

酸化窒素と酸素との反応機構に就て

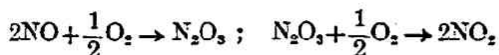
(三分子反応)

後 藤 廉 平

1904年以來數年に亙り Raschig 及び Lunge の間に鉛室法の理論に關する論争が Z. ang. Ch. 誌上に於て續けられた事があるが、その際主として問題となつたのは觸媒として働く NO の舉動延いてはその酸化の機構であつた。それ以來最近に至るまでこの反應に關する研究が種々の方面から行はれて來たが、反應が三分子反應式に従ふ事、速度恒數は溫度が高くなる程減少する事、即負溫度系數を有する事、並に水分の影響が認められる事など特殊な性質を有し、尙今後の問題としても興味を惹く處が多いと信じるから茲にその主なるものを撰んで研究の跡を辿つて見ようと思ふ。

Raschig¹⁾ 及び Lunge-Berl²⁾ の研究

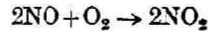
Raschig の採つた方法は O₂ と NO との一定速度の氣流を Y 字管にて出逢はしめ、この點から一定距離丈流した後反應に依て生ずる物質を NaOH 溶液に吸収せしめ、之を分析して反應進行の度を測定した。反應時間は兩氣流の合流點より吸收劑迄の距離を實驗毎に變ずる事に依り順次變化して、吸收された N と O との比の時間に對する變化を圖示して、初の少時間にしてその比の値が N₂:O₃ に達し其處で屈折して次第に N:O₂ に向ふ事から推論して、この反應は次の如く二段に進むと考へた。



—(紹 介)—

(52) (後藤康平) 酸化窒素と酸素との反應機構に就て (三分子反應)

一方 Lunge 等は距離を一定に保ち流速を順次變化し、吸収剤としては硫酸溶液を用いたのてあるが、彼等はこの反應が



に従つて進行するものと假定し之に對應す可き三次反應式

即ち
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2(c-x)$$

従つて
$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{(c-a)^2} \left\{ \frac{(c-a)x}{a(a-x)} + \ln \frac{c(a-x)}{a(c-x)} \right\}$$

(茲に $2a$ 及び c は夫々 NO 及び O_2 の最初の濃度を表す)

なる關係に實驗結果を當てはめて恆數と見做される程度の k の値を得た。故にこの反應は多分三分子反應であつて、上の反應式に従つて進行するものであらうと考へた。彼の得た結果を示せば次の通りである。但し濃度の單位としては一立中に含まれるモル數をとり壓力には氣壓單位をとつた。溫度は 20°C であつた。

第 一 表

	$k_c \times 10^6$								平 均
實驗 a	2.08	1.60	1.65	1.62	1.61	1.73	1.60	1.39	1.71
實驗 b	1.81	2.22	1.71	1.75	1.58	1.38			1.74

併し乍ら上の二人の用ひた方法には共に反應時間の測定と云ふ點に於て、精確を缺いて居る。即ち反應生成物の吸収を完全にする爲に吸収剤と混合氣體との接觸時間を長くする程 (Lunge はこの目的の爲に Hügerschoff の洗滌塔を用ひて居る。) 一層反應時間の測定は不精確になる。即ち氣泡となつて液中を上る間にも反應は速に進むからである。

この缺點を避ける爲に Bodenstein は次の如き方法をとつた。

Bodenstein の研究³⁾

即ち兩氣體を眞空にした反應容器に同時に入れその全壓の減少の割合を α -Bromnaphthalin ($C_{10}H_7Br$: 比重 1.482: 沸點 $280^\circ C$) を用ひた壓力計に依て測定しその結果を Lunge と同じく、三次反應式に入れて速度恒数を求めた。彼の用ひた式は次の形である。

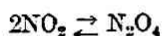
$$k_p = \frac{dp}{dt} \frac{1}{(a-x)(b-x)^2}$$

$$= \frac{p_{n+1} - p_n}{t_{n+1} - t_n} \cdot \frac{1}{\underset{\text{mittel}}{(a-x)} \underset{\text{mittel}}{(b-x)^2}}$$

$a, 2b$ は夫々 O_2, NO の最初の壓力, p は全壓, 共に Bromnaphthalin manometer の読みである。 x は時

間 t_n と t_{n+1} との中間に於ける

全壓減少の實測値に



に對する補正を加へた値である。その實驗結果を一括して

挙げると右の通である。

但し $150^\circ C$ 以上の場合には

$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ なる分解が起

るからこの時には、 k_p は次の

關係に依て計算される。

$$\frac{dx}{dt} = k_p(a-x)(b-x)^2 - k'x^2 \quad (k': \text{分解速度恒数})$$

$$= k_p\{(a-x)(b-x)^2 - Kx^2\} \quad (K: \text{平衡恒数})^{4)}$$

上の結果より見る如く、Bodenstein の實驗は、Lunge の結果と同じく

—(紹介)—

第 二 表

溫度 (C)	$k_p \times 10^5$	$k_c \times 10^{-6}$	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
0	8.90	2.29	0.93
30	5.72	1.70	
60	3.71	1.33	0.93
90	2.54	1.08	0.98
140	1.72	0.95	0.97
200	1.12	0.80	0.97
240	0.86	0.73	0.99
290	0.66	0.68	1.00
340	0.56	0.68	0.98
390	0.43	0.61	

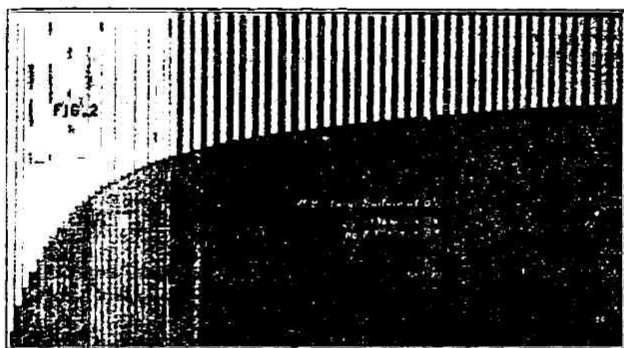
(51)

(後藤廉平) 酸化窒素と酸素との反応機構に就て (三分子反応)

この反応が三分子反応式に従ひ k_p の値も兩者よく一致する事を示した。又この實驗に依つて、この反応の速度が負温度係數を有すると云ふ特殊な性質が確められた。尙 Bodenstein は NO_2 , SO_2 及び水蒸氣の反應速度に對する影響をしらべたが殆ど認められなかつた。

Patrick 及び Hasche の研究⁵⁾

Latshaw-Patrick⁶⁾ の考案した寫眞法に依て、幅 20 厘のフィルムに、刻々に變化して行く、 α -Bromonaphthalene manometer の液面の動きを撮影し



てその寫眞から壓力の變化の割合を測定した。挿畫はその一例である。

この方法に依ると測定時間が可成接近してとれるから時間と壓力の減少

との關係を表す曲線が相當精密に畫かれる。此圖から直接 Latshaw の Mirror tangentimeter⁷⁾ に依て、各點の $\frac{dp}{dt}$ を求め、之を k_p の式に用ひて計算したのである。彼等の得た結果を簡單に概括すると次の様になる。

- 1) 30°C に於て反應は正しく三次反應式に従つた。
- 2) 反應容器内に硝子毛を入れて、同じ實驗をくり返すと速度恒數は遙に大となり、且反應の終りに向ふ程増大を示した。
- 3) P_2O_5 を以て充分乾燥した試料を用ひ、反應容器の内壁にパラフィン⁸⁾を壁つて實驗すると最初の十秒間許りは何等の變化なく(之を Induction period と名付けて居る) 然る後三次反應式に従つて反應は進行し、速度恒數はパラフィンを塗らぬ時に比し少しく減少を

—(紹介)—

示した。この相違は容器内壁に吸着する水分の量に依る影響と考へた。

4) 速度恒数は 30° の時に比し, 0° の時の方が大になる事を認めた。
Kornfeld-Klingler の研究⁹⁾

反応に與る物質が共に Paramagnetic なる場合にはこの反応は磁場の影響を受けるだらうと考へて、之を確かめ様とした。方法としては薄膜壓力計を用ひ Mirror method に依て全壓力 1—3 m.m. 程度に於ける反應速度を求めた。その結果之に對する磁場の影響を認めなかつたが、この様に低壓の場合にも反應は正しく三次反應式に従ひ Bodenstein の結果とよく一致を示した。實驗は室温附近に於て行はれた。

以上今日迄の研究の概要を述べたのであるが、要するにこの反應に對して次の性質が認められたのである。

1) 反應は三分子反應式に正しく従つて進行する事

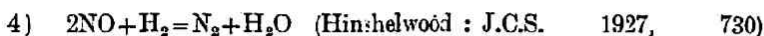
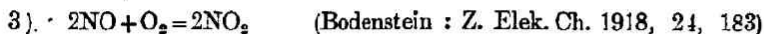
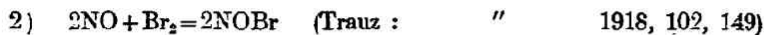
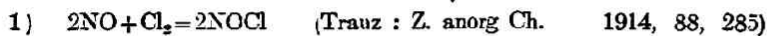
2) 負溫度係數を有する事

3) 反應速度に對する水分の影響が相當認められる事

次に之等の性質に對する研究者達の考察に就て述べ様と思ふ。

三分子反應とその溫度係數

從來氣體反應に於てその速度が三分子反應式に従ふ事が確かめられた實例は、Hinshelwood⁹⁾に依れば次に掲げる四つであつて、他に餘り例を見ないのである。



之等は何れも三分子反應式に従ふのであるが、果して所謂三分子反應

(55)

(後藤康平) 酸化窒素と酸素との反応機構に就て (三分子反応)

と見る可きであらうか。又統計力學的の立場から見て三分子反應なるものが存在し得るであらうか。Trauz は二分子衝突に比し三分子衝突の起り得る機會は遙に小さく、相當の反應速度を示し得る事は不可能であつて、従つて一般に多分子反應と見えるものも二分子反應が連續して階段的に起ると考へる方が妥當であると云ふのである。

即ち彼は今の場合には、次の如く考へるのである。



且第一段の反應が極めて速に起るものと思ふれば、全體としての反應速度は事實上 $[\text{NO}][\text{O}_2]$ に比例し、三分子反應式に従ふ可く、又温度が増すに連れて、 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ の分解速度が増すと考へると、温度係數も亦説明されるといふのである。Patrick 等もこの説、即中間化合物説を探つてゐるのであるが實驗的に證明したのではない。Trauz は三分子衝突數が少ないと云ふが果してどの程度のものであらうか。Bodenstein の計算に依れば $\frac{1}{3}$ 氣壓の O_2 , $\frac{2}{3}$ 氣壓の NO の混合氣體を考へる時は、毎秒この氣體 1 c.c. 内に一分子の O_2 が二分子の NO に衝突する回數は次の如く與へられる。

$$\begin{aligned} & 5 \cdot 19^9 \text{ (0°C, 1 atm. に於て毎秒一分子の } \text{O}_2 \text{ が與る衝突回數)} \\ & \times 10^{19} \text{ (1 c.c. 内に含まれる } \frac{1}{3} \text{ atm. の } \text{O}_2 \text{ 分子の數)} \\ & \times \frac{2}{3} \text{ (} \text{O}_2 \text{ 間の衝突を除き NO のみに對する衝突)} \\ & \times 10^{-4} \text{ (三分子衝突の機會は二分子衝突の場合の一萬分の一)} \\ & = 3 \cdot 10^{24} \end{aligned}$$

而して Bodenstein の得た速度恒數 $k_c = 2.09 \times 10^6 \text{ (0°C)}$ をとるならば 1 c.c. 中で毎秒生成する (2NO_2) 或は (N_2O_4) の數は

$$\frac{2.09 \times 10^6 \times 6.25 \times 10^{23}}{22.41^3 \times 3^3 \times 60 \times 1000} = 7 \times 10^{19}$$

—(紹介)—

即ち之に依て見れば實際の反應の割合に比し三分子衝突数は相當大きく、Trauz の云ふ如く反應の起り得ぬ程小くない。即ちまだ三分子反應の存在を否定する事は出来ない。

又一方活性化エネルギーの理論に従へば

$$\frac{\text{有効衝突数}}{\text{總衝突数}} = e^{-E/RT} \dots\dots\dots (A)$$

E は所謂活性化エネルギーである。又速度恒数 k は $e^{-E/RT}$ に比例す可き故に、

$$k = C \cdot e^{-E/RT}$$

$$\therefore \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \dots\dots\dots (B)$$

即ち E は (A) 或は (B) に依て實驗的に求められる値である。

今三分子衝突の起る割合が Bodenstein の云ふ如く二分子の場合の一萬分の一の程度とすれば或溫度に於て三分子反應と二分子反應とが E を等しくする場合には前者の反應速度は後者の一萬分の一の程度とならねばならない。又この兩種の反應が或溫度に於て等しい速度を示す場合には E に於て異ならねばならぬ。その差を ΔE とすれば次の關係が成立す可きである。

$$e^{\Delta E/RT} = 10^4$$

故に常溫に於ては ΔE の値は大體 5000 カロリー、1000°K に於ては 15000 カロリーの程度のものとなる。然るに常溫で測定し得る程度の速度を有する二分子反應の E の値は大略 12000—15000 カロリーであるからこれと同じ速度の三分子反應に於ては E の値が 5000—10000 の範圍のものとなる可きであるがこれは溫度係数が可成小さい事を意味するのである。尙、この外に三分子衝突の場合には溫度が高くなつて分子

(58)

(後藤摩平) 酸化窒素と酸素との反応機構に就て (三分子反応)

の速度が増す爲に所謂 "Duration of collision" が減少すると云ふ事を考へに入れると、元來値の小さい温度係数が負の値をとる事もあり得ると考へられる。

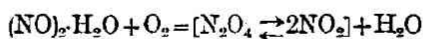
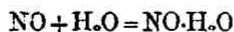
今先に挙げた四つの而して(今の處唯四つの三分子反應に就てその温度係数を見ると始めの二つは小さい正の値をとり、(3)は負の値をとる事が確められ、(4)の場合には 1100°K で實驗したのであるが、Eの値の計算値は、(即、同温度に於て同じ程度の速度を有する二分子反應に比較して計算された値) 40000 cal. 速度恒数より計算された値は 44000 cal. と云ふ可成近い値を得て居る。斯くの如く、上の様な概算と實驗結果とが大體に於て合致すると云ふ事から見れば此等の反應を所謂三分子反應と見做す事に大した不都合も無く、又それが二分子反應と同じく衝突説に依て説明される事を示して居ると考へられる。

水分の影響

化學反應に對する水分の影響と云ふ事は從來多くの人々に依て研究されて來た問題であるが試料並に容器の絶對乾燥と云ふ事が困難な事と微量水分の定量の困難の爲にその影響は認めてもその定量的測定が行はれて居ない。従つてその場合になさる可き水分の役割即機構が明かにされて居ない。(今の場合 Coehn-Jung¹¹⁾の研究は反應の性質上普通の氣體反應とは區別して考へた方が妥當であると思はれる。)

Baker¹²⁾もこの方面の研究者の一人であるが彼の實驗に依れば、 P_2O_5 に依て充分乾燥された NO 及び O_2 は之を混合しても反應を呈せず、水分を含んだ空氣を之に入れると反應した事を報告して居る。Bodenstein は速度恒数に對する水分の影響を認めなかつたが、Patrick 等は彼等の實驗に現れた所謂 Induction period を以て水分の影響と考へ且特に試料を乾燥しない場合よりも小さい速度恒数を得た。之に對し

て彼等は次の様な機構を以て水分のなす役割を説明して居る。



併しこれは未だ證明されたのではない。

最後に吾人の注意すべきは先に三分子反応の唯四つの例として挙げた反応に於て何れの場合にも 2NO がその一役を演じて居る事である。水分の影響と共に今後の研究を待つ可きものであらう。

文 献

- 1) Raschig, Z. ang. Chem., 18, 1284 (1905).
- 2) Lunge-Berl, Z. ang. Chem., 19, 863 (1906).
- 3) Bodenstein, Z. ang. Chem. 23, 1153 (1909); Z. ang. Chem., 31, 145 (1918).
Z. elek. Chem. 24, 183 (1918); Z. phys. Chem., 100, 87 (1922).
- 4) Bodenstein, Linder : Z. phys. Ch., 100, 85 (1922).
- 5) Partrick-Hasche, J. Am. Chem. Soc., 47, 1207 (1925).
" 48, 2253 (1926).
- 6) Latshaw-Patrick, J. Am. Chem., Soc., 47, 1201 (1925).
- 7) Latshaw, J. Am. Chem. Soc., 47, 793 (1925).
- 8) Kornfeld-Klingler, Z. phys. Chem., B. 4, 37 (1929).
- 9) Hinshelwood, J. Chem. Soc., 730 (1926).
- 10) Hinshelwood, Kinetics of chemical change in gaseous system : 53.
- 11) Coehn-Jung, 本誌第一巻, 第一輯, 132 頁参照.
- 12) Baker, J. Chem. Soc., 65, 613 (1894).