

The Reaction between Ammonia and Carbon Dioxide. [I]

By

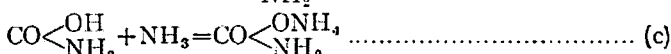
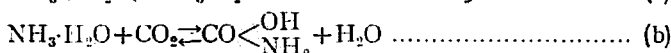
Takeko Yoshida.

Abstract.

It is well known that a trace of water vapour exerts a very marked influence upon the progress of chemical reactions. In our laboratory Dr. Okayama¹⁾ investigated elaborately the action of H_2O on the reaction $NH_3 + HCl = NH_4Cl$. It will be interesting to see how H_2O acts in the reaction NH_3 with CO_2 ^{2,3)}, exactly analogous to the above reaction. Under Prof. S. Horiba's kind guidance, the present author investigated the reaction from the standpoint of chemical kinetics.

Experimental Results: (1) It was qualitatively found that dryness of the reacting gases influences the reaction velocity so much. (2) While the reaction is stoichiometrically of the third order, it proceeds in reality as a reaction of the second order. (See Tables 1-9) (3) It was also found that this reaction has a negative temperature coefficient. (See the Tables and Fig. 5.)

From these results, the following reaction mechanism is assumed:



For, from result (1), it may be assumed that water takes part in this reaction forming a complex, $NH_3 \cdot H_2O$, as in the case of Okayama, and result (2) points out that the reaction must be a consecutive reaction.

Of these reactions, the equilibrium of reaction (a) is established so readily that it always exists during the progress of the reaction. Further, it has been found that at temperatures lower than $0^\circ C$, reaction (c) is irreversible. Therefore, this reaction velocity will be very rapid compared with that of reaction (b), especially at lower temperatures, and hence it may be said that the reaction velocity measured by the author will be attributed to reaction (b). Thus, it is explained that the reaction proceeds in the second order at low temperatures.

Now how should the negative temperature coefficient be explained? The velocity constant of the second order reaction (b) is theoretically given by the following expression:

$$k_2 = Z[H_2O]c_1 e^{(Q-E)/RT},$$

where Z is collision numbers between 1 mol of NH_3 and that of CO_2 in 1 cc, c_1 is a constant, Q is the dissociation heat of $NH_3 \cdot H_2O$. Here the energy of activation E should be small, because the reaction proceeds considerably fast. Consequently $Q-E$ becomes positive, and it confirms that the reaction should have a negative temperature coefficient. The author experimentally found $Q-E=6950$ cal.

From London's theory⁴⁾, taking E as a seventh of Q , which was estimated as 7610 cal from Okayama's experiments, we have $Q-E=6523$ cal. This calculated value coincides tolerably well with the author's experimental one, which justifies the author's assumption.

Kyoto Imperial University, Nippon. July, 1936.

1) Rev. Phys. Chem. Japan, 7, 85-137 (1934).

2) Studien über chemische Dynamik, Amsterdam, 1834.

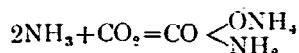
3) Chem. News, 69, 138 (1894).

4) Z. Elektrochem. 35, 552 (1929).

アムモニアと二酸化炭素との反応 (第一報)

吉 田 武 子

一般に極微量の水分が化学反応に大なる影響をもつ事は、よく知られたる事である。例へば極度に乾燥されたる NH_3 及び HCl 、 NH_3 及び CO_2 、 NO 及び O_2 等の混合物は反応しないときさへ言はれて居る。先きに吾が堀場研究室に於て、 $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ 反応に對する H_2O の作用が岡山氏によりて、精細に研究された。それによると H_2O が NH_3 或は HCl と $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或は $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の複合物を作る事により、反應を促進させるのである。然らば之と類似の關係にあるところの CO_2 と NH_3 との反應、即ち



に對する H_2O の作用は如何？

從來此の反應に對する理論的研究は甚だ少なく僅かに vant' Hoff¹⁾ 及 Hughe & Soddy²⁾ の研究を擧げることが出来るのみである。即ち前者は此の反應が水分の少量存在せぬ時は、存在する時よりも遅く進むと云ひ、後者は、双方の氣體が十分に乾燥せる時は、反應は起らない事を報告して居る。それ以來殆んど報告されて居らぬ様である。従つて上記の H_2O の作用は勿論、反應機構も全く不明である。著者は之等不明の點を明かにせんが爲に、先づ、反應速度論的に此の研究を行つた。

實 驗

〔I〕試料 (1) NH_3 は Kahlbaum 製の NH_4Cl と CaO とを熱して製した。其の發生に先立ちて氣體生成裝置を全部真空となしたる後、上記試料の加熱に依つて生ずる NH_3 を以て其の生成裝置を全部充たし、更に真空に引く事數回に及んだ。最後に發生せしめたる氣體を食鹽-氷混合物にて冷却し、曹達石灰、 KOH 、 CaO 、 Na を通じたる後アルコール固體炭酸にて冷却液化した。液化槽の上方の蒸氣を pump にて引き去り、残りの液體アムモニアを更に蒸溜したる後液化した。之を更に pump にて引きたる後、残留液體アムモニアを徐々に蒸發せしめて P_2O_5 層を通し瓦斯溜に貯へた。

(2) CO_2 は Kahlbaum 製 NaHCO_3 を熱して發生せしめた。之を以て發生裝置を洗ふ事は NH_3 の場合と同様にした。最後に發生せしめたる CO_2 を食鹽氷混合物にて冷却後、 H_2SO_4 、 CaCl_2 、 P_2O_5 を通過せしめ、アルコール固體炭酸にて冷却し、次に液體空氣にて固結せしめた。之を排氣し、更に蒸發して結晶せしめ、十分に排氣して得たる固體 CO_2 を氣化せしめて P_2O_5 上に貯へ實驗に供した。

〔II〕裝置 Fig. 1 に於て反應容器を中心として主要部分はバイレックス製である。R は 50~80c.c. の反應容器であつてバイレックス製の撥條壓力指示計を有して居る。A 及び B は夫々 NH_3 、 CO_2 の瓦斯溜であつて M_A 、 M_B は此の瓦斯溜内の壓力を見る爲の水銀壓力計である。氣體は夫々 A_1 又は B_1 なる活栓によつて反應容器に導入される。 E_A 、 E_B は後から導入する氣體を豫め反應容器の恒溫槽と同溫度に冷

1) Baker, J. Chem. Soc., 65, 611 (1894); Tramm. Z. phys. Chem. 105, 400 (1923).

2) Hughe; Phil. Mag., 5, 35, 531 (1893);

Hughe & Soddy, Chem. News, 69, 138 (1894).

3) 後藤, 本誌 5, 23~39 及 5, 150~164 (1932); Baker, J. Chem. Soc., 65, 613 (1894).

4) 岡山, 本誌 7, 85~137 (1934).

5) Studien über chemische Dynamik, Amsterdam (1884).

6) (2)に同じ。

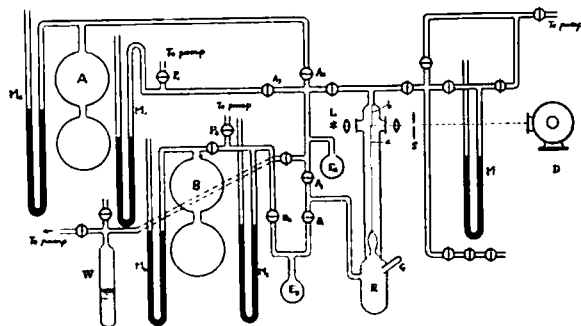


Fig. 1—Apparatus.

- R: Reaction vessel,
 a: Spring pressure indicator,
 b: Standard needle,
 A: NH_3 reservoir,
 B: CO_2 reservoir.

却し置く爲のものである。それに續く壓力計 M_1 及び M_2 は後から入れる氣體 NH_3 又は CO_2 が實驗毎に成る可く豫期量だけ導入される様に E_A 又は E_B の壓を一定になす爲である。その壓は pump にて P_1 又は P_2 より排氣し加減が出来る。

反應容器 R の壓は M なる壓力計で測る。R, E_A 及び E_B は Dewar 瓶又は恒温槽に入れて所要の溫度に保つのである。

W には蒸留水が入れてある。之は反應容器に所要の水蒸氣を與へる爲であつて、外部の Dewar 瓶にて所要溫度に冷却し、生ずる水の一定の蒸氣壓を與へるのである。

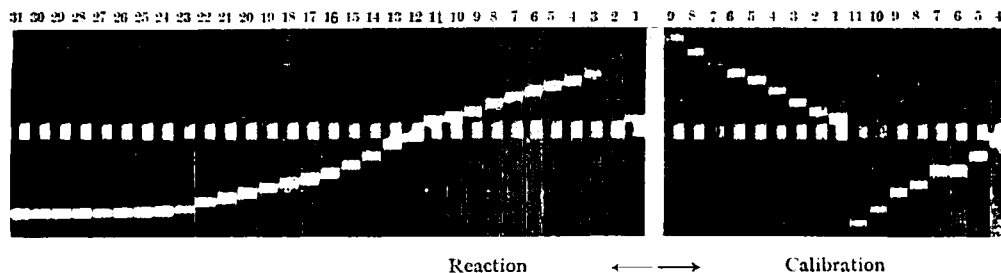
L, S, D は夫々撥條壓力計の指針の尖端のフレを映寫するに要する光源、細隙及び感光紙を捲きつけたる Drum を示す。(尚ほ以下参照)。

〔III〕測定法 先づ CO_2 過剰の場合に就きて測定方法を述べよう。反應器は 200° 以上に熱して排氣し、反應器 R へ B_2 , B_1 を通して CO_2 を一定壓力だけ滿し、 B_1 の活栓を閉ぢ、一方後から入れる氣體 NH_3 は M_1 にて豫め適當の壓力となし A_2 及び A_3 を閉ぢ E_A を R と同じ所要の溫度となし、 A_1 の活栓より導入すれば、反應は直ちに始まるのである。アムモニア過剰の實驗にては初めに NH_3 を充し、 B_1 から一定壓の CO_2 を導入するのである。

$\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{ONH}_4 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ なる反應によりて生成する Carbamate は固體なるを以つてその壓力變化に伴ふ撥條壓力指示計の指針のフレより反應速度を知るわけであるが、併し此の際この變化は相當に速い速度で進行するを以つて次の如き方法を用ひた。

即ち D は直徑 23cm. なる drum であつて、感光度鋭敏なる臭素紙がまきつけてある。而して、此の drum の中心軸は一つの時計仕掛式自動装置の中心軸に連結して居るのである。後者が電池連結により、5秒又は10秒毎に一區分宛廻轉するにつれて drum も一區分だけ廻轉し Slit に面して新しき臭素紙が出るのである。その靜止せる間に一定時間に於て S なる shutter を開けば指針のフレを映寫する事が出来るのである。一例を示せば Fig. 2 の様である。

Fig. 2—Photographs of the spring pressure indicator for calibration and reaction process.



圖に於て中央の幅を持つた白線は基準指針 Fig. 1 に於て撥條壓力指針 a の上方より垂らしてある所の指針 b) の像であつて、其の左右にある白線は a の映像である。此の兩指針像の距離は壓力變化に相應するものである。

此の映寫像より壓力の換算に就きて記せば次の様である。

先づ反應氣體を用ひずして空氣を入れて種々の一定壓力の時の指針のフレを映寫し置き (Fig. 2 の Calibration の部は之を示す) その距離と既知壓力とより Fig. 3 の如き Calibration 曲線を得る。

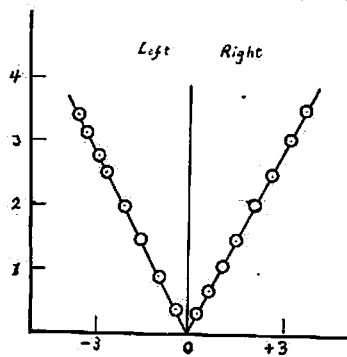


Fig. 3-The calibration curve for the spring pressure indicator.

Ordinate: Pressure in cm. Hg.

Abcissa: Deviation in cm. of the spring pressure indicator from zero position.

圖に於て Left は指針が零位置より左方へ動きたる所の壓力變化を示し Right は右方へ動きたる時のそれを示す。此の兩者は略相似的である事が解る。

上記 Calibration 實驗に引き續ぎ、反應氣體を用ひて本實驗を行ふのであつてその結果は Fig. 2 の Reaction の部に示されて居る。而してその兩指針の映像の距離を讀みて、Fig. 3 の Calibration 曲線から眞の壓力減少を知るのである。

實驗結果

〔I〕 カルバミン酸アムモニウムの解離壓

先づ實驗條件を定めんが爲に、又理論的考察に資せんが爲、反應生成物なる Carbamate の解離壓を調べて見た。之は既に T. R. Briggs 及 V. Migrdichian¹⁾ が測定して居るが 10.5°C 以下のものは報告されて居らぬので大體何程なりやを測定して見た。其の結果は Fig. 4 の様である。圖に於て ⊙ 印は Briggs ⊕ 印は著者の測定値である。

即ち 10.5°C 以上に於て Briggs 等の結果と略々一致し、0°C にては 1cm 内外の蒸氣壓を呈するが 0°C 以下にては著しき解離壓を示さなかつた。(此の實驗に用ひたる carbamate は實驗試料と同じ方法にて製したる氣體より常溫にて反應生成したものである)。故に 0°C 以上の實驗に於ては反應氣體の總壓力は、其の溫度の解離壓よりも大なる様にとつた。

〔II〕 反應次數の決定

先づ 0°C に於ける實驗結果より得たる反應速度恒數を次に掲ぐ。

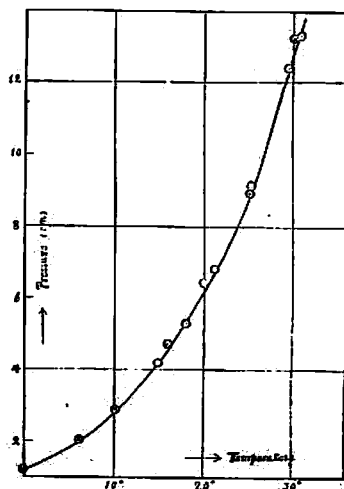


Fig. 4-The vapour pressure curve of ammonium carbamate.

7) Briggs & Migrdichian, J. Phys. Chem., 28, 1127 (1924).

Table 1

Temp. °C

Initial partial pressures a=16.03cm b=1.80cm

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$	$k_3 \times 10^{-31}$
0	17.91	—	—
11	17.49	4.59	6.23
38	16.64	4.43	4.84
60	16.00	4.28	4.76
108	15.19	4.19	4.76
120	15.05	4.07	4.63
195	14.08	4.15	5.02
246	13.68	4.08	4.88
270	13.53	4.04	4.87
300	13.35	4.07	4.94
315	13.27	4.05	4.83
330	13.20	4.06	4.94
360	13.03	4.11	5.13
600	12.79	4.16	5.10
660	12.49	4.19	5.38
870	12.32	4.12	5.32
960	12.27	4.29	5.10
		mean 4.17	

Table 2

Temp. °C

Initial partial pressures a=23.62cm b=11.21cm

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$	$k_3 \times 10^{-32}$
0	14.83	—	—
9	14.36	4.63	2.06
21	13.80	4.53	2.31
38	13.19	4.47	2.53
60	12.48	4.51	2.73
95	11.69	4.49	3.51
120	11.21	4.49	3.88
140	10.91	4.51	4.35
177	10.51	4.49	5.55
213	10.19	4.56	6.65
230	10.10	4.56	7.27
280	9.86	4.49	9.44
300	9.78	4.58	11.16
420	9.51	4.47	41.53
780	9.40	—	—
		mean 4.52	

表に於て第一列は時間 (sec) 第二列は反応系の全圧 (cm) 第三列は (1') 式により計算せる二次速度恒数, 第四列は (2') 式による三次速度恒数である。

$$\frac{dx}{dt} = k_2'(a'-x)(b'-x) \dots\dots\dots (1)$$

$$k_2 = \frac{NRT}{t(a-2b)} \ln \frac{b(a - \frac{2}{3} \Delta P)}{a(b - \frac{1}{3} \Delta P)} \dots\dots\dots (1')$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3'(a'-2x)^2(b'-x) \dots\dots\dots (2)$$

$$k_3 = \frac{NR^2T^2}{ta^2 \left(2\frac{b}{a} - 1\right)^2} \left\{ \left(2\frac{b}{a} - 1\right) \frac{\frac{2}{3}\Delta P}{a - \frac{2}{3}\Delta P} + \ln \frac{b(a - \frac{2}{3}\Delta P)}{a(b - \frac{1}{3}\Delta P)} \right\} \dots\dots\dots (2')$$

茲に於て $k_2 = k_2'N$, $k_3 = k_3'N$ (単位: Molecules/cc/sec)* にして, a は NH_3 の分壓, b は CO_2 の分壓, P は t に於ける全壓力である。

即ち炭酸ガス過剰の場合 (Table 1) に於ても, 又アムモニア過剰の場合 (Table 2) に於ても PCO_2/P_{NH_3} の比の如何に係らず二次恒数は三次恒数よりも遙かによき恒数を示し, 然も相

* k_2 及 k_3 は 1 mol の NH_3 と 1 mol の CO_2 が 1 c.c. 中にて作用する時一秒間に生成されるカーベミン酸アムモニウムの分子の数である。

互に略一致して居るのである。即ち此の反応は、化學量論的には三次反応であるにも拘らず二次的に進行するのである。(尚ほ次項の諸表参照)

[III] 温度の影響

-33° , -22° , -18.8° , 18.75° , 20.2° に於て NH_3 , CO_2 の分壓を種々にとりて反應せしめたる結果を次の表に掲ぐ。

Table 3

Temp. -33°C Initial partial pressures $a=3.48\text{cm}$ $b=7.50\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-27}$	$k_3 \times 10^{-32}$
0	11.07	2.80	—
12	8.92	2.89	2.21
25	8.04	2.80	3.05
32	7.27	2.72	4.18
49	6.58	2.75	8.90
60	6.30	2.86	13.84
70	6.155	2.87	18.60
97	5.965	2.87	32.8
117	5.895	(3.03)	86.7
		mean 2.80	

Table 4

Temp. -33°C Initial partial pressures $a=3.36\text{cm}$ $b=7.68\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-27}$	$k_3 \times 10^{-32}$
0	11.04	—	—
2	8.91	3.26	0.831
13	7.88	2.80	1.61
23	7.03	2.80	2.21
39	6.62	2.78	3.14
52	6.40	2.80	4.51
63	6.31	2.82	6.22
71	6.18	2.78	7.34
85	6.07	2.80	10.99
110	6.04	2.82	23.09
141	6.02	2.51	32.27
180	6.00	2.21	47.32
		mean 2.77	

Table 5

Temp. -22°C Initial partial pressures $a=17.24\text{cm}$ $b=1.43\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-27}$	$k_3 \times 10^{-32}$
0	18.67	—	—
10	17.96	0.926	3.08
17	17.26	1.20	3.38
30	16.61	1.12	3.15
45	15.71	1.33	3.14
55	15.22	1.48	3.08
70	14.85	1.50	2.73
81	14.67	1.49	2.47
90	14.54	1.50	3.32
105	14.42	1.45	2.04
115	14.34	1.45	1.89
130	14.33	—	—
		mean 1.34	

Table 6

Temp. -22°C Initial partial pressures $a=12.34\text{cm}$ $b=2.00\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-27}$	$k_3 \times 10^{-32}$
0	14.34	—	—
8	13.34	(1.81)	—
19	12.85	1.20	1.92
39	11.84	1.24	1.95
43	11.58	1.20	1.38
56	11.01	1.24	1.55
68	10.53	1.29	1.66
85	10.16	1.25	1.94
135	9.19	1.37	1.95
180	8.67	1.60	2.22
270	8.44	1.57	2.70
330	8.40	1.45	2.50
420	8.37	1.16	—
		mean 1.32	

Table 7

Temp -18.8°C Initial partial pressures $a=2.67\text{cm}$ $b=8.06\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$	$k_3 \times 10^{-32}$
0	10.73	—	—
3	10.54	(9.37)	5.14
20	9.99	6.99	5.14
32	9.40	7.58	3.99
44	9.06	7.51	5.55
60	8.64	7.58	5.88
74	8.33	7.51	6.65
125	7.63	7.56	7.44
148	7.44	7.54	10.27
162	7.29	7.58	12.08
182	7.21	7.56	15.61
207	7.09	7.59	18.98
220	7.04	7.59	21.12
245	6.97	7.53	24.90
295	6.91	7.55	30.07
335	6.84	7.23	41.33
630	6.79	6.55	38.78
1500	6.73	(18.6)	179.97
		mean 7.43	

Table 8

Temp. 18.75°C Initial partial pressures $a=23.65\text{cm}$ $b=1.67\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$	$k_3 \times 10^{-31}$
0	25.32	—	—
27	24.57	(3.30)	3.58
40	24.44	2.63	2.10
75	24.23	1.81	1.20
95	24.02	1.75	1.08
105	23.90	1.77	1.21
120	23.75	1.75	1.20
150	23.49	1.71	1.15
180	23.29	1.74	1.19
240	22.58	1.88	1.31
360	21.53	2.31	1.65
600	20.68	2.63	1.91
930	20.53	2.35	
		mean 1.84	

Table 9

Temp. 20.2°C Initial partial pressures $a=30.11\text{cm}$ $b=1.72\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$	$k_3 \times 10^{-30}$
0	31.83	—	—
12	31.36	(3.53)	1.74
35	30.99	1.89	9.00
63	30.61	1.59	9.53
85	30.33	1.52	9.02
150	29.56	1.46	8.91
180	29.23	1.48	9.00
210	28.92	1.52	9.30
275	28.32	1.60	9.85
305	28.04	1.68	14.42
360	27.62	1.83	11.51
480	26.86	(2.69)	17.60
630	28.68	(4.06)	28.8
720	26.60	—	
		mean 1.72	

表に見ゆる如く何れの温度に於ても二次速度恒数は、三次速度恒数よりも、よき恒数を示し然も同温度に於けるものは又、互によき一致を示して居るのを見るのである。而して茲に特に注意すべきは温度が低くなる程、反応速度は大となつて来る事である。即ち此の反応は所謂負温度係数を有するのである。以上の測定結果及その他より得たる k_2 の對數と其の反應温度(絶對温度)の逆数を圖示すれば Fig. 5 の様である。

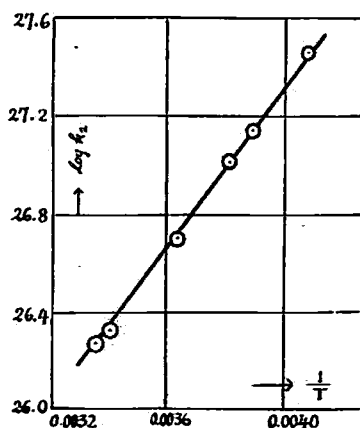


Fig. 5-The relation between $\log k_2$ and $1/T$.

即ち他の正温度係数を有する場合と全く反対の傾斜を有する直線となつて居る。従来負温度係数を有する反応としてよく知られて居るものは、 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, $2\text{NO} + \text{X}_2$ (ハロゲン) $= 2\text{NOX}$ 等の三次反応(速度論的にも三分子反応)のみである。二次反応にして負温度係数を有するものは、著者の知る範囲内ではまだ知られては居ない様である。之は興味ある事と云はねばならぬ。

さて茲に特記すべき事は上記諸表の實驗が示す如く k_2 の恒数性は低温程よく、温度が高くなるにつれて稍不十分となるが、逆に k_3 は低温に於ては恒数性を示さないが、高温になるにつれて、可成の恒数性を示すことである。著者は更に 28°C 前後に於ては明かなる反應誘導期間を有し、反應は、むしろ、三次的に進行するのを見た。

併し此温度附近に關する結果は次報に譲る事とする。

[IV] 器壁の影響

反應を起さしめると生成物が不均一に斑點狀に器壁に附着するのを見る。之より器壁が此の反應に大なる影響を有する事が窺知されるのである。

故に裝置 Fig. 1 に示す反應器 R の G から一定量の硝子綿 2-3g を入れて封じ R の部を電氣爐にて、 200° 以上に熱して真空にし、十分に吸着氣體を脱着して實驗に供したるに反應速度は、同温度のそれよりも遙に早い事を見たのである。(Table 10, Table 11¹⁾参照)

Table 10
Temp. 0°C

Initial partial pressures $a=16.90\text{cm}$ $b=2.34\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$
0	19.24	—
2	18.94	4.81
20	18.77	4.80
45	17.15	5.00
82	15.98	5.00
120	14.89	5.46
162	13.91	6.05
210	13.29	6.48
300	12.45	8.75
420	12.29	8.55
720	12.22	6.09
		mean 6.10

Table 11
Temp. 0°C

Initial partial pressures $a=20.27\text{cm}$ $b=1.83\text{cm}$

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$
0	22.10	—
3	21.87	7.28
10	21.72	3.66
33	21.21	3.92
75	19.25	5.25
110	18.06	6.72
180	17.21	6.72
220	17.05	6.61
285	17.02	3.67
360	—	—
		mean 5.48

1) 以下簡單のために三次速度恒数は表示しない。

又反應生成物が器壁につきたるまゝの反應容器(十分真空に引きたるもの)を用ひて實驗を行ひたる結果は Table 12 及び Table 13 の様である。即ち此の場合も反應が甚だ促進されて居るのを見るのである。

Table 12

Temp. 0°C

Initial partial pressures a=17.66cm b=1.58cm

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$
0	19.24	—
20	18.22	8.02
32	17.63	12.0
45	16.40	16.0
55	15.66	14.9
75	15.33	14.3
90	15.19	14.4
100	14.94	14.5
115	14.88	12.0
135	14.83	11.3
220	14.74	7.75
285	14.51	—
		mean 12.7

Table 13

Temp. 0°C

Initial partial pressures a=13.07cm b=3.35cm

t	P	$k_2 \times 10^{-26}$
0	16.42	—
12	15.71	4.92
35	14.07	6.45
49	13.37	6.38
60	12.97	6.14
95	11.77	6.24
145	10.32	6.31
189	9.57	6.42
210	9.07	6.50
269	8.20	6.98
320	7.69	7.32
549	6.77	7.66
570	6.62	8.52
720	6.42	—
		mean 6.65

之等の結果を以つてすれば確かに此の反應は器壁に影響される事が大なるを知るのである。

Table 14

Temp. -33°C

Initial partial pressures
a=3.68cm b=7.80cm air=3.30cm

t	P	$k_2 \times 10^{-27}$
0	11.48	—
10	10.75	1.75
20	9.59	1.26
30	9.07	1.19
43	8.50	1.13
56	8.08	1.03
70	7.50	1.06
85	7.37	1.08
92	7.20	1.07
115	6.96	0.98
120	6.78	0.98
140	6.69	0.97
170	6.50	0.87
330	6.15	0.67
420	—	—
		mean 1.12

Table 15

Temp. -33°C

Initial partial pressures
a=3.98cm b=4.37cm air=5.15cm

t	P	$k_2 \times 10^{-27}$
0	8.354	—
14	7.374	1.44
25	6.65	1.22
40	6.07	1.38
64	5.32	1.32
108	4.22	1.42
130	3.94	1.37
142	3.72	1.44
154	3.64	1.37
165	3.55	1.46
195	3.30	1.68
300	2.79	1.67
360	2.65	1.67
480	2.50	1.54
600	2.41	—
		mean 1.45

〔V〕 Inert Gas の影響

Inert gas として乾燥空気を用ひ、それを反応氣體に混じその影響を見たのである。(Table 14, Table 15参照) 使用せる空気は、空気中の CO_2 及び水分を取る爲に固體 NaOH の層を通じ、次に H_2SO_4 , P_2O_5 にて乾燥し液體空氣にて冷却せしめたものである。同溫度に於ける反應速度と之れとを比較すれば明かに速度は遅くなつて居るのである。

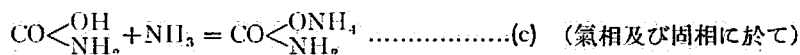
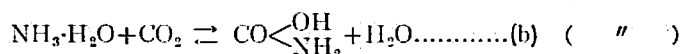
〔VI〕 乾燥度即ち水蒸氣の影響

十分に注意して乾燥せる氣體は定性的に殆んど反應しないが、斯かる氣體に水蒸氣を加ふれば反應が進行する事を見たのである。又、同一溫度に於ける反應速度が反應氣體の試料(異なる時日に於て製したるもの)によりて異なる事を見ても水分が重要な役割をなす事が解つた。

故に以上行ひたる諸實驗は同じ時日に於て製したる同一試料に就いて行つた。¹⁾

論 議

〔IV〕〔V〕なる實驗結果より考ふれば此の反應は氣相に於ける純粹の連鎖反應ではない様に見える。故に此の反應の機構を次の如く考へた。即ち〔VI〕なる實驗結果より、水分は岡山氏と同様に $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる複合物を作つて反應に關與するものとした。($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生ずるよりも、アムモニアが CO_2 よりも水に可溶性であるから、此の方がより可能である)。又、〔II〕なる實驗結果より此の反應は次の階段反應によつて進行するものとした。即ち



是等の平衡の内 (a) なる平衡は非常に速く成立するものであつて反應の進行中、何時でも平衡が成立して居るものと考へられる。而して低温の場合には (c) の反應は不可逆であつて(實驗結果〔I〕) 且つ速いと考へられる。故に (b) なる平衡は成立し得ずして左から右へ反應は進行する。此の場合 (c) の反應は上述の如く非常に速いと考へられるから吾人の測定せる反應速度は大體に於て (b) の反應速度であらう。即ち低温に於ては反應は二次的に進行する事が説明される。然らば負溫度係數は如何に説明すべきであらうか、(b) の反應速度は次式にて與へられる。

$$\frac{dx}{dt} = Z [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{CO}_2] e^{-E/RT} \dots\dots\dots (3)$$

茲に Z は 1 c.c. 中に $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と CO_2 分子が夫々 1 mol 宛存在する時一秒間に衝突する回数を示す。(a) より

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = K_1 [\text{NH}_3] [\text{H}_2\text{O}] \dots\dots\dots (4)$$

(4) を (3) に代入すると

$$\frac{dx}{dt} = ZK_1 [\text{NH}_3] [\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}_2] e^{-E/RT} \dots\dots\dots (5)$$

然るに

$$K_1 = C_1 e^{Q/RT} \dots\dots\dots (6)$$

1) 此の水分の定量的研究は、只今續行中であつて後に報告出来る事と思ふ。

茲に Q は $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる複合分子の解離熱である。(5)に(6)を代入すると

$$\frac{dx}{dt} = Z [\text{H}_2\text{O}] C_1 [\text{NH}_3] [\text{CO}_2] e^{(Q-E)/RT} \quad (7)$$

故に

$$k_2 = Z [\text{H}_2\text{O}] C_1 e^{(Q-E)/RT} \quad (8)$$

茲に k_2 は二次反應速度恒數である。 $e^{(Q-E)/RT}$ なる項に於て此の反應は相當に速きを以つて其の活性化エネルギーは小なるべく、從つて $Q-E$ は正にして即ち負の溫度係數を説明し得る。

次に(8)式の對數をとれば

$$\log k = \log Z [\text{H}_2\text{O}] C_1 + (Q-E)/RT \quad (9)$$

即ち $\log k$ と $1/T$ とは Fig. 5 の如く直線關係を示すべきである。今 Fig. 5 により $(Q-E)$ を計算すれば 6950cal. を得る。 Q は岡山氏の實驗値より計算して $Q=7610\text{cal.}$ である。^{1) London²⁾} によれば (b) の如き型の反應は比較的小なる活性化エネルギーで起り得るのであつて $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子の解離熱の約 $1/7$ のエネルギーにても十分に反應が起り得ると云ふのである。故に今 7610cal. の $1/7$ をとして取れば理論的には $Q-E=6523\text{cal.}$ となり、吾人の實驗値とかなりよく一致せるのを見るのである。故に吾人の理論は正しいと言はれるであろう。

總 括

此の實驗に於て得たる結果を纏めれば次の様である。

- (1) カルバミン酸アムモニウムの常溫から 0° 附近の蒸氣壓を測定した。
- (2) 此の反應に對する水分の影響の大なる事を知つた。
- (3) 此の反應は $-33^\circ \sim 20^\circ\text{C}$ に於ては二次的に進行し、且つ、負溫度係數を有する事を知つた。
- (4) 器壁の影響大なる事を見た。即ち、此の反應の速度が促進されるのである。
- (5) 乾燥せる空氣を加へた際、反應は遅くなるのを見た。
- (6) 以上の事實より、此の反應が $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる活性複合物を作る事により、反應が促進される事を説明したのである。

終りに臨み、此の研究に當り終始御懇篤なる御指導を給はりました堀場先生に厚く御禮申し上げます。

此の論文は日本學術振興會觸媒委員會(第13小委員會)に提出したものである。

昭和十一年七月

京都帝國大學物理化學研究室にて

1) 上記 Q の値は $50^\circ \sim 95^\circ\text{C}$ に於ける測定結果より計算せるものである。

2) London, Z. Elektrochem. 35, 552 (1929).