されることにより $-N=C=S$ あるいは $-N=C=O$ が生成する。これは熱処理の時昇華生成した成分の赤外吸収スペクトルの 2100 および 2240 cm^{-1} の吸収と一致する。

次に、ポリローダニンの真空度 10^{-1} mmHg のもとに $500\sim 510^\circ\text{C}$ における熱分解ガスの MS によると CS_2 (76), COS (60), CO_2 (44), H_2S (34) および CO (28) が認められた。得られたマススペクトルを図 8 に示した。 CS_2 の生成は $2\text{COS}=\text{CO}_2+\text{CS}_2$ ¹²⁾ によるものと思われる。

熱処理残の構造はこれらの分解した中間のフラグメントの再結

12) A. Stock, P. Seeling, *Ber.*, 52, 681 (1919).

図 8 ポリローダニンの熱分解ガスの質量スペクトル

合により三次元化に至るものと思われる。これらの構造の確認は困難である。熱処理生成物の示差熱分析では発熱および吸熱のピークは認められなかった。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会発表)

本研究にさいし、示差熱分析の測定を東京大学工学部戸田不二緒工博に御指導して頂いたことをお礼申し上げます。

純有機液体の分子量と屈折率との関係

(昭和 43 年 12 月 17 日 受理)

渡 辺 昭・諸 戸 定正^{*1}・杉 山 幸男^{*2}

1 緒 言

前報¹⁾で純有機液体の誘電率 D と分子量 M とを両対数方眼紙上にプロットすると、正化合物に関する多くの同族列につきそれぞれ直線が得られ、誘電率の推算と補正に役立つことを示した。周知のように、誘電率と屈折率 n との間には Maxwell の関係が

$$D=n^2 \quad (1)$$

る。もし式 (1) が普遍的に成立すれば、屈折率と分子量との間にも誘電率におけるのとまったく同様な直線関係が存在するはずである。しかし誘電率の測定には 10^6 c/s 以下の低周波が用いられるのに対し、屈折率は 10^{15} c/s 程度の光波に対応する値であるためその影響が表われ、式 (1) は一般的には成立しない。すなわち気体にはよくあてはまるが、液体のうちとくに永久双極子能率を有する物質ではまったく適合しないことが知られている。式 (1) が成立する場合には分子分極 P_M と分子屈折 R_M とは等しくなる。Herz²⁾ は多くの有機物につき P_M/R_M の値を求めた結果、

非極性物質では 1 に近く、極性が増すにつれて、この比の値も増し、同族列では炭素数とともに減少することを示した。Geczy^{3,4)} によれば合成高分子の各同族列において、 n と M との間に次式が成立する。

$$n = \frac{a}{M} + b \quad (2)$$

ここに a と b は末端基と単量体の種類で定まる定数である。著者らは多くの正化合物の同族列につき、屈折率の推算と補正に役立てるため、目盛補正法を試みるとともに、式 (2) の関係をさらに詳しく検討したのでここに報告する。

2 目盛修正法による純有機液体の屈折率の推算法

正化合物と分枝異性体、あるいは対称化合物と非対称化合物とは屈折率の値がたがいに異なるため、正化合物だけを選び、エーテルおよびケトンでは対称化合物だけを選んだ。屈折率は 20°C におけるナトリウム D 線による値 n_D^{20} を文献^{5,6)} から引用した。

*1 Akira WATANABE, Sadamasa MOROTO 工業技術院名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町。

*2 Sachio SUGIYAMA 名古屋大学工学部化学工学教室：名古屋市千種区不老町。

1) 渡辺 昭, 杉山幸男, 工化, 71, 1945 (1968)。

2) W. Herz, *Chem. Abst.*, 21, 2095 (1927)。

3) I. Geczy, *Chem. Abst.*, 59, 8919 (1963)。

4) I. Geczy, *Magy. Kem. Folyóirat*, 70, No. 2, 91 (1964)。

5) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", 6 Auflage, II Band, 8 Teil (1962), p. 572。

6) J. A. Riddick, E. E. Toops, Jr., "Organic Solvents", Interscience Publishers, Inc., New York (1955)。

以下においては n_D^{20} を単に n と略記する。

まず屈折率と分子量とを両対数方眼紙にプロットしたところ、各同族列につき見掛上直線になった。しかし屈折率の値の差が小さいためグラフは分子量の軸にはほぼ平行になり、グラフから値を読みとることがきわめて困難であることが認められた。もし屈折率と分子量との間に各同族列につき同じ形の関数関係があれば、一つの同族列につき直線になるような特殊な目盛を作ると、他の同族列もすべて直線になるはずである。そこで基準物質として最も低い分子量の成員が 20°C で液体である見地から、脂肪族 1 価アルコール類を選び、縦軸を普通目盛による屈折率、横軸に分子量をとってこの目盛を修正して直線になるようにした。この目盛を用いていろいろな同族列をプロットし、直線になるものを図 1 に、その他を図 2 に示した。図 2 に示したものはすべて官能基の分子容が大きく、また分子間相互作用も強いものばかりである。高分子量になるにつれて直線に近くなる傾向が認められるが、これは官能基の影響が次第に小さくことを示す。この傾向は誘電率の場合¹⁾と同様である。この修正目盛により少数の成員の屈折率の値がわかれば、同族列の全領域の推算が可能である。もっとも図 2 の同族列では低分子量の成員は直線からはずれることに留意

図 1 いろいろな同族列の分子量と屈折率との関係

図 2 いろいろな同族列の分子量と屈折率との関係

する必要があるが、低級化合物はすべて周知の物ばかりであり、実用上あまり妨げにならないと思われる。アルコール類を基準物質にとったために、 n -ウンデシルアルコール (mp 19°C; M , 172.3) までしか目盛ることができなかったが、モノオレフィン類を基準にとれば、オクタデセン-1 (mp 18°C; M , 252.5) までが液体であり、両者を併用すれば $M=32\sim 252$ の範囲の目盛ができる。

3 純有機液体の分子量の逆数と屈折率との関係

上述の結果から分子量と屈折率との間には、各同族列につき同じ形の関数関係のあることが推定できる。著者ら¹⁾は下式により誘電率を分子量から推算できることを示した。

$$D = D_1 - \frac{a_1}{M} + \frac{a_2}{M^2} - \frac{a_3}{M^3} + \dots \quad (3)$$

ここに $D_1=2.25$ (ポリエチレンの誘電率), a_1 , a_2 および a_3 は各同族列につき温度で定まる定数である。この形を屈折率にも適用し、 M^{-2} 以下の項を無視すれば、

$$n = n_1 - \frac{A}{M} \quad (4)$$

ここに n_1 と A は定数である。これは式 (2) に他ならない。Geczy^{3,4)} は高分子の各同族列において n と $1/M$ とが直線になることを示し、おのおのにつき定数の値を与えている。図 3 にいろいろな同族列につきこの関係を示した。いくらかの同族列で

図 3 純有機液体の分子量の逆数と屈折率との関係

表 1 屈折率の測定値と計算値との比較 (その 1)

液 体	A	n		偏 差 (%)
		測定値	計算値	
飽和鎖状炭化水素類		8.1811		
n-ペンタン		1.3574	1.3566	-0.06
n-ヘキサン		1.37506	1.3751	+0.003
n-ヘプタン		1.38777	1.3884	+0.05
n-オクタン		1.39748	1.3984	+0.07
n-ノナン		1.4056	1.4062	+0.04
n-デカン		1.41192	1.4125	+0.04
n-ウンデカン		1.4174	1.4177	+0.02
n-ドデカン		1.42160	1.4220	+0.03
n-トリデカン		1.4266	1.4256	-0.07
n-テトラデカン		1.4291	1.4288	-0.02
n-ペンタデカン		1.4320	1.4315	-0.03
n-ヘキサデカン		1.43449	1.4339	-0.04
アルキルベンゼン類		-2.6700		
ベンゼン		1.5010	1.5042	+0.21
トルエン		1.4968	1.4990	+0.15
エチルベンゼン		1.4957	1.4952	-0.03
n-プロピルベンゼン		1.49270	1.4922	-0.03
n-ブチルベンゼン		1.48979	1.4899	+0.007
n-ヘキシルベンゼン		1.4870	1.4865	-0.03
n-ヘプチルベンゼン		1.48585	1.4851	-0.05

表 1 屈折率の測定値と計算値との比較 (その 2)

液 体	A	n		偏 差 (%)
		測定値	計算値	
モノオレフィン類	6.7372			
ペンテン-1		1.3710	1.3739	+0.21
ヘキセン-1		1.3876	1.3899	+0.17
ヘプテン-1		1.3999	1.4014	+0.11
オクテン-1		1.4091	1.4100	+0.06
ノ ン-1		1.4157	1.4166	+0.06
デ セン-1		1.4213	1.4220	+0.05
ウンデセン-1		1.4270	1.4263	-0.05
ドデセン-1		1.4301	1.4300	-0.007
トリデセン-1		1.4334	1.4331	-0.02
テトラデセン-1		1.4367	1.4357	-0.07
ペンタデセン-1		1.4389	1.4380	-0.06
ヘキサデセン-1		1.44120	1.4400	-0.08
ヘプタデセン-1		1.4432	1.4417	-0.10
オクタデセン-1		1.4449	1.4433	-0.11
ノナデセン-1		1.4466	1.4447	-0.13
アルキン類	5.9745			
ベンチン-1		1.3852	1.3823	-0.21
ヘキシン-1		1.3984	1.3973	-0.08
ヘプチン-1		1.4084	1.4079	-0.04
オクチン-1		1.41565	1.4158	+0.01
ノ ン-1		1.4217	1.4219	+0.01
デ シン-1		1.4265	1.4268	+0.02
ウンデシン-1		1.4306	1.4308	+0.01
ドデシン-1		1.4340	1.4341	+0.007
テトラデシン-1		1.4396	1.4393	-0.02

表 1 屈折率の測定値と計算値との比較 (その 3)

液 体	A	n		偏 差 (%)
		測定値	計算値	
脂肪族 1 価アルコール類	5.2481			
メタノール		1.32855	1.3062	-1.68
エタノール		1.36155	1.3561	-0.40
n-プロピルアルコール		1.3845	1.3827	-0.13
n-ブチルアルコール		1.3993	1.3992	-0.007
n-アミルアルコール		1.4100	1.4105	+0.04
n-ヘキシルアルコール		1.4182	1.4186	+0.03
n-ヘプチルアルコール		1.4245	1.4248	+0.02
n-オクチルアルコール		1.4291	1.4297	+0.04
n-ノニルアルコール		1.4335	1.4336	+0.007
n-デシルアルコール		1.4372	1.4368	-0.03
n-ウンデシルアルコール		1.4392	1.4395	+0.02
脂肪族 1 塩化炭化水素類	5.9814			
塩化 n-プロピル		1.3880	1.3938	+0.42
塩化 n-ブチル		1.4021	1.4054	+0.24
塩化 n-アミル		1.4128	1.4141	+0.09
塩化 n-ヘキシル		1.4199	1.4204	+0.04
塩化 n-ヘプチル		1.4284	1.4256	-0.20
塩化 n-オクチル		1.4342	1.4298	-0.31
塩化 n-ノニル		1.4369	1.4332	-0.26

1.5 であって、これはポリエチレンの実測値にほぼ等しい。こうして $n_1=1.47$ を採用すれば式 (4) は

$$n=1.47-\frac{A}{M} \quad (6)$$

となる。比較的多くの成員につき n の値が得られる同族列の A の値を求め、各化合物の n の値を計算し実測値と比較したものが表 1 である。飽和鎖状炭化水素以外の同族列において第 1~3 番目の成員の偏差がやや大きいのを除けば、大体 0.1% 以下の偏差に留っている。一般に式 (6) は $M>100$ の領域でよく適応し、正化合物に関してはただ一つの測定値があれば A が求められ、その同族体全部の推算が可能になる。

液体の屈折率は容易に短時間で測定できるが、不安定あるいは精製困難な場合や高分子量の物質などではこの推算法は役に立つと思われる。また分子量と関係づけられた他の諸物性の推算法がいろいろあるので、それらを屈折率と関係づけることにより本法の利用価値が高められるであろう。

(昭和 43 年 10 月, 化学工学協会第 2 回秋季大会講演)

二、三の低分子量の成員が直線からはずれることを除けば、式 (4) は広い範囲で成立することが認められる。しかも各同族列は一定値に収束する。

$$\lim_{1/M \rightarrow 0} n = \lim_{M \rightarrow \infty} n = 1.47 \quad (5)$$

理論上からは、分子量が大きくなるとすべての正化合物の同族列において末端基の相違による影響は消えて、ポリエチレンの値に近づくことが予想される。ポリエチレンでは $n=1.49\sim 1.52$ であり⁷⁾、1.47 よりやや大きいのが、この差は結晶化度や分枝の程度による影響と思われる。また誘電率の場合にはポリエチレンの値 ($D_1=2.25$) に収束すると考えて式 (3) を導いたが、炭化水素類では $\sqrt{D}=n$ の関係が近似的に成り立つとすれば $\sqrt{2.25}=1.5$

7) R. A. V. Raff, J. B. Allison, "Polyethylene", Interscience Publishers Inc., New York (1956), p. 318.

純有機液体の分子量と溶解度パラメーターとの関係

(昭和 43 年 12 月 19 日 受理)

渡 辺 昭*1・杉 山 幸 男*2

1 緒 言

溶解度パラメーター $\delta_T(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ は次式で表わされる¹⁾。

$$\delta_T = \left(\frac{\Delta H_T - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

*1 Akira WATANABE 工業技術院名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町。

*2 Sachio SUGIYAMA 名古屋大学工学部化学工学教室：名古屋市千種区不老町。

ここに ΔH_T は蒸発熱 (cal/g-mol), R は気体定数 (1.986 cal/g-mol·°K), T は絶対温度 (°K) そして V は分子容 (cm³/g-mol) である。溶解度パラメーターは通例 25°C (298°K) における値が用いられるが、 ΔH_{298} の測定値は極めて少ない。しかし標準沸点 T_b (°K) における値すなわち沸点蒸発熱 ΔH_{T_b} はかなり多くの測定値があるので、 ΔH_{T_b} から ΔH_{298} を推算する方法がいろいろ

1) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes", Dover Publ. Inc., New York (1964).