

抄 録

13. 水素、水及びアンモニア中に於ける
低速水素イオンの散亂A. S. Russell, C. M. Fontana 及 J. H. Simons,
J. Chem. Phys. 9, 381~7 (1941).

既に Simons 及 Seward が Hg 等の電子親和力を實驗的に測定することが出来た。著者等はこの方法を改良してプロトンの種々の分子に対する親和力を測定した。この方法の原理に古典力學が用ひてゐるので電子の場合よりプロトンの方が都合がよい。親和力の測定はイオンの溶解のエネルギーの計算の一方法となる。

装置は次の部分より出来てゐる。低速イオン源、イオンを収斂してイオン線とする部分、磁石、任意の質量及び速度の線を選択する孔、一定圧力の散亂室中に於てイオン線より散亂して偏倚するイオンの割合を測定するフアラデー箱よりなる。イオン源は 0.2—0.5mm の水素中の孤光で、生ずるイオンは H^+ , H_2^+ , H_3^+ よりなりイオン電流の極大は 5 ミクロアンペヤーである。測定は H_2 , H_2O 及び NH_3 中に於ける H^+ の散亂, H_2 中に於ける H_2^+ 及び H_3^+ の散亂に就て行つた。

測定方法は普通の方法で収集罐に集るイオン電流と収集罐及び散亂罐に達するイオン電流の比を求め、この場合散亂室の圧力を變じてこの電流比の變化を知り Simons 等の式より有效斷面積 α を容易に求め得る。

プロトンの散亂の際に於ける H_2 の有效斷面積は $\alpha V = 850$ の式によく合ふ、 V はプロトンの速度である。この式は引力が逆二乗の法則に従つてゐることを示してゐる。Hirschfelder の計算によれば H_3^+ の平衡構造は略々等邊三角形をなしてゐる、 H^+ の位置は水素分子の中心から 1.5\AA である。この平衡位置で上の法則が成立するとプロトン親和力は 3.5 電子ボルトとなる。Hirschfelder の計算では 3.3 電子ボルト以上となつてゐる。

H_3^+ の散亂に對する H_2 の有效斷面積は $\alpha V^{\frac{1}{2}} = 180$ の式によく合ふ。これは 3.5 乗のポテンシャル法則の式に従つてイオンと反應する球對稱のポテンシャルの場合からの散亂に一致する。

尙著者はプロトン散亂に對する水分子の有効斷面積を求めた。この時はプロトンの速度 80V 附近に淺い極少が生じてゐる。

プロトンと NH_3 の散亂には $\alpha V^{\frac{1}{2}} = 300$ の式が適用されてゐる。これは大體球對稱な粒子による逆四乗ポテンシャル法則の引力に相當する。併しこの場合實驗値は 70V より大なるプロトン速度に對して有效斷面積の實驗値は計算値より大なる方向に偏倚してゐる。

NH_4^+ 中に於ける N から H^+ 迄の距離をアンモニア中の N-H 間の距離に等しいと假定するとアンモニアのプロトン親和力、即ち鹽基性が 9.4 電子ボルトとして計算出来る。Born-Haber の循環法より決定出来る値とよく一致する。

H_2 中に於ける H_2^+ の散亂に就ては述べられておらぬが、實驗値はイオン減速の量に依存する。これは H_2^+ が水素分子をイオン化する顯著な能力を有してゐることを示す。

更に精密度を高めると力の法則がもつと精確に計算出来るし、又距離の變化に伴ふ力の法則の變化が計算出来る。(石川)

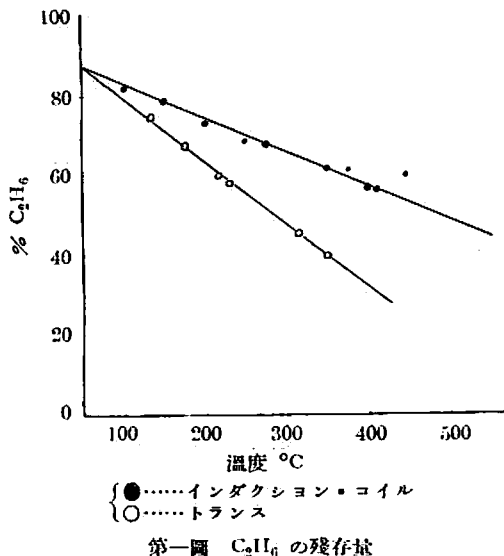
14. エタンの熱分解に對する高電壓放電の影響

I. H. Parrill 及 W. G. Eversole,
Ind. Eng. Chem., 33, 1316~7 (1941).

著者等はエタンが熱分解を起さない様な比較的低い温度に於てエタン瓦斯中に暈光放電を行ひ、その結果を單なる熱分解の場合と比較してゐる。

反應室は二個のバイレックス製同心圓筒間の空間で容量は約 100cc、電極としては厚さ約 0.015cm. の眞鍮管を用ひ、之をバイレックス製同心圓筒の外管の外側と内管の内側とに夫々密着させて使用した。放電様式は次の二種を用ひてゐる。

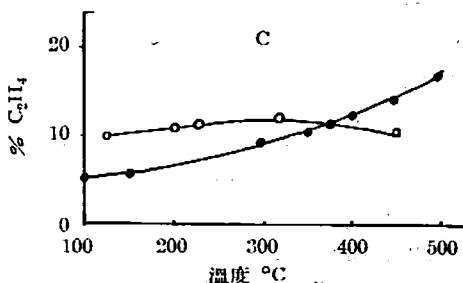
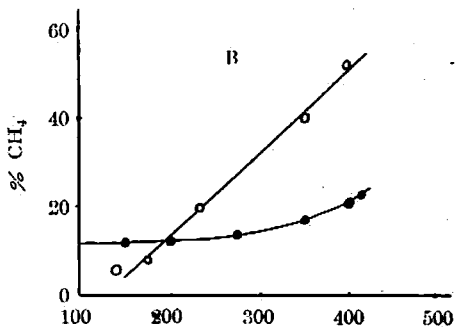
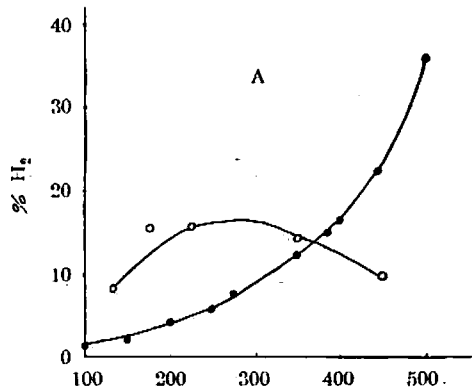
一はインダクション・コイルに依る放電で二次端子間の電壓は 7,5000 ヴォルト、他はトランスに依る放電で二次端子間の電壓は 1,5000 ヴォルトである。放電は所定の温度で 15 分間行ひ、生成物は改良オルザツト型の装置を用ひて分析してゐる。



實驗結果は第一圖及第二圖に示す。各回の實驗に於てガス状生成物としてメタン、エチレン、水素を得た。尙各回共少量の遊離炭素が反應室に認められたが液状生成物及固體状生成物(炭素を除く)は認められなかつた。

第一圖はエタンの残量と反應溫度(電氣爐の溫度を以て示す)との關係を示す。圖に見る如くエタンの分解量は規則的且つ直線的に溫度上昇と共に増加し、分解の割合はトランスに依る暈光放電の場合がインダクション・コイルの場合に比して相當大である。

第二圖は夫々 H₂, CH₄, C₂H₄ の生成量と溫度との關係を示す。圖に見る如くトランスに依る暈光放電の結果は H₂, C₂H₄ 共に約 300°C に於て生成量は最大となり、この溫度を越えると CH₄ の生成量が



●.....インダクション・コイル
○.....トランス

第二圖

増加し、H₂ 及 C₂H₄ の生成量は却つて減少する。

インダクション・コイルの場合には H₂, CH₄ 及 C₂H₄ の生成量は溫度と共に常に増加するが、増加の割合は H₂ の方が CH₄ よりも大である。

又第一圖及第二圖より見る如く高電壓電氣放電の場合にはエタンの分解は既に 100°C で起り、Egloff 等の報告に依る熱分解の最低溫度 485°C に比して遙に低温で分解を起すものと云へる。(早川)

15. ノルマルブタンの酸化

G. C. A. Schuit, *Rec. Trav. Chim.*,
60, 29~49 (1941).

著者は 220°C~270°C に於てノルマル・ブタンの酸化の動力學的特性を研究した。實驗裝置は Bone 等の用ひたもの (*Proc. Roy. Soc.*, A129, 443 (1930)) 及び A. C. Egerton 及 L. M. Pidgeon (*J. Chem. Soc.*, 661 (1932)) の裝置の兩方を使用してゐる。

實驗結果の主要なるものを以下に概略列挙すれば

I. 220°C~240°C, ノルマル・ブタン, 酸素混合氣體の初壓 657 mm.Hg~669 mm.Hg の實驗に於て

は反応は自己觸媒的で、初壓、反應溫度、ブタンの濃度の増加により促進されるが、酸素濃度の増加はむしろ反應速度を抑制する。

而して又この $\Delta P-t$ 曲線 (ΔP は壓力増加, t は反應時間)の最初の部分は Semenov の關係式 $\Delta P = N \cdot e^{pt}$ をよく満足する。殊に $\Delta P = 0 \sim 0.15 \Delta P_0$ (ΔP_0 は壓力の最終増加量)に於て上の關係式は非常によく適用される。

I. 反應容器的壁の状態及第三物質の影響.

(1) KCl 塗付の影響.

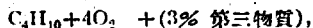
この場合に於ては反應は非常に抑制せられ、ブタン濃度の大きな混合物の場合でも $\Delta P-t$ 曲線は、KCl を塗付しない容器で酸素濃度の大きな場合と類似の性質を示した。即ち

(イ) KCl 塗付に於ては ϕ の値は塗付せざる場合の約 1/5 に減少し、之は反應の抑制を示す。

(ロ) ΔP_0 の値も多少減少し、塗付せざる容器の示す値の約 0.85 倍となる。

(ハ) N の値は塗付せざる場合に比し、極く僅か増加し、反應促進の作用を示すもこの増加量は微小の爲(イ)を蔽ふに至らない。

(2) 少量の第三物質の添加により N , ($\Delta P = N \cdot e^{pt}$) の受ける影響.



反應溫度 250°C, 初壓 550~600mm.Hg に於て以下列挙する物質は豫期に反して N の値を變へる事により反應を促進した。

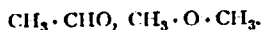
(イ) N の値にも影響のない物質, 即ち N が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ のもの。



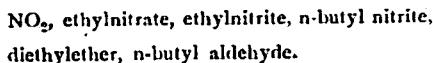
(ロ) $N = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ に増大するもの。



(ハ) 更に $N = 10^{-1} \sim 10^{-2}$ に増大するもの。



(ニ) 更に $N = 1 \sim 10^{-1}$ に増大するもの。



上述の順序は 230°C の反應溫度に於ても全く同様であるが反應溫度が 200°C に降下すると反應は自觸媒的性質を失ふに至る。

III. 反應生成物の分析結果を略述すれば以下の通りである。

(1) 反應溫度の低下に依つて起る ΔP_0 . (ΔP_0 は壓

力の最終増加量)の減少は酸素消費量の減少並びに CO 生成量の減少に基く。

(2) 反應出發物に於て酸素濃度の大きな場合には所謂“誘導期”の間に反應は殆んど起らないが酸素濃度の小さい場合には誘導期の終りに於て反應の生起が容易に認められる。即ち酸素濃度の小さい場合には誘導期に於て既に CO の生成が起る。

(3) $C_4H_{10} + O_2$ なる組成の混合物に於て生成される過酸化物の濃度の變化は、 $\Delta P-t$ 曲線に於て ΔP が急激に増加する點 ($\Delta P = 20\text{mm}$ の點に相當)に於て著しい最大値を示す。

この點の直ぐ後に於ても ΔP は尙増加し CO の生成量も尙増加するが、酸素の殘存量はこの點以後は總て零となる。

(尙この過酸化物の生成量の最大値は生成物質の 2.2%, 出發物中のブタン量の 3.2% に當る。何れも mol 比。)

(4) $C_4H_{10} + O_2$ なる組成の混合物に於て反應器壁を KCl で蔽つた場合には反應の終りに於ても酸素は全量消費される事なく、一部は未反應の儘殘存した。(早川)

16. シス-トランス異性化反應.

I マレイン酸よりフマル酸への接觸的異性化の機構

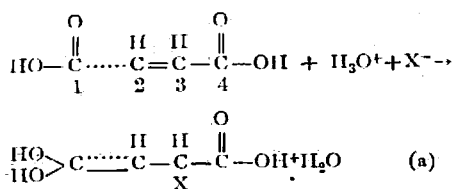
K. Nozaki 及 R. Ogg, *J. Am. Chem. Soc.*,
63, 2583-6 (1941).

マレイン酸よりフマル酸への異性化反應は無機酸及び鹽により接觸作用を受けるが、その機構は明らかでない。強酸の接觸作用を受ける事より、二重結合を有する C の一つがプロトンと電子對を共有し單結合となり、廻轉後プロトンが解離してより安定な異性體になると考へた。しかし Horrex の DCl による研究によれば、二重結合の C にはプロトンは結合しない。そこで Mays 及 Walling は COOH 基がエチレン結合と共軛した場合には、觸媒は COOH 基と結合し、二重結合は異性化の間に移動して一個の電子の不足した C と自由に廻轉し得る單結合が出来ると考へた。しかしこの機構によれば、強酸なればすべて同様な作用を有すべきであるが、本實驗によれば然らず。即ち HCl は $HClO_4$ より 50 倍活性であり、又 KCNS が高い活性を示した。依つてプロ

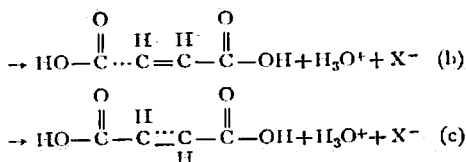
トンと共に陰イオンを考慮した機構を考へた。

實驗は既知の濃度のマレイン酸と觸媒 (HCl, IIBr, H₂SO₄, HClO₄, KCNS, NI₂CNS, NaBr) を密閉器中で 99.9°C (及び 79.8°C) に加熱する。或る時間の後、氷冷し一時間振盪後沈澱したフマル酸を濾過し、それをアルカリの標準液によりその量を定めた。それより一次及び二次反應速度恒数を (k₁, k₂) を求めた。k₁ は次第に減少し、k₂ は一度増加し後減少した。これは本反應は一次反應であるが、不飽和酸の添加反應が同時に起る爲である。従つて觸媒 1mol/l に就いて t=0 の時の k₁ 及 k₂ を求め活性度を比較した。尙、活性化エネルギーとして HCl の場合 24.9 Kcal, KCNS では 18.8 Kcal を得た。

接觸的異性化の機構として次の如く考へる。



先づ、プロトンが C(1)のカーボニル酸素に添加し、陰イオンが C(3)に添加し、C(2)と C(3)との間の二重結合が C(1)と C(2)に移動する。かゝる中間化合物が次の如くマレイン酸にもどるか、フマル酸になる。(……は C(1)と C(2)の間に最初あつた結合を示す)



しかして (a) が速度決定反應にて、(b), (c) は非常に早い。フマル酸の自由エネルギーはマレイン酸のそれより 7 Kcal 低い、中間體は兩者で等しいから、(a) 反應の活性化エネルギーとしてフマル酸はマレイン酸より 7 Kcal 大と考へられる。従つて、(c) により出来たフマル酸は反應せず、(b) により出来たマレイン酸は直ちに (a) の反應を繰返す。要するに、COOH 基の H は置換されるが、エチレン結合の C に附いた H は置換されない、且つ、觸媒の陰イオンが速度決定反應に入る。即ち

$$d[\text{F.A.}]/dt = (k_2/k_1) [\text{M.A.}] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{X}^-]$$

にて、従つて陰イオンの形、構造及び溶媒和が活性

度に影響する。

尙、鹽による接觸作用の場合は、陽イオンの差が餘り影響しなかつた。(水渡)

17. シス-トランス異性化反應

II. アミンによるマレイン酸ジエチル・エステル
の接觸的異性化の機構

K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*,
63, 2681-3 (1941).

アミン類もシス-トランス異性化反應に接觸的に作用する事が知られてゐる。その機構として従來アミンの II と異性化を受けるエチレン誘導體の COOH 基の O とが結合した中間物の生成を考へてみた。しかしこれは種々のアミンが HCl よりよき觸媒である事の説明がつかない。アミンはプロトン與能質 (proton donor) と電子與能質 (陰イオン) 兩方に作用するから、前報 (前の抄録) に述べた機構により説明せられる。

實驗は種々のアミン類 (A) に就いて diethyl maleate (M) の diethyl fumarate (F) への異性化速度を測定した。主として 24.9°C で行つた。

$$dF/dt = k[M] [A]^2$$

の關係、即ち觸媒たるアミンの濃度の二乗に比例し、diethyl maleate に関しては一次反應である。種々のアミンに關し k の値を解離恒数と共に與へれば次の如くである。

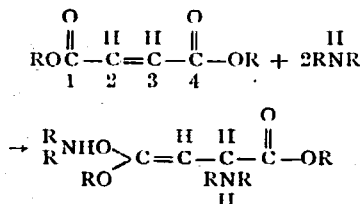
アミン	k, (mole/Oiter) ⁻² sec ⁻¹	解離恒数
piperidine	7.66 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻³
dimethylamine	6.49 × 10 ⁻²	7.4 × 10 ⁻⁴
methylamine	3.84 × 10 ⁻²	5.0 × 10 ⁻⁴
ethylamine	3.13 × 10 ⁻³	5.6 × 10 ⁻⁴
benzylamine	2.36 × 10 ⁻³	2.4 × 10 ⁻⁵
diethylamine	5.10 × 10 ⁻⁴	1.26 × 10 ⁻³
aniline	6.34 × 10 ⁻⁷	4.6 × 10 ⁻¹⁰
methylaniline	6.34 × 10 ⁻⁷	4.0 × 10 ⁻¹⁰
triethylamine	0.00	6.4 × 10 ⁻⁴
trimethylamine	0.00	7.4 × 10 ⁻⁵
pyridine	0.00	2.3 × 10 ⁻⁹
dimethylaniline	0.00	4.0 × 10 ⁻¹⁰

表で解る如く第一及び第二アミンではその鹽基性の

強さと接觸能との間に平行關係がある。(diethylamineのみ例外)。第三アミンは例へかなり鹽基性のものでも接解作用を持たない。

尙, diethylamine に就いて活性化エネルギー 9.94 Kcal (0—24.9°C) を得た。又2時間で HCl では 5.5%, diethylamine では 21%, piperidine では 99%の異性化を起した。即ち、一般にアミン類は鹽酸より強い作用を有す。

その機構として次の如き中間物の生成を考へる。



第三アミンの不活性なるは COOH 基の O と結合する H のない爲である。又強鹽基なれば電子を與へ易い。アミンに關し二次なる事もよく説明される。

かゝるプロトン受能及び電子受能(陰イオン)の機構は、總て α - β 不飽和のエステル類の異性化に應用される。(水渡)

18. Pd- 及 Pt-合成高重合體觸媒の製法並びに粒子の大きさと水素添加速度との關係

L. D. Rampino 及 F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2745—9 (1941).

水素添加用觸媒の研究は新しい種類のコロイド觸媒の發展を導びいた。茲では合成高重合體を保護膠質とする Pd 及び Pt 觸媒の製法を述べ、保護膠質の粒子の大きさと水素添加速度の關係を研究した。保護膠質としては、水及び水-アルコール系溶液ではポリビニル-アルコール(PVA)を、有機溶媒にはメ

チル・メタクリレート(MMA)又はポリアクリル酸のメチル-エステル(PAME)の重合體を用ひた。

觸媒の製法. 例へば Pd-PVA 觸媒では、2% PVA 水溶液 12.5cc. + 水 11cc. の液に、鹽化パラジウム溶液(1% Pd) 1cc. を加へ、更に4% Na₂CO₃ 溶液 0.5cc. を滴下し、Pd を水酸化物にかへる。純アルコールを50%アルコール-水混合液になる様に加へる。出來た褐色ゾルを反應器に入れ水素と共に振盪し、金屬 Pd のコロイドとする。Pt の場合は K₂PtCl₄ 溶液より出發す。

これらの觸媒の活性度を檢するには、ニトロベンゼン(例へば50%アルコール 50cc. 中に 1cc.) の水素又一酸化炭素による還元速度、即ち一定時間に於けるそれら瓦斯の吸収量を以つてした。その結果 Pd-PVA 觸媒は從來の Pd-BaSO₄ 及 Pd-gum tragacanth 觸媒の約2倍、Pd-charcoal 及 Pd-gum arabic 觸媒の約5倍の活性度を示した。尙、金數(gold number)は PVA 1.4—1.6, gum arabic 0.1—0.12, gum tragacanth 約2である。即ち PVA は金數は大きい、活性度も高い。

PVA の濃度には適度がある。10mg Pd に對して 250mg PVA, 10mg Pt に對して 100mg PVA が最適である。又、重合度の異つた PVA(例へば 300, 55, 5)に就いて檢したるに、高重合體の方が活性が強い。しかし一度氷結して粒子の大きさを變化しても、活性度の變化は見出されなかつた。

次に Pd-PVA 觸媒を用ひて油の水素添加を行つた。75°, 8 氣壓にて3時間反應せしめたるに、沃素價84の蓖麻子油が 43.5 に、129.5 の魚油が 57.4 になつた。

添加速度は Pd 及び Pt の量により餘り影響されないが、反應器の容積、型及び振盪數には大いに影響された。しかしこの新しい觸媒は酸性、中性及び鹽基性いづれの溶液中でも用ひられる。(水渡)