HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	エチレンと過酸化窒素との反應：第五報 過酸化窒素減少速度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, 67-71
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22426
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P67-71.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

エチレンと過酸化窒素との反應

第五報　過酸化窒素減少速度の光及び酸素による影響*)

竹内豐三郎

The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide

Part V　The Influence of Light and Oxygen upon the Rate of Decrease of Nitrogen Peroxide Concentration

Toyosaburo Takeuchi

Abstract

Effect of irradiation of mercury lamp and the presence of oxygen on the reaction of ethylene and nitrogen peroxide was investigated by following the light absorption of the latter by means of photo-cell.

The irradiation of mercury lamp 6 folds the rate of the decay of the light absorption or nitrogen peroxide concentration whereas the presence of oxygen momentarily prevents the decay either at the initial or intermediate stage of the reaction according as the oxygen pressure is lower or higher.

緒　言

第3報にエチレンと過酸化窒素との反應生成物が，水銀燈照射竝びに酸素の混入によつて著しく影響されることを見出した.

この影響を反應中の過酸化窒素分壓變化を光電池で追跡して調べたのが本報の內容である.試料及び實驗裝置は反應器竝びに分壓測定裝置を除き第3報のと同じである.

裝置及び測定方法

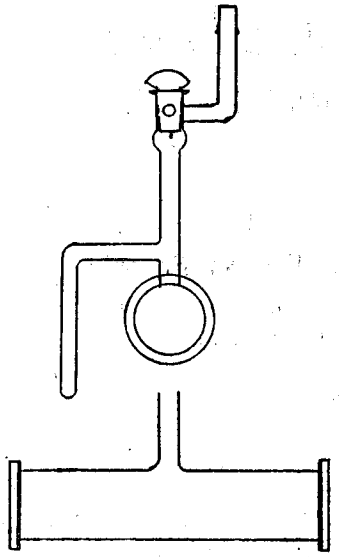
反應器は第1圖に示された如く，直徑 20 mm，長さ 110 mm，容積 62 c.c. の硝子圓筒であつて，その片側に厚さ 2 mm の石英板，他の側には同じ厚さの硝子板をピツエン附けし，圓筒部の外側には黑色塗料を塗つて遮光した.

過酸化窒素の分壓測定裝置は第2圖の樣に光電池 C と 60 W 電球の光源 L とからなり，光源に固定された遮光箱 B の壁にあけた直徑 18 mm の穴から反應器を透して光電池を照らすやうにした. 穴と C との距離は 115 mm である. A は光電池の電流計を示し，電壓計 V 及びスライダツク T は L の端子電壓を常に 90.0 V に保つためのものである.

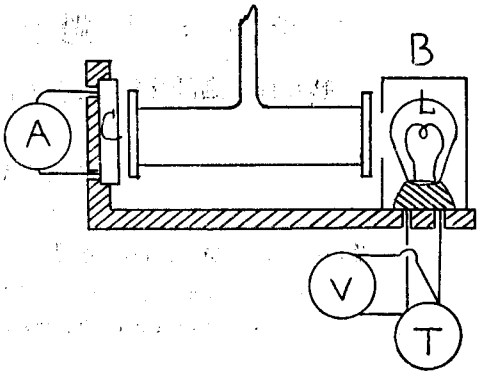
A に流るる電流を豫め反應器に知れた壓の過酸化窒素を入れて檢度して置き，過酸化窒素

*) 觸媒研究所報告第 53 號

第 1 圖



第 2 圖



の他にいろいろな瓦斯が共存する狀況に於ても，その檢度に從つてAの電流に對應する過酸化窒素の壓をその狀況に於ける分壓とした．

この實驗に用ひた過酸化窒素の最大壓 100 mmHg に於ける精度は ±0.5 mmHg であつて，この精度はよく知られるやうに過酸化窒素の壓減少と共に減少する．

實驗は次の様に行つた．反應器を排氣してから過酸化窒素を光電池で測つて所要壓だけ導入し，反應器の外壁に液體空氣を連續的に滴下*) してこれを凝固させ，次に既知容積に所要量を採つてあるエチレンを同様に凝固させて導入し，酸素を入れる場合にはその次にこれを入れて液體空氣の滴下を止めた．それと同時に光電池による過酸化窒素壓の變化を追跡し始め，その分壓が導入した値に等しくなつた時を反應開始時間とした．

この分壓の測定裝置は測定時以外反應器から外し，光を遮斷する時は反應器の窓に蓋をつけ，水銀燈照射の時は石英の窓から5cmの距離から照射し，約1分の測定時間にのみこれを消した．

この様に過酸化窒素の分壓を時々測定して反應を追跡し，これが零となつたとき反應器に新に多量の酸素を入れ酸化窒素を過酸化窒素に變へてこの量を測り，生成した酸化窒素をこれと等モルなるものとして定量した．

反應溫度はすべて常溫である．

實驗結果

酸素，過酸化窒素及びエチレンの分壓をいろいろに變へ，水銀燈を照射し或は光を遮斷して行つた實驗に於ける過酸化窒素分壓の時間的變化を第3及至8圖に示す．縱軸は光電池で測られた過酸化窒素分壓 $p(NO_2)$ の常用對數 $\log p(NO_2)$ を，橫軸は時間(時)を示す．

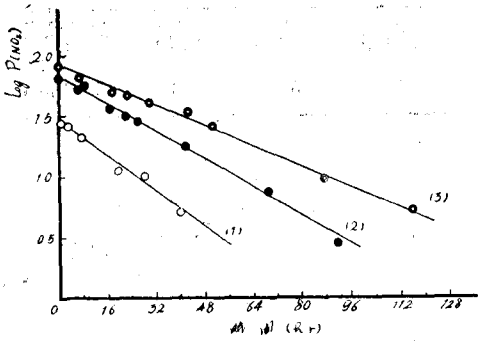
*) 始めの少數の實驗を第1圖に示す反應器附屬の盲管を液体空氣に浸けて後からの大多數のを，この方法でそれぞれ行つた．盲管に集つた氣体の擴散による影響をなくする爲である．然し同じ實驗を2つの方法で行つた結果は殆ど違はなかつたので，前の小數の實驗結果も後からのと同列に載せた．

第3，第4圖はそれぞれ光遮斷及び水銀燈照射の下に何れも酸素を加へないで行つた實驗結果を示す.

第 3 圖

過酸化窒素分壓の時間的變化
遮 光 (酸素なし)

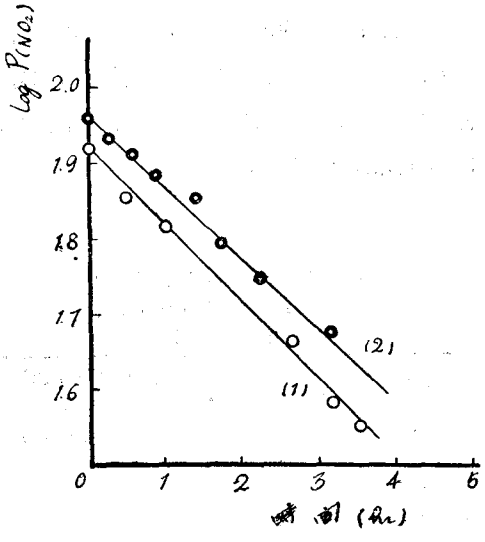
實驗番號	$p_0(C_2H_4)$ mmHg	$p_0(NO_2)$ mmHg	反應溫度 °C
(1)	150	30	18 ± 1
(2)	148	70	18 ± 1.5
(3)	150	90	16 ± 2



第 4 圖

過酸化窒素分壓の時間的變化
水銀燈照射 (酸素なし)

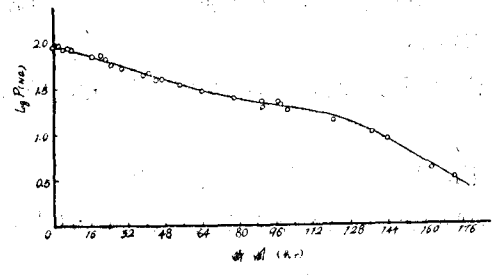
實驗番號	$p_0(C_2H_4)$ mmHg	$p_0(NO_2)$ mmHg	反應溫度 °C
(1)	149	82	17 ± 0.5
(2)	159	91	16 ± 1



第 5 圖

過酸化窒素分壓の時間的變化
酸素による影響・遮光

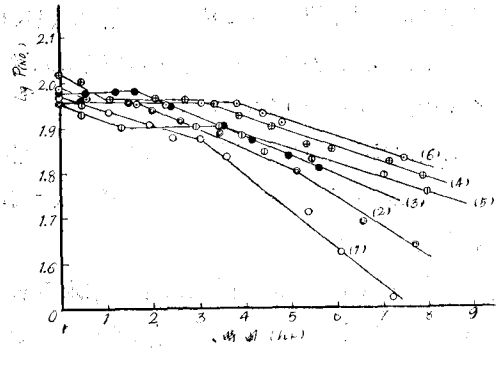
$p_0(C_2H_4)$ mmHg	$p_0(NO_2)$ mmHg	$p_0(O_2)$ mmHg	反應溫度 °C
151	90	61	16 ± 2



第 6 圖

過酸化窒素分壓の時間的變化
酸素による影響・水銀燈照射

實驗番號	$p_0(C_2H_4)$ mmHg	$p_0(NO)$ mmHg	$p_0(O_2)$ mmHg
(1)	144	94	9
(2)	144	92	25
(3)	145	95	44
(4)	148	104	55
(5)	146	90	89
(6)	145	97	157
反應溫度 °C		17 ± 0.5	



圖に示す如く照射の場合も，遮光の場合も $\log p(NO_2)$ は時間と共に直線的に減少する．減少の傾きの平均値は照射の場合，遮光の場合の 6.5 倍である．

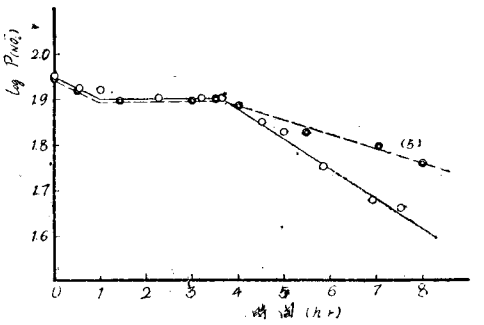
第 5 及び第 6 圖は酸素共存の下に光遮斷又は水銀燈照射の下にそれぞれ行つた實驗結果を示す．

第 6 圖に示す様に水銀燈照射の下に於ては $\log p(NO_2)$ は共存酸素の分壓 $p_0(O_2)$ が大きければ先づ最初直線的に下降し，次に停留し，$p_0(O_2)$ が小さければ始めから停留し，何れも或期間の後再び直線的に減少する．遮光の場合には第 6 圖の時間軸を引延し，直線降下の部分及び停留値を示す水平部分との境を不明瞭にした様な第 5 圖が得られる．

第 7 圖

過酸化窒素分壓の時間的變化
エチレンの分壓による影響（酸素あり）
水銀燈照射

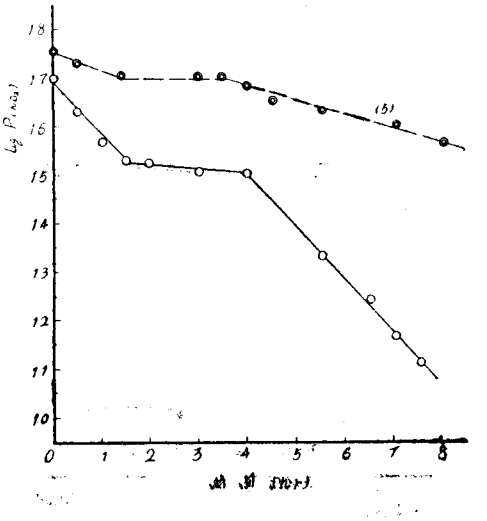
mmHg $p_0(C_2H_4)$	mmHg $p_0(NO_2)$	mmHg $p_0(O_2)$	反應溫度 °C
290	90	89	17 ± 0.5



第 8 圖

過酸化窒素分壓の時間的變化
過酸化窒素分壓による影響（酸素あり）
水銀燈照射

mmHg $p_0(C_2H_4)$	mmHg $p_0(NO_2)$	mmHg $p_0(O_2)$	反應溫度 °C
145	50	83	18 ± 0.5



第 7 圖は酸素共存，水銀燈照射の下に於て過酸化窒素及びエチレンの初壓 $p_0(NO_2)$ 及び $p_0(O_2)$ を一定にし $p_0(C_2H_4)$ のみを變へたときの線圖の變化を示す．圖にはこの結果と比較するため第 6 圖實驗（5）の結果を破線で記入して置いた．

圖の如く $p_0(C_2H_4)$ を變へても初の直線降下及び水平部分は變らないで，後の直線降下部分の傾きか變るのみである．

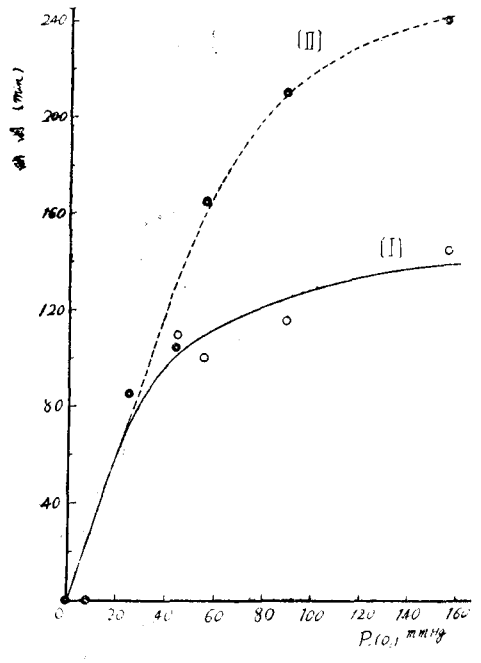
第 8 圖は同じく酸素共存及び水銀燈照射の下に於ける $p(NO_2)$ の影響を示す．

圖に示す如く，$p_0(NO_2)$ を小さくすれば初めの直線降下が著しく大きくなり，且つ時間的に長くなる．

第 9 圖は第 6 圖の酸素共存，水銀燈照射の實驗結果から $p(C_2H_4)$ 及び $p_0(NO_2)$ がそれぞれ略々等しく，$p_0(O_2)$ のみ異るものを拾ひ出し，これ等について〔I〕停留時間と $p_0(O_2)$，竝

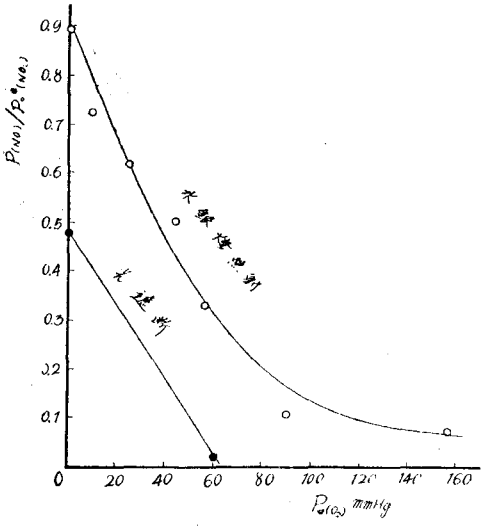
びに〔II〕反應を始めてから停留の終る迄の時間と $p_0(O_2)$ との關係をそれぞれ示す.

第 9 圖



圖に示す如く，これ等は何れも $p_0(O_2)$ と共に增加する.

第 10 圖



第 10 圖は以上の實驗結果から同じく $p_0(C_2H_4)$ 及び $p_0(NO_2)$ がそれぞれ略々等しいものを拾ひ出して，それ等について反應後の殘存酸化窒素の分壓 $p(NO)$ と最初導入した過酸化窒素がすべて解離したとき呈すべき壓 $p_0^*(NO_2)$**) との比 $p(NO)/p_0^*(NO_2)$ と $p_0(O_2)$ との關係を水銀燈照射及び光遮斷の各場合について示すものである.

圖に示す如く，照射に於ける $p(NO)/p^*(NO_2)$ の方が大きく，何れの場合にも $p_0(O_2)$ の增大と共に減少する. 然るに $p_0^*(NO_2)$ と $p(NO)$ との差は窒素化合物の生成に消費された過酸化窒素量となるから，$p_0(O_2)$ の大きい程窒素化合物の生成に費される過酸化窒素の割合が大きくなる事になる.

本研究は堀内教授が菅教授の御懇篤な御指導の下で行なはれたものであり，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.

**) この値は第 2 報に於けると同方法に依つて求めた.