

原 報

アセトアルデハイドの酸化反應

〔I〕 緩徐酸化反應の動力學的研究

八 木 三 郎

〔I〕 緒 言

炭化水素の爆發反應は内燃機關に於ける燃焼と關聯して重要な問題であるが、炭化水素の酸化反應の生成物中に常にアルデハイド^{1),2)}が存在し、又豫めアルデハイドを添加すれば、その酸化反應の初期に現はれる誘導期間が全く無くなるか、又は非常に小になる等^{3),4),5),6)}炭化水素の酸化反應に對して、アルデハイドが著しい影響を持つことが知られてゐる。従つて此の反應を研究する上に於いてアルデハイド自身の酸化反應を先づ研究することは非常に重要な事と考へられる。

アセトアルデハイドの酸化反應に關しては多くの研究結果が發表されてゐるが、緩徐酸化反應に關する最初の動力學的研究は Bodenstein⁷⁾ に依りなされた。その反應の主生成物たるアセチルヒドロパーオキシドの生成速度は、連鎖反應機構に依りて、

$$\frac{d(\text{Per})}{dt} = \frac{k_1(A)^2}{k_2(O_2)^2 + k_3} \quad (1)$$

なる式にて示されてゐる。此處に (A), (O₂) はアルデハイド及び酸素の濃度を、k₁, k₂, k₃ は恒數である。即ち過酸化生成物の速度はアルデハイドの濃度の自乗に比例し、酸素に依つて抑制される如き反應である。Peace⁸⁾ は反應の初期速度は、酸素の濃度には關係なく、アルデハイドの濃度の自乗にのみ比例すると述べてゐる。

然るに Semenoff⁹⁾ は Bodenstein の式は實驗事實と一致せず、むしろアルデハイドの酸化速度は、相當期間反應物質の消耗や中間體の濃度には無關係に一定の値を示し、Bodenstein の式に代入すると、この期間に k₁ の値は約 40% 一方的に移動することを示した。

1) W. A. Bone and J. B. Gardner, *Proc. Roy. Soc., A* 154, 297 (1936).2) L. Slotin and D. W. G. Style, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 420 (1939).

3) 八木, 物化の進歩, 15, 156 (昭16).

4) W. A. Bone and D. A. Hill, *Proc. Roy. Soc., A* 129, 443 (1930).5) W. A. Bone and J. B. Gardner, *ibid.*, A 154, 297 (1936).6) B. V. Aivazov and M. B. Neumann, *Z. physik. Chem.*, B 33, 349 (1936).7) M. Bodenstein, *Sitzungsber. Preuss. Akad.*, 373 (1931).8) R. N. Peace, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2753 (1933).

9) N. Semenoff, "Chain Reaction" Oxford press. P. 357 (1935).

Bowen と Tietz¹⁰⁾ はアセトアルデヒドの光化学的酸化を研究し、その量子数率 1000 なる値を出してゐる。以上の事実より此の反応が一つの連鎖反応であり、Peace¹¹⁾, Steacie¹²⁾ 等は生成物に依つて促進される自觸媒反応であることを認めてゐる。

Semenoff¹³⁾ は炭化水素の自觸媒的酸化反応に対して連鎖分枝説より、その速度 w は、時間 t に對して、

$$w = Ae^{\phi t} \quad (2)$$

なる指數函数的關係式を導いた。此處に A , ϕ は恒數である。壓力變化 ΔP は、

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_{\max.}} = Ne^{\phi t} \quad (N = A/\phi) \quad (3)$$

にて表はされ、Semenoff¹³⁾ は (3) 式と一致する多くの實驗例を示してゐる。然るに Neumann 等¹⁴⁾ のアセトアルデヒドの酸化反応に於ける實驗結果は全然 (3) 式と合致せず、又著者の實驗結果に對しても同様に (3) 式を適用し得ない。

かくの如く今迄の研究結果を通觀して、アセトアルデヒドの酸化反応が自觸媒的連鎖反応であることは一致した結論であるが、その反応は他の炭化水素と異り、その動力學的速度式も自ら複雑なことが豫想される。

[II] 實驗材料

アセトアルデヒドはパラアルデヒドを炭酸曹達水溶液で數回洗ひ酸化物を除き、鹽化カルシウムで乾燥し、數滴の濃硫酸を加へて分別蒸溜し、21~22°C の範圍で溜出する部分を探つた。然る後液態空氣で三回分別蒸溜を行つた。

酸素は市販の電解酸素を濃硫酸及び飽和苛性曹達溶液にて洗ひ、加熱白金石棉を通じ、無水燐酸及び液態空氣で乾燥した。

過發化物の定量には、硫酸にて酸性にしたる $\frac{1}{100}$ モル KI 溶液を用ひ、遊離する沃素は 0.00987-N-Na₂S₂O₃ 溶液にて滴定した。

反應途中に於けるアルデヒドの量を測定するために、2-4-dinitrophenylhydrazine の 2% HCl 溶液を用ひ、生ずるヒドラゾンの沈澱は、約 1.8 瓦のガラスフィルターに集め油ポンプを用ひて約三十分真空にし水を除いた後、化學天秤にて萬分の一瓦迄測定した。

生成物の一つたる醋酸の定量には $\frac{1}{100}$ -N KOH 溶液を用ひた。

10) H. J. Bowen and E. L. Tietz, *J. Chem. Soc.*, 234 (1930).

11) R. N. Peace, 前出。

12) W. H. Hatcher, E. W. R. Steacie and Howland, *Can. J. Res.*, 5, 648 (1932).

13) N. Semenov, 前出。

14) B. V. Aivazov, N. P. Keyer and M. B. Neumann, *Acta physico-chemica U.R.S.S.*, 14, 201 (1941).

〔III〕 実験装置及び装作

実験装置は第一圖に示す如くである。R は内容積 37.2 立方寸のパイレックス製圓筒にて、F は電気爐、測定中恒温を保持するため電熱線に直結したスライダックを用ひ加減した。温度の變動は 0.5°C であつた。実験に際しては反應管を 350°C に熱し約 3 時間水銀擴散ポンプを用ひ充分排氣したる後實驗温度迄降下した。豫備加熱の温度が低く又排氣が充分でないと、反應が非常に抑制される。例へば 182°C で壓力變化の極大の現はれる時間は大體 130~140 秒であるが、排氣が充分でないと 240~300 秒を要する。恐らく反應生成物の影響であらうと考へられる。

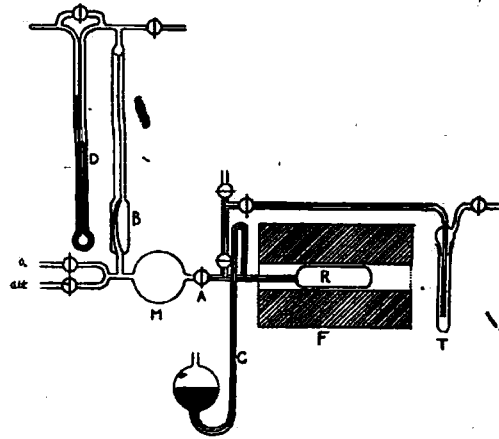


Fig. 1. Apparatus.

壓力變化は相當速かで且最初壓力が減少し、變化の極大を経て再び増加する如き性質を示すためガラス撥條壓力計では測定が困難であるから、C の如きキャピラリー壓力計を用ひた。但し水銀蒸氣が反應瓦斯に直接々觸するのを防ぐ目的で壓力計の水銀上に、擴散ポンプ用油を極く微量置いた。M は混合瓦斯溜でその全壓を B のガラス撥條壓力計及び D の水銀壓力計で測定した。T は分析試料を採るため、反應瓦斯を液態空氣で急冷するトラップである。

〔IV〕 實驗結果

1) 壓力變化の測定

實驗は 162°, 174°, 182°, 192°, 204°C の温度に於いて、アセトアルデハイドと酸素との

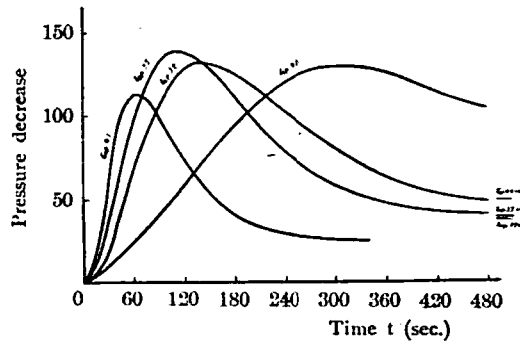
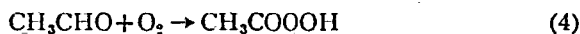


Fig. 2. The reactions at various temperature.

Exp. 41	204°C	9.10 cm Hg	Exp. 35	192°C	9.95 cm Hg
Exp. 37	182°	9.52 "	Exp. 40	162°	8.33 "

等量混合瓦斯に就いてその初壓 4~17 (cm. Hg) で緩徐酸化反應の起る範圍内に於いて行つた。210°C を超へると冷焔を伴つて反應は爆發的に進行する。緩徐酸化反應の一般的な型式は第二圖に示す如くである。縦軸に壓力變化 Δp (mm. Hg) 横軸に時間 t (秒) を取る。反應初期に於いては徐々に壓力の減少が起り、次第に反應速度が自觸媒的に増大し、或る時間後に Δp の極大に達し、後再び壓力は増加し、殆んど初壓に接近して反應は終結する。

アルデハイドの緩徐酸化反應に於いてかゝる反應型式は、既にアセトアルデハイドに就いて Aivazov¹⁵⁾, Aivazov & Neumann¹⁶⁾ 等に依り、又プロピルアルデハイドに就いては Steacie¹⁷⁾ 等に依り示摘されてゐるが、それ等は Δp の極大附近迄をのみ注目し、壓力増大部分の最後迄は觀察して居らない。而してアセトアルデハイドと酸素との反應に於いて壓力減少の起り得るのは、(4) 式の如きアセチルヒドロパーオキシドの生成反應が先づ考へられる。



今試みに反應經過の種々の時期に於いて、反應瓦斯をトラップ T に急冷し、硫酸々性の KI 溶液と反應させ、遊離する I_2 を 0.00987-N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定した。かくして過酸化物の量を測定したる結果を第一表に示す。實驗は總て 182°C で行ひ、反應時間を遅らせるため豫熱せ

Table I. Analysis of peroxide (Reactions at 182°C).

Exp. No.	Initial Press. (cm. Hg)	Time before quenching (sec.)	Δp (cm. Hg)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Solu. (cc.)	Partial Press. of Peroxide (cm. Hg)
58	10.41	60	0.64	2.10	0.791
59	8.69	60	0.45	1.47	0.552
56	10.82	120	1.38	4.33	1.63
57	11.12	120	1.42	3.54	1.33
61	14.67	180	2.67	6.36	2.38
62	17.47	180	3.32	8.08	2.98
63	17.12	240	3.11	7.37	2.78
64	16.14	360	2.46	5.89	2.21
65	15.82	480	1.91	3.33	1.25
49	10.89	600	1.38	1.33	0.500
60	10.98	660	1.04	0.88	0.737

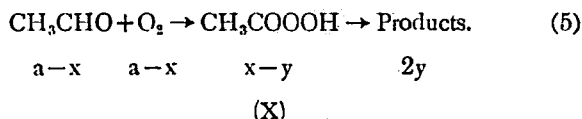
ず排氣した。かゝる條件では Δp_{max} の生ずる時間は 240 秒であつた。種々の初壓で或る時間後 Δp が第四行の如く變化したる際急冷し、その際捕集された過酸化物に對應する $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の cc. 數を第五行に示した。第六行はこの過酸化物のモル數より、182°C, 37.2 cc. の反應管

15) B. V. Aivazov, *Acta physicochimica U.R.S.S.*, 8, 617 (1938).16) B. V. Aivazov, N. P. Keyer and M. B. Neumann, *同上*, 14, 201 (1941).17) E. W. R. Steacie, W. H. Hatcher and S. Rosenberg, *J. Phys. Chem.*, 38, 1189 (1934).

中での分壓に換算したる數字である。第四行と比較するに、 $4p$ の値と大體一致し、且つ $4p$ の増減と、定量分析にて得たる過酸化物の量とに平行関係のあることを見出した。即ち以上の實驗結果より次の事實が推定し得る。

- a) 實驗にて測定したる壓力變化 $4p$ は、生成蓄積したる過酸化物のみの分壓に相當する。
- b) 全壓の減少する變化は殆んど總て過酸化物の生成蓄積に依るものであり、アルデハイドの重合、縮合等の如き副反應が全く無い或は非常に少いこと。
- c) 全壓の再び増加する變化は、蓄積された過酸化物一分子が、二分子に相當する安定酸化物に分解する反應である。
- d) Exp. 49, 60 の如き反應終結に近き場合の $4p$ と計算したる過酸化物の分壓の一致せぬことは、この反應以外の生成物が漸く著しくなりたるに依るものと考へられ、第二圖に於ける終壓は丁度初壓に等しくならぬ事實と符合する。

従つてアセトアルデハイドの緩徐酸化反應は次の如き模型にて示し得る。



此處に a は初壓、 x は酸化されたアルデハイドの量即ち生成したる過酸化物の量であり、 y は最終生成物である。依つて全壓 P は

$$P = 2(a-x) + (x-y) + 2y = 2a - (x-y) \quad (6)$$

壓力變化 $4p$ は

$$-4p = (x-y) \equiv X \quad (7)$$

即ち過酸化物の生成蓄積に依つて壓力が減少し、その分解に依つて再び増大する一つの連続反應であり、測定に現はれる壓力變化は、その中間體たる過酸化物の分壓を直接示してゐる。

2) 壓力増加部分の解析

第二圖に示したる如く壓力變化は極大に達したる後再び増加しほゞ初壓迄變化するが、 $4p$ は蓄積したる過酸化物の分壓 X とほゞ一致する。而して X の値はそれが蓄積するのみで分解が伴なはなければ、初壓の半分に迄達すべきである。然るに壓力變化の極大 $4p_{\max}$ は高々初壓の 15% 内外に止まるのは、生成したる過酸化物がその實驗温度に於いて再び分解して壓力増加を起すことに歸因するが、猶未反應部分が殘存することが想像し得る。然るに後に示す如く、アルデハイドは $4p_{\max}$ の附近で殆んど消費し盡されて、その場合微量のヒドラソンの白沈を生ずるが重量測定は出来ない程度である。従つて $4p_{\max}$ に達したる後の壓力變化は主として過酸化物の分解のみに依る變化と考へられる。

アルキル過酸化物の分解反應に關しては、多くの研究がなされ、その壓力變化は一次反應^{18), 19)}として表される。

従つて本實驗に於いても

$$-\frac{d(X)}{dt} = k_2(X)$$

又は

$$\frac{dy}{dt} = 2k_2(X) \quad (8)$$

なる關係が豫想し得る。此處に k_2 は速度恒數である。實驗結果は第二表第四行に示す如く、 k_2 の値は一定し、第三表に示す如く同一の溫度での實驗では、 Δp_{\max} 、即ち過酸化物の全量に無關係にほぼ同一の k_2 の値を得る。故に本實驗に於いて壓力増加の部分は過酸化物の分解反應に相當するものと考へられる。猶 Δp が過酸化物の量に對應することの實驗的證明とも考へ得る。

Table II. Calculation of rate constant k_2 (Exp. 36, 192°C).

t (sec.)	ΔP (mm. Hg $\times 10$)	$\log \frac{\Delta P_1 - \Delta P_\infty}{\Delta P_2 - \Delta P_\infty}$	$k_2/2.3$
260	1008	—	—
270	968	0.033	0.00330
280	929	0.066	0.00330
290	895	0.099	0.00330
300	861	0.133	0.00320
310	832	0.165	0.00330
320	804	0.198	0.00330
330	779	0.230	0.00329
340	751	0.268	0.00335
350	727	0.305	0.00339
360	704	0.324	0.00342
370	681	0.383	0.00348
380	662	0.421	0.00351
390	646	0.455	0.00350
400	630	0.492	0.00351
410	617	0.525	0.00350
420	607	0.551	0.00344
430	596	0.583	0.00343
∞	450	Mean $k_2 = 0.00815$	

18) E. J. Harris, *Proc. Roy. Soc., A* 168, 1 (1938).

19) E. J. Blat and M. B. Neumann, *Acta physicochimica U.R.S.S.*, 10, 273 (1939).

Table III.

Exp. No.	Temp. (°C)	k_2	k_2 mean
35	192	0.01285	0.01243
34	192	0.01281	
33	192	0.01171	
36	182	0.00816	0.00836
37	174	0.00833	
31	162	0.00861	

Table IV.

Temp. (°C)	k_2
204	0.01966
192	0.01243
182	0.00836
174	0.00538
162	0.00373

k_2 の値と温度との関係を第四表に示す。第三圖より、 $\log k_2$ と $\frac{1}{T}$ は直線的関係のあることが示され、過酸化物分解の見掛け上の活性化エネルギーは 18.2 Kcal となる。

3) 壓力減少部分の解析

アセトアルデハイドの緩徐酸化反応に対して多くの研究がなされてゐる。それが自觸媒反応の如き型式を持つ連鎖反応である點は今日迄一致した意見であるが、反応速度式は未だ充分完全なものを出されてゐない。

今試みに反応の初期部分が拋物線と考へ、

$$\sqrt{X} = kt \quad (9)$$

なる式にて表はす、此處に k は比例常數である。

縦軸に \sqrt{X} を、横軸に t を取りて圖示すれば、第四圖の如く反応の初期部分は、ほぼ原点に集る直線として表はし得る。従つて (9) 式を微分し、

$$\frac{1}{2} X^{-1/2} dX = k dt \quad (10)$$

$$\frac{dX}{dt} = 2kX^{1/2} \quad (11)$$

なる式を得る。反応の初期に於いては y は殆んど零に等しく、且つアルデハイドが減少したるだけ過酸化物を生成する故に、

$$X \equiv x - y \doteq x$$

と考へ得る。依つて

$$\frac{dX}{dt} = k_1 X^{1/2} \doteq \frac{dx}{dt} \quad (12)$$

と表はし得る。此處に k_1 は恒數である。又

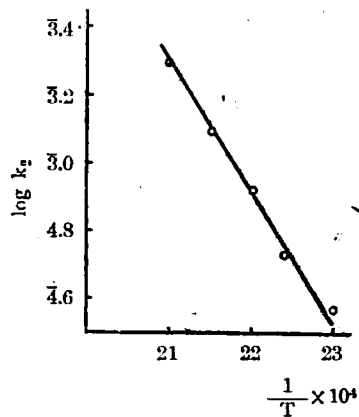


Fig. 3. Relation between $\log k_2$ and $\frac{1}{T}$.

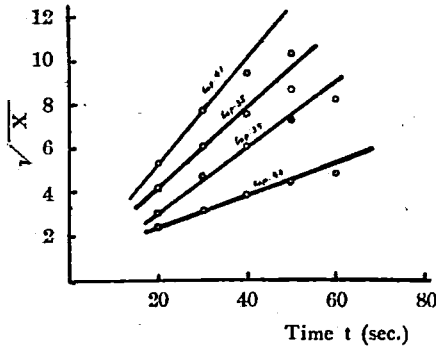


Fig. 4. $\sqrt{X} = kt$

Exp. 41. 204°C Exp. 37. 182°C
Exp. 35. 192 „ Exp. 40. 162 „

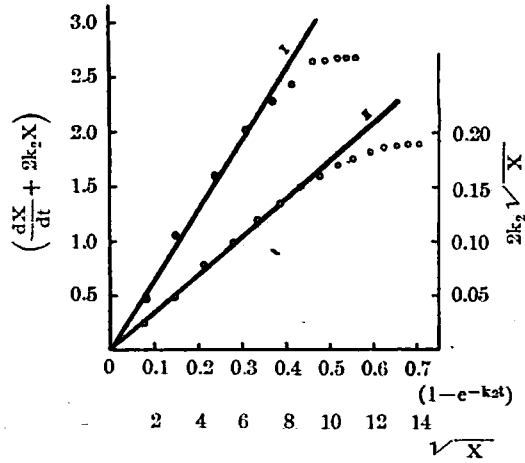


Fig. 5. Exp. 36. 182°C

$$I. \frac{\frac{dX}{dt} + 2k_2X}{X^{3/2}} = k_1 \quad II. \frac{2k_2\sqrt{X}}{1-e^{-k_1t}} = k_1$$

$$\frac{dy}{dt} = 2k_2X \quad (8)$$

(12), (8) の邊々相減すれば,

$$\frac{d(x-y)}{dt} = \frac{dX}{dt} = k_1X^{3/2} - 2k_2X \quad (13)$$

なる式を得る。 $\frac{dX}{dt}$ は $X \sim t$ 曲線への切線として求め得。又 k_2 は既に第四表より知り得る故に,

$$\frac{\frac{dX}{dt} + 2k_2X}{X^{3/2}} = k_1 \quad (14)$$

(14) の關係より, $\left\{ \frac{dX}{dt} + 2k_2X \right\}$ を縦軸に $X^{3/2}$ を横軸に圖示したる場合, 観測した點が原點を通る直線にて表はし得ることが期待し得る。 k_1 の値はその直線の傾斜より求めうる。

猶 (13) 式を積分すれば,

$$\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2} (1 - e^{-k_1t}) \quad (15)$$

を得る。 $(2k_2X^{3/2})$ と $(1 - e^{-k_1t})$ との關係も又原點を通る直線となる。 Exp. 36. 182°C. 初壓 9.35 (cm. Hg) の場合に就き兩者を第五圖及び第五表に示す。反應の初期に就いては充分満足に表はすことが出来た。即ち過酸化物生成の速度はその初期は反應物質に關し零次反應であり, 生成物たる過酸化物の濃度の平方根に比例して促進され, 又その一乗に比例して分解する連続反應であることが示された。第五表の最後の行に (15) 式より Exp. 36 に就いて計算したる X の値と, 観測値とを比較したるに, 壓力變化極大値の 70% 迄は兩者一致した結果を

得た。

Table V. Calculation of k_1 .

$$k_1 = \frac{2k_2\sqrt{X}}{(1-e^{-k_2t})}$$

Exp. 36. 182°C. Initial press. 9.43 (cm. Hg)

$k_2=0.00815$

t sec.	$2k_2\sqrt{X}$	$1-e^{-k_2t}$	k_1	X	
				calc.	obs.
10	0.0242	0.079	0.306	2.86	2.2
20	0.0488	0.151	0.323	10.5	9
30	0.0784	0.217	0.361	21.8	23
40	0.1008	0.278	0.352	35.6	38
50	0.1200	0.335	0.358	52.0	54
60	0.1354	0.387	0.350	68.7	69
70	0.1504	0.435	0.346	87.7	85
80	0.1600	0.480	0.334	106.2	96
90	0.1696	0.520	0.326	125.2	108
100	0.1762	0.558	0.316	143.7	117
110	0.1822	0.592	0.308	162.1	125
120	0.1866	0.624	0.300	179.7	131
130	0.1882	0.654	0.288	197.0	134
140	0.1894	0.681	0.278	215	135
150	0.1894	0.705	0.269	229	135

4) 初圧の影響

今温度を 182°C に一定に保ち、初圧を種々變々變化したる場合の實驗結果を第六圖に示す。

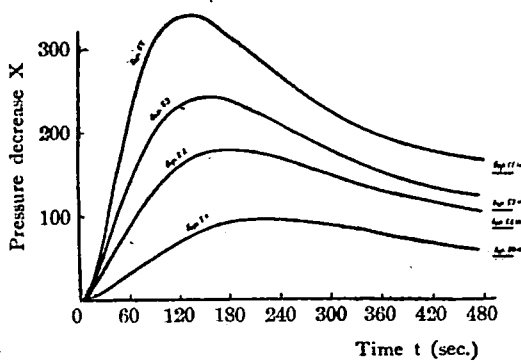


Fig. 6. Effect of initial pressure (Reactions at 182°C)

- Exp. 51. 17.79 cm Hg
- Exp. 53. 14.47 "
- Exp. 52. 7.34 "
- Exp. 54. 4.32 "

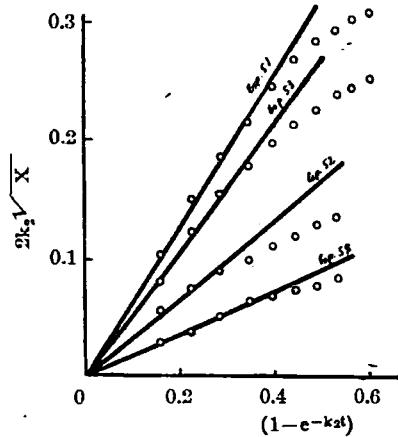


Fig. 7. $\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2}(1-e^{-k_2t})$

- Exp. 51. 17.79 cm Hg
- Exp. 53. 14.47 "
- Exp. 52. 7.34 "
- Exp. 54. 4.32 "

即ち初圧の大なる程 $4p$ が大であり、且つ $4p_{max}$ の現はれる位置は初圧の小なる程遅れる。(15) 式に従つて図示すれば第七圖の如くなり、全て原點に集る直線群となる。圖に就いて直線の傾斜よりそれぞれの場合の k_1 の値が求まる。之を第六表に示す。第八圖の如く $\log k_1$

Table VI. The influence of initial pressure on k_1
(Reactions at 182°C).

Exp. No.	Initial press. (cm Hg)	k_1
51	17.79	0.640
53	14.47	0.537
52	7.34	0.330
54	4.32	0.183

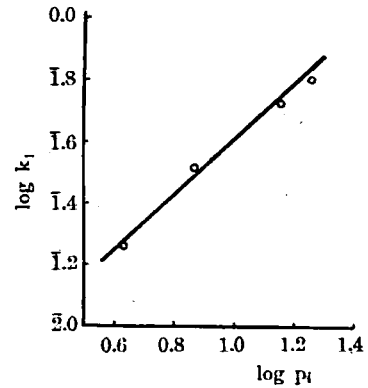


Fig. 8. Relation between $\log k_1$ and $\log p$

と初圧 p_1 の對數 $\log p_1$ とが直線關係が得られ直線の傾斜より、 k_1 は初壓のほど一乘に比例する結果を得た。即ち

$$k_1 = Cp_1 \tag{16}$$

但し C は比例定數である。(15) 式では初壓の大なるに従ひ $4p_{max}$ の大なることを示してゐる。

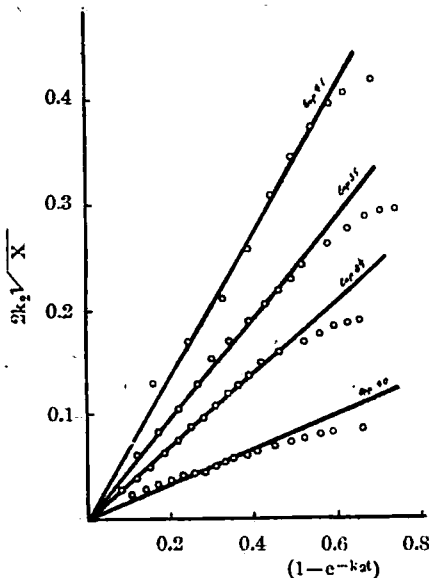


Fig. 9. $\frac{2k_2\sqrt{X}}{(1-e^{-kat})} = k_1$
(Reactions at various temperature).

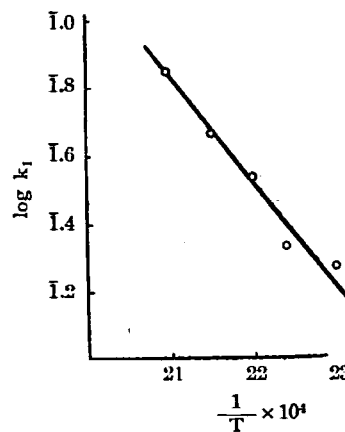


Fig. 10. Relation between $\log k_1$ and $\frac{1}{T}$.

5) 反応温度の影響

204°, 192°, 182°, 174°, 162°C の場合の實驗結果を第九圖*に示す。それぞれの場合の k_1 の値は第七表の第四行に示す。然るに (16) 式により k_1 の値は初壓の一乗に比例する故、(16)

Table VII. The influence of temperature on k_1 .

Exp. No.	Initial press. (cm Hg)	temp. (°C)	k_1	k_1 corrected by (16)
41	9.10	204	0.683	0.709
36	9.95	192	0.487	0.466
37	9.52	182	0.347	(0.347)
55	15.47	174	0.352	0.217
40	8.33	162	0.166	0.189

式の關係にて補正したる k_1 の値を第五行に示す。log k_1 と $\frac{1}{T}$ の關係は第十圖の如く直線關係が得られ、その直線の傾斜より過酸化物生成の見掛上の活性化エネルギーは 14.1 Kcal なる値を得る。依つて k_1 は次の如く表はし得る。

$$k_1 = K p_1 e^{-14.1/RT} \quad (17)$$

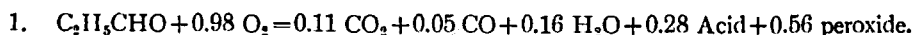
此處に K は定數である。

Neumann²⁰⁾ 等はこの反應の活性化エネルギーを 15.6 Kcal, Steacie²¹⁾ 等はプロピオニツクアルデハイドの酸化反應に對して 15.4 Kcal の値を出してゐる。

6) 醋酸の定量

反應生成物たる過酸化物がその溫度に於いて分解して一部醋酸に移行することが豫想し得る。故に、反應の途中に於いて反應瓦斯を液態空氣で急冷したる物を、 $\frac{1}{100}$ N KOH で滴定した。その結果を第八表に示す。第五行は中和に要したる KOH の cc. 數である。今之が初壓に比例するものとして初壓 10 (cm. Hg) の場合に換算し、生成した醋酸のモル數を第六行に示した。第七行は同様にして ΔP より計算したる過酸化物の量である。兩者比較するに醋酸のモル數は、過酸化物のそれよりつねに多く、逐次蓄積されることが分る。 $\Delta P_{max.}$ の後過酸化物の量は次第に減少するが、醋酸の量は猶増大し、反應の終りに於いて醋酸も又少しく變化してゐる模様がかゞはれる。

Steacie²²⁾ はプロピオニツクアルデハイドに就いて、130~150°C で酸化反應の生成物を次の如く表はしてゐる。



20) B. V. Aivazov, N. P. Keyer and M. B. Neumann, 前出。

21) E. W. R. Steacie, W. H. Hatcher and S. Rosenberg, 前出。

22) E. W. R. Steacie etc., 前出。

* 第九圖に於いて Exp. 55 の圖は Exp. 37 と殆んど重なる故略してある。

Table VIII. Analysis of acetic acid (Reactions at 182°C).

Exp. No.	Initial press. (cm Hg)	Time before quenching	$\frac{\Delta P}{\Delta P_{\max.}} \times 100$	$\frac{1}{100}$ KOH	Acid (mol $\times 10^5$)	Peroxide calc. from ΔP (mol $\times 10^5$)
69	14.53	60	30.6	1.60	1.10	0.734
68	13.93	120	62.6	2.21	1.59	1.52
75	15.62	120		2.87	1.84	
67	12.18	180	85	3.15	2.58	2.31
70	10.39	240	96	3.08	2.96	2.50
76	18.43	240		6.22	3.37	
71	12.94	360		5.14	3.97	1.94
77	15.01	360		6.34	4.22	
72	11.64	480		4.65	4.02	1.84
78	14.16	480		5.70	4.02	
73	11.58	900		3.91	3.38	1.34
79	12.30	900		3.45	2.80	

V 考 察

アセトアルデハイドと酸素との反応の初期部分 (13) 式

$$\frac{dX}{dt} = k_1 X^2 - 2k_2 X \quad (13)$$

にてよく表はし得る。即ち過酸化生成の初速度は反応物質に関し零次反応であり、生成物の濃度の平方根に比例して自觸的に増大し、且つ生成物はその温度に於いて k_2 なる速度恒数を以つて一次的に分解する一つの連続反応として示し得る。

然るに反応瓦斯の壓力の速度に対する影響を見るに、Peace²³⁾ 及び Neumann²⁴⁾ 等の結果に依れば、 O_2 の分壓がアルデハイドのそれに対して小なる間は O_2 の分壓が反應速度に影響するが、 O_2 /aldehyde の比が 0.5 以上になれば、 O_2 の壓力に無關係に唯アルデハイドの壓力のみに比例する。従つて著者の結果より、 k_1 の値が反應瓦斯の全壓の一乗に比例することは、混合比が 1:1 なる故に、酸素の分壓には無關係にアルデハイドの分壓の一乗に比例するものと考へられる。

而してアセトアルデハイドの酸化反應の初期過程は器壁に依る觸媒反應と想像される。例へば、反應管内にガラス片を充填することに依り反應速度を増し²⁵⁾、又壁を KCl で洗ふことに依りて促進²⁶⁾される等結果が見出されてをり、且つ又ガラス片で充填した反應管に於いて

23) R. N. Peace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 2753 (1933).

24) N. P. Keyer & M. B. Neumann, 前出.

25) R. N. Peace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1839 (1929).

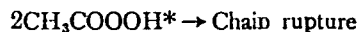
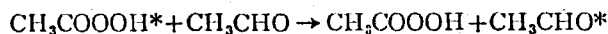
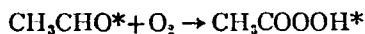
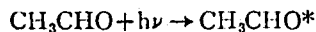
26) 同上.

は、温度の上昇に依り反応速度を増すが、或る温度に於て極大に達したる後再び速度は減少する²⁷⁾。この事實よりアルデハイドが器壁に吸着され、これが反応の出発物質となることが考へられ、従つて温度の上昇に依り反応速度は増大するが、更に高温では吸着層のアルデハイド分子の濃度が減少し再び反応速度を低下させ、温度上昇に依る影響を打消すものと考へられる。

Bowen, Tietz²⁸⁾ はアセトアルデハイドの光化学的酸化反応に於いて過酸化物の生成速度を次式にて表した。

$$\frac{d(\text{Per.})}{dt} = k \sqrt{I_{\text{abs.}}} (\text{CH}_3\text{CHO})$$

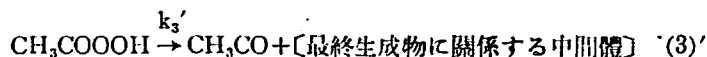
此處に $I_{\text{abs.}}$ は反応系に依りて吸収された光の量である。此の式は次の如き反応機構より説明されてゐる。



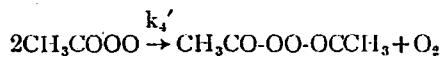
今高温の熱反応に於いては CH_3CHO より器壁作用に依つて瞬間的に $\text{CH}_3\text{CO}^{\cdot 29)}$ なる遊離基を生じ、之が連鎖反応の出発物と考へれば、



なる反応にてアセチルヒドロパーオキシドを生ずる。而して實驗結果より自觸媒反応であり、且つ生成物たる過酸化物が一次的に分解する故に、生成した CH_3COOOH も又何等かの作用で連鎖分枝を行ふものと假定すれば、



且つ連鎖の破壊は次の如くして起る。



以上の如き反応機構を假定すれば、

27) C.f. Marek and Hahn, *Catalytic oxidation of Organic Compounds in Vapour phase*.

28) 前出。

29) B. Lewis and G. von Elbe, *Combustion flames & Explosions of Gases*, Cambridge (1938), p. 84.

Table IX. Calculation of x , y and $a-x$.
Exp. 36. 182°C. $a=472$. $k_1=0.347$. $k_2=0.00815$.

Time (sec.)	$X_{\text{obs.}}$ (mm.Hg $\times 10$)	$\frac{\Delta P}{\Delta P_{\text{max.}}} \times 100$ %	x (mm.Hg $\times 10$)	$a-x$ (mm.Hg $\times 10$)	% $a-x$	$X_{\text{calc.}}$ (mm.Hg $\times 10$)	y (mm.Hg $\times 10$)
10	2.2	1.6	2.3	469	99.4	2.8	0
20	9	6.7	11.0	461	97.6	10.5	0.5
30	23	17.0	24.0	448	95.0	21.8	2.2
40	38	28.2	44.0	428	90.8	35.6	8.4
50	54	40.6	67	405	85.8	52.0	15.0
60	69	51.2	94	378	80.0	68.7	25.3
70	85	62.9	124	348	73.7	87.7	36.3
80	96	71.0	158	314	68.5	106.2	51.8
90	108	80.0	198	274	58.0	125.2	72.8
100	117	86.6	238	234	48.6	143.1	94.9
110	125	92.6	283	189	40.1	162.7	120.3
120	131	97.1	329	143	30.3	179.0	150.0
130	134	99.3	375	97	20.5	197.0	178.0
140	135	100.	439	33	7.0	215.0	224.0
150	135	100.	453	19	4.3	229.0	224.0

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COOO})}{dt} = k_1'(\text{CH}_3\text{CHO})(\text{O}_2) - k_2'(\text{CH}_3\text{COOO})(\text{CH}_3\text{CHO}) - k_4'(\text{CH}_3\text{COOO})^2 \quad (4')$$

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{CO})}{dt} = k_2'(\text{CH}_3\text{COOO})(\text{CH}_3\text{CHO}) + k_3'(\text{CH}_3\text{COOOH}) - k_1'(\text{CH}_3\text{CO})(\text{O}_2) \quad (5')$$

定常状態に於いては,

$$(\text{CH}_3\text{COOO}) = \sqrt{\frac{k_3'}{k_4'}} (\text{CH}_3\text{COOOH}) \quad (6')$$

然るに過酸化物 CH_3COOOH の生成速度は,

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{CH}_3\text{COOOH})}{dt} &= k_2'(\text{CH}_3\text{COOO})(\text{CH}_3\text{CHO}) - k_3'(\text{CH}_3\text{COOOH}) \\ &= k_2' \sqrt{\frac{k_3'}{k_4'}} (\text{CH}_3\text{COOOH})(\text{CH}_3\text{CHO}) - k_3'(\text{CH}_3\text{COOOH}) \quad (7') \end{aligned}$$

となり, (7)' の式は (13) 式と一致したる結果を與へる.

(13) 式を積分したる (15) 式に於て,

$$\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (15)$$

その一次微分係数より $X_{\text{max.}}$ の時刻は $t = \infty$ にありて, (15) 式は X の減少する部分迄は表はし得ない. 又

$$\frac{d^2X}{dt^2} = 0$$

即ち反応速度の極大値の現はれる時間 t_{vmax} は、

$$t_{vmax} = \frac{\ln 2}{k_2} \quad (18)$$

なる関係式にて示し得る。第六図を見るに、182°C の実験に於いて t_{vmax} の値は大體一致し、 k_2 即ち温度が一定なれば初濃には餘り影響されない結果を示してゐる。今試みに、Exp. 36 に就いて $k_2 = 0.00815$ を (18) 式に代入すれば、

$$t_{vmax} = 85 \text{ 秒}$$

となる。実験結果では 30~45 秒の間にある如く見える。之等兩者の不一致は、X の生成速度を k_1 なる反応物質に關し零次反応として計算したる點にある。従つて k_1 は反應のかなり經過したる後は徐々に減少し、反応物質の消耗に關係する如く考へられる。

又

$$\frac{dy}{dt} = 2k_2 X \quad (8)$$

なる關係にある故に (15) 式を代入して

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1^2}{2k_2} (1 - e^{-k_2 t})^2 \quad (19)$$

を得、之を積分すれば、

$$y = \frac{k_1^2}{2k_2} t + \left(\frac{k_1}{2k_2} \right)^2 \left\{ 4e^{-2k_2 t} - e^{-2k_2 t} - 3 \right\} \quad (20)$$

なる式を得る。更に、

$$x = X + y$$

なる故に、

$$x = \left\{ \frac{k_1}{2k_2} (1 - e^{-2k_2 t}) \right\}^2 + y = \frac{k_1^2}{2k_2^2} t - 2 \left(\frac{k_1}{2k_2} \right)^2 (1 - e^{-2k_2 t}) \quad (21)$$

を得、依つて k_1 及び k_2 の値を知れば、各時刻に於ける x 、及び y の値を計算し得る。今 Exp. 36 に就いて、 x 、 y 及び a をアルデハイドの初濃度として $a-x$ を計算したる結果を第九表及び第十一圖に示す。2-4 dinitro phenyl hydrazine を用ひてアルデハイドの残存量を定量したる結果を第十表に示す。

之等は總て 182°C の温度で実験したが、豫備加熱をなさず、実験の温度で約 30 分間擴散

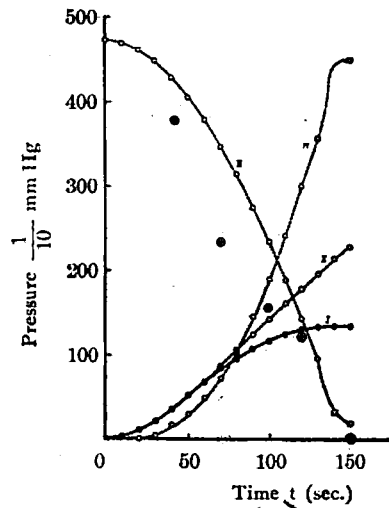


Fig. 11.

- I, X observed
- II, X calculated
- III, $a-x$ calculated
- IV, $2y$ calculated
- ⊕, aldehyde partial pressure observed

Table X. The analysis of acetaldehyde (Reactions at 182°C).

Exp. No.	Initial Press. (cm. Hg)	Time before quenching (sec.)	$\frac{\Delta P}{\Delta P_{\max.}} \times 100$ %	ΔP (cm. Hg)	Hydrazone (gr.)	Aldehyde left (gr.)	Initial Ald. calc. from Initial press. (gr.)	% Aldehyde changed	
86	15.12	0	0	0	0.0224	0.00444	0.00436	—	
87	15.09	60	30.6	1.32	0.0175	0.00347	0.00435	79.8	
83	17.70	120	62.6	2.04	0.0133	0.00264	0.00512	51.5	
89	12.85	120		1.65	0.0087	0.00172	0.00372		46.3
94	17.02	120		2.64	0.0124	0.00246	0.00492		
88	15.59	180	85	3.27	0.0075	0.00149	0.00451	33.0	
90	15.58	240	96	3.15	0.0059	0.00117	0.00451	25.9	
91	13.55	300	100	3.00	trace	0	0.00392	0	

ポンプで排気したるのみで行つた、 $\Delta P_{\max.}$ の生ずる時間は約 300 秒であつた。従つて第九表での計算値と比較するために、反應経過の程度を $\frac{\Delta P}{\Delta P_{\max.}} \times 100$ にて表はした。第十一圖の ⊕ 印はアルデハイドの残存量の分析値で、 $a-x$ の値よりも小であるが、大體平行關係が見られる。

且又 $\Delta P_{\max.}$ の値は初壓に對しては僅であるが、此時アルデハイドは殆んど消費されてゐることを見る事が出来る。

VI 要 約

- 1) アセトアルデハイドと酸素との緩徐酸化反應を 162°C ~ 204°C の範圍で實驗した。
- 2) 反應の全壓力は最初減少し、變化の極大を経たる後再び増大し殆んど初壓に達する。このときの壓力變化は大體に於いて反應生成物たる過酸化物の分壓に一致する如き結果を得た。
- 3) 生成物たる過酸化物の量を X とせば反應速度式として

$$\frac{dX}{dt} = k_1 X^2 - 2k_2 X$$

又は、

$$\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2} (1 - e^{-kt})$$

を得た。この式は反應の初期部分に對しては充分満足な一致を得る。

4) 此の反應に對する從來の連鎖反應機構に加ふるに、過酸化物に依る自觸媒作用を考慮して、連鎖分枝と過酸化物の分解とが同一反應にて起るものと假定すれば、よく實驗結果を説明し得る。

5) 反應生成物たる過酸化物、醋酸、及びアルデハイドの残量を定量的に分析し、且つ實驗式と比較して定性的に一致することを見た。

本研究を行ふに當りて終始御懇篤なる御指導を賜はりし堀場先生に厚く感謝の意を表す。
猶、此の研究は文部省科學研究費によりて行なはれたものである。

第三高等學校

(昭和19年2月1日受理)

OXIDATION OF ACETALDEHYDE.

(I) A kinetic study of slow oxidations.

By SABURO YAGI.

(Abstract)

Many studies have appeared on the oxidation of aldehyde in connection with the oxidation of hydrocarbons. The present author intends to make a kinetic investigation of the slow oxidation of acetaldehyde in the temperature (160~200°C) lower than that of its explosive reaction.

When a mixture of acetaldehyde and oxygen is introduced into a heated reaction vessel, the pressure begins to decrease at first and the total pressure reaches to a minimum, and then it rises again nearly to the initial pressure until it reaches to an equilibrium.

The analysis of the reaction products indicates the formation of peroxide. Its partial pressure almost corresponds to the pressure decrease of the reacting gas, and the pressure increase observed after the minimum total pressure can be kinetically represented as a reaction of the first order. These facts suggest that the oxidation of aldehyde is a consecutive reaction, i.e. the formation and accumulation of peroxide from oxygen and aldehyde causes the fall of pressure, and the formation of more stable oxides by decomposition of the peroxide causes the rise of pressure.

Let the amount of the peroxide formed by represented by X, then the velocity of its formation can be expressed by

$$\frac{dX}{dt} = k_1 X^{1/2}$$

This is an autocatalytic reaction accelerated by the peroxide which is one of the products of this reaction.

The velocity of decomposition is expressed by

$$-\frac{dX}{dt} = k_2 X$$

As a whole, this consecutive reaction can be expressed as follows :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 X^{1/2} - 2k_2 X$$

By integrating it, we obtain

$$\sqrt{X} = \frac{k_1}{2k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

For the initial stage of the reaction the equation agrees well with the experimental results.

The apparent activation energy of the formation of peroxide is found to be 14.1 Kcal from the influence of temperature upon k_1 , and that of the decomposition 18.2 Kcal. These values are in fairly good agreement with the results of other investigations.

Finally, from the above results some simple considerations have been made upon the reaction mechanism of the formation of peroxide.

The Third High School, Kyoto.

(Feb. 1, 1944)