



Title	エチレンと過酸化窒素との反応：第四報 反応初期の中間體に就いて
Author(s)	竹内, 豊三郎; TAKEUCHI, Toyosaburo
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 63-66
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22425
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P63-66.pdf



エチレンと過酸化窒素との反応

第四報 反応初期の中間體に就いて*)

竹内豊三郎

The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide

Part IV. The Research on the Intermediate

Toyosaburo TAKEUCHI

Abstract

The intermediate of the reaction of the project was investigated by analysing the product of the reaction between nitrogen peroxide and ethylene oxide or acetaldehyde.

The acetaldehyde gives the similar product i.e. carbon dioxide, glyoxal and acetic acid in the dark, and formaldehyde, its polymer and formic acid under irradiation, whereas ethylene oxide does not, it gives nitrogen compound of high boiling point and big molecular weight.

It was concluded from the result that acetaldehyde may be the intermediate.

緒 言

エチレンと過酸化窒素とが常温で反応した場合、各種のエチレンの酸化物並びに多量の酸化窒素とが出来る。

この場合の酸化窒素を過酸化窒素がエチレンに酸素1個與へることによつて出来たとするならば、エチレン分子に酸素原子1個を加へたものの分子式が酸化エチレンか、又はアセトアルデハイドのものとなる。

本報はこの反応の酸化物の生成に於ける初期の中間體を調べる目的で、これ等2つの豫想される各々の酸化物と過酸化窒素と反応させ、それぞれの場合の生成成分を分析しエチレンの場合のものと比較した。以下これについて述べる。

試 料

酸化エチレン： エチレンクロルヒドリンの50%溶液を煮沸してこれに苛性ソーダの8%溶液を徐々に滴下し、発生した氣體を液體空氣で冷却して集め、これを更に數回眞空で分溜した。

アセトアルデハイド： パラアルデハイドに少量の硫酸を加へ常壓蒸溜し、30°C以下で沸

*) 觸媒研究所報告第52號

1) 第1, 2報

觸 媒

騰する部分を集めたものに就いて再び同様な操作を繰り返し、22°Cで溜出する部分のみを採つてこれを再び真空中で分溜した。

装置及び反應操作

装置は前報に於けると同様なものである。

酸化エチレンの反應は光を遮斷して、アセトアルデハイドのは光遮斷竝びに水銀燈照射の下に觀測した。

實驗操作も前報のと同じであつて、酸化エチレン又はアセトアルデハイドをエチレンと同様に取扱つた。いづれの場合にも過酸化窒素の色が消へた時反應を液體酸素で止めて生成物を分析した。

反應溫度はすべて室温である。

分 析

i. 酸化エチレンの反應生成物

反應器の首管を液體酸素に浸して水銀マノメータに壓を示す氣體のないことを確めて、液體酸素を -150°C のガソリンと換へ、-25°C までの蒸氣壓曲線を前報と同様にして求め、酸化エチレンの殆んど一致する蒸氣壓を示す1段型の曲線を得た。

この氣體の一部を取つて前報²⁾と同様に Schiff の試験をしたところ酸化エチレンに近い蒸氣壓を有するアセトアルデハイドの混在を認めなかつたので、この氣體を純粹の酸化エチレンであるとして、蒸溜曲線からその量を定めた。

次に寒劑を -25°C に保つて排氣した後、得られた無色の液體について第1報に行つたと同じ方法に従つてその沸點を測り、又ベンゼンを溶媒とした融點降下法に従つてその平均分子量を求めた。

この液體の一部に水を加へてニトロエチレンを調べたところ少量の油狀物質が水の表面に擴がり、エチレンの場合の様なニトロエチレンの重合物とされる白色羽毛狀のものが認められなかつたのでニトロエチレンはないとした。

ii. アセトアルデハイドの反應生成物

酸化窒素、炭酸ガス、フォルムアルデハイド、アセトアルデハイドは前報と同様に液體酸素の溫度に於ける蒸氣壓曲線竝びに Schiff 反應により夫々を確認し、且つ定量した。

以上の氣體を排氣して反應器を装置から外し、残つた液體に煮沸して炭酸ガスを除いた蒸溜水 20 c.c. を加へ、充分振盪したものがリトマス試験紙を赤變することを認め、その溶液の 5 c.c. に第1報に於けると同様に鹽化第二鐵の溶液を加へて蟻酸と醋酸との定性試験を行つた。

2) 第1報, 第3報

エチレンと過酸化窒素との反応

その結果光を遮断したものには醋酸が顯著に検出され、蟻酸は殆んど検出されなかつたが、水銀燈照射のには兩者とも検出された。

蟻酸の存在を更に確める爲新に試料 5 c.c. を採つてこれを苛性ソーダで中和し、鹽化第二水銀の溶液を加へて熱し水銀燈を照射したものに顯著に、遮断したものにはわずかに白色の沈澱³⁾を認めた。即ち蟻酸は水銀燈照射の場合に明かに検出され、遮断した場合には在つても痕跡程度であるが、醋酸は何れの場合にも検出される。更に残りの溶液から、前報に於けると同じ方法によりフォルムアルデハイドの重合物が検出された。

實驗結果

酸化エチレン及びアセトアルデハイドの實驗結果を第1, 第2表に示す。

第1表 酸化エチレンとの反應

光 條 件		遮 断	
反 應 器 c.c.		並硝子 702	
反 應 氣 体	$p_0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ mmHg	138	
	$p_0(\text{NO}_2)$ mmHg	68	
反 應 時 間 (hr.)		7	
生 成 体	$p(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ mmHg	48	
	液 狀	沸 點 °C	168~178
	物 質	平均分子量	254±8

第2表 アセトアルデハイドとの反應

光 條 件		遮 断		水銀燈照射	
反 應 器 c.c.		並硝子 655	並硝子 655	石 英 694	並硝子 770
反 應 氣 体	$p_0(\text{CH}_3\text{CHO})$ mmHg	153	154	156	142
	$p_0(\text{NO}_2)$ mmHg	90	93	90	91
反 應 時 間 (hr.)		336	360	20	24
反 應 生 成 体	$p(\text{NO})$ mmHg	97	81	121	101
	$p(\text{CO}_2)$ mmHg	16	18	6	1
	$p(\text{H}\cdot\text{CHO})$ mmHg	0	0	19	6
	$(\text{H}\cdot\text{CHO})_n$	ナシ	ナシ	アリ	アリ
	$p(\text{CH}_3\cdot\text{CHO})$ mmHg	8	2	0	0
	蟻 酸	痕跡	痕跡	アリ	アリ
醋 酸	アリ	アリ	アリ	アリ	

ここに反應器は反應器の材質及び容積を、反應時間(hr.)は反應器に試料を入れてから過酸化窒素の色が消へる迄の時間、 $p_0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ 、 $p_0(\text{CH}_3\cdot\text{CHO})$ 及び $p_0(\text{NO}_2)$ はそれぞれ酸化エチレン、アセトアルデハイド及び過酸化窒素の初壓を、 $p(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ 、 $p(\text{NO})$ 、 $p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{H}\cdot\text{CHO})$ 及び $p(\text{CH}_3\cdot\text{CHO})$ はそれぞれ生成物中の酸化エチレン、酸化窒素、炭酸ガス、フォルムアルデハイドの壓を、又 $(\text{H}\cdot\text{CHO})_n$ はフォルムアルデハイドの重合物の存否を表す。

第1表の示す如く、酸化エチレンの生成物はエチレンの場合の様な揮發物を含まず沸點の高い分子量の比較的大きな液體のみである。酸化窒素もないからこの液體は窒素化合物を含まねばならないが、その中には分析の項に述べた様にエチレンの場合に在つたニトロエチレンはない。

3) Middleton, Systematic Qualitative Organic Analysis, (1939) 55.

以上の事実から酸化エチレンはエチレンと過酸化窒素との反応に於ける中間體ではないと判定し得る。

アセトアルデハイドからの各生成物は第2表に示された如くいづれもエチレンの場合にも検出されたものである。又これ等の生成量の光による影響も前報に示されたエチレンの場合と定性的に同じ*)である。

即ち、何れの場合にもフォルムアルデハイド及びその重合物は水銀燈を照射した場合のみ認められ、 $n(\text{H}\cdot\text{CHO})$ は $n(\text{CO}_2)$ より多く、 $n(\text{CO}_2)$ は照射によつて大きくなる。

以上の結果に關する限り光遮断、水銀燈照射の何れの場合にもアセトアルデハイドをエチレンと過酸化窒素との反応の中間體として差支へない。

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。

*) 蟻酸及び醋酸と光との關係は、エチレンの場合に求められてないからここでは比較出来ない。