

(152)

(後藤廉平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度

低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度 (第2報)

後 藤 廉 平

酸化窒素と酸素との反応は、三次反応速度を示す事及びその速度が負温度係数を有すると云ふ二點に於て氣體反應中特殊なものとして吾人の注意を惹くのであるが、均一系氣體反應理論の可成進んだ今日に於て、尙上の如き特殊性を明確に説明する理論を吾人は未だ有しない。これは一つにはその根據となる可き實驗の不足にもよるものであつて、室温以上に於ては可成り廣い範圍に亘つて精密に行はれた Bodenstein¹⁾ 等の實驗其他があるが、低温度に於けるものは、Briner²⁾ 等が會て氣流法に依つたものの外に之を見ない。而して吾人はこの反應の機構を窺ふ爲に先づ種々の異なる狀況の下に、その反應形式を観察する必要がある。

諸筆者はこの意味に於て低温に於ける酸化窒素と酸素との反應速度を恒容状態に於て觀察せんとし、 -78.5°C に於て行へるものに就て、其結果を前報³⁾ に報告した。其後、前報と同一の裝置を用ひ、更に低い温度に於て反應速度を測定した。以下に於て其結果を報告し、前報の結果と併せて考察し様と思ふ。

實 驗

低温槽

實驗に用ひた裝置並に測定法は前報に於けるものと全く同一であつて、唯前報に於ては、實驗温度として固体炭酸の融點 -78.5°C を採つたのに對して、この

1) Bodenstein; Z. Elektrochemie, 24, 183 (1918); Z. physik. Chem., 100, 87, (1922)

2) Briner-Pfeifer-Malet J. Chim. phys. 21, 25, (1924)

3) 後藤：本誌 第5巻第1輯

實驗に於てはトリユエンの融點 (-95°C) 及びエチエーテルの融點 (-116°C) を用ひた。トリユエン並にエーテルは共に Merck 製のものを用ひ、Dewar の斷熱瓶中で、液體空氣に依て結氷せしめた。結晶は、始めは固い塊狀をなすが暫らく放置すれば細粒狀となり反應容器を挿入するに適當な状態となつた。之にペンタン低温寒暖計を挿入して、溫度は夫々少く共二時間その融點を保つ事を確めた最後に再び液體空氣を補充して結晶を増加せしめて反應の終結に於ける壓力を讀んだ。

反應速度式

反應速度の計算には、次の如き式を用ひた。今この反應が



たる形式に従ふものとし低温に於ける N_2O_4 の蒸氣壓を無視し得るものと考へると、次の如き三次反應速度式が考へられる。

$$\frac{d\Delta P}{dt} = k(a - \frac{2}{3}\Delta P)^2(b - \frac{1}{3}\Delta P) \quad (2)$$

茲に ΔP は全壓の減少、 a 及び b は夫々酸化窒素及び酸素の最初の壓力、 k は速度恒數とする。而して今、 $a < 2b$ なる時

$$\frac{2}{3}\Delta P/a = X, \quad \frac{b}{a} = p$$

とすれば X は反應の進行した割合を示し従て (2) 式は次の如く書直される。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{3}a^2k(1-X)^2(2p-X)$$

$$\text{従て} \quad k = \frac{1}{\frac{1}{3}a^2t(2p-1)} \left\{ \frac{(2p-1)X}{1-X} + \ln \frac{2p(1-X)}{2p-X} \right\} \quad (3)$$

に依て速度恒數が與へられる。

今若し低温に於て NO が N_2O_2 の如き状態にあると考へる時には (1) に對して次の反應形式が考へられる。

(154) (後藤廉平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度



故に N_2O_2 及び O_2 の最初の壓力を夫々 a 及び b とすれば

(2) に對して次の如き二次反應速度式が考へられる。

$$-\frac{dP}{dt} = k'(a - \frac{1}{2}P)(b - \frac{1}{2}P) \quad (2')$$

茲に於て $\frac{1}{2}P/a = X$; $b/a = p$ とおけば、上式は次の如く書直され、

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \frac{1}{2}ak'(1-X)(p-X) \\ \therefore k' &= \frac{1}{\frac{1}{2}at(p-1)} \ln \frac{p-X}{p(1-X)} \end{aligned} \quad (3')$$

比較の爲に前報第 13 表の結果に對して、(3) 及び (3') に依て計算したものを對照して第 6 表に擧げた。

實 驗 結 果

(I) トリユエンの氷點に於ける反應速度 (-95°C)

第 1 表

Exp, D ₁ NO=4.46mm; O ₂ =4.03mm. p=0.904 (-95°C)			
lmm	Pmm	x	k (三次) 平 均
0	8.49		
0.42	5.19	0.493	0.234
1.35	4.45	0.604	0.122
2.5	3.69	0.717	0.119
3.88	3.35	0.768	0.105
5.00	3.03	0.816	0.115
6.17	2.92	0.833	0.107
7.35	2.75	0.858	0.112
7.67	2.69	0.867	0.115
9.5	2.50	0.895	0.128

—(原 報)—

(後藤廉平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度 (155)

11.17	2.47	0.899	0.115
13.92	2.28	0.923	0.141
16.5	2.24	0.933	0.132
22.25	2.14	0.949	
23.00	2.06		
45.00	1.91		
∞	1.80		

第 2 表

Exp. D ₂	NO=4.42mm.	O ₂ =4.03mm.	p=0.919	(-95°C)
tmm.	Pmm.	α	k (三次) 平均	
0	3.48			
0.37	5.58	0.437	0.195	0.156
0.55	5.29	0.481	0.160	
1.13	4.34	0.624	0.130	
2.20	3.78	0.709	0.124	
3.00	3.33	0.777	0.135	
3.33	2.99	0.823	0.172	
4.87	2.83	0.852	0.149	
5.75	2.67	0.976	0.160	
6.70	2.54	0.896	0.179	
7.85	2.45	0.910	0.176	
8.55	2.34	0.926	0.178	
11.83	2.18	0.950	0.234	
15.75	2.08	0.865	0.208	
22.03	1.96	0.983		
∞	1.85			

(156) (後藤康平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度

第 3 表

Exp. E₂ NO=5.03mm; O₂=5.02mm p=1.00 (-126°C)

tmin	Pmm	x	k (三次) 平均
0.	10.05		
0.38	5.65	0.503	0.284
1.50	3.80	0.823	0.301
2.43	3.47	0.873	0.279
3.33	3.19	0.911	0.355
4.27	3.10	0.925	0.435
5.21	2.89	0.951	0.409
6.75	2.79	0.964	0.443
8.50	2.75	0.969	0.400
10.50	2.67	0.973	0.490
17.00	2.61	0.987	0.529
∞	2.50		

0.363

第 4 表

Exp. E₂ NO=4.46mm; O₂=6.10mm. p=1.37 (-116°C)

tmin.	Pmm	x	k (三次) 平均
0	10.56		
1.00	5.18	0.804	0.295
1.45	4.88	0.849	0.284
2.47	4.49	0.907	0.303
3.53	4.36	0.927	0.331
4.55	4.22	0.948	0.319
6.60	4.11	0.964	0.320
10.25	4.09	0.967	0.233
15.50	3.98	0.984	0.334
∞			

0.297

(後藤康平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度 (157)

第 5 表

Exp. E ₄	NO=4.56mm;	O ₂ =6.37mm	p=1.40	(-116°C)
<i>t</i> min	Pmm	<i>x</i>	<i>k</i> (三次) 平均	
0	10.93			
0.3	6.67	0.623	0.335	0.333
0.58	5.97	0.725	0.287	
1.57	4.95	0.874	0.306	
2.00	4.64	0.920	0.317	
3.57	4.44	0.953	0.421	
4.75	4.30	0.969	0.496	
7.00	4.17	0.988	0.914	
20.00	4.03			
∞	4.03			

第 6 表

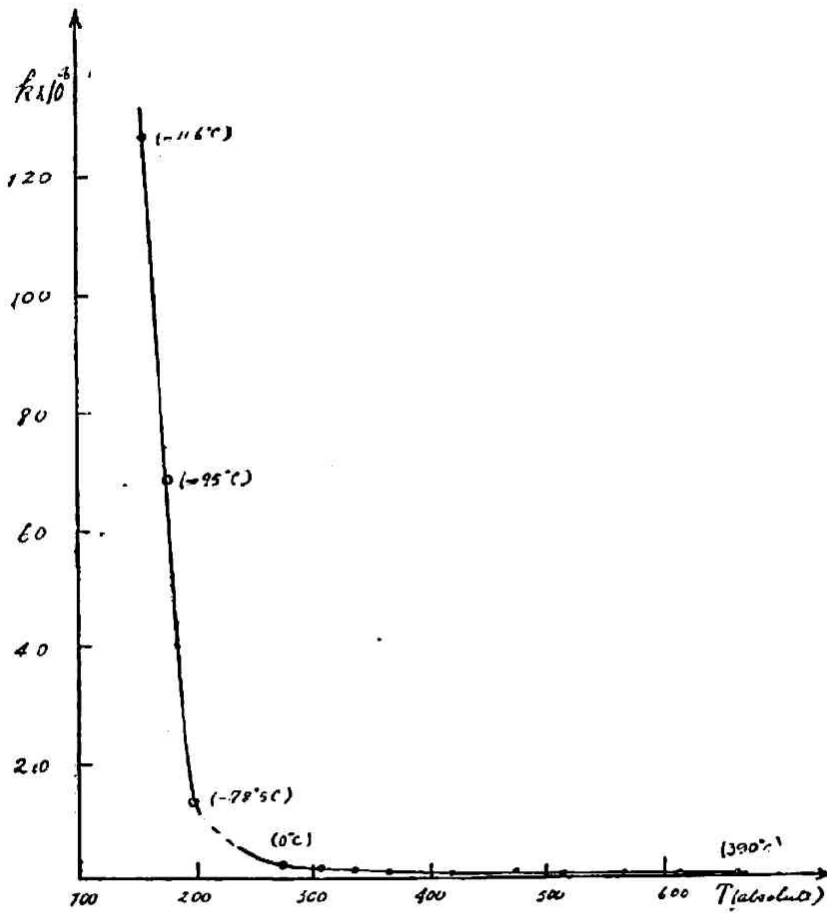
Exp. C₄ (-78.5°C) (前報第13表)

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>k</i> (三次)	<i>k'</i> (二次)	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>k</i> (三次)	<i>k'</i> (二次)
0	<i>p</i> =11.28			11.91	5.71	0.0266	0.057
0	<i>p'</i> =13.5			14.83	2.61	0.0240	0.048
0.5	9.66	0.0331	0.417	17.25	5.45	0.0256	0.045
1.67	8.27	0.0267	0.144	20.67	5.30	0.0272	0.042
2.70	7.57	0.0259	0.115	25.71	5.29	0.0222	0.034
4.09	6.99	0.0254	0.095	31.01	5.17	0.0230	
5.6	6.51	0.0265	0.084	41.00	5.07	0.0217	
6.71	6.22	0.0232	0.079				
8.75	6.03	0.0246	0.064				
9.60	5.89	0.0269	0.064	∞	4.60		

前報第 13 表の結果に對して (3) 式及び (3') 式に依て計算された速度恒數 *k* 及び *k'* を比較すれば第 6 表の如し。但し *p* は (3) に屬する場合の最初の壓力、

—(原 報)—

(158) (後藤廉平) 低温に於ける酸化窒素と反応との反応速度



—(原 報)—

(後藤藤平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度 (159)

p' は (3) に依る場合の最初の壓力を示す。この差は後から入れる酸素の量を反應の終點から計算した爲である。これから見ても反應が三次である事は確である。偕、上の結果を平均すると

$$k_p_{-95^{\circ}\text{C}} = 0.138 ; k_p_{-116^{\circ}\text{C}} = 0.331$$

次に之等の値を

$$k_c = k_p \left(\frac{1}{760} \cdot \frac{1}{22.4}, \frac{273}{T} \right)^{-3} \times 4$$

に依て、1 立中のモル數を以て濃度の單位としたものに換算すれば、

$$k_c_{-95^{\circ}\text{C}} = 68.0 \times 10^4 ; k_c_{-116^{\circ}\text{C}} = 127.0 \times 10^6$$

上の結果と前報の結果並に、 0°C 上の場合に就て得た Bodenstein の結果を一括して列記すると次の様になる

第 7 表

$t^{\circ}\text{C}$	390	340	290	240	200	140	90	60	30	0	-73.5	-95	-116
$k \times 10^{-6}$	0.61	0.68	0.68	0.73	0.80	0.95	1.08	1.33	1.70	2.29	13.6	6.80	127.0

第7表の結果を圖に表すと上圖の如くなり、低温に於ける反應速度は極めて著しく増加する事が認められる。

考 察

以上の實驗結果を綜合して、酸化窒素と酸素との反應は低温に於ても三次反應速度式に従ひ、且その速度は低温になる程著しく増大を示す事が認められる。

扱、斯くの如く酸化窒素と酸素との反應は極めて廣汎なる溫度の範圍に亘り、三次反應速度を示す事が確められたのであるが、果してこの反應は如何なる機構に基いて進行するものであらうか。直ちに以て三分子反應と認む如きであらうか。

(160) (後藤康平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度

三分子衝突に依る反応の可能性は曾て Trauz¹⁾ に依て疑はれたものであるが、Bodenstein²⁾ 及び Tolman³⁾ の統計力學的計算の結果に依れば、實測された反應速度に比して、三分子衝突の機會は直ちに否定される程小さくはなかつた。即ち之に依れば三分子反應の存在を否定する事は出来ないが、實驗結果に於て明瞭に示された負溫度係數を如何に説明す可きであらうか。

Bodenstein は、溫度の上昇と共に分子の速度が増加する爲に所謂 "Duration of Collision" が小となつて、高温に至る程三分子衝突の機會が減少し従て反應は負溫度係數を示すものと考へたのであるが、Tolman に依れば、 N_1 分子二個と N_2 分子一個の間に起る三分子衝突數は (毎秒 l.c.c. 内に於て)、

$$Z = N_1^2 N_2 (4\pi\delta_{12}^2) \delta \sqrt{\frac{RT(M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2}}$$

に依つて與へられる。但し、 δ_{12} は二種の分子の平均直径、 δ は分子間の作用間隔而して、 M_1 及び M_2 は夫々兩種分子の分子量を表して居る。

即ち之に依れば衝突數は $\sqrt{T}$ に比例するが、一方分子の速度は

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{M}}$$

に依て與へられる故に、此亦 $\sqrt{T}$ に比例し従て "Duration of Collision" は $\sqrt{T}$ に逆比例するものと考へられから、溫度の變化に對する衝突數並に "Duration" の變化は互に相殺される程度のもので、Bodenstein の云ふ如く、"Duration" の負溫度係數がこの反應速度の負溫度係數の原因であるとは直ちに斷定し難い。

又 Tolman⁴⁾ は低速度電子が衝突に依て分子を活性化する際に高速電子よりも有効な場合の存在する事を擧げて、今の場合にも高速分子衝突よりも低速分子の衝

1) Trauz; Z. anorg. Chem. 88, 285, (1914); 102, 149 (1918)

2) 前出

3) Tolman; Statistical Mechanics : 250 頁

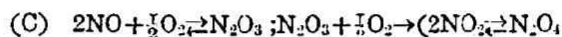
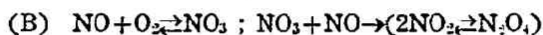
4) Tolman; Statistical Mechanics, 186 頁

突の場合の方が有効であるのではないかと云ふ假説を提供して居るが、若しこの説にして真ならば二分子反態の場合にも、又他の三分子反應に對しても負溫度係數を見る可きであるが、實際に於ては斯くの如き現象を見ない。

最近に於て Kassel¹⁾ は、分子引力を考へに入れた場合の二分子衝突數を計算し次に間隔の或範圍内に於て相接近して存在する氣體分子の對(Pairs)を考へ、これが存在し得る機會を計算し、次にこの二分子對の永久性を假定した時に、之に對する第三の分子の衝突を二分子衝突と考へて三分子衝突數を算出した。而してその溫度係數を求めてそれが負溫度係數を示す事に依て(三分子反應と見做される)酸化窒素と酸素との反應に於ける負溫度係數を説明せんとして居る。併し彼はこの際計算の便宜上分子並に分子對の Spherical symmetry, 分子對の永久性、及び活性化エネルギーの無視其他、多くの假定を設けて居る爲に、其の根底が不確實なるのみならず、酸化窒素或は酸素に何等特有な條件を含まないのであるから、他の三次反應に就ても同様に負溫度係數を見る可き事を要求するのであるがこれは前述の如く事實に戻るものである。

要するに三分子反應の存在を直ちに否定する事は出来ぬとしても、之を肯定する事に依て酸化窒素と酸素との反應に特有な負溫度係數を説明するに未だ不充分であると思ふ。

緒、三分子衝突説が尙この反應の機構を説明するに不充分であるとすれば、吾人は如何なる機構を以て之に換へる可きであらうか。先づ考へられるのは次の三種類の、二段反應である。



而して各第一段の平衡が常に保たれて居るものとすれば反應は主として第二段に

1) Kassel; J. phys. Chem. 34 1777. (1930)

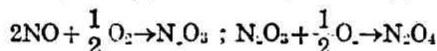
(162) (後藤隆平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度

於て起る二分子反応に依て進行するのであるが、全體としては夫々 $[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ に比例する故に、結局三次反応の形式を採り、且つ第一段の平衡が、温度の上昇と共に左に移るものと考へられる故に反応の負温度係数も亦之に依て説明される。

然るに Briner, Biederman 及び Rothen 等の研究に依れば、NO はその壓力容積温度の關係に於て、(5°C—78.6°C) の間では殆ど理想氣體に近い事が確められた。従て N_2O_2 の如き重合體を想像する事は不適當であると考へられる。假りに今低温度に於 NO が、完全に N_2O_2 となつて居ると考へた場合には最初に述べた様に (2'), (3') 等の式に従ふ可きであるが、これは第 6 表に明かなる如く、實驗結果に一致しない。

又 Schumacher-Springer の研究に依れば ($\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$) 中に於ては NO_3 に相當するスペクトルを認めたが ($\text{NO} + \text{O}_2$) 中に於ては之を少しも認めなかつた。要するに (A) も (B) も之を否定する事實が認められて居る限りは、この反應の機構として直ちに之を採る事が出来ない。

最後に、一應吟味を要するのは、中間體として N_2O_3 をとる二段反應説である。曾て Raschig は反應速度曲線が最初の小時間後に於て屈曲點を示す事から、



なる機構を考へた。即ち最初の少時間に於て第一段の反應が全體として完結し、然る後第二段の反應が進行すると考へたのである。併し乍ら多くの研究者の結果並に筆者の實驗に於ては、斯くの如き明瞭な屈曲點を認めなかつた事から見ると、上の様に、全體としての二段反應を考へる事は不適當と思はれるが、之を (A) 及び (B) の様な部分的二段反應と考へて、第一段の平衡が速に成立するものと考へると全體としての反應速度は次の如く與へられる。

1) Briner-Biederman-Rothen; *Helv. Chim. Acta*, 8, 923, (1925)

2) Schumacher-Sprenger; *Z. angew. Chem*, 42 697 (1929)

3) Raschig; *Z. angew. Chem*, 18 1284, (1905)

$$[\text{N}_2\text{O}_3] = K[\text{NO}]^2[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{即ち} \quad \frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_3][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} = kK[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

となつて、全體としては依然、三次の反応速度を示す事になる。

第 8 表

N₂O₃ の存在範囲

Pat	N ₂ O ₃ % (un i's)			
	0°C	25°C	50°C	100°C
0.01	1.2	0.35	0.1	(0.03)
0.05	3.6	1.40	0.5	0.10
0.1	5.5	2.4	0.9	0.15
0.2	8.0	4.0	1.7	0.25
0.4	11.3	6.3	3.0	0.50
0.8	15.6	9.3	5.0	1.0

而して Abel-Proisl¹⁾ の研究に依れば、化學量論的に計算された N₂O₃ の安定度は、左の表に挙げた如く、壓力の増加及び温度の降下と共に大になる事が推定される。即ち第一段の平衡は温度の上昇と共に左に移り、従て第二段の反応速度が小となり、全體として負温度係数を示す事になる。

要するに (C) の如き機構を假定すれば、反應が三次反應が三次反應速度を示す事及び負温度係数を有する事が説明される。併し N₂O₃ なるものは、其存在も、一部の性質も確められて居るが、尙その物理的並に化學的性質に就て充分な研究がなされて居らぬ爲に、今 (C) の機構に對して、嚴密な吟味をする事が出来ない。

總 括

1) -95°C 及び -116°C に於ける、酸化窒素と酸素との反応速度を測定して高温に於ける場合の如く、三次反應速度を示す事を確めた。

2) 他の研究者の結果、並にその説を比較對照して、反應の機構に對する考察を行ひ、三分子反應衝突説の弱點を指摘しこれに代はる可き機構として三種の二段反應を挙げて、夫々考察を試みた。

1) Abel-groisl; Z. Elektrochemie, 35, 715 (1929)

(164)

(後藤康平) 低温に於ける酸化窒素と酸素との反応速度

この稿を終るに臨み終始御懇篤なる御指導を忝うした堀場教授に對し厚き感謝の意を表す。

尙この實驗を行ふに當り、多量の液體空氣を必要としたが、工業化學教室喜多教授の御好意に依り、同教室の機械を自由に使ふ事を得て、非常な便宜を與へられた。茲に厚く御禮申上げる次第である。

■ 昭和六年十月

京都帝國大學理學部堀場研究室に於て