

## 反應の速度と溶媒との關係

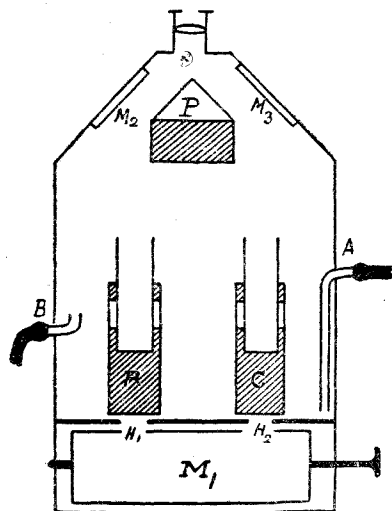
理學士 加 福 均 三

反應の速度と溶媒との關係に就ては曩にメンシットキンの研究あり近く二三の著あるも何れも綜合的結果に到達せるもの無く此方面に於ては未だ一般的法則を認むるに至らず先年余は池田博士の指導の下に此方面の研究を試みしも不才未だ結果の見るべきものを得る能はざるを遺憾とす

余の選びたる反應は水銀エチルの沃化にして此反應は水銀エチルの過剰に存するときは美しき第二次の徑路を取りて進行す而して沃素の濃度を比色的に測定するときは最單簡に反應の進行速度を知るを得るなり此目的を以てフランクランド及ドッパの法により約二%のナトリウムアマルガムを數時間沃化エチル一〇量と醋酸エチル一量との混合物と振盪し其反應體を輕石油エーテルにて浮め取り再三分溜することにより大部分一五九度に於て溜出する水銀エチルを製し得たり而して其純度は分析により九九・五三%なるを確め得たるを以て直に是を試料として使用したり又同實驗に使用したる沃素は一回沃化カリウムと共に磨碎し昇化せしめたる後再び沃化カリウム水溶液少量に溶かし急に稀釋するるとき沈澱する部分を磁板上に集め概ね乾燥せしめたる後蒸溜し尙一回昇化せしめて製したり

反應進行の状態を觀測する爲には各溶媒につき一個の標準濃度沃素溶液を作り是を其儘或は二倍四倍乃至八倍に薄めて比色槽に盛り一方に於ては適當なる沃素の溶液と水銀エチルの同じ溶媒に溶かしたるものとを比色槽と全く同型なる槽中にて手早く混合したる後同じ厚さの液層が反應槽のものと比色槽のものと同じ強さの色を呈する瞬間を順次觀測したり此目的に使用したる比色計は圖に示すが如き

反應の速度と溶媒との關係



ズムの面に至り此處にプリズムの稜を境界とする二様の色の視野を形成するを以て是を上方より観測するなりA及Bは恒溫槽より送られたる水の入口及び出口なり  
 如此くするときは反應槽に於ける反應は水銀エチルの過剰に於ては



の如く進行するが故に前述の如くにして測定したる時間と水銀エチル及沃素の最初の濃度より

$$K = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dC}{C_0 - C} = \frac{2.303}{t(C_0 - C_0')} \log \frac{C_0 C_0'}{C_0' C_0}$$

ものにして觀測中の溫度を變化せしめざらむが爲に或は氷水を比色計中に入れ或は恒溫槽よりポンプを以て一定溫度の水を一定の速度にて通過せしめたり圖に於けるB及Cは夫々反應槽にして硝子製圓筒と平板とを膠着せしめたる大小二個宛の筒より成り小なる筒を上下することにより液層を任意に變化せしめ得る如く装置したるものなり比色計の底は硝子板にて張り二個の圓形孔H<sub>1</sub>及H<sub>2</sub>を有する錫箔を以て蔽ひ光は横軸上に廻轉し得べき鏡M<sub>1</sub>を経てH<sub>1</sub>よりB及Cを通過してM<sub>2</sub>なる鏡にて反射され再となるプサ

の式に従ひ反應係數 $K$ を算出するを得るを以て各種溶媒毎に $K$ を求め是を比較して何等かの綜合的  
則を見出さむと試みたり但時の測定は或溶媒に於ては著しく短く又或者に於ては可成長かりしを以て  
時計、押し時計、クロノグラフ等を使用したり

溶媒第一 ヘキサン 通常市販の石油エーテルを濃硫酸及苛性曹達にて交互に處理し良く水洗したる  
後金屬ナトリウム上に乾燥せしめ十三回分溜を行ひ六七乃至六九度に於て先づ恒性コンスタントに沸騰するものを  
得て之れをヘキサンとして使用したり

溫度 時間(秒) 水銀エチル濃度(モル) 沃素濃度(同上) 反應係數( $K$ )

(一)〇〇一 〇 〇〇〇八九四 〇〇〇〇七三 〇〇〇〇三七 〇〇二九

二七六〇 〇〇〇〇八五七 〇〇〇〇〇三七 〇〇〇〇二九

六一二〇 〇〇〇〇八三九 〇〇〇〇〇一八 〇〇〇〇二六

九四二〇 〇〇〇〇八三〇 〇〇〇〇〇〇九 〇〇〇〇二六

(二)〇〇一 〇 〇〇〇一七四 〇〇〇〇〇六二 〇〇〇〇〇六二 〇〇〇〇二六

二二八〇 〇〇〇一四三 〇〇〇〇〇三一 〇〇〇〇二六

四四四〇 〇〇〇一二七 〇〇〇〇〇一六 〇〇〇〇二七

八一六〇 〇〇〇一一九 〇〇〇〇〇〇八 〇〇〇〇二二

(三)〇〇一 〇 〇〇〇一五七 〇〇〇〇一七 〇〇〇〇一七 〇〇〇〇二二

反應の速度と溶媒との關係

(四)二五

二七六〇	〇〇〇九九九	〇〇〇〇五八	〇〇二五
五七〇〇	〇〇〇九七〇	〇〇〇〇二九	〇〇二四
〇	〇〇〇七六三	〇〇〇三三三	—
四六五	〇〇〇五九一	〇〇〇一七二	〇二三
一二〇〇	〇〇〇五〇五	〇〇〇〇八六	〇〇一九
二一〇〇	〇〇〇四六二	〇〇〇〇四三	〇〇二四
〇	〇〇〇一五二五	〇〇〇〇三四三	—
二三〇	〇〇〇一三五三	〇〇〇〇一七二	〇〇二一
五〇五	〇〇〇一二六七	〇〇〇〇八六	〇〇二〇
一二五五	〇〇〇一二二四	〇〇〇〇四三	〇〇二五
〇	〇〇〇一五二五	〇〇〇〇三四三	—
二三五	〇〇〇一三五三	〇〇〇〇一七二	〇〇二一
一一四〇	〇〇〇一二六七	〇〇〇〇八六	〇〇二〇
〇	〇〇〇一二二四	〇〇〇〇四三	〇〇一六

(五)二五

二七六〇	〇〇〇九九九	〇〇〇〇五八	〇〇二五
五七〇〇	〇〇〇九七〇	〇〇〇〇二九	〇〇二四
〇	〇〇〇七六三	〇〇〇三三三	—
四六五	〇〇〇五九一	〇〇〇一七二	〇二三
一二〇〇	〇〇〇五〇五	〇〇〇〇八六	〇〇一九
二一〇〇	〇〇〇四六二	〇〇〇〇四三	〇〇二四
〇	〇〇〇一五二五	〇〇〇〇三四三	—
二三〇	〇〇〇一三五三	〇〇〇〇一七二	〇〇二一
五〇五	〇〇〇一二六七	〇〇〇〇八六	〇〇二〇
一二五五	〇〇〇一二二四	〇〇〇〇四三	〇〇二五
〇	〇〇〇一五二五	〇〇〇〇三四三	—
二三五	〇〇〇一三五三	〇〇〇〇一七二	〇〇二一
一一四〇	〇〇〇一二六七	〇〇〇〇八六	〇〇二〇
〇	〇〇〇一二二四	〇〇〇〇四三	〇〇一六

(六)二五

二七六〇	〇〇〇九九九	〇〇〇〇五八	〇〇二五
五七〇〇	〇〇〇九七〇	〇〇〇〇二九	〇〇二四
〇	〇〇〇七六三	〇〇〇三三三	—
四六五	〇〇〇五九一	〇〇〇一七二	〇二三
一二〇〇	〇〇〇五〇五	〇〇〇〇八六	〇〇一九
二一〇〇	〇〇〇四六二	〇〇〇〇四三	〇〇二四
〇	〇〇〇一五二五	〇〇〇〇三四三	—
二三〇	〇〇〇一三五三	〇〇〇〇一七二	〇〇二一
五〇五	〇〇〇一二六七	〇〇〇〇八六	〇〇二〇
一二五五	〇〇〇一二二四	〇〇〇〇四三	〇〇二五
〇	〇〇〇一五二五	〇〇〇〇三四三	—
二三五	〇〇〇一三五三	〇〇〇〇一七二	〇〇二一
一一四〇	〇〇〇一二六七	〇〇〇〇八六	〇〇二〇
〇	〇〇〇一二二四	〇〇〇〇四三	〇〇一六

反應係數平均

二五度

一度

〇・一九

溶媒第二 イソアミルアルコホル 通常の醱酵ブーゼル油を數回割温蒸溜し一二九—一二九・四度に  
 恒性<sup>コンスタント</sup>に蒸溜するものを使用したり

温度	時間(秒)	水銀エチル濃度(モル)	沃素濃度(モル)	反應係數(K)
(一)〇—一	五九〇	〇・〇〇五三〇	〇・〇〇三二〇	—
	一七一〇	〇・〇〇三七〇	〇・〇〇一六〇	〇・二七
	一〇五	〇・〇〇二九〇	〇・〇〇〇八〇	〇・二二
(二)〇—一	四〇〇	〇・〇〇二一〇	〇・〇〇三二〇	—
	二二五	〇・〇〇一九四〇	〇・〇〇一六〇	〇・三三
	四〇〇	〇・〇〇一八六〇	〇・〇〇〇八〇	〇・三二
	二六五	〇・〇〇一八二〇	〇・〇〇〇四〇	〇・二七
(三)〇—一	四〇〇	〇・〇〇八五〇	〇・〇〇三〇〇	—
	二六五	〇・〇〇七〇〇	〇・〇〇一五〇	〇・三四
	五八五	〇・〇〇六二五	〇・〇〇〇七五	〇・三三
	九五〇	〇・〇〇五八七	〇・〇〇〇三八	〇・三三
(四)二五	〇	〇・〇〇五九三	〇・〇〇〇一六〇	—
	四五	〇・〇〇五一三	〇・〇〇〇八〇	二・八

反應の速度と溶媒との關係

(五)二五

一一〇

〇〇〇四七三

〇〇〇〇四〇

二・二

二五五

〇〇〇四五三

〇〇〇〇二〇

一・六

〇

〇〇〇二九七

〇〇〇一六〇

一

一四〇

〇〇〇二一七

〇〇〇〇八〇

二・〇

三六〇

〇〇〇一七七

〇〇〇〇四〇

一・八

七二〇

〇〇〇一五七

〇〇〇〇二〇

一・五

(六)二五

〇

〇〇〇五九三

〇〇〇一〇四

一

四五

〇〇〇五四二

〇〇〇〇五二

二・七

一〇五

〇〇〇五一六

〇〇〇〇二六

二・四

一五五

〇〇〇五〇三

〇〇〇〇一三

二・二

反應係數平均

一度

〇・三〇

二五度

二・一

溶媒第三 クロロベンゼン  
 温度 時間(秒) 水銀エチル濃度(モル) 沃素濃度(モル) 反應係數(K)

(1)〇—1

〇

〇〇〇二〇二

〇〇〇一八

八七

〇

〇〇〇二〇二

〇〇〇一八

〇〇〇一六〇

〇〇〇〇六四

二・七

反應の速度と溶媒との關係

(二)〇一	二九〇	〇〇〇一七	〇〇〇〇三二	二・五
五四〇	〇〇〇〇九六	〇〇〇〇一六	〇〇〇〇一六	二・七
〇	〇〇〇一六〇	〇〇〇〇八五	〇〇〇〇八五	二・七
二一〇	〇〇〇〇一七	〇〇〇〇四三	〇〇〇〇四三	二・五
四五八	〇〇〇〇九六	〇〇〇〇二一	〇〇〇〇二一	二・六
七六五	〇〇〇〇八五	〇〇〇〇一一	〇〇〇〇一一	二・五
(三)〇一	〇	〇〇〇二五六	〇〇〇〇八〇	二・五
一三五	〇〇〇二一六	〇〇〇〇四〇	〇〇〇〇四〇	二・七
二五〇	〇〇〇一九六	〇〇〇〇二〇	〇〇〇〇二〇	二・六
四一四	〇〇〇一八六	〇〇〇〇一〇	〇〇〇〇一〇	二・四
(四)二五	〇	〇〇〇一〇二	〇〇〇〇五九〇	二・四
八	〇〇〇七一七	〇〇〇二九五	〇〇〇二九五	一・〇三
一九	〇〇〇五六九	〇〇〇一四八	〇〇〇一四八	一・〇四
三三	〇〇〇四九五	〇〇〇〇七四	〇〇〇〇七四	九・八
(五)二五	〇	〇〇〇二五四	〇〇〇一四八	一・〇三
三二	〇〇〇一八〇	〇〇〇〇七四	〇〇〇〇七四	一・〇三

溶媒第四 安息酸エチル 純安息酸とエチルアルコールより普通の方法を以て製し蒸溜により精製したるものにして二〇八―二〇九度の部分を使用せり

温度	時間(秒)	水銀エチル濃度(モル)	沃素濃度(モル)	反應係數(K)
(一)〇〇―一	〇	〇・〇〇一三二	〇・〇〇〇五四	—
	一三二	〇・〇〇一〇五	〇・〇〇〇二七	四・五
	二九〇	〇・〇〇〇九一	〇・〇〇〇一四	四・五
	五〇〇	〇・〇〇〇八四	〇・〇〇〇〇七	四・二
(二)〇〇―一	〇	〇・〇〇〇一三二	〇・〇〇〇五四	—

反應係數平均

一度	二度	一度	二度
一〇八	〇・〇〇一四三	一〇・六	〇・〇〇〇三七
六〇	〇・〇〇一二四	一〇・四	〇・〇〇〇一九
二八	〇・〇〇二五四	—	〇・〇〇〇八四
〇	〇・〇〇二一二	一〇・八	〇・〇〇〇四二
	〇・〇〇一九一	一〇・八	〇・〇〇〇二一
	〇・〇〇一八一	九・五	〇・〇〇〇一一

二五度

一〇・四



(三)〇一

一三四	〇〇〇一五	〇〇〇二七	四・四
二七〇	〇〇〇九一	〇〇〇一四	四・三
四九〇	〇〇〇八四	〇〇〇〇七	四・三
〇	〇〇〇二六四	〇〇〇五四	
五八	〇〇〇二三七	〇〇〇二七	四・八
一〇八	〇〇〇二二三	〇〇〇一四	五・四
一八〇	〇〇〇二一六	〇〇〇〇七	五・〇

(四)二五

〇	〇〇〇三七	〇〇〇二一三	
二三	〇〇〇二〇〇	〇〇〇一〇七	一・二・三
四一	〇〇〇一四七	〇〇〇〇五三	一・五・〇
六九	〇〇〇一二〇	〇〇〇〇二七	一・七・五

(五)二五

〇	〇〇〇三七	〇〇〇二一三	
二二	〇〇〇二〇〇	〇〇〇一〇七	一・二・八
三四	〇〇〇一四七	〇〇〇〇五三	二・〇・三
六一	〇〇〇一二〇	〇〇〇〇二七	二・〇・〇

(六)二五

〇	〇〇〇三七	〇〇〇二一三	
---	-------	--------	--

反應の速度と溶媒との關係

反應係數平均

一六	〇・〇〇二〇〇	〇・〇〇一〇七	一七・六
三五	〇・〇〇一四七	〇・〇〇〇五三	二〇・〇
六一	〇・〇〇一二〇	〇・〇〇〇二七	二〇・〇

一度

四・六

二五度

一七・二

溶媒第五 ニトロベンゼン 結晶性ベンゼンと硫酸の反應によりて得たるものを再三蒸溜して精製したる後四回寒冷により結晶せしめたるものを使用したるが低温に於て直に結晶するが爲め〇—一度の觀測をなすを得ず又溶媒自身少しく綠色を帯び居るが爲め大に困難を感じたり

溫度

時間(秒)

水銀エチル濃度(モル)

沃素濃度(モル)

反應係數(K)

(一)二五	〇	〇・〇〇三四〇	〇・〇〇二五〇	—
	一九	〇・〇〇二一五	〇・〇〇一二五	一三・七
	四八	〇・〇〇一五二	〇・〇〇〇六三	一三・五
	七三	〇・〇〇一二一	〇・〇〇〇三一	一五・九
(二)二五	〇	〇・〇〇三四〇	〇・〇〇一四四	—
	一八	〇・〇〇二六八	〇・〇〇〇七二	一二・九
	三八	〇・〇〇二三二	〇・〇〇〇三六	一三・五

溶媒第六 エチルアルコホル 市販の無水酒精を直に使用したり但比重測定の結果九九・三% (容量)  
 のアルコホル含率を有することを認めたり

反應係數平均

二五度

一三・六

(三)二五

六五

〇〇〇二一四

〇〇〇〇一八

一二・七

〇

〇〇〇六八〇

〇〇〇二五〇

—

八

〇〇〇五五五

〇〇〇一二五

一四・二

一八

〇〇〇四九三

〇〇〇〇六三

一三・八

三二

〇〇〇四六一

〇〇〇〇三一

一二・三

溫度

時間(秒)

水銀エチル濃度(モル)

沃素濃度(モル)

反應係數(K)

(一)四—五

〇

〇〇〇二九七

〇〇〇二二五

—

二一〇

〇〇〇一八四

〇〇〇一一三

一・四

六二〇

〇〇〇一二八

〇〇〇〇五六

一・二

一二六五

〇〇〇一〇〇

〇〇〇〇二八

一・一

(二)四—五

〇

〇〇〇二九七

〇〇〇二二五

—

二一五

〇〇〇一八四

〇〇〇一一三

一・四

六一五

〇〇〇一二八

〇〇〇〇五六

一・二

反應の速度と溶媒との關係

四八五

溶媒第七 アセトン メルク製品を重亜硫酸鹽化合物として精製したるものにて○・一度以内悉皆蒸溜するを認めたり而して溶媒夫れ自身が相當の速度を以て沃素と反應するも結果は少しも變態を呈せず

温度	時間(秒)	水銀エチル濃度(モル)	沃素濃度(モル)	反應係數(K)
(一)二五	○	○・○一二五二	○・○〇三二二	—
(三)二六	一三三〇	○・〇〇一〇〇	○・〇〇〇二八	一・一
	○	○・〇〇二九七	○・〇〇〇三五	—
	四四	○・〇〇一八四	○・〇〇〇一三	六・八
	一一二	○・〇〇〇一八	○・〇〇〇五六	六・八
	二三〇	○・〇〇〇一〇〇	○・〇〇〇〇二八	五・六
(四)二六	○	○・〇〇四七六	○・〇〇〇二二五	—
	二五	○・〇〇三六三	○・〇〇〇一一三	六・七
	五六	○・〇〇三〇七	○・〇〇〇〇五六	六・九
	九五	○・〇〇二七九	○・〇〇〇〇二八	六・五
反應係數平均		五度	一・二五	
		二六度	六・〇	

	五〇五	〇・〇一〇九六	〇・〇〇一五六	〇・一二
	一三三〇	〇・〇一〇一八	〇・〇〇〇七八	〇・〇〇九
	二一九〇	〇・〇〇九七九	〇・〇〇〇三九	〇・〇〇九
(一)二五	〇	〇・〇一二五二	〇・〇〇三一二	
	五一五	〇・〇一〇九六	〇・〇〇一五六	〇・一二
	一三三〇	〇・〇一〇一八	〇・〇〇〇七八	〇・〇〇九
	二一六五	〇・〇〇九七九	〇・〇〇〇三九	〇・〇〇九
(三)二五	〇	〇・〇一二五二	〇・〇〇三一二	
	五七五	〇・〇一〇九六	〇・〇〇一五六	〇・一二
	一三二〇	〇・〇一〇一八	〇・〇〇〇七八	〇・一〇
	二一三〇	〇・〇〇九七九	〇・〇〇〇三九	〇・〇〇九
		二五度	〇・一〇	

反應係數平均

溶媒第八 エチルエーテル 金屬ナトリウムを以て水及アルコホルを除ける市販エーテルを使用す

溫度 時間(秒) 水銀エチル濃度(モル) 沃素濃度(モル) 反應係數(K)

(一)二五・五

二二八 〇 〇・〇〇五四〇 〇・〇〇二一九 〇・六四

反應の速度と溶媒との關係

溶媒第九 クロロフォルム 再三蒸溜によりて精製し○・三度以内(六○・一乃至六○・四)に沸騰するに至りたる市販のものを使用せり而して此場合には反應速度甚大なる爲め特に水銀エチルの濃度を減じたるが而かも測定の結果は餘り良く一致せず

(一)三十四	○	○・○○二九一	○・○○二七四	—
溫度	時間(秒)	水銀エチル濃度(モル)	沃素濃度(モル)	反應係數(K)

反應係數平均

二五・五度

○・五六

六四五	○・○○三七六	○・○○〇五五	○・四九
一一五〇	○・○○三四九	○・○○〇二七	○・四四
(二)二五・五	○	○・○○二一九	—
一〇三	○・○○九七一	○・○○一〇九	○・六六
二四〇	○・○○九一六	○・○○〇五五	○・五九
四三〇	○・○○八八九	○・○○〇二七	○・五一
(三)二五・六	○	○・○○二一九	—
一一二	○・○○九七一	○・○○一〇九	○・六一
二四五	○・○○九一六	○・○○〇五五	○・五八
四二〇	○・○○八八九	○・○○〇二七	○・五二

(11)三十四

二四	〇〇〇一五五	〇〇〇一三七	一五・二
六四	〇〇〇〇八六	〇〇〇〇六八	一五・四
一八八	〇〇〇〇五二	〇〇〇〇三四	一一・三
〇	〇〇〇二九一	〇〇〇二七四	—
二一	〇〇〇一五五	〇〇〇一三七	一八・一
六二	〇〇〇〇八六	〇〇〇〇六八	一五・九
一九五	〇〇〇〇五二	〇〇〇〇三四	一〇・九

(三)三十四

二〇	〇〇〇一五五	〇〇〇一三七	一九・〇
六五	〇〇〇〇八六	〇〇〇〇六八	一五・二
一九〇	〇〇〇〇五二	〇〇〇〇三四	一一・二

(四)二五・五

〇	〇〇〇二九一	〇〇〇二七四	—
一一	〇〇〇一五五	〇〇〇一三七	三〇・
二四	〇〇〇〇八六	〇〇〇〇六八	四〇・
六二	〇〇〇〇五二	〇〇〇〇三四	三二・

(五)二五・五

〇	〇〇〇二九一	〇〇〇二七四	—
---	--------	--------	---

反應の速度と溶媒との關係

反應係數平均

一一	〇・〇〇一五五	〇・〇〇一三七	三〇・
二六	〇・〇〇〇八六	〇・〇〇〇六八	三六・
六五	〇・〇〇〇五二	〇・〇〇〇三四	三一・
四度	二五・五度	一四・七	三三・

溶媒第十 四鹽化炭素 マルタ製最純品を再三分溜して得たるものを使用したり

溫度 時間(秒) 水銀エチル濃度(モル) 沃素濃度(モル) 反應係數(K)

(一)二五・五	〇	〇・〇〇六二三	〇・〇〇一一五	一
(二)二五・五	三二〇	〇・〇〇五三七	〇・〇〇〇二九	〇・七六
(三)二五・五	一五六〇	〇・〇〇三一	〇・〇〇二二九	一
	三〇五	〇・〇〇一一一	〇・〇〇〇二九	〇・八二
		〇・〇〇六二三	〇・〇〇一一五	一
		〇・〇〇五三七	〇・〇〇〇二九	〇・八〇
		二五・五度	〇・〇〇二九	
			〇・七九	

反應係數平均

溶媒第十一 氷醋酸 市販の氷醋酸を一回結晶法により精製したるものを其儘試料とす

溫度 時間(秒) 水銀エチル濃度(モル) 沃素濃度(モル) 反應係數(K)



(一)二六

○ ○○○三四四 ○○○一七七 一八・六

一三 ○○○二五五 ○○○〇八九 二二・

二五 ○○○二一一 ○○○〇四五 二三・

三八 ○○○一八九 ○○○〇二二 一三・

○ ○○○二〇一 ○○○一七七 一

二二 ○○○一一二 ○○○〇八九 二一・

五三 ○○○〇六七 ○○○〇四五 二四・

一〇 ○○○〇四五 ○○○〇二二 二五・

○ ○○○二〇一 ○○○一七七 一

二一 ○○○一一二 ○○○〇八九 二三・

五七 ○○○〇六七 ○○○〇四五 二二・

一〇五 ○○○〇四五 ○○○〇二二 二四・

反應係數平均

二六度

二二・五

以上の他二三の場合に於ては一定量の反應進行中の物質を一定時の後急に既知濃度チオ硫酸ナトリウム水溶液と振盪したる後沃素規定液を以て滴定したるが何れの場合に於ても第一次に於て比色法と全く一致する結果を與へたり如此して得たる反應係數Kを其の大きさの順序に並べ各溶媒の他の諸性質と

反應の速度と溶媒との關係

對照せしむることは極めて興味あることなるが次に是を表示すれば

	$K_{25}$	M	D	$Z_0$	$B.P.$	$KI^0$	$n_D^{20}$	A	$B \times 10^3$
クロロフォルム	三三	一一九五	五一	〇〇七	六〇	二六〇 <sup>(1.449)</sup>	六〇四	一三・五	
氷 醋酸	二三	六〇	九七 <sup>(0.15)</sup>	一一九	三二一	一三七二			
安息酸エチル	一七	一五〇	六〇	〇二九	二〇八	—	一五〇六	七七七	一九・五
ニトロベンゼン	一四	一二三	三六五	〇二〇	二一一	—	一五五三		
クロロベンゼン	一〇	一二二五	—	〇一一	一三二	三六〇	一五二三	七八九	二〇・五
エチルアルコホル	六六	四六	二六五	〇一八	七八	二三四	三二・三六一	一〇・三九	二八・六
イソアミルアルコホル	二・一	八八	一六〇	〇八五	一二九	三〇六	一四〇八	九九九	二八・八
四鹽化炭素	〇・八	一五四	二・三	〇一四	七八	二七八	一四六一		
エチルエーテル	〇・六	七四	四・四	〇〇三	三四	一八八	一三五七		
ヘキササン	〇・二	八六	一・九	〇〇四	六八	二三〇	一三七五	九一四	二九・四
アセトン	〇・一	五六	二六六	〇〇四	五六	二三七	一三五九		

の如くなるを見る但  $K_{25}$  は二五度(攝氏)に於ける反應係數、Mは分子量、Dはヂェレキ係數、 $Z_0$ は零度に於ける絶對粘性、 $B.P.$ は沸騰點、 $KI^0$ は臨界溫度、 $n_D^{20}$ は二〇度に於けるD光に對する屈折率にしてA及Bは

なる關係を前定として算出したる恒數なるが此の如くするときは

$$\log K_r = A - \frac{B}{T}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\theta}{RT^2}$$

なると同時に

$$d \log K = \frac{B}{T^2} dT$$

従つてBは反應熱 $\theta$ に比例する値を取るものにして水銀エチルの沃化反應は以上より各種の溶媒内に於て夫々異なる値を取るものなるを知る此點に鑑み水銀エチル及沃素の各種溶媒に於ける溶解度及溶解熱の測定より更に各溶液の蒸氣中に於ける各溶質の蒸氣分壓を測り反應物質のケミカルポテンチアルを推定することは此問題の解決上最重要なることに屬すと雖も諸種の故障に遭遇したる爲め今に其目的を達する能はざるは最遺憾とする處なり

次に以上の結果を嘗てメンシユトキンがトリエチルアミンと沃化エチルの反應速度に就て行ひたる實驗の結果と比較するにメンシユトキンの反應に於ては其溶媒を反應係數の順序に排列するときは

アセトン—アルコール—安息酸エチル—クロ、ベンゼン—エーテル—ヘキサ

となるも吾人の實驗に於ては

安息酸エチル—クロ、ベンゼン—アルコール—エーテル—ヘキサ—アセトン

の順序を呈し其間に殆何等の關係を見出すことを得ず乃ち該反應が各種溶媒内に於て行はるゝに際し

反應の速度と溶媒との關係

ての其速度の大きさは其等の溶媒の固有の特數(例之ばヂエレキ係數、絶對粘度、屈折率等)に關すると少く寧ろ夫等の觸接作用 (contact action) によると認むべし殊に注意すべきは以上實驗せる溶媒の範圍に於て反應の速度は質量關係につき其化學的構造の平均せるものに於て小にして不平均なるものほど大なることなり例之ばアセトン、ヘキサン、エーテル、四鹽化炭素等は何れも全く平均せる構造を有し是等に於ける反應は何れも頗緩慢なり然るにアルコホルに就て見るにエチルアルコホルに於てイソアミルアルコホルより大なる速度を有することを水酸基の平均性を破るとに歸するとせばイソアミルに對するよりエチルに對して特に大なるべきは當然なる處なり又ベンゼン基に對する不平均性は(三三五・五)を置換するより  $\text{NO}_2$  (四六) を置換する時に於て大なるべく  $\text{CO}_2\text{Et}$  (七三) を用ふる時に於て更に大なるべし此事實は反應速度に於ての觀測と全く一致するを見る又アルコホルに於ては炭素原子の一は水素三原子を伴ひ他は水素三原子酸素一原子を有するが故に其質量は一方の一五に對し他方は三一なるが氷醋酸にありては一方の一五なるに對し他方は四五にして其不平均は實に  $\frac{1}{100}$  の比を有す又クロ、フォルムに於ては  $\frac{1}{1000}$  の比を有し是等の溶媒に於て反應の速度殊に大なるは又豫想するに難からざるなり然れども以上は僅か十一個の溶媒の範圍内の觀測に於ては除外例なきも一般的方法則としては更に多數の溶媒につき觀測したる後始めて認めらるべきものなること論を須たす余は他日機會を得て此方面の探究をなし更に報告する處あらむを期するものなり

終に臨み池田教授の懇篤なる御指導に對し滿腔の謝意を表す