

アセトアルデハイドの酸化反応 (補遺)

酸化反応に伴ふ發熱效果

八 木 三 郎

〔I〕 緒 論

アセトアルデハイドの酸化に伴ひ、冷焰が発生する反応は、先づアルデハイドが器壁に吸着され、酸素と反応し過酸化物を生ず。此の過酸化物は又器壁の接觸作用に依つて分解する。

今若し反応管中に寒暖計を挿入したならば、過酸化物の生成反応は吸熱反応であらうが、後者の分解反応は發熱反応なる故に、反応管内の温度或ひは寒暖計のガラス表面の温度が上昇する筈である。勿論反応瓦斯よりの發熱量と、寒暖計の材質、水銀球等の熱容量を考へれば、寒暖計の指度が、氣體の温度に正しくは追隨し得ないであらうが、猶定性的に發熱現象を見得る筈である。熱電対はその熱容量は小であらうが、金屬材質のこれら反應瓦斯に對する特異な接觸作用が豫想され、而もそれが不明であるから使用を避けた次第である。

〔II〕 實 驗 結 果

i). 圖に示す如く、反應管中に 360°C の寒暖計を挿入し、第二報以下の實驗と同様にして反應させた結果は第一表の如くである。

Table I. Temperature change accompanying reaction (Reactions at 240°C)
Exp. No. 115.

P. (cmHg)	τ (sec)	Temperature change
21.93	2.64	} 0.5°C depression, and at the end of induction period 1.9°C sudden elevation.
19.94	2.77	
18.14	3.29	
16.49	3.51	
15.00	4.45	} 0.5°C depression, gradual elevation and at the end of induction period 1.5°C sudden elevation.
9.60	No expl.	
		} 0.5°C depression, constantly left for 10 sec; and then 2.1°C gradual elevation.

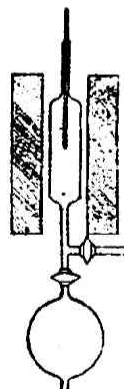


Fig. 1.

240°C に於いてアルデハイド-酸素 1:1 の混合瓦斯 21.93 cmHg を入れたるに、最初 0.5°C 温度降下した。之は勿論室温の瓦斯を入れたるための冷却であらう。此際 2.64 秒の誘導期間があつたが、此の間 240°C より 0.5°C 降下したまゝ指度は一定に止り、然る後急激に 1.9°C 上昇し同時に壓力變化及び冷焰發生を見た。そのまゝ數分間は一定の温度に留り後徐々に冷却された。以下順次初壓を減じて行ひたるに最初の降下、誘導期間中の停止及びそれにつゞく温度の急上昇は同様であつた。

ii). 初壓を減少し下限界壓に近付き 15cmHg の場合には最初 0.5° 降下し然る後徐々に上昇し始め、その途中 4.45 秒の後に指度は急騰し結局最初よりの温度上昇度は 1.5 度であつた。

iii). 又冷焰を発生しない緩徐反應の範囲の場合には最初 0.5°C 降下し後約 10 秒間そのまま止り後徐々に上昇を始め、約 30 秒の間に 2.1°C 上昇しそのまま一定に保たれた。

〔III〕 考 察

寒暖計がその熱容量が氣體のそれに比して大なるため、反應管内の温度變化に追隨し得ないであらうことは想像し得るが、反應瓦斯を導入した瞬間に 0.5°C 降下すること、及び ii), iii) の場合に發熱の起りつゝあることだけは指示してゐると考へられる。斯くすれば、i) の場合に於いて、混合瓦斯を導入したる後その誘導期間の間寒暖計の指度が一定に保たれるためには、反應系に於いて熱變化を伴ふ現象が全然起つてをらぬか、又は加熱冷却の兩作用が相拮抗してゐるかの何れかである。若し前者の場合ならば、常温の瓦斯が加熱反應管中に入りたる際 0.5°C 降下したるものが、徐々に 240°C 迄上昇して平衡に達すべきである。然るに iii) の實驗に示す如く約 10 秒間指示が全く停止してゐることは、むしろ此際ガラス表面に於いてアルデハイドが過酸化物になる如き吸熱反應が同時に起つてをり、氣體系が電氣爐より受ける加熱効果を拮抗して、指示が一定に保たれてゐると考へられる。而して初期反應の結果過酸化物が蓄積され、その分解發熱の効果が漸く現はれて、ii), iii) に見る如く徐々に寒暖計の指度が上昇し始める。i) の場合には誘導期間が短く過酸化物の分解に伴ふ發熱効果が、寒暖計に現はれる前に、その發熱効果と冷却効果との平衡が破れ、爆發を起し、指度の急激な飛動が見られるのであると考へられる。

〔IV〕 要 約

- 1) 以上の實驗結果に依りて、吸熱を伴ふ初期反應が存在すること。
- 2) 過酸化物の分解に伴ひ發熱すること、且つ反應系の熱容量と寒暖計のそれとを比較してこれらの熱變化は主に器壁か又はその附近に接して局部的に起るものと考へられる。
- 3) 而して過酸化物の爆發は、その分解に伴ふ逐次加熱並びに反應速度の加速に依る熱爆發であると推定し得る。

本實驗を行ふに當りて終始御懇篤なる御指導を賜りし堀場先生に厚く感謝の意を表す。猶本研究は文部省科學研究費に依りてなされたものである。

THE OXIDATION REACTION OF ACETALDEHYDE.

(Supplement.)

By SABURŌ YAGI.

The temperature change on the surface of glass was measured by means of the thermometer inserted into the reaction vessel. In the range where the reacting gas caused the explosion with cool flame, the temperature at first falls down by 0.5°C . and remains as it is during the induction period, and then on the generation of cool flame the temperature rapidly rises by 1.9°C . In the neighbourhood of the lower critical pressure the temperature falls at first and gradually rises until it does rapidly accompanying the generation of cool flame. In the case of slow oxidation without cool flame, the temperature falls and remains constant for about 10 seconds and then begins to rise for about 30 seconds, until it reaches equilibrium at the temperature higher than the original temperature by 2.0°C . These results show that the first fall of temperature may be ascribed to the introduction of the reaction gas at room temperature into the heated reaction vessel, and the fact that the temperature of the gas stops rising for several minutes, notwithstanding it should gradually rise by means of the electric furnace, may be explained by the assumption that a certain endothermic reaction competes with an exothermic reaction, for example, the catalytic decomposition on the glass surface. It is also concluded that when the heat effect by the decomposition of peroxide overpowers the cooling effect and the equilibrium between these two effects is broken up, cool flame is generated as the result of such a heat explosion.

*The Third High School, Kyoto.**(Received March 1st, 1945)*