

液体亜硫酸の中の化学反応

大阪大学工学部 戸倉 仁一郎

1. 大気汚染の張本人 SO_2

マッチをするとき、ツンといやな臭いのするガスがでる。これを吸込んだときの胸の苦しさは、どなたも御存知のことである。これが SO_2 ガス（アリツ酸ガス、正しくは二酸化イオウガス）である。

大気汚染の張本人はこのガスである。石炭、石油等の燃料の中にはかなりのS（イオウ）が種々の形で存在している。これをもやすと、 SO_2 ガスがでるのだ。

むかし、鉱害問題というのがよく起こった。これもやはり、金属精錬の際の排気や、排水中の SO_2 ガス、亜硫酸、硫酸の毒性によるものである。

2. 液体亜硫酸のはたらき

大気汚染の SO_2 を除去するためには、最大限の努力をすべである。けれども、大気から完全に SO_2 を除くことは簡単ではない。鉱害の問題はすでに解決されているのだから結局は、大気中の SO_2 はなくなる日が来ると、われわれは信じている。いまのところ、金属鉱山の排ガスは、アンモニアに吸収させ、亜硫酸アンモニアとし、更に空気酸化をして、硫酸アンモニア（硫酸、肥料）として回収される。この鉱害問題の解決は、金国で30万町歩の山林や田畑を救助したことになるという。

さて、この SO_2 ガスは、 -10°C にすると、簡単に液化する、透明なサラサラした液体である。常温でも、2～3気圧の圧力をかけると、液体になって了う。この SO_2 は、私の考えでは大へんな働らき者である。

いま、硫酸の原料としてつくられる SO_2 ガスは、多量の量（約300万トン/年）に上る。また、大気中の SO_2 ガスも、将来、回収可能であるとして、あわせて莫大の量であるが、これを化学反応の媒質あるいは溶媒、または反応の中間体にもっていくことは如何であろうか

また、イオウは世界的に低価格である。水以外のいかなる溶媒よりも、液体 SO_2 は安い。その上、用いかたによっては、 SO_2 は大へんな働らき者である。そのことを以下に述べる。

3. SO_2 の化学挙動と温度の関係

さて、 SO_2 が全般的に温度のちがいで、その働らきが

どのように変るかを示したのが、次の表である。

表1 SO_2 の物理定数

沸 点	263.08°K (絶対温度)
融 点	197.64°K
蒸 気 圧	1163 mm (0.0°C), 3.23 atm (20.0°C)
粘 度	0.0039 poise (0.0°C), 0.0043 poise (-10.0°C)
誘 電 率	13.8 (15.0°C), 17.27 (-16.5°C), 24.63 (-68.8°C)
蒸 発 熱	5960 cal/Mole (-10.0°C)
融 解 熱	1969, 1 cal/Mole (-75.5°C)
比伝導度	$\begin{cases} 3\sim 5 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} & -65.0^\circ\sim 20^\circ\text{C} \\ 1\sim 3 \times 10^{-7} & -17.0^\circ\sim 0^\circ\text{C} \end{cases}$
モル沸点上昇係数	1.45 Degree/Mole

表2 温度と SO_2 のはたらき方（常圧）

温 度 °C	型 態	化学挙動, その他
-70	固 体	非プロトン溶媒
-10		
0	液 体	ルイス酸
100		
	ガ ス	ラジカル受容体
	ガ ス	還元剤
	ガ ス	レドックス試薬
	ガ ス	ラジカル受容体
	ガ ス	酸化剤
	ガ ス	分解

SO_2 は温度によって複雑多岐な挙動をする。

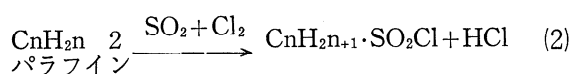
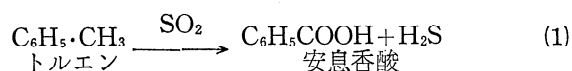
300°C 以上の SO_2 ガスでは、酸素、 O_2 の供与剤、Hの引き抜き剤であって酸化作用を呈する。

100°C のガスは逆に還元剤として用いられる。全体として（液体亜硫酸も含めて）ラジカル受容体として働らく。

ここで、 SO_2 が -10°C 以下では液体であり、加圧であれば、（臨界温度は 157.2°C ）かなりの高温度まで

液体として使用できること、プロトンをもたない溶媒（非プロトン溶媒）であり、ルイスの定義した意味での酸（ルイス酸）であることが、注目に値する。その上、S原子のもつ3d軌道は、ラジカルを受け入れるのに都合がよく、さらにスルホン結合の形成にも利用できる。

ガス状のSO₂も、仲々利用の道が多い、ここで、300℃以上では、SO₂は酸化剤として働らくことも興味があるが（たとえば、トルエンから安息香酸ができる）(1)式をみよ。また、パラフィンに光の存在で、Cl₂と共に作用させると、パラフィンのスルホクロル化合物ができる。(2)これらのことは、別の機会で述べる。



4. 液体亜硫酸 liq. SO₂ のベンゼンその他への選択性

liq. SO₂ 中に芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエンなど）はよくとけるが、パラフィン系炭化水素はとけにくい。このことを利用して、石油精製ができる。エデレヌ法というのがそれで、古くから行なわれた。-20°Fにおける脂肪族炭化水素（n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-ノナン）とベンゼン、トルエン、キシレン等及びSO₂との3成分系図は次に示すごとくである。

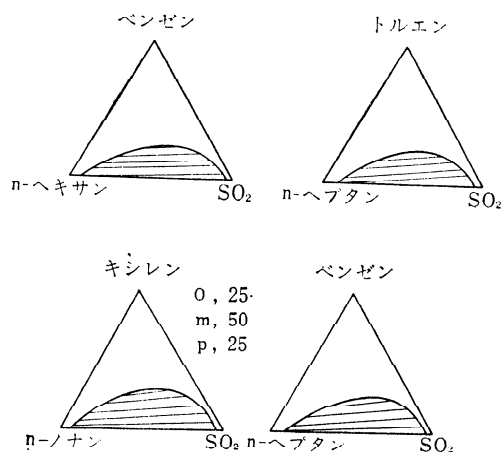


図1 -20°Fにおける脂肪族炭化水素—芳香族炭化水素—SO₂ 3成分系図

5. SO₂ の中では、反応が大へん早く進む

液体亜硫酸（liq. SO₂）はアニオンにつよく溶媒和することによって、liq. SO₂ にとけた化合物のイオン化を助ける。一方、カチオン或は炭素陽イオン（カルボニウ

ムイオン）は、溶媒和されないことによって、カチオンの反応は大へん早くなる。光学活性なアルキルハライドが、SO₂ 中で、ラセミ化することも古くから知られている。

早く進む反応の例としては、ベックマン転位、ワグナー—メーヤワイン転位、アルキル、クロロスルフィネートの分解、エステル化反応などが知られている。反応が早だけでなく極めて純粋な製品がえられる。

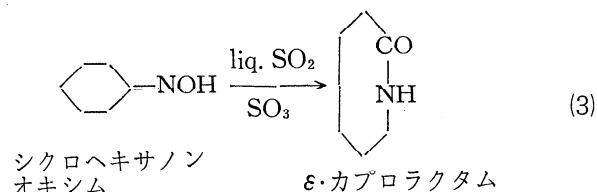
諸種の日常用いられる溶媒と比較したエステル化反応の例は、表3の如くである。liq. SO₂ 中では、ベンゼン中の速度の200倍、テトラヒドロフラン中の1000倍以上にもなる。

表3 l-メントールとアセチルクロライドから、l-メンチールアセートの生成速度 25°C

溶 媒	速度定数 k, l. mole ⁻¹ Sec ⁻¹
liq. SO ₂	6.95×10 ⁻²
ジメチルホルムアミド	2.66×10 ⁻³
ニトロメタン	2.17×10 ⁻³
クロロホルム	1.26×10 ⁻³
エチレンジクロライド	8.61×10 ⁻⁴
ベンゼン	3.56×10 ⁻⁴
トルエン	3.47×10 ⁻⁴
アセトニトリル	2.85×10 ⁻⁴
メチルエチルケトン	6.27×10 ⁻⁵
テトラヒドロフラン	5.05×10 ⁻⁵
四塩化炭素	0

7. カプロラクタムの製造

シクロヘキサノンオキシムの転位を、liq. SO₂ 中でおこなうと、-70°Cでも反応する。温度の調節もろくであり、97%以上の収率である。ラクタムはナイロンの原料であることは、周知の通りである。



liq. SO₂ 中に硝酸と次に SO₃ 徐々に加へ、これにシクロヘキサンカルボン酸を加へ、適当に加温すると、やはりカプロラクタムができる。これらは、liq. SO₂ の利用法として有望である。

