HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	溶液の均一系觸媒反應に關する研究：クロロホルムと重水との交換反應及びクロロホルムの分解に就て
Author(s)	坂元, 義男
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 5, 1-42
Issue Date	1949-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22400
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P1-42.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

溶液の均一系觸媒反應に關する研究*)

クロロホルムと重水との交換反應及びクロロホルムの分解に就て

On the Homogeneous Catalysed Reaction in Solution.
Exchange Reaction between Chloroform and Heavy Water and Decomposition of Chloroform.

(昭和 21 年 8 月 1 日受理)

坂元義男
Yoshio Sakamoto

內容

緒論

第一部 クロロホルムと重水との交換反應.

I. クロロホルムと重水との交換反應, 100°C.

II. クロロホルムと重水との交換平衡, 50°C.

III. クロロホルムと重水との交換反應速度, 50°C

IV. 交換反應の機作.

第二部 クロロホルムの分解.

I. 鹽素イオン定量によるクロロホルム分解速度の測定.

II. 水素電極及び硝子電極によるクロロホルム分解速度の測定.

III. 指示藥によるクロロホルム分解速度の測定.

IV. 分解反應の機作.

緒論

クロロホルムとアルカリとの間の反應に關する研究は可成り古くから行はれ, 既に 1832 年 Liebig[1] はクロロホルムが苛性カリ水溶液によつて分解を受ける事を指摘したが, 次いで Dumas[2] はクロロホルムがアルカリの作用の下で, 次の如く變化して蟻酸又は蟻酸鹽を生ずる事を初めて報告した.

$$CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 3KCl + 2H_2O$$

その後苛性カリ水溶液又は苛性カリアルコール溶液に於けるクロロホルムの分解に關する研究は, Geuther[3] を初め多數の研究者によつて行はれたが, 何れも分解の最終生成物として, 一酸化炭素, 蟻酸, 蟻酸カリ及び鹽酸を生ずる事を認めてゐる. 然しクロロホルムが如何なる中間體を經て分解していくか, 之に就ては古來幾多の異論があつた.

---

*) 觸媒研究所報告第 33 號.

1) Pogg. Ann. 14 (1832), 252.

2) Pogg. Ann. 31 (1834), 657; Ann. chim. et phys. [2], 56 (1834), 115, 120.

3) Ann. 123 (1862), 121.

例へば Dumas[2] は分解の中間體としてオルト蟻酸を考へたが，Geuther[3] はクロロホルムにアルカリが作用した場合には，先づ鹽酸を分離して不安定なヂクロルメチレン CCl_2 を生ずるが，之は直ちに分解して一酸化炭素を生じ，次いでアルカリと反應して蟻酸鹽になると述べてゐる．

$$CHCl_3 \xrightarrow{KOH} C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} C=O \xrightarrow{KOH} H-C\begin{matrix}O\\OK\end{matrix} + CO$$

又 Desgrez[4] はクロロホルムは常溫で苛性カリ水溶液により分解を受けて蟻酸のみならず，一酸化炭素を生ずるが，蟻酸鹽は安定なる故，先づ之が生成され，然る後に脫水されて一酸化炭素を生ずるとは認め難いと報告してゐる．Běloubeck[5] は矢張り苛性カリの作用で一酸化炭素を發生する事を認め，更に Thiele と Dent[6] は一酸化炭素の生成は既に Geuther の指摘した如く，CCl_2 の中間體を經て起り，又蟻酸は一酸化炭素とアルカリとの反應により二次的に生成されると云つてゐる．又 Kippenberg r[7] は一酸化炭素の生成を確め，且つ溶液内に鹽酸又は鹽化物の存在を認めてゐる．更に Mossler[8] は强苛性カリアルコール溶液にクロロホルムを反應させる時は，蟻酸，一酸化炭素の外にエチレンを生ずる事を認め，一酸化炭素及びエチレンの生成は Geuther 並びに Thiele と Dent の説の如く，中間體として CCl_2 を假定し，分解反應の進行を次の如く推論した．即ち，クロロホルムの一部が先づ鹽酸を分離して CCl_2 に變化し，之が一方では CO を與へ，他方アルコールよりエチレンを發生させる．又他の一部は鹼化されて蟻酸になる．中間體 CCl_2 は發生の瞬間に於てアルコールと反應して酸性エステル $Cl\cdot CO\cdot C_2H_5$ と中性エステル $C(OC_2H_5)_2$ とを生ずるが，前者は CO と C_2H_5Cl とに分離し，次いで $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ の如く變化する．又後者は鹼化されて CO を發生するものと考へた．

是等分解の觀察と平行して，クロロホルム，アルカリ混合溶液のフェーリング液に對する著しい還元性は又興味ある研究の對象となり，之を説明する爲めに，ヂクロルメチレン，發生機狀態の蟻酸，活性化一酸化炭素，オルト蟻酸，ホルムアルデヒド，クロロホルムアルデヒド，$Cl\cdot CHO$，或ひはオキシホルムアルデヒド $OH\cdot CHO$ 等各種の中間體が考へられた．[6),9)] 然し是等の實驗は何れも還元性物質の本體を間接的に論議したのみで分解の機作に關しては何等示唆する處がない．

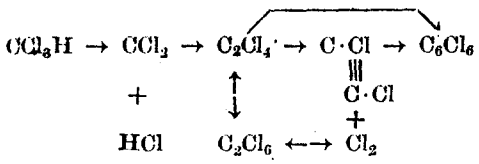
以上クロロホルムのアルカリによる分解に於てはその分解生成物としての一酸化炭素，蟻酸鹽及び鹽酸の生成が確かめられ，且つ分解は不安定な中間體ヂクロルメチレンを經て起る事が豫想

---

4) Compt. rend. 125 (1898), 780.
5) Z. Öster.—Apoth—V 52 (1897); 74.
6) Ann. 302 (1898), 293,
7) Arch. Pharm. 238 (1900), 81: Z. angew. Chem. 30 (1917), 307.
8) Monatsh. 29 (1908), 573.
9) Baudrimont, Chem. Zeit 1869, 728; Raikow, Z. angew. Chem. 30, (1917), 278; Margosches, ebenda. 30 (1917), 307; Staudinger, Ber. 45 (1912), 502; Vorländer-Guthcke, Ber. 62 (1927), 549.

される.[3),6)8)]

一方此の反應と關聯して，クロロホルム自身の分解並びにクロロホルムと純水との反應は又分解の機作に有力な手掛りを與へるものと考へる．之に就て．Löb[10)]は乾燥したクロロホルムを 880°～950°C に加熱した白金線上に通す時は，鹽化水素を分離してヂクロルメチレン CCl_2，ヘキサクロルエタン C_2Cl_6 及びヘキサクロルベンゼン C_6Cl_6 を生ずる事を認め，その變化の機作を次の如く推論した．



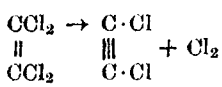
即ちクロロホルムは熱分解によつてヂクロルメチレンを生じ，次いで之が重合してテトラクロルエチレンとなり，更に次の如く解離してヘキサクロルベンゼンとなる．

$$3C_2Cl_4 \rightarrow C_6Cl_6 + 3Cl_2$$

又他方次の如く反應してヘキサクロルエタンとなり，

$$C_2Cl_4 + Cl_2 \rightleftarrows C_2Cl_6$$

或ひは又

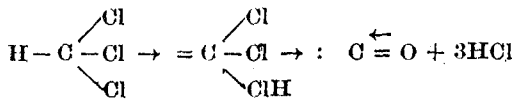


の如くテトラクロルエチレンの解離によつて生じたヂクロルアセチレンが重合してヘキサクロルベンゼンを生ずる．

一方濕つたクロロホルムが鹽酸の外に，常に多量の一酸化炭素を與へる事實から，その際の變化は，次の如く考へられる．

$$CCl_2 + H_2O \rightarrow CO + 2HCl$$

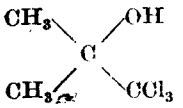
以上の實驗より，中間體ヂクロルメチレンの存在は略確實であると考へる．又之によつてクロロホルムが加水分解を受ける際は，その水素原子が先づ移動して鹽酸を分離し，玆に生じた CCl_2 が如上の變化をなすと云ふ機作を豫想する事も出來る．[11)]



尙クロロホルム分子の水素原子の移動性に關しては，多數の反應に於て，それが鹽素原子又は臭素原子によつて置換されて，メタンのテトラハロゲン置換體を生ずる事，[12)]或ひはクロロホルム

10) Z. Elektrochem. 7 (1901), 116.
11) Sarker. Proc. Natl. Ins. Sci. India, 2 (1936), 63.
12) Besson, Compt. rend. 114 (1892), 222; 116 (1893), 102. Bull. Soc. Chim. [3], 9 (1893), 175.

を發煙硝酸と長時間加熱する時少量のクロルピクリン $C(NO_2)Cl_3$ を生成する事實[13]，更にクロロホルムとアセトンとの混合物を苛性カリ上に滴下する時，所謂アセトンクロロホルム



なる加成物を生ずる事實等によつてよく示される.[14]

以上引例した諸實驗に就て考察すれば，クロロホルムは中性溶液たるとアルカリ性溶液たるとを問はず，その分解反應は一次的にヂクロルメチレンなる中間體を經て起る事，又之と關聯してその水素原子が割合に移動し易いと云ふ二つの事實に注目する事が出來る．然し是等は何れも生成體の種類から得た有機化學的推論で，之により分解反應の機作を決定する事は困難である．然も一般有機化合物の生成，分解の反應を系統的に論ずる爲めには，その機作を闡明する事が理論的見地より或ひは實驗的立場から極めて重要な事と考へる．依つて如上の見解に基き，從來屢々問題となり且つ構造の比較的簡單なクロロホルムに就て，その水素原子交換反應並びに分解反應に關する實驗を廣範圍に亙る水素イオン濃度の水溶液に於て行ひ，信賴し得る結果を得たので，之を基礎としてそれら反應の機作を詳論しやうとする．

第一部　クロロホルムと重水との交換反應

I. クロロホルムと重水との交換反應，100°C

1. 豫備實驗[15]

近時重水素の應用によつて，諸種の化學反應の機作に就て，幾多重要な示唆が與へられてゐる實狀に鑑み，本研究に於ても，同樣の手段によつて目的の手掛りを得る爲め，先づ重水溶液內の反應を調べる事とした．

先に述べた如く，クロロホルムは之をアルカリと接觸させた場合，容易に分解を起す事，又その水素原子が移動し易い事から，交換反應もアルカリ性溶液に於て特に起り易いであらうと云ふ豫想の下に最初クロロホルムと苛性カリ稀薄重水溶液との反應．次いで中性並びに硫酸酸性溶液との反應に就ての實驗を 100°C に於て行つた．以下その實驗方法並びに結果に就て報告する．

實　　驗

(1) 試　　料

(イ) クロロホルム．市販のものを初め蒸溜水を以て數回洗ひ，次に濃硫酸とよく振盪した後二回分溜を行ひ，五酸化燐にて乾燥したものを使用した．

(ロ) 重水．3乃至4%稀薄重水に過マンガン酸カリを加へ，蒸溜して用ひた．

(2) 實 驗 方 法

クロロホルム 20 cc. 及び重水 0.5 cc. を容量約 80 cc. のテレツクス製硝子容器（第一圖）に

13) Mills, Ann. 160 (1871), 117.

14) Willgerodt, Ber. 14 (1881), 2451; *15* (1882), 2305, 2308; 16 (1883), 1505, 其の他.

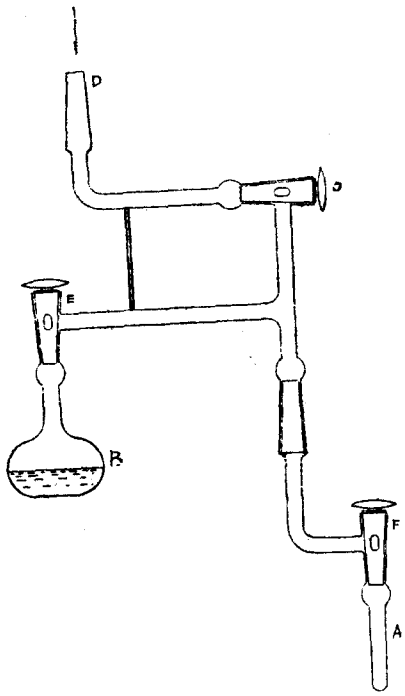
15) 坂元，日化，57 (1936), 1169; 堀內，坂元，Bull. Chem. Soc. Japan, 11 (1936), 627.

容れ完全に排氣して封入し，夫々所要時間之を 100°C に保つた後，容器を開き，次に記す如き操作によつてクロロホルムと溶液とを分離し，溶液の重水素原率を定めた．

又ある場合には，反應後のクロロホルムを燃燒して水と同樣にその重水素原率を定め，之等の方法によつて目的の交換反應を確めた．

尙斯の如く殆ど酸素の關與せぬ反應に於ても，クロロホルムは微量乍ら分解することを確めたので，その速度を知る爲め，反應後の重水溶液中に含まれる遊離鹽素イオンの量を$\frac{N}{100}$一硝酸銀標準液を以て定量した．

第 一 圖



第 二 圖

（3） 溶液とクロロホルムとの分離

反應終了後直ちに反應溶液よりピペットを用ひて水溶液の所要量を取り出し，先づその中に溶存する微量のクロロホルムを除かなければならぬ．その爲めとり出した水溶液の一部を特殊な試料容器（第二圖 A）にとり，之を第二圖の如き裝置に連結する．圖中の B は豫め加熱して空氣及び揮發性物質を完全に逐ひ出したポンプ油を容れたもので，水溶液中に溶存する微量のクロロホルムを吸收する目的に用ひた．[16] 今豫め眞空にした試料容器 A の活栓 F を閉ぢたまま活栓 C 及び E を開いて他部を眞空にした後，活栓 C を閉ぢて之を D の處で眞空裝置から外す．次いで活栓 F を開き時々振盪しつつ常溫で 1 時間乃至 2 時間放置した．然る後活栓 E 及び F を閉ぢてから試料容器 A を外して次の操作に移る．尙クロロホルムの除去を完全にする爲め，同樣の操作を別の分離裝置に就て繰り返し行つた．

（4） 重水素原率の決定

上に示した方法によりクロロホルムを完全に除いた水溶液は反應をアルカリ性で行つた場合には炭酸ガスを以て，又酸性で行つた場合には炭酸カリを以て中和した．更に此の中に混入する恐れのある水銀の微量を除くため，豫め硫黄を容れた別の試料容器に蒸溜し込み，約一晝夜放置する．然る後之を −10°C から −30°C へ氷から蒸溜して精製し，微量比重計[17]によつてその重水素

16) 小谷野，日化，57 (1936), 929.
17) 岡本，進藤，日化，57 (1936), 109.

原率を定めた.

(5) クロロホルムの燃燒

0.3 乃至 0.4 cc. のクロロホルムを五酸化燐にて乾かし，眞空蒸溜によつて精製した後，之を −20°C に保ち乍ら，徐々に窒素氣流中に蒸發させ，此の混合氣體をハロゲン化合物燃燒裝置[18]に通じて燃燒して水とする．此の際の溫度は約 350°C で，燃燒は 8 時間乃至 10 時間で完了する．尙燃燒の機能を試す爲めに．通常のクロロホルムを燃燒したが，10^{-5} 以內に於て常水と密度の一致する水を得た．卽ち，此の方法はクロロホルムの重水素原率を定むるのに充分信賴し得る事を示す.

(6) 實驗結果

以上の實驗から得た結果を第一表に揭げる．此の表中クロロホルムの計算原率として擧げた値は，溶液の反應後の重水素原率の變化から推算したものである.

第一表　クロロホルムと重水との交換反應，100°C

實驗番號	溶液 濃度	溶液 分量 (cc.)	溶液 重水素原率 (%) 反應前	溶液 重水素原率 (%) 反應後	クロロホルム 分量 (cc.)	クロロホルム 反應後の重水素原率 實測	クロロホルム 反應後の重水素原率 計算	反應時間 (時)
1	$\frac{N}{10}$−KOH	0.5	4.02	3.72	20	—	—	21
2	〃	〃	〃	1.00	〃	—	—	168
3	〃	〃	〃	3.03	〃	0.23	0.22	72
4	〃	〃	〃	2.97	〃	—	—	60
5	〃	〃	〃	3.20	〃	0.16	0.19	48
6	純水	0.5	3.14	3.18	20	—	—	85
7	$\frac{N}{10}$−H_2SO_4	0.5	2.91	2.86	20	—	—	15.5

(7) 實驗結果の考察

以上の實驗結果より，アルカリ性溶液に於ては，溶液中の重水素原率は反應によつて減少し，且つ之より推算したクロロホルムの重水素原率は實測したものと大體に於て一致する．從つて此の場合には，交換反應は確實に起るものと言ふ事が出來る．然るに中性及び酸性の場合には，如上の取扱ひによつて，殆ど變化が起らぬ．以上により中性及び酸性溶液に於ける交換反應はアルカリ性の場合に比べて遙かに遲い事が確められた.

2. 交換反應速度とアルカリ濃度との關係[19]

前回の實驗結果から 100°C に於てクロロホルムと重水とを接觸させた時，溶液がアルカリ性の

18) 岡本，管，日化，57 (1936)，1179.

19) 坂元，日化，58 (1938)，575 〔講演要旨〕

場合には，交換反應は確實に起るが，中性又は酸性溶液に於ては殆ど起らぬ事を見出した．是等の實驗を基礎にして，著者は先づ交換反應に伴つて起る分解反應の影響，反應の均一性及び OH^- イオンの相手たるカチオンの影響を檢した．更に中性及び酸性溶液に於ける實驗を行つて前回の事實を確かめると共に，濃度を異にする多くのアルカリ性溶液に就て，交換反應速度とアルカリ濃度との關係を明かにする爲め次の實驗を行つた．

實　　驗

（1） 實驗試料の精製，測定法及び重水素原率の決定法．

前回に於けると殆ど同樣である．唯今回の實驗に於てはクロロホルムのアルカリによる分解を出來る丈け少くする爲め，クロロホルムの容器封入の操作を次の如く行つた．即ち，クロロホルムを容れた容器を液態空氣で冷却しつつ眞空にした後，之を融してクロロホルム中に混在せる空氣を逐ひ出した．次いでクロロホルムを完全に融解させた後再び之を固化して眞空にし，之を更に融してクロロホルム中の空氣を逐ひ出す．斯の如き操作を數回繰り返してクロロホルムから全く空氣泡の發生を認めなくなつた後に初めて容器を封じた．斯の如くすれば前回の實驗に於て全水溶液 0.5 cc. 中の遊離鹽素イオンの量約 30 mg に達せるも，今回の實驗に於ては同じ濃度の水溶液に就て之を 2 mg 程度に減少せしめる事が出來た（第三表參照），仍つて此の程度の鹽素イオン量は酸素の全く關與せぬ分解と考へる事が出來る．

（2） 實　驗　結　果

中性，酸性及び鹽類溶液に於ける實驗結果を第二表に，アルカリ性溶液に於ける實驗結果を第三表に示す．

第　　二　　表

中性，酸性及び鹽類溶液に於けるクロロホルムと重水との交換反應，100°C

實驗番號	溶液 濃度	溶液 分量 (cc.)	溶液 重水素原率 (%) 反應前	溶液 重水素原率 (%) 反應後	クロロホルム 分量 (cc.)	クロロホルム 重水素原率 (%) 反應後	反應時間 (時)
1	純水	0.5	3.10	3.10	20	—	960
2	純水	2.0	—	—	5	0.02	1080
3	$\frac{N}{10}-H_2SO_4$	0.5	2.20	2.17	20	—	884
4	$\frac{N}{10}-K_2SO_4$	0.5	2.96	2.93	20	—	1152

第　三　表

アルカリ性溶液に於けるクロロホルムと重水との交換反應，100°C

實驗番號	溶液 濃度	分量 (cc.)	D－原率 (%) 反應前 D_0	反應後 D_t	平衡時 D_∞	クロロホルム分量 (cc.)	反應時間 (分)	一次恒數 (分$^{-1}$) $k=\frac{1}{t}\log\frac{D_0-D_\infty}{D_t-D_\infty}$	溶液 0.5cc 中の遊離鹽素イオンの量 (mg)
1	$\frac{N}{20}$－KOH	0.5	2.92	2.88	2.34	20	20	1.55×10^{-3}	1.8
2	〃	〃	〃	2.72	〃	〃	95.5	1.91	1.6
3	〃	〃	〃	2.59	〃	〃	192	1.91	2.7
							(平均)	1.79×10^{-3}	
4	$\frac{N}{10}$－KOH	0.5	3.98	3.62	3.17	20	95.5	2.67×10^{-3}	2.1
5	〃	0.5	〃	3.23	〃	〃	192	5.87	—
6	〃	〃	〃	3.81	〃	〃	42	2.43	—
							(平均)	3.66×10^{-3}	
7	$\frac{N}{5}$－KOH	0.5	4.65	3.94	2.81	20	20	1.06×10^{-2}	6.9
8	〃	〃	〃	2.86	〃	〃	89	1.77	5.4
9	〃	〃	〃	2.82	〃	〃	118	—	—
10	〃	〃	〃	4.14	〃	〃	15	0.94	—
11*	〃	〃	〃	3.69	〃	〃	30	1.07	5.1
							(平均)	1.21×10^{-2}	
12	IN－KOH	0.5	2.19	1.42	1.32	20	5	1.88×10^{-1}	—
13	〃	〃	〃	1.40	〃	〃	15	0.69	—
14	〃	〃	〃	1.32	〃	〃	30	—	
							(平均)	1.29×10^{-1}	

* 容器内に硝子粉封入.

（3） 實驗結果の考察.

以上第二表（1～3）に示す如く，中性及び酸性溶液ではクロロホルムと重水との交換反應は極めて起り難い事を知る．又實驗番號4の結果から苛性カリ溶液に於ける交換反應は OH^- イオンのみによつて促進せしめられ，K^+ の如きカチオンは此の反應に全く影響がない事を確めた.

先に實驗方法の項に於て述べた如く，今回の實驗に於ても交換反應の進行中クロロホルムの分解によつて矢張り微量乍ら遊離鹽素イオンを生ずる.

從つて使用した水溶液のアルカリ濃度は反應が進行するにつれて，次第に減ずるものと思はれる．仍つて第三表第二欄に示した水溶液の濃度は一列の實驗に就て常に一定であるといふ事は出

來ぬ．然し此の分解による溶液の濃度の變化は極めて微少であるから，若し實驗中各溶液の濃度が不變であると假定すれば，反應前，反應後の重水素原率の變化から，各溶液に就て反應速度の恆數を計算する事が出來る．

交換反應が一次反應なる事は既に理論的に認められ[20]．又之を確める多數の實驗例が知られてゐるので，此の交換反應も一次反應としての取扱ひをする事とした．

一次恆數の表式は水とクロロホルムとの交換平衡を考慮して次の如く導いた．即ち時間 t に於ける水の重水素原率 $D_t^{H_2O}$ の減少速度 $-\frac{dD_t^{H_2O}}{dt}$ は次の如く表はされる．

$$-\frac{dD_t^{H_2O}}{dt} = k_1 D_t^{H_2O} - k_2 D_t^c \qquad (1)$$

但し，D_t^c は時間 t に於けるクロロホルムの重水素原率，k_1 及び k_2 は夫々恆數を表はす．

今水分子内の水素の總原子數を n^{H_2O}，クロロホルム分子内の水素の總原子數を n^c とすれば，

$$D_t^c n^c = D_0^{H_2O} n^{H_2O} - D_t^{H_2O} n^{H_2O} \qquad (2)$$

玆に $D_0^{H_2O}$ は反應前の水の重水素原率を表はす．

(2) を書き換へて，$$D_t^c = D_0^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c} - D_t^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c}$$

之を (1) に代入して

$$-\frac{dD_t^{H_2O}}{dt} = k_1 D_t^{H_2O} - k_2\left(D_0^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c} - D_t^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c}\right)$$

之を整頓して

$$-\frac{dD_t^{H_2O}}{dt} = D_t^{H_2O}\left(k_1 + \frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2\right) - k_2 D_0^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c}$$

從つて

$$-\frac{dD_t^{H_2O}}{D_t^{H_2O}\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2\right) - k_2 D_0^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c}} = dt \qquad (3)$$

然るに $k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2 =$ 恆數　なる故

之を兩邊に乘ずれば，

$$-\frac{d\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2\right)D_t^{H_2O}}{\left[D_t^{H_2O}\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2\right) - k_2 D_0^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c}\right]} = \left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2\right)dt \qquad (4)$$

之を積分して

$$-ln\left\{D_t^{H_2O}\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2\right) - k_2 D_0^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^c}\right\} = \left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^c}k_2\right)t + \text{恆數} \qquad (5)$$

若し $t\to\infty$，即ち平衡時を考へれば

20) Mackay, Nature, 142 (1938), 997.

$$D_{\infty}^{H_2O}\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^o}k_2\right)=k_2D_0^{H_2O}\frac{n^{H_2O}}{n^o} \qquad (6)$$

之を（5）に代入して

$$-ln\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^o}k_2\right)(D_t^{H_2O}-D_{\infty}^{H_2O})=\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^o}k_2\right)t+\text{恒數} \qquad (7)$$

又 $t=0$ を考へれば，

$$-ln\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^o}k_2\right)(D_0^{H_2O}-D_{\infty}^{H_2O})=\text{恒數} \qquad (8)$$

（7）より（8）を減じて

$$-ln\frac{D_t^{H_2O}-D_{\infty}^{H_2O}}{D_0^{H_2O}-D_{\infty}^{H_2O}}=\left(k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^o}\right)t$$

乃で $k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^o}k_2=k'$ と置き，上式を常用對數で表はせば

$$\frac{2.303}{t}\log\frac{D_0^{H_2O}-D_{\infty}^{H_2O}}{D_t^{H_2O}-D_{\infty}^{H_2O}}=k' \qquad (9)$$

簡單の爲め，$D^{H_2O}=D$，$\frac{k'}{2.303}=k$ とすれば

$$\frac{1}{t}\log\frac{D_0-D_{\infty}}{D_t-D_{\infty}}=k \qquad (10)$$

となる．

斯様にして導いた（10）式を用ひて交換反應の一次恒數を計算すれば第三表，第九欄の値を得る．但し此の計算に用ひた平衡時に於ける水の重水素原率 D_{∞} は反應時間を無限大に外挿して得たものである．此等恒數を各溶液の濃度と對照させれば，兩者の間には不充分乍ら直線的關係のるあ事が窺はれる．

一方今回の實驗中，實驗番號 11 は容器中に硝子粉を入れたものであるが，他の同じ濃度の溶液と比較して反應速度の著しい增大は認められぬから，此の交換反應は均一系反應である．

以上アルカリ性溶液に於ける反應を中性及び酸性溶液に於ける反應と對照すれば，溶液が酸性又は中性の場合には交換反應の速度は著しく遲いが，アルカリ性になると急激に增大する事を知る．

次に之等アルカリ性溶液に於ける交換反應の速度を分解反應のそれと比較する爲め，交換反應の一次恒數の換算を試みた．

表式（9）より　$\frac{2.303}{t}\log\frac{D_0-D_{\infty}}{D_t-D_{\infty}}=k'$　　但し　$D=D^{H_2O}$

然るに　$k'=k_1+\frac{n^{H_2O}}{n^o}k_2$

仍つて　$k_2=\frac{n^o}{n^{H_2O}}(k'-k_1)$

(6) より $$D_\infty k' = k_2 D_0 \frac{n^{H_2O}}{n^c}$$

以上兩式より $$k' \cdot \frac{D_\infty}{D_0} = (k' - k_1) \frac{n^{H_2O}}{n^c} \cdot \frac{n^c}{n^{H_2O}}$$

仍つて $$k_1 = k'\left(1 - \frac{D_\infty}{D_0}\right) \qquad (11)$$

今クロロホルム飽和水溶液 1 cc. 中のクロロホルムが單位時間 (分) に何モル交換を受けるかその數を k^* とすれば

$$k^* = \frac{w}{\text{水の分子量}} \times 2 \times k_1 = \frac{w}{18} \times 2 \times k'\left(1 - \frac{D_\infty}{D_0}\right) \qquad (12)$$

或ひは $k' = 2.303\,k$ なる故

$$k^* = \frac{w}{18} \times 2 \times k \times 2.303\left(1 - \frac{D_\infty}{D_0}\right) \qquad (13)$$

但し, w は飽和水溶液 1 cc. 中の水の瓦數を表はす. 玆に導いた k^* は分解反應の速度として算出される數値に比較せらる可き交換反應の速度である.

今實驗番號 4 に就て, 表式 (19) により k^* を求むれば飽和水溶液 1 cc. 中のクロロホルムが單位時間に交換を受けるモル數は

$$\frac{2.3}{18} \times 1 \times 2 \times 2.7 \times 10^{-3}\left(1 - \frac{3.17}{3.98}\right) \fallingdotseq 1.2 \times 10^{-4}**$$

となる.

一方クロロホルムが分解する際, その鹽素イオンが總て遊離鹽素イオンになるとすれば, 此の量より飽和溶液 1 cc. 中のクロロホルムが單位時間に分解されるモル數を次の如く計算する事が出來る.

例へば同じく實驗番號 4 より

$$\frac{2 \times 2.1 \times 10^{-3}}{35.5 \times 3 \times 95.5} \fallingdotseq 4.1 \times 10^{-7}$$

以上の兩數値を比較すれば, 單位時間に分解されるクロロホルムのモル數は交換を受けるクロロホルムのモル數より遙かに小さい. 故にクロロホルムがアルカリにより分解される事はよく知られた事實であるが, 今回の實驗によれば, 之よりも遙かに多くの分子が水素原子の交換を受けつつある事が判る.

3. 要　　約

(1) クロロホルムを 100°C に於て重水と接觸させる時はアルカリ性溶液では確實に交換反應が起るが, 酸性及び中性の場合には極めて起り難い.

(2) 此の交換反應は均一系反應である.

** クロロホルムの水に對する溶解度は小さいから, $w+1$ として計算を行つた.

（3） 反應は OH^- イオンのみによつて促進せしめられる.

（4） 交換反應の一次恆數とアルカリ濃度とは直線的關係をなす.

（5） 分解反應速度は交換反應速度に比べて著しく遲い.

Ⅱ. クロロホルムと重水との交換平衡, 50°C

4. まへがき

前二回の實驗によつて, アルカリ性溶液ではクロロホルムの水素原子と水の水素原子との取り換へが行はれ, 且つ溶液のアルカリ濃度の增加と共に, 交換反應速度も急激に增す事を定性的に確かめる事が出來た.

著者は次に此の交換反應の機作を明かにする意圖の下に, 先づクロロホルムと重水との間の重水素交換平衡を調べる事とした. 然し前二回の實驗に仍つて明かな如く苛性カリを使用したアルカリ性溶液ではクロロホルムの分解によつて生ずる鹽酸の爲めに, 反應の進行と共に, 次第にアルカリ濃度の減少を來すを免れぬ. 仍つて今回の實驗に於ては, 實驗繼續中その濃度を恆定に保つ爲めに, アルカリ性溶液として苛性カリの代りに, アルカリ土類金屬水酸化物の飽和重水溶液を用ひる事とした.*

又是迄の實驗溫度 100°C は, 反應速度が早過ぎて測定に困難が多かつた爲め, 之を 50°C に下げて行つた.

5. 實　　驗

實驗試料の精製, 實驗方法及び重水素原率の決定法は前回に於けると略同樣である. 唯上述の如くアルカリ性溶液としてアルカリ土類金屬水酸化物の飽和重水溶液を用ひたると, 水に混入せるクロロホルムの除去法とを改めた點とが異る. 次に實驗方法の大要を記す.

數回分溜を繰り返した後, 少量の五酸化燐と接觸させて充分に乾燥したクロロホルム 20 cc. とカールバウム製の水酸化ストロンチウムを飽和させた 4—5% の重水溶液 0.5 cc.** とを前回と同樣な操作の下に, 約 8) cc. を容れる硝子容器中に完全に排氣した後封入し, 之を 50°C の恆溫槽に適當時間浸して絕えず振盪し乍ら反應させた.

實驗終了後直ちに之を開き, クロロホルムから分離した溶液の一部をとり, 之に炭酸ガスを通じてアルカリを中和した後, 次の如く處理してその中に混入した微量のクロロホルムを完全に除いた水に就て, その重水素原率を定めた.

是迄溶液中に混入して來る微量のクロロホルムを除くには, ポンプ油と接觸させる方法を用ひてゐたが, 此の方法によると油中に混在する夾雜物の爲めに, 再生的結果を得難い事が判つたの

---

* 反應進行中, クロロホルムの分解によつて鹽酸を生じても, 固體水酸化物の溶解によつて, アルカリ濃度は一定に保たれる.

** 水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 0.05 g をその結晶水を考慮して適量の重水に溶し, 溶液の全量を 0.5 cc. とした. 尙此の溶液は反應開始前何れも一晝夜實驗溫度 50°C に保ち反應前の重水素原率は反應溶液と全く同樣の處理をした同じ重水溶液に就て行つた.

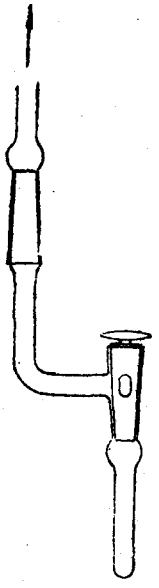
で，今回の實驗に於ては，專らクロロホルムと氷との著しい蒸氣壓の差を利用して兩者の分離を行つた（第四表參照）.

第　四　表

各温度に於けるクロロホルムと水（氷）の蒸氣壓[21)]

温度(°C) / 蒸氣壓(mm)	−60	−50	−40	−30	−20	−10	0	10	20
P_{CHCl_3}	0.78	2.1	4.7	10.0	19.3	34.7	61	100	158.4
P_{H_2O}	0.009	0.029	0.093	0.280	0.772	1.95	4.58	9.21	17.54
P_{CHCl_3}/P_{H_2O}	86.7	72.5	50.6	35.8	25.0	19.8	13.3	10.8	9.0

卽ち　反應終了後クロロホルムより分離した重水を，第三圖に示した如き特殊な試料容器に容れ，炭酸ガスで中和した後，−40°C に冷却し乍ら之を眞空にする．然る時は蒸氣壓の大なるクロロホルムは殆ど遁れ去る．次に試料容器の活栓を閉ぢて氷を融し，再び之を眞空にする．斯の如き操作を反應時間の長短に應じて 10 回乃至 20 回繰り返して行ひ混入した微量のクロロホルムを完全に除いた．此の方法により正しい結果が得られる事は白紙實驗によつて證明した.



第三圖

又クロロホルムが分解して鹽酸を生ずれば，アルカリを中和する外，重水素の分析的濃度を低下せしむる筈であるが，遊離鹽素イオンを定量して計算を行つた結果，此の原因による重水素原率の低下は全く無視し得る事を知つた．然しアルカリによるクロロホルムの分解は理論的にも亦實驗的にも極めて興味ある事と思はれたので，交換反應に關する實驗を終了した後，別に之を取り扱ふ事とした.

6. 實驗結果

以上の方法で得られた結果を第五表に示す.

第　五　表

水酸化ストロンチウム飽和溶液に於けるクロロホルムと重水との交換反應，50°C

實驗番號	$Sr(OH)_2$ 飽和溶液			クロロホルム	反應時間
	分量 (cc)	D−原率 (%)		分量 (cc)	(分)
		反應前	反應後		
1	0.5	4.24	0.84	20	300
2	〃	〃	3.39	〃	20

21) Landolt-Börnstein, Physikal.-Chem. Tabellen. 5 Aufl. (1923), 1317, 1360.

	觸	媒			
3	0.5	4.24	1.44	20	120
4	〃	〃	0.82	〃	1200
5	〃	〃	2.04	〃	60
6	〃	〃	2.82	〃	30
7	〃	〃	1.74	〃	90
8	〃	〃	1.10	〃	200
9	〃	〃	1.19	〃	160
10	〃	〃	1.00	〃	240
11	〃	〃	0.95	〃	220
12	〃	〃	1.06	〃	180

以上の實測値より平衡時に於ける溶液中の重水素原率 D_∞ を時間無限大に外挿して求めると 0.83 を得る　此の値を第五表の第四欄，反應後の重水素原率，D_t と對照すれば，此の交換反應約5時間で平衡に達する事を知る．

又玆に用ひた重水は稀薄であるからクロロホルムと重水との間の反應は之を次の如く表はす事が出來る．

$$CHCl_3 + HDO \rightleftharpoons CDCl_3 + H_2O$$

斯の如き交換平衡成立した時，クロロホルムと水との間の分配係數 S は次の式を用ひて算出する事が出來る．

$$S = \frac{\frac{2m_w}{m_c}(D_0 - D_\infty)}{D_\infty} \qquad (14)$$

玆に

m_w ：水のモル數

m_c ：クロロホルムのモル數

D_0 ：溶液の反應前の重水素原率

D_∞ ：溶液の平衡時に於ける重水素原率

である．(14) 式に夫々の數値を代入すれば $S = 0.913$ を得る．

7. 分配係數の計算

一方此の交換平衡の分配係數はスペクトルの實測値を用ひ，統計力學的に次の式によつて求める事が出來る．[22)]

22) 堀内：重水と同位元素化學（岩波：科學文献抄）10 (昭和 11), 29.

$$S=\frac{\left(\frac{M_{CDCl_3}}{M_{CHCl_3}}\cdot\frac{I_{CDCl_3}}{I_{CHCl_3}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\prod_{i=1,\cdots 6}\frac{e^{-\frac{h\nu i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu i}{kT}}}\right)_{CDCl_3}\Big/\left(\prod_{i=1,\cdots 9}\frac{e^{-\frac{h\nu i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu i}{kT}}}\right)_{CHCl_3}}{\left(\frac{M_{HDO}}{M_{H_2O}}\cdot\frac{I_{HDO}}{I_{H_2O}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\prod_{i=1,\cdots 3}\frac{e^{-\frac{h\nu i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu i}{kT}}}\right)_{HDO}\Big/\left(\prod_{i=1,\cdots 3}\frac{e^{-\frac{h\nu i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu i}{kT}}}\right)_{H_2O}} \tag{15}$$

但し，此の式に於て

M：分子量

I：三主軸慣性能率 I_A, I_B 及び I_C の幾何平均 $\sqrt[3]{I_AI_BI_C}$

h：プランク恒數

k：ボルツマン恒數

ν：規格振動數

を表はす．又上式中クロロホルムの慣性能率の計算には原子間距離として次の値を用ひた．

$$C-H:1.08\,\text{Å},\qquad C-Cl:1.76\,\text{Å},^{23)}\qquad Cl-Cl:2.95\,\text{Å}^{24)}$$

此等の數値より，$CHCl_3$ 及び $CDCl_3$ の慣性能率を次の如く算出した．

$CHCl_3$ 及び $CDCl_3$ の慣性能率．

	$CHCl_3$	$CDCl_3$
$I_A=I_B$	$2.63\times10^{-38}\,g\,cm^2$	$2.67\times10^{-38}\,g\,cm^2$
I_C	5.10 〃	5.10 〃
$I=\sqrt[3]{I_AI_BI_C}$	$3.27\times10^{-38}\,g\,cm^2$	$3.31\times10^{-38}\,g\,cm^2$

仍つて $\dfrac{I_{CDCl_3}}{I_{CHCl_3}}=\dfrac{3.31\times10^{-38}\,g\,cm^2}{3.27\times10^{-38}\,g\,cm^2}=1.012$

次に $CHCl_3$ 及び $CDCl_3$ の總振動數積を次のスペクトルの實測値[24]から算出した．

νi (cm^{-1})	1 (2)	2	3 (2)	4	5 (2)	6
$CHCl_3$	260	366	760	667	1216	3018
$CDCl_3$	262	366	736	651	908	2256

但し（ ）は縮退度を表はす．

23) Degard, Compt. rend. 201 (1935), 951.

24) Sponer, Molekülspektren, I (1935), 85 ; II (1936), 478. J. Springer, Berlin.

仍つて

$$\frac{\left(\prod_{i=1,\cdots 6}\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)_{CDCl_3}}{\left(\prod_{i=1,\cdots 6}\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)_{CHDl_3}} = 24.34 \quad (50°C)$$

從つてクロロホルムの分配函數は次の如くなる.

$$\left(\frac{M_{CDCl_3}}{M_{CHCl_3}}\cdot\frac{I_{CDCl_3}}{I_{CHCl_3}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\prod_{i=1,\cdots 6}\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)_{CDCl_3}\Bigg/\left(\prod_{i=1,\cdots 6}\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)_{CHCl_3}$$

$$=(1.0084\times 1.012)^{\frac{3}{2}}\times 24.34 = 25.09 \qquad (16)$$

同様の計算を水に就ても行つたが, その慣性能率[25]及び振動數[26]として次の値を使用した.

水の慣性能率

	H_2O	HDO
I_A	1.03×10^{-40} g cm²	1.18×10^{-40} g cm²
I_B	2.07 〃	3.74 〃
I_C	3.10 〃	4.92 〃
$I=\sqrt[3]{I_AI_BI_C}$	1.88×10^{-40} g cm²	2.79×10^{-40} g cm²

又水の振動數の總和.

	H_2O	HDO
$\sum\nu$	9272	8068

尙水の振動數は大きいから, その總振動數積は次の如き近似値を以つて表はし得る.

$$\frac{\left(\prod_{i=1,2,3}\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)_{HDO}}{\left(\prod_{i=1,2,3}\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)_{H_2O}} = \frac{\left(\prod_{i=1,2,3}e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}\right)_{HDO}}{\left(\prod_{i=1,2,3}e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}\right)_{H_2O}} = \frac{\left(e^{-\frac{h}{kT}\frac{1}{2}\Sigma\nu}\right)_{HDO}}{\left(e^{-\frac{h}{kT}\frac{1}{2}\Sigma\nu}\right)_{H_2O}}$$

$$= e^{\frac{h\left\{\left(\frac{1}{2}\Sigma\nu\right)_{H_2O}-\left(\frac{1}{2}\Sigma\nu\right)_{HDO}\right\}}{kT}} = 14.13$$

從つて水の分配函數は次の如くなる.

---

25) Barker, Sleater, J. Chem. Physics, 3 (1935), 660.

26) 堀内: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Japan. 37 (1940), 274.

$$\left(\frac{M_{HDO}}{M_{H_2O}}\cdot\frac{I_{HDO}}{I_{H_2O}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{h\left\{\left(\frac{1}{2}\Sigma\nu\right)_{H_2O}-\left(\frac{1}{2}\Sigma\nu\right)_{HDO}\right\}}{kT}}$$

$$=(1.056\times 1.483)^{\frac{3}{2}}\times 14.13 = 27.79 \qquad (17)$$

故に (16) 及び (17) より

・分配係數 $$S=\frac{25.09}{27.79}=0.903$$

を得る.

然るに水及び水蒸氣に於ける重水素の分配係數は

$$\frac{D_{液}}{D_{氣}}=1.047^{27)}$$

若し重水素が氣態及び液態クロロホルムに均等に配分されるものとすれば, 液態クロロホルムと液態水との間の分配係數 S' は次の如くなる.

$$S'=0.903\div 1.047\fallingdotseq 0.86$$

此の値は實測値 0.91 とよく一致する.

8. 要　　約

(1) クロロホルムと重水との間の重水素交換平衡を 50°C に於て水酸化ストロンチウムの稀薄飽和重水溶液を用ひて測定した.

(2) クロロホルムと重水とを完全に分離する手段として兩者の殊に低溫に於ける蒸氣壓の著しい差を利用した.

(3) クロロホルムと重水との間の分配係數を實測値より求め, 之を統計力學的計算によつて得た値と比較してよく一致する事を認めた.

(4) 以上により重水素は水の方に偏在する事を確めた.

Ⅱ クロロホルムと重水との交換反應速度,[28] 50°C

9. ま へ が き

以上の交換平衡の測定に水酸化ストロンチウムを用ひた實驗がアルカリ性溶液に於ける此の交換反應に就いて, 信賴し得る結果を與へる事を確めたので, 更に他のアルカリ土類金屬, 即ちバリウム, カルシウム及びマグネシウムの水酸化物並びに銀酸化物の飽和重水溶液を用ひた實驗を行つて是等アルカリ性水溶液に於ける交換反應を測定した. 又中性及び鹽酸酸性溶液に於ける交換反應速度の測定も併せ行ひ, 之によつて交換反應速度と溶液の水素イオン濃度との關係をアルカリ性域から酸性域に至る廣範圍に亙つて確めた. 實驗の條件, 方法その他總て前回に於けると全く同樣である.

---

27) 生島, 阿座上, 日化, 59 (1938), 40.

28) 坂元: 日化, 60 (1939), 494[講演要旨]; 高等學校教授研究會講演集 (文部省專門學務局) (昭和 17) 141.

10. 實驗結果

第六表にその實驗結果を示す．但し前回に行つた水酸化ストロンチウムに關する結果も便宜上表中に再錄した．

第　六　表

クロロホルムと重水との交換反應速度，50°C.

實驗番號	溶液 濃度	分量 (cc)	pH*	鹽基の分量 (g)	D－原率 (%) 反應前 D_0	反應後 D_t	平衡時 D_∞	クロロホルム分量 (cc)	反應時間 (分)	一次恒數 k (分)	log k
1		0.5	21.9	0.05	4.24	0.84	0.83	20	300	—	—
2		〃	〃	〃	〃	3.39	〃	〃	20	5.62×10^{-3}	−2.25
3		〃	〃	〃	〃	1.44	〃	〃	120	6.15	−2.21
4	$Sr(OH)_2$	〃	〃	〃	〃	0.82	〃	〃	1200	—	—
5	飽和溶液	〃	〃	〃	〃	2.04	〃	〃	60	7.50	−2.12
6		〃	〃	〃	〃	2.82	〃	〃	30	7.76	−2.11
7		〃	〃	〃	〃	1.74	〃	〃	90	6.38	−2.20
8		〃	〃	〃	〃	1.10	〃	〃	200	5.07	−2.30
9		〃	〃	〃	〃	1.19	〃	〃	160	6.10	−2.21
10		〃	〃	〃	〃	1.00	〃	〃	240	5.54	−2.26
11		〃	〃	〃	〃	0.95	〃	〃	220	6.65	−2.18
12		〃	〃	〃	〃	1.06	〃	〃	180	6.51	−2.19
										(平均)	−2.20
13		0.5	11.8	0.01	4.57	1.85	0.90	20	1020	(5.75×10^{-4})	
14	$Ca(OH)^2$	〃	〃	〃	〃	1.26	〃	〃	1200	8.49	−3.07
15	飽和溶液	〃	〃	0.03	5.98	1.79	1.17	〃	900	9.89	−3.01
16		〃	〃	〃	5.19	1.57	1.02	〃	〃	9.38	−3.02
										(平均)	−3.03
17	$Ba(OH)_2$	0.5	13.4	0.25	4.73	3.40	0.93	20	20	0.94×10^{-2}	−2.03
18	飽和溶液	〃	〃	〃	〃	1.61	〃	〃	60	1.25	−1.90
										(平均)	−1.97
19	$Mg(OH)_2$ 飽和溶液	0.5	9.7	0.01	4.40	3.79	0.86	20	33120	2.48×10^{-6}	−5.61
20	Ag_2O 飽和溶液	0.5	9.7	—	3.88	3.27	0.78	20	28440	3.35×10^{-6}	−5.48
21	$\frac{N}{10}$－HCl	0.5	1		3.93	3.43	0.77	20	33120	2.26×10^{-6}	−5.65
22	2N－HCl	0.5	−0.3		4.54	3.81	0.89	20	38640	2.51×10^{-6}	−5.60

23	純　水	0.5	7		4.60	4.20	0.90	20	28800	1.73×10^{-6}	−5.79
24	〃	〃	〃		5.72	4.61	1.12	〃	32880	3.65 〃	−5.46
										(平均)	−5.61

* アルカリ土類金屬水酸化物及び銀酸化物の溶解度は小さいから，飽和溶液中に此等の鹽基が完全に電離するものと假定してその pH 値を算出した。

第六表第十一欄に揭げた一次恆數は反應前の溶液の重水素原率 D_0, 反應後の重水素原率 D_t, 及び平衡時に於ける重水素原率 D_∞ を用ひ先に §2 の（3）に於て誘導した次式によつて計算したものである.

$$k=\frac{1}{t}\log\frac{D_0-D_\infty}{D_t-D_\infty}$$

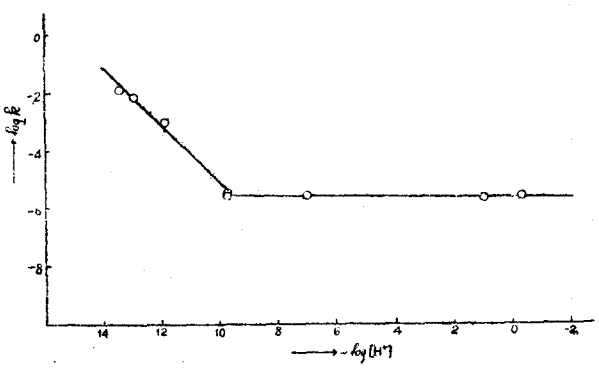
但し平衡時に於ける重水素原率 D_∞ は次の分配係數の實測値

$$S=2\frac{[CDCl_3][H_2O]}{[CHCl_3][HDO]}=0.91$$

より算出したもので，此の値は §7 に於て行つた統計力學的計算によつて確かめた.

11. 實驗結果の考察

今一次恆數の對數を縱軸に，各溶液の水素イオン濃度の對數を橫軸にとれば，第四圖に示す如くなる．卽ちアルカリ性域に於ては一次恆數の對數は橫軸に對して −45° の傾きを有する直線となり，中性及び酸性域に於ては，之と平行になる．之によつて鹽基度の大きい從つて水素イオン濃度の小さい範圍では，交換反應は水素イオン濃度に逆比例して減少するが，水素イオン濃度の大なる中性及び酸性側では之と無關係に恆定となる



第　四　圖

以上の實驗により先に 100° に於て主として苛性カリを用ひて行つた交換反應の結果は更に確實になつたものと信ずる.

12. 要　約

（1）クロロホルムと重水との交換反應を 50°C に於てアルカリ土類金屬水酸化物，酸化銀の飽和重水溶液，稀薄重水，$\frac{N}{10}$ − 及び 2N− 鹽酸重水溶液を用ひて，pH，約 0 より 14 迄の範圍に亙つて行つた.

（2）水素イオン濃度の小さい範圍では，交換反應の一次恆數の對數は水素イオン濃度の對數に對して −45° の傾きをなし，大になれば恆定となる.

Ⅳ. 交換反應の機作

13. まへがき

水溶液內に於ける接觸反應は，水素イオン H^+，及び 水酸イオン OH^- のみならず．屢々是以外の他の分子種，卽ち中性分子或ひはカチオン及びアニオンによつて促進せしめられる．此の事實から Brönsted[29] 及び Lowry[30] は如上の分子種をその性格により，廣義の酸又は鹽基と見做して，次の如く定義した．一般に酸とは他にプロトン，H^+ を與へるもの，卽ちプロトン授與者 (proton donator) たる性格を有し，鹽基とは他よりプロトンを受けとるもの，卽ちプロトン收受者 (proton acceptor) たる性格を持つ，斯の如き酸として，例へば次の様な負電荷イオン，正電荷イオン及び中性分子を考へる事が出來る．

i) $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$

ii) $OH_3^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$

iii) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

以上の分子種は何れもプロトン授與者たる性格を持つ故，所謂 Brönsted 酸である．之に對し鹽基に就ても同樣にして，次の中性分子．負電荷イオン及び正電荷イオンを考へる事が出來る．

i) $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

ii) $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$

iii) $NH_3 \cdot NH_2^+ + H^+ \rightleftharpoons HN_3 \cdot NH_3^{++}$

是等の分子種，NH_3，OH^- 及び $NH_3 \cdot NH_2^+$ は何れもプロトン收受者たる性格を有する故．廣義の鹽基である．

一般に

$$A \rightleftharpoons H^+ + B^-$$

なる可逆反應に於て，A は酸にして，B^- はその對應鹽基 (conjugate base) である．是等の Brönsted 酸及び鹽基を觸媒とせる所謂一般酸鹽基接觸反應に關する實例は現在非常に多數知られてゐる．例へば，Dawson 及びその共著者[31]は水溶液に於けるアセトンと沃度との反應が H^+，OH^- のみならず 弱酸分子及び弱酸イオン等により接觸作用を受ける事を示してゐる．

又葡萄糖の變旋光が H_3O^+，OH^- の外に，非解離弱酸分子，アンモニウムイオン，水分子，アミン鹽基，及び弱酸のアニオン等により促進せしめられる事はよく知られてゐる．[32]

殊に最近は重水素の應用により，水溶液，又は非水溶液に於ける交換反應が廣義の酸又は鹽基

---

29) Rec. trav. chim. 42 (1923), 718. J. Phys. Chem. 30 (1926), 777.

30) Chem. Ind. 42 (1923). 43.

31) J. Chem. Soc. 1926, 2282, 2872, 3168; 1927, 213, 458, 756; 1928, 543, 1239, 1248, 2844; 1929, 1217, 1844, 2530; 1930, 79, 2180; 1931, 2658; 1932, 2612; 1933, 49. 291.

32) Lowry, Smith, J. Chem. Soc. 1927, 2539; Brönsted, Guggenheim, J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927), 2554.

によつて促進せしめられると云ふ實驗例を多數擧げる事が出來る.[33]

14. 機作の決定

以上一般酸鹽基接觸反應が, Brönsted 酸又は鹽基により促進せしめられる事實は, 是等の反應に於て, 何れもプロトンの移動が重要な役割を果して居る事は疑ひない. 著者のクロロホルムと重水との交換反應もその實驗結果が示す樣に, 常に水素イオン濃度の著しい影響を受けてゐる事實に鑑み, 矢張りプロトン移動を中心として描いた機作を實驗に當てはめていく事が最も妥當であると考へる.

斯の如き前提の下に, 此の交換反應の機作を推論すれば, 次の三つの場合が擧げられる.

(1) クロロホルムがその持つてゐる水素原子を捨てて CCl_3^- イオンとなり, 次いで他よりプロトンを迎へてクロロホルム分子に戻る.

$$CCl_3H \longrightarrow CCl_3^- + H^+$$

$$CCl_3^- + H^+ \longrightarrow CCl_3H$$

(2) 他より來れるプロトンが先づクロロホルムに結合して, 然る後元から持つてゐた水素原子を捨てる.

$$H^+ + CCl_3H \longrightarrow H^+CCl_3H$$

$$H^+CCl_3H \longrightarrow HCCl_3 + H^+$$

(3) 或ひは他より來れるプロトンがクロロホルムに結合すると同時に, 元から持つてゐた水素原子を捨てる.

$$H^+ + CCl_3H \longrightarrow HCCl_3 + H^+$$

但し **H** は元から持つてゐた水素原子を表はす.

玆に擧げた三種の機作の中. 何れが最も好く實驗結果を說明し得るか, 此の爲めには, 之を酸鹽基接觸反應の理論に問はなければならぬ.

先に堀内[34]は水溶液中の酸鹽基接觸反應に就て, 反應速度と水素イオン濃度とに關する次の理論を展開した.

今酸鹽基接觸反應に於て, プロトン授與者卽ち Brönsted 酸が H_2O 及び H_3O^+ のみであり, プロトン收受者卽ち Brönsted 鹽基が H_2O 及び OH^- のみであり, 更に此の反應が反應物, 酸及び鹽基に就て稀薄均一系反應であるとすれば, 各二種の Brönsted 酸及び鹽基に就て, 四種の可能な組合せ, 卽ち ($H_2O - H_2O$), ($H_2O - OH^-$) ($H_2O - H^+$) 及び ($H^+ - OH^-$) を生ずる.

然る時は, 以上四種の組合せによつて生ずる四種の反應速度は, 總て反應物の濃度に比例し,

---

33) Reitz. Z. Elektrochem. 44 (1938), 73.

34) 日本學術振興會第十三小委員會講演集, 第一輯, (昭和 15), 15; 化學反應論 (岩波, 物理學) (昭和 15), 105.

プロトン移動反應（prototropic reaction）の速度は，是等四種の反應速度の總和になる．仍つて反應物の濃度單位なる時の反應速度を k^0 とすれば，

$$k^0 = k^{H_2O}_{H_2O} + k^{H_2O}_{H^+}[H^+] + k^{H_2O}_{OH^-}[OH^-] + k^{H^+}_{OH^-}[H^+][OH^-] \qquad (18)$$

但し，$[H^+]$，及び $[OH^-]$ は夫々 H_3O^+ 及び OH^- イオンの濃度を表はし，$k^{H_2O}_{H_2O}$ はプロトン授與者も收受者も濃度恆定なる反應速度恆數を，又 $k^{H_2O}_{H^+}$，$k^{H_2O}_{OH^-}$ 及び $k^{H^+}_{OH^-}$ は夫々プロトン授與者及び收受者の組合せが（$H_2O - H^+$），（$H_2O - OH^-$）及び（$H^+ - OH^-$）なる時の反應速度恆數である．

若し溫度が一定であれば，水のイオン積は一定である．

$$[H^+][OH^-] = Kw \qquad (19)$$

仍つて（18）式は次の如く書き換へられる．

$$k^0 = k^0_0 + k^{H_2O}_{H^+}[H^+] + k^{H_2O}_{OH^-}\frac{Kw}{[H^+]} \qquad (20)$$

但し　$k^0_0 = k^{H_2O}_{H_2O} + k^{H^+}_{OH^-}Kw$

之によれば．プロトン移動の速度は，$[H^+]$ が充分小さい時は之に比例して減少し，$[H^+]$ が充分大なる時は之に比例して增大し，又その中間では殆ど一定となる事を示してゐる．

アセトンの交換反應が，酸及びアルカリ，何れの濃度にも比例すると云ふ實驗事實は之とよく一致する．[35]

以上は反應物が他よりプロトンを貰ふと同時に，元から持つてゐた水素原子を捨てる機作を表はしてゐる．

次に若し最初持つてゐた水素原子を捨てゝ，自らはアニオンになる機作を考へれば，その時の反應速度恆數 k^{-1} は前と同樣の推論によつて次の如くなる．

$$k^{-1} = k^{-1}_{H_2O} + k^{-1}_{OH^-}[OH^-] \qquad (21)$$

或ひは

$$k^{-1} = k^{-1}_{H_2O} + k^{-1}_{OH}\frac{Kw}{[H^+]} \qquad (21')$$

玆に $k^{-1}_{H_2O}$ はプロトン收受者が H_2O なる時の反應速度恆數を，又 $k^{-1}_{OH^-}$ は同じくプロトン收受者が OH^- イオンなる時の反應速度恆數を表はす．

之によれば，k^{-1} は $[H^+]$ が小なる時は之に反比例して減少し，$[H^+]$ 大なる時は恆定となる事を示してゐる．

又若し反應物が先づ他より來れるプロトンを拾ひ，然る後元から持つてゐた水素原子を捨てると云ふ機作に從つて反應が起るとすれば，その反應速度恆數 k^{+1} は次の如くなる．

$$k^{+1} = k^{+1}_{H_2O} + k^{+1}_{H^+}[H^+] \qquad (22)$$

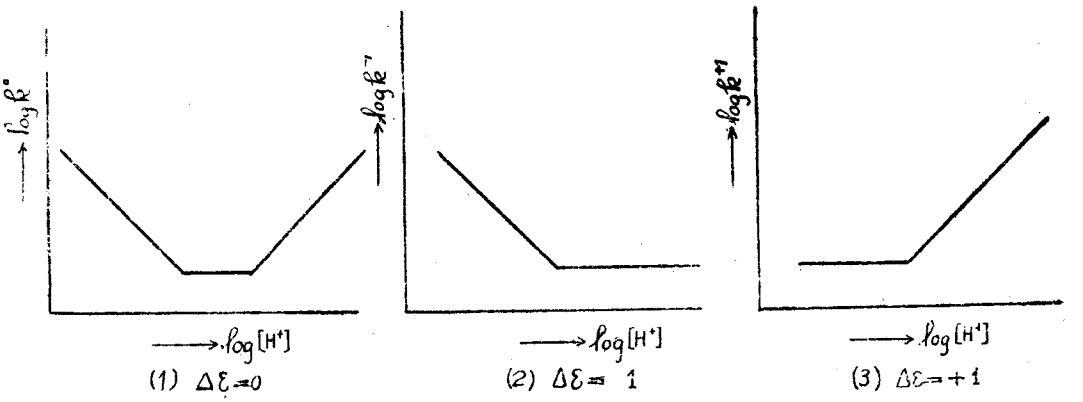
---

35) Halford, Anderson, Bates, J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934), 491; Klar, Z. physikal. Chem. B 26 (1934), 335; Walters, Bonhoeffer, Z. physikal. Chem. A 82 (1935), 265.

茲に $k^1_{H_2O}$ 及び $k^1_{H^+}$ は夫々プロトン授與者が H_2O 及び H^+ なる時の反應速度恒數を表はす

仍つて此の場合には，k^{+1} は $[H^+]$ 大なる時は之に比例して增大し，小なる時は恒定となる事を了解する．

是等 k^0，k^{-1} 及び k^{+1} は夫々反應物の荷電不變，1個の單位荷電の減少，或ひは增加する時のプロトン移動速度を表はす故，是等を夫々 $\Delta e = 0$，$\Delta e = -1$ 及び $\Delta e = +1$ にて區別し，夫等の對數を縱軸に，$\log[H^+]$ を橫軸にとつて圖示すれば第五圖の如くなる．



(1) $\Delta\varepsilon=0$　(2) $\Delta\varepsilon=1$　(3) $\Delta\varepsilon=+1$

第　五　圖

之によつて

（1） $\Delta e = 0$ なる時は，$\log k^0$ はアルカリ性側に於ては，$\log[H^+]$ に對し $-45°$ の傾きを以て減少するも，酸性側に移れば $45°$ の傾きを以て增大する．

（2） $\Delta e = -1$ にては，アルカリ性側にて矢張り $-45°$ の傾きを以て減少するも，酸性側にては恒定となる．

（3） 更に $\Delta e = +1$ の時は，アルカリ性側にては恒定なるも酸性側にては $+45°$ の傾きを以て增大する．

以上の理論をクロロホルムの交換反應に對應させれば，豫想された三つの機作の中，

$\Delta e = 0$ 型はクロロホルムが他より來れるプロトンと結合すると同時に元から持つてゐた水素原子を捨てる．卽ち

$$H^+ + CCl_3H \longrightarrow HCCl_3 + H^+$$

に對應し

$\Delta e = -1$ 型はクロロホルムがその有する水素原子を捨てて，CCl_3^- イオンになり，次いで他よりプロトンを迎へてクロロホルム分子に戻る．卽ち

$$CCl_3H \longrightarrow CCl_3^- + H^+$$
$$CCl_3^- + H^+ \longrightarrow CCl_3H$$

なる機作に對應する．更に

$\Delta e = +1$ 型は，他より來れるプロトンが先づクロロホルムに結合し，然る後に元から持つてゐた水素原子を捨てる．

$$H^+ + CCl_3H \longrightarrow H^+CCl_3H$$

$$H^+CCl_3H \longrightarrow HCCl_3 + H^+$$

に對應する．

之等を第四圖の實驗結果と對照すれば，此の交換反應が $\Delta e = +1$ 型によつて起るものでない事は明かである．仍つて $\Delta e = 0$，又は $\Delta e = -1$ の何れかの型に對應する機作に從はなければならぬ Brönsted によれば，酸鹽基接觸反應に於て，プロトン授受の速度恆數 k と，酸若しくは鹽基の解離恆數 K との間には次の關係が存在する事が實驗的に示されてゐる．[36]

$$\log k = \alpha \log K + \text{常數} \qquad \text{但し} \quad 0<\alpha<1 \qquad (23)$$

之によつて推論すれば，$\Delta e = 0$ 型の二つの折曲りは略中性の兩側に於て對稱的でなければならぬ．*

然るに，實驗結果によれば，酸性側に於ては，アルカリ性側の折曲りと對稱的な位置を通り越して依然水平である．故に前記 Brönsted の實驗法則による推論が確實なる限り，此の交換反應は $\Delta e = 0$ 型に非ずして，$\Delta e = -1$ 型の機作に從つて起らなければならぬ．

卽ちクロロホルム $CHCl_3$ が H^+ を失つて CCl_3^- イオンになり，次いで水分子より H^+ を拾つて元へ戻る事により，此の交換反應が起る事を結論する．

15. 要　　約

酸鹽基接觸反應に於けるプロトン移動に假定してクロロホルムと重水との交換反應に就き起り得可き機作を豫想し，之を理論と對應させてその機作を決定した．卽ちクロロホルムがプロトンを失つて，一度 CCl_3^- イオンになり，次いで水分子より H^+ を貰つて元へ戻る事により交換反應が起る．

16. 總　　括

（1）クロロホルムと重水との交換反應を苛性カリ，硫酸水溶液，及び純水を用ひ 100°C に於て測定した結果，アルカリ性の場合には水素原子の取り換へが起るが，酸性又は中性の場合には起り難い事を見出した．

（2）此の交換反應は OH^- イオンのみによつて促進せしめられる．

（3）反應の一次恆數とアルカリ濃度とは略直線的關係をなす．

（4）クロロホルムは酸素の關與せぬ場合でも分解を起すが，その速度は交換反應の速度に比べて遙かに遲い．

（5）クロロホルムと重水との間の重水素交換平衡を水酸化ストロンチウムの飽和重水溶液を

36) Brönsted, Chem. Rev. 5 (1928), 231

* 附錄參照

用ひ，50°C に於て測定した．

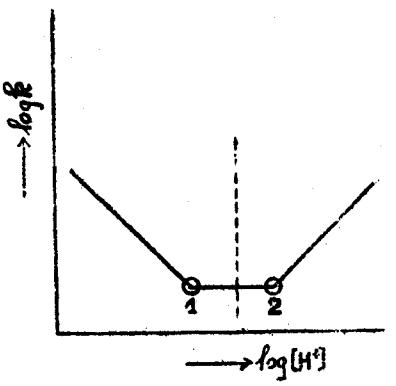
（6） その實測値からクロロホルムと重水との分配係數を算出し，之をスペクトルの數値から統計力學的計算によつて得た値と比較して，兩値がよく一致する事を認めた．

（7） クロロホルムと重水との交換反應を 50°C に於て，アルカリ土類金屬水酸化物，銀酸化物の飽和重水溶液，稀薄重水，及び鹽酸酸性重水溶液を用ひて pH 約 0 より 14 迄の範圍に亙つて測定した．

（8） 實驗の結果によれば，水素イオン濃度の小さい範圍では，交換反應の一次恒數の對數は，水素イオン濃度の對數に對して −45° の傾きをなし，大になれば恒定となる．

（9） 以上に得られた結果を酸鹽基接觸反應の理論と對照し，プロトン移動を假定して交換反應の機作を決定した．

附　錄　Brönsted 實驗法則による推論



第　六　圖

$\Delta\varepsilon = 0$ 型のアルカリ性側の折曲り 1 に於て，接觸反應に與る Brönsted 酸，及び鹽基の可能な組合せは（$H_2O - OH^-$）及び（$H_2O - H_2O$）の二組である．然るに $\Delta\varepsilon = 0$ 型は酸と鹽基とが同時に關與する反應であるから，此の交點に於ては，次の二反應の速度が等しい．

$$OH^- + HCCl_3 + HOH \longrightarrow HOH + CCl_3H + OH^- \qquad (i\,a)$$

$$H_2O + HCCl_3 + HOH \longrightarrow H_2OH^+ + CCl_3H + OH^- \qquad (i\,b)$$

同樣に酸性側に於ける可能な二の組合せは，（$H_2O - H^+$）及び（$H_2O - H_2O$）であるから，折曲り 2 に於ては，次の二反應の速度が等しくなる．

$$H_2OH^+ + CCl_3H + HOH \longrightarrow H_2O + CCl_3H + H_3O^+ \qquad (ii\,a)$$

$$H_2O + CCl_3H + HOH \longrightarrow H_3O^+ + CCl_3H + OH^- \qquad (ii\,b)$$

先づ 1 點に於ける (i a)，(i b) の反應速度を夫々 $k^1_{OH^-}$ 及び $k^1_{OH_2}$ とする．今 ($HCCl_3 + HOH$) を接觸反應を受ける分子と見做し，OH^- 及び OH_2 を鹽基として Brönsted の實驗法則を適用すれば，

$$ln\frac{k^1_{OH^-}}{k^1_{OH_2}} = \alpha\, ln\frac{K_{OH^-}}{K^1_{OH_2}} \qquad (1)$$

但し，K_{OH^-} 及び K_{OH_2} は夫々鹽基 OH^- 及び OH_2 の解離恒數である．

次に 2 の點に於て，同樣に酸 H_3O^+ 及び H_2O による反應速度恒數 $k^2_{H^+}$ 及び $k^2_{OH_2}$ とを比較して次の式を得る．

$$ln\frac{k^2_{H^+}}{k^2_{OH_2}} = \alpha'\, ln\frac{K_{H^+}}{K^2_{OH_2}} \qquad (2)$$

但し，K^2_{H+} 及び $K^2_{OH_2}$ は夫々酸 H_3O^+ 及び OH_2 の解離恆數を示す．

然るに　$K_{OH-}=\dfrac{[H_2O][OH^-]}{[OH^-][H_2O]}=1$,　$K^1_{OH_2}=\dfrac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]}=\dfrac{Kw}{[H_2O]^2}$

又　$K_{H+}=\dfrac{[H_3O^+][H_2O]}{[H_2O][H_3O^+]}=1$,　$K^2_{OH_2}=\dfrac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]}=\dfrac{Kw}{[H_2O]^2}$

故に　$$\frac{K_{OH-}}{K^1_{OH_2}}=\frac{K_{H+}}{K^2_{OH_2}} \qquad (3)$$

仍つて若し　$\alpha=\alpha'$ とすれば

$$ln\frac{k^1_{OH-}}{k^1_{OH_2}}=ln\frac{k^2_{H+}}{k^2_{OH_2}} \qquad (4)$$

然るに (i b) と (ii b) は同一反應で $[OH_2]$ は恆定であるから，

$$k^1_{OH_2}=k^2_{OH_2}$$

從つて　$$k^1_{OH-}=k^2_{H+}$$

然るに (i a) と (i b)，(ii a) と (ii b) とは夫々假定により反應速度相等しく且つ (i b) と (ii b) とも相等しい故 (i a) と (ii a) に就ても同樣である．

故に　$$k^1_{OH-}[OH^-]_1=k^2_{H+}[H^+]_2$$

從つて　$$[OH^-]_1=[H^+]_2$$

卽ち，二つの折曲り 1 と 2 とは中性の水素イオン濃度に對して對稱の位置にある．

第二部　クロロホルムの分解

17. ま へ が き

純粹のクロロホルムが大氣に接し，又は日光の作用を受ける時は容易に分解して，種々の分解生成物，例へば鹽素，鹽化水素，ホスゲン及び四鹽化炭素を生ずる事はよく知られてゐる．又直接大氣に觸れぬ場合でも，アルカリの作用によつて容易に分解を起す事は旣に緖論に述べた諸實驗によつて明かである．斯の如くクロロホルム分解物の本質に關しては，一通りの結論が得られてゐるが，此の分解を反應速度論的に取扱ひ，更に其の機作に及んだ研究は現在まで殆ど知られてゐない；唯 Saunders[37] は稀苛性カリアルコール溶液に於けるクロロホルムの分解速度を 21.5°C 及び 44°C にて測定し，此の反應が階段的に起る事を報告してゐる．又 Abel[38] は 0.4～5 N の濃厚な苛性カリアルコール溶液によるクロロホルムの分解速度を 25°C に於て遊離鹽素イオンの定量によつて定めた．然し斯の樣に濃厚なアルカリ溶液では，分解が殊に速かで實驗中溶液の濃度を恆定に保つ事は困難である．從つて反應時間は何れも短かく，多數の實驗を通じて總て一時間以內にて終了させ，就中最も濃厚なものに於ては，その反應時間は幾分間に過ぎぬ，故に斯の如き條件の下で行つた實驗結果に充分の信賴を置き得るか何うか疑問であるが，此の著者によれば比較的弱アルカリ性溶液ではクロロホルムの分解速度はアルカリの濃度に比例し，見掛上の反應

37) J. Phys. Chem. 4 (1900), 600; Chem. Z. I (1901), 92.
38) Z. Elektrochem. 29 (1923), 391.

次數はアルカリの濃度に關して一次であるが，濃度の增加と共に，その次數が增す事を述べてゐる

以上の報告は何れも分解速度のみに注目し，分解に關して最も興味ありと思はれるその機作に就ては何等觸れてゐない.

既に本研究第一部に於て著者はクロロホルムと重水との交換反應を測定中，酸素が全く關與せぬ場合でもクロロホルムはアルカリによつて分解する事實及び分解反應の速度は交換反應のそれに比べて遙かに遲い事を認めた. 然し此の事實は，アルカリ性域に於て殊に水素イオン濃度の狹い範圍で定性的に認められたのみであるから，之を更に確實にする爲めには尙多くの實驗材料を持たねばならぬ.

仍つて著者は改めてアルカリ性域から酸性域に亙る廣範圍の水素イオン濃度の水溶液に於てクロロホルムの分解速度を測定し，その實驗結果を交換反應のそれと比較對照して本研究の目的である分解の機作を確立せんとする.

以下此の爲めに試みた諸實驗に就ての報告を行ふ.

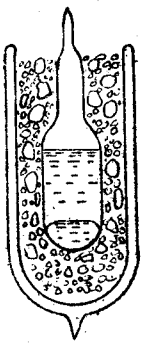
I. 鹽素イオン定量によるクロロホルム分解速度の測定

18. 實 驗 方 法

交換反應速度の測定に於けると同樣の試料及び方法を用ひ，クロロホルムを一定時間アルカリと接觸させ遊離する鹽素イオンの量を硝酸銀標準液を用ひて滴定し，アルカリ性域に於けるクロロホルムの分解速度を測定した. 但し分解反應は測定の便宜上總て 0°C に於て行つた.

次に實驗方法の大要を述べる.

先づ容量約 80 cc のテレツクス製硝子容器に前回同樣反應時間中アルカリ濃度を恆定に保つ爲めに，アルカリ土類金屬水酸化物の飽和水溶液を 10 cc と精製したクロロホルム 5 cc とを液態空氣を以て冷却しつゝ完全に排氣して封入した. 次に此の混合溶液が融解するのを待つて直ちに氷を入れた斷熱容器に固定し水溶液のアルカリ濃度に應じて，夫々一定時間激しく振盪して反應させた. (第七圖參照)



第 七 圖

反應終了後容器中の水溶液を直ちにクロロホルムより分離し，その 2 cc をとり，之に過剩の稀硝酸を加へ液を酸性にした後，一定量の $\frac{N}{100}$ − 硝酸銀溶液を加へる，次に未反應の銀イオンを鐵明礬を指示藥としてチオシアン酸カリ標準液にて逆滴定をなし，遊離鹽素イオンの量を決定した.

19. 實 驗 結 果

此の方法によつて得られた結果を第七表に示す.

第　七　表

アルカリ性域に於けるクロロホルムの分解速度 (0°C)

實驗番號	溶液 濃度	pH	分量 (cc)	滴定量 (cc)	クロロホルム分量 (cc)	硝酸銀溶液所要量* (cc)	溶液 1 cc 中の遊離鹽素イオン量 (mg)	反應時間 (分)	反應速度 v (モル/cc分)	log v
1	$Ba(OH)_2$		10	2	5	0.80	0.142	120	1.11×10^{-8}	
2	飽和溶液	14.2	〃	〃	〃	1.43	0.254	120	1.98 〃	
3			〃	〃	〃	0.75	0.133	60	2.08 〃	
								(平均)	1.72×10^{-8}	− 7.76
4	$Sr(OH)_2$		10	2	5	0.57	0.101	180	5.27×10^{-9}	
5	飽和溶液	13.8	〃	〃	〃	0.29	0.0514	120	4.02 〃	
6			〃	〃	〃	0.68	0.121	200	5.66 〃	
								(平均)	4.98×10^{-9}	− 8.30
7	$Ca(OH)_2$		10	2	5	0.65	0.115	300	3.61×10^{-9}	
8	飽和溶液	13.6	〃	〃	〃	0.34	0.0603	80	6.29 〃	
9			〃	〃	〃	0.35	0.0621	150	3.88 〃	
								(平均)	4.59×10^{-9}	− 8.33
10	$Mg(OH)_2$	11.5	10	2	5	0.45	0.0798	880	8.51×10^{-10}	
11	飽和溶液		〃	〃	〃	0.51	0.0904	1170	7.26 〃	
								(平均)	7.89×10^{-10}	− 9.10

* この硝酸銀溶液 1 cc は 0.3546 mg の鹽素イオンに對應する.

上記表中，硝酸銀所要量とあるは，反應溶液 2 cc 中の遊離鹽素イオンに對應する量で，實際の硝酸銀溶液の消費量を表はす．此の値は先に記した如く，反應終了後クロロホルムより分離した溶液 2 cc を適量の稀硝酸を以て酸性にした後，10 cc の硝酸銀溶液を加へ其の過剰量を 0.0158 規定のチオシアン酸カリ溶液*で逆滴定をなし，その適定量に相當する硝酸銀溶液の量を最初加へた 10 cc から減じたものである．反應速度は $v=\frac{w}{35.5\times3\times t}$ の表式により算出したもので，クロロホルム分子 $CHCl_3$ 中の鹽素原子が悉く鹽酸になるものと假定した時，一分間に壞れていくクロロホルムのモル數を表はす．但し此の式に於ける w は溶液 1 cc 中の遊離鹽素イオンの瓦數で，t は分で表はした反應時間である．

20. 實驗結果の考察

以上の結果からクロロホルムをアルカリと接觸させる時は，酸素が全く存在せぬ場合でも確實に分解が起る．又各溶液の反應速度の比較から，分解速度はアルカリ濃度の增大と共に增加する．

* 此の溶液の 1 cc は 0.01 N 硝酸銀溶液 1.54 cc に對應する.

卽ち此の事實は交換反應の場合と同樣の關係にある事を示してゐる．尙上記表より明かな如く，分解の結果遊離する鹽素イオン量は極めて微量であるから，此の方法を更にアルカリ性以外の溶液に應用する事は甚だ困難であると云へやう．

21. 要　　約

（1） アルカリ性域に於けるクロロホルムの分解速度を遊離鹽素イオン滴定法により 0°C で測定した．

（2） 實驗繼續中アルカリ濃度を恆定に保つ爲め，交換反應に於けると同樣，アルカリ土類金屬水酸化物の飽和溶液を用ひた．

（3） アルカリ性域に於ける分解速度はアルカリの濃度に比例する．

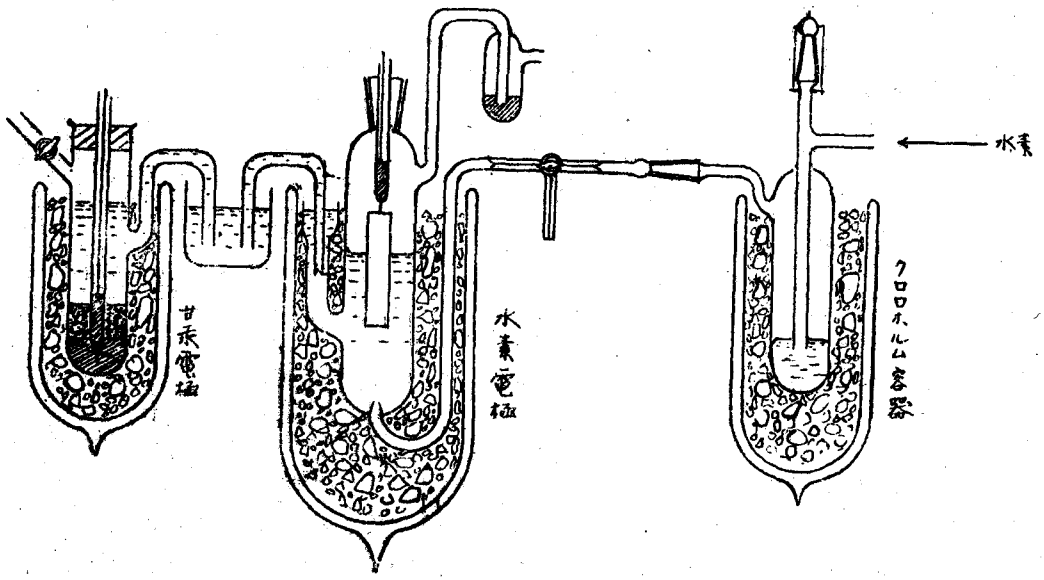
（4） 中性及び酸性溶液に於ける分解反應速度の測定は此の方法によつては困難である．

II. 水素電極及び硝子電極によるクロロホルム分解速度の測定

22. 水素電極による測定

既に指摘せる如く，遊離鹽素イオンの定量による分解速度の測定は溶液の水素イオン濃度 10^{-11} 附近に於て極めて困難な事を知つたので，之よりも水素イオン濃度の大なる中性域並びに酸性域に於ける分解反應速度の測定には，之と異る他の方法を用ひる事にした．卽ち分解の進行に伴ひ生成される鹽酸の量が增す結果，反應溶液の水素イオン濃度は次第に大になる．從つて此の時間的變化を追跡すれば，分解の速度を知る事が出來る筈である．以上の推理に基き此の微少なる水素イオン濃度の變化を確める手段として，先づ水素電極による實驗を試みた．

その實驗方法の大要を述べる．



第　八　圖

第八圖に示す如き裝置により，pH 約 6.3～6.5 の再蒸溜水約 100 cc を特殊水素電極に入れて，之を 0°C に保ち，之を同じく 0°C に保つた一規定甘汞電極と組合せた．

此の水素電極の底部から，圖に示す如く 0°C でクロロホルム蒸氣を飽和させた水素氣體を送り込み，適當時間毎に電壓の讀みを記錄して，溶液の水素イオン濃度の變化，卽ちクロロホルムの分解速度を測定した．

此の方法により．多數の實驗を行つたが，信賴し得る結果が少く，之から充分な結論を引き出す事が出來なかつた．多分之は水素電極自身が此の分解反應に對して接觸的役割を演じてゐる爲めではないかと思ふ．

23. 硝子電極による測定

水素電極による測定は以上の如き困難に遭遇した爲め水素イオン濃度變化の追跡法として硝子電極の使用を試みたが，之又電極作製の困難と測定條件不良の爲め滿足す可き結果を期待出來なかつた故，測定實施に至らずして中止した．

II. 指示藥によるクロロホルム分解速度の測定

24. 實 驗 方 法

クロロホルムと接觸せる溶液の水素イオン濃度の變化を測定して，クロロホルム分解の機作を明かにせんとして試みた水素電極及び硝子電極による方法は何れも豫期せる如き結果を齎らさなかつたので，更に同じ取扱ひを直接指示藥を用ひて行つた．

此の方法は水素電極を用ふる方法に比すれば，觀測値の精度に於て可成り遜色ある事は免れぬが，注意深く行へば充分信賴し得る結果が得られる．又是迄試みた諸方法と異り，測定の方法操作等が簡單で且つ反應液の種類をアルカリ性域より酸性域に亙る水素イオン濃度の極めて廣範圍にとつて，測定を連續的に行ひ得ると云ふ利點がある．然し實際の場合アルカリ性域から出發して酸性域に至る一貫した測定は，極めて長時間に亙るので，その間實驗條件を一定に保つ事が困難な爲め，極めて稀にしか行ふ事が出來なかつた．然し水素イオン濃度を異にする多數の溶液に就て行つた結果を綜合して所期の目的を達し得たものと信ずる．

尙今回の實驗に使用した試料の精製は次に述べる如く是迄と稍異る處理によつて行つた．

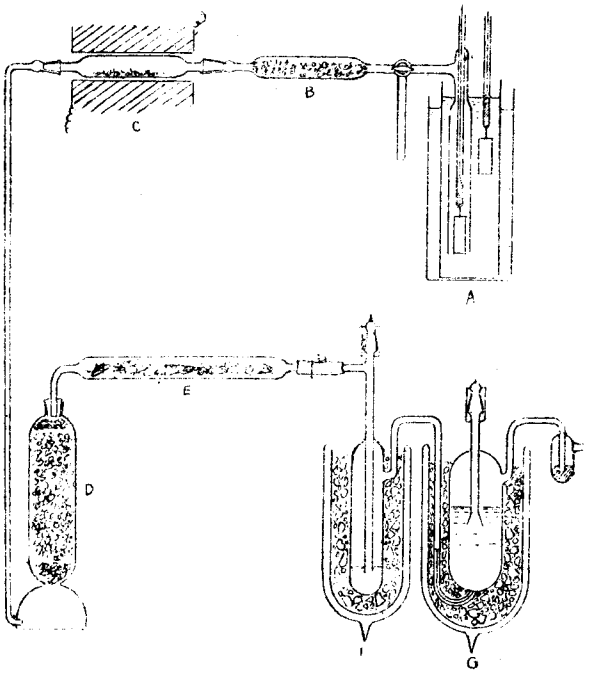
水：普通蒸溜水に過マンガン酸カリを加へて再蒸溜を行つた．

クロロホルム：市販のものを濃硫酸にて三回，苛性ソーダにて二回，更に蒸溜水で三回洗滌した後，逆流冷却管を附して鹽化カルシウムと 2 乃至 3 時間煮沸して完全に脫水し，最後に一回分溜を行つて直ちに之を使用した．

水素*：水素の發生には最初亞鉛と稀硫酸とを使用したが，此の方法では長時間同樣の發生狀況を持續させる事が難しく，屢々中途に於て實驗中絕の難に遭つたので，多くの實驗は寧ろ電

* クロロホルム蒸氣を反應容器に送り込む爲めに用ひた　前回と實驗狀況を等しくするためである．

解水素を使用した．卽ち約 20% 苛性カリ水溶液を電解して得た水素をソーダ石灰を充した乾燥管に通じ，次に約 350°C に加熱したパラジウム石綿管を通過させて脫水及び脫酸素を完全にした．



第　九　圖

25. 實　驗　裝　置

その實驗裝置を第九圖に示す．

圖の A は濃度約 20% の苛性カリを容れた水素發生用電解槽，B はソーダ石灰を充した乾燥管，C はパラジウム石綿管を塡めた硝子管で電氣爐により約 350°C に加熱して置く，D はソーダ石灰を充した乾燥塔，E は硝子纖維を容れた長い硝子管でクロロホルム中にソーダ石灰の微粉がとび込むのを防ぐ，F は容量約 60 cc のクロロホルム容器で 0°C に保つ，G は容量約 130 cc. 又は 230 cc の反應容器で同じく 0°C に保つ．

26. 測　定　法

測定法は水素電極を使用せる時と略同樣である．先づ電解により發生した水素を一定時間，豫め苛性カリ又は鹽酸を加へて所要の水素イオン濃度にせる水溶液を容れた反應容器に通じ，溶液の pH 價が，一定の價を得るのを待つ，次にクロロホルム容器に蒸溜直後のクロロホルムを約 20 cc を容れた後實驗を始める．但し測定は反應容器中の水溶液がクロロホルムで飽和されてから約 2 時間後に開始した．容器中の水溶液の容量は 100 cc 又は 200 cc で適當時間毎に，之より 5 cc 宛を取り出し pH 標準液*との比色によりその水素イオン濃度を定めた．尙 pH 價 2 以下の酸性溶液を使用した實驗に於ては，之を直接標準液と比色させる事が困難であつたので，容器から取り出した 1 cc の反應溶液を蒸溜水で 10 倍に稀釋したものを比色してその pH 價を定めた．

27. 實　驗　結　果

斯くして得られた結果を第八表に示す．此の表に於て，第一欄は反應時間（分），第二欄はその常用對數値第三欄は各反應時間毎の pH，第四欄は各測定時の反應溶液の容量**である．此の表中

---

* SZK 水素イオン濃度標準藥を用ひた．

** 測定毎に反應液の容量は減少する．液量 100 cc を以て開始した實驗に於ては，測定毎に反應液に略同じ pH の溶液を加へて總量を一定に保つたが，液量 200 cc から始めた場合には溶液の補充は行はなかつた．

實驗番號 8a 及び 8b は何れも同じ溶液を使用し，特に 8b は全裝置を黑布で覆ひ光を遮斷してその影響を檢べたものである．

次に是等の結果から $-\log[H^+]$ と $\log t$ との關係を圖示すれば第九圖及び第十圖に示す如き曲線が得られる．

此等の曲線より任意の水素イオン濃度に於ける反應速度を求める爲め次の表式を導いた．

今クロロホルムの分解反應を次の如く考へれば，

$$HCCl_3 + H_2O = 3HCl + CO$$

之より分解速度 k_0 は次の如き式で表はされる．

$$-\frac{d[HCCl_3]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{1}{3}\cdot\frac{d[Cl^-]}{dt} = k_0 \qquad (24)$$

然るにイオン間の當量關係より

$$[K^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] \qquad (25)$$

と置く事が出來る．但し，$[K^+]$，$[H^+]$，$[OH^-]$ 及び $[Cl^-]$ は夫々カチオン，水素イオン，及び鹽素イオンの濃度を表はす．

仍つて
$$k_0 = \frac{1}{3}\left\{\frac{d[K^+]}{dt} + \frac{d[H^+]}{dt} - \frac{d[OH^-]}{dt}\right\} \qquad (26)$$

然るに $\frac{d[K^+]}{dt} = 0$ 又水のイオン積 $Kw = [H^+][OH^-]$ より $[OH^-] = \frac{Kw}{[H^+]}$ なる故，之等を (23) 式に代入して整頓すれば，

$$k_0 = \frac{1}{3}\left(1 + \frac{Kw}{[H^+]^2}\right)\left(\frac{[H^+]}{t}\right)\left(\frac{d\log[H^+]}{d\log t}\right) \qquad (27)$$

溶液 1 cc に就ては．

$$k = \frac{1}{3\times10^3}\left(1 + \frac{Kw}{[H^+]^2}\right)\left(\frac{[H^+]}{t}\right)\left(\frac{d\log[H^+]}{d\log t}\right) \qquad (28)$$

兩邊の對數をとれば

$$\log k = \log\left(1 + \frac{Kw}{[H^+]^2}\right) + \log[H^+] - \log t + \log\left(\frac{d\log[H^+]}{d\log t}\right) - \log 3 - 3 \qquad (29)$$

此の式はより各 pH に對する $\log k$ を求むれば，第九表の如くなる．但し，式中の $\log t$ は各 pH に相當する曲線の位置より，又 $\frac{d\log[H^+]}{d\log t}$ は曲線の傾きより求め，0°C に於ける水のイオン積を $Kw = 1.17\times10^{-15}$ として計算を行つた．斯くして得られた $\log k$ を $\log[H^+]$ に對して圖示すれば第十一圖の如くなる．尙此の圖に於て●印のものは遊離鹽素イオンの定量により得た値である．

之によりクロロホルムの分解速度はアルカリ性域に於ては，水素イオン濃度の增加と共に次第に減少し略中性附近で極小となり，更に水素イオン濃度を增せば逆に增加するも pH = 3.0 附近より殆ど恆定となる事が窺はれる．

第　八　表

指示藥法によるクロロホルムの分解速度，0°C

實驗番號 1				實驗番號 2			
反應時間(分) t	log t	pH	反應溶液容量(cc)	反應時間(分) t	log t	pH	反應溶液容量(cc)
1	0.00	11.4	100	1	0.00	9,8	100
10	1.00	11.0	〃	10	1.00	9.8	〃
30	1.48	11.0	〃	90	1.95	9.4	〃
100	2.00	11.0	〃	170	2.23	9.3	〃
1020	3.01	10.9	〃	260	2 42	9.2	〃
1170	3.07	10.3	〃	400	2.60	9.0	〃
1380	3.14	10.3	〃	580	2.76	8.9	〃
2490	3.40	10.0	〃	800	2.90	8.8	〃
2820	3.45	9.8	〃	890	2.95	8.8	〃
3300	3.52	9.4	〃	1900	3.28	8.7	〃
3660	3.56	8.4	〃	2080	3.32	8.4	〃
				2170	3.34	8.3	〃
				2290	3 36	7.4	〃

實驗番號 3				實驗番號 4			
1	0.00	9.4	100	1	0.00	8.1	100
10	1.00	9.3	〃	10	1.00	8.1	〃
30	1.48	9.3	〃	60	1.78	7.8	〃
100	2.00	9.1	〃	220	2.34	7.5	〃
300	2.48	8.7	〃	380	2.58	7.0	〃
1200	3.08	7.9	〃	440	2.64	6.9	〃
1500	3.18	7.0	〃	1000	3.00	6.0	〃
1650	3.22	6.5	〃	1400	3.15	5.4	〃
2600	3.42	5.9	〃	2860	3.46	5.0	〃
2940	3.47	5.8	〃				
3110	3.49	5.8	〃				

第　八　表　(續)

實驗番號 5			
反應時間(分) t	log t	pH	反應溶液容量(cc)
1	0.00	6.6	100
10	1.00	6.5	〃
30	1.48	6.4	〃
100	2.00	6.4	〃
130	2.11	6.3	〃
180	2.26	6.3	〃
185	2.27	6.1	〃
230	2.36	6.0	〃
1460	3.16	4.1	〃
1940	3.29	3.6	〃
2030	3.31	3.5	〃
4340	3.64	2.8	〃

實驗番號 6			
反應時間(分) t	log t	pH	反應溶液容量(cc)
1	0.00	6.5	100
30	1.48	6.4	〃
100	2.00	6.3	〃
175	2.24	6.3	〃
1080	3.03	5.4	〃
1400	3.15	—	〃
1550	3.19	4.7	〃
2830	3.45	4.5	〃
3050	3.49	4.4	〃

實驗番號 7			
1	0.00	4.0	100
10	1.00	3.8	〃
40	1.60	3.7	〃
110	2.04	(3.9)	〃
150	2.18	(4.0)	〃
1180	3.07	3.4	〃
1420	3.15	3.1	〃

實驗番號 8a			
1	0.00	11.1	180
30	1.48	10.9	175
120	2.08	10.8	170
1000	3.00	10.1	165
1290	3.11	9.8	160
4410	3.64	9.7	155
5490	3.74	9.7	150

實驗番號 8b			
1	0.00	11.0	185
10	1.00	11.0	180
150	2.18	10.8	175
1650	3.23	9.8	170
3200	3.51	9.7	165
7200	3.66	9.7	160

第　八　表　(續)

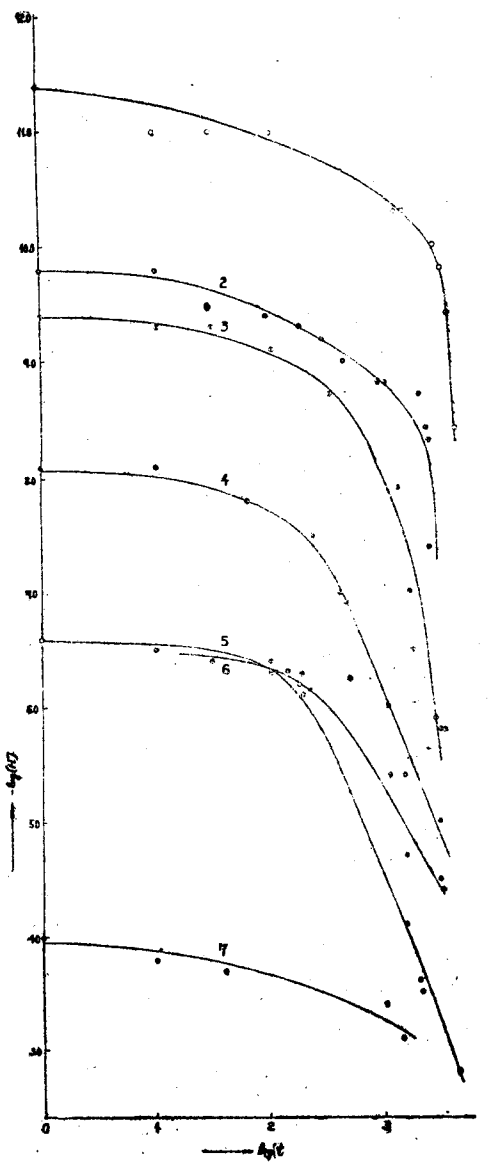
實驗番號 9				實驗番號 10			
反應時間(分) t	log t	pH	反應溶液容量(cc)	反應時間(分) t	log t	pH	反應溶液容量(cc)
1	0.00	9.1	135	1	0.00	6.1	100
1110	3.05	8.0	128	10	1.00	6.1	〃
4350	3.64	6.7	114	1110	3.05	5.8	〃
5610	3.75	6.2	102	1200	3.08	5.8	〃
				1260	3.10	5.5	〃
				1380	3.14	5.5	〃
				1450	3.16	5.5	〃
				1650	3.24	5.4	〃
				2420	3.38	5.4	〃

實驗番號 11				實驗番號 12			
1	0.00	5.7	100	1	0.00	2.0	160
180	2.26	5.9	〃	1320	3.12	1.9	159
1230	3.09	5.4	〃	2940	3.47	1.9	158
1515	3.18	2.9	〃	5160	3.74	1.8	157
1635	3.21	2.5	〃	8520	3.93	1.8	156
1695	3.23	2.5	〃	11430	4.06	1.8	155

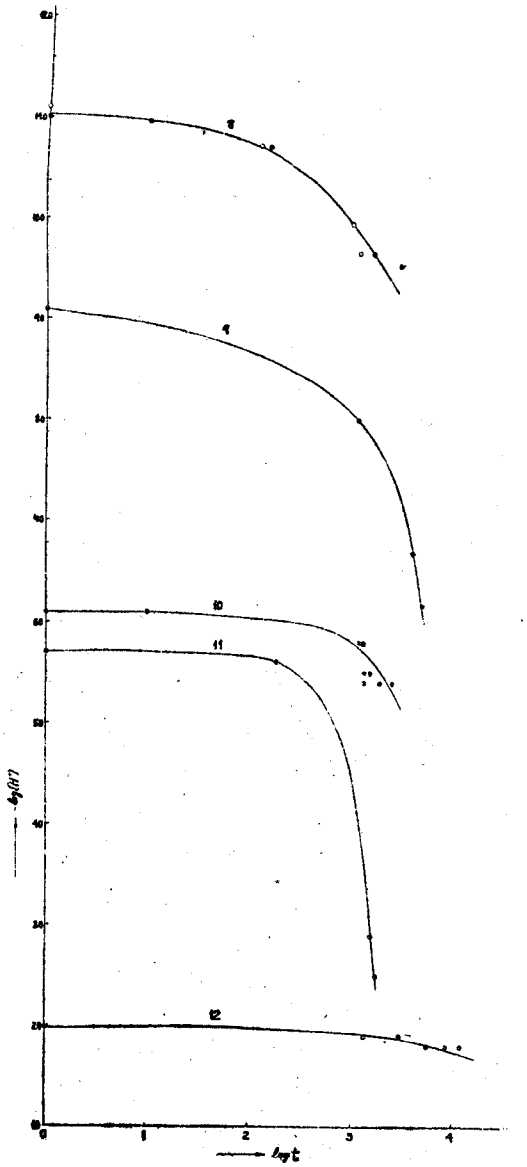
第九表　クロロホルムの分解速度, 0°C

實驗番號 / pH	$-\log k$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	平均
11.0	9.70							9.60					9.65
10.5	10.90							10.55					10.73
10.0	11.51							11.44					11.48
9.5	11.48	11.03											11.26
9.0	11.60	12.24	11.82										11.89
8.5		12.93	12.34						12.38				12.55
8.0		12.99	12.97	12.11					13.40				12 87
7.5			13.28	12.87					13.71				13.29
7.0			12.95	12 97					13.46				13.13
6 5			12.54	12.41	12.00				12.85				12.45
6.0			21.21	12.12	11.63	11.94					12.65		12.09
5.5				11.82	11.22	11.64					12.04		11.68

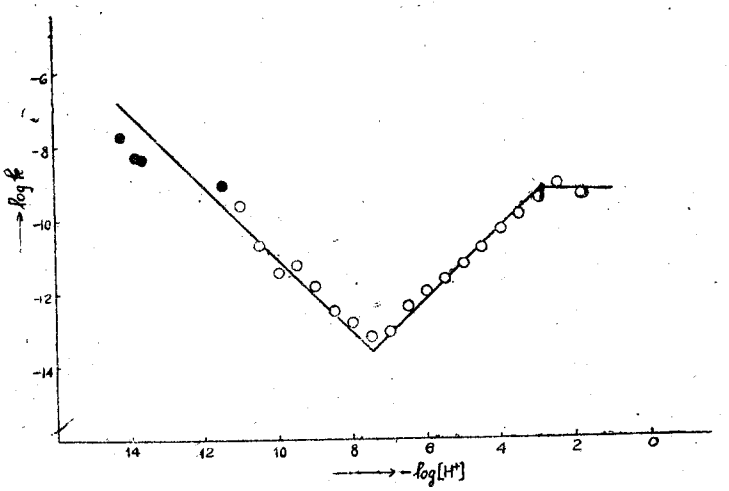
	鯛						蝶					
5.0				11.52	10.85	11.36				11.38		11.28
4.5					10.55	11.13				10.84		10.84
4.0					10.24					10.37		10.31
3.5					9.93		9.83			9.96		9.91
3.0					9.62					9.24		9.43
2.5					9.43					8.70		9.06
2.0												—
1.9											9.36	9.36
1.8											9.35	9.35



第 十 圖



第 十 一 圖



第　十　二　圖

28. 實驗結果の考察

第九表に示した結果の中，實驗番號 1～7 に於ては，反應容器の容量は約 130 cc で，反應液の容量は總て 100 cc である．又實驗番號 8～12 にては使用せる反應容器の容量は約 230 cc で，反應液の容量は概ね 130 乃至 180 cc である．斯の如く反應容器の容量及び反應液の分量を異にせるも，各 pH に對應せる計算値は大體に於て好く一致してゐる．之によつてクロロホルムの分解反應が器壁に影響されず，液相均一系なる事を了解する．又實驗番號 8 a，8 b の結果の比較から散光の下に於ける分解速度と遮光した時のそれとの間には殆ど差違を見出す事が出來ぬ．卽ち此の分解反應は全く光の影響を受けぬ事を知る．

更に分解反應速度の對數と水素イオン濃度の對數との關係を示す曲線の型から，液相酸鹽基接觸反應の理論[34]に從へば，實驗された各 pH 値を通じ，主として Brönsted 酸及び鹽基が同時に協力する段階を律速段階とする經路を通つて分解が起る事が結論される．又分解反應の速度が殆ど中性域にて極小を示す事は，Brönsted 實驗法則による著者の推論が正しい事を示してゐる．以上に對し先の交換反應に於ける律速段階は CCl_3^- イオンを中間生成物とする鹽基のみが關與する段階なる事が結論された．斯の如くクロロホルムの交換，分解の兩反應が夫々異る段階を律速段階とする經路を通つて起る事は極めて興味あり，又同時に分解の機作に關し有力な手掛りを與へるものと信ずる．

Ⅳ 分解反應の機作

29. 分解反應速度と交換反應速度との比較

本研究第一部に於て，アルカリ性域に於けるクロロホルムの分解速度はその交換反應速度に比べて遙かに遲い事を確めた．今回廣範圍の水素イオン濃度の溶液に於て分解反應の速度を測定したので，玆にアルカリ性域より酸性域に至る測定の全性域に亙り，分解反應の速度と交換反應の

速度との比較を行ひ，之によつて分解反應の機作を明かにし度いと思ふ．

之が爲めには，先に行つた交換反應の速度を今回の分解反應の實驗結果に對應せしめねばならぬ．

仍つて，表式 (13) を用ひて第六表に示した交換反應の一次恒數の換算を行ひ，第十表に掲げた k^* 及び $\log k^*$ を得た．但し 50°C に於けるクロロホルムの溶解度は飽和水溶液 1000 cc に對して 7.5 g 即ち飽和水溶液 1 cc 中のクロロホルム含量は 0.075 g なる故 $w \fallingdotseq 1$ g として計算を行つた．

第　十　表

換算された交換反應の一次恒數，50°C

溶液 濃度	pH	D_0	D_∞	一次恒數 k	一次恒數 k^*	$\log k^*$
$Ba(OH)_2$	13.4	4.73	0.93	1.10×10^{-2}	2.26×10^{-3}	−2.65
$Sr(OH)_2$	12.9	4.24	0.83	6.33×10^{-3}	1.30×10^{-3}	−2.89
$Ca(OH)_2$	11.8	4.57	0.90	7.12×10^{-4}	1.46×10^{-4}	
	〃	5.98	1.17	9.89 〃	2.03 〃	
	〃	5.19	1.02	9.38 〃	1.93 〃	
				(平均)	1.81×10^{-4}	−3.74
$Mg(OH)_2$	9.7	4.40	0.86	2.48×10^{-6}	5.11×10^{-7}	−6.29
Ag_2O	〃	3.88	0.78	3.35 〃	5.73 〃	−6.24
純水	7	4.60	0.90	1.73 〃	3.57 〃	
	〃	5.72	1.12	3.65	7.50 〃	
				(平均)	5.54×10^{-7}	−6.26
$\frac{N}{10}$ − HCl	1	3.93	0.77	2.26 〃	4.65 〃	−6.33
2N − NCl	−0.3	4.54	0.89	2.51 〃	5.15	−6.29

是等 $\log k^*$ を各水素イオン濃度に對して圖示し，第十一圖と對應させれば，第十二圖の如くなる．

然し是等換算された交換反應の一次恒數の測定溫度は 50°C であり，之と比較される分解反應速度のそれは 0°C であるから，兩反應速度の最も確からしい比較を行ふ爲め，100°C 及び 50°C に於ける交換反應速度の測定値から，0°C に於ける中性溶液に就ての交換反應速度の一次恒數 k^* を外挿によつて求めた．

第　十　一　表

中性域に於けるクロロホルムと重水との交換反應速度，(100°C 及び 50°C

測定溫度 (°C)	溶液 分量 (cc)	D− 原率 (%) D_0	D_t	D_∞	クロロホルム分量 (cc)	反應時間 (分)	一次恒數 k	k^*
100	0.5	4.02	1.00	0.79	20	10080	1.18×10^{-4}	2.44×10^{-5}
〃	〃	3.14	0.95	0.62	〃	6480	1.38 〃	2.83 〃
50	〃	4.60	4.20	0.90	〃	28800	1.73×10^{-7}	3.57×10^{-7}
〃	〃	5.72	4.61	1.12	〃	32880	3.65 〃	7.50 〃

之より 100°C 及び 50°C に於ける $\log k^*$ の平均値及びその平均誤差を次の如く求めた.

$$\log k^*_{100°C} = -4.58 \pm 0.032$$

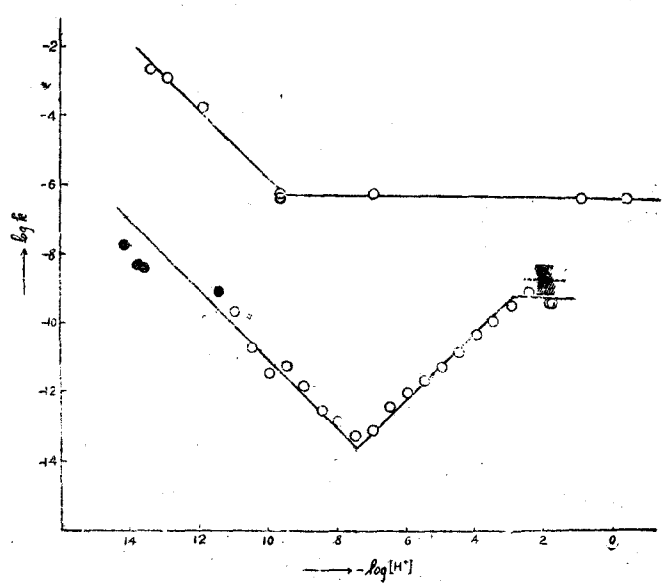
$$\log k^*_{50°C} = -6.29 \pm 0.16 \cdot$$

但し複號は平均誤差を示す.

仍つて一次恒數の對數と絶對溫度の逆數との間に直線的關係ありとし，0°C に於ける $\log k^*$ の平均値及びその平均誤差は以上の數値から次の如く算出された.

$$\log k^*_{0°C} = -8.67 \pm 0.38$$

第十二圖に於ける點線は此の位置を，又斜線は誤差の範圍を示す. 之により 0°C に於ける分解反應の速度は，pH = 3.0 以下の領域に於て，交換反應の速度と殆ど等しくなる事が覗はれる.



第　十　三　圖

30. 分解反應の機作

受驗結果の考察から，クロロホルムの分解反應は，光化學反應を律速段階とするものでない．然も水素イオン濃度の著しい影響を受ける點より見て，暗反應たる酸鹽基接觸による素反應より組立てられてゐるとする事は妥當である．

若し然らば，報告第一部に於て確立した交換反應の酸鹽基接觸素反應が其中に含まれてゐるか否かが問題になる．第十二圖によれば，pH = 3.0 以下では分解反應の速度は交換反應のそれと殆ど同一となる．斯くの如くなる爲めには，其の領域に於て交換反應と全く同じ速度を有する素反應が律速段階として現はれなければならぬ．かかる素反應が交換反應を起す素反應

$$HCCl_3 \longrightarrow H^+ + CCl_3^-$$

と別にあることは甚だ本當らしくない．

更に上の考察により其の速度が交換反應のそれよりも小さい pH = 3.0 以上の領域に於ては，酸及び鹽基が同時に働く素反應を律速段階としてゐなければならぬ．仍つて是等の要請を滿足する機作は次の如く書かれる．

$$\begin{cases} B + HCCl_3 \longrightarrow BH^+ + CCl_3^- & \text{(i)} \\ CCl_3^- + HA \longrightarrow CCl_2 + ClH + A^- & \text{(ii)} \\ B + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O\cdot\cdot CCl_2 + HA \longrightarrow BH^+ + HOCCl + ClH + A^- & \text{(iii)} \\ B + HOCCl + HA \longrightarrow BH^+ + OC + ClH + A^- & \text{(iv)} \end{cases}$$

以上の中，(i) は鹽基のみが關與する段階であり，(ii) は酸のみが關與する段階あるから，上述により pH = 3.0 以上の領域に於ては，何れも律速段階となり得ない．是等に對し，(iii) 及び (iv) は共に酸及び鹽基が同時に働く段階である．仍つて此の反應の律速段階は (iii) 又は (iv) でなければならぬ．

若し然りとすれば，pH = 3.0 以下の領域に於て，重水の原率減少として觀測された交換反應は，實は分解によつて生じた鹽酸による稀釋を測つてゐたので，クロロホルムに重水素は侵入してゐなかつた事になる．

卽ち pH = 3.0 を境として，それ以下の pH 域に於ては，クロロホルムに重水素が侵入しなくなる筈である．又 pH = 3.0 以上に於ては，(i) 及び (ii) は平衡にあり，從つて此の範圍に於て，溶液とクロロホルムとの間に鹽素原子の交換が觀測せられ，pH = 3.0 を境として，それ以下では觀測されなくなる筈である．以上二つの理論的豫言は，重水素及び鹽素の同位元素又は放射性鹽素を用ふる事により實驗的に證明し得可きものである．

本論文の實驗結果の範圍では，pH = 3.0 以上の領域に於て (iii) 或ひは (iv) の何れが律速的なるかを決定する事は出來ないが，將來機會を得て所要の實驗を行ひ，分解反應に關する以上

の機作を一層確實にし度いと思ふ.

31. 要　　約

(1) アルカリ性域から酸性域に亙る廣範圍の水素イオン濃度の溶液に於て，クロロホルムの分解速度を pH 標準指示藥を用ひ 0°C に於て測定した.

(2) 分解の速度はアルカリ性側では水素イオン濃度の增加に逆比例し，酸性側では之に比例する.

(3) 分解反應は液相均一系である.

(4) 酸素の全く關與せぬクロロホルムの分解反應は光化學反應を含まぬ.

(5) 交換反應の速度を分解反應のそれと對應させる爲め，0°C に於ける交換反應の速度次恆數を外挿によつて求めた.

(6) 分解反應の速度は pH = 3.0 以上の領域に於ては交換反應のそれよりも遲いが，それ下の領域に於ては之と殆ど等しくなる.

(7) 以上の結果から分解反應の機作を確定した.

32. 總　　括

(1) クロロホルムのアルカリによる分解反應の測定を 0°C に於て，交換反應の場合と全く同樣の方法で行つた.

(2) 分解反應の速度は本報告第一部に於けると同樣先づ遊離鹽素イオンの定量により定めた.

(3) アルカリ性側に於ける分解速度はアルカリの濃度に比例する.

(4) 分解によつて遊離する鹽素イオンの量は極めて微量な爲め，中性域に於ける分解速度の測定は此の方法によつては困難である.

(5) 中性域に於ける分解の速度を知る手段として，pH の時間的變化を水素電極又は硝子電極を用ひて測定した.

(6) 次に pH の時間的變化を追跡する手段として標準指示藥による比色法を採用した.

(7) 此の方法により中性域のみならず，アルカル性及び酸性域に於けるクロロホルムの分解速度を測定した.

(8) 以上の測定により分解反應の速度はアルカリ性側にては水素イオン濃度の增加と共に減少し，中性附近では極小となり，酸性側にて逆に增加するも，pH = 3.0 以下の領域では恆定となる事を確めた.

(9) 此の分解反應は液相均一系である.

(10) 此の分解反應は光化學反應を含まぬ.

(11) 分解反應速度の恆數の對數と水素イオン濃度の對數との關係から此の反應の律速段階は酸と鹽基とが互いに協力する段階を主として起る事を認めた.

(12) 分解反應の速度と交換反應の速度との最も確からしい比較を行ふ爲め，0°C に於ける交換反應速度の一次恆數の對數を外挿によつて求めた.

(13) 以上兩反應速度の比較を行つて分解反應の機作を決定した.

33. む　す　び

溶液の均一系觸媒に關する研究第一報として，クロロホルムの反應速度論的研究を行つた.

本論文第一部に於てはクロロホルムと重水との間の重水素交換反應に就て，第二部に於ては，その分解反應に就ての實驗並びにそれ等より結論された夫々の機作に關して報告した.

此の報告を終るに當り，永年に亙つて本研究の爲め懇切なる指導と絶えざる激勵とを與へられた堀內敎授に深甚なる感謝の意を表する．又本研究第二部クロロホルムの分解に關する實驗に終始熱心に協力された瀨藤進一，氏家收及び平田收の三君に厚く感謝する.

因に本研究は主として北海道大學理學部物理化學敎室に於て行つたものである.