低圧におけるヨウ化エチルの熱分解反応^{*1,*2}

(昭和41年1月28日受理)

山田 富明・宮川 久司・天野 杲^{*3}

ヨウ化エチルの気相熱分解は、次の2段階を経て進行する。すなわち、まず4中心の単分子分解反応によってエチレンおよびヨウ化水素を生成し、ついでヨウ化エチルとヨウ化水素とのヨウ素原子触媒反応によってエタンおよびヨウ素を生成する。これらのうち前者は全反応を律速する重要な反応であり、この反応の特徴を低圧領域での1次速度定数の圧力依存性によって明らかにすることが本報の目的である。分解速度は、静置法によって、温度 325.8°C において、圧力 0.03 ないし 35 mmHg の範囲で測定された。このような低圧での測定を可能にするために、放射性ヨウ化エチルをもちいる新しい方法が提案され、すでに報告されている圧力法および分光光度法と併用された。圧力 20 mmHg 以上では1次速度定数は $2.00 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ の一定値を示し、既報の結果と良い一致を示した。しかしそれ以下の圧力では速度定数は減少の傾向を示し、0.03 mmHg では上記の高圧限界値の約 17% になった。また、本実験の条件下では、放射性物質の使用によって反応速度が影響されないことが示された。

1 緒 言

著者らはこれまでに、ヨウ化エチル¹⁾、1-ヨードプロパン^{*2} および 2-ヨードプロパン^{*2} の均一気相熱分解反応について、主として反応速度の標準的測定法、ならびに反応機構の立場から解析し、報告してきた。これらの研究は、各種の有機ハロゲン化合物の反応性の特徴を、それらの分子構造ならびに熱力学的性質に基づいて比較検討することを意図して進められてきたものである。

上記のような簡単な有機ヨウ素化合物においては、その分解の開始にあずかる重要な素反応として、次の2種の反応が提案されている。

反応(1)は、単分子分解反応によって、相当する不飽和炭化水素ならびにヨウ化水素を生成するもので、単純な4中心反応である。これに対して反応(2)は、上とまったく同一の生成物を与えるものであるが、ヨウ素原子の介入する触媒反応であり、形態において明らかに区別されるべきものである。有機ヨウ素化合物の熱分解において特に問題とされる点のひとつは、反応物質のわずかな分子構造の相違によって、上記2種の反応の競合が微妙に変化することにある。これらの2種の反応の寄与が、温度・圧力などの反応条件によっても影響されることはいうまでもない。

これらのうち反応(1)で示される単分子分解反応については、低圧領域における反応速度の圧力依存性を知ることが、研究の有力な手段のひとつである。したがってここでは、すでに反応機構が十分に明らかにされ、その第1段の反応が単分子分解反応であることがよく知られているヨウ化エチルを対象として、十分に低圧の領域における熱分解速度を詳細に検討することを目的とした。

低圧における反応速度の圧力依存性に関しては、これまで主としてシクロプロパンおよびそれらの誘導体の熱異性化反応などについて研究が重ねられており、単分子反応理論は一応完成された

ものとみなされている^{*4}。しかしながら、有機ハロゲン化合物の低圧における熱分解反応に関する研究例は、その実験がきわめて困難であるためにほとんどおこなわれておらず、わずかに塩化エチルについて報告されているにすぎない²⁾。上の研究は、通常の静置法によって温度 456°C、圧力 0.90~204 mmHg の範囲でおこなわれたもので、圧力 8 mmHg 以下において圧力の低下にともなう1次速度定数値の減少を観測している。ただしこの程度の低圧では、速度定数値の減少率が 60% であるにすぎず、実験精度も特に高いものと認められないから、理論的考察の資料とするには不十分なものと考えられる。

著者らは放射性標識化合物 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ を試料としてもちいる新しい実験方法を提案し、反応速度の測定範囲を初圧約 0.03 mmHg の低圧まで拡張することができた。またこれによって、有機ハロゲン化合物の分解に対する単分子反応理論の適用性についてより詳細な検討を加えることが可能になった。本報では、これらのうち特に実験法ならびに直接の観測結果について詳しくのべ、理論的考察の詳細については次報にゆずることとする。

2 理 論

2.1 熱分解反応機構

すでに前報^{*2,1)}において詳しくのべたことであるが、ヨウ化エチルの熱分解反応は次のような2段階機構によって進行するものと考えられている。

上の機構のうち、反応(3)はこれまで一応4中心の単分子分解反応と考えられてきたもので、上の逐次反応を律速する重要な反応で、本報で特に考察の対象とされるものである。これに対して反応(4)については、すでに多くの研究があり^{3,4,5)}、ヨウ素原子を触媒とする遊離基連鎖反応機構のもとに進行することが立証されている。したがって、上に示される全反応をさらに詳しく書

*1 本報を「炭化水素-ハロゲン系の速度論的研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)山田, 工化, 69, 415 (1966)。

*3 Tomiaki YAMADA, Hisashi MIYAKAWA, Akira AMANO
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)。

*4 たとえば, 天野, 石井, 化学の領域, 19, 729 (1965) を参照。

2) K. E. Howlett, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3695.

3) R. A. Ogg, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 526 (1934).

4) S. W. Benson, E. O'Neal, *J. Chem. Phys.*, 34, 514 (1961).

5) J. H. Sullivan, *J. Phys. Chem.*, 65, 722 (1961).

けば、次のようになる。^{*5a}

ただし、上の反応(5)の中の素反応に付されている添字は、便宜上前報に準じて与えられた反応番号である。後述する本実験の条件下では、第1段の反応が律速となるから、全反応は次の方程式で示される。

このような関係がほぼ成立することは、すでに前報において確かめられている。

2.2 反応速度式の誘導

式(5)に示される連鎖反応機構の中で、ヨウ素原子の消費に関しては $\xrightarrow{1}$ に対して $\xleftarrow{4}$ を無視することができるから^{*5b}、次の微分速度式が得られる^{*5c}。

$$-\frac{1}{2} \frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})}{dt} = \frac{d(\text{I}_2)}{dt} = \frac{k_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})}{1 + \left\{ \frac{k_2 k_6 (\text{C}_2\text{H}_4)(\text{I}_2)}{k_1 k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{I})(\text{I})} \right\} \left\{ 1 + \frac{k_3(\text{HI})}{k_2(\text{I}_2)} \right\}} \quad (6)$$

また本実験の条件下では、式(6)中の分母の各項 $k_2 k_6 (\text{C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{I}_2) / k_1 k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{I})(\text{I})$ および $k_3(\text{HI}) / k_2(\text{I}_2)$ はいずれも1よりも非常に小さいものと推定されるから¹⁾、式(6)は次のように簡約化される。

$$-\frac{1}{2} \frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})}{dt} = \frac{d(\text{I}_2)}{dt} = k_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) \quad (7)$$

式(7)が導かれたことは、はじめのべた2段階機構のうち、式(3)が律速段階であることを示すものにほかならない。著者らは前報¹⁾において、上の1次速度定数 k_5 の圧力に依存しない20~40 mmHg の領域での高圧限界値を次のように報告した。

$$\log k_5 = 14.34 - 52,200/4,575 T (\text{sec}^{-1}) \quad (8)$$

本研究は、上の圧力範囲をさらに低圧部分にまで拡張したときの k_5 の数値的变化を観測しようとするものである。

3 実験

すでにのべたように、本研究の目的は、 k_5 の圧力依存性を検討することにある。したがって、できるだけ低圧の領域で反応速度を検討することが望ましいのであるが、通常の方法では一般に10⁻¹ mmHg 以下での実験はきわめて困難である。著者らは、放射性標識化合物 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ を試料として、その熱分解率を放射能の

測定によって求め、かなりの低圧領域で十分な精度で k_5 を算定することに成功した。

3.1 放射性 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ の合成

放射性 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ の合成にもちいられた ^{131}I は、キャリアー・フリー Na^{131}I の0.04% NaOH または0.02% NaHSO_3 水溶液の形で、日本原子力研究所東海研究所から供与されたものである。このものの上記研究所における検定時の放射能濃度の一例は3.35 mc/ml であった。これは発送から以下の合成・分析にいたるまでの時間中の壊変を考慮しても、本実験のためには十分な放射能濃度である。上記放射性 NaI に適量の非放射性 NaI を加えて、 I_2O_5 をもちいて酸化して $^{131}\text{I}_2$ を得た。 $^{131}\text{I}_2$ を精製・乾燥して、その1.2 g とエチルアルコール0.5 g とを枝付きフラスコにとり、さらに赤リンを加えて、還流冷却器をつけ、はじめ水浴中に静置しておき、逐次水浴の温度を上昇させて内容物を約1時間沸騰反応させた⁶⁾。得られた内容物から常法によって bp 72~73°C のヨウ化エチル留分を分離し、さらに真空系内にとって精密蒸留を繰り返して反応速度測定のための試料ヨウ化エチルとした。このものはガスクロマトグラフィーによって不純物をほとんど検知できないもので、本実験のために十分な純度のものではあった。

3.2 反応装置ならびに分析法

反応速度の測定は前報²⁾において詳述した特殊な石英製反応器をもちいる静置式装置によった。この装置は反応中の圧力変化を±0.1 mmHg の精度で、また吸光度変化を生成ヨウ素に対して±0.1 μmol の精度で同時かつ連続的に観測し得るものである。この方法によれば、圧力数 mmHg 以上の領域では誤差数パーセント以内で観測することが可能であるが、その詳細については前報²⁾を参照されたい。しかしながら、数 mmHg 以下の圧力領域においては前記方法によっては、十分な精度での観測が期待されない。よって、この圧力領域においては、放射能濃度測定法によった。放射性 ^{131}I はそのβ壊変において図4⁷⁾に示されるように、β線と同時に強力なγ線を放出し、本法によれば原理的には10⁻⁷~10⁻⁸ mmHg 領域までの測定が可能であり^{*6}、本研究のためにはきわめて好都合な核種である。

次に放射性 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ の使用による初圧の決定法ならびに分析法についてのべる。まず数 mmHg 以下、10⁻¹ mmHg 以上の領域においては、反応器および反応器とは別に真空系内に付随してある容積既知の容器に試料を同時に導入し、両者がほとんど平衡圧に達したとみなし得る時間を経てからそれぞれの活栓を閉じ、後者に導入された放射能濃度を測定することにより、反応器内の圧力を推算する方法が講ぜられた。なお放射能濃度の測定は、神戸工業製 EA-14 型シンチレーション計数器によった。しかし、初圧10⁻¹ mmHg 以下の領域では、ガラス壁およびグリーズへの試料の吸着量が無視され得ないので、他の方法によって決定され

*5a ただし、分解初期における $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}$ によるヨウ素原子の生成は、分解生成物であるヨウ素分子の解離によるそれに比して無視されるものとする。著者らの試算によれば、分解がほぼ1%進行した時点において、前者の反応の寄与はほとんど失なわれる。

*5b D. Hartley, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, 39, 133 (1963) によれば $\log k_1 = 11.01 - 17,100/4,575 T (\text{l/mol} \cdot \text{sec})$, $\log k_4 = 11.22 - 27,900/4,575 T (\text{l/mol} \cdot \text{sec})$ とされているから、一例として温度 325.8°C, 分解率 20% の場合について $k_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})/k_4(\text{C}_2\text{H}_6) = 4.30 \times 10^4$ と推算される。

*5c 式(6)を導入するにあたって、 $d(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)/dt = 0$ および $d(\text{HI})/dt = 0$ を仮定した。

6) 平尾, 日化, 52, 269 (1931).

7) K. Way, A. Artna, G. H. Fuller, N. B. Gove, R. Nakasima, L. Thomas, L. Heskett, L. Jackson, M. Little, A. Chang, G. G. La Croix, Nuclear Data Sheets (National Academy of Science-National Research Council, Washington, D. C.) (1953).

*6 仮に、純粋な $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ のみの合成が可能とすれば、分析時の放射能濃度 10,000 cpm を得るために必要な圧力は、4.4 に詳述する方法に基づいて計算をおこなえば、本実験条件下において、 2.199×10^{-8} mmHg と求められた。

た。すなわち、固体炭酸-メタノール ($\sim -70^\circ\text{C}$) および溶融ペンタン-液体空気 ($\sim -130^\circ\text{C}$) による寒剤をもちい、試料を一定温度に保ちながら、その温度での試料の飽和蒸気圧を反応器内に導入する方法がとられた。反応終了後の分析は、十分に真空排気された系において、氷-水、固体炭酸-メタノールおよび液体空気などの寒剤によって、反応により生成された I_2 と C_2H_6 , C_2H_4 および未反応 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ を蒸留を繰り返すことによって分離した。以上の方法により分離された I_2 および C_2H_6 , C_2H_4 を含む未反応 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ を別々にガラス製アンプルに封じ込み、約 10 ml の四塩化炭素溶液の中に溶解させ、前記シンチレーション計数器により、 I_2 および未反応の $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ の放射能濃度を測定し、熱分解率を算定した。その精度については後述するが^{*7}, 10^{-1} mmHg 程度の超低压領域で、その統計誤差は $\sim 10\%$ 程度と推算され、きわめて満足すべきものであった。

4 結果および考察

4.1 反応速度の圧力依存性

本反応の速度論的解析結果を表 1 および表 2 にまとめて示した。表 1 には、圧力 34.1 $\sim$ 6.10 mmHg の範囲における主として分光分析法による測定結果に基づいて算出された 1 次速度定数 $k_{5\text{exp}}$ の値を示した。また表 2 には放射能濃度測定により得られた低压領域での値を示した。図 1 には、以上の結果に基づき、1 次速度定数 $k_{5\text{exp}}$ と圧力 P_1 との関係をプロットしたものである。図 1 より明らかに、圧力 20 mmHg 以上では、その速度定数 $k_{5\text{exp}}$ に対する圧力依存性は観測されず、ほぼ一定値を示した。この結果は、従来の著者らの研究結果と符合するものである²⁾。しかしながら、それ以下の圧力においては、速度定数の圧力依存性が認められ、圧力の低下にともない、その値は徐々に減少の傾向を示した。

以上は、従来考えられてきたように、反応 (3) が単分子分解反応によって進行するということに対して、実験的な示唆を与えるものとして、注目すべき結果である。

表 1 分光分析法による測定結果

実験番号	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	反応圧力 (mmHg)	$2k_{5\text{exp}}$ ($10^{-5}\cdot\text{sec}^{-1}$)
2	325.8	34.1	3.805
6	325.8	33.5	3.857
1	326.4	23.5	4.004
8	325.8	15.5	3.614
7	325.8	10.0	3.217
3	325.8	7.64	2.898
5	325.8	7.45	2.795
4	325.8	6.10	2.917

表 2 シンチレーション計数器による測定結果

実験番号	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	反応圧力 (mmHg)	$2k_{5\text{exp}}$ ($10^{-5}\cdot\text{sec}^{-1}$)
17	325.8	3.40	2.579
19	325.8	0.503	1.477
9	325.8	0.268	1.298
16	325.8	0.255	1.542
11	325.8	0.251	0.927
12	325.8	0.087	0.992
21	325.7	0.073	0.916
22	325.7	0.071	0.732
15	325.9	0.048	0.748
23	325.8	0.030	0.626

*7 本実験条件下では、両者が平衡圧に達する時間は、せいぜい 1 分程度と考えられる。

図 1 反応速度定数の圧力依存性

4.2 高压限界の速度定数 $k_{5\infty}$ の推算

図 2 には縦軸に $k_{5\text{exp}}^{-1}$ ($10^5\cdot\text{sec}$) を、横軸に $P_1^{-1/2}$ (mmHg $^{-1/2}$) をとって、反応速度の圧力に依存しない、いわゆる高压限界での 1 次速度定数 $k_{5\infty}$ の推算図を示した。この図の補外により、 $k_{5\infty}$ として、 2.00×10^{-5} (sec^{-1}) を得た。この値は、既に著者らによって求められた式 (8) に基づく同温度での計算値 2.02×10^{-5} (sec^{-1}) と、きわめて良い一致を示した。また以上の値と、本法において求められた低压領域、たとえば 0.03 mmHg の値を比較すると後者は前者の約 17% に減少していることが認められた。また図 3 には、以上によって得られた $k_{5\infty}$ をもちい、 $\log \{k_{5\text{exp}}/k_{5\infty}\}$

図 2 高压限界速度定数 $k_{5\infty}$ の推算図

図 3 $\log \left\{ \frac{k_{5\text{exp}}}{k_{5\infty}} \right\}$ と圧力との関係

k_{500} と $\log P_1$ との関係を示したが、この関係は単分子反応理論から導かれるもので^{*4} 以後の理論的考察を加えるうえにおいて、きわめて重要な役割をなすものであるが、その詳細は続報する。

4.3 測定値の信頼度の検討

表1に示された分光分析法による測定精度は $\pm 0.1 \mu\text{mol}$ である。したがってこの場合には、熱分解率に対する測定誤差は反応によって生成する $(I_2)_{\text{abs}}$ に依存する。本実験におけるその誤差は、例えば圧力 34.1 mmHg においては転化率に対して 0.99% であった。しかしながら、圧力の減少にともないその相対的誤差は増加し、6.10 mmHg においては、6.43% を占めることが認められた。よって本法においてはこの圧力範囲が測定限界と考えられる。

また表2に示された放射能濃度測定法に基づく場合においては、その誤差はすべて統計的に処理しなければならない。すなわち、いま T 分間に N 計数したときの標準偏差を加味した計数値 R は、次に示される。

$$R = \frac{N}{T} \pm \frac{\sqrt{N}}{T}, \quad \sigma = \frac{\sqrt{N}}{T} \quad (9)$$

ここに σ は標準偏差をあらわす。また生成ヨウ素の計数値 $R_{(I_2)}$ とヨウ化エチルの初濃度の計数値 $R_{(C_2H_5I)_0}$ の転化率に対する標準偏差は、

$$\sigma = \frac{R_{(I_2)}}{R_{(C_2H_5I)_0}} \left\{ \frac{\sigma_{(I_2)}}{R_{(I_2)}} + \frac{\sigma_{(C_2H_5I)_0}}{R_{(C_2H_5I)_0}} \right\} \quad (10)$$

ここで一例として圧力 3.40 mmHg の場合に基づいて検討する。観測された $R_{(I_2)}$ および $R_{(C_2H_5I)_0}$ はそれぞれ 7,802 および 77,807 cpm であり、かつ計数時間はいずれも 5 分間であったことより、式 (9), (10) により、その誤差は次のように求まる。

$$\begin{aligned} \delta &= \pm \frac{R_{(I_2)}}{R_{(C_2H_5I)_0}} \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{R_{(I_2)}}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{R_{(C_2H_5I)_0}}} \right)^2 \right\} \frac{R_{(I_2)}}{R_{(C_2H_5I)_0}} \\ &= \pm \left\{ \left(\frac{1}{7,802} \right) + \left(\frac{1}{77,807} \right) \right\} = 1.187 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

ここに δ は本法による統計誤差をあらわす。すなわち 3.40 mmHg では 1.19% になる。ただしこの方法においても、分光分析法と同様、低圧側ほどその精度は悪く、例えば 0.03 mmHg においては、その値は約 10% にも達することが認められた。以上はすべて考えられる最大の誤差範囲を示すものであるが、しかしかかる低圧領域において、前記精度で反応速度を観測し得たことは本法のもっとも特徴とするところである。

4.4 ^{131}I の β 壊変による反応系への影響

$C_2H_5^{131}I$ の β 壊変の挙動について、近年 Carlson^{8,9)} らによって明らかにされているところによると $C_2H_5^{131}I$ は β 壊変によって、一時 C_2H_5Xe に変化し、ただちに β 線放出における反跳エネルギーの影響により、 $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_3^+$ および $C_2H_2^+$ などの各種イオンに分解されることが認められている。以上のような ^{131}I の β 壊変によって、反応系が受ける影響について圧力 3.40 mmHg (初濃度, 反応時間, 転化率および試料の放射能濃度はそれぞれ $5.71 \times 10^{-6} \text{ mol}$, 68.0 分, 10.03% および 77,807 cpm) の場合を例として、検討する。

4.4.1 $C_2H_5^{131}I$ の β 壊変量の熱分解速度に対する影響 一般

8) T. A. Carlson, R. M. White, *J. Chem. Phys.*, 36, 2883 (1962).

9) T. A. Carlson, R. M. White, *J. Chem. Phys.*, 38, 2075 (1963).

に放射性物質の壊変速度式は次に示される。

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (11)$$

ここに N は放射性物質の原子数 ($= C_2H_5^{131}I$ の分子数), λ は壊変定数を示す。 ^{131}I の半減期 $\tau_{1/2}$ は 8.06 日と報告されているから、式 (11) の λ は次のように求められる。

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{8.06 \times 24 \times 3600} = 9.987 \times 10^{-7} \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (12)$$

また本実験において使用されたシンチレーション計数管の計数効率を 30.0% と仮定すると^{*8}, 1 分間に壊変する分子数は、

$$77,807 \times 100/30 = 259,360 \text{ dpm} \quad (13)$$

したがって、全反応時間中に壊変する $C_2H_5^{131}I$ 分子数は、

$$259,360 \times 68 = 1.763 \times 10^7 \text{ 個} \quad (14)$$

また、熱分解によって消費される分子数は、

$$(5.709 \times 10^{-6}) (6.025 \times 10^{23}) (10.03/100) = 3.429 \times 10^{17} \text{ 個} \quad (15)$$

ゆえに β 壊変量の熱分解反応量に占める割合は式 (14), (15) により、 $5.14 \times 10^{-9}\%$ となる。以上により放射性物質の壊変の熱分解に対する寄与は明らかに無視し得る量であることが認められた。

4.4.2 β 壊変エネルギーの反応系への影響 ^{131}I の β 壊変は、図4に示されるように、 β 線および γ 線を放出することが知られている。次にこの際に放出されたエネルギーの反応系に対する影響を考察する。

図4 ^{131}I の β 壊変におけるエネルギー準位⁷⁾

β_1 (0.25 MeV, 2.8%), β_2 (0.33 MeV, 9.3%), β_3 (0.608 MeV, 87.2%), β_4 (0.81 MeV, 0.7%)

従来この方面の研究例は、そのほとんどが液相系においてなされたものであり、気相系における研究は未だ報告されていない。したがって著者らはここで液相系を仮定して考察を加えるが、いうまでもなく、気相系においては液相系に比してその影響が著しく少ないと考えられる。

図4に示された ^{131}I の β 壊変におけるエネルギー準位図に基づいて、 $C_2H_5^{131}I$ 分子1個の壊変によるエネルギーは次に示される。

$$\begin{aligned} \beta_{av} &= \frac{1}{3} (0.25 \times 0.028 + 0.33 \times 0.09 + 0.608 \times 0.872 \\ &\quad + 0.81 \times 0.007) \text{ MeV} = 0.1912 \text{ MeV} \end{aligned}$$

*8 通常この種の計数効率は 17~35% といわれている。

$$\tau_{av} = -\frac{1}{3} \cdot (0.724 \times 0.028 + 0.638 \times 0.093 + 0.3645$$

$$\times 0.872 + 0.1639 \times 0.007) \text{ MeV} = 0.1326 \text{ MeV} \quad (16)$$

ここで β 線は荷電粒子であることより、その放出エネルギーは、100% 吸収されると仮定し、また γ 線は電磁波であることにより、その吸収量は約 1% 程度と推定されるから、 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ 分子 1 個の壊変によって系内に吸収されるエネルギーは、

$$E_{av} = (0.1912 + 0.0013) \text{ MeV} = 0.1925 \times 10^6 \text{ eV} \quad (17)$$

したがって、熱分解反応中の系内での吸収エネルギーの総量は、近似的には式 (14), (17) より

$$(0.1925 \times 10^6) (2.593 \times 10^5) (68) = 3.394 \times 10^{12} \text{ eV} \quad (18)$$

ここで 100 eV のエネルギーの吸収による分子の崩壊の割合、すなわち G 値については、従来 Williams ら¹⁰⁾および Schindler¹¹⁾の研究報告があり、それによると C_2H_4 生成に関する値はそれぞれ 2.20 および 2.38 である。著者らは後者の値をもちいて系内の崩壊量を推算した。式 (18) よりその崩壊量は次のように求められる。

$$2.38 \times (3.394 \times 10^{12}) \text{ eV} / 100 \text{ eV} = 8.078 \times 10^{10} \text{ 個} \quad (19)$$

よってこの際の全反応系に対する割合は次のとおりである。

10) H. A. Gills, R. R. Williams, Jr., W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 17 (1961).

11) R. N. Schindler, *Radiochim. Acta*, 2, 69 (1963).

$$\{8.078 \times 10^{10} / (5.709 \times 10^{-6}) (6.025 \times 10^{23})\} \times 100 = 2.346 \times 10^{-6} \% \quad (20)$$

すなわち、放出エネルギーの反応系への影響も、ほとんど無視し得る量であることが認められた。

以上の検討結果から明らかなように、本実験条件下においては、放射性物質の使用によって反応速度は、ほとんど影響を受けないことがわかった。

5 結 語

本報は、ヨウ化エチルの熱分解反応の特徴を低圧領域においてその反応速度の圧力依存性を観測する目的のもとにおこなわれたものである。本報の特徴は低圧での反応速度の測定を可能にするために放射性物質をもちいることにより、かなりの精度で観測し得たことにある。なお、得られた結果に対する理論的な考察においても、著者らは興味ある結果を得ているが、その詳細は次報に譲ることにしたい。

(1965 年 10 月, 日本化学会東北支部大会講演)

終りに臨み、本研究遂行にあたって放射性 ^{131}I を提供していただき、 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ の合成および分析に御指導、御協力いただいた、東北大学金属材料研究所鈴木 進教授および反応系内での放射物質の挙動の考察にあたり、いろいろ御議論願った東北大学理学部塩川孝信教授に謝意を表する。また実験にあたっては、芳賀宏文氏の御協力を得た。付記して謝意を表する。

溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応における生石灰の反応性

(昭和 41 年 2 月 3 日 受理)

鳥 飼 直 親^{*1}・笹 本 忠^{*1}・首 藤 昭 郎^{*2}

溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応における、生石灰の反応性について研究を行なった。

反応装置は、試料を急熱、急冷できるように工夫された堅型タンマン炉を用い、アルゴン気流中、2000°C で、生石灰ブリックと黒鉛粒子 (10~20 メッシュ) との間で、反応を行なった。

生石灰試料は、産地の異なる 3 種類の石灰石から、15×15×25 mm の大きさに切り出したブリックを、1000°C と 1300°C で焼成して調製した。

カルシウム・カーバイド生成反応の結果では、同種の石灰石を 1000°C と 1300°C で焼成した生石灰試料の間には、その反応性に、ほとんど明確な差異は認められなかった。

また、異種の石灰石を 1000°C で焼成した生石灰試料を用いた場合にも、ほとんど似たような結果を得た。

しかし、後者の場合、カルシウム・カーバイドが溶融する段階において、その速度に多少の遅速の相違が認められた。

この現象は、生石灰試料中に含まれた不純物が、反応において融剤として働くために起こるものと思われる。

以上の結果について、解析と検討を行なった。

1 緒 言

一般に生石灰は、焼成温度によってその性質が異なり、高温で焼成されたものと、低温で焼成されたものとは、著しくその物理的、化学的性質が異なる。

また、石灰石を構成している、炭酸カルシウムの結晶状態、不純物の種類、量などによっても、生石灰の性質が影響されること

は、多くの研究によって明らかにされている。

したがって、このような生石灰の性状の相違が、高温におけるカーバイド生成反応に、いかなる影響を与えるかを知ることは、カーバイド工業で原料生石灰を製造するに当たって、重要な課題となっている。

このような見地から、著者の一人である鳥飼は、反応温度 1800°C の、固相のカルシウム・カーバイド生成反応における、生石灰の反応性について既に報告¹⁾しているが、この種の研究には、

*1 Naochika TORIKAI, Tadashi SASAMOTO 横浜国立大学工学部：横浜市中区大岡町。

*2 Akio SHUDO チッソ株式会社水俣工場：水俣市。

1) 鳥飼, 工化, 67, 780 (1964).