

(123)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反應)

五酸化窒素の分解に就て

(一分子反應)

城野和三郎

一分子反應とは單位時間に變化する分子の数は濃度に無關係に一定の分數である。従つて氣體系に於ける衝突の數に比例しないものである。即ち嘗て受けた衝突或は系外からの輻射が分子を異狀狀態に導くに何等かの關係があるとしても、實際の化學變化は孤立した分子に起るものでなければならない。斯様に孤立した分子に起る反應とすればその異狀狀態即ち活性化は何により起るかといふことは一分子反應に關して當然起つ來なければならない問題である。

Lewis¹⁾及び Perrin²⁾は一分子分解を行ふ分子は壓力に無關係に一定の平均生命を持つてゐる。換言すれば一分子反應は孤立した分子に起るものとすればその活性化は輻射による他無いと考へて所謂化學反應の輻射説なるものを提出した。

Planck の輻射の法則に従へば

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

茲に u_ν は ν なる振動數の輻射の密度、 c は光の速度である。今分子を活性化するに有効である輻射の振動を ν とすれば

$$E = N h \nu$$

實際に起る反應の活性化エネルギー E の値から見れば ν は赤外線波長の短い部分に相當する場合が多い。斯かる ν に對しては u_ν を次の様におくことが出来る。

—(紹介)—

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

反應速度恒数が輻射密度に比例するとせば

$$K = \text{const} \times e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

従つて

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{h\nu}{kT^2} = \frac{Nh\nu}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}$$

Arrhenius によつて與へられた反應速度恒数の温度係数を表はす式から E が求められる故にこの式によつて ν を計算することが出来る。この ν なる振動が活性化に與かると言ふのが單一輻射説(Simple Radiation Theory) である。

Lindemann²⁾ は一分子反應に於ける分子の活性化は分子間の衝突であつて活性化された分子が直ぐには分解せず振動してゐる間に最も不安定な所を通る際に分解が起る。而してそれ以前に他の分子と衝突すれば活性を失ふものであるとした。此の場合に通常状態の分子が活性状態になる變化は非常に早い故に化學變化によつて活性分子の割合が少しも變らず絶えず $e^{-E/RT}$ なる分數の活性分子が存在する。それ故に壓力に無關係に一分子反應が實現されるのであると言つてゐる。併しながらこの機構によれば或壓力の範圍を越えると必ず一分子反應の恒数が變つて來なければならない。

Christian-en and Krammers³⁾ は連鎖機構を考へた。即ち活性分子が化學變化をして出來た所の反應生成物の分子が更に反應物質の分子を活性化する。これと Maxwell の分配率に従ふ所のエネルギーを多く持つた分子とが相まつて活性分子を常に一定の分數に保つ。従つて反應は一分子的である。

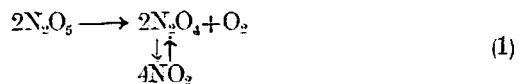
この他にも一分子反應の機構を説明する爲に多くの説が提出され

(122)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反應)

てゐるが此等を考察する前に先づ果して一分子反應なるものが實際存在するか否かを調べることは甚だ必要な事柄である。一分子反應は存在しないものと考えてゐる人達もあるが併しながら又一分子反應が存在し得ないと考ふべき何等の根據もない。嘗て高温度に於ける Phosphin の分解が一分子反應であると考へられてゐたが最近にこれが不均一系の反應であるとせられた。又 Sulfuryl Chloride の分解が 300°C 以上では壓力に無關係であるとせられてゐるが、これも亦疑はしい點がある。斯様な譯で現今異議のない唯一の均一系に於ける一分子反應として五酸化窒素の分解のみが残されてゐる。而もこの分解は比較的低い温度で進行する故に甚だ都合がよい。今五酸化窒素の分解に關する諸研究の大略を述べ様と思ふ。

最初に五酸化窒素の熱分解を研究して、これが一分子反應であるとしたのは Daniels and Johnston⁵⁾ である。彼等は 25°C から 65°C の間に於ける N_2O_5 の分解速度を全部硝子製の壓力指示計を用ひて暗所に於て測定した。この場合の速度恒数の計算方法は多くの場合 N_2O_5 の分解速度を計算する基礎となつてゐる故に少し詳しく説明して置かう。反應が次の式に従つて起るものとした。



この反應は不可逆であり、又五酸化窒素は氣體状態では N_2O_5 として存在すると假定した。反應が進むと共に $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ の平衡が變つて來ることも計算に入れなければならない。この平衡恒数を K とすれば

$$K = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2}$$

(1) 式から

$$P_{total} = P_{N_2O_5} + P_{N_2O_4} + P_{NO_2} + P_{O_2}$$

—(紹介)—

N_2O_4 の解離度を α とすれば,

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2P_{\text{O}_2}(1-\alpha), \quad P_{\text{NO}_2} = 4P_{\text{O}_2}\alpha$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{initial}) = 2P_{\text{O}_2}(\text{final})$$

分解が完了した時の壓力を P_f とすれば

$$\begin{aligned} P_f &= P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} = 2(1-\alpha)P_{\text{O}_2} + 4\alpha P_{\text{O}_2} + P_{\text{O}_2} \\ &= 3P_{\text{O}_2} + 2\alpha P_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (2)$$

又

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

即ち

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

Natanson の式 $\log K = \log \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{2866}{T} - \log T - 9.132$ から K が計算せられ,

従つて α がわかる。故に (2) 式から P_{O_2} の或値に對する P_f がわかる。

一方又 $P_i = 2P_{\text{O}_2}$ なる故に P_f から最初の壓力 P_i が簡單に出て来る。

次に時間 t に於ける壓力を P とすれば,

$$P = P_i + P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} - p$$

こゝに p は時間 t までに分解した所の N_2O_4 の分解以前に持つてゐた分壓である。全部酸素の壓力で表はせば

$$\begin{aligned} P &= P_i + P_{\text{O}_2} + 2(1-\alpha)P_{\text{O}_2} + 4\alpha P_{\text{O}_2} - 2P_{\text{O}_2} \\ &= P_i + P_{\text{O}_2} + 2\alpha P_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

故に

$$\text{Pressure increase} = P - P_i = P_{\text{O}_2} + 2\alpha P_{\text{O}_2} = \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)p$$

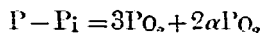
即ち分解した N_2O_4 の壓力 p は壓力の増加からわかる。反應を一分子反應とすれば,

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log_{10} \frac{p_\infty - p_1}{p_\infty - p_2}; \quad p_\infty = P_i$$

(124)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反応)

反應容器の容積及び形を色々變へたが反應速度は容器の形や大きさには無關係である。更に glass wool によつて硝子の表面積を大きくしても變化がない。溫度上昇 10° に對する溫度係數は約 300% で、この溫度係數の大きい事も亦反應が眞に氣體系に於けるものなる事を示してゐる。 0°C から 25°C 迄の測定は固相の存在の下で Daniels and Bright が行つた。この場合は前と同様の計算法で



$$\frac{dx}{dt} = kA$$

A が常に一定なる故に $k = \frac{p}{\text{P}_i t}$

0° から 65° 迄の溫度の範圍で N_2O_5 の最初の壓力 56mm と 696mm の間で測定して得た一分子反應の速度恒數はよく一定の値を示してゐる。これに反して假に二分子反應として計算すれば全く一定した恒數が得られない。以上の實驗結果から N_2O_5 の分解は均一系に於ける一分子反應であると言ふ事が出来る。Daniels and Johnston の k の値から N_2O_5 の半分が分解するに要する時間 t (mean half life) を計算すれば次の表に示す様である。

temp. $^\circ\text{C}$	k	t (in min.)
0	4.7×10^{-5}	1.5×10^4
15	6.2×10^{-4}	1.1×10^3
20	1.17×10^{-3}	5.9×10^2
25	2.0×10^{-3}	3.5×10^2
35	8.6×10^{-3}	8.6×10
45	2.9×10^{-2}	2.4×10
55	9.0×10^{-2}	1.7
65	2.9×10^{-1}	2.4

一般に溫度の上昇 10° に對する反應速度の増加は 200 乃至 300% である。然るにこれに對して分子間の衝突の増加は約 1% である。Arrhenius はそれ故に斯様な大きい溫度係數を説明する爲に活性分子の存在を考

へこれが反應に與かるといふ假説を提出した。一分子反應は衝突に無關係でなければならぬ。而してその溫度係数は甚だ大きいといふ事實は Arrhenius の説を有力に支持することになる。

斯かる考へから Arrhenius は次の式を導き出した。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

E は活性化エネルギーで又普通 critical increment と稱せられてゐるものである。上の式を積分すれば

$$E = \frac{RT_1T_2 \times 2.303 \log k_2/k_1}{T_2 - T_1}$$

この式から E が計算せられる。Daniels and Johnston の得た結果から可成り廣い溫度の範圍に亘つて可成り正確に E を計算する事が出来る。その結果 E は實際上殆ど溫度に無關係に一定であつて、平均値 24,700 cal である。

E = 24,700 cal から Lewis-Perrin の輻射説による ν を計算することが出来る。輻射説によれば $E = Nh\nu$ なる故に、 ν を單一の振動とすれば

$$\nu = \frac{E}{Nh} = \frac{1.037 \times 10^{12}}{6.4 \times 10^{23} \times 6.56 \times 10^{-27}} = 2.58 \times 10^{14}$$

$$\mu = \frac{c}{\nu} = \frac{3.07 \times 10^{10}}{2.58 \times 10^{14}} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{cm.}) = 1.16 (\mu)$$

輻射説によれば 1.16 μ の輻射が反應を促進しなければならない。

Daniels and Johnston⁶⁾ はこれを確める爲に光による N_2O_5 の分解を研究した。而して熱分解と區別する爲に實際上熱分解を無視し得る所の溫度 (0°C) で實驗した。結果を要約すれば大體次の様である。

(1) 直射日光によつて分解が促進される。

(2) 二硫化炭素の中に於ける沃度の飽和溶液(可視光線に不透明)を通

(126)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反応)

した日光によつて分解されない。

(3) 水の濾光器(1.16 μ の光を20%通す)を通した日光は分解を促進する。

(4) 0.4-Nの鹽化第二銅溶液(600 $\mu\mu$ より長い波長の光に對して不透明)を通した日光によつて分解が促進される。

以上の結果は Lewis-Perrin の輻射説と矛盾する。更に

(5) 0.4-N 鹽化第二銅・2.55-N 鹽化カルシウムの濾光器(600—450 $\mu\mu$ を通す)は光化學分解を完全に止める。

(6) 0.4-N 鹽化第二銅・0.85-N 鹽化カルシウムの濾光器(600—400 $\mu\mu$ を通す)は光化學作用を妨げない。

(7) p-nitroso-dimethyl aniline の飽和溶液(380—450 $\mu\mu$ に不透明)によつて濾光すれば少し光化學作用がある。

以上の結果から見れば400—460 $\mu\mu$ の光が N_2O_5 の分解に有効であるといふ事になる。400 $\mu\mu$ よりも短波長の光に對しては硝子が不透明になる故にわからない。

N_2O_5 の分解生成物である NO_2 は有効範圍400—460 $\mu\mu$ に於て完全な吸收帶を有する故に之が何等かの關係を有するのではないかとの考への下に更に實驗を進めた結果二酸化窒素の濾光器を用ふれば完全に光化學分解を止め、又反應速度は NO_2 の一定量に達する迄は NO_2 の量に比例する事を見出した。併しながら暗所に於ては反應は NO_2 に無關係であり、光の影響は反應氣體の溫度上昇によるものでもないと言ふ事を確かめた。

計算によれば、反應に有効なる400—460 $\mu\mu$ の光のエネルギーは反應器に入る太陽の全エネルギーの6%である。此の實驗の場合これが18cal.で、これに相當する壓力の増加は18mm(204.2mm—186.4mm)であつた。輻射説によれば一つの分子が分解するには $h\nu$ のエネルギーを吸収し

なければならない。 $E=24700\text{cal}$ とすれば

$$h\nu = \frac{E}{N} = \frac{2.47 \times 10^4}{6.1 \times 10^{23}} = 4.05 \times 10^{-20} \text{cal}$$

壓力の増加から見れば 1.0×10^{19} 分子が分解した事になる。故に實際分解に要したエネルギーは $4.05 \times 10^{-20} \times 1.0 \times 10^{19} = 0.4 \text{cal}$ である。Warburg und Leithauser⁷⁾の研究によれば赤外部に於ける五酸化窒素の吸収帯は 2.82 2.91 3.39 3.89 4.29 5.81 (intense), 二酸化窒素の吸収帯は 3.43 6.12 (intense) である。これらの事實から N_2O_5 の光化學分解に關する色々な考へが出て来る。例へば 1.16μ の光は分解を促進するがこの部分に於ける吸収帯は非常に狭く、爲により強い光源で長時間やらなければわからないのではなからうか。又 Lewis-Perrin の輻射説は $E=Nh\nu$ の代りに $E=N_1h\nu_a + N_2h\nu_b + N_3h\nu_c + \dots$ ($N=N_1+N_2+N_3+\dots$) と置かなければならない。而して 1.16μ は ν_a, ν_b, ν_c 等の平均値である。或は又 Einstein の法則は正確なものでなく $E \neq Nh\nu$ であるとも考へらる。更に NO_2 の光化學接觸作用から當然想像される事は NO_2 が青色光の廣い範圍に亘つて輻射を吸収し赤外部に於て N_2O_5 と NO_2 との吸収帯の一致する所で螢光として N_2O_5 にエネルギーを與へると言ふ事である。

Lueck⁸⁾ は 1922 年に N_2O_5 の分解を 25° と 55°C の間で四鹽化炭素並びにクロロホルムの溶液中で測定した。反應速度は溶液中から出る酸素の量によつて計算した。一分子反應恒數は溶液中に於ても而も壓力の非常に廣い範圍に亘つて Daniels and Johnston⁹⁾ の場合と略近い値を得たと言つてゐる。又 E は溫度に無關係であつてこれから ν の値を計算すると氣相の 1.16μ に対して四鹽化炭素溶液中では 1.13μ 、クロロホルム溶液は 1.18μ である。この實驗の場合には暗所に於ても亦 NO_2 の接觸作用を認め Daniels and Johnston の場合と異つてゐる。

(128)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反應)

反應が早く進む所のクロロフォルム溶液中に於ける温度係数の小さい事は、反應速度が大きくなると共に温度係数が小さくなるといふ輻射説の要求する所とよく一致する。

Daniels, Wulf and Karrer⁹⁾はオゾンの存在で N_2O_5 の分解を観察した。若しオゾンが N_2O_5 の分解を妨げず、只出来た NO_2 を再酸化するのみであるとすれば NO_2 の出現する時間はオゾンの無くなる時間と一致しなければならない。然るに實際 NO_2 の現はれる時間は計算によるよりも非常に遅れるといふ結果になつた。この現象を説明するには NO_2 が反應の觸媒として必要なものであつて、オゾンがこれを完全に除いて了ふとすれば都合がよい。この考へからすれば曩に Daniels and Johnston は NO_2 の接觸作用を否定してゐるがこれはポンプで引くだけでは充分 NO_2 を除き得ず接觸作用に必要な極く僅かの NO_2 が残つてゐたのかも知れない。

Hirst¹⁰⁾は一分子反應の分子活性化は衝突によるのではないだらうかと考へて N_2O_5 の分解速度の測定を繰り返した。装置は Daniels and Johnston のと略同じく速度恒数の計算も亦 α の計算に Bodenstein の最近の式

$$\log K = \log \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{2391}{T} - 1.75 \log T - 0.0046T + 8.92 \times 10^{-6}T^2 - 6.8148$$

を用ひた他全く同一である。

反應は容積及び表面積に無關係であつた、 k の實驗値は Daniels and Johnston の E の平均値から計算した k の値とよく一致する。而も Daniels and Johnston の場合實驗が不正確であつた所の低い壓力に於ても正しい k を得た。アルゴン窒素の過剰を加へても k の値が變らない。又反應生成物である酸素或は二酸化窒素を過剰に入れても反應

速度に關係して來なかつた。特に乾かさない空氣を入れてさへも何等影響を認めなかつた。この場合には瞬時に HNO_3 が壁に出來るとせなければならぬ故に反應が壁の影響を含まない證明にもなる。温度 10° 上昇に對する温度係数は300%位であつた。次にオゾンの影響を見た所が面白い結果になつた。Daniels, Wulf and Karrer の場合と全く異つて、オゾンを加へても分解曲線は滑らかである。即ち、 $t = \frac{(\text{O}_3)}{k(\text{N}_2\text{O}_5)}$ (kは N_2O_5 の分解速度恒數)から計算したオゾンの無くなる時間と NO_2 が實際現はれる時間とはよく一致した。Daniels, Wulf and Karrer の實驗との斯かる相違は全く何處に存するかわからないと言つてゐる。五酸化窒素の製法酸素の精製水蒸氣の除去等充分注意を拂つたに拘らず少しもオゾンの妨害作用を認めなかつたのである。この實驗から見れば五酸化窒素の分解は完全に均一系に於ける接觸作用の無い一分子反應であるといふ結論に達する。而して反應速度は五酸化窒素自身の壓力に無關係であるのみならず他の氣體の存在によつて全く影響されない故に、分子の活性化は只簡單に衝突によるとは考へ難い。

五酸化窒素の分解に Daniels and Johnston⁶⁾及び Hrsit¹⁰⁾は NO_2 の自觸作用が無いと言ひ Daniels, Wulf and Karrer⁹⁾及び Lueck⁸⁾の實驗はこれが有る事を示してゐる。そこで White and Tolman¹¹⁾はこの何れが正しいか確むべく、反應の最初の段階に NO_2 の存在が如何なる役割を演ずるかを見る爲、 NO_2 の分析に比色法を應用して分解の最初の状態を研究した。比色法では0.01mmの NO_2 が認められる故に N_2O_5 と O_3 との混合氣體から NO_2 の現はれ初める時間を反應の始まる時間として差支へない。實驗の結果反應の初期に於て別段の相違を認めなかつた、即ちkの値は NO_2 の量に無關係であり N_2O_5 の最初の壓力にも亦關係しなかつた。若し NO_2 の自觸作用があるならば NO_2 の或一定の濃度に達

する迄は k の値が小さくならないが實際は少しも k の値が變らない。オゾンの反應妨害作用は全然認められず Hirst の結果を支持する様になつた。又實驗方法が異つても k は Daniels and Johnston の値とよく一致した。

今まで述べた諸研究から見れば五酸化窒素の分解は均一系に於ける一分子反應であつて、他の氣體の存在によつて影響されないと云つて差支へない様に思ふ。單一輻射説は分子の活性化を充分説明し得ず、又衝突によつて説明しやうとすれば活性化エネルギーが非常に大きくて衝突の数が足りない。活性化の連鎖機構を考へるとしても亦種々の難點がある。假にこの何れを採るとしても低壓の場合反應速度は或特異なものでなければならぬ。それ故に低壓の場合に於て速度恒数を實驗的に測定することは甚だ興味ある事である。White and Tolman の實驗によれば低壓の場合 k が幾分大きくなつてゐる。併しながら比色法が低壓になれば著しく正確度を減する故に確實なことは言はれない。そこで Hirst and Rideal¹²⁾は Pirane-Hale の真空計を以て壓力を測定する方法によつて五酸化窒素の 0.01mm までの低壓に於ける分解速度を測定した。斯かる低壓に於ても尙且硝子壁の影響を認めず、壓力が 0.25mm 以下になると速度恒数が大きくなつて来る。 N_2O_5 の斯様に低い壓力の實驗には少しの不純物も非常な問題になつて来るのであるが N_2O_5 の精製及び NO_2 の除去に充分注意を拂ひ、一方計算には N_2O_5 を入れる間の分解を補正したのであつて、0.25mm 以下の壓力で k が大きくなる事はこの反應に本質的の様である。反應速度恒数と壓力の關係を見るに、例へば $33.0^\circ C$. に於て $k = 6.35 \times 10^{-3}$ が臨界壓 0.25 乃至 0.26mm になれば増して来る。この溫度及び壓力に於ては Mean life between collisions $= 4.5 \times 10^{-7}$ sec.

壓力が減すると共に k が段々大きくなり一定の値に近付く。演繹によれば極大値は $k=32 \times 10^{-3}$ である。この結果は活性分子の一定分數のみが壓力に無關係に分解し、他は活性化されて後に受ける衝突によつて活性を失ふといふ假定に導く。従つて分解速度は壓力が減じて活性分子が分解する以前に衝突によつて少しも活性を失はなくなる迄増すべきである。故に分解は活性分子の自由徑路に關係して來なければならない。Hirst and Rideal は壓力 P の時 l より大なる自由徑路を持つてゐる活性分子の分數を考へに入れて、凡ての壓力に適用せられる一分子反應の式を提出した。この式に活性分子の生命を 10^{-6} sec. として、衝突の間の平均生命が 10^{-6} sec である様な自由徑路の長さ即ち $l=2.15 \times 10^{-2}$ を入れると

$$-\frac{dc}{dt} = 4.98 \times 10^{-3} (1 + 4.09 e^{-1.06P}) e^{-\frac{24700}{RT}} \cdot c. \quad (\text{tim in sec.})$$

35°C に於ては

$$-\frac{dc}{dt} = 6.35 \times 10^{-3} (1 + 4.09 e^{-1.06P}) \cdot c. \quad (\text{tim in min.})$$

低壓の場合には

$$-\frac{dc}{dt} = 2.53 \times 10^{-3} e^{-\frac{24700}{RT}} \cdot c.$$

33.5°C に於ては

$$-\frac{dc}{dt} = 52.3 \times 10^{-3} \cdot c. \quad (\text{tim in min.})$$

よく實驗値と一致する。

Hunt and Daniels¹³⁾ は Hirst and Rideal とは別に五酸化窒素の分壓 0.01mm から 280mm. までの壓力に於てその分解を研究して異なる結果に達した。實驗方法は N_2O_5 を直徑 1 糎・長さ 75 糎の一定溫度に保たれた硝子管の中を一定速度で窒素と共に通し、その後これを苛性曹達溶液に吸収させ、硝酸鹽及び亞硝酸鹽に對する滴定によつて N_2O_5 と NO_2 を定量する

(132)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反應)

のである。低壓の場合は苛性曹達溶液に吸収させたものを適當に處理した後比色法で定量した。比色法は滴定法に比して不正確であることはまぬがれない。

速度恒数は Daniels and Johnston のとよく一致した。濃度が小さくなれば速度恒数が變つて來なければならないと言ふ豫期に反して、殆ど λ の變化を認めなかつた。窒素の過剰が存在しても別段 λ の値に變化がない。これに就て Hunt and Daniels は次の様に言つてゐる。豫期に反したとは言へ 45°C に於ては一秒間に分解する分子の数は一立方糎に 2×10^{11} である。これに對して壓力 0.01mm. の時に N_2O_5 相互の分子間には尙且 6×10^{19} , N_2O_5 と N_2 との間には 5×10^{24} の衝突がある。故に確定した事が言へない。0.01mm. 以下の場合の測定は實驗が不正確になる故に不可能である。又 NO_2 の分壓 0.001mm. まで反應速度は不變であつて、即ち NO_2 の接觸作用は認められなかつた。

五酸化窒素の分解の溫度係数が氣相に於けるものと種々の溶液に於けるものと異るといふ事は、Daniels and Johnston⁵⁾ と Lueck⁶⁾ の實驗を比較すればわかる。輻射說から豫期せられる如くこの事實は各溶媒中に於て五酸化窒素の吸収帶がズレることを意味するのではないだらうか。Daniels⁵⁾ は斯かる考へから氣相四鹽化炭素溶液及びクロロホルム溶液に就て觀察した結果、 N_2O_5 の吸収帶のズレは認められなかつた。これに反して NO_2 は四鹽化炭素溶液の場合には氣相に比して吸収帶は明かに短波長の方にズレた。

五酸化窒素は 1.16μ の輻射で分解されない事は既に明かである。それ故に Taylor¹⁵⁾ は五酸化窒素の分子が 3.39 或は 5.81μ (實際に吸収帶がある) の輻射の三つ或は五つの量子を吸収して分解を起すのではなからうかと考へて炭素弧燈から出る 2μ から 8μ 迄の輻射の影響を攻究

した。所が何等の影響をも認めなかつた。今 3300°K の炭素孤燈から出る黒體輻射から豫期せらるる所の反應速度の増加を、300°K (常溫) のそれと比較するのは興味ある事である。

u_1, u_2 を夫々絶對溫度 T_1, T_2 に於ける輻射の密度とすれば Planck の式から

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\frac{h\nu}{e^{kT_2}-1}}{\frac{h\nu}{e^{kT_1}-1}}$$

$\lambda = 4.5\mu$ 即ち $\nu = 0.67 \times 10^{14}$ とすれば

$$\frac{u_1}{u_2} = 31,000$$

單一輻射説によれば反應速度は輻射密度に比例しなければならない故に反應は 3800°K の輻射によつて秒の分數の時間に完結する筈である。實驗の結果と比較すれば N_2O_5 の分解の光化學的効率は非常に悪いと言はなければならない。

Taylor と全く同一の見解の下に Daniels¹⁶⁾ は同様の實驗を行つたが、赤外線による反應の促進は全然認められなかつた。

五酸化窒素の熱分解並びに光化學分解に關する今迄の研究は大體上述の様であつて。此等の結果から見ると五酸化窒素の分解は NO_2 による接觸作用なく、又他の氣體の存在によつて影響されず純粹に氣體均一系の一分子反應である事は疑なく、而して低壓の場合反應速度が大きくなる事も亦事實の様である。然らばその活性化は如何にして行はれるかは最後に残された問題である。活性化が若し衝突によるとすれば何故に反應は一分子式に従ふのであるか。Lindeman の機構によれば反應の割合よりも活性化の方が數倍大きくなければならない。所が $E = 24,700 \text{ cal}$ から計算すれば事實は全く反對である。

(134)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反應)

Krammers の連鎖機構はこの缺點を説明する様に見えるが他の氣體を加へた場合をも説明する爲には反應生成物の分子の活性を失ふ方法は甚だ特殊なものでなければならない。のみならず五酸化窒素の分解の如き吸熱反應に於ては連鎖機構が起り難い等甚だ不合理な點がある。故に衝突によつて説明するには分子内部の状態に入らなければならない様に思はれる。單一輻射説も亦實驗の範圍では全然失敗に歸した。光による五酸化窒素の分解に就て Fazzel and Karrer¹⁷⁾ は一つの見解を述べてゐる。彼等によれば、 N_2O_5 の分解は 1.16μ — 0.400μ の光の直接の影響ではなく、 NO_2 による光の吸収と何等か密接な關係がある様である。即ち光によつて先づ NO_2 が活性化され、それが第二種の衝突によつて N_2O_5 を活性化するのであらう。1922年に Cario and Franck¹⁸⁾ は水銀弧燈によつて水素分子が解離しないのは水素がこの光を吸収し得ない爲であつて水銀蒸氣を入れると水素分子を解離せしめる事を見出した。これは水銀蒸氣が先づ光を吸収し第二種の衝突によつて水素にエネルギーを與へるのである。これと同様の關係が NO_2 と N_2O_5 との間に存するのであらう、即ち N_2O_5 は 1.16μ 或はそれより短波長の光を吸収し得ない。然るに NO_2 は青色光の部分に廣い吸収帶を持つてゐる故にこの部分に於て吸収したエネルギーを第二種の衝突によつて N_2O_5 に與へて分解を引き起すのであらう。Warburg and Leithauser¹⁹⁾ によれば實際 N_2O_5 は 2.82μ より短波長に吸収帶を有しない。斯かる波長の輻射の量子が critical energy increment より小さい故にこれによつて分解を起し得るとは考へられない。若し N_2O_5 が斯かる輻射のエネルギーで分解する爲には多くの量子を蓄積するか又は同時に數個の量子を吸収しなければならない。これは起り得るとしても甚だ稀な場合である。

最近輻射説が色々修正され(物理化学の進歩第一卷参照)一方又衝突説も分子の内部自由度等を考へに入れて甚だ進歩した説が提出されてゐる。これは後の機會に述べ様と思ふ。併しながら一分子反應の機構を充分説明する爲には、より多くの實驗上の事實が必要であつて五酸化窒素の分解以外に尙多くのこの種の反應が発見せらるる事は最も望ましい事である。

文 獻

- (1) Lewis, W.C. McC.: J. Chem. Soc., 109, 796 (1916); 111, 389, 457 (1917).
- (2) Perrin, J.: Ann. de Phys., (9) 11, 5 (1919).
- (3) Lindemann: Trans. Farad. Soc., 17, 598 (1922).
- (4) Christiansen und Krammers: Zeitschr. f. physik. Chem. 104, 451 (1923)
- (5) Daniels, F. and Bright, A.C.: J. Amer. Chem. Soc. 42, 1131 (1920);
Daniels, F. and Johnston, E. H.: J. Amer. Chem. Soc. 43, 53 (1921).
- (6) Daniels, F. and Johnston, E.H.: J. Amer. Chem. Soc. 43, 72 (1921).
- (7) Warburg und Leithauser: Ann. d. Physik, 28, 313 (1909).
- (8) Lueck, R. H.: J. Amer. Chem. Soc. 44, 757 (1922).
- (9) Daniels, F., Wulf, O. R. and Karrer, S.: J. Amer. Chem. Soc. 44, 2492 (1922).
- (10) Hirst, H. S.: J. Chem. Soc. 127, 657 (1925).
- (11) White, E. C. and Tolman, R.C.: J. Amer. Chem. Soc. 47, 1240 (1925).
- (12) Hirst, H. S. and Rideal, E. K.: Proc. Roy. Soc. A, 109, 526 (1925).
- (13) Hunt, J. K. and Daniels, F.: J. Amer. Chem. Soc. 47, 1602 (1925).
- (14) Daniels, F.: J. Amer. Chem. Soc. 47, 2856 (1925).

(136)

(城野和三郎) 五酸化窒素の分解に就て (一分子反應)

- (15) Taylor, H. A.: J. Amer. Chem. Soc. 48, 577 (1923).
- (16) Daniels, F.: J. Amer. Chem. Soc. 48, 607 (1923).
- (17) Fazzel, C. S. and Karrer, S.: J. Amer. Chem. Soc. 48, 2337 (1926).
- (18) Cario und Franek: Zeitschr. Physik, 11, 161 (1922).