



| | |
|------------------|---|
| Title | エチレンと過酸化窒素との反応：第三報 反応の光及び酸素による影響 |
| Author(s) | 竹内, 豊三郎; TAKEUCHI, Toyosaburo |
| Description | 原報 Original Papers |
| Citation | 觸媒, 7, 58-62 |
| Issue Date | 1951-02 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/22424 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 7_P58-62.pdf |



エチレンと過酸化窒素との反応

第三報 反応の光及び酸素による影響^{*})

竹内豊三郎

The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide

Part III The Influence of Light and Oxygen upon the Reaction.

Toyosaburo TAKEUCHI

Abstract

The effect of irradiation by a mercury lamp and the presence of oxygen upon the reaction was investigated by analysing the reaction products.

Irradiation accelerates the consumption of nitrogen peroxide as recognized by the colour of the reacting mixture and causes formaldehyde and its polymer to appear and carbon dioxide and glyoxal to disappear in the reaction product.

Addition of oxygen retards the consumption of nitrogen peroxide and increases the amount of carbon dioxide, formaldehyde, glyoxal and acids in the reaction products.

緒 言

過酸化窒素は既に知られてゐる様に紫外部附近の光によつて勵起される¹⁾から、これとエチレンとの反応に對する光の効果が豫想される。

又一方前報の如く、この反応によつて多量の酸化窒素が生成せられ、而も酸化窒素は容易に酸素と反応して過酸化窒素に戻るから、酸素の共存も反應生成に著しい効果を與へる筈である。これらの各單獨並びに協力効果を觀測したのが本報の内容である。即ちこの反應を (1) 光を遮斷して、(2) 水銀燈照射の下に、(3) 光を遮斷し酸素を加へ、或は (4) 酸素を加へ、且つ水銀燈を照射して起らせ、それぞれの反應生物中の未反應エチレン、酸化窒素、炭酸ガス、フォルムアルデヒド、グリオキザル、及び水素イオンを分析定量して比較した。

以下その操作並びに結果に就いて述べる。

試 料

エチレン及び過酸化窒素の製法は第1報のと同じである。

酸素は過マンガン酸カリを真空中に加熱して發生させ、液體酸素に浸されたトラツプに通

^{*}) 觸媒研究所報告第51號。

1) Holmes, Daniels. J.A.C.S. 56 (1934), 639.

V. Henri, L. Haris. Trans. Faraday Soc, (1924), 25.

して用いた。

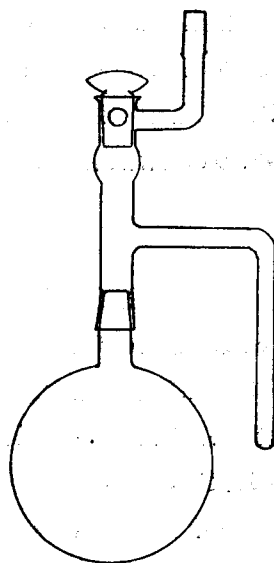
装置及び反応操作

装置は反応器を除く外、第1報に於けるものと同様である。

反応器はいづれもほぼ 600 c.c. のもので、光を遮断する反応器はこれに付いた盲管の一部の中を見るために残し、外壁を黒色エナメルで塗り、水銀燈照射用のは第1圖の様に石英のコールベン部分を並硝子の活栓及び盲管付の部分に磨り合せてピツェン付けにしたものを用いた。

これ等の反応器に前報と同様な操作で過酸化窒素及びエチレンを各々一定分壓になる様に入れ、それに酸素を加へる場合には盲管を液體酸素で冷し、それ等を凝縮しておいて既知容積^{*}から酸素を反応器に膨脹させ、それに付いたマンメータを讀んで反応器内の酸素壓をきめた。次に盲管の液體酸素を除き、それぞれの反応状況の下に放置し、過酸化窒素の色が消へたとき液體酸素で盲管を浸し、反応を停止してから次の方法で分析した。

反応温度はいづれも室温 ($11 \pm 3^\circ\text{C}$) である。水銀燈は市販の低壓 180 W のものを用ひ、反応器から 10 cm の所に置いて照射した。



第1圖

分析方法

酸化窒素、未反応エチレン、炭酸ガス、グリオキザル、及び水素イオンは前報と同様にして定量した。

水銀燈を照射した場合には、酸化窒素を排氣した残りの揮發性物質の -150°C から -40°C までの蒸氣壓曲線を前報と同様にして求めた所、前の場合と異つて顕著な3段型の曲線が得られた。それ等の各段中低温部の2つは前報のと同じ實驗的根據により、それぞれエチレンと炭酸ガスとによるものと判定して各々を定量した。3段目のものは、その温度と壓力との關係からフォルムアルデハイドと豫想して第1報に於けると同様な方法でこの壓を示す部分を分溜し、Schiffの呈色反應によつて、これをフォルムアルデハイドと確認し、蒸溜曲線からこれを定量した。

更にフォルムアルデハイドが光によつて重合することから重合物の存在を豫想して、水素イオン及びグリオキザルを定量するために作つた溶液の一部 5 c.c. に微量のレゾルシンを加へ、約 1 c.c. の濃硫酸を滴下し、紅色から次第に紫色に變化する沈澱を得て重合物の存在を確認した²⁾。

^{*}) 第1報に於ける装置 II (334 c.c.) の部分である。

酸素を加へた場合の反応生成物中の残存酸素は反応器の盲管を液體酸素に浸し、氣體壓を測つて調べた。その壓はすべての場合酸化窒素の飽和壓であつたことと、その氣體に空氣を混じた時過酸化窒素の色が認められたことにより、この氣體を純酸化窒素とし、實驗結果に示すやうに残存酸素はないとした。

實驗結果

實驗の結果を第1, 第2表に示す。第1表は水銀燈照射の結果を光遮斷のと比較し、第2表は光を遮斷して酸素を共存させた場合のを、酸素共存と同時に水銀燈照射を行つた場合のを比較して示す。

表中 $p(E)$, $p(NO_2)$ 及び $p(O_2)$ はそれぞれ導入されたエチレン、過酸化窒素及び酸素の室溫に於ける壓を、 $n_0(E)$, $n_0(NO_2)$ 及び $n_0(O_2)$ はそれら實測値から計算された各物質のモル數^{*)}を示す。

第1表 水銀燈照射の効果

| 條 件 | | 光遮斷 | 水銀燈照射 |
|--------------------|------------------------------|------|-------|
| 反應器容積 c.c. | | 655 | 684 |
| 反應前氣體組成 | エチレン $p_0(E)$ mmHg | 190 | 179 |
| | $n_0(E) \times 10^3$ | 7.30 | 7.02 |
| 過酸化窒素 | $p_0(NO_2)$ mmHg | 78 | 73 |
| | $n_0(NO_2) \times 10^3$ | 5.00 | 4.85 |
| 反應時間 (hr.) | | 505 | 15 |
| 反應生成物 | $n(NO) \times 10^3$ | 2.30 | 4.40 |
| | $n(E) \times 10^3$ | 4.46 | 3.58 |
| | $n(CO_2) \times 10^4$ | 6.2 | 0.6 |
| | $n(H \cdot CHO) \times 10^4$ | 0 | 1.2 |
| | $n(G) \times 10^4$ | 2.2 | (痕跡) |
| | $n(H^+) \times 10^4$ | 3.8 | 4.1 |
| $n(O) \times 10^3$ | 2.46 | 1.06 | |

第2表 酸素と照射との同時効果

| 條 件 | | 光 遮 斷 | | | 水 銀 燈 照 射 | | | |
|--------------------|------------------------------|-------|------|------|-----------|------|------|------|
| 反應器容積 c.c. | | 770 | 675 | 684 | 684 | 694 | 694 | 684 |
| 反應前氣體組成 | エチレン $p_0(E)$ mmHg | 182 | 171 | 188 | 177 | 192 | 178 | 177 |
| | $n_0(E) \times 10^3$ | 8.20 | 6.60 | 7.45 | 7.00 | 7.80 | 7.02 | 7.00 |
| 過酸化窒素 | $p_0(NO_2)$ mmHg | 82 | 77 | 72 | 75 | 73 | 75 | 73 |
| | $n_0(NO_2) \times 10^3$ | 6.20 | 5.10 | 4.78 | 4.99 | 4.89 | 5.05 | 4.85 |
| 酸素 | $p_0(O_2)$ mmHg | 35 | 40 | 15 | 40 | 52 | 71 | 100 |
| | $n_0(O_2) \times 10^3$ | 1.55 | 1.55 | 0.57 | 1.57 | 2.08 | 2.86 | 3.95 |
| 反應時間 (hr.) | | 670 | 670 | 20 | 36 | 41 | 48 | 72 |
| 反應生成物 | $n(O_2)$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $n(NO) \times 10^3$ | 0.45 | 0.38 | 4.70 | 4.82 | 4.65 | 4.11 | 4.25 |
| | $n(E) \times 10^3$ | 4.98 | 4.10 | 3.58 | 3.14 | 3.74 | 2.94 | 2.87 |
| | $n(CO_2) \times 10^4$ | 13.0 | 11.1 | 2.0 | 3.1 | 2.3 | 2.9 | 2.9 |
| | $n(H \cdot CHO) \times 10^4$ | 0 | 0 | 2.6 | 5.2 | 4.6 | 5.7 | 5.6 |
| | $(H \cdot CHO)_n$ | — | ナシ | — | — | アリ | — | アリ |
| | $n(G) \times 10^4$ | 3.9 | 3.0 | (痕跡) | (痕跡) | (痕跡) | (痕跡) | (痕跡) |
| | $n(H^+) \times 10^4$ | 10.4 | 8.6 | 5.3 | 4.7 | 8.9 | 10.3 | 9.6 |
| $n(O) \times 10^3$ | 5.46 | 4.52 | 1.72 | 2.08 | 2.66 | 3.11 | 3.06 | |

*) $n_0(NO_2)$ は大部分重合してゐる過酸化窒素中の NO_2 のモル數であつて前報の方法によつて求めた。

2) Middleton, Systematic Organic Analysis, (1939) 55.

反応時間 (hr.) は反応器の盲管の液体酸素浴を取り去つてから過酸化窒素の色が消へてしまふ迄のを、反応生成物の $n(O_2)$ は残つた酸素、 $n(NO)$ は酸化窒素、 $n(E)$ は残つたエチレン、 $n(CO_2)$ は炭酸ガス、 $n(H\cdot CHO)$ はフォルムアルデハイド、 $n(G)$ はグリオキザル、 $n(H^+)$ は水素イオンのモル数をそれぞれ表し、又 $n(O)$ は前報の方法で求めた酸化窒素以外の(窒素のない) 酸素化合物に含まれる酸素の瓦原子数の總和である。

以上の結果から、水銀燈照射の効果について次の諸點が指摘される。即ち酸素の有無にかかはらず

(1) 反応時間は照射によつて著しく短くなる。

(2) $n(NO)$ は照射によつて増加し、
フォルムアルデハイドは照射の場合のみに検出される。そのモル数は常に炭酸ガスより多い。

(3) 反対に $n(E)$ 、 $n(CO_2)$ 、 $n(G)$ 、
 $n(O)$ は照射によつて減少し、特に $n(CO_2)$ 於て著しい。

一方水銀燈照射並びに光遮斷の各場合の酸素共存の効果に就いては次の様に言へる。

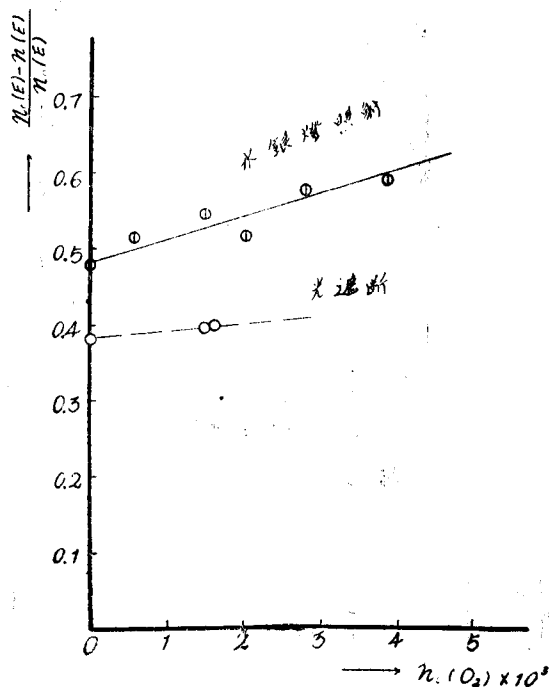
i) 酸素共存は何れの場合にも反応生成物の種類を變へない。

ii) 消費されるエチレンの割合 $\frac{n_0(E) - n(E)}{n_0(E)}$ は第2圖に示す如く、何れの場合にも $n_0(O_2)$ と共に増し、その大きさ及び増加の傾きは照射に於けるものの方が大きい。

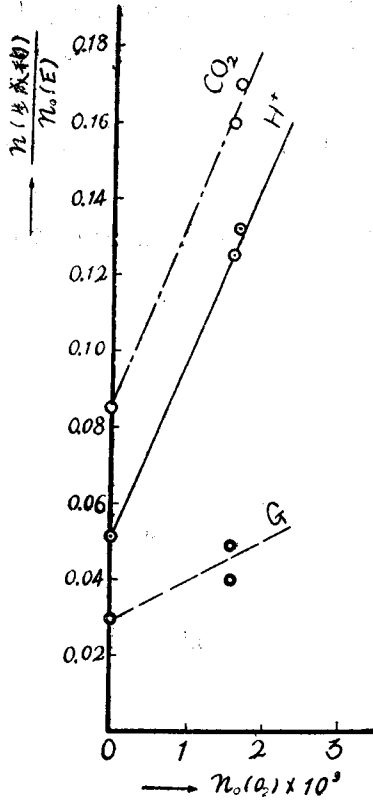
iii) 酸化窒素以外の生成物 $n(CO_2)$ 、 $n(H\cdot CHO)$ 、 $n(G)$ 、 $n(H^+)$ の各々と $n_0(E)$ との比は第3及び第4圖に示す如く、何れの場合にも $n(O_2)$ と共に増加し、増加の傾きは遮斷の場合の方が大きい。

iv) $n(NO)/n_0(NO_2)$ は第5圖に示す様に何れの場合にも $n(O_2)$ の増加と共に減少し、その大きさは照射の場合の方が大きく、減少の傾きは光遮斷の場合の方が大きい。

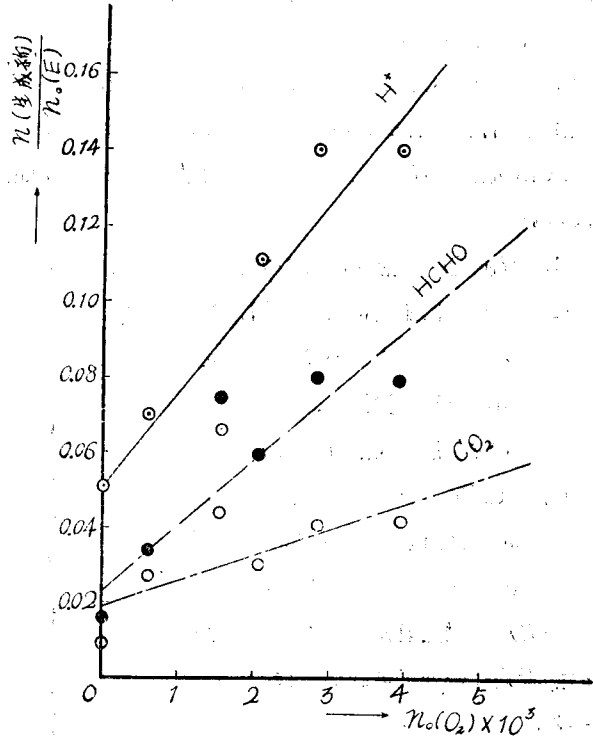
v) $n(O)/n_0(E)$ は第6圖に示す様に何れの場合にも $n_0(O_2)$ と共に増加し、その大きさ並びに増加の傾きは光遮斷の場合の方が大きい。



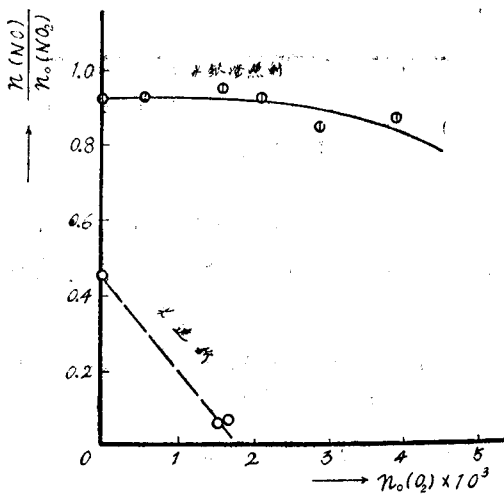
第 2 圖



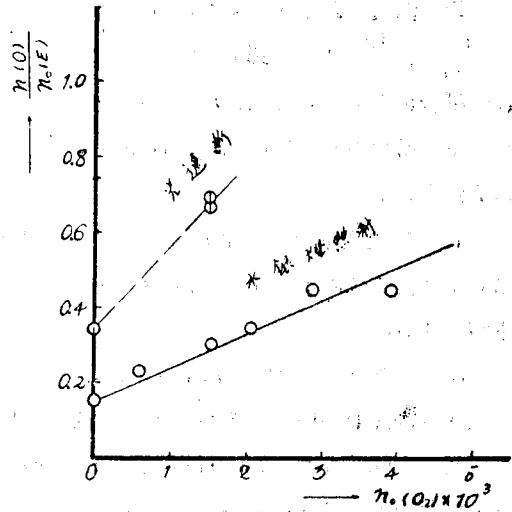
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖