



Title	エチレンと過酸化窒素との反応：第六報 酸素効果の検討及び反応の水に依る影響
Author(s)	竹内, 豊三郎; TAKEUCHI, Toyosaburo
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 72-74
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22427
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P72-74.pdf



エチレンと過酸化窒素との反應

第六報 酸素効果の検討及び反應の水に依る影響^{*)}

竹内 豊三郎

The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide

Part VI On the Role of Oxygen for Preventing the Decay of Nitrogen Peroxide and the Influence of Water upon the Reaction

Toyosaburo TAKEUCHI

Abstract

(1) The effect of oxygen on the reaction was investigated as described in the foregoing report by adding oxygen in the course of the reaction when the prevention of the initially prevent oxygen was over.

The prevention was found to reappear at the addition.

(2) Analysis of the reaction on the basis of foregoing results led to the conclusion that the prevention of decay of nitrogen peroxide concentration required water as well as oxygen.

This conclusion was appealed to the experiment by adding water vapour at the initial stage of the reaction.

It was found that the water vapour also causes the prevention.

緒 言

前報に於て、エチレンと過酸化窒素が水銀燈照射の下に反應するとき酸素が共存すれば過酸化窒素分壓が停留し、而も〔I〕この停留は酸素壓が小さいとき始めから現はれるが、〔II〕大きい時には反應を開始してから一定時間後に現はれることが見出された。この停留が酸素に起因し、酸素が或程度無くなると停留が終るならばその後で酸素を新たに追加すれば再び停留が起る筈である。本報に於ては最初にこの事を調べた實驗及び結果に就いて報告し、次に上に述べた〔I〕と〔II〕との差異に對する一つの可能な説明を、生成物の或物が停留に必要であつて而も〔I〕の場合には反應の最初に出来る量で充分であるが、酸素壓の高い〔II〕の場合には不充分であるとし、第1報で見出された反應物のうち、水がそれであるか否かを〔II〕の實驗を豫め水を加へて行ひ、過酸化窒素分壓を追跡すると共に全壓の時間的變化をも測定して調べた結果に就いて報告する。

^{*)} 觸媒研究所報告第54號。

(1) 酸素効果の検討

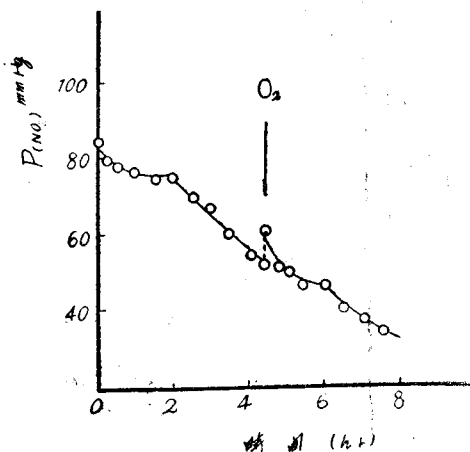
装置及び実験方法

装置、反応操作並びに過酸化窒素の分圧測定方法は前報のと同じである。

酸素の追加は装置の一部の既知容積に蓄へた反応器の全圧よりも高い圧の酸素を停留が終つてから活栓を開いて反応器に流し込むことによつて行ひ、その既知容積に於ける酸素圧の減少を測つて追加量を定めた。

第1圖 追加酸素の影響

エチレン初圧	144 mmHg
過酸化窒素初圧	85 mmHg
酸素初圧	92 mmHg
追加酸素圧	65 mmHg
反応温度	20 ± 0.5°C



実験結果

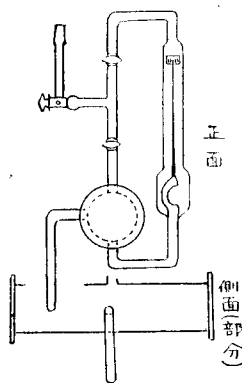
結果は第1圖の如くなる。ここに縦軸の $p(\text{NO}_2)$ は過酸化窒素圧を、横軸は時間 (時) を表はす。

圖に示された如く酸素を追加すれば $p(\text{NO}_2)$ は一時急激に大きくなるが^{*}、又減少し而る後再び停留する。

以上の結果から過酸化窒素分圧の停留には一定量の酸素の共存が必要であるとしてよい。

(2) 反応の水に依る影響

第2圖



装置及び操作

反応器以外の装置は前報と同様である。

反応器は第2圖に示す如く、前報のとほぼ同型のものに精度 ± 1 mmHg のブルドン計が直結された容積 47 c.c. のものである。水は小型容器に入れて數回ガス抜き^{**}されたものを装置にとりつけ所要の蒸気圧に保つたまま反応器に膨脹させ、反応器中の一定量の部分を液体空氣で凝結させた。次に過酸化窒素、エチレン及び酸素を前報と同じ方法に依つて入れた。

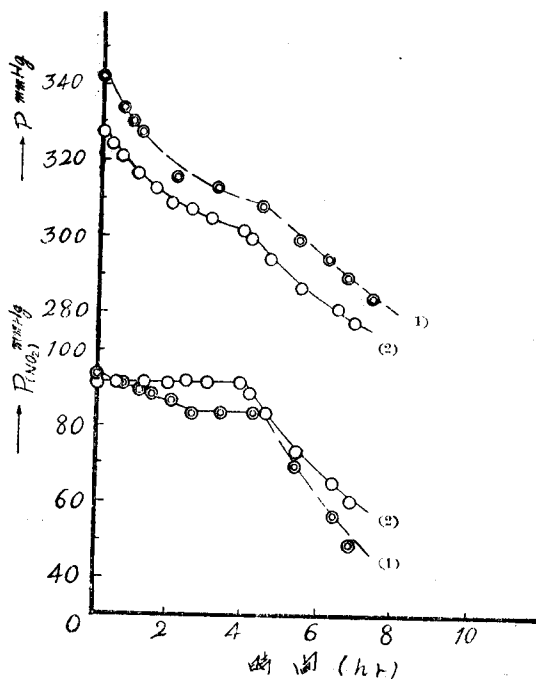
反応温度は室温 (22 ± 0.5°C) である。

^{*}) $p(\text{NO}_2)$ が一時的に増大する事に就いては、酸素が反応器に入る時入口附近の過酸化窒素が一時下方に押されて部分的に濃度が高くなる爲と、又反應生成物たる酸化窒素が酸素によつて過酸化窒素になる爲との二つの理由が擧げられる。

^{**}) 液体空氣で凝結させて真空に引き、これを融解させ再び凝結させて真空に引き含有氣體を除く操作。

第 3 圖

實驗番號		(1)	(2)
エチレン初壓	mmHg	143	140
過酸化窒素初壓	mmHg	94	92
酸素初壓	mmHg	108	101
水初壓	mmHg	0	6



實驗結果

實驗の結果を第 3 圖に示す。

圖に於ける $p(\text{NO}_2)$ は過酸化窒素の分壓を、 p は全壓を、(1) 又は (2) は豫め水を入れないで、若しくは入れてそれぞれ行つた實驗を示す。

圖の示す如く豫め水を入れた實驗 (2) の場合にのみ $p(\text{NO}_2)$ は反應始めから停留する。

一方全壓は $p(\text{NO}_2)$ が停留してゐる時でも減少してゐる。従つて停留中でもエチレンの消費が起つて水が生成してゐるとしてよい。即ちこの實驗に關する限り緒言の豫想は確められたことになる。

本研究は堀内教授及び管教授の御懇篤な御指導の下で行はれたものであり、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。