

超高圧下に於ける有機溶液反應

渡 邊 禎 三

〔I〕 緒 言

化學反應に對する壓力の影響に就ては十九世紀の初頃から研究されて居り、その後 Cohen, Moeveld¹⁾ 等の所謂 Piezo 化學の研究を始め Bridgmann, Conant²⁾ 等の超高壓を用ひた研究が行はれてゐるが、最近に至て Fawcett, Gibson, Perrin の三人が矢張同様化學反應に及ぼす壓力の影響に就て研究してゐる。之を茲に御紹介して見よう。

〔II〕 壓力 の 影 響

一體化學反應系に壓力が加へられたときはどんな結果になるであらうか、先づ第一に考へられることは壓力により反應速度が増大することである。此の原因としては色々考へられるやうであるが著者は次の三つを擧げてゐる。

(i) 反應系が壓縮される結果反應物質の濃度が増加する場合

之は併し氣體反應のときにのみ考へられることで溶液反應では考へ難いことである。何故ならば液相では壓縮率が氣相に比して小さいから壓縮により濃度の増加はあまり望めないからである。

(ii) 反應物質分子の衝突回數が増加する場合

反應速度は反應分子の衝突回數の函數であるが高壓下の氣相又は液相では之等の分子の占める容積が全容積に比得るやうになり衝突の確率が増し従つて反應速度が増すことが考へられる。

(iii) 加壓により反應系に與へられるエネルギーが活性化エネルギーの一部分となる場合

恒温壓縮の結果、反應系の得た位置のエネルギーが活性化エネルギーの一部分となり、反應物質は一層少いエネルギーで活性化し得るやうになつて、活性化した分子の數も多くなり、従つて反應がすゝむといふのである。

さて壓力の影響として著者の第二に擧げた事實は加壓により平衡が移動するといふことである。此の場合もし反應に容積變化のあるときは、Le Chatelier の法則によつて平衡は容積の小さい方へ移動することは明かであるが、容積に變化のないときも通常兩者の壓縮率が違ふから矢張平衡は移動するのである。尙加壓により反應物質の比熱従つて又熱容量の變化を起すときは矢張平衡が移動するといふ³⁾。

第三の影響として著者は Michels の考へた所の⁴⁾ 加壓による反應分子の電氣的な變化を擧げてゐる。即ち壓力が充分に加へられると分子が緊密に接觸してそのまわりの靜電場に變化を起し、分子の極性を誘發又は増加して、反應性を増したりイオン化傾向に變化を及ぼすといふ。此のイオン化傾向の變化することは Tammann も見てゐる⁵⁾。

〔III〕 反應の種類と壓力の作用

著者は溶液反應に及ぼす壓力の影響並びにその機構を研究する前に、先づ如何なる反應が加壓により反應を促進するかと考へて約50種の反應について研究し、次の結果を得た。

(1) 常壓で徐々に反應するすべての反應は高壓下でも反應が加速される。而して此の種の反應には次の2種がある。

(i) 觸媒の存在如何に關せず常壓で反應するもの
 (ii) 觸媒の存在では普通に反應がすゝむが觸媒がなくても徐々に反應がすゝむもの
 (i) の例として、ピリジンとセチルハライドとの反應がある。(ii) の例としては、弱い觸媒である酸の存在ですゝむ處の環狀アミンとベンツアルデヒドとの反應があるが、之等はいづれも加壓により反應が促進された。

(2) 觸媒なしでは常壓で進まぬ反應は、壓を加へても矢張反應しなかつた。

此の例としては、無水マレイン酸とベンゼン、トルエン、ナフタレンの如き環狀化合物との反應がある。同時に平衡が壓力を加へることによつて移動することも見てゐるが、此の結果矢張り壓力の影響の項で述べたやうな結果になつたが、何分此の實驗に用ひた反應は一つであるから確言は出来ない。

[IV] 溶液反應に及ぼす壓力の影響

此の影響を考へるには、今迄の速度式では不可能のことで、その機構等は到底知り得ない。之を知るためには既に常壓の下で研究され而も簡単な速度式に従ふものであるとされた處の溶液反應を取り、その速度恒數 k に對する壓力の效果を見なければならぬ。

諸速度恒數に對する溫度の效果は、Arrhenius の式で表はされる。

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad \left[\begin{array}{l} A: \text{Collision term} \\ E: \text{活性化エネルギー} \end{array} \right]$$

各溫度に於ける壓力の效果も、上式の A か E か或はその双方の變化で表はされるに違ひないが、果して此の點はどうであらうか。

尙又、最近の研究に依ると⁶⁾、溶液内に於ける二分子反應は次の二種に分けらるれといふ。

1. Normal Reaction, 2. Slow Reaction*

之等の反應と壓力との關係はどうであらうか。此の種類により壓力の效果が違ふならば、その差は如何なる點にあるであらうか。

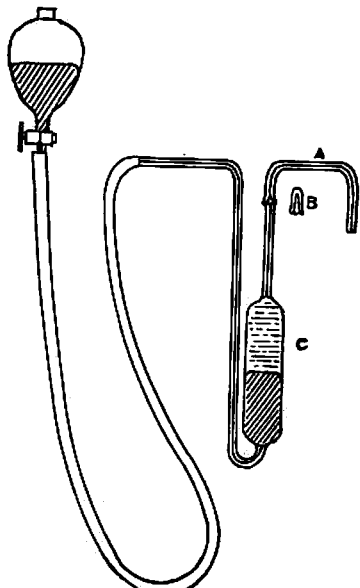
著者は之等の反應の中の二三の反應を選び以上の疑問を解かうとしてゐる。

實驗裝置

常壓の場合 左圖の如きものの C に A より試料を入れ、 A を除いて B で閉し、かくしたものを恒温槽に入れる。溶媒の沸點以上の實驗では試料を閉管中に入れて行ふ。

高壓の場合

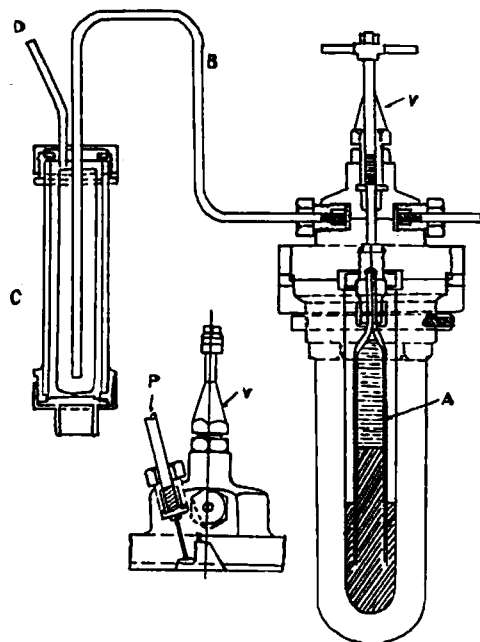
3000 Kg/cm² 迄の實驗裝置 第二圖の如き裝置を用ひる。始め C に試料を入れ、次に D からの壓搾空氣でニツケル管 B を通して A 内の水銀上に試料を移す。此のとき活栓 V を



第一圖

* Normal Reaction とは反應分子のみが溶液の全容積を占めるものとして計算すると Arrhenius 式の A が大約反應分子の衝突數に等しくなるものをいふのでイオンを含むものとされてゐる。

Slow Reaction とは同様に計算すると A に相當する値がずつと大きくなる反應即ち A の値が衝突數よりもずつと小なるもので中性分子の集合からなるといふ。



第二圖

著者は此の反応について常壓、2980, 5000, 8500 及び 12000 kg/cm² の各壓で實驗した。いづれの場合も試料を鹽酸の標準溶液に通じ、過狀の酸を苛性苛達でフェノルフタレン指示薬に依り滴定して溶液内に残つてゐるアルコールの量を知り、反應恒數 k を求めてゐる。恒數 k は次の式で計算される。

$$k = \frac{1}{t - t_0} \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a - x_0} \right)$$

茲に $a - x$, $a - x_0$ は夫々 t , t_0 時のアルコールの濃度 [g, mol/litre]

先づ 1 kg/cm² 及び 2980 kg/cm² の壓に於て、15°~30°C の各温度の k の値を求めたが、その結果 kp/k (kp は同一濃度の物質が同温 2980 kg/cm² のときに呈する k の値) が温度に無關係に一定であつた。即ち加壓による反應の加速は温度に無關係の様である。

尚各種の壓の下に行つた實驗結果は次の様である。

第一表 (アルコール—モル濃度溶液)

温 度	壓 kg/cm ²	$K'(\times 10^3)$ 壓に對して未補正	$K(\text{obs})(\times 10^3)$	$K(\text{calc})(\times 10^3)$
14.85	1	—	2.3	2.27
19.95	1	—	4.19	4.26
25.00	1	—	7.73	7.79
30.00	1	—	13.0	13.9
14.85	2980	4.23	3.65	3.57
19.95	2980	7.59	6.53	6.72
25.00	2980	14.4	12.4	12.3
30.00	2980	25.2	21.6	22.0
15.0	5000	5.6	4.6	4.65
20.0	5000	10.3	8.4	8.48
25.1	5000	19.4	15.9	15.8
30.1	5000	34.2	28.1	27.5
15.1	8500	6.1	4.7	—
20.0	8500	13.5	10.5	—
25.1	8500	22.0	17.1	—
30.1	8500	43.4	33.8	—
25.2	12000	25.2	18.6	—
30.1	12000	52.5	38.8	—

閉じる P は Cailletier 型の螺旋壓縮機に連り、之より油で壓を加へるのである。その壓は Bourdon Gauge で測る。一定時毎に V を開いて試料の一部を C に取出し、分析に供する。此の場合壓の低下を防ぐべきは當然である。

3000 Kg/cm² 以上の實驗裝置 此の實驗には所謂 I.C.I. 型の高壓裝置を用ひる⁷⁾。原理は Bridgmann のものと同様で、可動ピストンの一方に壓を加へて、他方で反應管を強壓するのである。

(1) ソヂウムエチレートと沃化

エチルとの反應

此の反應は常壓、酒精溶液で Hecht, Conrad, Brückner⁸⁾ や Marshall, Acree⁹⁾ により詳しく研究されて居り、之等の人は一様に此の反應が二分子的に進む Normal Reaction で、反應恒數がソヂウムアルコールの初期濃度と共に變り沃化エチルのそれには關しないと結論してゐる。

著者は此の反應について常壓、2980, 5000,

Arrhenius の式の A, E の値は上の $k(\text{obs})$, $k_p(\text{obs})$ の値から計算される。

$$1 \text{ kg/cm}^2: k = 1.28 \times 10^{13} e^{-20,740/RT}$$

$$2980 \text{ kg/cm}^2: k = 2.23 \times 10^{13} e^{-20,800/RT}$$

$$5000 \text{ kg/cm}^2: k = 1.32 \times 10^{13} e^{-20,340/RT}$$

之等* の k の値は上の表に $k(\text{calc})$ として擧げてある。以上の結果から見ると、反応は3000 気圧で1.6倍、1,2000気圧でも3倍に進行するのみである。そして E, A の値は或は増し、或は減じて圧効果がそのいづれに因つてゐるか不明である。

次に k に對するアルコレートの初期濃度の影響を見たが、圧効果はアルコレートの濃度の濃度と共に増すことがわかつた。

(2) ソヂウムモノクロールアセテートの苛性曹達による加水分解

此の反応は Hedelius¹⁰⁾ により研究されたもので、大體に於てよい二分子反応恒数を與へる Normal Reaction である。

速度恒数は普通の二分子反應の式から求められる。

第 二 表

温 度	圧 [kg/cm ²]	初 期 濃 度	K' (×10 ³)	K(obs) (×10 ³)	K(calc) (×10 ³)
40.1	1	0.125	0.419	0.422	0.425
50.05	1	0.125	1.31	1.32	1.34
55.0 (Hedelius)	1	0.1	—	2.05	—
60.2	1	0.25	4.86	4.93	—
60.15	1	0.125	4.06	4.12	4.0
65.0 (Hedelius)	1	0.1	—	6.08	—
70.15	1	0.125	10.8	11.0	10.9
80.25	1	0.125	26.8	27.5	28.2
80.0 (Hedelius)	1	0.1	—	23.9	—
90.0 (")	1	0.1	—	61.8	—
40.0	2980	0.125	0.941	0.855	0.851
50.1	2980	0.125	2.86	2.63	2.63
60.1	2980	0.125	8.43	7.79	7.76
60.1	2980	0.25	10.03	9.27	—
70.05	2980	0.125	21.7	20.1	20.4
80.25	2980	0.125	55.6	51.9	52.5
60.1	5000	0.125	12.3	10.9	—
40.0	7600	0.125	2.6	2.18	2.19
60.1	7600	0.125	20.5	17.4	17.4
80.0	7600	0.125	126.0	107.0	107.0
60.1	8500	0.125	23.2	19.4	—
40.0	12,000	0.125	4.35	3.47	3.47
60.1	12,000	0.125	32.7	26.3	26.3
80.0	12,000	0.125	186.0	151.0	151.0

1200気圧では約6.5倍になる。

* 之以上の高圧に於ける k の値は不正確であつたので之に對する A, E の値は茲に擧げなかつた。

$$1 \text{ kg/cm}^2: k=3.5 \times 10^{12} e^{-22,730/RT}$$

$$2980 \text{ kg/cm}^2: k=4.07 \times 10^{12} e^{-22,440/RT}$$

$$7600 \text{ kg/cm}^2: k=1.78 \times 10^{12} e^{-21,330/RT}$$

$$12,000 \text{ kg/cm}^2: k=1.02 \times 10^{12} e^{-20,710/RT}$$

此の k の値は上の表に $k(\text{calc})$ として擧げてある。之によると A の値が少し減するやうであるから、 k の増加は E の減少によるものと考へられる。

(3) ビリヂンと沃化エチルとの反応

此の反応は Norris, Prentiss¹¹⁾ により各種の溶媒を用ひて研究されてゐる。その結果此の反応は Slow Reaction であり、アルコール溶液では k の値が一定となり難く且つ多分水銀の化合物と思はれる沈澱が出来ることが見られた。併しアセトン溶液ではよい結果を得た。尙 Slow Reaction は普通溶媒の性質と密接な関係をもつ爲にヘクサン溶液についても研究した。 k を求めるには試料を酸の過狀に加へ、メチレンブルーとメチルオレンジとを指示薬にして苛性曹達で滴定し、遊離のビリヂンの量を求めた。

實驗結果は次表に擧げる。

第三表 (アセトン溶液)

壓 kg/cm^2	$t^\circ\text{C}$	初期濃度 [mols/litre 20°, 1 kg/cm^2]	K' 1 litre at 20°, 1 kg/cm^2	$K(\text{obs})$ 溫度, 壓を補 正せるもの	$K(\text{calc})$	(obs-calc) %
1	30.16	0.25	0.000849	0.000861	0.000895	-4.0
	40.04	0.05	0.00186	0.00191	0.00190	-0.5
	40.16	0.10	0.00188	0.00193	0.00192	+0.5
	40.03	0.25	0.00198	0.00203	0.00190	+6.4
	50.07	0.05	0.00357	0.00372	0.00390	+4.8
	50.16	0.10	0.00380	0.00396	0.00392	+1.0
	59.65	0.05	0.00818	0.00863	(0.00743)	(-13.9)
	60.01	0.10	0.00720	0.00760	0.00761	-0.1
2975	20.11	0.25	0.00296	0.00253	0.00255	+0.8
	30.07	0.25	0.00722	0.00620	0.00606	-2.3
	40.07	0.05	0.0158	0.0136	0.0137	+0.7
	40.03	0.10	0.0153	0.0132	0.0136	+3.2
	40.10	0.25	0.0162	0.0140	0.0137	-2.1
	50.15	0.05	0.0351	0.0304	0.0295	-3.0
	50.07	0.10	0.0331	0.0287	0.0294	+2.4
	59.10	0.05	0.0604	0.0526	0.0563	+8.9
	60.00	0.10	0.0735	0.0639	0.0599	-6.2
5000	19.30	0.25	0.00655	0.00531	0.00519	-2.1
	30.35	0.25	0.0157	0.0128	0.0131	+2.3
	40.00	0.125	0.0347	0.0284	0.0290	+2.1
	50.35	0.125	0.0804	0.0659	0.0644	-2.3
8500	19.80	0.25	0.0191	0.0146	0.0147	+0.7
	30.45	0.25	0.0508	0.0389	0.0393	+1.0
	40.00	0.125	0.120	0.0925	0.0901	-2.6
	50.35	0.125	0.268	0.206	0.200	+1.5

上の値から Arrhenius の式の A , E を求めると、

$$\begin{aligned} 1 \text{ kg/cm}^2: k &= 2.13 \times 10^7 e^{-14,390/RT} \\ 2975 \text{ kg/cm}^2: k &= 71.6 \times 10^7 e^{-15,350/RT} \\ 5000 \text{ kg/cm}^2: k &= 197 \times 10^7 e^{-15,510/RT} \\ 8500 \text{ kg/cm}^2: k &= 2490 \times 10^7 e^{-16,330/RT} \end{aligned}$$

之より計算した k の値は第三表に示した。

之等からわかるやうに、例へば 40°C では反応が3000気圧で7.2倍に、5000気圧では15.3倍に、8500気圧では47.5倍にも増進する。此の場合 A , E の値は共に變化することが大きい。

尚ヘクサン、アルコール、アセトンに溶媒として溶媒の影響も見たが、圧効果即ち k_p/k の値はアルコール溶媒のとき一番小さいやうである。

(4) 無水錯酸の酒精溶液によるエステル化

此の反応は各種の溶媒について、Moelwyn-Hughes, Rolfe¹²⁾ や Hinshelwood¹³⁾ により研究され、溶媒の影響については Menshutkin¹⁴⁾ や Soper, William¹⁵⁾ により研究されてゐる。反應速度は試料をフェノールフタレンを指示薬として重土溶液で滴定して求める。酒精溶液では反應は一次で溶液の熱による膨脹壓縮に對する補正がいらぬが、その他の溶液の反應では二分子反應で此の補正が必要である。

(酒精溶液)

第四表 (酒精溶液 0.1 N)

温 度 $^\circ\text{C}$	壓 kg/cm^2	K (obs) ($\times 10^4$)	K (calc) ($\times 10^4$)
20	1	3.24	3.06
30	1	7.98	8.22
40	1	21.4	20.7
50.5*	1	48.9	51.3
60.0*	1	117.0	114.0
70.2*	1	260.0	254.0
20	1000	6.12	—
40	1000	35.1	—
20	2000	12.8	—
40	2000	70.0	—
15	3000	16.3	15.8
20	3000	23.9	23.9
30	3000	51.2	53.5
35	3000	78.5	77.3

* は Moelwyn-Hughes & Rolfe の data

反應は3000気圧で6倍乃至7倍になる。

$$\begin{aligned} 1 \text{ kg/cm}^2: k &= 385 \times 10^7 e^{-17,550/RT} \\ 1000 \text{ kg/cm}^2: k &= 45.7 \times 10^7 e^{-15,900/RT} \\ 2000 \text{ kg/cm}^2: k &= 39.26 \times 10^7 e^{-15,400/RT} \\ 3000 \text{ kg/cm}^2: k &= 6.77 \times 10^7 e^{-14,000/RT} \end{aligned}$$

A , E の値が兩方とも著しく減するのは面白い。

(トルエン溶液)

第五表 (トルエン溶液 0.25 N)

温 度 °C	圧 kg/cm ²	K (未補正) (×10 ²)	K(obs) (×10 ²)	K(cal) (×10 ²)
20	1	0.054	0.054	0.055
40	1	0.2845	0.290	0.289
60	1	1.20	1.25	1.25
80	1	4.42	4.69	4.58
20	3000	0.2155	0.189	0.195
40	3000	1.24	1.10	1.07
60	3000	5.5	4.91	4.90
80	3000	19.8	17.8	18.2
40	5000	2.51	2.10	—
40	8500	16.1	13.0	—

反応は3000気圧で4倍, 5000気圧で7.4倍, 8500気圧で45倍になる.

$$1 \text{ kg/cm}^2: k = 1.3 \times 10^8 e^{-15,250/RT}$$

$$3000 \text{ kg/cm}^2: k = 8.5 \times 10^8 e^{-15,600/RT}$$

A は著しく増すが, E も亦わずかに増す.

(溶媒の影響) 各種の溶媒について研究した結果は次表の通りである.

第六表

溶 媒	温 度 °C	k' (1kg/cm ²)	k' (3000kg/cm ²)	$\frac{K'(3000\text{kg/cm}^2)}{K'(1\text{kg/cm}^2)}$
Amylether	40	0.613×10^{-2}	1.88×10^{-2}	3.07
Acetone	80	0.39×10^{-2}	1.27×10^{-2}	3.26
Toluene	40	0.2845×10^{-2}	1.24×10^{-2}	4.35
Hexane	60	3.64×10^{-2}	17.0×10^{-2}	5.6

上のやうに圧効果は溶媒によつて違ふが, いつも同じ程度である.

(5) フェニールベンチルメチルアリル, アンモニウム,

プロマイドの一分子分解 (クロ、ホルム溶液)

此の反応は Halban¹⁶⁾ により研究されたもので一分子的に行き, 且つ分解は完結すると考へられたが, 本実験により之は可逆で一気圧 25°C で 70% しか進まぬことが見られた. 但し温度が高ければ, もつと分解がすすむのである.

尚壓をかけても平衡は移動するので 25°C, 3000気圧では, 30% 分解するのみであつた.

次に k と溶液の濃度との関係を見たが, 溶液の濃度が 0.025 N のときの k の値は, 0.1 N のときの2倍になつた.

一分子恒数を計算するには特種の式が用ひられた. 今此の鹽の初期濃度を a, t 分後に反応した濃度を x とすると, 此の鹽の分解速度 $\frac{dx}{dt}$ は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x^2, \quad [k, k' \text{ は夫々分解, 合成の速度恒数}]$$

此の式を積分すると

$$k = \frac{1}{(4ax+1)^{\frac{1}{2}}(t_1-t_0)} \log_e \frac{2ax_1+1+(4ax+1)^{\frac{1}{2}}}{2ax_1+1-(4ax+1)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{2ax_0+1-(4ax+1)^{\frac{1}{2}}}{2ax_0+1+(4ax+1)^{\frac{1}{2}}}$$

茲に α は平衡恒数で $\frac{k'}{k}$ に等しく, x_1, x_0 は夫々 t_1, t_0 分後に分解した部分の濃度を表はしてゐる。

此の式により k の値を求め、クロ、ホルムの壓縮率をもつて補正をほどこしてゐる。

此の實驗結果は次表に擧げた。

第 七 表

温度 °C	壓 kg/cm ₂	初期濃度	α	K (obs) ($\times 10^4$)	K (calc) [*] ($\times 10^4$)	K'($\times 10^2$)
25.0	1	0.0975	7.97	3.23	3.16	0.258
29.95	1	0.0975	5.1	7.4	7.1	0.377
34.95	1	0.0975	2.21	15.8	15.85	0.350
39.9	1	0.0975	1.44	34.3	34.7	0.493
44.9	1	0.0975	0.64	74.5	73.0	0.478
25.0	2980	0.0975	75.5	2.16	2.24	1.63
29.95	2980	0.0975	34.0	5.1	4.9	1.74
34.95	2980	0.0975	16.8	10.7	10.9	1.80
40.0	2980	0.0975	10.6	22.9	2.34	2.43
44.9	2980	0.0975	7.37	47.6	48.9	3.51
25.0*	1	—	—	3.13	—	—
35.0*	1	—	—	15.55	—	—
45.0*	1	—	—	76.0	—	—
25.0	1	0.0249	—	5.95	—	—
34.9	1	0.0265	—	26.6	—	—
45.0	1	0.0255	—	118.0	—	—
25.0	2980	0.0247	39.7	3.95	—	1.57
34.9	2980	0.0250	—	18.0	—	—
45.0	2980	0.0226	—	91.3	—	—

* は Halban の data

上の結果より見る如く、此の分解は壓により抑壓されるのである。3000 氣壓のときの k の値は1氣壓のときより約1.5倍少い。

そして Arrhenius の式の A, E の値は

$$1 \text{ kg/cm}^2: k = 18.6 \times 10^{17} e^{-29,660/RT}$$

$$3000 \text{ kg/cm}^2: k = 6.0 \times 10^{17} e^{-29,200/RT}$$

A, E の値は高壓で共に減少してゐる。

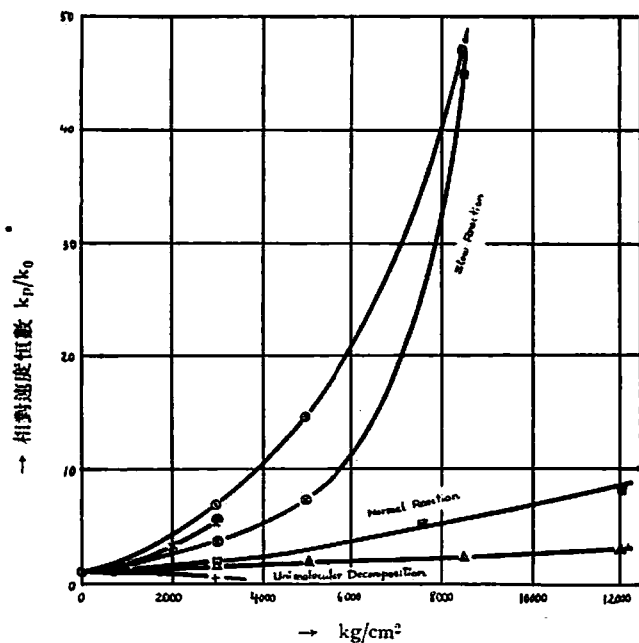
尚溶液の濃度の影響も見たが、初期濃度が減少すると共に、 k の値は大きくなつた。

以上數種の反應に就て研究した所を見るに、所謂 Normal Reaction と Slow Reaction とでは壓効果に違ひのあることがわかつた。即ち第三圖の如くである。

(i) Normal Reaction 此の反應は前にも述べた如く、イオンを含む二分子反應であるが、壓力を加へることによつて、わずかに反應が促進されるのみである。

(ii) Slow Reaction 此の反應は中性分子間の二分子反應であるが、加壓によつて反應は著しく促進される。

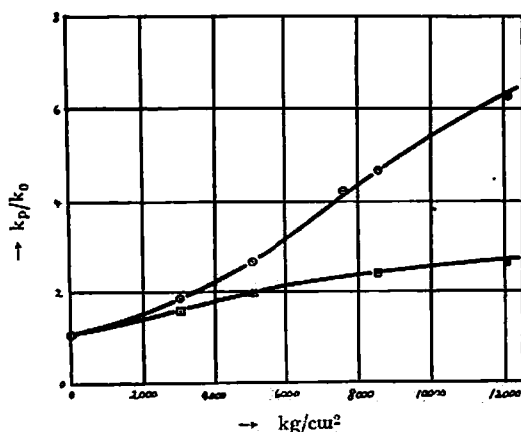
(iii) Unimolecular の分解 此の反應の壓効果は第九表に見るやうに、(i), (ii) の反應とは大



第三圖

◎ ピリジンと沃度エチル(アセトン溶液)40°C; ⊗ 無水醋酸と酒精(トルエン溶液)40°C
 × 無水醋酸と酒精(アルコール溶液)40°C; ⊕ フェニールベンゼンメチルアリルアンモニウム
 ブロマイドの生成 30°C; + 同分解(クロホルム溶液)30°C ● ナトリウムモノクロール
 アセートの加水分解(苛性ソーダ溶液)40°C; △ ナトリウムアルコレートと沃化エチル
 (酒精溶液)30°C

いに異つて居り、加圧することによつてかへつて反応が抑制されるのである。然しながら(i)の反応も之を詳細に見るときは、多分に壓によつて抑制される傾向をもつてゐるのであるから、(第四圖参照)結局(i)の反応も(iii)と同様の反応と見られる。



第四圖

◎ モノクロールアセートの加水分解 60°C
 ● ナトリウムアルコレートと沃化エチル(酒精) 30°C

[V] 溶媒の影響

無水醋酸と酒精との反応を各種溶媒を用ひて研究した結果、その圧効果は次の順であつた。(第六表)

ヘクサン, トルエン, アセトン, アミルエーテル

此の中最後のものが一番加圧による粘性の増加が大きいのである。然るに此のものが一番圧効果が少いから粘性が反応の加速に與かることは少いであらう。かゝる圧効果を説明する溶媒の性質は今の所わからない。

尚同上の反応を過狀の酒精を溶媒にして研究したがその結果溶質分子と溶媒分子との衝突數が酒精の粘性と比例して壓と共に増大することが考へられなくなつた。即ち粘性は大約 1000 kg/cm^2 で 1.6 倍に、 3000 kg/cm^2 で 3.2 倍に増加するが¹⁷⁾、Arrhenius の式の A 項は急速に減少してゐる。たゞ E の値の減少により反應速度が増進する結果を示してゐるのである。又此の E の値も減少の度が大き過ぎるやうで、眞の活性化エネルギーを表はしてゐるかどうか疑問である。何か茲に溫度の函數である因子が考へられる。要するにかゝる事實は溶媒が互に結合して性質が變るために起るのであらう。

[VI] 壓効果の本性

最近 Evan, Polanyi¹⁸⁾ が溶液反應に及ぼす壓力の影響を研究し反應分子の Transition State が Normal State で占める容積より小さいときには反應は壓を加へることによつて加速されるとなし Transition State で中性分子の集合からなる Slow Reaction は、Normal のときより容積が小さいから壓により加速されるが、イオンを含む Normal Reaction では、Transition State に於て結合による容積の減少と、イオンになつたために起る容積の増加とが互に消滅してゐる爲に壓による効果が少いと考へた。それ故壓によつて反應が抑制される (5) の如き分解の場合には、Transition State に於ける分解分子が Normal のときより容積が大きい爲であらうとしてよく説明される。

尚同氏等はもし Normal のときと Transition のときで容積が壓によつて變化しなければ、壓力の増加による $\log k$ の變化の割合は一定であるとしてゐるが、之は廣い壓力の範圍では首肯し難いやうである。例へば Slow Reaktion なる無水醋酸と酒精との反應では $\log kp/k_0$ と壓との關係が直線的に行つてゐるのである。

次に之等の壓効果が Arrhenius の式のどの項によるのであるかを検討する爲に此の式を次の如く書き換へて見る。

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}, \quad \left(\begin{array}{l} Z: \text{反應分子の衝突數} \\ P: \text{反應を起すに必要なエネルギーをもつ分子が衝突して反應を起す確率} \end{array} \right)$$

即ち $A \equiv P \cdot Z$ としたのであるが、溶液内の二分子反應に對しては Z が壓と共に大いに變はることはないから、A が變化するといふことは P が變化することに外ならぬ。

皆 Normal Reaction に於ては、P は一の位の値であるから結局 A の變化は大して壓効果の原因とならず壓による k の變化は主に E の減少によるのである。従つて [II] の (iii) の原因が此の場合首肯出来るやうである。

Inert 溶媒中の Slow Reaction では、A も E も壓の増加と共に増すそして A は亦 P の増加と考へられる。反應物質の一方の過狀が溶媒となつてゐる Slow Reaction では A, E は共に減するがその減り方が違ふ爲に結局の値は増加する。此の場合何か衝突の割合に及ぼす壓力の

効果による因子が導入されるべきであることは〔V〕にも述べた通りである。要するに Slow Reaction の圧効果の機構は不明である。

以上数種の反応を見るにどんな反応でも加圧により A, E の両者は共に増すか又は共に減するかである。此のことは P と E との間に何等かの関係のあることを想像させるものである。P の値は未だ完全には解つてゐないが Hinshelwood¹⁹⁾ は P は所要の衝突の間隔を長くしやうとする因子によつて増加するといつてゐる。

更に極最近著者はアセトン溶液中でアミンとアルキハライドとの Slow Reaction に於て研究し Slow Reaction の圧効果を究めやうとした。

第 八 表

反 應 物 質 壓	壓 (Kg/cm ²)	A ($\times 10^{-7}$)	E (cal/g.mol.)	Kp/K (60°C)
ピ リ デ ン と	1	1.96	12,540	6.78
沃 化 メ チ ル	3000	52.7	13,370	
ピ リ デ ン と	1	2.13	14,390	7.87
沃 化 エ チ ル	3000	71.6	15,350	
ピ リ デ ン と	1	26.6	16,740	6.16
正 沃 化 ブ チ ル	3000	653.0	17,650	
ピ リ デ ン と	1	79.1	18,610	9.60
異 性 沃 化 プ ロ ビ ル	3000	1322.0	18,990	
ピ リ デ ン と	1	1.33	15,700	8.14
正 臭 化 ブ チ ル	3000	91.5	17,100	
トリメチルアミンと	1	1.87	13,500	16.4
異 性 沃 化 プ ロ ビ ル	3000	59.8	13,940	
トリエチルアミンと	1	3.76	16,880	16.0
異 性 沃 化 プ ロ ビ ル	3000	417.0	18,170	
デメチルアニリンと	1	—	—	30.2**
異 性 沃 化 プ ロ ビ ル	3000	4840.0*	20,800*	

* は正確の値に非ず

** は 80°C のときの値なり

此の實驗結果は上の第八表の通りである。

此の結果に於ても Slow Reaction の特徴として、3000気圧で約10倍反應が加速される。そして之は Arrhenius の式の A の増加によると考へられる。併し衝突数は壓によつてそんなに大きく變はるものでないし、一方 Evan, Polanyi¹⁸⁾ は溶媒の粘性の増加は溶液がガラス状になる迄は衝突数に影響しないと述べてゐるから、A の増加は P の増加によることが結論され、前の研究で考へたやうな結果と一致するのである。更に實驗結果を詳しく見るに A 又は E と反應の加速との間には直接の関係はない様である。しかし壓効果と分子の複雑さとの間には関係があり同じアミンでも直鎖の長さが増すときは加速されることは少いが、側鎖のものは大きいのである。そして之等の加速度の違ひは全く分子内結合の緊密さによるので、之の力に打勝つて分子が相手の分子と結合することの難易によつて左右されるのである。此の事實は Hinshelwood¹⁹⁾ の述べた P の性質と相聯してゐる様で、茲にも P と反應の促進との間に関係が成立する。

〔VII〕 總 括

高壓を加へることによつて生ずる反應速度の變化を研究し、更にその速度の變化の因つて來る原因に就て數種の二分子反應を選んで研究した結果、Normal Reaction と Slow Reaction と

で反応の進行の度に大きな差異のあることがわかつた。

そして之等の反応の A, E の値を計算した結果 Normal Reaction ではその反応の加速は E の減少で説明されるやうであるが, Slow Reaction では A, E の値からでは説明され難く A, E は直接反応の加速にあづからず何かここに新しい因子が存在すべきであつて, もし存在すれば P も亦有力な因子であらうと考へられる。

文

献

- 1) Cohen, E., *Z. Phys. Chem.*, **84**, 41 (1913); **89**, 338 (1915); **92**, 433 (1917). Moelveld, A. L. Th., *ibid.*, **103**, 486 (1923); **105**, 455 (1923); **138**, 169 (1928).
- 2) Bridgman, P. W. & Conant, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **15**, 680 (1929). Conant & Tonberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1659 (1930). Conant & Peterson, *ibid.*, **54**, 629 (1932).
- 3) Deming & Schupe, *Phys. Rev.*, **37**, 638 (1931); **38**, 2245 (1931); **40**, 848 (1932). Krase & Meckey, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1060 (1930).
- 4) Michels, *Proc. Roy. Soc., [A]*, **127**, 258 (1930).
- 5) Tamman, *Z. Anorg. Chem.*, **182**, 353 (1929); **183**, 1 (1929).
- 6) Moelwyn-Hughes, "Kinetics of Reaction in Solution" (1933) Ch. IV.
- 7) 久米, 本誌 **11**, 3, 紹介.
- 8) Hecht, Conrad & Brückner, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 273 (1889); **5**, 289, 1890.
- 9) Marshall & Acree, *J. Phys. Chem.*, **19**, 589 (1915).
- 10) Hedelius, *Z. Phys. Chem.*, **96**, 343 (1920).
- 11) Norris & Prentiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3042 (1928).
- 12) Moelwyn-Hughes & Rolfe, *J. Chem. Soc.*, 241 (1932).
- 13) Moelwyn-Hughes & Hishelwood, *ibid.*, 230 (1932).
- 14) Menshutkin, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 1611 (1887).
- 15) Soper & Williams, *J. Chem. Soc.*, 2297 (1931).
- 16) Halban, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **41**, 2417 (1903).
- 17) Bridgman, P. W., "The Physics of High Pressure", 341 (1935).
- 18) Evan & Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 875 (1935); **32**, 1333 (1936).
- 19) Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1111 (1935).