し、その検出はアニオン系、非イオン系および両性にはロードミン 6G の 0.05% 水溶液、カチオン系および両性にはエオンシ (赤) の 0.05% 水溶液を用いた。また無機塩としては塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化コバルト、塩化アルミニウム (6 水塩)、塩化鉄(III)などいずれも市販の特級試薬を使用した。

3.2 脂質帯を有するペーパークロマトグラフィー

口紙の下端から 5cm の高さに線を引き、試料点着の前または後に、この線上に脂質の四塩化炭素溶液を滴下し (線の両側に各 1cm 位の幅にひろがる)、赤外線ランプで加熱、溶媒を蒸発させ、さらに脂質を十分に融解させて口紙に浸み込ませる。この脂質帯付の口紙を常法通り密閉容器内で室温で展開する。

3.3 毛管分析法

吐山の記述⁹⁾にしたがって行なった。CoCl₂ の一定量 (最終濃度で 0.5 mmol/l または 1 mmol/l) に種々の濃度の界面活性剤または塩類水溶液を加えて混合液を調製する。これにペーパークロマトグラフィー用口紙を一定の深さまで浸漬し、密閉容器内で一定距離、液を上昇させる。液上昇後、乾燥してニトロソナフトール-酢酸液でコバルトの検出を行ない、その上昇比 R_h から規定にしたがって解析する。

4 総 括

複雑な洗浄過程を単純なモデルにおきかえたペーパークロマト

グラフィーを試み、これに若干の補足の実験を加え、アニオン系およびカチオン系界面活性剤によるカチオン性汚れの除去機構、また脂質共存下におけるカチオン性汚れの除去機構を検討した。

(1) ペーパークロマトグラフィーによる実験結果は、ラバードメーターによる洗浄試験の結果と大体において良好な対応性を示した。

(2) アニオン系界面活性剤によるカチオン性汚れの除去にはミセルが寄与し、この機構としては、はじめ汚染カチオンと界面活性剤アニオンとの間に塩が形成され、これがミセルによって可溶化されるものと推定された。

(3) カチオン系界面活性剤によるカチオンの除去には、モノマーが寄与し、この機構としては、易動性複合体の形成あるいは正電荷同志のイオン交換が考えられたが、スペクトルの検討、毛管分析に対する新しい見方等によって、前者ではないことがわかった。

(4) 脂質共存下におけるカチオン性汚れの除去機構は、脂質がない場合とほとんどかわらないものと推定された。

本研究を行なうにあたり、ご懇切なるご指導を賜わり、最後には校閲の労を戴いたお茶の水女子大学矢部章彦教授に深甚な感謝の意を表する。また日本原子力研究所山岡義人、田島雄三、和達嘉樹各研究員、ミツワ化学研究所柏木希介博士に感謝する。

酸化ニッケル-酸化アルミニウム系触媒の還元および酸化性状 (その 1)^{*1}

(昭和 40 年 8 月 26 日 受 理)

竹 村 安 弘・森 田 義 郎・山 本 研 一^{*2}

酸化ニッケル-酸化アルミニウム系触媒などを用い、都市ガス工業で行なわれているサイクリックプロセスによって、炭化水素の部分酸化反応を行なうと、ブロー期の後に一時的に触媒活性が低下する現象が見られる。その原因を検討した。

触媒は湿式混合法で調製し酸化ニッケルを 10 wt%, 酸化アルミニウムを 90 wt% 含有し、1000°C、2 時間の焼成を行なったものである。触媒の焼成時、水素還元時、反応時および空気酸化時の構造を X 線回折と自動記録式熱天秤を用いて研究した。また触媒の活性試験は n -ヘキサノースチーム反応によった。

その結果、焼成時の触媒中のニッケルの大部分はニッケルアルミニネート (スピネル) であり、スピネルは水素還元によって 970°C までに全量が還元され金属ニッケルを析出する。反応時には 850°C ですでにスピネルの大部分は還元されて金属ニッケルを析出する。また還元後の触媒を空気酸化すると 600°C 付近までに還元ニッケルの大部分は酸化される。また 100°C 以下の低温で酸化される部分が存在する。酸化を受けるとニッケルはただちにスピネルへと移行する。したがってブローによって起こる触媒活性の低下は触媒調製期に析出した金属が空気酸化され、担体の酸化アルミニウムと結合してスピネルを形成することに基因するものと思われる。

1 緒 言

炭化水素の部分酸化反応またはスチームリホーミングでは、ガス製造量および高圧ガス化操作という点からコンティニュアスプロセスの方がサイクリックプロセスよりもはるかに有利である。

しかしコンティニュアスプロセスでは一般に原料がメタン、LPG、ナフサなどの軽質炭化水素に限られ、しかもこれらの原料は十分に脱硫する必要があり、多大の経費を要するという欠点がある。一方、サイクリックプロセスではメタンから原油に至る各種の原料の使用が可能で、厳しい脱硫を必要としない。そのため都市ガス工業などで多く実施を見ている。しかし前述のとおり、ガス製造量が少なくまたブローによって触媒の活性が低下する。とくにアルミナ担体付ニッケル触媒ではこの活性低下が著しい。この現象は従来から金属ニッケルの酸化による酸化ニッケルの生成によるものと単純に解釈されており、この現象について論じた報文は

^{*1} 本報告を「触媒による石油と水蒸気との反応 (第 9 報)」とする。第 7 報, 工化, 66, 1303 (1963); 第 8 報, 工化, 68, 2379 (1965)。

^{*2} Yasuhiro TAKEMURA, Yoshiro MORITA, Ken-ichi YAMAMOTO 早稲田大学理工学部応用化学科: 東京都新宿区戸塚町。

未だ発表されておらず、その詳細は明らかでない。著者らは活性低下の現象をニッケルの還元、酸化および担体物質のアルミナとニッケルとの結合状態の変化など、いわゆる触媒の構造変化に基因しているものと推定してきた。

ところでアルミナ担体付ニッケル系触媒の構造、とくにニッケルとアルミナとの結合状態については、すでにいくつかの研究報告がある¹⁻³⁾。しかしニッケルとアルミナとの結合物であるスピネル (NiAl_2O_4) の水素や一酸化炭素に対する被還元性状などについては原料の酸化ニッケルやアルミナの個々の製造条件が微妙に影響するため、研究者によって実験結果を異にする場合も少なくない。本報告においては、湿式混合法で調製した触媒試料について、焼成時の構造と水素還元時の構造をX線回折法によって検討し、塩酸によるニッケルの溶解性状を調べるとともに、*n*-ヘキサン-スチーム反応のサイクリックプロセスにおける触媒活性の一時的低下の現象を触媒の構造変化との関連性において、触媒の水素に対する還元性状といった還元された触媒の空気に対する酸化性状をも自動記録式熱天秤で観察した。その際 Derivatograph により示差熱分析を行ない、データの解析を確実化した。

2 実験方法

2.1 試料および触媒調製法

担体用の酸化アルミニウムは工業用の α -アルミナを用い、ナトリウムを含有する可能性があるので、使用にあたりあらかじめ塩酸洗浄、水洗を十分に行ない 1000°C、2 時間の焼成の後、粉碎、篩別 (-150 mesh) して置く。ニッケル源には市販の 1 級試薬の硝酸ニッケル・6 水和物結晶を用いた。触媒調製法は次のとおりである。硝酸ニッケル水溶液に酸化アルミニウム粉末を加えてペースト状とし、かきまぜながら蒸発乾固させ、3 ton プレス成形機で直径 8 mm、高さ 6 mm の錠剤に成形する。これを 1000°C、2 時間、エレマー型電気炉で焼成した。

2.2 X 線回折

触媒の焼成時、水素還元時、反応時および空気酸化時の構造について、まず X 線回折法で検討した。回折装置は、理学電機製の Geiger Flex を用いた。測定条件は次のとおりである。

Target Cu, Filter Ni, Voltage 30 kV, Current 15 mA, Scale Factor 8, Multiplier 1, Time Constant 1, Angular Aperture 1°, Receiving Slit 0.2 mm, Scanning Speed 2°/min, Chart Speed 2 cm/min

2.3 水素および空気に対する触媒の還元と酸化性状

触媒の水素による還元および空気による酸化の現象は、島津製作所製の自記式微分型熱天秤^{4,5)} および理学電機製の Derivatograph⁶⁾ を用い、触媒試料の還元ならびに酸化に帰因する重量の増減を測定して検討した。測定条件は次のとおりである。

自記式微分型熱天秤

測定試料 1000 mg, 昇温速度 10°C/min, Range Selector

8, Sensibility 400, Chart Speed 120 mm/hr, 水素流量 20 ml/min。

Derivatograph

測定試料 600~1000 mg, 昇温速度 5 および 10°C/min,

Chart Speed 120 mm/hr, 空気は自然対流により供給。

なお試料は熱天秤による測定の前に空气中または窒素中で十分に乾燥しておき、測定時に水分の脱着による重量の減少が起きないようにしておく。なお実験に先立ち担体の α -アルミナが水素によって還元されないことを確かめておいた。

触媒中のニッケルの還元ならびに酸化の度合は下式に定義する還元率および酸化率をもって表示する。

還元率 (%)

$$= \frac{\text{減量 (mg)} \times 100}{\text{試料重量 (mg)} \times \text{NiO 含有量 (\%)} \times (1/100) \times (16/74.7)} \quad (1)$$

酸化率 (%)

$$= \frac{\text{増量 (mg)} \times 100}{\text{試料重量 (mg)} \times \text{Ni 含有量 (\%)} \times (1/100) \times (74.7/58.7)} \quad (2)$$

Ni の原子量 = 58.7, NiO の分子量 = 74.7,

酸素の原子量 = 16.0

2.4 触媒の活性試験

n-ヘキサンとスチームとの反応によった。反応式は下式で示される。

表 1 サイクリックプロセスの内容

ピリオド	時間 (min)	時間 (%)	ヘキサン処理量 (ml)	水添加量 (ml)	空気吹込み量 (l)
メーグ	6	50.0	4.0	5.2	—
メークバージ	0.5	4.2	—	0.5	—
ブロー	5	41.6	—	—	30
ブローバージ	0.5	4.2	—	0.5	—

反応条件は、次のとおりである。スチーム比 = 9, ヘキサンに対する LHSV ≈ 1 , 接触温度 = 750 および 850°C, 予熱層温度 = 350~400°C, 触媒量 = 40 ml (49 g), 反応圧はほぼ大気圧に等しい。サイクリックプロセスの内容は表 1 に示した。なおサイクリックプロセスとの比較の意味でコンティニュアスプロセスでも反応を行なったが、反応条件はすべて前者に準拠している。

生成ガスの分析は炭酸ガスは水酸化カリウム吸収法、他をガスクロマトグラフィーによった。実験結果の表示法は既報⁴⁾において定義したガス化率を用いた。反応装置は既報⁴⁾で報告したものと同一であるが、図 1 のように原料供給系統ならびにブロー用吹込み空気の系統に改良が施してあり、ピリオドの切換えに便ならしめている。

図 1 原料供給系統図

B₁: 原料油滴下用 50 ml ビュレット

B₂: 水滴下用 50 ml ビュレット

K₁~K₄: 滴下量調節用コック

K₅: 空気量調節用コック

K₆: 切換コック

1) W. O. Milligan, *J. Phys. Chem.*, 50, 465 (1946).

2) 野崎, 森川, 工化, 64, 1562 (1961).

3) A. M. Rubinshtein et al., *Izvest. Akad. Nauk., SSSR, Otdel. Khim. Nauk.*, 814 (1958); *Bull. Acad. Sci., USSR.*, 1024 (1958).

4) 竹村, 森田, 山本, 工化, 68, 2397 (1965).

5) 川名, 竹内, 燃協誌, 43, 125 (1964).

6) 斎藤, 大塚, 土本, 早大理工研報, 27, 26 (1964).

3 実験結果と考察

3.1 水素に対する触媒の還元性状

焼成後の触媒の X 線回折図を図 2 (a) に示す。図から触媒中のニッケルはスピネルの形態をとっており、また塩酸溶出ニッケル量⁷⁾もこの程度であるところから、遊離に存在する酸化ニッケルはごく微量と思われる。この触媒の水素に対する還元性状を熱天秤で調べた結果が図 3 である。300°C 付近から試料の減量が起り始め、還元が開始したことがわかる。また 700°C 付近からは急激な還元が始まり 970°C に至って還元率は 100% に達する。700°C までに還元されるニッケル量は還元率から見て全ニッケル量の 12% に相当する。還元操作を 700°C で中止し、試料を窒素雰囲気中で急冷し、X 線回折に供すると図 2 (b) に示す回折図が得られる。これは単に触媒を 1,000°C、2 時間焼成したときの結果と比較すると、スピネルの回折線強度がやや低下していることがわかる。一方、970°C に至って還元率が 100% に達した試料の X 線回折図は図 2 (c) であるが、スピネルの回折線は消失し、金属ニッケルの回折線が明瞭に認められる。以上のことから 700°C までに、微量に存在する遊離の酸化ニッケルおよび水素によってこの温度域で還元可能なスピネルが還元され、この部分に相当するニッケルはこの実験条件下では全ニッケル量の約 12% に当る。そして、残余のニッケル (全ニッケル量の 88%) は 700°C 付近から還元され始め 970°C で終了することがわかる。

次に高い活性を呈する触媒の反応時における構造を追求すべく反応 (3) の 850°C の反応気流中で触媒を十分に還元し、ついで

図 2 触媒の X 線回折図

(a): 焼成 (1000°C, 2hr) 後の触媒 (b): 水素還元 (700°C) 後の触媒
(c): 水素還元 (970°C) 後の触媒 A: α - Al_2O_3 , S: NiAl_2O_4 , N: Ni

図 3 焼成後の触媒の熱天秤による水素還元の結果

(a): 減量曲線, (b): 減量微分曲線, 昇温: 10°C/min, 水素流量: 20 ml/min

窒素雰囲気中で急冷し、X 線回折を行なうと図 2 (c) に示す回折図と同一のものが得られる。すなわち高い活性を示す触媒中のニッケルはその大部分が金属ニッケルの形態をとっていることがわかる。このような状態の触媒を反応温度 750°C の反応に使用し、反応終了後にブロー^{*3} (触媒量 49 g, 5 分, 吹込み空気量 30 l, ブロー中触媒層の温度は 900°C に達する) を行ない窒素雰囲気中で急冷後ただちに X 線回折を行なうと図 4 (a) に示すような回折図が得られる。図 2 (a) に見られるよりもややブロードなスピネルの回折線が再現し、金属ニッケルの回折線が消失している。またこの試料を熱天秤を用いて水素還元すると、図 5 に示すような結果を得る。図 3 に示した結果と相違する点は 700°C までに還元される部分が 38% まで増加していることである。還元操作を 700°C で中止し、X 線回折を行なうと図 4 (b) に示すような回折図を得る。図で、スピネルの回折線強度が低下し、金属ニッケルの回折線が明瞭に認められている。以上のことから十分に還元を受けた触媒をブローによって空気酸化すると、再びスピネルが形成されるが^{*4}, ここに生成したスピネルは焼成時に形成されたスピネルよりも結晶化度が低く、しかも水素によって比較的容易に還元されることがわかる。

図 4 ブロー後の触媒の X 線回折図

(a) ブロー後 (b) ブロー後に水素還元
A: α - Al_2O_3 S: NiAl_2O_4 N: Ni

図 5 ブロー後の触媒の熱天秤による水素還元の結果

(a) 減量曲線, (b) 減量微分曲線, 昇温: 10°C/min, 水素流量: 20 ml/min

なお図 4 (a) にその回折図を示したブロー後の触媒を用い 750°C で反応を行ない、反応開始後 6 分で反応を停止し、触媒を X 線回折で調べると、図 4 (b) と同一の回折図が得られる。このことから水素による触媒の還元 (十分な時間) 状態と反応開始後 6 分の触媒の還元状態とは X 線的には相違は認められない。

さて、著者らはすでに湿式混合法によって調製した酸化ニッケ

*3 解媒中に含有されるニッケルがすべて Ni になっているとすると、Ni 含有量 = 0.066 mol。吹込み空気量 30 l のうち、 $\text{O}_2 = 0.28 \text{ mol}$ であるから、触媒中の全 Ni 量を酸化するには 30 l の空気量で十分である。空気量と触媒量比の関係は実際の工業装置のデータに準拠して決定した。

*4 この現象を以下「再スピネル化」と仮称する。

ル(10 wt%) α -アルミナ(90 wt%) 触媒を焼成し、含有されるニッケルのほぼ全量をスピネル化させるには 1000°C 以上の高温で 2 時間以上の焼成時間が必要であることを報告した⁸⁾。これに対してブロー中に達する触媒層の最高温度は 900°C であり、しかもブローが 5 分という短時間であることを考慮に入れるならば、再スピネル化反応がいかに容易であるかが想定されよう。著者らはこの現象を次のように推察した。

再スピネル化過程を次に示す二つの逐次反応と仮定する。

酸化ニッケルと α -アルミナとが結合してスピネルを形成する機構を Lindnen ら⁹⁾の理論に従えばニッケルカチオン (Ni^{2+}) の α -アルミナ格子中への一方的拡散である。触媒の焼成におけるスピネルの生成に際しては Ni^{2+} は遠隔の α -アルミナ格子中へと拡散して行く必要があり、この過程が反応 (5) の律速段階となろう。一方、スピネルの還元によって生じた金属ニッケルは母体の α -アルミナ格子点の近くに存在し、ひとたび酸化を受けると近傍のアルミナ格子点に移入し、再スピネルが完結される。このため Ni^{2+} の拡散移動の活性化エネルギーは一度還元される前の状態に比べて大幅に低下し、結局再スピネル化の反応速度が著しく大きくなっているものと推察した。なお金属ニッケルのうち微細状のものは反応 (4) を経由せず、直接に α -アルミナ格子中へ移入してスピネルを形成することも考えられる。

3.2 空気に対する触媒の酸化性状

前報で報告したように酸化ニッケル-酸化アルミニウム系触媒においては、触媒に対して還元と酸化を繰返すサイクリック方式のどの期間 (メーク、ブロー) においても、X 線回折法によっては酸化ニッケルの回折線は認められなかった。著者らはこの現象をひとたび酸化ニッケルが生じれば反応 (5) にしたがってただちにアルミナと結合し、スピネルを形成するためと解釈してきた。本論文ではこの「再スピネル化」過程を研究する前段階として反応 (4) がいかなる条件下で進行するかを調べてみた。

試料は酸化アルミニウム (10 wt%) α -アルミナ (90 wt%) 触媒を既報⁴⁾で詳述した還元装置を用いて 850°C、6 時間水素還元したものである。試料の X 線回折図は図 2 (c) と同一の形である。ニッケルの分析値などは表 2 に示した。

表 2 酸化実験用試料および酸化実験の結果

試料 番号	試料 重量 (mg)	Ni 含有量		理論重量 増加量 (mg)	重量 増加 (mg)	酸化率 (%)
		(%)	(mg)			
E-1	763.5	6.31	48.18	13.13	13.15	100.2
E-2	775.0	"	49.90	13.33	13.22	99.2
E-6	798.5	"	50.39	13.74	13.60	99.0
E-7	929.4	"	58.65	15.99	15.92	99.6

Derivatograph で重量の増加を測定しつつ酸化して行くと、図 6 に示すような結果を得る。重量増加値から算出した酸化率は表 2 に示したとおり各試料とも 100% 付近に達している。また、DTA 曲線からわかるように温度が 100°C に至る以前からわずかながら発熱現象が認められ、かなりの低温域ですでにニッケル金属が酸化されているものと思われる。このことはガス化用の触媒中のニッケルがすべて massive nickel であるとする説¹⁰⁾を否定

図 6 Derivatograph の結果

—: 昇温 5°C/min, ---: 昇温 10°C/min

するものと考えられる。

3.3 触媒の活性試験

850°C で 6 時間水素還元を行なった触媒を用いてコンティニユアス方式で反応 (3) を行ない、反応終了後ブローを入れて、続いてサイクリック方式で反応 (3) を行なった結果を、図 7 に示す。サイクリック方式では活性は触媒調製期の開始から 6 分付近で最大となり、以後ガス化率 98% を維持する。ブロー後の触媒の X 線回折図は図 4 (a) と同一であり、スピネルの回折線は焼成後のそれと比較してブロードになっていることから、再スピネル化で生成したスピネルの結晶化度が、低下しているものと思われる。なおブロー後の触媒を 700 および 750°C で 1 時間水素還元し、これを用いて反応を行なうと、ガス化率は反応初頭から 98~100% をうる。このことから水素還元処理した触媒と反応気流中で還元した触媒ではほぼ同一の活性が得られ、活性という点からは両者の還元状態に差異は認められない。

図 7 n -ヘキサン-スチーム反応の結果

接触温度: 750°C LHSV: 1.0 スチーム比: 9

○: コンティニユアスプロセス ●: サイクリックプロセス

4 総 括

以上の結果および考察を総括する。

(1) 酸化ニッケル (10 wt%) α -アルミナ (90 wt%) 触媒で 1000°C、2 時間の焼成によって生じるニッケルスピネルは水素によって 400~700°C の低温域域でその 12% が還元され、700~970°C の高温域域で残余の 88% が還元される。

(2) ブロー中における再スピネル化反応で生じたスピネルは水素によって比較的容易に還元され、700°C までにその約 38%

8) 竹村, 森田, 山本, 日化 17 年会講演要旨集, (1964)p. 323.

9) R.Lindnen et al., Z. Phys. Chem., 16, 162 (1956).

10) C.H. Riesz, H.A. Dirksen, W.J. Pleticka, Inst. Gas Tech. Research Bull., No. 20 (1952), No. 10 (1951).

が還元される。再スピネル化によって生成したスピネルの還元され易さは結晶化度の低下に帰因するものと思われる。

(3) 再スピネル化が低温でしかも短時間のうちに進行するのは、ニッケルカチオンの拡散過程の活性化エネルギーの低下によるものと思われる。

(4) 還元されて生じる金属ニッケルは空気によって 220°C 付近から酸化され始めるが、100°C 以下の低温で容易に酸化されるニッケルがわずかながら含まれる。

(5) サイクリック方式で反応を行なわせたとき、ブローによって一時的に触媒活性が低下するのはメーク期に析出した金属ニッケルが酸化され、再スピネル化していることに帰因する。

本研究を遂行するに当たり、自記記録式熱天秤ならびに Derivatograph による測定およびデータの解析に際して御指導を賜った工業技術院資源技術試験所川名善夫氏、早稲田大学資源工学科大塚良平助教授に心から感謝の意を表します。また終始実験に協力された佐藤 興、土本皓二の両氏にも心からお礼申し上げます。

1-ヨードプロパンおよび 2-ヨードプロパンの熱分解反応^{*1}

(昭和 40 年 9 月 9 日 受理)

山 田 富 明^{*2}

ハロゲンと炭化水素との反応は、脱水素反応、環化反応および異性化反応をひきおこすことが知られている。この反応はその中間体としての有機ハロゲン化合物の熱にたいする不安定性に基づくものであり、その一部はすでに工業化の段階にまで達しているが、いまだ理論的解析が十分に行なわれていない。著者はこの点に注目し、一連の有機ハロゲン化合物の熱分解特性研究の一環として、1-ヨードプロパンおよび 2-ヨードプロパンの熱分解反応の速度論的研究を行なった。温度 269~346°C、圧力 16~33mmHg での 1-ヨードプロパンおよび 2-ヨードプロパンの反応は、いずれも各 2 分子からそれぞれ 1 分子のプロピレン、プロパンおよびヨウ素を生成する。速度論的解析の結果、2-ヨードプロパンは単分子分解反応が支配的であるのに対し、1-ヨードプロパンは単分子分解反応にヨウ素原子触媒反応の伴った複雑な反応であることが認められた。得られた各反応速度定数は 2-ヨードプロパンではその 1 次反応定数として $10^{14.07} \exp\{-46600/2.3 RT\}$ (sec⁻¹) と求まり、1-ヨードプロパンでは 1 次反応速度定数およびヨウ素原子触媒反応速度定数はそれぞれ $10^{14.14} \exp\{-49980/2.3 RT\}$ (sec⁻¹)、 $10^{10.00} \exp\{-21390/2.3 RT\}$ (l/mol·sec) である。上に求められた各速度定数は速度論的、熱力学的見地からの検討により、いずれもきわめて満足すべきものであることが認められた。

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において、工業的観点からも興味あるハロゲンによる炭化水素の脱水素反応を理論的に研究することを意図とした反応速度の連続的測定装置を試作し、ヨウ化エチルの熱分解によってその特性を検討し、これによって、炭化水素-ハロゲン系の諸反応を追跡し得ることを明らかにした。本報告は、上記装置をもちいて炭化水素-ハロゲン系の反応速度論的研究の一環であり、炭素数 3 の有機ヨウ素化合物の熱分解反応に関するものである。

有機ヨウ素化合物の熱分解反応に関する初期の速度論的研究は、

すでに 1943 年ごろまでに完了している^{2~10)}。すなわちヨウ化エチル、1-ヨードプロパン、2-ヨードプロパンをはじめとする 4 種類の C₄ 化合物の異性体などが初期の研究対象となっている。それ以降かなりの期間において 1950 年代後半にいたって再び注目されるようになったが、これは主として以前の反応機構が C-I 結合の結合解離熱の不確かな推算^{11~13)}に基づいて提出されていたことに起因する。現在までに明らかにされている有機ヨウ素化合物の熱分解反応について、反応機構別に分類すると次の 3 種に大別し得る。すなわち、(i) 分子内においてヨウ化水素の単分子の脱離反応が支配的なもので、主として第 2 級、第 3 級炭素原子にヨウ素原子の結合している化合物にその例が見られる。(ii) ヨウ素原子触媒反応が支配的なもので第 1 級炭素原子の結合している場合にその例が多い。(iii) 前記 (i)、(ii) 両方を同時に含む複雑な反応で、sec-C₄H₉I がその代表例として挙げられている。

以上が従来一般に認められている熱分解反応の動挙の総括であるが、おのおのの化合物について詳細な検討を行なうと必ずしも一致した結論が得られていない。たとえば (i) 型の代表例と考えられる 2-ヨードプロパンでは、通常反応の観測される温度

*1 本報を「炭化水素-ハロゲン系の速度論的研究 (第 2 報)」とする。

*2 Tomiaki YAMADA 東北大学工学部応用化学科：仙台市桜小路。

1) 山田、宮川、天野、工化、68、2293 (1965)。

2) J. V. S. Glass, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1815.

3) M. J. Polissar, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 956 (1930)。

4) L. B. Arnold, G. B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, 1, 160 (1933)。

5) R. L. Jones, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 482 (1934)。

6) J. L. Jones, R. A. Ogg, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1939 (1937)。

7) J. L. Jones, R. A. Ogg, Jr., *ibid.*, 59, 1931 (1937)。

8) J. L. Jones, R. A. Ogg, Jr., *ibid.*, 59, 1943 (1937)。

9) J. L. Jones, *ibid.*, 66, 1877 (1938)。

10) E. T. Butter, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 39, 19 (1943)。

11) M. Polanyi, Cremer, *Z. Physik. Chem.*, Bodenstein Festeband 770 (1931)。

12) M. J. Polasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 956 (1930)。

13) M. Polanyi, *Z. Physik. Chem. B.*, 11, 97 (1930)。