94	1.93	2.86	2.13
0.75	—	—	2.25	—	—
1	1.64	1.64	2.49	3.20	3.42
2	1.46	1.85	2.39	3.35	3.80
3	1.43	1.83	2.15	3.16	3.50
4	1.43	1.79	1.97	—	3.46
5	1.44	—	—	2.69	—
6	1.45	1.90	1.81	—	—
7	1.46	—	—	2.43	3.05
8	1.49	1.77	1.78	—	—
9	—	—	—	—	2.93
10	1.40	1.33	1.83	2.62	—
12	1.41	1.70	2.03	2.66	—
14	—	1.72	—	—	2.91
15	1.34	—	1.84	2.68	—
20	1.37	1.91	—	2.78	—
22	—	—	—	—	3.13
23	—	—	2.1	—	—
30	1.35	—	—	—	—
平均	1.43	1.74	2.04	2.77	3.15

(岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究(第一報) (101)

$\bar{k}$ の値を見るに殆ど恒數であつて反應が二次的に起る事を明に示めてゐる。
I は室内溫度が 16.5°C, II は 16.8°C, III は 17°C, IV は 18°C であり V は 19°C
である。 $\bar{k}$ の値は僅かな溫度の差異に對して非常な差異を示めてゐる。此は溫
度の影響によるものでなくして瓦斯に含まれてある微量の水分の差異による影響
と見るべきであらう。

(9) なる二次速度式は運動論的に誘出せるものは周知の如く

$$\frac{dx}{dt} = N^2 \sigma_{12}^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-\frac{E}{RT}} (c_1 - x)(c_2 - x) / N \cdots (11)$$

$$= k(c_1 - x)(c_2 - x)$$

(11) 式中 σ_{12} : HCl 分子及び NH₃ 分子の半徑の和

M_1, M_2 : HCl 及び NH₃ の分子量

E : 活性化エネルギー

$$\therefore k = N^2 \sigma_{12}^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-\frac{E}{RT}} / N \cdots (12)$$

而して今

$$N^2 \sigma_{12}^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} = Z \cdots (13)$$

とすれば Z は 1 c.c. 中 HCl, NH₃ が一モル宛存在する時一秒間に衝突する回數
を示す。故に(11)式より

$$\bar{k} = Z e^{-\frac{E}{RT}} \cdots (14)$$

既に得たる $\bar{k}$ の値より(14)式を用ひて E を計算する事が出来る。即ち

$T = 289.5^\circ$ に於いては

$$\bar{k} = 1.43 \cdot 10^{30}$$

σ は

$$b = \frac{2}{3} N \pi \sigma^3$$

なる式より計算した。 b は van der Waals の

(102) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(部一報)

$$b = -\frac{1}{8} \frac{RT_k}{P_k}$$

と Wohl の

$$b = -\frac{1}{15} \frac{RT_k}{P_k}$$

よりの値を平均したものをを用ひた。其の結果は

$$\begin{cases} \sigma_{\text{HCl}} = 2.82 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ \sigma_{\text{NH}_3} = 2.79 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{cases}$$

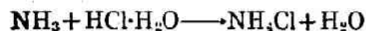
$$\therefore \sigma_{12} = 2.8 \cdot 10^{-8}$$

此等の値を(14)式に入れる時は

$$E = 10140 \text{ cal}$$

となる。故に約 1000 cal が此の反應に必要な活性化エネルギーに相當するものとなる。然るに Polanyi⁶⁾ は活潑な發熱反應に於いては其の活性化エネルギーは零としてよいと云つてゐる。又前記の London も(4)の如き反應においては活性化エネルギーは非常に僅少であつて AX の解離熱の $-\frac{1}{7}$ で充分であると云つてゐる。

前に度々述べた如く、此の反應は速度が非常に早いのであるから反應に必要な活性化エネルギーは殆ど考慮に入れなくてよい位に小さいものであらう。然るに今活性化エネルギーとして相當大なる値を得たのは何故であるか。今假りに(5)式即ち



として進行するものとせば

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Z_0}{N} e^{-\frac{E_1}{RT}} K_1 (c_1 - x)(c_2 - x) \dots\dots\dots (15)$$

本反應の活性化エネルギー E_1 が殆ど零に等しい位に僅少であるとせば(11)式と比較して次式を得る。

6) Polanyi: Zeit. Elektrochem, 35, 561 (1929)

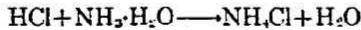
(岡山義準) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第一報) (163)

$$Ze^{-\frac{E}{RT}} = ZK_1$$

故に

$$e^{-\frac{E}{RT}} = K_1 \dots\dots\dots (16)$$

同様に(6)式即ち



にて反應が進行するとする際も同様に

$$e^{-\frac{E}{RT}} = K_2 \dots\dots\dots (16')$$

なる關係を得る。即ち

$$e^{-\frac{E}{RT}} = K_1 = K_2 \cong 2.10^{-8}$$

依つて極めて微量の $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在即ち極めて微量の水分が存在して本反應を可能ならしむる事を了解する事が出来る。

上述の理論は本反應を均一系の反應と考へての事である。然しながら生成された固形の NH_4Cl が觸媒作用をなすであらうと云ふ事は容易に想像される事である。實際に第五表迄の實驗結果を検するに單位時間に 1 c.c. 中生成される NH_4Cl の分子の数は或る時間後極大の値を示めしてゐる。此の事實は NH_4Cl の自觸作用を説明してゐるものとする事が出来る。勿論本實驗に於いては二つの瓦斯の混合が不充分であるために單に上述の事實からして自觸作用とする事は早計の様に思はれる。併し今假りに此の反應において NH_4Cl が自觸作用をなすと想像して見る。然らば NH_4Cl の觸媒作用は出来る固形 NH_4Cl の表面積に比例しなければならぬ。斯の如き場合は生じた NH_4Cl の核の数に關係するから其の反應速度式を得ることは困難であるが今次の如き簡單なる三次式に本實驗をあてはめて見る。

$$\frac{dx}{dt} = k'(c_1 - x)(c_2 - x)x \dots\dots\dots (17)$$

(17)式を積分する時は次の如くなる。

—(原 報)—

(104) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第一報)

$$\frac{1}{c_1(c_2-c_1)} \ln \frac{1}{c_1-x} + \frac{1}{c_2(c_2-c_1)} \ln(c_2-x) + \frac{1}{c_1 c_2} \ln x = k't + \text{Const. } t=0$$

の時 $x=0$ であるが此の條例を入れる時は $\text{Const.} = -\infty$ となる。故に此の條件を入れる事は出来ない、依て $t=t'$ の時 $x=x'$ とすれば上式は次の如くなる。

$$\frac{1}{c_1(c_2-c_1)} \ln \frac{c_1-x'}{c_1-x} + \frac{1}{c_2(c_2-c_1)} \ln \frac{c_2-x}{c_2-x'} + \frac{1}{c_1 c_2} \ln \frac{x}{x'} = k'(t-t') \dots (18)$$

次の第七表に示す k' は(18)式より計算した k' の値に N をかけたものである。

TABLE VII.

 $\bar{P} \cdot 10^{-36}$

$t \times 20$	I	II	III	IV	V
0	—	—	—	—	—
0.25	—	—	3.53	4.65	—
0.5	2.59	6.02	3.07	4.03	4.99
0.75	—	—	2.85	—	—
1	2.21	4.69	2.64	3.51	5.17
2	1.63	3.92	2.31	3.04	3.04
3	1.87	3.62	2.17	2.84	2.95
4	1.82	3.47	2.21	—	2.63
5	1.42	—	—	2.98	—
6	1.63	2.73	2.22	—	—
7	1.59	—	—	3.39	2.95
8	1.36	3.47	2.23	—	—
9	—	—	—	—	2.79
10	1.63	3.18	2.07	3.04	—
12	1.58	3.26	2.23	3.11	—
14	—	3.26	—	—	2.65
15	1.39	—	2.23	2.98	—
20	1.42	3.46	—	3.00	—
22	—	—	—	—	2.47
23	—	—	2.48	—	—
33	1.34	—	—	—	—

(岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究(第一報) (165)

本反應は上述の三次式をも満足すると見なければならない。然しながら此の反應式は理論上の根據が薄弱であることは云ふまでもない。

結 末

瞬間的に完結する $\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl (solid)}$ なる反應の速度を特別の裝置を用ひて測定した。此の反應は

$$\frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x)$$

なる二次式を満足すると同時に

$$\frac{dx}{dt} = k'(c_1 - x)(c_2 - x)x$$

なる三次式をも満足する事を知つた。而もいづれもよく一致するが故に此の反應に對してはいづれが正しき速度式なるか以上の結果からは判定することは出来ない。此等の事は今後の研究の結果に待つ外ない。今假りに二次式によつて進行するとせば、此の反應の機構を如何に考ふべきかに就いて論じた。

終りに此の研究を行ふに當り終始御懇切なる御指導を賜りし堀場先生に滿腔の感謝の意を表し同時に、研究室の諸氏に色々援助を受けた事を附記して感謝の意を茲に表す。

於京都帝國大學物理化學研究室