ドデセンクロロヒドリンとアルコールとの反応生成物と比較することによって確かめようとしたが、クロロヒドリンが脱塩酸されエポキシドとなるため成功しなかった。

多価アルコールとしてエチレングリコールのほかにグリセリンと D-ソルビットを用いた反応を行なったが、グリセリンではその一級水酸基にエポキシドが付加していると考えられる。D-ソルビットとの反応生成物の精製が困難で、本研究においては詳細な結果はえられなかった。

フェノールとの反応では、生成物の構造を α -ドデセンクロロヒドリンからの生成物と比較することによって確かめた。エポキシドの開環はアルカリ触媒において二級水酸基を生じる方向であった。

ベンゼンとの反応は、その生成物から EO 付加物を合成するために行なったものである。

3・2 酸化エチレン付加物

ジオール付加物は、同炭素数の一価アルコールの付加物とくらべると、概して表面張力および起泡力に大きな差異はみとめられないが、消泡性にすぐれ流動点が著しく低い。最近合成洗剤の性質の一つとして消泡性がとくに問題にされるようになったが、高級 1,2-アルカンジオールの EO 付加物は消泡性に比較的すぐれ

ている特徴を有する。しかし合成界面活性剤としての有用性についてはこのほか洗浄性や乳化性など用途に応じた種々の試験の結果をまたねばならないであろう。また流動点の低いことも特徴で、酸化エチレンがジオールの二つの水酸基に付加して分子の分枝が大きくなったためと考えられる。

2-フェニルドデカン-1-オール (Ⅲ) 付加物は従来のアルキルフェノール (Ⅳ) の付加物と比較のために合成した (Ⅲでは水酸基

がアルキル基に含まれている)。しかし特にすぐれた性状はみとめられなかった。2-フェニルドデカン-1-オールはエポキシドとベンゼンとから塩化アルミニウム触媒を用いる Friedel-Crafts 反応によって合成した。反応条件が温和なほど収率は向上すると考えられる (表 4)。

1-フェノキシドデカン-2-オールの EO 付加物の界面活性は表 5 に示すとおりで顕著な特徴は見出せなかった。

終りに、界面活性の測定に便宜をいただいた第一工業製薬株式会社へ深く感謝を致します。

還元剤としての硫化ナトリウム類の挙動に関する考察†

(昭和 39 年 6 月 16 日 受理)

橋本 静信・砂本 順三*

種々の硫化ナトリウム類 (Na_2S_x における $x=1\sim 4$) の交流、および直流ポーログラムの測定を行なった。いずれも直流ポーログラムは、2 段の陽極酸化波がえられ、多硫化ナトリウムでは、第 2 波に吸着にもとづくと考えられる顕著な極大波が認められた。第 1 波は、 Na_2S_x における x の増加につれて波高は減少するが、半波電位はほとんど変化しなかった。しかし、第 2 波の半波電位 (極大波の頂点電位) は、 x の増加につれて次第に陰側に移動し、波高も増加した。この直流第 2 波の半波電位の示す順序は、合成条件下でこれらが還元剤として働くときの還元力、および還元速度の示す順序とよく一致した。

硫化ナトリウム類の 2 成分混合系の直流、および交流ポーログラムは、おのおの両成分に特有の半波電位の中間の値を有する唯一種の波形のみを示し、その半波電位は混合割合に応じて連続的に変化した。

水酸化ナトリウムとイオウ、および一硫化ナトリウムとイオウからえられる硫化ナトリウム類についてもポーログラム的に検討、比較した。

1 緒 言

水硫化、硫化、および多硫化ナトリウムなどによって代表される一群の硫化ナトリウム類が芳香族ニトロ化合物、およびその還元中間生成物の還元剤としても知られる¹⁾のは周知のことであ

る。しかし、この硫化アルカリ還元に関する反応機構や、反応動力学的な研究²⁾は非常に少ない。その理由の一つとして、これら硫化アルカリの水溶液中における挙動が非常に複雑で、イオウイオンが種々の電価状態をとり、何段階もの酸化過程を取りうることなども考えられる。

一方、ハロゲンイオン、イオウイオン、およびそれらの酸化物のごとき陰イオンのポーログラフィーでも、これら陰イオンが水銀と反応して吸着現象を伴う複雑な電極反応をする。特に、硫

† 本報を「芳香族ニトロ化合物の硫化アルカリ還元に関する研究(第 4 報)」とする。第 3 報は、橋本、砂本、工化 67, 2090 (1964)。

* Shizunobu HASHIMOTO, Junzo SUNAMOTO 同志社大学工学部、工業化学教室：京都市上京区烏丸今出川上ル。

1) 例えば、P. H. Groggins, "Unit Proc. in Org. Synth.", p. 186 (1958)。

2) 例えば、H. Goldschmidt, H. Larsen, Z. Phys. Chem. 71, 437 (1910); Y. Ogata, et al, J. Am. Chem. Soc. 82, 2459 (1960)。

化物についてはその電価、および電極反応の複雑さのため、そのポーラログラフィーに関する報告³⁾はほとんど見られない。わずかに、一部有機イオウ化合物としてのチアミン類のポーラログラフィーが報告されている⁴⁾が、それらの結果をそのまま無機硫化物に適用することはできない。

著者は、これまで芳香族ニトロ化合物、およびその還元中間生成物の硫化アルカリ還元に関する検討を行ってきたが、その結果、硫化アルカリの挙動に起因すると考えられる興味ある知見をえた^{5,6)}。そこで一〜四硫化ナトリウムのそれぞれ単独、または混合系の交流、および直流ポーラログラムの測定を行なって、硫化アルカリの合成条件下での還元剤としての還元力とポーラログラフィーにおける半波電位、または頂点電位との間の相関性について検討した。

また、還元剤としての多硫化ナトリウムの調製方法として、一硫化ナトリウムにイオウを加える方法のほかに、水酸化ナトリウムにイオウを加える方法⁷⁾も古くから行なわれているが、両方法によって生成した硫化ナトリウム類についてもポーラログラフ的に比較検討した。

2 実 験

2.1 試薬の調製

一硫化ナトリウムは、市販品をメタノールから数回再結晶し、純品として使用した。使用前に、硫化分をヨウ素法により正確に分析⁸⁾した。

多硫化ナトリウムは、いずれも測定直前に、(1)式に従って、硫化ナトリウムに対して所定量の精製イオウ末を加え加熱溶融して調製した。

多硫化ナトリウムの調製方法の1つとして上述の方法のほかに、(2)式のごとく水酸化ナトリウムとイオウとから得る方法がある⁷⁾。

この場合には、つぎのようにして調製した。すなわち、市販特級水酸化ナトリウムとイオウを素早く精秤し、各種割合に混合^{※1}、乳鉢中で素早くすり合せ、極く少量の水で別の容器に洗い出し、加熱溶融して調製した。

2.2 測定方法

本実験には、柳本製作所製、交直両用 PA-102 型ポーラログラフを使用した。温度を $30.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$ に調節、陰極には滴水銀電極を、外部参照電極には飽和カロメル電極 (S.C.E.) を使用した。試料と対極との直接接触を避けるために図1のような電解ビン

を考案して使用した。

試料は、あらかじめ測定前に電解発生水素ガスにより脱酸素を

図1 ポーラロ電解ビン

1: 水素ガス導入管、2: 滴水銀電極、3: 試料溶液、4: 高圧放電微細孔、5: 飽和 KCl 溶液、6: 恒温槽、7: 飽和 KCl 水溶液、8: スリ合せ部、9: ガンコウ、10: 水銀

行なった。このとき、水素ガス以外に不活性ガスによって同じように脱酸素を行ない、波形への影響を検討したが、水素ガスでも他の不活性ガスと何ら変化は認められなかった。

本実験にもちいた電極特性はつぎのようであった。 $h=760\text{ mm}$, $m=1.164\text{ mg/sec}$ (蒸留水中), $t=3.2\text{ sec}$, ただし t は硫化ナトリウム類について種々の条件下、各電位において測定した値の平均値である。

硫化アルカリは、水溶液中、(3)式のように加水解離していると考えられる。

そのため、支持電解質としては、(3)式の平衡を考慮して、 0.01 N , または 0.02 N 水酸化ナトリウムを使用した。

一〜四硫化ナトリウム類の試料濃度は、いずれも $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ で、水溶液として使用した。

pH を変えて測定するときは、それぞれつぎの緩衝液を使用した。すなわち、 $\text{pH}=7.0 \sim 10.0$ では、 $1/15\text{ mol/l}$ リン酸一カリウム $\sim 1/15\text{ mol/l}$ リン酸二ナトリウム、 $\text{pH}=10.0 \sim 12.0$ では、 0.02 mol/l 水酸化ナトリウム $\sim 0.05\text{ mol/l}$ ホウ酸ナトリウム、ならびに $\text{pH}=12.0$ 以上では、 0.01 mol/l 水酸化ナトリウムを使用し、ガラス電極により測定した pH 値に従った。

3 結 果

3.1 イオン種による波形の相違

一〜四硫化ナトリウムのそれぞれ単独の場合の測定結果を図2〜5に示した。

各図から明らかなように、一硫化ナトリウムの直流ポーラログラムは比較的明瞭な2段の陽極酸化波^{※2}として与えられた。二硫化ナトリウムでは、第2波に吸着にもとづくと考えられる一つの顕著な極大波が現われ、三、四硫化ナトリウムでは、それぞれこの極大波がさらに二つとなった。また、交流ポーラログラムでは、それぞれ直流第1波に相当する位置に一つ、直流第2波に相当する位置に二つ、ならびに、直流ポーラログラム上では認められないが約 -0.4 V (vs. S.C.E.) に小さいピークが一つ、合計四つのピーク電位が与えられた。

※2 実際は、混合電位の状態として与えられるが、イオウ波が酸素波高だけ上方に移って還元波のように見えているものと考えられ、本質的には酸化波である。例えば日本化学会編「実験化学講座」15巻上(1957)丸善、p. 309。

3) 例えば、B. Breyer, S. Hacopian, *Australian, J. Sci. Research*, A 4, 610 (1951)。

4) 朝日, 薬誌 80, 1093 (1960)。

5) 橋本, 砂本, 科学と工業 37, 183 (1963)。

6) 橋本, 砂本, 大島, 日本化学会第16年会講演, 工化誌投稿中。

7) E. Filhol, J. B. Senderens, *C. r.* 96, 839 (1883)。

8) 吉田, 分析化学 5, 684 (1956)。

※1 このとき、両者の重量比が1:1よりもイオウ量が増加すると、ポーラロ測定条件下まで希釈したときイオウが遊離析出し、測定不可能となった。

図2 一硫化ナトリウムのポーログラム

図3 二硫化ナトリウムのポーログラム

図4 三硫化ナトリウムのポーログラム

図5 四硫化ナトリウムのポーログラム

それぞれ硫化ナトリウム類の直流ポーログラムにおける半波電位（極大波については頂点電位で示した）と波高，および交流ポーログラムにおける頂点電位を表1，および表2に示した。

表1，2 からわかるように直流第1波，および交流第1，第2波は，イオン種によっても電位はほとんど変化しなかった。しか

表1 硫化ナトリウム類の直流ポーログラフ結果

濃度 1.0×10^{-3} mol/l, 支持電解質 0.02 N-水酸化ナトリウム, 温度 $30.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$

試料	第1波		第2波			
	E(V)	h(μA)	E(V)	h(μA)	E(V)	h(μA)
Na ₂ S	-0.66	(4.38)	-0.80	(1.17)	—	—
Na ₂ S ₂	-0.66	(3.18)	-0.85 ^a	(1.11)	—	—
Na ₂ S ₃	-0.67	(1.76)	-0.90 ^a	(8.64)	-1.00 ^b	(3.64)
Na ₂ S ₄	-0.62	(1.40)	-0.96 ^a	(13.40)	-1.04 ^b	(8.30)

a, b はいずれも極大波の頂点電位
極大波の波高はベースライン法に従った。

表2 硫化ナトリウム類の交流ポーログラフ結果

試料	第1波 E(V)	第2波 E(V)	第3波 E(V)	第4波 E(V)
Na ₂ S	-0.37	-0.65	-0.77	-0.80
Na ₂ S ₂	-0.37	-0.65	-0.76	-0.80
Na ₂ S ₃	-0.39	-0.69	-0.85	-0.91
Na ₂ S ₄	-0.41	-0.68	-0.85	-0.93

し吸着波を伴っていると考えられる直流第2波（極大波）ならびに交流第3，第4波は，いずれもイオン種とともにその電位が変化し， $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4^{2-}$ の順に次第に陰側に移動した。

一方，直流ポーログラムの波高は，第1波では電位変化と同じ順序に減少し，逆に第2波（極大波）の波高は同じ順序に著しく増加した。

3.2 濃度と波形との関係

濃度と波高，および電位との関係を図6～9に示した。交流ポーログラムでは自動記録装置上の0点移動による波高の変化が著しいため，電位との関係についてのみ検討した。

いずれも濃度変化に伴う電位変化は，直流，交流ともに顕著ではなかった。一方，波高と濃度との関係は，直流第1，第2波ともに $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-3}$ mol/l の濃度範囲で直線的に変化した。他の二，四硫化ナトリウムについてもほぼ同じ結果がえられた。

3.3 pH と波形との関係

二硫化ナトリウムの場合についての pH と波形との関係を図10～12に示した。

pH=9.0 以下ではイオウが遊離析出して来るため，波形は急激

図6 一硫化ナトリウムの濃度と直流半波電位，および波高との関係

○：第1波，●：第2波

図7 一硫化ナトリウムの濃度と交流頂点電位との関係

○：第1波，◐：第2波，●：第3波

図8 三硫化ナトリウムの濃度と直流半波電位、および波高との関係

○: 第1波, ◐, ●: 第2波の極大波

図9 三硫化ナトリウムの濃度と交流頂点電位との関係

○: 第1波, ◐, ●, 第3波, ◑: 第4波

図10 二硫化ナトリウムにおける pH による直流半波電位変化

○: 第1波, ◐, ●: 第2波の極大波

に変化し、測定はやや不正確であった。pH=9.0~12.0の範囲では pH の低下とともに直流第1波はやや陽側に、第2波は陰側に移動した。一方、直流第1波では、あまり顕著ではないが、第2

図11 二硫化ナトリウムにおける pH による波高の変化

○: 第1波, ◐: 第2波

図12 二硫化ナトリウムにおける pH による交流頂点電位変化

○: 第1波, ◐: 第2波, ◑: 第3波, ●: 第4波

波では明瞭に、pH の増加とともにその波高は直線的に増加した。

交流ポーログラムにおける pH と電位との関係は、直流の場合とほぼ同じ傾向であった。

直流ポーログラムにおける第1波、第2波の pH=7.0、および 14.0 への電位外挿線は、ほぼ同じ値に集った。

その他の硫化ナトリウム類についても pH と波形との関係は、二硫化ナトリウムの場合と大体同じ傾向であった。

3・4 一硫化～多硫化ナトリウム混合系のポーログラフィー
一硫化～多硫化ナトリウム混合系における混合比と電位変化を図13~15に示した。

いずれも単独では個有の半波電位、または頂点電位を有している硫化ナトリウム類を混合すると、それぞれの合成波形を示さ

図13 一硫化～二硫化ナトリウム系の混合比と電位変化

○: 直流, ◐: 交流

図 14 一硫化～三硫化ナトリウム系の混合比と電位変化

○：直流，●：交流

図 15 一硫化～四硫化ナトリウム系の混合比と電位変化

○：直流，●：交流

ず、混合物として唯一種の波形を与えたのみであった。また、その混合物の示半波電位、または頂点電位は、いずれもおおの単独の場合の中間値であった。

単独の場合、たがいにあまり波形に顕著な差の認められなかった一硫化ナトリウムと二硫化ナトリウムとを混合した場合は、混合物でも電位の変化はほとんど認められなかった。しかし、一硫化ナトリウムと三硫化ナトリウム、または四硫化ナトリウムとを混合したときは、混合比に応じて半波電位、および頂点電位が変化し、しかも混合比の全範囲に渉り連続的であった。

直流ポーログラムでは、波高も混合比とともに顕著に変化し

図 16 一硫化～多硫化ナトリウム混合系における混合比と波高変化

●：一硫化～二硫化ナトリウム系，◎：一硫化～三硫化ナトリウム系，○：一硫化～四硫化ナトリウム系

た。すなわち、一硫化ナトリウムに対して多硫化ナトリウムの混合比を増加すると、第1波はやや減少し、逆に第2波（特に極大波）の波高は著しい増加を示した。各混合系における混合比と波高との関係を図 16 に示した。

3.5 水酸化ナトリウムとイオウより生成する硫化ナトリウム類のポーログラフィー

水酸化ナトリウムとイオウから合成した硫化ナトリウム類のポーログラフィーの結果を表 3, 4, および同一条件下で測定した硫化ナトリウムとイオウから合成した硫化ナトリウム類との比較を図 17 にそれぞれ示した。

表 3, 4, および図 17 からわかるように、この2種の合成方法でえられた多硫化ナトリウムの半波（頂点）電位にずれが認められた。すなわち、(2)式に従って一硫化ナトリウムとするに必要な量のイオウを加えて水酸化ナトリウムから調製した試料の直流半波電位は、硫化ナトリウムとイオウとから合成した二硫化ナトリウムの半波電位に相当し、同じように(2)式に従って水酸化

表 3 水酸化ナトリウムとイオウから合成した硫化ナトリウム類の交流ポーログラフィー結果

濃度* 7.5×10^{-3} mol/l, 支持塩 0.01 N 水酸化ナトリウム, 温度 $30.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$

試料	第1波 $E(\text{V})$	第2波 $E(\text{V})$	第3波 $E(\text{V})$	第4波 $E(\text{V})$
$\text{Na}_2\text{S}_{2.210}$	-0.66	-0.95	-1.02	-1.10
$\text{Na}_2\text{S}_{0.878}$	-0.66	-0.89	-0.96	-1.07
$\text{Na}_2\text{S}_{0.002}$	-0.67	-0.86	-0.93	-1.04

* 濃度, イオウ含有量は(2)式から算出した。

表 4 水酸化ナトリウムとイオウから合成した硫化ナトリウム類の直流ポーログラフィー結果

試料	第1波 $E(\text{V})$	第2波 ^{a)} $E(\text{V})$
$\text{Na}_2\text{S}_{2.210}$	-0.66	-1.11
$\text{Na}_2\text{S}_{0.878}$	-0.64	-1.01
$\text{Na}_2\text{S}_{0.002}$	-0.61	-0.93

a) 極大波の頂点電位

図 17 水酸化ナトリウム～イオウ系、および一硫化ナトリウム～イオウ系の多硫化ナトリウムの半波電位比較
○：水酸化ナトリウム～イオウ系，●：一硫化ナトリウム～イオウ系

ナトリウムとイオウから二硫化ナトリウムを調製したときは、その試料は、硫化ナトリウムとイオウとから合成した三硫化ナトリウムの値に相当した。また、水酸化ナトリウムとイオウとから調製した硫化ナトリウム類水溶液の測定 pH 値も、ポーログラフの結果と同じ傾向を示した。

4 考 察

4.1 硫化ナトリウム類の還元力

有機イオウ化合物であるチアミンをアルカリで処理するとチアゾール部が分解し、チオフェノール類、およびジスルフィド類が生成する。これらチオール類は滴下水銀電極の陽極酸化によって生成する水銀イオンと塩を作り、2段の陽極酸化波を示す。また、このとき第2波は吸着波を伴うと報告されている⁴⁾。

一方、ジスルフィドイオン S_2^{2-} も陽極酸化を受け(5)式の反応をすることも知られている¹⁰⁾。

また、遊離イオウはポーログラフ的に(6)式に従って還元され、可逆的であることが実証されている¹¹⁾。

このとき、最初に HgS が界面に生成するといわれており、アルカリ性では、吸着層内にポリスルフィドが形成され、電極反応が阻害され、限界電流に異常が認められると報告されている⁹⁾。

著者らの実験結果では、上述のように硫化ナトリウム類の直流ポーログラムはチオール類のポーログラムとよく似ており、2段の陽極酸化波を示し、第2波には顕著な極大波が認められた。しかも電流値に対する $\sqrt{h}$ の関係を検討したところ、直流第1波は $\sqrt{h}$ に無関係に一定となり明らかに反応電流を含んでいるが、第2波は $\sqrt{h}$ と良好な比例性を示すことがわかった。

スルフィドイオンは、水溶液中、(3)式のような加水解離をしていると考えられる。また、 S_2^{2-} と同じように S_x^{2-} は、つぎのように陽極酸化を受けると考えられる。

直流第2波は、多分(7)式に相当し、極大波は S_xHg の吸着に起因すると考えられる。一方、第1波は反応電流を含んでいることから推察して(3)式の解離反応、およびここで生成する HS_x^- も関係しているのではないかと考えられる。

硫化ナトリウム類水溶液をガラス電極をもちいて pH 測定すると、温度 20°C、濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ では、それぞれつぎのようであった。 Na_2S : 11.68, Na_2S_2 : 11.20, Na_2S_3 : 10.60, および Na_2S_4 : 9.96。これは、イオウ含有量の増加するほど加水解離し難くなることを示している。

一方、ポーログラフの結果では、pH の増加するほど、また、 Na_2S_x の x の増加するほど、直流第2波の波高は大となる。これらの事実より(3)式と(7)式の反応の関係が説明される。

ポーログラフにおける半波(頂点)電位は、合成条件下における酸化、還元、の難易を表わす数値として、しばしばもちいられる¹²⁾。すなわちポーログラフ的酸化が行なわれるとき、半波(頂点)電位が陰側に大なるほど酸化されやすく、従って還元力が大である。

Ogata ら²⁾は、メタノール水溶液中、ニトロベンゼンを二硫化ナトリウムで還元し、動力学的な検討を行なっているが、このとき還元は、 S_2^{2-} イオンがニトロ基の窒素上の正荷電を攻撃して進行すると推察している。一方、著者ら⁶⁾も、*m*-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを硫化アルカリ水溶液で還元し、反応動力学的に検討した結果、反応速度は、二硫化ナトリウム $\gg$ 硫化ナトリウム $\gg$ 三硫化ナトリウムの順となり、純硫化、または純水硫化ナトリウムでは、初期反応速度が著しく遅いことを知った。これらの結果から、 S_x^{2-} の種類によって合成条件下における還元力、および還元速度は大きく支配されることが考えられる。一方、ポーログラフの電極反応(7)式は、上述の結果より、硫化ナトリウム類では、 $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4^{2-}$ の順に半波電位は陰側に大となり、合成条件下の還元速度とポーログラフの半波電位との関係はよく一致した。

4.2 一硫化～多硫化ナトリウム混合物

一硫化ナトリウム～イオウ系の状態図は古くから知られており¹³⁾、固溶体としては五硫化ナトリウムまで存在するが、 Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdots \text{Na}_2\text{S}_5$ のほかに、その中間的な状態である Na_4S_3 、 Na_4S_5 、 Na_4S_7 、および Na_4S_9 も認められている。一硫化ナトリウムと多硫化ナトリウムの混合系においては、(8)式に従って、種々中間的な状態の硫化ナトリウム類の生成が推察される。

しかし、一方、いかなる混合比でも合金を作り得る2種の金属の単極電位と合金との間には作用限の存在することが知られている¹⁴⁾が、一硫化ナトリウム～多硫化ナトリウム混合系の電位変化は、全範囲に渉り連続しており、固溶体に見られる作用限に相当する現象は認められなかった。

上述のように、一硫化ナトリウム～多硫化ナトリウム混合系の半波(頂点)電位は、その混合比に応じて、おのおの単独の場合の電位の中間的な値を示し、水溶液中では、(8)式のような中間

10) 日本分析化学会編，“分析化学便覧”丸善(1961) p.1299.

11) M. v. Stackelberg, W. Hans, G. Hauck, Z. Electrochem. 61, 473 (1957).

12) 飯田、茅原，工化 60, 289 (1957).

13) Friedlich, Met. Frz. 11, 85 (1914); Thomas, Rule, J. Chem. Soc. 111, 1072 (1917).

14) 河上，“金属材料理工学”上巻，鳳山社(1961) p.121.

的な状態の生成を仮定することができる。また、それに応じて合成条件下の還元力、および還元速度も中間的な値を示すと考えられる。

多硫化ナトリウムの調製は、普通一硫化ナトリウムに対して必要量のイオウを加え加熱溶解して行なう。工業的には、硫化ナトリウム、およびイオウの秤取が正確に行なわれ難いため、えられる多硫化ナトリウムがどのような形で存在するかを知ることは困難である。このようなとき、上述のように多硫化ナトリウムのポーラログラムの測定を行なえば、酸化波の半波電位、または頂点電位から還元剤の組成、還元力、および還元速度を推定することができる。

4.3 水酸化ナトリウムとイオウより生成する硫化ナトリウム類

上述のごとく、イオウを添加して調製する硫化ナトリウム類の場合、水酸化ナトリウムとイオウ、および一硫化ナトリウムとイオウとでは、えられる硫化ナトリウム類のポーラログラフィーの半波（頂点）電位が異なった。（2）式から明らかなように水酸化ナトリウムとイオウとの反応では、硫化ナトリウム類と同時にチオ硫酸ナトリウムが生成する。そこで、硫化ナトリウムとイオウとからえた硫化ナトリウム類に、チオ硫酸ナトリウムを加えて、その影響を検討したが、 $S_2O_8^{2-}$ が S_x^{2-} の半波（頂点）電位上におよぼす影響は認められなかった。すなわち、水酸化ナトリウムとイオウとから生成した場合と、一硫化ナトリウムとイオウとから生成した場合とでは、生成した硫化ナトリウム類の組成は本質的に異なると考えられた（3・5 参照）。そこで、水酸化ナトリウムとイオウとの反応に与えられている量論式（2）式は妥当ではな

く訂正されねばならない。

5 総 括

種々の硫化ナトリウム類の直流、および交流ポーラログラフィーを行なった。直流ポーラログラムは、2 段の陽極酸化波を示し、多硫化ナトリウムでは直流第 2 波に吸着にもとづくと考えられる顕著な極大波を与えた。交流ポーラログラムも、ほぼ直流ポーラログラムの半波電位に近似した位置にピークを与えた。

直流第 2 波（極大波）、および交流第 3、第 4 波は、 S_x^{2-} の種類によって異なり、 x の増加とともに次第に陰側に移動した。この順序は、合成条件下の還元剤としての還元力、還元速度の順位とよく一致した。また、還元剤としての硫化アルカリは、そのポーラログラムの測定により、還元力、または還元速度の予測できることを知った。

2 種の硫化ナトリウム類の混合系も唯一種の波形を示し、それぞれ混合比に応じて全範囲に渉り連続的に変化する半波（頂点）電位を与えた。その値は、常におのおの単独の場合の個有値の中間の値を示した。

水酸化ナトリウムとイオウとからえた硫化ナトリウム類のポーラログラムの測定結果から、この生成反応に対する従来の化学量論式は妥当でないことを知った。

最後に、電極反応の解析に関して有益なる御助言を戴いた京都大学工学部渡辺信淳助教授、ならびに実験の一部に協力された新開一朗、由水克明の両君、試薬の一部を御恵与下された大和染料株式会社に深謝の意を表します。

ナフトール、ナフトキノンのアルカリ水溶液中における酸素酸化反応†

(昭和 39 年 7 月 8 日 受理)

川 崎 博 信*

ナフトール、ナフトキノンは、酸性または中性の溶媒中で、酸素加圧下に液相酸化すると、通常は酸化妨害物質が生成するため、きわめて酸化されにくいことが知られている。ところがアルカリ水溶液中で酸化すると、これらの芳香核は容易に酸化されて、好収率でフタル酸が生成し、一部は重縮合してジオキシナフタセンキノンおよびビレンキノンが生成してくることがわかった。

酸化生成物の分析結果から、ナフトール、ナフトキノンのアルカリ水溶液中における酸素酸化反応の機構につき推論した。

1 緒 言

ナフトールは炭化水素の液相自動酸化においてはつよい妨害剤として働くことが知られている^{1,2)}。

例えばトルエン、キシレンをベンゼンあるいは酢酸溶媒中で酸

素酸化して好収率でベンゼンカルボン酸が得られるような条件で、0.2~1% 程度のナフトール、ナフトキノンを加えると酸化反応はほとんど停止してしまう。また 0.2~1% のメチルナフタリン、ナフトエ酸を加えてもこの反応は停止してしまうことが認められた³⁾。これはナフタリン核はベンゼン核にくらべかなり酸化されやすく、生成してくると考えられるナフトール、ナフトキノン類により酸化妨害作用が認められるようになるものとみることができ

る。このようにナフトール、ナフトキノンは自動酸化の妨害物質として働くことが知られているが、アルカリ水溶液中では酸素酸化

† 本報告を「芳香族のアルカリ液相酸化に関する研究（第 4 報）」とする。

* Hironobu KAWASAKI 東京大学工学部燃料工学科：東京都文京区本富士町。

1) W. O. Lundberg, "Autoxidation and Antioxidants" Wiley, Vol. 1, p. 140, 143, 157 (1961).

2) 太田, 有機合成化学 13, 501 (1955).

3) 小方, 日大応化卒業論文 (1962).