



Title	エチレンと過酸化窒素との反応：第二報 反応の混合比及び温度による影響
Author(s)	竹内, 豊三郎; TAKEUCHI, Toyosaburo
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 52-57
Issue Date	1951-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22423">https://hdl.handle.net/2115/22423</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P52-57.pdf



# エチレンと過酸化窒素との反応

## 第二報 反応の混合比及び温度による影響<sup>\*)</sup>

竹内豊三郎

### The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide

#### Part II The Influence of the Mixing Ratio of Reactants and Temperature upon the Reaction

Toyosaburo TAKEUCHI

#### Abstract

The effect of variation of temperature and that of the partial pressure of nitrogen peroxide, at constant ethylene partial pressure upon the reaction was investigated by analysing the reaction product. It was found that the nitration predominated by raising temperature but suppressed by increasing the partial pressure of nitrogen peroxide.

#### 緒 言

エチレンは過酸化窒素と室温でも容易に反応して、酸化並びにニトロ化生物が出来ることに就いては前報に述べたが、この反応の内容を更に詳しく調べるため、過酸化窒素とエチレンとの混合比及び温度を種々に變へて實驗を行ひ、生成物中定量可能な未反応エチレン、酸化窒素、炭酸ガス、グリオキザル、硝酸及び水素イオンの量を測定した。その結果について述べる。

#### 試 料

エチレン及び過酸化窒素はいづれも前報と同じものである。

#### 装置及び反應操作

容積 600 c.c. の數個を反應器として用ひた以外 (前報に於ては 1800 c.c.) 装置及び反應操作は前報に於けると同様である。

この装置を用ひ、室温 ( $12 \pm 2^\circ\text{C}$ ) に於て、略々一定分壓のエチレン及びいろいろな分壓の過酸化窒素を上記各反應器に入れて混合比の影響を観測する一方、各一定分壓のエチレン及び過酸化窒素混合氣體を各反應器に入れ、これを種々な温度の恒温槽に入れて温度の効果を調べた。

<sup>\*)</sup> 觸媒研究所報告第 50 號。

何れの場合に於ても、過酸化窒素の色が消失したとき反應器に附けた盲管を液體酸素で冷却して反應を停め、内容物を次に述べる方法で分析した。

### 分析 方法

前報に於けると同様に、反應後、反應器の盲管を液體酸素に浸したとき測られる氣體壓が酸化窒素のものであること、その他の實驗事實に依つて、この氣體を酸化窒素と判定し、これを次の様に定量した。

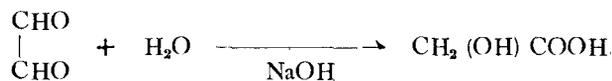
盲管を液體酸素に浸けたまま反應器内の氣體を水銀マンオメータの附いた既知容積<sup>\*)</sup>に膨脹させ、壓力を讀んだ後、この部分のみを排氣する操作を、そのマンオメータの讀みが零になるまで繰返し、壓の讀みの總和をその氣體が理想氣體として、その容積に於て呈する壓としてその量を求めた。

次に寒劑を  $-150^{\circ}\text{C}$  のガソリンに換へ、充分攪拌しながら徐々に溫度を  $-40^{\circ}\text{C}$  まで上げ、いづれの場合にも前報に於けると同様に、エチレンと炭酸ガスの混合物が與へる 2 段型の蒸氣壓曲線を得た。

前報に於て低溫度及び高溫度でそれぞれ氣化する部分を分離し、各々をエチレン及び炭酸ガスと確認した事實に依り、本報に於てはその蒸氣壓曲線から、直ちにエチレン及び炭酸ガスの量を通常の方法<sup>1)</sup>によつて決定した<sup>\*\*</sup>。

次に反應器の盲管を  $-45^{\circ}\text{C}$  に保ち、マンオメータが零を示すまで排氣した後、反應器を裝置より外し、これに煮沸して炭酸ガスを除去した蒸溜水 20 c.c. を加へ、充分振盪してから、その溶液について次の定量を行つた。

即ち先づ上記溶液 2.0 c.c. をビベットで取出し、メチルチモブル<sup>\*\*\*)</sup>を指示薬として、これを  $\frac{N}{100}$  苛性ソーダで約 1 分間滴定して中和點を得たが、放置すると指示薬は再び酸性側の色を示した。これを中和して放置し、再び酸性側の色を認めて中和する操作を繰返し、約 2 時間後最早や放置しても變色の起らない中和點が得られた。前報に同様な反應生成物中にグリオキサールを確認した事實、並びにグリオキサールが、Debus<sup>2)</sup>の見出した様に、鹽基性溶液中で次の如くグリコール酸になるといふ實驗事實



\*) 前報に示した裝置 II (334 c.c.) の部分。

\*\*\*) この定量に對する冷却部分の溫度變化並びに、壓と共に變化する水銀マンオメータの容積の補正は各々の容積が充分小さくしてあるために (それぞれ全容の 1/60 及び最大 1/250) 省略される。

\*\*\*\*) フェノールフタレインやメルオレンヂを指示薬として滴定したところ、中和點が明確でなかつた。溶液が鹽基性になつた時認められる濁りを生ずる物質に指示薬が吸収されるためかも知れない。この様な缺點はメチルチモブルに就いては認められなかつた。

1) A. Farkas, H. W. Melville. *Experimental Method in Gas Reaction* (1939) 187.

2) Heinrich, Debus. *Annal. der. Chem.* 102, (1857) 20.

解 説

により第1の中和點に於ては、反應生成物中の酸が中和されたものとし、第1から第2の中和點までに消費されたアルカリは徐々に生じたグリコール酸を中和したものとて、酸量及びグリオキザルの量を定めた。

次に残りの溶液 10 c.c. に水酸化バリウム溶液を加へ、得られた沈澱を秤定し、前報の定性分析によつて檢出された蟻酸、醋酸並びにグリコール酸のバリウム鹽はすべて可溶である事に依つてこれを蓆酸バリウムとした。

實 験 結 果

實驗結果を第1及び第2表に示す。

第1表 エチレンと過酸化窒素との反應に對する混合比の效果

實驗番號	1	2	3	4	5	6	7	
反應器容積 c.c.	770	669	599	770	644	746	580	
反應ガス組成	$p_0(\text{E})$ mmHg	157	140	140	162	144	140	131
	$n_0(\text{E}) \times 10^3$	6.80	5.27	4.70	7.00	5.28	5.95	5.10
反應ガス組成	$p_0(\text{NO}_2)$ mmHg	17	40	49	62	82	103	152
	$n_0(\text{NO}_2) \times 10^3$	0.94	2.14	2.39	4.12	4.51	6.80	8.31
混 合 比	0.14	0.41	0.51	0.59	0.88	1.16	1.95	
反應生成物	$n(\text{NO}_2) \times 10^3$	0.26	0.91	1.34	2.30	2.58	5.09	5.75
	$n(\text{E}) \times 10^3$	6.36	4.50	3.56	5.66	3.94	3.92	2.70
	$n(\text{CO}_2) \times 10^3$	0.27	0.56	0.72	1.05	0.84	1.15	1.25
	$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2) \times 10^4$	0.1	0.7	1.0	2.2	1.4	1.5	1.3
	$n(\text{H}^+) \times 10^4$	1.7	2.2	3.4	5.2	4.8	7.0	8.8
	$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \times 10^5$	痕跡	1	1	2	2	3	3
	$n(\text{O}) \times 10^3$	0.89	2.32	2.31	3.94	2.91	4.00	4.61

第2表 エチレンと過酸化窒素との反應の溫度效果

實驗番號	1	2	3	4	
反應溫度 °C	6	12	21	39	
反應器容積 c.c.	669	675	770	702	
反應ガス組成	$p_0(\text{E})$ mmHg	175	185	172	176
	$n_0(\text{E}) \times 10^3$	6.65	7.05	7.45	6.85
反應ガス組成	$p_0(\text{NO}_2)$ mmHg	75	74	73	72
	$n_0(\text{NO}_2) \times 10^3$	4.35	4.30	4.65	4.00
混 合 比	0.65	0.61	0.63	0.59	
反應生成物	$n(\text{NO}) \times 10^3$	2.64	2.30	2.44	1.44
	$n(\text{E}) \times 10^3$	5.30	5.70	5.92	4.83
	$n(\text{CO}_2) \times 10^3$	0.81	1.06	0.76	0.23
	$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2) \times 10^4$	3.2	2.4	1.9	2.2
	$n(\text{H}^+) \times 10^4$	3.7	5.2	6.1	8.0
	$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \times 10^5$	2	2	3	3
	$n(\text{O}) \times 10^3$	3.00	3.64	3.12	2.51

表中  $p_0(\text{E})$  及び  $p_0(\text{NO}_2)$  は反應器に導入されたエチレン及び過酸化窒素の室溫に於ける壓

エチレンと過酸化窒素との反応

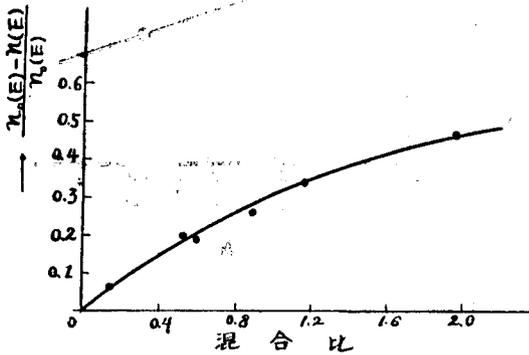
を,  $n_0(E)$  及び  $n_0(NO_2)$  はエチレン及び大部分重合してゐる過酸化窒素に含まれてゐる  $NO_2$  のモル数<sup>\*</sup>を, 混合比は  $n_0(NO_2)/n_0(E)$  をそれぞれ示す.

反応生成物の  $n(NO)$  は酸化窒素,  $n(E)$  は残つたエチレン,  $n(CO_2)$  は炭酸ガス,  $n(C_2H_2O_2)$  はグリオキザル,  $n(H^+)$  は水素イオン, 又  $n(C_2H_2O_4)$  は修酸のモル数をそれぞれ示す.

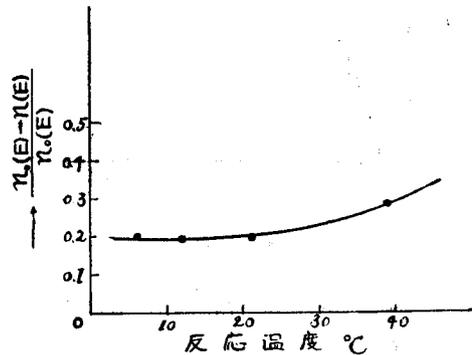
$n(O)$  は以上定量された反応物のうち, 酸化窒素を除く他の酸素化合物, 即ち炭酸ガス, グリオキザル及び酸に含まれる酸素の瓦原子数の總和である.

但し酸はカルボン酸として酸1瓦當量毎に酸素2瓦原子宛あるものとした.

第1, 2圖は消費されたエチレンの量とその初量との比, 即ち  $\frac{n_0(E) - n(E)}{n_0(E)}$  と混合比又は温度との關係である. 圖に示す如く, これは混合比又は温度と共に増大する.

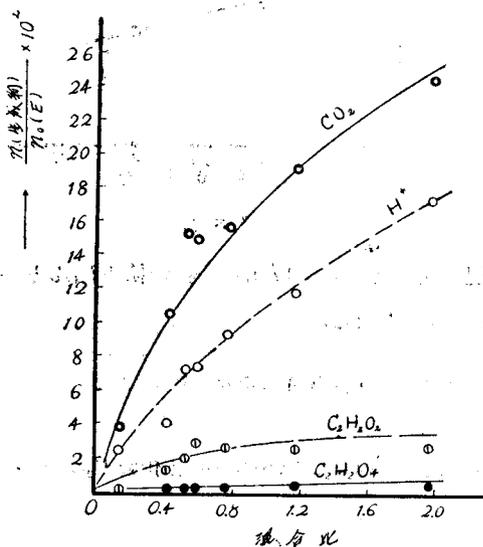


第1圖

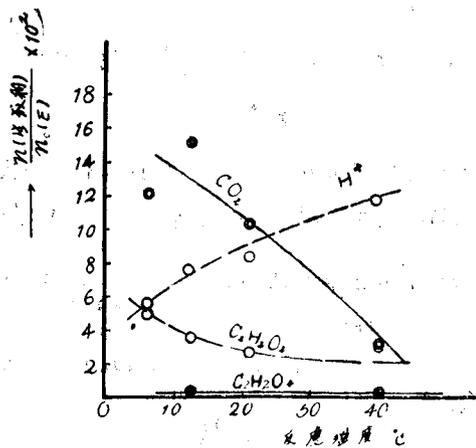


第2圖

第3, 4圖は, 各生成物のモル数  $n_1(CO_2)$ ,  $n_2(C_2H_2O_2)$ ,  $n_3(C_2H_2O_4)$ ,  $n(H^+)$  に対する混合比又は温度の影響を示す.



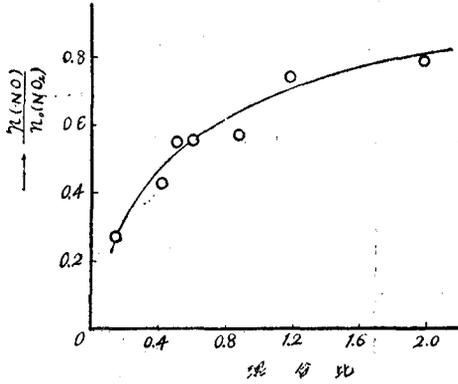
第3圖



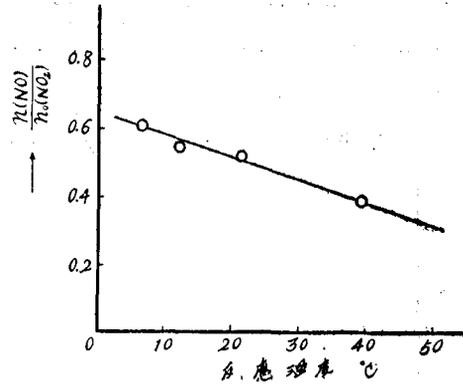
第4圖

但し  $n_0(E)$  は各場合を通じて充分恒定ではなかつたので、 $n(CO_2)$  等をそのままでなく、それと各々の場合の  $n_0(E)$  との比を採つて、これを縦軸に盛つた。圖に示す如く、これ等は何れも混合比の増加と共に増大し、温度の上昇と共に炭酸ガス、グリオキザルに就いては減少し、水素イオンに就いてのみ増大する。

$n(NO)/n_0(NO_2)$  は第5、6圖に示す如く混合比と共に大きくなり、混度と共に小さくなる。

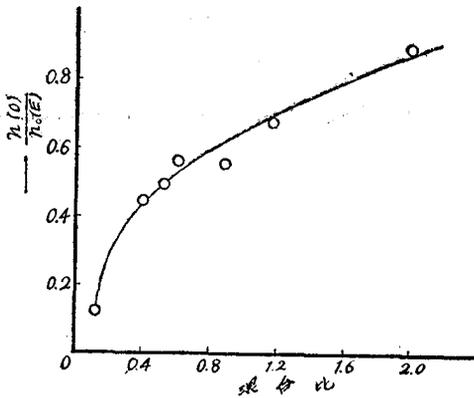


第5圖

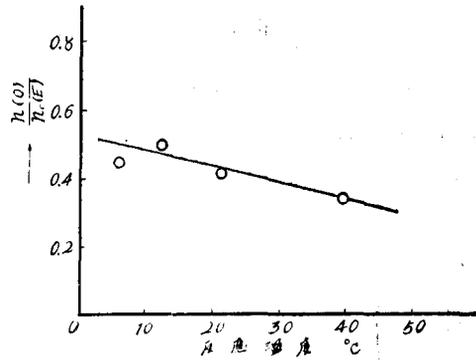


第6圖

第7、8圖は  $n(O)/n_0(E)$  の變化を示す。



第7圖



第8圖

これ等を第5、6圖に較べれば何れも同一狀況に於ける  $n(NO)/n_0(NO_2)$  の値と殆んど一致してゐる。即ち一般に  $n(O)/n_0(E) = n(NO)/n_0(NO_2)$  となる。

\*) 過酸化窒素を理想混合氣體とすれば、よく知られてゐる様に  $n_0(NO_2)$  は次式で與へられる。

$$n_0(NO_2) = \frac{2}{1+x} \frac{p_0(NO_2) V}{RT}$$

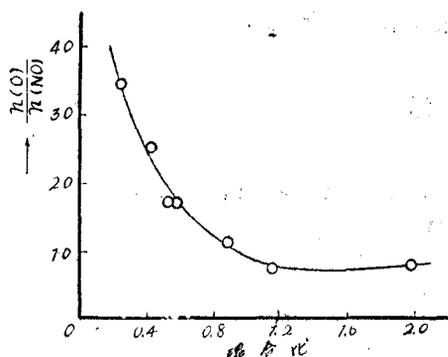
ここに  $V$  は反應器の容積、 $x$  は解離度であつて解離反應の  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  の平衡恒數  $K_p$  によつて次の如く表される、

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{4p_0(NO_2) + K_p}}$$

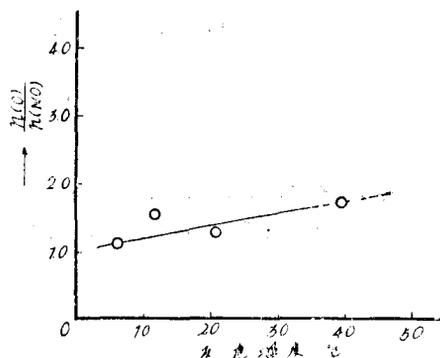
$K_p$  に Bodenstein (Z. Phys. Ch. 100 (1922) 68) の値を用ひ  $n_0(NO_2)$  を算出した。

エチレンと過酸化窒素との反応

次に  $n(O)/n(NO)$  は第 9, 10 圖に示す如く、實驗の殆んどすべての狀況にわたり 1 よりも大きく、而も混合比が小さくなる程又温度が高くなる程大きくなる。



第 9 圖



第 10 圖

第 1 及び第 2 表のは全分析の結果でないから、 $n(O)$  は窒素のない酸化生成物に含まれる酸素量の下限である。而も  $n(O)/n(NO) > 1$  ならば、それ等酸化生成物の酸素は  $NO_2 \rightarrow NO$  の反応以外の原因によつても供給されたのでなければならない。

然るに酸素源は過酸化窒素のみであるから、反応生成物中の酸化窒素以外の窒素化合物が還元されてゐなければならぬ。従つて前報に確認されたニトロ化合物よりも酸素の少い窒素化合物が酸化窒素以外に出来てゐる筈である。それが何であるかは今後の研究に俟たなければならぬ。

本研究に對し終始御懇篤なる御指導を賜つた堀内教授及び菅教授に厚く感謝の意を表す。