HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	エチレンと過酸化窒素との反應：第三報 反應の光及び酸素による影響
Author(s)	竹内, 豊三郎
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

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

エチレンと過酸化窒素との反應

第三報　反應の光及び酸素による影響*)

竹内豐三郎

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應に對する光の効果が豫想される．

又一方前報の如く，この反應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應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．これらの各單獨竝びに協力効果を觀測したのが本報の内容である．卽ちこの反應を (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，フオルムアルデヒド，グリオキザル，及び水素イオンを分析定量して比較した．

以下その操作竝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．

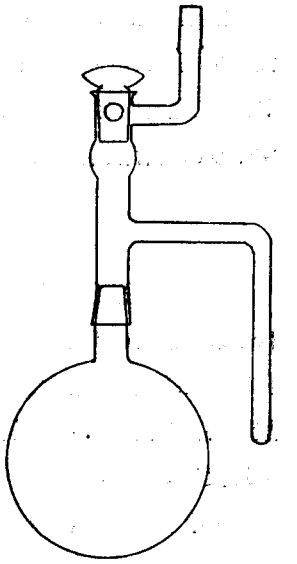
酸素は過マンガン酸カリを眞空中に加熱して發生させ，液體酸素に浸されたトラップに通

---

*) 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.

して用ひた.



第 1 圖

裝置及び反應操作

裝置は反應器を除く外，第1報に於けるものと同様である.

反應器はいづれもほぼ 600 c.c. のもので，光を遮斷する反應器はこれに付いた盲管の一部の中を見るために殘し，外壁を黑色エナメルで塗り，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でピツエン付けにしたものを用ひた.

これ等の反應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*) から酸素を反應器に膨脹させ，それに付いたマノメータを讀んで反應器內の酸素壓をきめた. 次に盲管の液體酸素を除き，それぞれの反應狀況の下に放置し，過酸化窒素の色が消へたとき液體酸素で盲管を浸し，反應を停止してから次の方法で分析した.

反應溫度はいづれも室溫 (11 ± 3°C) である. 水銀燈は市販の低壓 180 W のものを用ひ，反應器から 10 cm の所に置いて照射した.

分 析 方 法

酸化窒素，未反應エチレン，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殘りの揮發性物質の −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，前の場合と異つて顯著な3段型の曲線が得られた. それ等の各段中低溫部の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，その溫度と壓力との關係からフオ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，これをフオ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.

更にフオ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報に於ける裝置 II (384 c.c.) の部分である.

酸素を加へた場合の反應生成物中の殘存酸素は反應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殘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とを比較して示す．

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温に於ける壓を，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
反應前氣体組成	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·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
反應前氣体組成	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·CHO) $\times 10^4$	0	0	2.6	5.2	4.6	5.7	5.6
		$(HCHO)_n$	—	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.

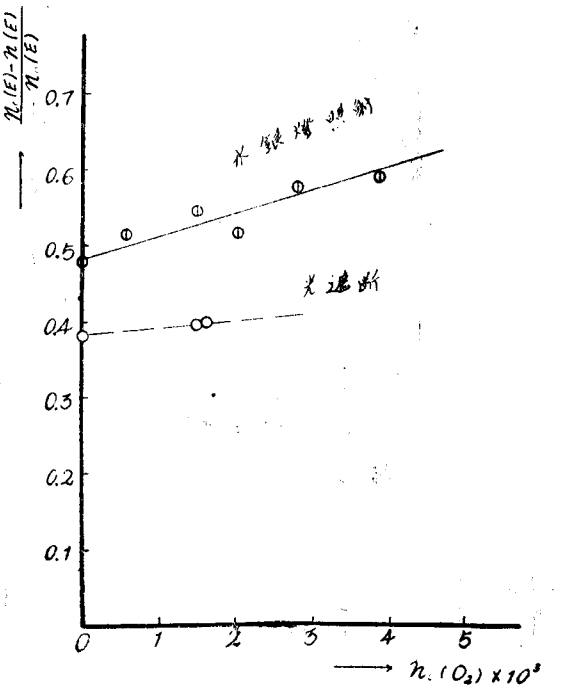
反應時間(hr.)は反應器の盲管の液體酸素浴を取り去つてから過酸化窒素の色が消へてしまふ迄のを，反應生成物の $n(O_2)$ は殘つた酸素，$n(NO)$ は酸化窒素，$n(E)$ は殘つたエチレン，$n(CO_2)$ は炭酸ガス，$n(H{\cdot}CHO)$ はフオルムアルデハイド，$n(G)$ はグリオキザル，$n(H^+)$ は水素イオンのモル數をそれぞれ表し，又 $n(O)$ は前報の方法で求めた酸化窒素以外の(窒素のない)酸素化合物に含まれる酸素の瓦原子數の總和である．

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) 反應時間は照射によつて著しく短かくなる．

(2) $n(NO)$ は照射によつて增加し，フオルムアルデハイドは照射の場合のみに檢出される．そのモル數は常に炭酸ガスより多い．

(3) 反對に $n(E)$，$n(CO_2)$，$n(G)$，$n(O)$ は照射によつて減少し，特に $n(CO_2)$ 於て著しい．



第 2 圖

一方水銀燈照射竝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應生成物の種類を變へない．

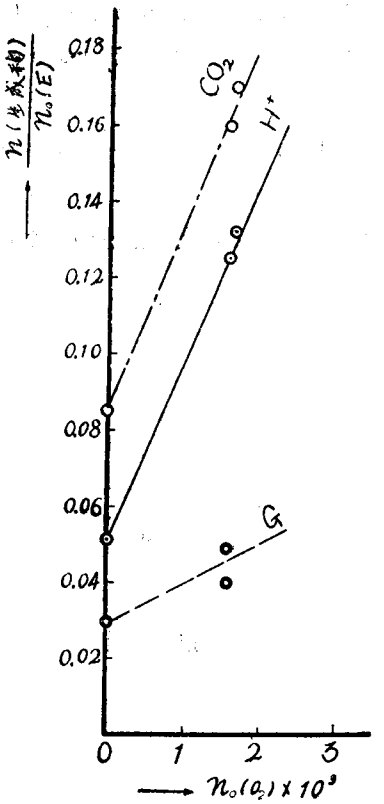
ii) 消費されるエチレンの割合 $\frac{n_0(E)-n(E)}{n_0(E)}$ は第2圖に示す如く，何れの場合にも $n_0(O_2)$ と共に增し，その大きさ及び增加の傾きは照射に於けるものの方が大きい．

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 $n(O_2)$ と共に增加し，增加の傾きは遮斷の場合の方が大きい．

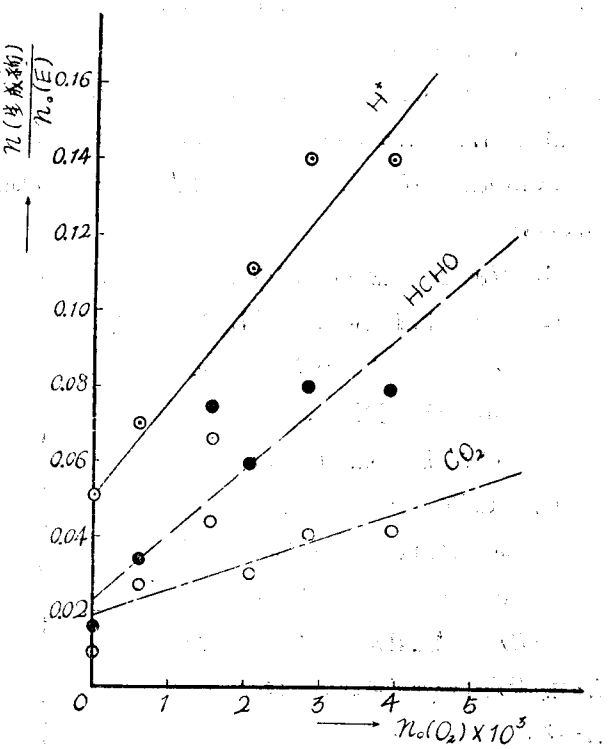
iv) $n(NO)/n_0(NO_2)$ は第5圖に示す様に何れの場合にも $n(O_2)$ の增加と共に減少し，その大きさは照射の場合の方が大きく，減少の傾きは光遮斷の場合の方が大きい．

v) $n(O)/n_0(E)$ は第6圖に示す様に何れの場合にも $n_0(O_2)$ と共に增加し，その大きさ竝びに增加の傾きは光遮斷の場合の方が大きい．

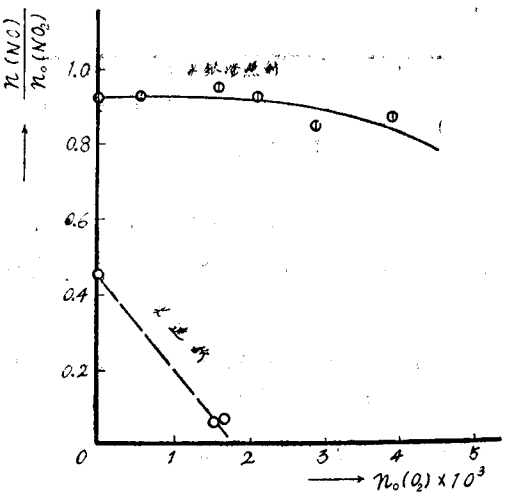
本研究に對し終始御懇篤なる御指導を賜つた堀内教授及び菅教授に厚く感謝の意を表す．



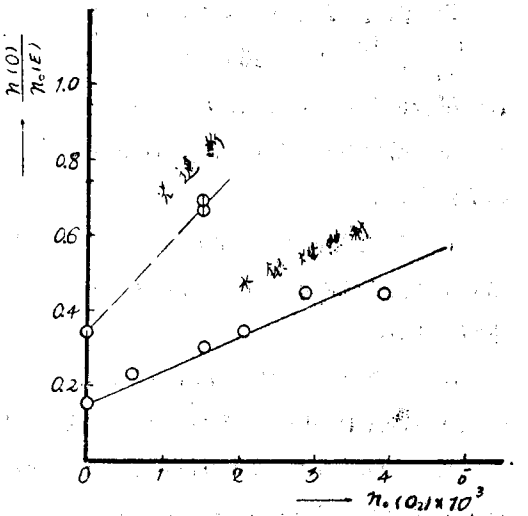
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖