



Title	エチレンと過酸化窒素との反応：第七報 反応の器壁に依る影響
Author(s)	竹内, 豊三郎
Citation	觸媒, 7, 75-77
Issue Date	1951-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22428
Type	bulletin (article)
Note	原報; Original Papers
File Information	7_P75-77.pdf



[Instructions for use](#)

エチレンと過酸化窒素との反応

第七報 反応の器壁に依る影響^{*})

竹内豊三郎

The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide

Part VII The Influence of Wall of Vessel upon the Reaction

Toyosaburo TAKEUCHI

Abstract

The reaction between nitrogen peroxide and ethylene or acetaldehyde, the supposed intermediate of the former reaction, was observed similarly as before inserting glasswool in the reaction vessel to increase the wall area 6 times.

The effect of the presence of glasswool was found that the rate remained unaffected whereas oxygen prevented the decay of nitrogen peroxide no more both in the case of ethylene and acetaldehyde.

緒言

エチレンと過酸化窒素との反応に対する器壁の影響を調べるため反応器に硝子綿を入れ、第5報に於けると同様に過酸化窒素の減少速度を光電池で追跡し、且残存酸化窒素量を反応生成物に酸素を加へて生成過酸化窒素を定量する方法によつて測定し、その結果を硝子綿を入れない場合のと比較した。

この反応は第3報及び第5報に述べた様に、酸素共存及び水銀燈照射により著しい影響をうける。又第4報のアセトアルデハイドと過酸化窒素との反応の実験より、反応初期の中間體をアセトアルデハイドと推定し得る結果を得た。これ等諸種の状況に於ける反応に対する器壁の影響を調べるために、エチレンと過酸化窒素及びアセトアルデハイドと過酸化窒素との反応を酸素の在る状況及び無い状況に於てそれぞれ起らせ、各々に對する器壁存在の影響を上記の方法によつて調べた。

以下その方法並びに結果に就いて述べる。

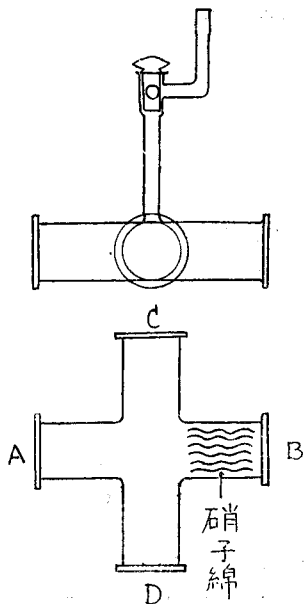
装置及び操作

實驗装置は反應器を除く他は前報のと同じである。

反應器は第1圖に示す如くいずれも直徑20 mmの4筒の窓A, B, C, Dがあり、これ等のうちAには石英板を、他の3筒にはいづれも硝子板をピツエン付けし、窓を除いた外側にはエ

^{*}) 觸媒研究所報告第55號。

第 1 圖
反 應 器



ナメルを塗つて遮光した容積 95 c.c., 内壁面積 220 cm² のものである。

上記の窓の中 A を水銀燈照射に, C, D を光電池による過酸化窒素分圧の測定に用ひた。

器壁の影響をしらべる場合には A に相對してゐる窓 B の側に C, D を通る光が遮ぎられない様に注意して硝子綿を充填した。使用した硝子綿は毎回 4.2 g. で、これに依る器壁面積の増加は約 6 倍である*。

反應操作はこれ迄と同様で、又アセトアルデハイドの導入はエチレンと同様にして行つた。

反應温度は室温 (22 ± 1°C) である。

實 驗 結 果

實驗の結果を第 2 圖乃至第 5 圖に示す。

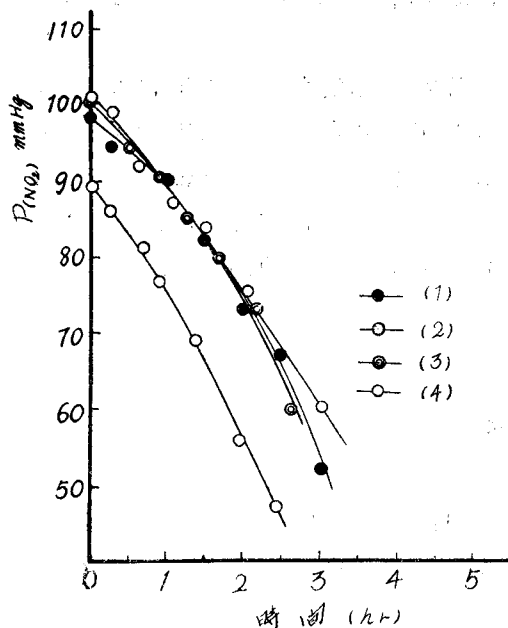
圖に於て $p_0(\text{C}_2\text{H}_4)$, $p_0(\text{CH}_3\text{CHO})$, $p_0(\text{NO}_2)$ 及び $p_0(\text{O}_2)$ は

エチレン, アセトアルデハイド, 過酸化窒素及び酸素の初壓を, 又 $p(\text{NO})/p_0^*(\text{NO}_2)$ は反應後に殘存した酸化窒素の分壓 $p(\text{NO})$ と最初に

第 2 圖

エチレンと過酸化窒素との反應 (酸素なし)

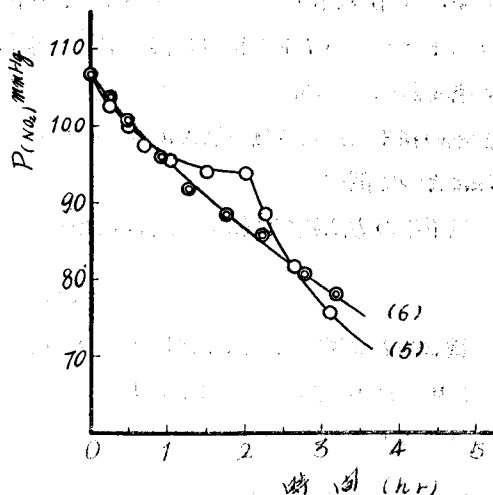
實驗番號	硝子綿	mmHg $p_0(\text{C}_2\text{H}_4)$	mmHg $p_0(\text{NO}_2)$	$p(\text{NO})$ $p_0^*(\text{NO}_2)$
(1)	なし	140	98	0.77
(2)	なし	136	89	0.78
(3)	あり	140	101	0.89
(4)	あり	138	101	0.84



第 3 圖

エチレン過酸化窒素との反應 (酸素あり)

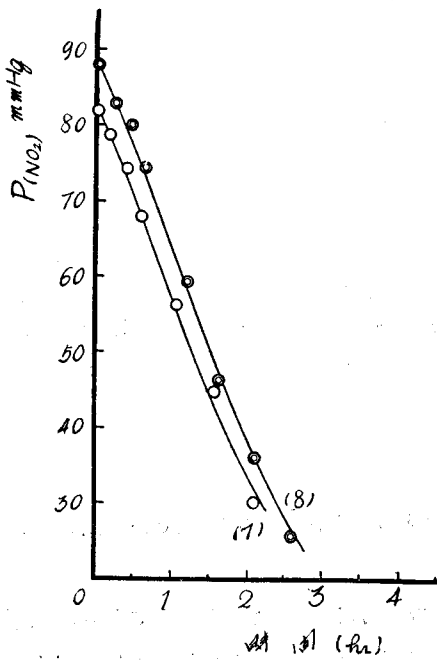
實驗番號	硝子綿	mmHg $p_0(\text{C}_2\text{H}_4)$	mmHg $p_0(\text{NO}_2)$	mmHg $p_0(\text{O}_2)$	$p(\text{NO})$ $p_0^*(\text{NO}_2)$
(5)	なし	144	107	102	0.02
(6)	あり	140	107	90	0.08



第 4 圖

アセトアルデハイドと過酸化窒素との反応
(酸素なし)

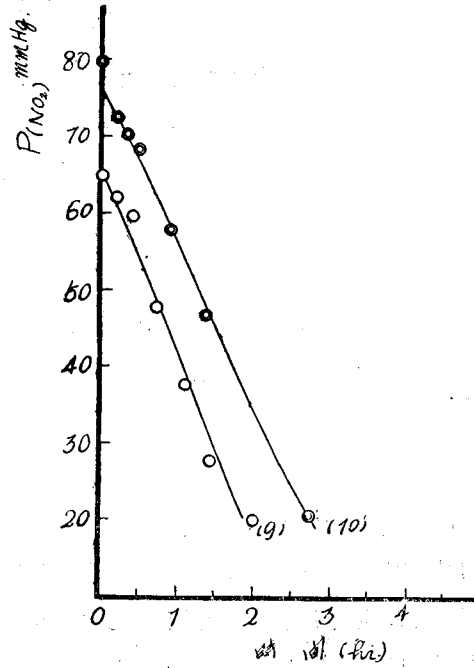
実験 番號	硝子綿	mmHg $p_0(\text{CH}_3\text{CHO})$	mmHg $p_0(\text{NO}_2)$	$\frac{p(\text{NO})}{p_0^*(\text{NO}_2)}$
(7)	なし	158	82	0.40
(8)	あり	150	88	0.40



第 5 圖

アセトアルデハイドと過酸化窒素との反応
(酸素あり)

実験 番號	硝子綿	mmHg $p_0(\text{CH}_3\text{CHO})$	mmHg $p_0(\text{NO}_2)$	mmHg $p_0(\text{O}_2)$	$\frac{p(\text{NO})}{p_0^*(\text{NO}_2)}$
(9)	なし	150	65	91	0.15
(10)	あり	148	80	90	0.14



導入した過酸化窒素がすべて解離したとき呈すべき圧 $p_0^*(\text{NO}_2)$ との比を、各曲線は過酸化窒素分圧 $p(\text{NO}_2)$ と時間 (hr.) との関係をそれぞれ示す。

第 2 圖及び附表に示される如く、エチレンと過酸化窒素のみの場合には $p(\text{NO}_2)$ の時間的變化は器壁面積の増大により影響されないが、 $p(\text{NO})/p_0^*(\text{NO}_2)$ は大きくなる。

エチレンと過酸化窒素の反応に酸素を共存させると第 3 圖に示される如く $p(\text{NO})$ の停留が現はれるが、器壁面積の増大によりこれは消失する。

アセトアルデハイドと過酸化窒素の反応の場合には第 4、第 5 圖に示す如く $p(\text{NO}_2)$ の時間的變化は器壁面積の増大にも酸素共存にも影響されない。即ち酸素を共存させてもエチレンに就いて見出された様な $p(\text{NO}_2)$ の停留は認められない。然し附表に示す如く $p(\text{NO})/p_0^*(\text{NO}_2)$ は器壁面積によつて影響されないが、酸素の共存に依つて小さくなる。

本研究は堀内教授及び菅教授の御懇篤な御指導の下で行はれたものであり、又その費用は文部省科學研究費の補助に依つた。ここに謹んで謝意を表す。

*) 硝子綿の全容積 V を比重 2.5 とし、その全重量を測つて定め、一方コンパレータで測つた 10 本の纖維の直径の平均値 a びから全長 $l = \frac{4V}{\pi a^2}$ を求め、斷面積を無視してその總面積を $\pi \left(\frac{a}{2}\right)^2 + 2\pi \left(\frac{a}{2} l\right)$ として算出した。