

四塩化炭素中での二酸化窒素の平衡濃度

若林孟茂*・吉田忠雄*・齋波桂芳*

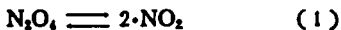
17~128°C に於ける四塩化炭素溶媒中での二酸化窒素濃度を紫外、ESR および速度論的方法を用いて決めた。ESR および速度論的方法により、液相と気相の体積比が 1.0、二酸化窒素換算濃度 1.246M のとき二酸化窒素濃度と絶対温度 T との間に次の関係が認められた。

$$\log[\cdot\text{NO}_2] = -1.256 \times 10^4/T + 2.18$$

1. はじめに

ニトロ化合物および硝酸エステルの熱分解に伴って二酸化窒素の生成することは一般に認められている。筆者らは液相中で二酸化窒素と有機化合物との反応について検討を行ってきた¹⁻⁴⁾。多くの実用的な溶媒の中で四塩化炭素が二酸化窒素に対して比較的活性の低い溶媒であることを知り、後半の研究では反応の研究は主としてこの溶媒を用いて行った。データの解析に当たってのひとつの問題点は反応条件下での二酸化窒素($\cdot\text{NO}_2$)濃度を如何に推定するかということであった。

四塩化炭素中の四二酸化窒素の解離平衡(1)



の研究は Cundall⁵⁾ および Redmond ら⁶⁾ によって行われている。前者は濃度未知の試料の二酸化窒素による赤褐色の濃淡が濃度既知の試料の濃淡と同じになる様に測定試料の液柱の長さを変えることによって 12~42°C における二酸化窒素の濃度を求めた。後者は二酸化窒素の常磁性を利用して、磁化率の変化から 27~53°C の範囲の平衡関係を求めた。

これらの文献値を用いて筆者らの反応を解析しようとした場合にいくつかの問題点が生じた。Cundall の値と Redmond らの値の一致が必ずしも良くないこと、温度範囲が筆者らの必要とする 25~150°C に対して文献値の求められた範囲は狭いこと、高温では系内の二酸化窒素は液相内のみにとどまらず気相中にもかなり分配されることなどが問題と考えられた。

筆者らは ESR を用いた室温 ~130°C における相対的二酸化窒素濃度の測定、可視吸光度測定による常温付近での二酸化窒素濃度の推定および速度論的二酸化

窒素濃度の推定を 162°C で行い、これらを総合して反応条件下での二酸化窒素濃度の推定を行った。

2. 実験

2-1 試薬

溶媒に用いた四塩化炭素、反応基質として用いたエチルベンゼンおよびアセチレンクロライド、内部標準物質として用いたヘキサクロロエタンはすべて試薬特級品をそのまま用いた。四二酸化窒素は製鉄化学(株)製(純度99%以上)のものをトラップ間で蒸留して用いた。ESR の参照試薬として用いたジフェニルピクリルヒドラジル(DPPH)は半井化学薬品(株)製特級品をそのまま用いた。

2-2 可視吸光スペクトルによる二酸化窒素濃度の測定

四塩化炭素 25ml をホールピペットで小さな口のついた内容積約 80ml のガラス容器にとり、あらかじめドライアイスで冷却した注射器を用いて四二酸化窒素 1ml を注入した。ただちにシリコンゴムの蓋をしてよく混ぜ、これを測定溶液とした。この溶液をすり合わせ蓋つきの石英セル ($d=10\text{mm}$) に上から 3mm 位の所まで注入し、縁にテフロンテープをかけ、その上から蓋をして、測定試料とした。

測定には日立124型ダブルビーム分光光度計を用い、セル温度の調節は 124 型用循環水式恒温槽によった。循環水温度とセル温度との間には違いが認められたので、クロメルアルメル熱電対をセル恒温槽との間に挿入してセル温度を測定した。

2-3 ESR による二酸化窒素濃度比の測定

2-2 と同様に 80ml のフラスコ中で調製した四二酸化窒素の四塩化炭素溶液を、ドライアイス雰囲気中で固化しない程度に冷却した。この溶液を外径 4mm、内径 2mm の石英試料管に封管後の気液比が 1 となる

昭和48年8月20日受理

* 東京大学工学部反応化学科 113 東京都文京区本郷 7-3-1

程度に採取した。これをドライアイス雰囲気中で冷却、固化させてから脱気 ($\sim 10^{-4}$ mmHg) して封じ、ESRの測定試料とした。標準物質として用いた DPPH は二酸化窒素との反応および熱分解を避けるために温度可変調節器の外側に適当量塗付して用いた。用いた ESR 装置は日立 MES 4001 型であり、測定条件は次の様であった。温度 23~128°C (誤差 ± 2 deg.); クライストロン 2 K 25; 掃引速度 246.8 ガウス/分; 変調磁場 100 ヘルツ, 4 ガウス; 時定数 1 秒; 励起電流 0.2 μ A。

2-3 速度論的二酸化窒素濃度の推定

エチルベンゼンあるいはアセチレンクロライド約 0.01M およびガスクロマトグラフィー内部標準物質ヘキサクロルエタン約 0.005M を含む四塩化炭素溶液と四二酸化窒素とを前記要領にしたがって混合し冷却した。この溶液を、あらかじめ内容量を測定した硬質ガラス製アンプルに所定量入れ、脱気した後封じて、シリコン油槽あるいはパラフィン油槽中に浸漬し、所定の温度で反応を行わせた。

適当な時間間隔でアンプルを取り出し、水あるいはドライアイスメタノール中に浸して冷却後開封した。内容物を水で洗ってからガスクロマトグラフィーで基質濃度の変化を測定した。用いたガスクロマトグラフィーは日立 FID 063 型であり、3mm ϕ \times 1.5m のステンレスカラムを用い、固定液相 PEG 1000 を 10% Chromosorb P (60~80 mesh) に担持させた充填剤を用いた。分離温度は共に 110°C であった。

3. 結 果

3-1 可視吸収スペクトルによる測定

四二酸化窒素および二酸化窒素は共に紫外可視領域において吸収を示す。いずれも幅広い帯スペクトルで紫外部では両者は重なり合う。気相中での両者のスペクトルは Hall ら⁷⁾ によって与えられ、溶液中での四二酸化窒素のそれは Addison ら⁸⁾ によって与えられている。両者の比較によって、気相でのスペクトルの型と四塩化炭素の様な非極性溶液中でのスペクトルの型はあまり変わらないことが解る。

本実験条件 (17.8~56.3°C) の範囲内では四二酸化窒素が二酸化窒素に対して大過剰に存在するので、四二酸化窒素の吸収スペクトルによる妨害をなくするために、二酸化窒素による吸収は 592 m μ で測定した。5,920 Å における四塩化炭素中の二酸化窒素の分子吸係数 ϵ_{5920} の値は知られていない。Gray ら⁹⁾ は平光(1)について知られた従来のデータと光学密度のデータから気相における二酸化窒素の ϵ_{5920} と四二酸化窒素中に平衡状態で存在する二酸化窒素の ϵ_{5920} を与えている。ここでは、四塩化炭素中の二酸化窒素の ϵ_{5920}

として、16.4 cm⁻¹ \cdot M⁻¹ を用いた。

この値を用いて 5,920 Å における吸光度から溶液中の二酸化窒素濃度を求めると Table 1 の様になった。

Table 1 Concentration of nitrogen dioxide(M) in CCl₄ by the photometric method
[\cdot NO₂]_{total} = 1.246 M

Run	Temp (°C)	Absorbance at 5,920 Å	[\cdot NO ₂] $\times 10^3$ (M)
1	27.5	0.136	0.829
2	17.8	0.084	0.512
3	30.8	0.170	1.04
4	38.8	0.236	1.44
5	49.0	0.366	2.23
6	56.3	0.506	3.09
7	44.8	0.286	1.74
8	35.0	0.182	1.11

3-2 ESR による相対的二酸化窒素濃度の測定

四塩化炭素中の二酸化窒素の ESR スペクトルは測

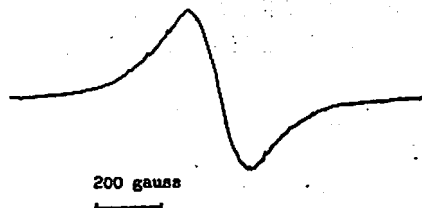


Fig. 1 ESR spectrum of nitrogen dioxide in CCl₄

Table 2 Concentrations of nitrogen dioxide in CCl₄ by ESR and kinetic methods
[\cdot NO₂]_{total} = 1.246 M

Temp (°C)	h_0 (NO ₂)	h_0 (DPPH)	$\frac{H}{h_0} = \frac{h_0 \text{NO}_2 / h_0 \text{DPPH}}{h_0 \text{DPPH}}$	$\text{Log} (T \times H / 296)$	$\text{Log} [\text{NO}_2]^*$
23	41.3	64.8	0.637	-0.196	-2.07
43	70.5	64.1	1.100	0.070	-1.80
61	111.8	63.3	1.765	0.299	-1.59
77	148.8	64.5	2.306	0.436	-1.42
92	223.5	63.9	3.498	0.645	-1.27
113	300.5	65.5	4.588	0.777	-1.08
128	368.0	60.1	6.123	0.919	-0.96

* Obtained by combining ESR data and kinetic data. See the text.

定条件の範囲内で単一の幅広い微細構造の認められない半値幅約 200G, g 値約 2.0 のピークである。(Fig. 1) これは四二酸化窒素中の二酸化窒素のスペクトル(半値幅約 150G, G 値約 2.0)と定性的に一致する。

ESR スペクトルの吸収強度はローレンツ型の吸収曲線と仮定して最大傾斜幅 (H_{max}) および基線からピークまでの高さ (h_0) から計算した。さらに、吸収強度は絶対温度の逆数に比例するという理論的關係を用いて補正を行った。結果は Table 2 に示した。

3-3 速度論的方法による二酸化窒素濃度の推定

高温での四塩化炭素中の二酸化窒素の濃度は気相中への分配が無視できなくなるために低温でのデータから推定するには問題がある。ESR によるデータは二酸化窒素濃度の絶対値を出すには問題があり、現在のところ相対値しか得られない。ここでは速度論的方法と呼ばれるべき方法によって高温での四塩化炭素中の二酸化窒素濃度の推定を試みた。

四塩化炭素中の二酸化窒素とトリフェニルメタンとの反応では、反応次数は二酸化窒素濃度および基質濃度についてそれぞれ一次であることが示され¹¹⁾、反応の律速段階は二酸化窒素による活性水素の引抜きと考えられている。ここで行ったエチルベンゼンおよびアセチレンクロライドと二酸化窒素との反応も同様の機構で進行するものと仮定して実験と解析を行なった。

上の反応の律速段階は(2)で表わされ、速度式は(3)で表わされる。



$$-\frac{d[RH]}{dt} = k[\cdot NO_2][RH] \quad (3)$$

四二酸化窒素は基質に対して大過剰に用いてあるので反応を通じてほぼ一定濃度に保たれる。それと平衡関係にある二酸化窒素濃度もほぼ一定に保たれ、擬一次反応(4)の条件が充たされる。

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k'[RH] \quad (4)$$

(4)を積分して

$$\ln [RH] = \ln [RH]_0 - k't \quad (5)$$

ここに、 $[RH]_0$ 、 $[RH]$ は基質の初濃度および時間における濃度である。実際の計算には(6)式を用いてガスクロマトグラフのピーク面積から最小二乗法によって行った。

$$\ln \frac{S_{RH}}{S_{C_2Cl_4}} = C - k't \quad (6)$$

ここに、 S_{RH} 、 $S_{C_2Cl_4}$ は時間における基質および内部標準物質のガスクロマトグラフチャートの面積、 C は定数である。アンプル中の液相と気相との割合を変

化させて行った実験の結果を Table 3 に示した。また、結果の一部を Fig. 2 に示した。

Table 3 Effect of liquid/gas ratio on the pseudo-first order rate constant (k') of hydrogen abstraction by $[\cdot NO_2]$ in CCl_4

$V_e/(V_e+V_g)$	$k' \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	
	PhEt, 59.1°C	$C_2Cl_4H_2$, 161.8°C
0.20	2.79	1.46
0.50	—	2.38
0.50	2.85	—
0.69	—	2.75
0.80	3.05	(2.85) ^{a)}
0.60	—	(2.62) ^{a)}
0.30	—	(1.85) ^{a)}
0.40	—	(2.20) ^{a)}
0.15	—	(1.20) ^{a)}

a) Figures in parenthesis are inserted values from Fig. 2

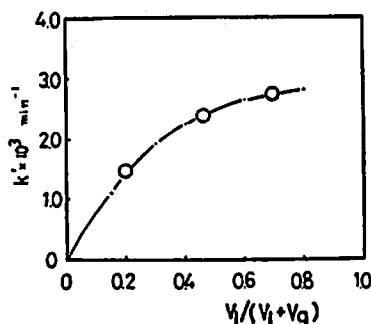


Fig. 2 Plot of k' vs. $V_l/(V_l+V_g)$ for the reaction of $\cdot NO_2$ with $C_2Cl_4H_2$ in CCl_4 at 161.8°C

161.8°Cでの気相での平衡(1)は大部分右に偏っている¹²⁾ので、気相中の四二酸化窒素を無視すると気相、液相を含めた二酸化窒素の物質収支は次の様に表わされる。

$$(2/k_1) \times [\cdot NO_2]^2 + (V_g/V_l) \times k_2 + 1 [\cdot NO_2] - [\cdot NO_2]_{total} \doteq 0 \quad (7)$$

ここに、 k_1 は四塩化炭素中の四二酸化窒素の解離平衡定数、 k_2 は二酸化窒素の気液平衡定数、 V_g および V_l は気相および液相部分の溶積、 $[\cdot NO_2]$ および $[\cdot NO_2]_{total}$ は液相中の二酸化窒素濃度および二酸

化窒素換算の全二酸化窒素濃度である。

さらに、 $[\cdot\text{NO}_2] = k'/k$ という関係を用いると(8式)が得られる。

$$8 = (2/k_1) \times (k'/k)^2 + (V_0/V_i \times k_2 + 1) \times (k'/k) - [\cdot\text{NO}_2]_{\text{total}} \quad (8)$$

V_0/V_i を変化させた実験を行い、 k' を測定して δ の平方和が最小になる k_1 , k_2 , k の組合わせを得ることができる。この目的のための電子計算機プログラム KES T 12 をつくり、これによって実際の推定を行った。最適推定の原理は先に速度定数の推定に用いた方法¹³⁾と同じである。実際の計算に当っては Fig. 2 から求めた挿入値 (Table 3) を使ってデータ数を増して計算を行った。この計算には k_1 , k_2 , k の推定のための初期値が必要である。しかも、初期値を最適値の近くに選ばないと最適推定値に収束しないという問題点がある。これらの初期値は Addison ら¹⁴⁾による $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{CCl}_4$ 系の蒸気圧曲線、Redmond ら⁹⁾の平衡定数の外挿値を用いて、Raoult の法則を仮定して近似値を求めた。以上の計算を行って下の結果が得られた。

四塩化炭素中での平衡定数 $k_1^{161.8^\circ} = 1.09 \times 10^{-3} \text{M}$

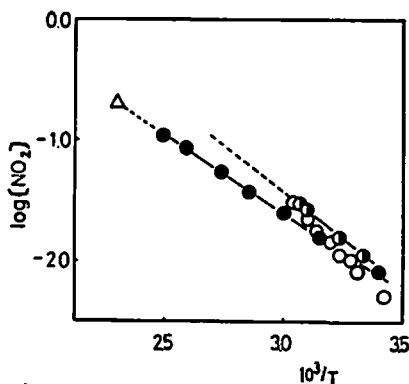
$\cdot\text{NO}_2$ の気相/液相間分配係数 $k_2^{161.8^\circ} = 1.94$

液相中の二次速度定数 $k = 1.27 \times 10^{-2} \text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

この時の誤差は $(\sum \delta^2/n)^{1/2} = 2.77 \times 10^{-2} \text{M}$ で全濃度 1.246M に較べて約 2.2% であり、かなり良好な適合の行われていることを示している。

二酸化窒素濃度は k'/k となり、 $V_i/V_0 = 1.0$ における $k' = 2.46 \times 10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, $k = 1.27 \text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ から 0.193M と推定された。

3-4 四塩化炭素中の二酸化窒素の濃度



- △ Kinetic Estimate
- Combination of kinetic estimate and ESR data
- Photometric method
- NMR⁶⁾

Fig. 3 Plots of $\log[\cdot\text{NO}_2]$ vs. $1/T$ in CCl_4
 $[\cdot\text{NO}_2]_{\text{total}} = 1.246 \text{M}$

161.8°C における $[\cdot\text{NO}] = 0.193 \text{M}$ と ESR による測定値を組み合わせると、Fig. 3 (A) に示した $\log[\cdot\text{NO}_2]$ vs. $1/T$ のプロットが得られる。この関係は(9式)で示される。

$$\log[\cdot\text{NO}_2] = -1.26 \times 10^3/T + 2.18 \quad (9)$$

Fig. 3 (B) に可視スペクトルによる測定値、Fig. 3 (C) に Redmond ら⁹⁾の結果を示した。

4. 考 察

四二酸化窒素を 1.246M 溶かした四塩化炭素中の遊離二酸化窒素濃度について Fig. 3 に示したデータが得られた。全体としては大体の一致が認められるが、特に温度勾配については各データにかなりの差が見られる。各方法の問題点について詳しく論ずることはできないが、二、三の点に言及することはできる。ESR による測定値の温度勾配は他の方法によるそれよりも小さい。これと同じ傾向は四二酸化窒素中の二酸化窒素濃度を測定した Steese ら¹⁵⁾の光学的方法のデータおよび Sone¹⁶⁾の磁化率法によるデータと James ら¹⁰⁾の ESR によるデータとの比較からも得られる。

速度論的方法で用いた全二酸化窒素濃度は室温付近での値であり、溶液の熱膨張による変化は考慮していない。

文 献

- 1) 吉田忠雄, 鷲波桂芳, 工火協, 29, 358 (1968)
- 2) 吉田忠雄, 山本富士男, 鷲波桂芳, 工化, 73, 519 (1970)
- 3) 吉田忠雄, 山下和郎, 鷲波桂芳, 工化, 73, 445 (1970)
- 4) 吉田忠雄, 若林孟茂他, 工火協誌投稿中
- 5) Cundall, J. T., *J. Chem. Soc.*, 67, 794 (1895)
- 6) Redmond, T. F., Wayland, B. B., *J. Phys. Chem.*, 72, 1626 (1968)
- 7) Hall, T. C., Blacet, F. E., *J. Chem. Phys.*, 20, 1745 (1952)
- 8) Addison, C. C., Sheldon, G. C., *J. Chem. Soc.*, 1958, 3142
- 9) Gray, P., Rathbone, P., *ibid.*, 1958, 3550
- 10) James, D. W., Marshall, R. C., *J. Phys. Chem.*, 72, 2963 (1968)
- 11) 佐伯和男, 東京大学工学部反応化学科卒業論文 (1972)
- 12) Hisatsune, I. C., *J. Phys. Chem.*, 65, 2249 (1961)
- 13) 鈴木康之, 吉田忠雄, 鷲波桂芳, 工火協, 32, 240 (1971)
- 14) Addison, C. C., Sheldon, J. C., *J. Chem. Soc.*, 1957, 1937

**Equilibrium Concentration of Nitrogen Dioxide in
Carbon Tetrachloride**

by Takeshige Wakabayashi, Tadao Yoshida
and Keiho Namba

The equilibrium concentrations of nitrogen dioxide in carbon tetrachloride have been determined by UV and ESR spectra, and by a kinetic method over temperature range of 17~128°C.

By the combination of ESR and the kinetic methods, the following correlation between the concentration of nitrogen dioxide [$\cdot\text{NO}_2$] and the corresponding absolute temperature T was observed, when the stoichiometric concentration of nitrogen dioxide is 1.246M and the volume ratio of liquid and vapour phases is 1.0.

$$\log [\cdot\text{NO}_2] = -1.256 \times 10^3 / T + 2.18$$

(Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)
