

抄 録

1. 分枝鎖パラフィンの熱力学. 2,3,4-トリ

メチルペンタンの比熱, 融解熱,

蒸發熱, エントロピー

K. S. Pitzer 及 D. W. Scott, *J. Am. Chem.**Soc.*, 63, 2419~22 (1941).正-ヘプタン及び2,2,4-トリメチルペンタンに就
て著者の行つた研究 (*J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1224(1940))と同様にして2,3,4-トリメチルペンタンに
就て熱力学的研究を行つたのが本論文である. 2,3,
4-トリメチルペンタンの分子比熱は14.68°K~
323.59°K に於て1.946~62.64 cal./deg. に變化して
ゐる. 融解熱は2215±5 cal./mole deg. の値を示し
てゐる. 蒸發熱は7810±30 cal./mole である. エン
トロピーは386.5°K に於て115.99 cal./deg. を示し
てゐる.

物 質	B	σ_c	σ_i	I	$-3.5B$	$R \ln (I/\sigma_i \sigma_c)$	S^{298} (simpli- fied)	S^{298} (statist.)	S^{298} (exptl.)
2-Methylpropane	1	3	1	1	-3.5	-2.2	69.9	70.5	70.4±0.2
2-Methylbutane	1	1	1	1	-3.5	0.0	81.2	82.0	
2,2-Dimethylpropane	2	12	1	1	-7.0	-4.9	71.8	73.2	73.2±0.3
2-Methylpentane	1	1	1	1	-3.5	0.0	90.3	90.1	
3-Methylpentane	1	1	1	1	-3.5	0.0	90.3	90.0	
2,2-Dimethylbutane	2	1	3	1	-7.0	-2.2	84.6	85.7	
2,3-Dimethylbutane	2	2	1	1	-7.0	-1.4	85.4	86.5	
2-Methylhexane	1	1	1	1	-3.5	0.0	99.4	99.5	98.1±1
3-Methylhexane	1	1	1	2	-3.5	+1.4	100.8	101.3	
3-Ethylpentane	1	3	1	1	-3.5	-2.2	97.2	98.3	97.3±1
2,2-Dimethylpentane	2	1	3	1	-7.0	-2.2	93.7	93.4	92.3±1
2,3-Dimethylpentane	2	1	1	2	-7.0	+1.4	97.3	98.8	
2,4-Dimethylpentane	2	2	1	1	-7.0	-1.4	94.5	94.7	94.2±1
3,3-Dimethylpentane	2	2	1	1	-7.0	-1.4	94.5	95.4	94.5±1
2,2,3-Trimethylbutane	3	1	3	1	-10.5	-2.2	90.2	92.3	90.4±1
2-Methylheptane	1	1	1	1	-3.5	0.0	108.5	108.6	
3-Methylheptane	1	1	1	2	-3.5	+1.4	109.9	110.1	
4-Methylheptane	1	1	1	1	-3.5	0.0	108.5	108.1	
3-Ethylhexane	1	1	1	1	-3.5	0.0	108.5	109.3	
2,2-Dimethylhexane	2	1	3	1	-7.0	-2.2	102.8	102.9	
2,3-Dimethylhexane	2	1	1	2	-7.0	+1.4	106.4	105.9	
2,4-Dimethylhexane	2	1	1	2	-7.0	+1.4	106.4	106.3	
2,5-Dimethylhexane	2	2	1	1	-7.0	-1.4	103.6	104.7	
3,3-Dimethylhexane	2	1	1	1	-7.0	0.0	105.0	104.5	
3,4-Dimethylhexane (meso)	2	1	1	1	-7.0	0.0	105.0	105.5	
3,4-Dimethylhexane (racemic)	2	2	1	2	-7.0	0.0	105.0	104.2	
2-Methyl-3-ethylpentane	2	1	1	1	-7.0	0.0	105.0	105.2	
3-Methyl-3-ethylpentane	2	3	1	1	-7.0	-2.2	102.8	103.3	
2,2,3-Trimethylpentane	3	1	3	2	-10.5	-0.8	100.7	101.4	
2,2,4-Trimethylpentane	3	1	3	1	-10.5	-2.2	99.3	101.4	100.9±0.3
2,3,4-Trimethylpentane	3	1	1	1	-10.5	0.0	101.5	102.8	102.1±0.3
2,3,3-Trimethylpentane	3	1	1	1	-10.5	0.0	101.5	102.9	
2,2,3,3-Trimethylbutane	4	6	3	1	-14.0	-5.7	92.3	94.1	

一般に分枝鎖パラフィンのエントロピーは統計力学的に考へると、分子の其自體の廻轉に於ける對稱數と内部廻轉に於ける對稱數が直鎖狀のパラフィンと異なる可きである。従つて絶対エントロピーは分子の構造の異なる事によつて相違する事は明かである。此の關係を示す式は

$$S = S_n + R \ln 2 + R \ln (I/a_e a_t) - 3.5B$$

である。茲に S は分枝鎖パラフィンの絶対エントロピーで、 S_n は正-パラフィン (同分子量) のエントロピーである。 I , a_e , a_t は其々分子の異性體の數 (ラセミ化合物をも含む)、分子の外部廻轉の對稱數、分子の炭素スケレトンに於ける内部廻轉の對稱數である。 B は結鎖分枝の數である。上式に於て $R \ln 2$ の項に就ては正-パラフィンのみにて外部對稱數が2であるから、此の因子を加へたのである。上式には凡てのパラフィン異性體は同一の瓦斯比熱を有してゐると云ふ假定が入つてゐる。實際炭素數5或は6以上のものに於ては上式は極めて實驗値と良く一致するのである。前表はオクタンに就て上の簡單な式によつて計算された絶対エントロピーと、純統計力學的に求められた値と、實驗によつて求められた値との比較を行つたものである。(川北)

2. 原子狀酸素に依る炭化水素焰の分光學的研究

K. H. Geib, *Z. Elektrochem.*, 47, 275~6 (1941).

炭化水素の燃焼に依つて生ずる flame 中に於ける元素反應に關しては非常に多くの研究があるが、今日未だに分明ならざる點が多い。

Acetylene, Ethylene その他數種の炭化水素の燃焼焰の分光學的研究に依れば、是等炭化水素の發光スペクトルの特徴は可視部より紫外部にかけて OH, CH 及び C_2 の分子の帶狀スペクトルが存在する事である。尙 Vaidya は 1934 年 ethylene flame 中に於て、以上3種の帶狀スペクトル以外に 3000~4000 Å の間に強い diffuse band system を發見し、CH の分子をその emitter と推定した。これを通常 Vaidya band (V) と呼ぶ。

然るに 1931 年 Harteck 及び Kopsch の兩者は上記の如き水素に原子狀酸素を作用せしめた所、實驗條件が全く異なる (この場合壓力は 1 mmHg, 温度は略々室温であつた) にも拘らず、通常の燃焼により生ずる炭化水素焰と同様上述3種の band system の現

はれる事を發見し、更に兩者と Vaidya との協同研究により Vaidya band を發見するに至つた。

著者は是等炭化水素に於て若しも水素原子が band emitter の一要素をなすと假定すれば、D 原子を含む炭化水素に原子狀酸素を作用せしめた場合には、CH, OH 等の band system は當然位置のずれを生ずると云ふ見地より研究した結果 CH, CD, OH, OD 及び Vaidya band V_{II} , V_D の各種 band system の間に明瞭に位置のずれを生ずる事を見出し、是等炭化水素に於ては水素原子が band emitter の一要素をなす事を確め、Vaidya band の emitter を CHO-radical と推定する Vaidya の意見を支持するに至つた。

又 CH_3OH の燃焼による flame に於ては通常 OH band のみが強い intensity を有するとせられてゐるが著者は CH_3OD と原子狀酸素との反應に依る flame の研究に於て OH-emission の高々3%位が OD-emission に移るに過ぎぬ事を發見し、これより CH_3OH の OH-grupe が酸素原子と結合して OH-emission となる可能性は極めて少いと推定してゐる。

尙又著者は 1936 年來 H_2O_2 と酸素原子との急激な反應を研究してゐるが、この際 OH-emission が少しも現はれぬと云ふ事實を基とし、上述の CH_3OD と原子狀酸素との反應の結果より推察して H_2O_2 に於ては -O-II binding が強く、-O-O- binding が弱く酸素原子はこれを attack して反應は $O + \begin{smallmatrix} H \\ | \\ O-O \end{smallmatrix} \rightarrow O_2H + OH$ により行はれ、生成した OH-radical は最後の system に於ては OH-configuration として存在する爲であると結論してゐる。(早川)

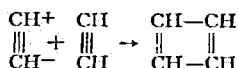
3. アセチレン光化學變化の機構

B. I. Dunicz, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2461~72 (1941).

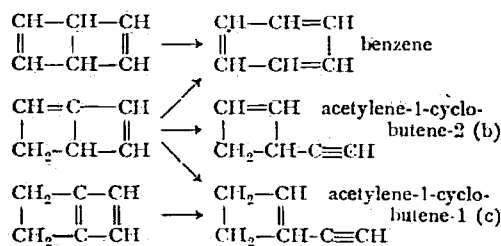
アセチレンの光化學的變化に就ては既に多くの研究がなされ、その生成物、反應速度、反應機構等が論ぜられてゐるが、著者は種々の反應方法、條件に於ける反應の進行をその系の吸收スペクトルをとる事によつて追跡し、以てその機構を明にせんとした。

I. 靜的方法 (a) C_2H_2 の壓力を變化 (5.5~341 mm) させた外に、 N_2 による稀釋、光源の變化、固體 C_2H_2 の場合等に就ても行つたが、生成物はすべて從來の結果と大體同一であつた。此の氣相に C_6H_6 をも生

ずる, (b) 従来ヴィニルアセチレン (V.A.) が反応の中間生成物であるとの説があるので純 V.A. 及び V.A. と C_2H_2 との混合氣體に就て行つた. 後者の反應は各氣體のみの場合と全く異つたスペクトルを示し, 此の際には C_6H_6 は生成せず, 恐らく divinyl acetylene 及び acetylene divinyl の如き揮發性脂肪族三重合體が出来て居ると考へられる. (c) C_2H_2 の光重合の際生成せる C_6H_6 と V.A. とよりナフタレンが出来るか否かと従来論ぜられて來た. 故に C_6H_6 と V.A.



により生じた電氣的な不整の勵起状態の cyclobutadiene であると思はれる. 之は更に C_2H_2 と反應して



三重合體を作る. (b), (c) なる化合物は I (a) に於て得られる吸収スペクトルに相當するものと思はれ, I (b) の脂肪族三重合體は之等の變化によつて生じたものと考へられる. 又 C_6H_6 と活性化アセチレンとの反應によりベンゼン核に結合した cyclobutadiene の構造が得られ, 之に C_2H_2 が結合してナフタレンを生ずる. 此の事は I (c) を説明する事が出来る. 此の反應の連鎖はベンゼン, ナフタレン等の芳香族炭化水素の生ずる事により破壊される. 従つて平均の連鎖の長さは安定な化合物との混合氣體につき行つたが, ナフタレンの吸収は出ず, スチレン構造を有する不明の化合物の生成を見た. 之に反して C_6H_6 と C_2H_2 との混合物では明にナフタレンの生成を見た.

II. 流動法 靜的方法で V.A. の現れなかつたのは, 生じた V.A. が直ちに C_2H_2 と反應し, その濃度が小なるためとも考へられるから, 生成せる V.A. が更に反應する機を少くするために低壓にして而も流動法にて行つた結果 V.A. の吸収スペクトルが得られた.

III. 間歇的流動法 反應により生ずる低級重合物を得るために, 一定時間毎に流動を行つた. 此の方

法によると C_2H_2 の重合は上の何れの場合よりも大であり, 又それ等の場合に見られなかつた中間生成物が現れた. V.A. に就ても行つたが何等の變化も認められなかつた.

以上の結果より C_2H_2 の光重合の第一段に V.A. の不安定異性體を生じ, 之が更に C_2H_2 と反應して高級重合體を作り, 若し此の反應があまり激しくない場合には一部が V.A. に變化するものと考へられる. 而して此の化合物は光の吸収により三重結合に分極を生じた C_2H_4 の次の如き反應とその活性異性體との生成の確率の比によつて決定される.

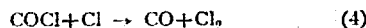
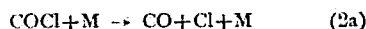
同様な反應がメチル及びジメチルアセチレンにも適用する事が出来る. Monodeuteroacetylene はアセチレンとメチルアセチレンとの中間的な収量を示し, dideuteroacetylene は芳香環を作つて反應の連鎖を終結せしめる性質が大である様に思はれる. (長谷川)

4. フォスゲンの光化學的生成の動力學

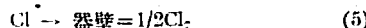
P. M. Fye 及 J. J. Beaver, *J. Am. Chem.*

Soc., 63, 2395~400 (1941).

フォスゲンの光化學的生成反應に關して従來多數の研究がなされたが, その機構として Bodenstein の提出せるものがある. (常溫及び全壓 200~600 mm. Hg).



此處に (3) 及 (4) の反應は遅く, (2) 及 (2a) により CO-Cl なる自由基は平衡を保つものと考へる. 又連鎖破壊反應 (4) は全壓が 20 mm 以下になれば



によつて置換へられる. 一方 Rollefson 等は (2a) 及 (2) なる平衡は保持し得ずとして (1), (2), (3), (4) なる機構を提出して居る.

本研究は (2a) に於ける M なる第三體の影響を究め, その機構を明にし, H₂ 反應の後期に於て現れる反應速度恒数の低下の原因を探究せんとしたものである.

M なる第三體が Cl_2 自身である場合には Bodenstein 及 Rollefson 兩機構による速度式が一致すべきである. 而も Cl_2 が第三體として有效な事は既に知

られて居るから、 Cl_2 以外の最も有効であると思はれる CCl_2F_2 を第三體として用いた。實驗結果は加へた CCl_2F_2 は全然反應速度に影響を與へない事を示し、従つて Bodenstein の機構が正しい様に思はれる。

反應速度恒数が反應の終結に近づくに従つて低下するのは、連鎖破壊が (4) から (5) へ移るためであると説明されて來たが、連鎖破壊が (4) のみの場合には、反應速度は光の吸収量の平方根に比例し、(5) のみの場合には吸収量に比例すべきである。従つて光の強さを變化する事により反應速度が變化する筈である。實驗の結果光が強くなれるに従ひ速度恒数の低下 (break) の始まる位置が延長される。而も此の break の始まる點は全壓とか、反應物質の初壓に關係するものでなくて、その點に於ける Cl_2 の壓及び Cl_2 と CO との壓の比に關係するものである事が判つた。即ち break に於ける Cl_2 , CO の壓を P_{Cl_2} , P_{CO} とすれば

$$P_{\text{Cl}_2} = k \left[\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{CO}}} \right]^{1/2} + B \quad (I)$$

k , B は常數である。

反應の最初の間は (4) が (5) に比較して大であるため (5) を無視し得るが、終結に近づくとき無視し得なくなり、此の時 break が現れる。此の事を考慮に入れた速度式は次の如くなる。

$$d[\text{COCl}_2]/dt = k'[\text{Cl}_2](-1 + \sqrt{1 + k''I_0[\text{CO}]})$$

次に (4), (5) による Cl の消失の速度は夫々

$$-(d\text{Cl}/dt)_4 = I_0$$

$$-(d\text{Cl}/dt)_5 = [K_2/k_3 K_{\text{COCl}}]^{1/2} I_0^{1/2} [1/\text{CO}]^{1/2}$$

光の強さの増加は (4) の反應を増し、break の位置が延長されるのである。又 break の起る點は (4) に比較して (5) が無視出来なくなる點、即ち (4) 及び (5) の速度の差が或一定値に達した時に現れるから

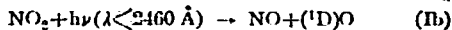
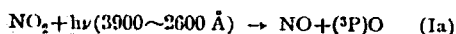
$$-\left(\frac{d\text{Cl}}{dt}\right)_4 - \left(-\frac{d\text{Cl}}{dt}\right)_5 = k' I_0 - k'' \left[\frac{I_0}{P_{\text{CO}}} \right]^{1/2} = \text{const}$$

I_0 は Cl_2 の濃度に比例する故結局 (I) を得。(長谷川)

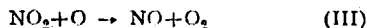
5. 過酸化窒素と他の瓦斯との反應

L. Harris 及 B. M. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2520—3 (1941).

NO_2 に紫外線を照射したときに、初期解離は次の如し、



即ち ^3P の平常酸素原子と、勵起された原子とを生ずる。この酸素原子は直ちに NO_2 分子と反應して、



なる反應をする。然し NO_2 の全壓が 1~10 (mmHg) の場合は他の反應は少いので、かゝる條件のもとで、他の瓦斯と混合し、光を照射したる場合の反應を見た。

1) メチルアルコール及鹽酸との場合、此の際何れも室温暗黒に於いて NO_2 とよく反應し、メチルアルコール (19.6 mmHg) 及び NO_2 (2.4 mmHg) の混合物では室温で24分間に98%反應する。 HCl との混合物もほぼ同様な速度で反應し、生成は NOCl である。

2) CO 及 CH_4 の場合

この二つの瓦斯は、室温暗黒では全く反應せず、 300°C 以上で暗黒反應が起り初め、 350°C では CO (5.0~6.0 mmHg), NO_2 (1.5~3.0 mmHg) の混合物は3時間で55%反應する。 330°C で紫外線を當ると同じ速度の反應がある。生成物は CO_2 及 NO である。放電管で作つた酸素原子よりは、やゝ速い反應を示す。 CH_4 に就いても同様である。

3) CS_2 及 C_2H_2 の場合

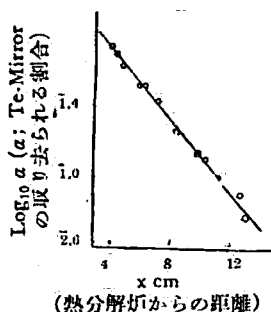
CS_2 と NO_2 とは暗黒反應なく、又 $4100 \text{ \AA}$ 以上長波長の光では反應しないが、 $3100 \text{ \AA}$ 以下の波長の紫外線では反應し、生成物は NO , SO_2 , COS 等である。 CS_2 と O 原子との反應と III 式の反應との速度の比は約2であり、後者反應の活性化熱が 2400 cal. であることより、 CS_2 との反應の活性化熱は 5000 cal. となる。 C_2H_2 でも $3100 \text{ \AA}$ 以下の紫外線が有効であり、生成物は NO , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 及びその isomer である。

(八木)

6. 自由メチル基と NO との反應

J. S. A. Forsyth, *Trans. Farad. Soc.*, 37, 312—18 (1941).

多くの有機化合物が熱分解に際して極く微量の NO に依り妨害作用を受ける事實は反應連鎖を探索する爲に廣く用ひられてゐる。さきに F. O. Rice は diethyl ether の熱分解に依つて生ずる自由メチル基の90%迄がメチル基である事を明かにした。依つて著者は diethyl ether の熱分解によつて生ずる自由メチル基と NO との反應を Paneth の Mirror (Te) により光電管を用ひて研究した。



第一圖

7.5 × 10⁻³ sec. と云ふ半減期を得た。

この値は Paneth 及び Hofeditz (5.8 × 10⁻³ sec.), Pearson (5.3 × 10⁻³ sec.) 等の値に比して多少大であるが、用いた石英管の性質、直径に依るものであらうと著者は考へてゐる。

次に NO の影響を見るに、種々異なる NO の分圧に於て log₁₀ α と x との関係は何れも第一圖と同様直線をなし、只直線の傾きのみを異にする事が分つた。第二圖は -d log₁₀ α/dx と NO の分圧との関係を示す。

同圖より次式を得る。

$$\frac{-d \log_{10} [\text{CH}_3\text{I}]}{dx} = k' + k''[\text{NO}] \quad (1)$$

尙圖より k' = 0.019, k'' = 0.155 なる事が分る。従つて(1)式より(2)式を得る。

$$\frac{-d \log_{10} [\text{CH}_3\text{I}]}{dt} = 98.8 + 168.4[\text{NO}] \quad (2)$$

[NO] in mmHg

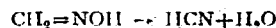
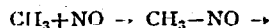
(2)式より自由メチル基の一次 spontaneous decay は速度恒数として 98.8 sec.⁻¹ を有し、自由メチル基と NO との反応の速度恒数は 168.4 sec.⁻¹ である事が分る。

尙著者は自由メチル基と NO との反応に就いて計算により $\frac{\text{衝突数}}{\text{反応数}} = 7.275 \times 10^4$ を得、 $\frac{\text{衝突数}}{\text{反応数}} = e^{E/RT}$ を用ひ R, T の値を夫々代入して 6.5 Kcal. と云ふ活性化エネルギーを得た。この値より見るに自由メチル基と NO との反応は室温でも充分速かに進行するものと云へる。

尙自由メチル基と NO との反応に就いて Hinshelwood 及び Mitchell は次の如く hydrogen cyanide

その結果 NO を加へない場合には第一圖に見る如き関係を得た。同圖より log₁₀ α 軸上 0.301 (自由メチル基の濃度減少量 50% に相當) の點は x 軸上 3.54 cm に相當する故、ガスの流速(計算値)より

の生成を暗示し、



Küchler (Z. physik. Chem., B. 42, 359, 1939) は反應生成物中に HCN を認めたと報告してゐるが著者の實驗に於ては反應生成物中に HCN を認める事は出来なかつたと述べてゐる。(早川)

7. 電解々離過程 III. 無機及び有機臭化物間の放射性臭素の交換

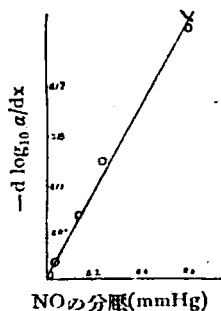
F. Fairbrother, J. Chem. Soc., 293-9 (1941).

前報 (J. Chem. Soc., 503 (1937)) にて AlCl₃ による Friedel-Crafts 反應に發生する HCl は AlCl₃ と放射性平衡にある事及び第三體がなくとも AlCl₃ と有機臭化物との間に Cl 原子の交換の起る事を認めた。今回は無機及び有機の臭化物に就いて Br 原子の交換を検した。

放射性 Br* は 5 kg ethylene dibromide を 200 mc. Ra-Be 源よりの中性子(徑 15 cm のパラヒンで取囲む)を衝突して得た。二三日照射後に出來た Br* を 1 g KBr 水溶液にて抽出し、AgNO₃ を加へ、放射性的の AgBr として沈澱せしめた。次に放射性的の AlBr₃* を作るには、その沈澱にその 3 倍量の Al 粉を混じ真空空中で 450°C に熱す。2Al + 6AgBr* = Al₂Br₆* + 6Ag が起り、揮發性の Al₂Br₆* が蒸發するので、それを冷いトラップに集める。同様に SnBr₄*, HgBr₂* をも作った。これらの放射性的の無機臭化物と液状又は CS₂ に溶かした有機臭化物との間に交換を起さしめたる後 (5~150 分) 兩者を次の二つの方法により分離した。(1) 有機の臭化物は室温で真空中では速かに蒸發するから、真空にして有機臭化物のみ液體空氣のトラップに集める。(2) 約 1.5 M-HNO₃ に混じ、無機臭化物を分解せしめ、有機臭化物を ether にて抽出する。放射能は Lauritsen 石英糸線電器を用いた。

用ひられた有機臭化物は C₂H₅Br, CH₃Br-CH₂Br, C₆H₅Br 等十數種であり、又それらの放射性を帶びたものと Au₂Br₆, SbBr₃, ZnBr₂, CuBr₂, AsBr₃, PBr₃, InBr₃, KBr, CaBr₂ 等との間の交換も檢した。その結果の主なるものは次の如くである。

(1) C₆H₅Br を除くすべての有機臭化物は Al₂Br₆ との間に Br 原子の交換を速かに起す。C₆H₅Br は高温 (100°C) では容易に起る。C₂H₅Br に際して驗



第二圖

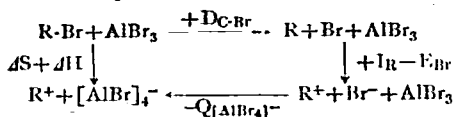
したるに、 $C_6H_5NO_2$ を加へれば交換反応は非常に遅くなる。これは $C_6H_5NO_2$ と Al_2Br_6 との間の複合物の生成により Al_2Br_6 の平衡濃度の減少によるのであらう。

(2) $SnBr_4$, $SbBr_3$ は Al_2Br_6 より交換能は低く、室温では反応性に富んだ有機臭化物との間に交換が起るのみである。

(3) Au_2Br_6 はかなりの交換能を有す。これは Al_2Br_6 と同様 dimer である事を考へればよい。

(4) 他の無機臭化物では交換は殆んど起らなかつた。

更にこの結果より交換反応の機構を論じてゐる。その大要は、交換反応には、先づ carbonium ion と complex metal halide ion との生成を考へる。例へば $2R-Br + Al_2Br_6 \rightleftharpoons 2R^+ + 2[AlBr_4]^-$ にて



を考へ、有機基のイオン化電位 (IR) と金属複合イオンの生成エネルギー ($Q_{[AlBr_4]^-}$) が交換反応を支配すると述べてゐる。(水渡)

8. 水溶液に於ける臭素 α -臭化プロピオン酸の交換動力學

W. Koskoski, R. W. Dodson 及 R. D. Fowler,
J. Am. Chem. Soc., 63, 2149-52 (1941).

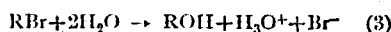
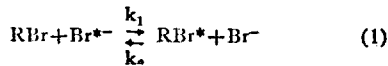
有機ハライドの交換反応は Walden 轉位, Friedel-Craft 反応や或る種のイオン化機構の研究に用ひられてゐるが、この反応は動力學的見地よりも興味がある。茲では放射性臭素を用ひて Br^- イオンと α -bromopropionic acid との交換反応を水溶液中で檢した。この場合、加水分解により反応は複雑となるが、その影響は交換反応と分離し得る。

放射性臭素の製法: 精製した butyl bromide に D-D 源よりの中性子を照射した。小量の $NaBr$ を含む水で抽出し、 Br^* (放射性) を濃縮する。48時間以上放置して、半減期34時間のもののみ残つた液に就いて實驗した。

1-N H_2SO_4 で酸性にした α -propionic acid 溶液と Br^- の濃度の測定された $NaBr$ 溶液 (Br^* 含有) とを混じ、一定温度に一定時間保つた後、寒剤で冷却して反応を止める。diethyl ether にて有機ハライドのみ抽出する。残つた水溶液中の無機ハライドは硝酸々

性液より $AgNO_3$ で沈澱せしめ Br^- の定量をする。抽出液は 0.1N $NaOH$ にて振つて有機ハライドを更に抽出し、煮沸して α -bromopropionic acid を加水分解し、残つた液に就いて上と同様に Br^- の定量をする。沈澱は雲母板の窓を有する ball-point counter にてその活性度を檢した。

今、交換反応を次の如く考へる。



(1) は二分子可逆反応、(2), (3) は一次不可逆反応と考へる。有機ハライド中に増加する活性度は、次式で現はされる。 (λ は減衰恒数: $k_1 = k_2$)

$$\frac{d[RBr^*]}{dt} = k_1[RBr][Br^*] - k_2[RBr^*][Br^-] - \lambda[RBr^*] - k_3[RBr^*] \quad (4)$$

有機ハライド、 Br^- , Br^* の初濃度を夫々 a , b , c , RBr^* の濃度を x とすれば、

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_1[ae^{-k_3t}][ce^{-\lambda t} - x] \\ &\quad - k_1x[b + a(1 - ce^{-k_3t})] - \lambda x - k_3x \quad (5) \end{aligned}$$

これより

$$k_1 = -\frac{1}{a+b} \ln \left[1 + \gamma \frac{(a+b)}{[RBr]} \right] \quad (6)$$

但し γ は有機ハライド中の活性度の全活性度に對する比を示す。

100°C の反應にて、 γ は時間と共に増加して約100分で極大となり、以後指數法則に従つて減衰し零となる。これより加水分解反應より交換反應の速度が大と考へられ、60分以内の γ の値を用ひ、(6)式より k_1 が求められる。その結果の主なるものは次の如くである。

(1) Br^- の濃度を10倍にしても k_1 は略等しい。即ち交換反應は bromide ion の濃度に比例す。

(2) H_2SO_4 の濃度 (有機酸のイオン化に影響すると考へる) を倍にしても k_1 は變らない。即ち不解離分子として反應すると考へる。

(3) 60, 70, 80°C の k_1 の値より、活性化エネルギー (E) として 20.9 Kcal を得た。且つ

$$\log \frac{k}{1/T} = \log [6.06 \times 10^{20} \sigma^2 (3\pi R/M)^{1/2}] - \frac{E}{4.57T}$$

式より有效衝突半徑を求めたに $\sigma = 1.3 \text{ \AA}$ を得た。この値は簡単な分子衝突説より期待される値及び Elliott 及 Sugden の alkyl bromide の交換反應に

得た値と一致す。

(水渡)

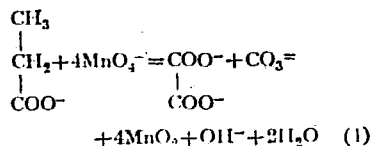
9. 放射性炭素による研究 (プロピオン酸の酸化)

P. Nahinsky 及 S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2275—6 (1941).

放射性炭素の内 C^{14} を tracer とする研究は相當あるが、それは半減期が21分である。Ruben 及 Kammen により最近(1941) 発見された C^{14} は半減期が103年以上と考へられ、それを tracer として用ふれば實驗が容易となる。その最初の一例にて、プロピオン酸の酸化反応の研究である。

(1) アルカリ性過マンガン酸鹽による酸化。

次の如くプロピオン酸根は蓚酸根と炭酸根とに酸化される。



これに続いて蓚酸根の低速酸化が起る。しかし或る條件(～100°, ～2M OH⁻)では蓚酸根と炭酸根の比が1に近づく程兩反應の速度を異にし得る。プロピオン酸の酸化機構を知る爲の一つとして、 CO_3^{2-} がプロピオン酸のどのCより出来るか興味がある。これを放射性炭素を用ひ直接に檢した。

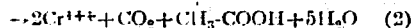
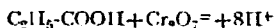
先づ活性なプロピオン酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}^*\text{OOH}$ を次の如くにして作った。1.58×10⁻³ mole の C^*O_2 (C^{14}) と 6×10⁻³ mole の $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ をエーテル中で室温で30分間振盪する。過剰の Grignard 試薬を水で加水分解したる後、過剰の Ag_2SO_4 にて AgBr を沈澱せしめ、 H_2SO_4 酸性にした溶液より蒸氣蒸溜にてプロピオン酸を分離した。約90%の C^*O_2 が $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}^*\text{OOH}$ になった。

次に 9×10⁻⁴ mole の $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}^*\text{OOH}$ と 4×10⁻³ mole の NaMnO_4 とをアルカリ性(2N-NaOH)にて100°C 3時間作用せしめ反應(1)を完結せしめた。過剰の MnO_4^- を低温にて H_2O_2 で還元し、 MnO_2 とし沈澱せしめる。溶液は酸性にし、 CO_2 を N_2 gas にて追ひ出し、それを Ca(OH)_2 にて吸収定量した。蓚酸根は Ca(COO)_2 として沈澱する。この兩者に就いて放射性を Geiger 計數管で測定した。その結果は

	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
moles	9×10 ⁻⁴	9.7×10 ⁻⁴
count/min.	45±3	136±3

にて CO_3^{2-} の25%がプロピオン酸の COO 基より來る事が解る。

(2) 酸性クロム酸による酸化



この反應は 18N- H_2SO_4 酸性にて、100°C 3時間で完結する。前と同様にして、 CO_2 は吸収定量、 $\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOH}$ は蒸氣蒸溜にて分離した。結果は

	CO_2	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOH}$
moles	1.2×10 ⁻³	4.6×10 ⁻⁴
counts/min.	158±5	0±2

にて、 CO_2 は COOH 基と α -炭素との間の結合の切断により出來ると考へられる。(水渡)

10. 酸素による亞硫酸イオンの酸化速度

E. C. Fuller 及 R. H. Crist, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1644—50 (1941).

首題の反應は正及び負觸媒により影響されることは既知の事實である。而もこの反應は觸媒を何等添加せずとも自動的に進行する。この原因としては從來水に溶存せる極微量の銅イオンが促進作用を行ふものと考へられてゐる。

著者等は使用する水及び藥品を充分精製し、觸媒となるべき不純物を可及的に取除いて、反應速度を酸素の吸収量により 25°C で測定した。この場合酸素壓は一氣壓で溶液は常に酸素により飽和せしめる。

(純粹な反應) 先づ觸媒を何等添加せざる場合に就いて反應速度を測定したる處、亞硫酸ナトリウムの濃度が 0.001～0.015 M の範圍に於て亞硫酸イオン濃度に關し嚴密に一次反應で、速度恒數の値として 0.013 (sec⁻¹) を得た。この値は從來の結果と非常に相違するが、之は著者等によれば從來反應容器にゴム栓を使用し、又實驗試料の精製が不十分であつたことに原因するものと考へられる。

(抑制物質の添加) 抑制物質としてマンニツトの負觸媒作用を檢したるに Bäckström (1927) の式を若干變形せる抑制速度式が 10⁻²～10⁻⁷M のより廣範圍で十分適用せらるゝことを見た。

(銅イオンの添加) 10⁻⁹M 以下では反應速度に對して影響は見られないが、10⁻⁸M と 10⁻⁶M とでは後

者の場合 100% も反応速度が大となる。併し $10^{-8}M$ 以上に銅イオン濃度が大となつても $10^{-8}M$ の場合に比し殆ど変化が見られない。之は亜硫酸イオンの加水分解によつて生ずる OH^- イオンが銅イオンと結合して水酸化第二銅を生ずる爲であると推定される。この假定は又實際反應の進行と共に反應速度が漸次大となる事實によつても支持される。即ち亜硫酸イオンが硫酸イオンに酸化されると共に溶液は鹽基性を減じ、ために水酸化第二銅の溶解度が増加すると考へる。

この場合銅イオンの非存在にても起る反應と銅イオンの存在によつて起る反應が平行して反應が進行するものと考へると、銅イオンによる反應に對する速度恒数の値として $2.5 \times 10^6 (l.m^{-1}sec^{-1})$ が得られる。

(酸の添加) 酸として硫酸を亜硫酸溶液に加へると、之に應じて酸性亜硫酸イオンを生じ、それと同量々亜硫酸イオンの濃度が實際上減少する。この場合の反應速度は $pH=8.8 \sim 8.2$ では変化はないが、 $5.9 \sim 3.2$ となるに従ひ反應速度は減少して来る。之は從來より知られた事實であるが、この原因として著者等は酸性亜硫酸イオンは全然酸化されず亜硫酸イオンのみが酸化されると考へる。更に反應速度は水素イオン濃度の平方根に正比例すると假定すると實驗結果が良く説明される。(松山)

11. パラフィン蠟の分解速度

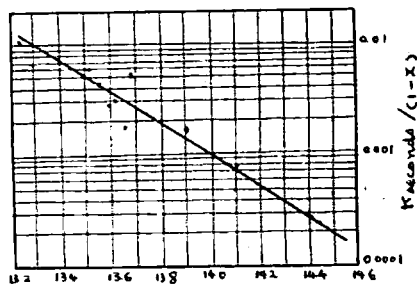
L. B. Bragg, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 376 (1941).

熔融點 $50^\circ C$ の市販パラフィン蠟を小規模の flow type の装置で温度 $420^\circ \sim 480^\circ C$ 壓 $490 \sim 1870 l./Sq. Inch.$ でクラッキングを行つた。

Butan より高級のパラフィン系炭化水素のクラッキングの反應速度恒数の値については現在迄報告がない。研究を純粋な化合物に限定すべきであつたが、容易に使用し得るものである單純なる炭化水素中で一番代表的なパラフィン蠟を用ひた。又蠟を用ひたのは分析が容易に且つ精確に行はれるためであつた。操作にあつては注意深く調節された壓力と温度のもとにクラッキングを行つた。反應後の分析は低分子量の分解炭化水素の分離並に除去は蒸溜により又分解並に重合によつて出來た高分子量の炭化水素は Ethylen dichlorid による抽出により分離除去した。

温度と壓力は時間をもととして平均したものであ

る。反應温度は反應室の三つの場所に於ける平均値である。瓦斯の分子量は理想氣體の法則が壓力の小範圍で適用出來るものとして、密度と壓力から計算した。水蒸氣蒸溜によつて蒸溜したものは溶解して居る蠟に對しては溶解曲線を用ひて補正した。蠟の分子量並に炭素原子の数は、その平均値をとつて分子量 337, 炭素原子 23.9 とし Callingaert Dabis の Cox の線圖を擴張して假想的パラフィン $C_{23.9}H_{49.8}$ の臨界温度 $529^\circ C$ 臨界壓 920 mm を得た。- $RT_c/P_c V_c$ の値は 3.85 であり、臨界密度は $0.234 g/cc$ である。故に $V_c = (82.07 \times 802 / 12.0 \times 3.85) = 1425 cc$ 又は $V_c = 337 / 0.234 = 1440 cc$ となる。之等の値を平均して $V_c = 1432 cc$ を得た。Young の isopentan のとき得た Data よりパラフィン蠟の V_R の値を得た。従つて $V = V_c \times V_R$ として得た。反應室並にフレンチの容積は温度による膨張に對して補正した。反應時間は反應室の容積並にに所定の壓力温度のもとに單位時間に反應室を通過した蠟の容積より計算されたものである。反應速度恒数の値は次の方程式より得た。 $K = \frac{2.303}{\theta} \log_{10} \frac{1}{1-x}$ 反應速度恒数は最初の分解速度を得る様に補正した。絶對温度の逆数に對して反應速度恒数の補正值を對數目盛にとると下圖の様に



パラフィン蠟の分解反應速度恒数

最もよい直線は實驗誤差以上にづれてゐない。反應速度に與へる温度の影響は Arrhenius の式により次の様にあらはされる。

$$\ln k = (-64.386) / RT + 16.713$$

壓力は反應速度に影響を與へない様に思はれる故に、反應は單分子反應のように思はれる。(正田)

12. ガソリンの燃焼熱の測定

W. H. Jones 及 C. E. Starr, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 287-90 (1941).

斷熱式の bomb-calorimeter が用ひられた。之は

二つの valve のついた酸素ポンプ、攪拌機を備へた calorimeter-bucket, 断熱条件を保持するための water-jacketed-case とからなつてゐる。Water-jacket の温度は二つの 3-junction thermocouples と galvanometer によつて calorimeter-bucket の温度に調節する。温度上昇測定にはベックマン温度計 或は白金抵抗温度計を使用する。酸素は少なくとも 99.8% 以上の純度を有する物を用ふ。試料容器にはガソリンは揮発性の強い炭化水素を相当含んでゐるので試料を十分に充滿するために便利な調剤上用ふ所の Capsule を用ふ。引火線は純鐵 combustion-cup は Pt, 或は Ir. で作つた深さ約 3.75 cm の物を使用する。cup は浅くても充分燃焼は起るがゲラチン capsule 内に密封した試料に對しては深い方が尙完全な燃焼が得られる。水當量の補正は安息香酸を使用する。

操作は大體標準的な方法である。試料の正確な重量を得る爲に次の如くする。Capsule が最初封をした箱から取出されるとガソリンの燃焼熱に對する capsule の補正項を作るために先ず數個の capsule について燃焼熱を測定する。同時に殘つた capsule を秤量して濕氣を吸収する結果重量變化を起し capsule の燃焼熱の計算に誤差が生ずるのを防ぐ。試料を capsule 内に入れるには capsule の蓋を僅かに水で濡らして密封し秤量する。ガソリン試料は氷中で冷やしておいて注射器中に取り密封した capsule 内に注入する。Capsule 内の空氣は今一つ注射針で開けた小孔より出る。Capsule が完全に充滿したならば二つの孔はコロチオンの小滴で密封する。このコロチオンの量は取るに足らぬ物である。

試料が完全に充滿されたならば capsule を combustion cup の底近く鐵の點火線で吊るす。酸素の壓力に就ては Jessup, Richards 及 Jesse は種々の壓力を推賞してゐるが、結局ガソリンの實驗には 30 氣壓を用ふれば最も終始一貫完全な燃焼が得られると云

ふことが判つた。

試料に點火されたならば次で起る温度上昇の間 jacket の温度は bucket の温度の 0.1% 以内で thermocouple と galvanometer により調節される。

更にガソリンの燃焼熱の測定に對し望まれる正確度と云ふ物には次の様な許容量が必要である。即ち、

試料と capsule の重量 ± 0.1 mg.

Calorimeter の水の重量 ± 0.1 gr.

Bucket の温度の読み $\pm 0.001^\circ\text{C}$.

観測した燃焼熱量に對して點火線の補正と、N.S. の酸化により生じた酸の補正を行ふ。

Net 燃焼熱量は生成した水の蒸發熱を Gross 燃焼熱量より補正することにより得られる。之は combustion analysis の方法によりガソリン中の水素の重量%を實際に測つて得られる。

更に燃焼熱を決定するためにガソリンのもつと簡單に得られる他の data と燃焼熱との關係を求める。今燃焼熱量とガソリン中の水素の重量%との關係を求むるに、之には先ずガソリンより沸點の低い純粋な炭化水素の文獻より得たる燃焼熱量を縦軸に水素の重量%を横軸にとると圖の如き直線關係が得られる。實測したガソリンの燃焼熱量と水素の重量%の關係も大體之を満足する。故にガソリンの水素の重量%を求めてこの圖よりガソリンの燃焼熱量が決定され得るのである。

(橋本)

