



| | |
|------------------|---|
| Title | クロロホルムの分解機作 |
| Author(s) | 田部, 浩三; TANABE, Kozo |
| Description | 学位論文 Doctoral Theses |
| Citation | 觸媒, 14, 17-46 |
| Issue Date | 1957-02 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/22515 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 14_P17-46.pdf |



クロロホルムの分解機作

田部 浩三

(北大触媒研究所)

(昭和31年8月受理)

The Mechanism of the Decomposition of Chloroform

KOZO TANABE

Abstract

The decomposition of chloroform in aqueous solution, and the hydrogen and chlorine exchange reactions between chloroform and the aqueous solution were observed simultaneously at 100°C over pH-range, 0 to 13. A theory of steady reaction was developed for analyzing the results, arriving at the mechanism of the decomposition which involves an isomer of chloroform, $\text{HCl} \times \text{CCl}_2$, and two steps alternately determining the rate in lower or in higher pH. The difference of the mechanism from that suggested by Hine *et al.* was examined.

| | |
|----------------------------------|----|
| I. 緒論 | 17 |
| II. 実験及びその結果 | 18 |
| 1. 分解反応 | 18 |
| (i) 実験操作 (ii) 分解速度の計算 (iii) 実験結果 | |
| 2. 塩素交換反応 | 30 |
| (i) 実験操作 (ii) 交換速度の表式 (iii) 実験結果 | |
| 3. 分解, 塩素交換及び水素交換の速度のpH変化 | 37 |
| III. 定常反応の理論並びに酸塩基触媒の理論 | 38 |
| IV. 実験結果の解析 | 41 |
| V. 分解の機作 | 43 |
| VI. 中性塩効果 | 44 |
| VII. 討論 | 44 |
| VIII. 総括 | 45 |

I. 緒論

クロロホルムの分解反応は, 1832年 Liebig¹⁾ が苛性カリ水溶液でクロロホルムが分解することを指摘して以来多くの人により研究せられてきた。Geuther²⁾ 及び他の多くの研究者³⁾ は, アルカリ水溶液或はアルカリアルコール溶液に於けるクロロホルムの分解の最終生成物が一酸化炭素, 塩酸及び蟻酸であることを見出し, 1862年 Geuther はクロロホルムが $\text{CCl}_2 \cdot \text{HCl}$ なる構造であり, この塩化水素がアルカリによつて取り除かれ二塩化炭素 CCl_2 となり, それ

が更に分解して一酸化炭素或は蟻酸を生成すると示唆した。二塩化炭素がクロロホルムの分解の中間体の1つであるという見解は、1897年から1936年の間 Thiele 及び Dent⁹⁾, Mossler¹⁰⁾, Nef¹¹⁾, Urbain¹²⁾ 及び Sarkar¹³⁾ によつても示されたが、いずれもその論拠は一酸化炭素が生成されるという事実のみであり、充分なるものがなかつた。

その後、1936年堀内及び坂元⁵⁾は重水素を用いてクロロホルムと重水との水素の交換反応を行い、その交換速度が同時に起る分解の速度より速いことを見出し、トリクロロメチルアニオンがもう一つの中間体として存在することを示した。このトリクロロメチルアニオンの存在は、最近 Hine 等の同様の実験⁶⁾並びに沃化ナトリウムを添加したクロロホルムのアルカリ溶液からデクロロヨードメタンを分離した実験⁷⁾により支持された。Geuther 等により示唆せられた中間体二塩化炭素の存在も Hine^{7), 8)}等のチオフェノレイトイオンと水酸イオンの競争反応並びに分解速度に対する塩効果の実験により最近充分なる論拠が与えられた。

然しながら、分解の機作については未だ充分なるものがない。著者等は分解の機作を明かにするため、数年前放射性塩素を用いてクロロホルムと塩素イオン水溶液との塩素の交換反応を行い、室温でその交換が塩基により触媒せられることを見出し⁹⁾⁻¹²⁾、最近 100°C に於いて塩素交換の速度¹³⁾及び分解の速度¹⁴⁾を pH 0 から 13 の域に亘り定量的に測定した。ここにこれらの実験事実並びに同条件で測定せられた金子・佐藤¹⁵⁾の水素交換の実験事実を定常反応の理論によつて解析して得られた分解の機作について述べる。更にこの機作と最近報告せられた Hine の機作との差異について討論する。

II. 実験及びその結果

1. 分解反応

(i) 実験操作

容量 23~28 cc の石英管に、1~1.5 cc のクロロホルムと 5~10 cc の pH 既知の水溶液とを真空操作で封じ込み^{*)}、一定時間 100°C で烈しく攪拌し、石英管を切つてピペットで約 5 cc の溶液を取り出し、種々 pH に於ける分解速度を算出するため以下述べる種々の方法で分析した。

a) ベックマン pH メーター^{**)}或は pH 指示薬により、室温の pH を測定した。その値から、(ii)に述べる方法で 100°C に於ける分解量及び pH を求め、種々 pH の速度を計算した。

b) Mohr 法、Volhard 法或は内海の比色法¹⁶⁾により、分解で生じた塩素イオン濃度を測定し、(ii)に述べる方法で速度を算出した。この場合 100°C に於ける pH 変化は、b₁)ベックマン pH メーターによる室温の pH の測定値又は蔞酸の標準溶液での滴定値、或は b₂)水酸化物の溶解度から (ii)に述べる様に計算した。

クロロホルム試料は、市販(鹿印)の1級品を濃硫酸で充分洗い(濃硫酸の相が黄色を示さなくなるまで)、次に蒸溜水で数回洗つて蒸溜しそのセンターカットを用いた。

種々 pH の溶液は、蒸溜水或は pH を調節するため蒸溜水に適量の苛性ソーダ溶液又は

*) 反応管の内容物を先づ液体空気で凍らし、真空装置で 10^{-5} ~ 10^{-6} mmHg に排気した後埋蔵せる空気を除くため、反応管を真空系から一時遮断して内容物を融かす。この操作を 3 回繰返した後内容物を凍らしたまま反応管のストリクションをアセチレン用バーナー(石炭ガスと酸素を送り込んだだけで充分)で封じ切つた【堀内・田部(9)参照】。

***) ベックマンガラス電極 pH メーター (G 型), Beckman Instruments Inc. 製。

硫酸溶液を加えたもの、或は分解による pH の減少を少なくするため固体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を加えたそれらの飽和溶液を使った。添加中性塩としては NaCl 又は Na_2SO_4 を使った。

(ii) 分解速度の計算

1 分子のクロロホルムが分解して 3 ケの塩素イオンを生ずるから、単位容積当りの分解の速度は次式で与えられる。

$$V_D = \frac{1}{3} \cdot \frac{d\Delta[\text{Cl}^-]}{dt} \quad (\text{II. 1})$$

ここに $\Delta[\text{Cl}^-]$ は分解による溶液の塩素イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ の増加であり、 t は反応の時間である。

(i) の b) の場合、即ち $[\text{Cl}^-]$ が直接測定された場合は、 $d\Delta[\text{Cl}^-]/dt$ は単に $\Delta[\text{Cl}^-]$ を t で割って求めた。この場合の 100°C の pH 域は b_1) 及び b_2) の夫々の場合について以下 b_1) 及び b_2) の項に述べる方法で計算した。

(i) の a) の場合、即ち pH のみを測定した場合は、 $[\text{Cl}^-]$ 及び V_D は、蟻酸の発生を無視して*)、次の a) 項に述べる様に間接的に計算した。

a) 溶液の陽イオンと陰イオンは電気的中性を保っているから、次式を得る。

$$\Delta[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + I \quad (\text{II. 2})$$

ここに $[\text{OH}^-]$ 或は $[\text{H}^+]$ は、夫々水酸イオン或は水素イオンの規定濃度であり、 I は $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 及び $\Delta[\text{Cl}^-]$ を除いた陽イオンの全濃度から陰イオンのそれを引いた残りである。例えば完全解離をみると、苛性ソーダ溶液ならナトリウムイオンの濃度と等しく、硫酸溶液なら硫酸の陰イオン濃度 (規定) の負値と等しい。添加中性塩は I に全然寄与しない。 I は分解の進行に伴い変ることなく恒定に保たれる。(II. 2) の $[\text{OH}^-]$ 及び $[\text{H}^+]$ を夫々活量 a^{OH^-} 、及び a^{H^+} の活量係数 f^{OH^-} 及び f^{H^+} に対する比に書き換え、熱力学的解離恒数 $K_h = a^{\text{H}^+} a^{\text{OH}^-}$ を導入して次式を得る。

$$\frac{K_h}{a^{\text{H}^+} f^{\text{OH}^-}} - \frac{a^{\text{H}^+}}{f^{\text{H}^+}} = I - \Delta[\text{Cl}^-] \quad (\text{II. 3})$$

特に反応前に於いては、

$$\frac{K_h}{a^{\text{H}^+} f^{\text{OH}^-}} - \frac{a^{\text{H}^+}}{f^{\text{H}^+}} = I \quad (\text{II. 4})$$

I は室温に於ける pH の測定値から次の様に計算した。即ち最初 (II. 4) に $f^{\text{H}^+} = f^{\text{OH}^-} = 1$ とおき、 K_h に次表の値を入れ、測定した pH から求めた a^{H^+} を代入して I を計算をする。次にこの I の値及び中性塩の既知濃度 (中性塩を添加した場合) から、 a^{H^+} 或は K_h/a^{H^+} を夫々

| 温度 °C | 12 | 15 | 18 | 20 | 25 |
|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| $K_h \times 10^{14}$ | 0.35 ^{*)} | 0.46 ^{*)} | 0.59 ^{**)} | 0.7 ^{*)} | 1.04 ^{**)} |

*) Heydweiller, Landolt-Börnstein 表 II. 1164 頁。

**) Heydweiller の観測値から内挿して求めたもの。

*) この仮定が妥当なることは、第 7 表に示される。

[H⁺] 或は [OH⁻] に等しいと おいてイオン強度 μ を計算する。それから f^{H^+} 及び f^{OH^-} を次式によつて計算する。

$$-\log_{10} f^{\text{H}^+} = -\log_{10} f^{\text{OH}^-} = \frac{1.8148 \times 10^{-6}}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\mu} \quad (\text{II. 5})$$

ここに T は絶対温度, D は透電恒数であり, D は次の Drude の実験式から求めた¹⁷⁾。

$$D = 88.23 - 0.4044 t + 0.001035 t^2$$

かくして得られた f^{H^+} 及び f^{OH^-} の値を使つて, I を (II. 4) により今度は $a^{\text{H}^+}/f^{\text{H}^+}$ 或は $K_h/a^{\text{H}^+}f^{\text{OH}^-}$ を夫々 [H⁺] 或は [OH⁻] に等しいと おいて計算し, これから μ を再び計算する。この漸近計算を I の値が変らなくなるまで繰返した。

反応後の $I - \Delta[\text{Cl}^-]$ は, 反応後室温で測定した a^{H^+} から, 最初 $f^{\text{H}^+} = f^{\text{OH}^-} = 1$ と おいて上記と同様の方法で計算して得られる $I - \Delta[\text{Cl}^-]$ の近似値を先に得られた I の値から $\Delta[\text{Cl}^-]$ を求め, その $\Delta[\text{Cl}^-]$ を I と共に μ の計算に入れる。その他は全く上記と同様の漸近計算を行つて求めた。

100°C の $I - \Delta[\text{Cl}^-]$ の値は, 室温で得られたその値に, 室温の水の比容と 100°C のそれとの比 $\alpha = 0.96$ を掛けて得られる。(II. 1) の分解速度 V_D は, こうして求めた 100°C の $I - \Delta[\text{Cl}^-]$ の値から次式により計算せられた。

$$\frac{d\Delta[\text{Cl}^-]}{dt} = \frac{d(I - \Delta[\text{Cl}^-])}{dt} = \frac{d \log |I - \Delta[\text{Cl}^-]|}{d \log t} \cdot \frac{I - \Delta[\text{Cl}^-]}{t}$$

溶液の 100°C の pH は, a^{H^+} についての二次方程式 (II. 3) を解いて, それに $K_h = 48 \times 10^{-14}$ ^{*)} および上に得られた 100°C の $I - \Delta[\text{Cl}^-]$ 及び α を掛けて得られる 100°C の μ に基いて (II. 5) で計算せられた 100°C の $f^{\text{H}^+} = f^{\text{OH}^-}$ の値を入れて決定せられた。

b₁) 100°C の I は, (II. 4) により a) の場合と同様に反応前の pH から計算する。100°C の $I - \Delta[\text{Cl}^-]$ は, この場合滴定或は比色によつて直接求めた $\Delta[\text{Cl}^-]$ に α を掛けたものと 100°C の I との差として得られる。これから 100°C の a^{H^+} 或は pH を a) の場合と同様に計算した。強濃度のアルカリ溶液 (第 3 表の実験番号 1 及び 2) の場合は, 滴定でイオン強度を決定したのであるが, この場合の pH は信頼できる活量係数が得られないので, 便宜上古典的に K_h をアルカリ濃度で割つたものに α を掛けて求めた。

b₂) この場合 (II. 3) の I は, 水酸化物の 2 価の金属イオン及び水酸イオンえの完全解離を仮定すると, 定義により $I = [\text{Me}^{++}] = a^{\text{Me}^{++}}/f^{\text{Me}^{++}}$ であるから (II. 3) により次式を得る。

$$\frac{K_h}{a^{\text{H}^+} f^{\text{OH}^-}} - \frac{a^{\text{H}^+}}{f^{\text{H}^+}} = [\text{Me}^{++}] - \Delta[\text{Cl}^-] = \frac{a^{\text{Me}^{++}}}{f^{\text{Me}^{++}}} - \Delta[\text{Cl}^-] \quad (\text{II. 6})$$

反応前の pH 或は a^{H^+} は, (II. 6) により $\Delta[\text{Cl}^-] = 0$ とおき, $[\text{Me}^{++}]$ を水酸化物飽和溶液の既知濃度 C に等しいとおき, 且つ C に基いて (II. 5) により求めた $f^{\text{H}^+} = f^{\text{OH}^-}$ を用いて計算される。

この場合の活量積 $S = a^{\text{Me}^{++}} (a^{\text{OH}^-})^2 = f^{\text{Me}^{++}} [\text{Me}^{++}] \left(\frac{K_h}{a^{\text{H}^+}} \right)^2$ は, 水酸化物が固相で存在するから恒定に保たれる。 S は a^{H^+} , K_h 及び (II. 5) で f^{OH^-} と同様に計算した $f^{\text{Me}^{++}}$ により得られる。

*) Noyes and Kato, Landolt-Börnstein 表 II. 1164 頁。

反応後の 100°C の pH は、滴定で求めた $\Delta[\text{Cl}^-]$ の値から漸近計算により次の様にして求めた。(II. 6) に S を導入して次式を得る。

$$\frac{K_a}{a^{\text{H}^+} f^{\text{OH}^-}} - \frac{a^{\text{H}^+}}{f^{\text{H}^+}} = \frac{S(a^{\text{H}^+})^2}{f^{\text{Me}^{++}} K_a^2} - \Delta[\text{Cl}^-] \quad (\text{II. 7})$$

最初 (II. 7) に $\Delta[\text{Cl}^-]=0$ のとき得られた f^{H^+} , f^{OH^-} 及び $f^{\text{Me}^{++}}$ の値を入れ、 a^{H^+} , a^{OH^-} 及び $a^{\text{Me}^{++}}$ を、 K_a 並びに S の関係式により求めた。次に $[\text{Me}^{++}]=a^{\text{Me}^{++}}/f^{\text{Me}^{++}}$ 等の濃度を $f^{\text{Me}^{++}}$ 等の上記の値を使つて求め、これらの濃度及び滴定で求めた $\Delta[\text{Cl}^-]$ の値からイオン強度を決定した。このイオン強度の値から活量係数を再び計算し、更に上記計算を a^{H^+} が変らなくなるまで繰返した。

(II. 3) からわかる様に、 $\Delta[\text{Cl}^-]$ の変化の速度即ち V_D は真値の上界である。(II. 5) で計算せられる活量係数がその真値の下界を与えるからである。一方、 $f^{\text{H}^+}=f^{\text{OH}^-}=1$ において古典的に計算した V_D は、 f^{H^+} 或は f^{OH^-} が現実験条件では 1 を超えないから、真値の下界を与える。従つてこれら二つの V_D の値は、真値の存在する範囲を告げるものである。

(iii) 実験結果

第 1 及び第 2 表は、中性塩を添加しない場合及びした場合は、ベックマン pH メーター及び pH 指示薬により (i) の a) の方法で追跡した分解の結果を示す。表中の実験番号で示される夫々の実験は、表の第 2 欄から第 4 欄に示される様に、クロロホルム、水溶液及び添加物の量は同じで、第 5 欄に示される反応時間のみが異なる数個の実験を含む。 $t=0$ のは反応前の条件に相当するものである。

第 1 表 水溶液に於けるクロロホルムの分解 (100°C)
ベックマン pH メーター及び pH 指示薬による測定
中性塩を添加しない場合

| 実験番号 | 容 積 | | 添 加 物 | 反応時間 (min) | pH | | 室 温 (°C) | $I-\Delta[\text{Cl}^-]$ N |
|------|--------------------|-----------------|-------|---------------|---------------------|--------|-------------|------------------------------|
| | クロロホルム cc 室温 | 水溶液 cc 室温 | | | ベックマン pHメ ーター | pH 指示薬 | | |
| 1 | 1 | 10 | ナ シ | 0 | 6.11 (6.68) | — | 25 | -1.53×10^{-7} |
| | " | " | | 9 | 5.76 (5.82) | — | " | -1.44×10^{-6} |
| | " | " | | 29 | 5.13 (5.13) | — | " | -7.12×10^{-6} |
| | " | " | | 59 | 3.88 (3.88) | — | " | -1.27×10^{-4} |
| 2 | 1 | 10 | NaOH | 0 | 10.07 (11.75) | — | 25 | 6.31×10^{-3} |
| | " | " | | 0.25 | 9.76 (11.45) | — | " | 3.09×10^{-3} |
| | " | " | | 0.50 | 8.36 (10.05) | — | " | 1.24×10^{-4} |
| | " | " | | 1 | 6.58 (8.20) | — | " | 1.80×10^{-6} |

| 実験番号 | 容 積 | | 添 加 物 | 反 応 時 間 (min) | pH | | 室 温 (°C) | I-A [Cl ⁻] N |
|------|-----------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------|-------------|-----------------------------|
| | ク ロ ロ ム c c 室 温 | 水 溶 液 c c 室 温 | | | ベ ッ ク マ ン pH × ー タ ー | pH 指 示 薬 | | |
| 3 | 1 | 10 | H ₂ SO ₄ | 0 | 2.11 (2.08) | 2.08 (2.05) | 18 | -9.18 × 10 ⁻³ |
| | " | " | | 256 | 2.11 (2.08) | 2.05 (2.05) | 19 | -9.18 × 10 ⁻³ |
| | " | " | | 2420 | 1.96 (1.93) | 1.88 (1.85) | " | -1.32 × 10 ⁻² |
| | " | " | | 9430 | 1.73 (1.70) | 1.63 (1.60) | " | -2.32 × 10 ⁻² |
| | " | " | | 17240 | — | 1.43 (1.40) | " | -4.83 × 10 ⁻² |
| 4 | 1 | 10 | NaOH | 0 | 6.26 (7.75) | — | 19 | 3.33 × 10 ⁻⁷ |
| | " | " | | 1 | 6.14 (6.95) | — | " | -5.19 × 10 ⁻⁸ |
| | " | " | | 9 | 5.65 (5.65) | — | " | -2.15 × 10 ⁻⁶ |
| | " | " | | 60 | 4.27 (4.27) | — | " | -5.16 × 10 ⁻⁵ |
| 5 | 1 | 10 | H ₂ SO ₄ | 0 | 4.30 (4.30) | — | 14 | -4.82 × 10 ⁻⁵ |
| | " | " | | 17 | 3.83 (3.83) | — | " | -1.42 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 240 | 3.12 (3.12) | — | " | -7.82 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 1740 | 2.50 (2.50) | — | " | -3.04 × 10 ⁻³ |
| 6 | 1 | 10 | NaOH | 0 | 10.81 (12.95) | — | 12 | 4.37 × 10 ⁻² |
| | " | " | | 0.42 | 10.32 (12.50) | — | " | 1.50 × 10 ⁻² |
| | " | " | | 0.83 | 8.45 (10.65) | — | " | 2.11 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 2 | 6.59 (8.70) | — | " | 2.37 × 10 ⁻⁶ |
| | " | " | | 11 | 6.11 (6.70) | — | " | -2.46 × 10 ⁻⁷ |
| 7 | 1.5 | 10 | H ₂ SO ₄ | 0 | — | 4.10 (4.10) | 18 | -7.63 × 10 ⁻⁵ |
| | " | " | | 20 | — | 3.70 (3.70) | " | -1.92 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 60 | — | 3.55 (3.55) | " | -2.71 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 270 | — | 3.10 (3.10) | " | -7.63 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 1070 | — | 2.85 (2.85) | 17 | -1.35 × 10 ⁻³ |
| | " | " | | 2990 | — | 2.25 (2.25) | " | -5.40 × 10 ⁻³ |

| 実験番号 | 容 積 | | 添 加 物 | 反応時間 (min) | pH | | 室 温 (°C) | I- Δ [Cl ⁻] N |
|------|---------------------|------------------|--------------------------------|---------------|---------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|
| | クロロホルム cc 室 温 | 水溶液 cc 室 温 | | | バックマン pHメ ーター | pH 指示薬 | | |
| 8 | 1.5 | 10 | H ₂ SO ₃ | 0 | — | 4.10 (4.10) | 20 | -7.63 × 10 ⁻⁵ |
| | " | " | | 60 | — | 3.55 (3.55) | " | -2.71 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 1200 | — | 2.70 (2.70) | 17 | -1.92 × 10 ⁻³ |
| 9 | 1.5 | 10 | NaOH | 0 | 8.49 (10.33) | — | 20 | 1.44 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 0.25 | 7.65 (9.50) | — | " | 2.12 × 10 ⁻⁵ |
| | " | " | | 0.61 | 6.86 (8.70) | — | " | 3.37 × 10 ⁻⁶ |
| | " | " | | 1 | 6.41 (8.10) | — | " | 8.37 × 10 ⁻⁷ |
| 10 | 1.5 | 5 | NaOH | 0 | 7.50 (9.35) | — | 20 | 1.50 × 10 ⁻⁵ |
| | " | " | | 0.50 | 7.25 (9.10) | — | " | 8.45 × 10 ⁻⁶ |
| | " | " | | 0.76 | 6.55 (8.33) | — | " | 1.43 × 10 ⁻⁶ |
| | " | " | | 1 | 6.34 (7.96) | — | " | 6.02 × 10 ⁻⁷ |
| | " | " | | 2.5 | 6.05 (6.40) | — | " | -3.65 × 10 ⁻⁷ |

第 2 表 水溶液に於けるクロロホルムの分解 (100°C)
バックマン pH メーター及び pH 指示薬による測定
中性塩を添加した場合

| 実験番号 | 容 積 | | 添 加 物 | 反応時間 (min) | pH | | 室 温 (°C) | I- Δ [Cl ⁻] N |
|------|---------------------|------------------|---|---------------|---------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|
| | クロロホルム cc 室 温 | 水溶液 cc 室 温 | | | バックマン pHメ ーター | pH 指示薬 | | |
| 1 | 1.5 | 10 | H ₂ SO ₄ + 0.354 N NaCl | 0 | — | 4.21 (4.15) | 18 | -1.35 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 20 | — | 4.16 (4.10) | " | -1.51 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 60 | — | 4.01 (3.95) | " | -2.13 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 270 | — | 3.51 (3.45) | " | -6.75 × 10 ⁻⁴ |
| | " | " | | 1200 | — | 2.96 (2.90) | " | -2.39 × 10 ⁻³ |
| 2 | 1 | 5 | NaOH + 0.062 N NaCl | 0 | 10.73 (12.57) | — | 19 | 4.66 × 10 ⁻² |
| | " | " | | 0.42 | 10.66 (12.48) | — | 22 | 3.79 × 10 ⁻² |

| 実験番号 | 容 積 | | 添 加 物 | 反応時間 (min) | pH | | 室 温 (°C) | I- Δ [Cl ⁻] N |
|------|--------------------|-----------------|--|---------------|------------------|--------|-------------|-------------------------------------|
| | クロロホルム cc 室温 | 水溶液 cc 室温 | | | バックマン pHメーター | pH 指示薬 | | |
| 2 | 1 | 5 | NaOH+ 0.062 N NaCl | 0.42 | 10.62 (12.50) | — | 20 | 3.21×10^{-2} |
| | " | " | | 0.84 | 9.48 (11.30) | — | 21.5 | 2.32×10^{-3} |
| | " | " | | 2 | 6.74 (8.50) | — | 22 | 3.87×10^{-6} |
| | " | " | | 12 | 6.17 (7.20) | — | 21 | 8.02×10^{-8} |
| 3 | 1 | 5 | 0.01 N- NaCl | 0 | 5.76 (5.81) | — | 17 | -1.67×10^{-6} |
| | " | " | | 9 | 5.51 (5.51) | — | " | -3.33×10^{-6} |
| | " | " | | 25 | 4.72 (4.70) | — | " | -2.15×10^{-5} |
| | " | " | | 40 | 4.17 (4.15) | — | " | -7.63×10^{-5} |
| | " | " | | 70 | 3.98 (3.96) | — | " | -1.18×10^{-4} |
| 4 | 1 | 5 | H ₂ SO ₄ + 0.01 N- NaCl | 0 | 4.14 (4.12) | — | 20 | -8.18×10^{-5} |
| | " | " | | 20 | 4.03 (4.00) | — | " | -1.08×10^{-4} |
| | " | " | | 60 | 3.86 (3.82) | — | " | -1.63×10^{-4} |
| | " | " | | 80 | 3.62 (3.60) | — | " | -2.71×10^{-4} |
| | " | " | | 270 | 3.27 (3.25) | — | " | -6.06×10^{-4} |
| 5 | 1 | 5 | H ₂ SO ₄ + 0.01 N- Na ₂ SO ₄ | 0 | 4.23 (4.20) | — | 14 | -6.96×10^{-5} |
| | " | " | | 20 | 4.08 (4.05) | — | 17 | -9.84×10^{-5} |
| | " | " | | 60 | 3.90 (3.87) | — | 14 | -1.49×10^{-4} |
| | " | " | | 270 | 3.40 (3.37) | — | 17 | -4.71×10^{-4} |
| 6 | 1 | 5 | 0.01 N- Na ₂ SO ₄ | 0 | 5.79 (5.85) | — | 20 | -1.56×10^{-6} |
| | " | " | | 10 | 5.50 (5.50) | — | " | -3.50×10^{-6} |
| | " | " | | 24 | 4.33 (4.30) | — | " | -1.75×10^{-5} |
| | " | " | | 40 | 4.17 (4.13) | — | " | -7.99×10^{-5} |
| | " | " | | 80 | 3.95 (3.92) | — | " | -1.33×10^{-4} |

次の欄は、括弧内に示される室温の測定値から (ii) の方法で計算した 100°C の pH 及び pH 測定温度 (室温) を示す。最後の欄は前の欄のデータから (ii) の方法で計算した 100°C の $I-4[Cl^-]$ を示す; $t=0$ の $I-4[Cl^-]$ は I である。pH がベックマン pH メーター及び pH 指示薬の両者で測定されている場合は、 $I-4[Cl^-]$ の計算には前者の測定値を用いた。

第 1 及び第 2 表の $I-4[Cl^-]$ から (ii) により計算した種々 pH に於ける $\log_{10} V_D$ を夫々第 5 表及び第 6 表に示す。そして第 5 表の $\log_{10} V_D$ を第 1 図に実線で示す。同図の点線は第 5 表の実験番号 6 の“下界”即ち $f^{H^+} = f^{OH^-} = 1$ とおいて計算した値を示す。この“下界”は、(ii) から期待される様に、実験番号 6 の“上界”(実線で示されるもの) より低い。しかしイオン強度の大きい実験番号 6 を除いた他の実験番号の上界及び下界は極めて接近しており、真値は実際的に実線で与えられる。第 2 図は、中性塩を添加した場合の第 6 表の $\log_{10} V_D$ を各実験番号毎に実線で示す。点線は比較のため中性塩を添加しない場合の $\log_{10} V_D$ の平均値を示す。但し

第 3 表 水溶液に於けるクロロホルムの分解 (100°C)
Mohr 法及び Volhard 法による測定

| 実験 番号 | 容 積 | | 添 加 物 | 反応 時間 (min) | 100°C の pH | | | 反応後の溶液 1 cc に 対する N/100 AgNO ₃ 溶液の滴定量** wcc | | | 分解速度 $V_a = \frac{1}{3} \cdot \frac{aw}{100} \cdot \frac{1}{t}$ mol/lit min |
|----------|-------------------------|------------------|--|-------------------|---------------------|---------------------|-----------|--|-------------------|-------|---|
| | クロロ ホルム cc 室 温 | 水溶液 cc 室 温 | | | 反応前 | 反応後 | 方法 | Mohr 法 | Vol- hard 法 | 平均 | |
| 1 | 0.7 | 4 | NaOH | 1 | 12.8 *) (14.511) | 11.5 *) (13.898) | 滴定 | 230 | 215 | 223 | 7.1×10^{-1} |
| 2 | " | " | " | 2 | 12.8 *) (14.511) | | " | 270 | 264 | 267 | |
| 3 | 1.5 | 5 | 飽和 Ca(OH) ₂ | 1 | 10.49 | 10.20 | 溶解度 | 6.8 | | 6.8 | 2.2×10^{-2} |
| 4 | " | " | 飽和 Mg(OH) ₂ | 10 | 8.47 | 7.76 | " | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 1.8×10^{-4} |
| 5 | " | " | H ₂ SO ₄ | 6130 | 0.1 (0.1) | 0.1 (0.1) | ベツク マン | 0.95 | | 0.95 | 5.0×10^{-7} |
| 6 | 1 | 10 | H ₂ SO ₄ | 256 | 2.11 (2.08) | 2.11 (2.08) | " | 0.069 | 0.028 | 0.048 | 6.0×10^{-7} |
| 7 | " | " | " | 2420 | 2.11 (2.08) | 1.96 (1.93) | " | 0.44 | 0.39 | 0.42 | 5.5×10^{-7} |
| 8 | " | " | " | 9430 | 2.11 (2.08) | 1.73 (1.70) | " | 1.46 | 1.34 | 1.40 | 4.8×10^{-7} |
| 9 | " | " | " | 240 | 4.30 (4.30) | 3.12 (3.12) | " | 0.10 | 0.090 | 0.096 | 1.3×10^{-6} |
| 10 | " | " | " | 1740 | 4.30 (4.30) | 2.50 (2.50) | " | 0.34 | 0.28 | 0.31 | 5.2×10^{-7} |
| 11 | " | 4 | H ₂ SO ₄ + 4 N NaCl | 6200 | (1.89) | (1.78) | " | 1.1 | | 1.1 | 5.7×10^{-7} |
| 12 | " | " | H ₂ SO ₄ + 5.2N Na ₂ SO ₄ | 2000 | (2.00) | (1.96) | " | 0.38 | | 0.38 | 6.1×10^{-7} |

“滴 定”： 括弧内に示される室温の pH は、フェノールフタレンを指示薬として標準硫酸溶液による滴定で決定せられた。

“溶 解 度”： 水酸化物の既知溶解度から 100°C の pH を計算した。[堀内・田部・田中 (13) 参照]

“ベツクマン”： 括弧内に示される室温の pH は、ベツクマン pH メーターによつて決定せられた。

*) 10 頁参照。

**) 反応前の滴定量は、Mohr 法も Volhard 法も 0.01 cc 以下であつた。

第 4 表 水溶液に於けるクロロホルムの分解 (100°C)
比色法による測定

| 実験番号 | 容 積 | | 添 加 物 | 反応時間 (min) | 100°C の pH ^{*)} | | 標準 KCl 溶液 (mgKCl/lit) に相当する反 応後の溶液の 濃度 $m^{**})$ | 分解の速度 $V_a = \frac{1}{3} \cdot \frac{\beta m}{35.5} \cdot \frac{1}{t} \cdot 10^{-3}$ mol/lit min |
|------|------------------------|------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|--------------|--|--|
| | クロ ホルム cc 室 温 | 水溶液 cc 室 温 | | | 反応前 | 反応後 | | |
| 1 | 1 | 5 | なし | 10 | 5.5 (5.5) | 5.2 (5.2) | 1.5 | 6.4×10^{-7} |
| 2 | " | " | H ₂ SO ₄ | " | 4.1 (4.1) | 3.6 (3.6) | 15 | 6.4×10^{-6} |
| 3 | " | " | なし | " | 5.6 (5.6) | 5.3 (5.3) | 1.5 | 6.4×10^{-7} |
| 4 | " | " | H ₂ SO ₄ | " | 4.2 (4.2) | 3.9 (3.9) | 15 | 6.4×10^{-6} |
| 5 | " | " | " | " | 4.6 (4.6) | 4.3 (4.3) | 7.5 | 3.2×10^{-6} |

β : 第 3 表の α に KCl 中の Cl の重量分率を掛けたもの。

*) pH 決定法は、ベックマン pH メーターのみによる。

***) 反応前の濃度は、1 mg/lit より遥かに小さい。

第 1 表の実験番号 6 はイオン強度が大きいため平均値の計算から除き、[6] の記号を付した実験で示す。[6] の場合、分解によつて生じた塩酸がアルカリで中和され、0.09 N の中性塩が生成され、中性塩を加えた場合の第 2 表実験番号 2 の 0.062 N より大きい。曲線 [6] と 2 はお互に殆んど一致している。極大を持つた曲線 3 と 6 は、同じ規定濃度の NaCl 及び Na₂SO₄ の添加が同じ影響を与えることを示している。

第 3 表は (i) の b) の滴定法で追跡した分解の結果を示す。“100°C の pH” の欄は、反応前後の pH 及びその決定法を示す。それらは蓆酸の標準溶液による滴定値或はベックマン pH メーターによつて決定せられた括弧内に示される室温の pH から計算したもの或は添加した固体の水酸化物の溶解度から計算したものである。次の欄は、Mohr 法或は Volhard 法による反応後の溶液 1 cc に対する N/100 AgNO₃ 溶液の滴定量 w cc を、最後の欄は w の平均値に a を掛けたものから計算した分解の速度を示す。その結果を第 1 図に小円で示す。若し pH 変化があった場合は、その pH 域の真中に小円を描いた。

第 4 表は、比色法で追跡した分解の結果を示す。最後の 2 つの欄は、比色で見出された KCl の標準溶液 (mgm KCl/litre) に相当する反応後の溶液の濃度 m 及び容積膨脹と KCl 中の Cl の重量分率に対する因子 $\beta = \frac{35.5 \times a}{74.56}$ を m に掛けたものから計算した分解の速度を示す。第 4 表の実験結果を第 1 図に $\log_{10} V_a$ の高さに引いた pH 変化を示す短い水平線で示す。

第 7 表には第 3 表のデータに基づいて塩素イオンの滴定で直接決定せられた $\Delta[\text{Cl}^-]$ と反応前後の pH から計算せられたそれとを比較する。第 3 表の実験番号 1 の $\Delta[\text{Cl}^-]$ は高い pH で行われたので滴定によつて決定された $[\text{OH}^-]$ の減少に等しいとして求めた。他の酸性域で行われた実験の $\Delta[\text{Cl}^-]$ は、反応前後の pH から、II, (i), a) に述べた漸近計算をして得たものである。pH 移動の余り小さい実験は第 7 表に引用しなかつた。第 7 表に示される濃度はすべて室温のものである。

第5表 $-\log_{10} V_D$ mol/l min 中性塩を添加しない場合

| pH | 実 験 番 号 | | | | | | | | | |
|------|---------|------|------|------|------|------|------|------|---|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1.4 | . | . | . | 6.12 | . | . | . | . | . | . |
| 1.6 | . | . | . | 6.19 | . | . | . | . | . | . |
| 1.8 | . | . | 6.39 | 6.21 | . | . | . | . | . | . |
| 2.0 | . | . | 6.25 | 6.06 | . | . | . | . | . | . |
| 2.2 | . | . | . | . | . | . | 6.18 | 6.18 | . | . |
| 2.4 | . | . | . | . | . | . | 6.25 | 6.25 | . | . |
| 2.6 | . | . | . | . | 6.22 | . | 6.28 | 6.28 | . | . |
| 2.8 | . | . | . | . | 6.24 | . | 6.32 | 6.32 | . | . |
| 3.0 | . | . | . | . | 6.18 | . | 6.29 | 6.29 | . | . |
| 3.2 | . | . | . | . | 6.16 | . | 6.28 | 6.28 | . | . |
| 3.4 | . | . | . | . | 6.20 | . | 6.06 | 6.06 | . | . |
| 3.6 | . | . | . | . | 6.02 | . | 6.07 | 6.07 | . | . |
| 3.8 | . | . | . | . | 5.88 | . | 5.78 | 5.78 | . | . |
| 3.9 | . | . | . | . | 5.75 | . | 5.62 | 5.62 | . | . |
| 4.0 | 5.54 | . | . | 5.69 | 5.73 | . | 5.30 | 5.30 | . | . |
| 4.2 | 5.70 | . | . | 5.91 | . | . | . | . | . | . |
| 4.4 | 5.87 | . | . | 6.15 | . | . | . | . | . | . |
| 4.6 | 6.14 | . | . | 6.35 | . | . | . | . | . | . |
| 4.8 | 6.35 | . | . | 6.52 | . | . | . | . | . | . |
| 5.0 | 6.55 | . | . | 6.68 | . | . | . | . | . | . |
| 5.2 | 6.76 | . | . | 6.84 | . | . | . | . | . | . |
| 5.4 | 7.01 | . | . | 6.96 | . | . | . | . | . | . |
| 5.6 | 7.19 | . | . | 7.06 | . | . | . | . | . | . |
| 5.8 | 7.27 | . | . | 7.12 | . | . | . | . | . | . |
| 6.0 | 7.23 | . | . | 7.05 | . | . | . | . | . | 7.25 |
| 6.1 | . | . | . | . | . | 7.74 | . | . | . | 6.85 |
| 6.2 | . | . | . | . | . | 7.22 | . | . | . | 6.44 |
| 6.3 | . | . | . | . | . | 6.86 | . | . | . | 6.26 |
| 6.4 | . | . | . | . | . | 6.51 | . | 6.00 | . | 5.98 |
| 6.6 | . | 5.60 | . | . | . | 5.96 | . | 5.68 | . | 5.58 |
| 6.8 | . | 5.20 | . | . | . | 5.55 | . | 5.30 | . | 5.21 |
| 7.0 | . | 4.90 | . | . | . | 5.19 | . | 4.98 | . | 4.95 |
| 7.2 | . | 4.54 | . | . | . | 4.89 | . | 4.74 | . | 4.80 |
| 7.4 | . | 4.31 | . | . | . | 4.53 | . | 4.49 | . | . |
| 7.6 | . | 4.08 | . | . | . | 4.19 | . | 4.17 | . | . |
| 7.8 | . | 3.86 | . | . | . | 3.96 | . | 3.97 | . | . |
| 8.0 | . | 3.66 | . | . | . | 3.74 | . | 3.80 | . | . |
| 8.2 | . | 3.43 | . | . | . | 3.51 | . | 3.44 | . | . |
| 8.4 | . | 3.20 | . | . | . | 3.28 | . | . | . | . |
| 8.6 | . | 3.03 | . | . | . | 3.10 | . | . | . | . |
| 8.8 | . | 2.79 | . | . | . | 2.87 | . | . | . | . |
| 9.0 | . | 2.62 | . | . | . | 2.64 | . | . | . | . |
| 9.2 | . | 2.38 | . | . | . | 2.40 | . | . | . | . |
| 9.4 | . | 2.22 | . | . | . | 2.17 | . | . | . | . |
| 9.6 | . | 2.02 | . | . | . | 1.95 | . | . | . | . |
| 9.8 | . | 1.90 | . | . | . | 1.72 | . | . | . | . |
| 10.0 | . | . | . | . | . | 1.54 | . | . | . | . |
| 10.2 | . | . | . | . | . | 1.35 | . | . | . | . |
| 10.4 | . | . | . | . | . | 1.35 | . | . | . | . |

第 6 表 $-\log_{10}V_D$ mol/l min 中性塩を添加した場合

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------|-------|------|------|------|---------------------------------|---------------------------------|
| pH | 添 加 物 | | | | | |
| | NaCl | NaCl | NaCl | NaCl | Na ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₄ |
| 1.4 | . | . | . | . | . | . |
| 1.6 | . | . | . | . | . | . |
| 1.8 | . | . | . | . | . | . |
| 2.0 | . | . | . | . | . | . |
| 2.2 | . | . | . | . | . | . |
| 2.4 | . | . | . | . | . | . |
| 2.6 | . | . | . | . | . | . |
| 2.8 | . | . | . | . | . | . |
| 3.0 | 6.22 | . | . | . | . | . |
| 3.2 | 6.21 | . | . | 6.04 | . | . |
| 3.4 | 6.18 | . | . | 6.07 | 6.27 | . |
| 3.6 | 6.18 | . | . | 6.10 | 6.26 | . |
| 3.8 | 6.17 | . | . | 6.19 | 6.31 | . |
| 4.0 | 6.24 | . | 6.37 | 6.20 | 6.32 | 6.42 |
| 4.2 | . | . | 6.11 | . | . | 6.05 |
| 4.4 | . | . | 5.75 | . | . | 5.73 |
| 4.6 | . | . | 5.76 | . | . | 5.75 |
| 4.8 | . | . | 6.01 | . | . | 6.05 |
| 5.0 | . | . | 6.34 | . | . | 6.27 |
| 5.2 | . | . | 6.64 | . | . | 6.62 |
| 5.4 | . | . | 6.84 | . | . | 6.80 |
| 5.6 | . | . | 7.11 | . | . | 7.09 |
| 5.8 | . | . | . | . | . | . |
| 6.0 | . | . | . | . | . | . |
| 6.2 | . | 7.50 | . | . | . | . |
| 6.3 | . | 7.06 | . | . | . | . |
| 6.4 | . | 6.75 | . | . | . | . |
| 6.6 | . | 6.19 | . | . | . | . |
| 6.8 | . | 5.62 | . | . | . | . |
| 7.0 | . | 5.20 | . | . | . | . |
| 7.2 | . | 4.31 | . | . | . | . |
| 7.4 | . | 4.58 | . | . | . | . |
| 7.6 | . | 4.25 | . | . | . | . |
| 7.8 | . | 3.92 | . | . | . | . |
| 8.0 | . | 3.64 | . | . | . | . |
| 8.2 | . | 3.42 | . | . | . | . |
| 8.4 | . | 3.20 | . | . | . | . |
| 8.6 | . | 2.98 | . | . | . | . |
| 8.8 | . | 2.77 | . | . | . | . |
| 9.0 | . | 2.55 | . | . | . | . |
| 9.2 | . | 2.33 | . | . | . | . |
| 9.4 | . | 2.11 | . | . | . | . |
| 9.6 | . | 2.08 | . | . | . | . |
| 9.8 | . | 1.85 | . | . | . | . |
| 10.0 | . | 1.72 | . | . | . | . |
| 10.2 | . | 1.64 | . | . | . | . |
| 10.4 | . | 1.51 | . | . | . | . |
| 10.6 | . | 1.46 | . | . | . | . |
| 10.8 | . | . | . | . | . | . |

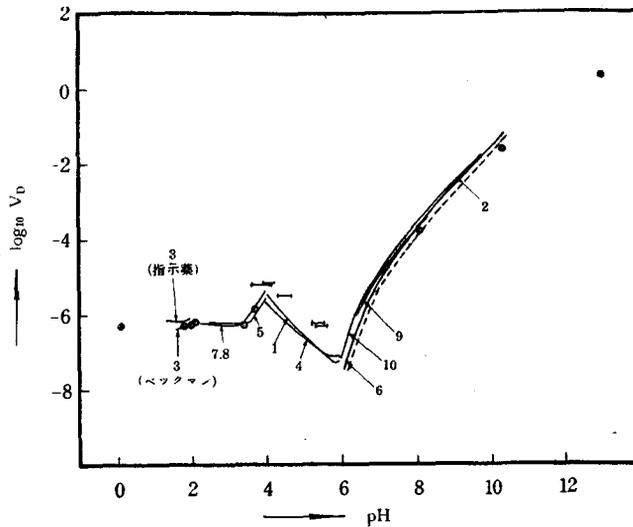
第7表 pH測定及び滴定から求められた $\Delta[\text{Cl}^-]$

| 第3表の 実験番号 | pH測定による $\Delta[\text{Cl}^-]$ | | | 滴定による $\Delta[\text{Cl}^-]$ | |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------|
| | $I \text{ N}$ | $I - \Delta[\text{Cl}^-] \text{ N}$ | $\Delta[\text{Cl}^-] \text{ N}$ | Mohre 法 | Volhard 法 |
| 1 | 3.27 [*]) | 0.79 [*]) | 2.48 | 2.30 | 2.15 |
| 7 | -9.56×10^{-3} | -1.32×10^{-2} | 0.0036 | 0.0044 | 0.0039 |
| 8 | -9.56×10^{-3} | -2.32×10^{-2} | 0.0136 | 0.0146 | 0.0134 |
| 9 | -4.82×10^{-5} | -7.28×10^{-4} | 0.0007 | 0.0010 | 0.0009 |
| 10 | -4.82×10^{-5} | -3.04×10^{-3} | 0.0030 | 0.0034 | 0.0028 |

^{*}) この場合の I 或いは $I - \Delta[\text{Cl}^-]$ は、強アルカリ溶液の $[\text{H}^+]$ が無視されるので、(II. 2) により反応前後に滴定された $[\text{OH}^-]$ に夫々等しい。

第7表は、分解の速度を(ii)の様に蟻酸の生成を無視して、pH変化から実際的に求め得ることの妥当性を示す。尤も酸性域で行なわれた同表の1以外の実験番号は、蟻酸の生成による誤差が現われないので、蟻酸生成を無視することの妥当性を余り主張していない。

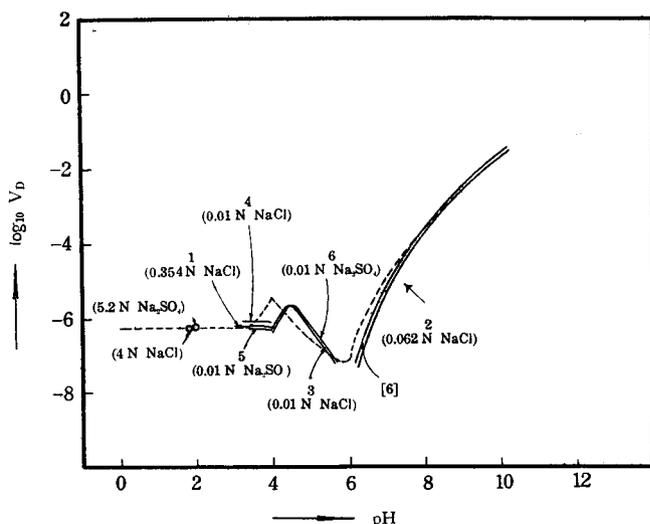
第1図を見ると、色々の方法で求めた $\log_{10} V_D$ の値が、全く定量的とは云えないが、お互に一致している。低いpHでは、 $\log_{10} V_D$ はpHに無関係に殆んど恒定である。pHが増加するに従い、 $\log_{10} V_D$ はpH 3.2から傾斜+1でpH 4の極大まで上昇し、その極大を超えると傾斜-1でpH 5.2の極小まで下降する。更にpHが増加すると、最初傾斜+1より急激に上昇し次第に傾斜+1となつて上昇する。



第1図 クロロホルムの分解速度 (100°C)

[中性塩を添加しない場合]

- pHの測定値から計算したもの。図中の番号は第5表の実験番号に対応する。
- - - - 活量係数を1としてpHの測定値から計算したもの。
- 滴定値から計算したもの。
- [] 比色法によつて求めたもの。



第 2 図 クロロホルムの分解速度 (100°C)

[中性塩を添加した場合]

- 中性塩を添加した場合の速度，図中の番号は第 6 表の実験番号に対応する。[6]は第 5 表の実験番号 6 である。
- - - 中性塩を添加しない場合の $\log_{10} V_D$ の平均値。
- 滴定値から求めたもの (第 3 表の実験番号 11 と 12)。

第 2 図は，中性塩の効果が，pH 3.2 の折点までの低い pH 域では見られないが，その折点と極大の間では， $\log_{10} V_D$ を減少せしめ，極大と極小の間では増加せしめ，極小より高い pH 域では再び減少せしめることを示している。

2. 塩素交換反応

(i) 実験操作*

容量 23~28 cc の石英管に，1.5~2 cc のクロロホルムと 1~2 cc の pH 及び放射性塩素イオン濃度既知の水溶液とを，分解反応の実験と同様に，真空操作で封じ込み，一定時間 100°C で烈しく攪拌し，石英管を切つてピペットで 1 cc のクロロホルムを取り出し，先に報告した様に⁹⁾，ステンレススチールの皿***) に入れ，クロロホルムの蒸発を防ぐためアルミニウム箔で蓋をし****)，その皿を G-M 計数管*****) に対し定まった位置において放射能を測定した。クロロホルムをピペットで溶液から分離する際の溶液の放射能による汚染を調べるため，測定したクロロホルムを蒸留水で洗滌し，その洗滌水の放射能を測定した。若し放射能があつたら洗滌操作及び放射能の測定を繰返した。

反応前の溶液の放射能は，反応後のクロロホルムの放射能の測定と同じ方法で測定した。

*) 塩素交換は酸素があると遅くなるので [堀内・田部 (11) 参照]，真空で実験した。又真空では太陽光及び 3100 Å の紫外線でも塩素交換に影響を及ぼさないで [堀内・田部 (12) 参照]，反応容器を特に光から遮断しなかつた。

**) 科研製，高さ 6 mm，直径 25 mm の丸型の皿。

***)) 厚さ 2.2 mg/cm² のアルミニウム箔で糊付す。

*****) 科研製，16 進法。

溶液及びクロロホルムの比放射能(自己吸収のないときの放射能)は、上記方法で直接測定せられた見掛けの放射能から自然計数を引いたものに、上記測定と同条件で実際に求めた自己吸収に対する補正因子¹³⁾を夫々掛けて得られた。

放射性塩素の水溶液としては、(i)アメリカ合衆国原子力委員会から受入れた 1.46 N HCl* (0.23 mc/gm) を蒸留水で稀釈したもの或は pH を適当に調節する為に、その水溶液に H₂SO₄aq 或は NaOHaq を加えたもの、(ii) 或は分解生成物による pH の減少を抑制するため、固体の Mg, Ca, Ba 及び Ag の水酸化物の中の 1 つを加えた飽和水溶液を用いた。

溶液 (i) の反応前後の室温の pH は、ベックマン pH メーター或は pH 試験紙*) により測定した。非常に濃いアルカリ溶液 (第 8 表実験番号 8) は、pH を測る代りに蓚酸の標準溶液で滴定し、計算により pH を求めた。100°C の pH は大きいイオン強度 (第 8 表実験番号 8, 10, 18 及び 19) で行なわれたものを除き、室温で測定した pH から分解反応のときと同様な方法で計算した。大きいイオン強度の溶液の pH は (II. 5) の適用が信頼できないので次の様にして求めた。室温で観測せられた pH 1 附近の低い pH (第 8 表の実験番号 10, 18 及び 19) は、強酸水溶液の pH の温度係数が非常に小さいという実験事実に基づいて、単に 100°C の pH に等しいとした。非常に濃いアルカリ溶液 (第 8 表実験番号 8) の pH は、1, (ii), b₁) に述べた様にして求めた。

溶液 (ii) の反応前の pH は、1, (ii), b₂) に述べた方法で計算した。反応後の pH 及び $4[Cl^-]$ は、水酸化物の溶解度、反応時間、及び分解速度から計算した¹³⁾。

100°C に於ける塩素交換の速度は、次節に述べる様に、交換と同時に起る分解を考慮して計算した。

(ii) 交換速度の表式

先に報告した様に⁹⁾、クロロホルムと塩素イオン水溶液との間に、クロロホルムの分解と共に塩素交換が起る。

塩素は溶液からクロロホルムに及びその逆方向に入つてゆく。それぞれの速度の差は、クロロホルム中の塩素の増加の速度 \dot{n}^c である。 \dot{n}^c は実際的に分解の実験から知れる様に負である。今溶液の単位容積当りに数えられる溶液からクロロホルムへの一方向の速度を r とすると全容積当りの一方向の速度は rv^s であり、その逆方向のは $rv^s - \dot{n}^c$ である。特に溶液からクロロホルムへの放射性塩素の移動の速度は、 $rv^s x^s - (rv^s - \dot{n}^c) x^c$ である。ここに x^s 及び x^c は夫々溶液及びクロロホルム中の放射性塩素の原率である。一方向の速度 r を今後交換速度と呼ぶ^{**)}。

同位元素の移動の速度 $rv^s x^s - (rv^s - \dot{n}^c) x^c$ は、又 $d(n^c x^c)/dt$ で表わされるから次式を得る。ここに n^c はクロロホルム中の塩素の量、 t は反応の時間である。

$$\frac{d(n^c x^c)}{dt} = rv^s x^s - (rv^s - \dot{n}^c) x^c \quad (II. 8)$$

或は、

$$n^c \dot{x}^c = rv^s (x^s - x^c) \quad (II. 9)$$

*) 溶液の量が少いため、pH 試験紙を用いた。

***) この様に定義された交換速度は、交換にあづかるどちらの化学種も消費或いは生成されない時の単純な交換反応の場合と同じく一方向及びその逆方向の速度が釣合っている。

反応容器中に存在する塩素の全量 n 及び放射性塩素の全量 n^* は次の様に書ける。

$$n \equiv n^c + n^s \quad (\text{II. 10. a})$$

$$n^* \equiv n^c x^c + n^s x^s \quad (\text{II. 10. b})$$

ここに n^s は溶液中の塩素イオンの量である。(II. 9) 及び (II. 10)* から次式を得る。

$$n^c n^s \frac{dx^c}{dt} = r v^s (n^* - n x^c) \quad (\text{II. 11})$$

分解が進むにつれ、 n^c は減少するが n^s は増加する。その減少増加の速度は両者共等しく $-\dot{n}^c$ である。今若し塩素交換が例えば平衡にある素反応、



に引続いて起る、やはり平衡にある素反応、



によつて律速せられるとすると、 r 或は (II. 12. D) の速度は、恒定 pH に於いて塩素イオンの活量に無関係に恒定である。というのは (II. 12. D) は平衡にあるから (II. 12. D) の逆の速度も r と等しく、従つて r は CCl_3^- の活量にのみ関係するからである。

他方塩素交換が (II. 12. D) の代りに同じく平衡にある素反応、



で律速されるとすると、 r は塩素イオンの活量に比例しなければならない。即ち $[\text{Cl}^-] = n^s/v^s$ とあらわすと、 $r/[\text{Cl}^-]$ が恒定でなければならない。いま

$$u_D \equiv r \quad \text{或は} \quad u_S \equiv r/[\text{Cl}^-] \quad (\text{II. 13. D}), (\text{II. 13. S})$$

とすると、即ち u_D 或は u_S を $[\text{Cl}^-]$ 或は n^s に無関係な恒数とすると、(II. 11) は次の様に積分し得る。

$$u_D = -\log(1-x^c/x_\infty) / v^s n \int_0^t \frac{dt}{n^c n^s}, \quad r \text{ が恒数}$$

$$u_S = -\log(1-x^c/x_\infty) / n \int_0^t \frac{dt}{n^c}, \quad r/[\text{Cl}^-] \text{ が恒数}$$

ここに $x_\infty = n^*/n$ は、(II. 11) により $\dot{x}^c = 0$ に於ける x^c である。即ち、放射性の塩素原子がクロロホルムと溶液に平等に分配されたときの x^c の値である。 n^c 及び n^s を \dot{n}^c を恒定として $n^c = n_0^c + \dot{n}^c t$, $n^s = n_0^s - \dot{n}^c t$ とあらわし、分母を積分すると、次式を得る。

$$u_D = -\frac{n_0^c n_0^s}{\kappa_D v^s n t} \log(1-x^c/x_\infty) \quad (\text{II. 14. D. r})$$

ここに、

$$\kappa_D = \log \frac{1 + \dot{n}^c t/n_0^c}{1 - \dot{n}^c t/n_0^s} / \dot{n}^c \left(\frac{1}{n_0^c} + \frac{1}{n_0^s} \right) t \quad (\text{II. 14. D. k})$$

$$u_S = -\frac{n_0^c}{\kappa_S n t} \log(1-x^c/x_\infty) \quad (\text{II. 14. S. r})$$

ここに、

$$\kappa_S = n_0^c \log(1 + \dot{n}^c t/n_0^c) / \dot{n}^c t \quad (\text{II. 14. S. k})$$

* (II. 10. a) 及び (II. 10. b) を省略して (II. 10) と書く。今後この省略を屢々使う。

κ_D 及び κ_S は、すぐわかる様に、 n^c が 0 に近づくととき 1 となる。(II. 14. D. r) 及び (II. 14. S. r) の x^c/x_∞ は次の様に表し得る。

$$x^c/x_\infty = \frac{a^c C_{1,t}^c v^c n}{a^s C_{1,0}^s v^s n^s} \quad (\text{II. 15})$$

ここに、 $C_{1,t}^c$ 或は $C_{1,0}^s$ は、 t 時間に於けるクロロホルム或は $t=0$ に於ける溶液の C_1 (1 cc 当りの放射能) であり、 a^c 及び a^s は夫々クロロホルム及び溶液の比放射能を求めるために必要な因子で、それらの値は 4.39 及び 3.72 である¹⁹⁾。従つて $a^c C_{1,t}^c v^c$ 或は $a^s C_{1,0}^s v^s$ は夫々時間 t に於けるクロロホルム中の放射性塩素原子の数或は反応容器中に存在する放射性塩素の数に比例するものである。

u_D 或は u_S は、観測値 $C_{1,t}^c$ 、 $C_{1,0}^s$ 等から (II. 14) により計算した。

(iii) 実験結果

第 8 表に実験結果を示す。第 4 欄の“HCl* 水溶液”は (i) に述べた様に直接測定された反応前の溶液 1 cc の放射能 (自然計数を含む)、自然計数、反応前後の 100°C の pH (溶液の (i) の a) の場合は、括弧内の室温の pH から、溶液 (i) の b) の場合は水酸化物の溶解度、反応時間及び分解の速度から夫々計算した)、反応前後の塩素イオンの全量、室温の溶液の容積及び種々の添加物を示す。“飽和 Ca(OH)₂”等は固体の Ca(OH)₂ 等で溶液を飽和したことを示す。反応前の塩素イオンの量 n^s は、(i) に述べたアメリカ合衆国原子力委員会の 1.46 N HCl* の稀釈値から計算した。塩化物を添加した場合は、その添加量を加えた。反応後の塩素イオンの量 n^s は、 n^s とクロロホルムの分解による塩素イオンの増加 Δn を加えたものである。溶液 (i) の a) の増加は、次欄に与えられる [Cl⁻] の増加の速度 [Cl⁻] に v^s と t を掛けたものである。但し実験番号 8 は、水酸イオンの減少を直接滴定で求め、それから計算したものである。溶液 (i) の b) の増加は、(i) に述べた様にして計算したものである。

次の欄“クロロホルム”は、直接測定した反応後のクロロホルムの放射能 (自然計数を含む)、自然計数、室温に於ける反応前のクロロホルムの容積 v^c 及び分解反応の結果から引用した反応前後の pH の平均に於ける $-n^c/v^s$ を示す。最後の欄“速度”は (II. 14) によつて計算した $\log_{10} u_D$ 及び $\log_{10} u_S$ を示す。

以下実験番号の順を追つて説明する。実験番号 1 は、アメリカ合衆国原子力委員会からの HCl* を稀釈した酸性溶液 (添加塩なし) で行なつたものであるが、その結果は表に見られる様に、塩素交換が起り pH が少し減少している。より高い pH で行なつた実験番号 2 は、可成りの塩素交換及び pH の減少が起つている。中性域で行なつた実験番号 3 は、反応時間は実験番号 2 と同じなのに、塩素交換が見られない。しかし pH は明かに減少している。しかし反応時間を長くすると (実験番号 4) 塩素交換が見られ中性域から酸性域へ可成り pH が移動する。固体 Ca(OH)₂ の飽和溶液で pH を 10.5~9.6 の域に保つと (実験番号 5)、表に見られる様に、クロロホルムの放射能は 4688 ct/min. cc を示す。実験番号 6 及び 7 は高い pH を保つべく、固体 Ba(OH)₂ 或は AgOH を添加したのであるが、添加量が分解による pH の減少を抑制する程充分でなかつたため失敗した。しかし定量的ではないが、これらの実験は pH が高いと塩素交換が速くなることを告げている。

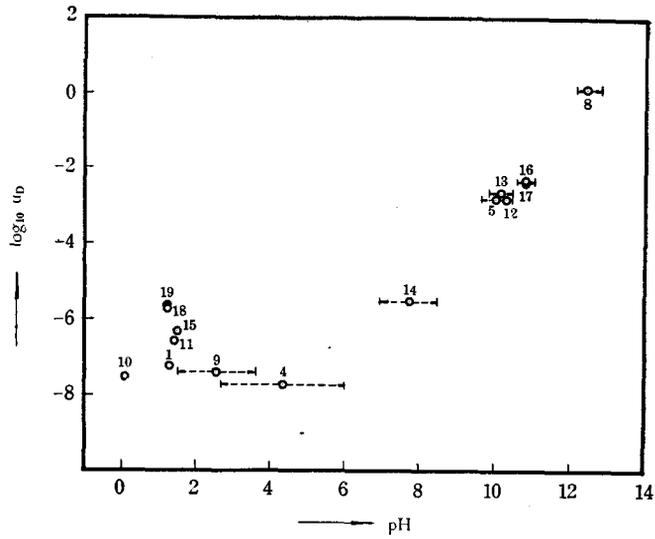
上記の定性的実験に基づいて、実験番号 8 から 19 まで塩素交換の速度を、特に pH、塩素イオン濃度及び器壁の表面積の影響に関係づけて定量的に測定した。pH の減少をできるだけ小さくするため反応時間を短くしたり、或は固体の水酸化物を添加したりした。塩素イオン濃

第 8 表 クロロホルムと塩素イオン水

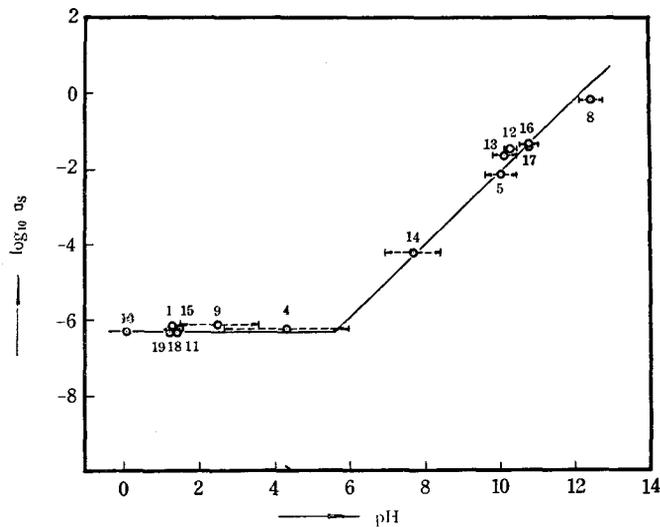
| 実験番号 | 実験の日付 | 反応時間 min | 反応前の放射能 | | HCl* 水 溶 液 | | pH (100 C) | | 塩素イオンの量 | |
|------|---------------|-------------|--------------|----------------|------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|---------|--|
| | | | ct/min cc | 自然計数 ct/min | 反応前 | 反応後 | 反 応 前 n_0^S mmol | 反 応 後 n^S mmol | | |
| | | | | | | | | | | |
| 1 | Dec. 1, 1952 | 6825 | 30800 | 34 | 1.35 (1.31) | 1.27 (1.23) | 0.146 | 0.169 | | |
| 2 | " | 20 | 30800 | 34 | 10.97 (12.80) | 6.01 (6.35) | — | — | | |
| 3 | " | 20 | 12320 | 34 | 7.29 (9.30) | 5.57 (5.57) | — | — | | |
| 4 | " | 1970 | 18840 | 34 | 6.00 (6.35) | 2.68 (2.68) | 0.066 | 1.070 | | |
| 5 | Dec. 16, 1952 | 54 | 18920 | 34 | 10.49 | 9.62 | 0.066 | 3.47 | | |
| 6 | " | 536 | 18920 | 34 | — | (6.7) | — | — | | |
| 7 | " | 2120 | 15400 | 34 | 8.43 | 2.2 (2.2) | — | — | | |
| 8 | Jan. 28, 1953 | 1 | 17410 | 34 | 12.74 (14.54) | 12.15 (13.95) | 0.050 | 1.805 | | |
| 9 | Feb. 21, 1953 | 6220 | 20960 | 34 | 3.6 (3.6) | 1.2~1.8 (1.2~1.8) | 0.100 | 0.121 | | |
| 10 | Mar. 5, 1953 | 6180 | 24000 | 33 | 0.1 (0.1) | 0.1 (0.1) | 0.115 | 0.136 | | |
| 11 | " | 6180 | 27200 | 33 | 1.5 (1.3) | 1.4 (1.2) | 1.06 | 1.081 | | |
| 12 | Feb. 16, 1954 | 1.33 | 11410 | 35 | 10.49 | 10.15 | 0.054 | 0.35 | | |
| 13 | " | 10 | 11410 | 35 | 10.49 | 9.84 | 0.054 | 1.21 | | |
| 14 | " | 2010 | 11410 | 35 | 8.47 | 6.97 | 0.054 | 0.354 | | |
| 15 | " | 2010 | 11410 | 35 | 1.6 (1.5) | 1.4 (1.3) | 1.71 | 1.72 | | |
| 16 | Feb. 19, 1954 | 1.0 | 8800 | 34 | 11.07 (12.88) | 10.58 (12.40) | 0.023 | 0.439 | | |
| 17 | " | 1.0 | 8800 | 34 | 11.07 (12.88) | 10.58 (12.40) | 0.023 | 0.439 | | |
| 18 | Feb. 20, 1955 | 3050 | 21840 | 36 | (1.3) | (1.2) | 8.104 | 8.114 | | |
| 19 | Feb. 16, 1955 | 2000 | 21840 | 36 | (1.3) | (1.2) | 8.104 | 8.111 | | |

溶液との間の Cl^{35} の交換反応 (100°C)

| 容積 v^S cc | 添加物 | ク ロ ホ ル ム | | | | | 速 度 | |
|-------------------|--------------------------------|--------------|----------------|-------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | | 反応後の放射能 | | 容積 v^C cc | Cl 原子の量 | | $\log_{10} V_D$ mol/l min | $\log_{10} V_S$ min ⁻¹ |
| | | ct/min cc | 自然計数 ct/min | | 反応前 n_0^C mmol | 減少の速度 $-n^C/v^S$ mol/l min | | |
| 2 | なし | 213 | 36 | 1.5 | 56.1 | 1.686×10^{-6} | 8.765 | 7.874 |
| 2 | NaOH | 1440 | 32 | 1.5 | 56.1 | 1.686×10^{-6} | — | — |
| 2 | NaOH | 35 | 34 | 1.5 | 56.1 | — | — | — |
| 2 | NaOH | 52 | 34 | 1.5 | 56.1 | 1.06×10^{-6} | 8.296 | 7.770 |
| 2 | 飽和 Ca(OH) ₂ | 4688 | 34 | 1.5 | 56.1 | 3.15×10^{-2} | 8.257 | 8.830 |
| 2 | 飽和 Ba(OH) ₂ | 1808 | 34 | 1.5 | 56.1 | — | — | — |
| 2 | 飽和 AgOH | 299 | 34 | 1.5 | 56.1 | — | — | — |
| 1.2 | NaOH | 3760 | 35 | 1.8 | 67.3 | 15.0 | 0.186 | 1.809 |
| 2 | H ₂ SO ₄ | 147 | 37 | 1.5 | 56.1 | 1.686×10^{-6} | 8.600 | 7.879 |
| 2 | H ₂ SO ₄ | 118 | 36 | 1.5 | 56.1 | 1.686×10^{-6} | 8.473 | 7.695 |
| 2 | NaCl | 125 | 34 | 1.5 | 56.1 | 1.686×10^{-6} | 7.419 | 7.685 |
| 2 | 飽和 Ca(OH) ₂ | 432 | 34 | 2.0 | 74.8 | 1.13×10^{-1} | 8.254 | 2.503 |
| 2 | 飽和 Ca(OH) ₂ | 1904 | 34 | 2.0 | 74.8 | 5.8×10^{-2} | 8.412 | 2.842 |
| 2 | 飽和 Mg(OH) ₂ | 1440 | 34 | 1.5 | 56.1 | 0.746×10^{-4} | 6.516 | 5.765 |
| 2 | NaCl | 50 | 35 | 1.5 | 56.1 | 1.686×10^{-6} | 7.696 | 7.765 |
| 1.1 | NaOH | 268 | 34 | 1.5 | 56.1 | 3.78×10^{-1} | 8.725 | 2.644 |
| 1.1 | NaOH+石 英の粉 (0.5g) | 261 | 34 | 1.5 | 56.1 | 3.78×10^{-1} | 8.712 | 2.630 |
| 2 | NaCl | 73 | 36 | 1.5 | 56.1 | 1.7×10^{-6} | 6.298 | 7.693 |
| 2 | NaCl | 61 | 36 | 1.5 | 56.1 | 1.7×10^{-6} | 6.312 | 7.705 |



第 3 図 溶液からクロロホルムえの塩素移動の速度
 $u_D \equiv r$ (100°C)
 |-----| pH の変化域



第 4 図 溶液からクロロホルムえの塩素移動の比速度
 $r/[Cl^-] \text{ min}^{-1}$ (100°C)
 |-----| pH の変化域

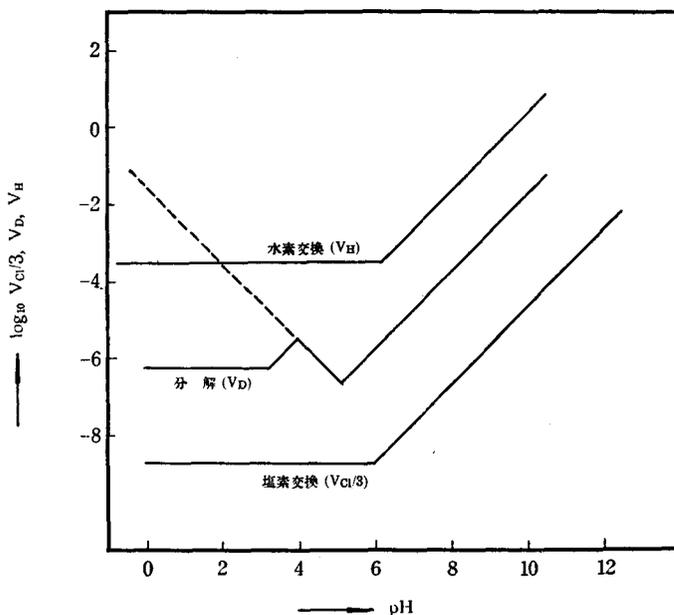
度の影響を見るため実験番号 11, 15, 18 及び 19 で NaCl を添加し, 器壁の表面積の影響を見るため実験番号 17 で石英の粉を添加した。

$\log_{10}u_D$ 及び $\log_{10}u_S$ の pH 変化を第 3 及び第 4 図に示す。pH の移動があつた場合は, その域を水平な点線で示し, その点線の中点に速度を目盛つた。第 3 図を見ると, u_D は pH のみならず, $[Cl^-]$ によつても 10^2 程度変化する。然るに第 4 図を見ると, u_S は $[Cl^-]$ 及び器壁の表面積に無関係で, pH のみの函数である。

上記の結果から, 塩素交換の速度 v は $[Cl^-]$ に比例し, その比例恒数 u_S は $[Cl^-]$, 器壁の表面積に無関係 (pH 6.0 までは pH にさえも無関係) で, pH のみの函数であること, 即ち u_S は水素イオンの活量に逆比例して増加することがわかる。更にこれらの結果に基づいて, 交換反応が溶液で起る均一反応であり, クロロホルムの溶液への溶解及びその逆が交換を律速するものでないことがわかる。

3. 分解, 塩素交換及び水素交換の速度の pH 変化

IV の解析に必要な分解, 塩素交換及び水素交換の速度の pH 変化を第 5 図に示す。第 5 図の分解速度の pH 変化は, 第 1 図から次の様にして導かれたものである。第 1 図の中性塩を添加しないアルカリ溶液の実験について考察すると, pH が中性点 ($100^\circ C$ の K_a の値から計算すると pH 6.11) より高い域では分解によつて生成した塩化水素は溶液のイオン強度を変えず水酸イオンが塩素イオンに置き換えられるだけである。しかし中性点を超えるとイオン強度は増加し始めるから, 中性塩効果はその部分で現われ, 実際観測された様に $\log_{10}V_D$ が減少する。更に反応前の pH が高い程, 曲線は低くなる。第 1 図の中性点より高い pH 域の曲線間のずれはこの結論に一致している。但し実験番号 10 の曲線の pH の高い部分が実験番号 2 及び 6 よ



第 5 図

り低くなっているが、これはその部分の反応時間が短いため、 $\log_{10} V_D$ が不正確となつたためである。

これらのことから、イオン強度零或は恒定に於ける $\log_{10} V_D$ は、中性点附近で観測せられたものより多少小さい傾斜を持つと考えられる。このことは、 0°C に於ける同様の実験¹⁵⁾ で観測せられた、中性点よりアルカリ側で +1 の傾斜の直線となる事実によつて支持される。 0°C の場合、分解の速度が遅いため、殆んど同じイオン強度で速度が正確に測定できるのでイオン強度の変化による $\log_{10} V_D$ の変化が見られない。従つて中性点より高い pH 域では $\log_{10} V_D$ が殆んど傾斜 +1 で増加するとした。これに基づいてイオン強度零或は恒定なときの理想化せられた分解の pH 変化を第 5 図の様に傾斜が夫々 0, +1, -1 及び +1 の部分 (1), (2), (3) 及び (4) より成る折線で示した。

第 5 図の塩素交換速度の pH 変化は、前節に述べた様に、 V_{Cl} が $[\text{Cl}^-]$ に比例するから、 0.01 N の $[\text{Cl}^-]$ に於ける V_{Cl} を求め、分解速度との比較のため $V_{Cl}/3$ を目盛つたので、理想化せられた分解速度 (0.01 N 以下の $[\text{Cl}^-]$ に於ける速度) に対しては、上界を与えるものである。

第 5 図の水素交換速度の pH 変化は、最近金子及び佐藤¹⁵⁾ により分解及び塩素交換と同条件で測定せられたものである。

III. 定常反応の理論並びに酸塩基触媒の理論^{*})

前章に述べた実験結果を解析するために、次の前提に基づいて定常反応の理論並びに酸塩基触媒の理論を展開する。

i) 化学方程式で表わされる全反応は、化学方程式の左辺 L 又はその 1 部を原系とする第 1 の素反応に続き順々に起る 1 列の素反応 $1, \dots, j, \dots, J$ によつて、中間体を増減することなしに右辺 R に変えられる。

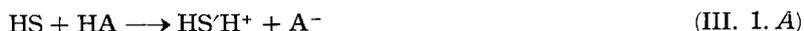
ii) 素反応 1 の原系と J の生成系とは中間体を含まない。

iii) 素反応 1 の原系及び J の生成系を除くすべての原系及び生成系は中間体を 1 つだけ含む。

iv) $j-1$ の生成系の中間体は j の原系の中間体と同じものである。

v) すべての素反応について臨界系の活量係数 f^* は 1 である。

vi) 被解質 HS と、ブレンシテッドの酸 AH 又は塩基 B 又は $\text{AH} + \text{B}$ との間のプロトンの移動を含む素反応は次の 3 つの型のいずれかである。



ここに S' は S からつくられるものであり、 HS 或は S' は夫々それ自身中間体であるか或はその 1 部として中間体を含む。

vii) AH は H_3O^+ と H_2O , B は H_2O と OH^- である。

以上を前提として、個々の素反応の速度と直接観測される定常反応速度 V_S との関係を導く。

各素反応 j の正逆速度 \bar{v}_j 及び \bar{v}_j は v) により次の様に表わされる。

^{*}) 堀内 (19) を参照。

$$\bar{v}_j = \bar{k}_j a^{I_j}, \quad \bar{v}_j = \bar{k}_j a^{F_j}, \quad j = 1, \dots, J \quad (\text{III. 2. } \bar{v}), \quad (\text{III. 2. } \bar{v})$$

i) によつてすべての素反応の化学量数は1であるから、定常状態の条件は(III. 2)により、

$$V_S = \bar{k}_j a^{I_j} - \bar{k}_j a^{F_j}, \quad j = 1, \dots, J \quad (\text{III. 3})$$

I_1 は ii) によつて中間体を含まないから、 a^{I_1} は反応系のきまつた状況で一定である。従つて1番から j 番までの上式右辺の値を0とおけば、即ちそれらの素反応が平衡にありとすれば、iii), iv) により 1, ..., j 番の各素反応の原系及び生成系に含まれる各中間体の活量従つて a^{I_j} 及び a^{F_j} がきまる。そのきまつた値を $a_e^{I_j}$, $a_e^{F_j}$ とし、定義によつて相等しい $\bar{k}_j a_e^{I_j}$ 及び $\bar{k}_j a_e^{F_j}$ の値を \mathcal{R}_j 即ち、

$$\mathcal{R}_j = \bar{k}_j a_e^{I_j} = \bar{k}_j a_e^{F_j} \quad (\text{III. 4})$$

とすれば(III. 3)は次の様に書かれる。

$$V_S = \mathcal{R}_j \{ \tau(I_j) - \tau(F_j) \} \quad (\text{III. 5})$$

ここに、

$$\tau(I_j) = a^{I_j}/a_e^{I_j}, \quad \tau(F_j) = a^{F_j}/a_e^{F_j} \quad (\text{III. 6. } I), \quad (\text{III. 6. } F)$$

$\tau(I_j)$ 及び $\tau(F_j)$ は(III. 4)を満足する中間体の活量と 1, ..., j 番までの平衡条件を満足する同じ中間体の活量の比に外ならない。しかも iii), iv) により次の関係がある。

$$\tau(I_j) = \tau(F_{j-1}), \quad \tau(F_j) = \tau(I_{j+1}) \quad (\text{III. 7})$$

従つて(III. 5)により、

$$\begin{aligned} V_S &= \frac{\tau(I_1) - \tau(F_1)}{\frac{1}{\mathcal{R}_1}} = \frac{\tau(I_2) - \tau(F_2)}{\frac{1}{\mathcal{R}_2}} = \dots = \frac{\tau(I_j) - \tau(F_j)}{\frac{1}{\mathcal{R}_j}} = \dots \\ &= \frac{\tau(I_j) - \tau(F_j)}{\frac{1}{\mathcal{R}_j}} = \frac{\tau(I_1) - \tau(F_j)}{\sum_{j=1}^{j-J} \frac{1}{\mathcal{R}_j}} \end{aligned} \quad (\text{III. 8})$$

I_1 は ii) により中間体を含まないから、各素反応が定常状態の条件(III. 3)を満足しようと、1, ..., j が平衡にあらうと a^{I_1} に変りない。従つて(III. 6. I)により、

$$\tau(I_1) = 1 \quad (\text{III. 9. } I)$$

$\tau(F_j)$ は(III. 6. F)により次の様に表わされる。

$$\tau(F_j) = a^R/a^L K^* \quad (\text{III. 9. } F)$$

クロロホルムの場合の様に K が a^R/a^L に較べて著しく大きいとして(III. 8)の $\tau(F_j)$ を $\tau(I_1)=1$ に対して無視すれば、次式が得られる。

* i) により次式を得る。

$$\prod_{j=1}^{j-J} a^{F_j}/a^{I_j} = a^R/a^L, \quad \prod_{j=1}^{j-J} a_e^{F_j}/a_e^{I_j} = a_e^R/a_e^L = K$$

これから(III. 6)に従つて

$$\prod_{j=1}^{j-J} \tau(F_j)/\tau(I_j) = a^R/a^L K$$

を得る。これから(III. 7)及び(III. 9. I)により(III. 9. F)が得られる。

$$1/V_S = \sum_{j=1}^{j=r} 1/\mathfrak{R}_j \quad (\text{III. 10})$$

定義により \mathfrak{R}_j は正であるから、上式により V_S も同じく正である。

従つて (III. 5), (III. 7) 及び (III. 9) によつて次の関係を得る。

$$\begin{aligned} 1 > r(F_1) = r(I_2) > r(F_2) = \dots r(F_{j-1}) = r(I_j) > r(F_j) \dots \\ &= r(I_{j-1}) > r(F_{j-1}) = r(I_j) > r(F_j) \leq 1 \end{aligned} \quad (\text{III. 11})$$

一方 (III. 10) によりすべての \mathfrak{R}_j は V_S の上界であつて、そのうちの1つ \mathfrak{R}_r が他のよりも充分小さければ、 V_S は \mathfrak{R}_r に殆んど等しい。 \mathfrak{R}_j 等のうち n 個が他よりも充分小さいが、それらが同じ位だつたら、それらが全く等しいとき、 V_S はそれら相等しい値の $1/n$ に殆んど等しく、それらが全く等しくないとき、一番小さい値の $1/n$ より大きい。従つて n の数が少ないならば、 V_S は少なくとも大いさの程度で \mathfrak{R}_j 等の最小値によつて与えられる。

\mathfrak{R}_j 等の1つ \mathfrak{R}_r が他より充分小さくて、 V_S に殆んど等しくなつたときには、(III. 5) により、

$$r(I_r) - r(F_r) \doteq 1 \quad (\text{III. 12})$$

従つて (III. 11) により、

$$r(I_k) = r(F_{k-1}) \doteq 1 \quad k = 2, \dots, r \quad (\text{III. 13. } k)$$

$$r(I_l) = r(F_{l-1}) \leq 1 \quad l = r+1, \dots, J \quad (\text{III. 13. } l)$$

即ち、反応の定常状態に於いて、 \mathfrak{R}_r が $\mathfrak{R}_{j \neq (r)}$ のどれよりも充分小さくなれば、 $r(I_r)$ 及び r の前の素反応の $r(I_1)$ 以外の $r(I_j)$ 及び $r(F_j)$ は1か或は1に殆んど等しくなり、 $r(F_r)$ 及びその後の素反応の $r(I_j)$ 及び $r(F_j)$ は殆んど零になる。その場合には定義により r が律速段階である。

然るに (III. 2), (III. 4) 及び (III. 6) により、

$$\bar{v}_j = \mathfrak{R}_j r(I_j), \quad \bar{v}_j = \mathfrak{R}_j r(F_j) \quad (\text{III. 14. } I), (\text{III. 14. } F)$$

従つて (III. 13) 及び (III. 14) により、

$$\bar{v}_1 = \mathfrak{R}_1, \quad \bar{v}_j = \bar{v}_j = \mathfrak{R}_j, \quad j = 2, \dots, r-1 \quad (\text{III. 15. } a)$$

$$\bar{v}_r \doteq \mathfrak{R}_r, \quad \bar{v}_r \leq \mathfrak{R}_r \quad (\text{III. 15. } r)$$

$$\bar{v}_j, \bar{v}_j \leq \mathfrak{R}_j, \quad j = r+1, \dots, J \quad (\text{III. 15. } b)$$

即ち、 j 及びその逆の速度は、 j の前に r がある場合には、その反対の場合に較べて著しく小さくなる。

以上により定常反応速度 V_S の次の合成法が得られる。

すべての \mathfrak{R}_j を縦軸に、pH を横軸に取つて1枚の図を重ねて描き、最低線を V_S とする。 V_S を与える j は律速段階 r である。但し最低の線図を与える素反応が、或る pH で入替るとき、即ち最低の \mathfrak{R}_j の線がその pH で交わるときには、その交点附近では最低線図の上の値が幾分高すぎることは (III. 10) について述べたことによつて明らかである。

(III. 2) の \bar{v}_j 等は vi) と vii) により次の様に表わされる。

$$\bar{v}(A)/a^{sH} = k_A + k_A^{H^+} a^{H^+} = k(A) \quad (\text{III. 16. } A)$$

$$\bar{v}(B)/a^{sH} = k_B + k_B^{OH^-} / a^{H^+} = k(B) \quad (\text{III. 16. } B)$$

$$\bar{v}(\text{AB})/a^{\text{SH}} = k + k^{\text{H}^+} a^{\text{H}^+} + k^{\text{OH}^-} / a^{\text{H}^+} = k(\text{AB}) \quad (\text{III. 16. AB})$$

ここに $\bar{v}(\text{A})$ 等は夫々 (III. 1. A) 等に対応するものであり, k_A 等は恒数である。

(III. 6. I) により,

$$r(I) = a^{\text{SH}}/a_e^{\text{SH}} \quad (\text{III. 17})$$

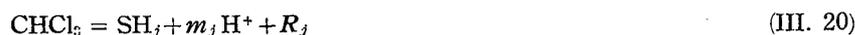
であるから, (III. 14. I) 及び (III. 16) により,

$$\mathcal{R} = k(I) a_e^{\text{SH}}, \quad I = \text{A, B, AB} \quad (\text{III. 18})$$

a_e^{SH} は次の様に表わされる。

$$\log a_e^{\text{SH}} = m \text{ pH} + \text{恒数} \quad (\text{III. 19})$$

a_e^{SH} は平衡条件にあるから, 現実験条件の様に, クロロホルムの活量が恒定に保たれるなら,



ここに SH_j は j の原系の被解質, 即ち iii) によつて j の原系が含む唯一の中間体である。 m_j は素反応 1, …, $j-1$ によつて溶液中に放出されたプロトンの総数, R_j はその残りの部分である。 L から SH_j ができるまでに総計してプロトンがとり込まれているならば m_j は負である。

(III. 18) と (III. 19) から, 次式が得られる。

$$\log \mathcal{R}(I_j, m_j) = \log k(I_j) + m_j \text{ pH} + \text{恒数} \quad (\text{III. 21})$$

この式と先に述べた合成法とから, V_s の実験結果を解析するに有用な次の規則が導かれる。

A) 上方に凸なる折点は, そこで律速段階が入替ることを示す。

$\log k(I_j)$ の折線は何れも上方に凹であつて, その事は (III. 21) の加え合せをやつても勿論変りない。上方に凸の折点は上記の合成に於いて, 2つの \mathcal{R}_j の相交わる折線の下を取つたときのみ出来るからである。

B) 極小附近では, (AB, O) 型*) の \mathcal{R}_j を与える素反応が律速段階である。(A, m_j) 及び (B, m_j) 型の \mathcal{R}_j には, 正負整数 m_j をどうとつても極小はできないし, (AB, m_j) 型には $m=0$ のときだけ極小がある。而も上記合成法によつては上方に凸な折点ができるだけで, 新たに極小ができることはないからである。

C) (A, m) 型と (B, $m-1$) 型とは等しい pH 変化を与える。

IV. 実験結果の解析

前章で準備した規則により, 第5図の実験結果を解析する。先ず第5図の“分解”を見ると, 極大と極小がある。規則A)により, 極大のところ (pH=4) で律速段階が切り替つていると結論される。極大より pH の高い側では極小があるから, 規則B)により (AB, O) 型が律速段階であり, 低い側では規則C)により (B, O) 或は (A, +1) 型である**)。pH=4 より高い側の律速段階を AB 低い側のを X で表わし以下解析を進める。

最初 AB が X より先に起る場合を考える。クロロホルムの塩素原子が Cl^- の形で溶液に

*) $\mathcal{R}(\text{AB}, \text{O})$ を略し, (AB, O) と書く。以後この省略法を使う。

**) X が (AB, m_j) 型である可能性は, $\log_{10} k^{\text{H}^+}/k^{\text{OH}^-}$ が 11 と 8 の間であるという実験事実 (理論的にも要求される) により除かれる [堀内・田部・田中 (16) 参照]。

最初放出される素反応を C とすると、 C が X より先に起るなら、素反応 $l \leq C$ は X が律速段階である pH 域で平衡にある。 C の逆で溶液から拾われる塩素原子は l の素反応のうち最も遅い素反応の速度でクロロホルムに入つて行くから、塩素交換は分解よりも速く起らなければならない。この結論は第 5 図に示される分解の速度が塩素交換の速度より速いという実験事実と矛盾する。従つてクロロホルムの塩素は X の原系まで 1 個も溶液に放出されることなく、即ち CCl_3 -骨子が崩壊することなく、受継がれねばならない。

一方 AB は水素交換を含み、その交換速度は素反応 1 から AB までのすべての素反応の最低に等しいか或はそれ以下である*)。もし AB が最初の素反応であるとすれば、 AB の速度自身は観測される水素交換速度の下界を与える。水素交換は他の径路によつても起り得るからである。この水素交換の速度の下界は第 5 図の点線によつて示される。ところが実際に観測せられた水素交換の速度は、その図に見られるように点線の速度より低い。従つて AB の前に少なくとも一つの素反応が起つていなければならない。

先に結論した様に、クロロホルムの CCl_3 -骨子は X の原系まで崩壊してはいけませんが、 X の原系を形成するまでに CCl_3 -骨子が溶液から塩素イオン或はプロトンを拾う可能性はあり得る。然し塩素イオンを拾う可能性は、塩素イオン効果が質量効果でないという実験結果により除かれる**)。一方プロトンは、 AB が (AB, O) 型であるから、拾われねばならない。従つて AB の原系はクロロホルムの構成原子と同じく炭素 1, 塩素 3, 水素 1 より構成されることになる。且つ AB は (AB, O) 型であるから、単なるプロトンの移動であり、先に結論した様に AB が X の前に起る場合は、 AB の生成系も CCl_3 -骨子を崩壊してはいけなから、 AB の生成系も原系と同じく原クロロホルムの構成原子と同じ構成原子より成ることになる。

そうすると、クロロホルム、 AB の原系及び生成系の 3 つが同じ原子から構成されていることになる。 AB と AB の前に起る少なくとも 1 つの素反応が動力学的に意味がある限り、これら 3 つのうち 2 つが等しいものであるとすることは出来ないから***), 少なくとも 3 つのクロロホルムの異性体を考えなければならない。然しながらクロロホルムの様に簡単な分子に 3 つの異性体を考えることができないから、 AB が X の前に起る場合を否定し、 X が AB の前に起る場合を考えよう。

X が AB の前に起る場合、クロロホルムの CCl_3 -骨子が AB の原系まで崩壊してはいけないことは、 AB が X の前に起る場合と同様に結論される。

ここで AB の前に起る X 型は、先に述べた様に $(A, +1)$ 型か (B, O) 型のいずれかである。最初に X が $(A, +1)$ 型だとすると、 X の原系は $m = +1$ であるからプロトンを溶液に放り出しており、 CCl_3 でなければならない。即ちその素反応の前に少なくとも 1 つのプロトンを放出する素反応が起つていなければならない。今第 1 の素反応をクロロホルムがプロトンを放出する素反応、第 2 のを $(A, +1)$ 型、即ち CCl_3 に HA が働く素反応及び第 3 のを (AB, O) 型素反応とすると、そのときのみクロロホルムの 3 つの異性体を含まない分解機作が得られる。 $(A, +1)$ 型の素反応と (AB, O) 型素反応の間に 1 つ或は 2 つ以上の素反応を考えても、クロロホルムの異性体が少なくとも 3 つ以上できてしまう。

*) AB に導入される水素原子が AB の前に起るいづれかの素反応で取り除かれるなら、勿論 AB は水素交換を起さない。

***) 堀内・田部・田中 (17) 178 頁参照。

****) 堀内・田部・田中 (17) 171 頁参照。

第1及び第2の素反応は、ABが律速段階であるpH域で平衡にある。第2の素反応はプロトンを拾い上げるが、第2の素反応の生成系の間体は、第3の素反応ABの原系の間体(即ちクロロホルムの異性体)であるから、原クロロホルムと溶液との間に水素交換は起きない。従つて観測せられる水素交換は第1の素反応だけに依るものである。この第1の素反応は(B, O)型であるから、観測せられた第5図の“水素交換”のpH変化は水素交換が第1の素反応で起つていることを充分証明している。

次にABの前に起る素反応Xが(B, O)型のときを考える。このときXは分解の第1の素反応でなければならない。そうでないとするとクロロホルムの異性体が3つ以上できてしまうからである。更にXは(B, O)型であるから水素交換を起さなければならない。その水素交換の速度は高々 $\mathcal{R}_{e,x}$ である。観測せられた水素交換は第5図に見られる様に $\mathcal{R}_{e,x}$ よりずっと速いから、第1の素反応の他の径路でも水素交換が起つているとしなければならない。観測せられた水素交換は(A, +1)型或は(B, O)型であるから、その径路はクロロホルムの単なる解離或は分解に導くものと違つた異性体への解離でなければならない。

後者の異性体は、ABの原系に含まれるものではない。というのはクロロホルムの水素原子は、ABに含まれる異性体が生成される以前にXによつて取り除かれてしまい、実際観測される水素交換に何等貢献していないからである。従つて後者の異性体は第3のものとなる。3つの異性体は認め難いから、この可能性を否定し、クロロホルムの解離に分解に導くものと違つたもう一種の解離があると考え。しかしそうすると CCl_3^- イオンの異性体を考えなければならない。 CCl_3^- の異性体は考えられないから、Xの(B, O)型を否定しなければならず、先に述べた(A, +1)型だけが残る。

V. 分解の機作

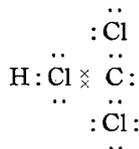
前章で到達した結論に従い、クロロホルムの分解機作を述べる。

分解の最初の素反応は(B, O)型でクロロホルムが塩基にプロトンを与え、トリクロロメチルアニオン CCl_3^- になる素反応、即ちクロロホルムの解離でなければならない。



そしてこの素反応が水素の交換を引起すものである。

第2の素反応は(A, +1)型で CCl_3^- がHAからプロトンを取り、クロロホルムの異性体になる素反応でなければならない。そのクロロホルムの異性体は、古くGeutherによつて古典的構造が示唆されたが、次の電子構造をもつものと考えることができる。



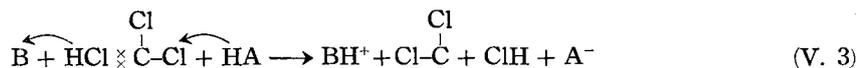
即ち塩化水素HClと二塩化炭素 CCl_2 の配位結合したものである。

従つて第2の素反応は次の様に書かれる。

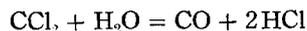


第3の素反応は(AB, O)型で且つ CCl_3^- 骨子が崩壊しなければならない、従つて次の様に

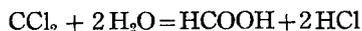
与えられる。



ここに出来た CCl_2 が更に分解する素反応は、動力学的根拠がないがクロロホルムの最終生成物が HCl , CO 或は $HCOOH$ であるから、それに基づいて次の様に書き下す。



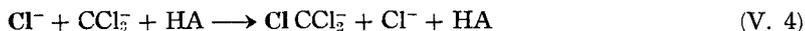
或は、



そして分解の律速段階は、 $pH=4$ 以上の域では (V. 3), 4 以下では (V. 2) である。

総括すると、クロロホルムは平衡にある (V. 1) 及びその逆の素反応で水素交換を起す。 CCl_3 は (V. 1) の逆によりその炭素原子にプロトンを捨うが、(V. 2) によりその塩素原子にプロトンを捨つたものはクロロホルムの異性体 $HCl \times CCl_2$ となり、それに酸と塩基が同時に働き、崩壊して CCl_2 となる。そしてそれが更に未知の素反応によつて分解し HCl , CO 或は $HCOOH$ となる。

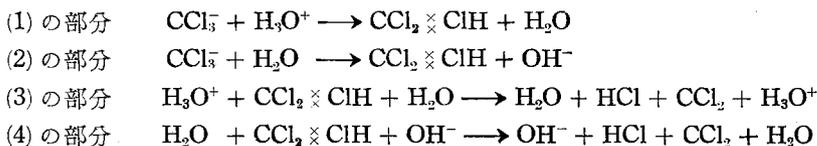
塩素の交換については、分解の経路で起るのでなく次の様にして起ることが結論された¹³⁾。



即ち酸 HA の影響の下に溶液のイオン Cl^- が、(V. 1) によつて出来た CCl_3 イオンに飛び込むと同時に、元から CCl_3 にあつた Cl が1つ抜け出し、(V. 1) の逆で元に戻ることによつて塩素の交換が起る。

VI. 中性塩効果

第5図の分解の(1), (2), (3)及び(4)の各部分に相当する素反応は、前章で得られた分解機作及び(III. 16)に従うと次の様に書かれる。



これからの素反応の $\alpha_c^{SH_2}$ の値は、クロロホルムの相が存在する現実験条件では α^{CHCl_3} が恒定であるから、恒定 pH では中性塩の濃度に無関係に恒定である。このことから中性塩効果は臨界系の錯化合物の活量に対してのみ役割を演ずる。

(1)の部分の素反応の臨界系の錯化合物のみが中性であり、(2), (3)及び(4)の部分の夫々の素反応のは陽電荷或は負電荷を持つ。このことは(1)の部分以外のすべての部分に中性塩効果があること及び中性塩効果が負電荷の臨界系の錯化合物を持つ(2)及び(4)の部分の素反応の速度を減少せしめるが、陽電荷のそれを持つ(3)のを増加せしめるという実験結果を説明する。しかしながら反対符号の電荷が、何故反対方向の中性塩効果を示すかは今のところわからない。

VII. 討 論

クロロホルムの分解機作について、最近米国の Jack Hine が水酸イオンと水酸イオンよ

り強親核性のチオフェノレイトイオンとの競争反応 (Competition Reaction) を巧みに利用した実験及びその他の事実から次の機作を提出した⁸⁾。



即ちクロロホルムが塩基にプロトンを与え、トリクロロメチルアニオンとなり、それが $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応により Cl^- を放出し CCl_2 となる。その CCl_2 が更に分解して CO 及び HCO_2^- となる。

Hine 等の機作と著者等のとを比較すると、トリクロロメチルアニオンを生ずる第1の素反応 (水素交換を起すもの) は全く同じであり、又中間体 CCl_2 が律速段階の後で生ずることも同じである。異なる点は Hine ののは CCl_3 が $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応によつて CCl_2 を生ずるに反し、著者等のは CCl_3 が (V. 2) に示す様に一旦クロロホルムの異性体となり、それが酸と塩基の同時の作用により CCl_2 になることである。

然し Hine 等の (VII. 2) を律速段階とする機作は、著者等の観測した第5図の実験事実を説明することができない。(VII. 2) が律速段階なら、 $\log_{10} V_D$ の pH 変化は傾斜 +1 の直線とならなければならないからである。

Hine 及び Dowell は更にクロロホルムの分解速度がハロゲンイオン X^- (Cl^- , Br^- , I^-) の添加により減少することを見出し⁹⁾、その減少を (VII. 2) の逆素反応、



による CCl_2 と X^- の mass effect に帰結している。(VII. 4) で出来た CCl_2X^- は平衡にある (VII. 1) の逆素反応によつてプロトンを拾いハロホルム (X^- が Cl^- のときはクロロホルム) になるから、堀内・田部の観測した塩素交換⁹⁾ もこれによつて起ると説明している。この見解は、著者等の結論した塩素交換の機作 (V. 4) と違っている。この点に関し更に討論する。

著者等の測定した 100°C の塩素交換の速度は pH 1~4 の域で 4N の塩素イオン濃度のとき分解の速度と一致するから^{*)}、Hine 等の実験条件の $0.16\text{N}[\text{Cl}^-]$ では、塩素交換の速度は分解の速度の 3% 程度である。更に最近 30°C 及び 18°C の塩素交換及び分解の速度を測定したが、その結果は pH 約 14 で塩素交換の速度が分解の速度の 4.2% 及び 3.6% であつた²⁰⁾。しかるに Hine 等によれば、(VII. 4) の速度は分解の速度の約 15% である。即ち観測せられた塩素交換の速度 {(VII. 4) の速度の上界} は (VII. 4) より遅い。従つて Hine 等の測定せる X^- による分解速度の減少を (VII. 4) によるものとすることはできない。

VIII. 総 括

1. 水溶液に於けるクロロホルムの分解を、 100°C 真空中で pH 0 から 13 の域に亘り、ベックマン pH メーター及び pH 指示薬による pH の測定或は Mohr 法、Volhard 法及び比色法による塩素イオン濃度の測定で追跡し、種々 pH に於ける分解の速度を求めた。分解速度の pH 変化は pH 4.0 と 5.2 のところに夫々極大と極小をもつ複雑なものであることを見出した。分解速度に対する中性塩効果は pH 3.2, 4.0 及び 5.2 を堺として変る。

2. クロロホルムと塩素イオン水溶液との塩素の交換反応を放射性塩素を用いて分解と同

*) 堀内・田部・田中 (14), 第4表, p. 133 参照。

じ実験状況で行い、その速度の pH 変化を求めた。塩素交換は塩基により触媒され、その速度は塩素イオン濃度に比例すること及び分解の速度より遅いことを見出した。

3. 実験結果を解析するに必要な定常反応の理論を展開し、定常反応速度の図的合成法を得、更にこれに基き酸塩基触媒反応を解析するに役立つ3つの基本的規則を得た。

4. 分解反応、塩素交換反応及び水素交換反応の速度の pH 変化を上記理論及び規則により解析して、動力学的に根拠のある分解の機作を得た。その機作は従来示唆せられてきた CCl_3 或は CCl_2 の中間体の他にクロロホルムの異性体を含むものであり、律速段階は pH 4 を界として切れ替り、4 以上ではクロロホルムの異性体に酸と塩基が同時に働き、 CCl_2 を生ずる素反応 4 以下では CCl_3 に酸が働きクロロホルムの異性体が出る素反応である。

5. 中性塩効果は分解の機作に基いて説明せられた。

6. Hine 等の分解及び塩素交換の機作と著者等のとを比較討論し、Hine 等の機作が著者等の実験事実を説明し得ない点を指摘した。

終りに、終始御懇篤なる御指導を賜った堀内寿郎教授、種々熱心に御助力せられた本研究所文部教官田中一範氏並びに実験の一部に助力せられた北大理学部大学院学生片山明石氏に厚く謝意を表する。又塩素の交換反応の実験を行うに当り、北大放射性同位元素委員会の多大なる御支援を得た。ここに同委員会に深謝する。

文 献

1. Liebig, Pogg. Ann. **14**, 252 (1832).
2. Geuther, Ann. **123**, 121 (1862).
3. Dumas, Pogg. Ann. **31**, 657 (1834); Ann. Chim. et Phys. [2], **56**, 115, 120 (1834), Desgrez, Compt. rend. **125**, 780 (1898), Béloubeck, Z. Öster-Apoth-V, **52**, 74 (1897), Kippenberger, Arch. Pharm. **238**, 81 (1900); Z. Angew. Chem. **20**, 307 (1917), Mossler, Monatsh **29**, 573 (1908); Thiele and Dent, Ann. **302**, 273 (1898).
4. Nef, Ann. **298**, 367 (1897); Urbain, Bull. Soc. Chim. [4], **51**, 853 (1932); **53**, 647 (1933), Sarkar, Proc. Natl. Inst. Sci. India **2**, 63 (1936); C. A. **32**, 2083 (1938).
5. 堀内・坂元, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 627 (1936).
6. Hine, Peek and Oakes, J. Am. Chem. Soc. **76**, 827 (1954).
7. Hine and Dowell, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2638 (1954).
8. Hine, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2438 (1950).
9. 堀内・田部, Proc. Japan Acad. **27**, 404 (1951).
10. 堀内・田部, *ibid.* **28**, 127 (1952).
11. 堀内・田部, *ibid.* **28**, 130 (1952).
12. 堀内・田部, *ibid.* **29**, 254 (1953).
13. 堀内・田部・田中, J. Research Inst. Catalpsis, Hokkaido Univ. **3**, 119 (1955).
14. 堀内・田部・田中, *ibid.* **3**, 147 (1955).
15. 金子・佐藤, 未発表.
16. 内海, 日本化学雑誌 **73**, 835 (1952).
17. Drude, Ann. Phys. (3), **59**, 49 (1896).
18. 堀内・田部, 未発表.
19. 堀内, 化学実験学講座 Vol. 6, 369~385 (1955), 丸善発行.
20. 堀内・田部・片山・田中, 未発表.