

# Hydroxyl amine disulfonate의 加水分解速度 및 그 活性化 energy에 關한 研究

金 恩 植

A Study on the rate and activation energy of the hydrolysis  
reaction of Hydroxyl amine disulfonate.

Kim Un-shik

## Abstract

The reaction conditions of the commercial synthesis of Hydroxyl urea N-sulfonate from the hydrolysis of Hydroxyl amine disulfonate are discussed as follows:

- (1) The rate law :  $-\frac{d}{dx} [HO \cdot N(SO_3^{--})_2] = k[HO \cdot N(SO_3^{--})_2] \cdot [H^+]$   
(2) The rate constant :  $k = 3.0 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$  (at 45°C).  
(3) The activation energy :  $\Delta E_{act.} = 20 \text{ kcal/mole.}$

## <目 次>

- |               |            |
|---------------|------------|
| 1. 序 論        | 3. 結果 및 考察 |
| 2. 實 驗        | 4. 結 論     |
| (1) 試藥 및 實驗器具 | 5. 參考文獻    |
| (2) 實驗方法      |            |

## I. 序 論

Acrylonitrile의 redox重合에 關한 研究 第1報<sup>①</sup>에서 redox重合開始劑로서 Hydroxyl amine monosulfonate 및 Hydroxyl urea N-sulfonate가 報告된 바 있다.

Hydroxyl urea N-sulfonate를 合成하기 爲하여 Hydroxyl amine disulfonate를 加水分解시켜 Hydroxyl amine monosulfonate를 生成시켜야 하는데, 比較的 低濃度이고 pH 거이 一定한 條件下에서의 Hydroxyl amine disulfonate의 加水分解反應에 對해서는 Niditch<sup>②</sup>, Candlins<sup>③④</sup>, Rutenberg<sup>⑤</sup> 등에 依해 報告된 바 있으나 이 加水分解反應은 pH에 依한 反應速度에 미치는 影響이 크다는 點을 考慮한다면, 一定 pH를 유지하기 困難하고 比較的 높은 濃度가 要求되는 工業的 合成에 있어서의 反應條件을 再檢討할 必要性이 있다.

이 報告에서는 比較的 높은 濃度에서 Hydroxyl amine disulfonate水溶液의 初期 pH를 調整하지 않은 경우와 初期 pH를 一定히 調整한 경우에 對해 그 反應速度와 Activation energy를 檢討하여 그 適用範圍를 決定하고 工業的 合成을 爲한 反應槽의 設計資料를 얻고자 한다.

## Ⅱ. 實 驗

## A) 試藥 및 實驗器具

① Sodium nitrite, Sodium bisulfite, Sulfuric acid, formaldehyde, Sodium hydroxide 는 Wako 特級試藥用.

② pH-meter(Backmann), Thermostate(Simazu).

## B) 實驗方法

① Hydroxyl amine disulfonate 水溶液의 調製.

$\text{NaNO}_2$  와  $\text{NaHSO}_3$  의 mole比 를 1:2로 한 여러가지 濃度의 水溶液을 調製하고 같은 黃酸으로 써 pH가 約 5로 되게 調節한後, 300ml 三角 flask에 넣고,  $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 미리 調節된 thermostate內에서 3min. 反應시킨後 ice box에서 急冷시킨다.

② Hydroxyl amine disulfonate의 加水分解의 反應速度測定.

(i) B—①에서 얻은 sample 一定量을 取하여 150ml 三角 flask에 넣고  $40 \pm 0.05^\circ\text{C}$ (또는  $45 \pm 0.05^\circ\text{C}$ )로 미리 調節된 thermostate에서 一定溫度에 도달시킨後  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 써 反應初期의 pH가 1이 되게 調整(또는 pH 未調整)하여 放置하고 5~15min. 마다 sampling하여 Blomo Blue를 指示藥으로 써 N/10—NaOH로 써 滴定하면 加水分解量( $x$ mole/ℓ)과 添加  $\text{H}^+$ 의 濃度( $b$ mole/ℓ)의 合計, 即  $[b+x]$ 를 求할 수 있다.

(ii) 添加된 total  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 濃度( $b$ mole/ℓ)는 (i)에서  $[b+x]$ 를 求하기 爲한 sample 一定量을 別途로 取하여 이 量의 約 10倍의 HCHO를 加하여  $70^\circ\text{C}$ 로 加溫하고 10分間 保存後 N/20—NaOH로 滴定한다.

(iii) Hydroxyl amine disulfonate의 初期濃度( $a$ mole/ℓ)는 飽和值에 있어서의  $[b+x]$ 와  $[b]$ 값에서 求할 수 있다. 即 100% 加水分解 했을 때  $[x]=[b]$ 이다.

## Ⅲ. 結果 및 考察

反應時間에 따른 加水分解反應에 關한 여러가지 結果를 Table—1 에 表示하였다.

Table—1. Hydroxyl amine disulfonate의 加水分解 data(pH未調整).

Sample No.	$t$ min.	$b+x$ mole/ℓ	$x$ mole/ℓ	$a-x$ mole/ℓ	$x/a$ %	$\ln \frac{(b+x)}{(a-x)}$ $\times \frac{1}{2.303}$	pH
No. 1	0	0.28	0	30.52	0	—	5.47
	16	0.28	0	30.52	0	—	5.28
	30	1.21	0.93	29.59	3.0	-1.3979	2.38
40°C, pH미 조절,	45	3.80	3.52	27.00	11.5	-0.8508	1.80
	60	8.75	8.48	22.10	27.5	-0.4045	1.49
	75	15.57	15.29	15.23	50.0	0.0086	1.20
a=30.52, b=0.28.	95	23.15	22.87	7.65	74.7	0.4814	1.09
	115	27.20	26.92	3.60	88.1	0.8779	1.06

	125	28.85	28.57	1.95	93.5	1.1688	1.00
	155	29.60	29.32	1.20	96.2	1.3918	1.00
	185	30.25	29.97	0.55	98.2	1.7404	1.00
	225	30.80	30.52	0	100.0	—	1.00
No. 2	0	0.20	0	15.30	0	—	5.72
	15	0.20	0	15.30	0	—	5.00
	30	2.50	2.30	13.00	15.1	-0.7167	1.82
45°C,	45	6.80	6.60	8.75	43.1	-0.1062	1.38
pH미 조절,	60	12.00	11.80	3.50	77.1	0.5349	1.20
	75	13.89	13.69	1.61	89.4	0.9360	1.14
a=15.30	95	14.70	14.50	0.80	94.7	1.2637	1.11
b=0.20	105	15.03	14.83	0.47	97.0	1.5069	1.10
	120	15.28	15.08	0.22	98.5	1.8408	1.11
	150	15.50	15.30	—	100.0	—	1.10
No. 3	0	25.26	4.14	24.46	14.5	0.0128	0.95
	5	32.42	11.30	17.30	39.5	0.2480	0.82
	10	38.40	17.28	11.32	60.4	0.5302	0.80
40°C,	15	42.22	21.10	7.50	73.7	0.7505	0.79
pH=1.02,	21	44.90	23.78	4.82	83.0	0.9694	0.78
	30	46.86	25.75	2.85	90.0	1.2161	0.77
a=28.60,	40	47.95	26.83	1.77	93.8	1.4330	0.78
b=21.12.	50	48.15	27.03	1.57	94.5	1.4864	0.78
	60	48.50	27.38	1.22	95.6	1.5999	0.78
	70	48.70	27.52	1.18	96.5	1.6160	0.78
	100	49.70	28.60	0	100.0	—	—
No. 4	0	15.50	2.05	11.70	14.6	0.1206	0.9
	5	21.80	7.35	6.40	53.5	0.5119	0.84
	10	24.50	11.05	2.70	80.5	0.9576	0.82
45°C,	15	25.70	12.25	1.50	88.0	1.2335	0.79
pH=1.0	20	26.20	12.75	1.00	92.7	1.4183	0.78
	30	26.90	13.45	0.30	97.6	1.9528	0.78
a=13.75,	40	26.80	13.35	0.40	—	—	0.79

b=13.45	50	27.10	13.65	0.10	99.0	2.4330	0.77
	60	27.20	13.75	0	100.0	—	0.76

Naiditch, Candlins, Rutenberg<sup>2-6</sup> 등의 報告에 依하면, 比較的 低濃度이고 一定 pH에 있어서 Hydr xyl amine disulfonate의 加水分解反應의 速度式은 다음과 같다.

$$-\frac{d}{dt} [\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3^{--})_2] = k[\text{HO}\cdot\text{N}(\text{HO}_3^{--})_2]\cdot[\text{H}^+]$$

단일 이 研究에서의 實驗條件에 있어서도 이 速度式이 그대로 適用될 수 있다고 假定한다면

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \text{가 成立하고 따라서 } \ln\left(\frac{b+x}{a-x}\right) = kt + \text{Const. 도 成立하여}$$

$\ln\left(\frac{b+x}{a-x}\right)$ 와  $t$ 를 plot한 curve는 直線關係가 成立할 것이다. Table-1의 結果에서

$\ln\left(\frac{b+x}{a-x}\right)$ 對  $t$ 를 plot해보면 Fig.-1과 같이 된다. Fig.-1에 있어서 curve I, II는 初期 pH를 調整하지 않은 경우의 것이고, curve III, IV는 初期pH=1로 調整한 경우의 curve이다. 이들

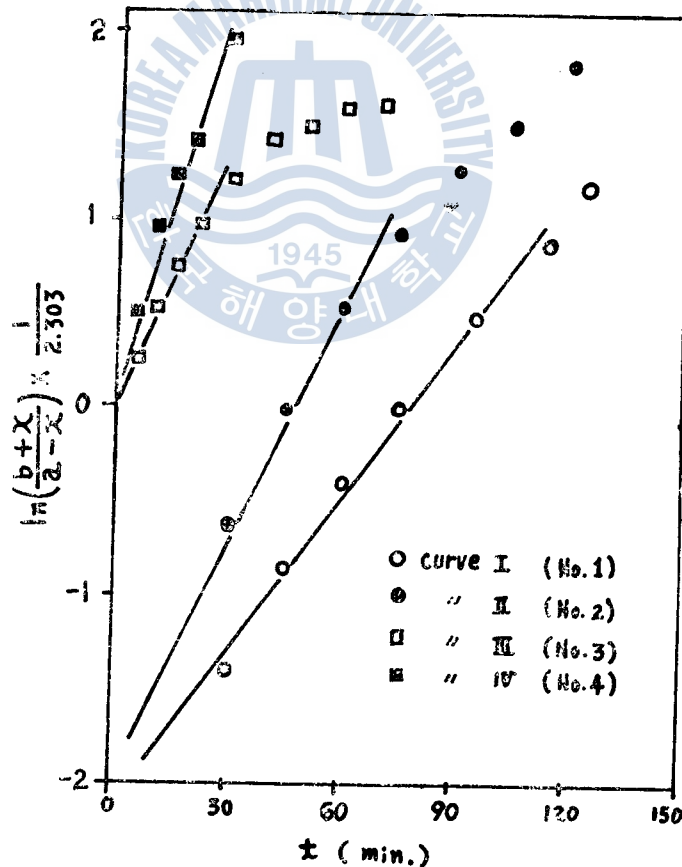


Fig-1.  $\ln\left(\frac{b+x}{a-x}\right)$  Vis. t curve

curve를 보면 모두가 加水分解率 80%以下에서는 거의直線인 關係를 갖고 있어서 上記 速度式을 그대로 適用할 수 있음을 나타내어 주고있다. 또 한편으로 Fig.—1의 curve I, II, III, IV로부터  $k$ 의 값을 각已 求해 보면 Table—2 과 같다.

Table—2.  $k$ 의 값

pH 미 조절	40°C 일때	$k_1 = 1.03 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$
	45°C 일때	$k_2 = 1.60 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$
pH=1로 조절	40°C 일때	$k_1' = 1.75 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$
	45°C 일때	$k_2' = 2.83 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$

또 Table—2의  $k$ 의 값으로 부터 activation energy  $\Delta E_{act}$ 를 計算하면,

$$\Delta E_{act} = R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{에서 Table—3 와 같은 結果를 얻을 수 있다.}$$

Table—3.  $\Delta E_{act}$ .

conditions	$\Delta E_{act}$ . (kcal/mole)
pH=1로 調整된 경우	18.7
pH 未調整인 경우	17.6

한편 Naiditch와 Yost<sup>®</sup>에 依하면 Hydroxyl amine disulfonate의 加水分解反應의  $\Delta E_{act}$ 는 17.6 kcal/mole로 報告되어 있다. Candlins와 Wilkins<sup>®</sup> 등은 Table—4와 같이 報告하고 있다.

Table—4. Hydroxyl amine sulfonate의 加水分解反應의  $k$  값과  $\Delta E_{act}$  값

compounds	$k(\text{sec}^{-1} \cdot M^{-1})$	$\Delta E_{act}$ . (kcal/mole)
$\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3^-)_2$	$3.7 \times 10^{-3}$	21.2
$\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3^-$	$6.5 \times 10^{-7}$	22.8

이 實驗에서 얻은 結果와 이들 文獻에 報告된 값을 綜合하여 여러가지 反應條件에 걸친  $k$ 의 값과  $\Delta E_{act}$ 의 값의 分布를 본다면,  $k$ 의 값은  $1.03 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$ 에서  $3.7 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$ 이고,  $\Delta E_{act}$ 의 값은 17.6 kcal/mole에서 21.2 kcal/mole까지 나타나고 있다. 여기서 이러한 값의 分布와 工業的合成의 與件을 考慮하면, Hydroxyl Urea N—Sulfonate를 合成하기 爲한 Hydroxyl amine disulfonate의 加水分解反應에 있어서는  $k = 3 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$  (at 45°C)로 주고,  $\Delta E_{act} = 20 \text{kcal/mole}$ 의 값을 주어 反應槽의 設計를 爲한 여러가지 計算을 함이 適當하다.

#### IV. 結 論

Hydroxyl urea N—sulfonate의 工業的合成을 爲한 Hydroxyl amine disulfonate의 加水分解反應

의 速度式, 速度定數 및 活性化 energy는 아래의 式과 값을 適用하여도 좋다.

1) 反應速度式:  $-\frac{d}{dt}[\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3^{--})_2] = k[\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3^{--})_2]\cdot[\text{H}^+]$

2)  $k = 3 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1} \cdot M^{-1}$  (at 45°C)

3)  $\Delta E_{act.} = 20 \text{ kcal/mole}$ .

### V. 參 考 文 獻

- 1) 金恩植, 申洪大: 釜山大學文理大學報, 11 249(1968).
- 2) Niditch, Yost: J. A. C. S., 63 2123(1941).
- 3) Candlins, Wilkins: J. C. S., 3625(1960).
- 4) Candlins, Wilkins: J. C. S., 4236(1960).
- 5) Candlins, Wilkins: J. A. C. S., 87 1490(1965).
- 6) Rutenberg, Holperin: J. A. C. S., 73 4487(1951).

