この際、デオキサンの氷点分子降下の値としては、Roth 及び Meyer³⁾ の融解熱測定に基いて、 4.74° を採用した。この結果から水の分子がデオキサンの中に於て多少の會合を行つてゐることが推定されるが、第3表に於ける算定は、一部の測定結果を偶々利用したものであるから、今後更に測定を補足し、改めて検討することにした。

3) デオキサン-水系の沸點の測定結果は第4表に示される。

第 4 表

組 成(%H ₂ O)	沸 點/756.5 mm Hg
4.61	92.0 $\pm$ 0.2°
19.46	88.2
32.56	88.0
42.02	88.5
49.14	90.0
79.24	93.5

この結果から組成 33 % H₂O (モル分率 $N_{H_2O} \cong 0.7$) に沸點の最低値があることが認められる。同様の結果を最近の本誌に於て、小泉英氏⁴⁾ が報告して居られる、

なほ、デオキサン-水系の誘電率 (DK) の測定値を以前に報告⁵⁾ したが、これをここに再録して第5表に示す。

第 5 表

組 成 (% H ₂ O)	DK (25°C)
0	2.281
2.30	2.866
4.14	3.454
6.12	4.132
6.65	4.269
8.09	4.848
8.73	5.004
11.15	5.783

(昭和二十二年七月二十九日受領) (武蔵高等學校内根津化學研究所)

【文献】

- 1) Hess, Frahm: *Ber.*, 71 (1938), 2627.
- 2) Lewis-Randall: "Thermodynamics," p. 38.
- 3) Roth, Meyer: *Z. Elektrochem.*, 39 (1933), 35; 41 (1935), 231.
- 4) 小泉英: 本誌, 68 (1947), 7.
- 5) Tamamushi, Tomats: *Bull. Chem. Soc., Japan*, 17 (1942), 23.

氣體電子廻折法による分子構造の研究 (第五, 六報)

Studies on the Structures of Gas Molecules by the Method
of Cathode Ray Diffraction. V, VI.

森 野 米 三 , 木 村 雅 男

Yonezo MORINO Masao KIMURA

(第五報) ミクロル-ブロムメタンの分子構造 (V. The Molecular Structure of Trichlorobromomethane.)

ミクロル-ブロムメタンの氣體電子廻折法による研究は Capron 及び Hemptinne¹⁾ によつて行はれたがその結果は $C-Cl=1.76\text{\AA}$, $C-Br=2.01\text{\AA}$, $\angle ClCCl=114^{\circ}$ であつて、吾々の考へからず

れば首肯し難いものである故、同物質につき氣體電子廻折の實驗を行つた。その結果9個の廻折環を觀測し最も適合する分子構造として次のものを結論した。

$C-Cl=1.77\text{\AA}$ (假定), $C-Br=1.90\text{\AA}$ (假定), $\angle ClCCl=109^\circ(\pm 1^\circ)$ 。

これは四鹽化炭素の1個の鹽素原子を臭素原子に置換したがために鹽素臭素兩原子間の斥力により、 $\angle ClCCl$ が正四面體角より稍小さくなつたものと見られる。この傾向は第1圖より明らかとなる。

この中 $LCFCl$ は Brockway²⁾ の結果によるもので、他は吾々の決定したものである。次にこれらの原子間斥力を定量的に取扱う爲に三クロル-ブロムメタンの分子内ポテンシャルを

$$V = \frac{1}{2}f_0(r_0\delta\theta)^2 \times 3 + \frac{1}{2}f_a(r_0\delta\alpha)^2 \times 3 \\ + \frac{1}{2}f^{ClCl}(\delta q^{ClCl})^2 \times 3 + h^{ClCl}q_0^{ClCl}(\delta q^{ClCl}) \times 3 \\ + \frac{1}{2}f^{ClBr}(\delta q^{ClBr})^2 \times 3 + h^{ClBr}q_0^{ClBr}(\delta q^{ClBr}) \times 3$$

で表はす。ただし第1項は $\angle ClCCl$ の變化によるもの、第2項は $\angle BrCCl$ の變化によるもの、第3項、第4項は鹽素鹽素原子間隔、第5項、第6項は鹽素臭素原子間隔の變化によるポテンシャルエネルギーを夫々あらはす。力の定数として四鹽化炭素の基準振動の計算より得た値、

$$f_0 = f_a = 0.30 \times 10^5 \text{ dyne/cm}, \quad f^{ClCl} = 0.63 \times 10^5 \text{ dyne/cm}, \quad h_a^{ClCl} = -0.09 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

を使用し、また $f^{ClBr} = x \cdot f^{ClCl}$, $h^{ClBr} = x \cdot h^{ClCl}$

と假定し、實驗結果と一致する様に力の定数を決定すると、 $x=1$ 即ち

$$f^{ClBr} = 0.63 \times 10^5 \text{ dyne/cm}, \quad h^{ClBr} = -0.09 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

となる。これは基準振動の計算より得た鹽素鹽素、臭素臭素の斥力恒数の算術平均

$$f^{ClBr} = 0.56 \times 10^5 \text{ dyne/cm}, \quad h^{ClBr} = -0.084 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

と良い一致を示し、前報迄に報告したメタンのハロゲン置換體の一般的性質と同結果となつた。

[文献]

- 1) C. Capron, M. de Hemptinne: *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 56 (1936), 342.
- 2) L. O. Brockway: *J. Phys. Chem.*, 41 (1937), 747.

(第六報) 六クロルエタンの分子構造 (VI. The Molecular Structure of Hexachloroethane.)

六クロルエタンの電子廻折法による研究は、既に山口、森野、水島¹⁾ によつて報告されたが、その後氣體電子線廻折の技術が改良されたので再實驗を行つた。その結果第1表に掲げた11個の廻折環の實測値を得たが、特に前報に於ける第六の山の存在すること、及び第六の山の存在せぬことを明確にし、重り形は不適當であり、振れ形でなければならぬとの結論を得た。さらに精密な檢

第1表 六クロロエタンの測定値 $s(=4\pi \sin \frac{\theta}{2} / \lambda)$

極大	極小	s	強度	極大	極小	s	強度
1		2.72	12		7	11.22	
	2	3.79		7		11.93	4
2		4.76	10		8	12.78	
	3	5.70		8		13.66	2
3		6.40	4		9	14.81	
	4	7.07		9		15.97	1
4		7.67	5		10	17.05	
	5	8.52		10		17.87	1
5		9.25	3		11	18.89	
	6	9.94		11		20.06	0
6		10.57	1				

討の結果

捩れ形: C-C=1.54Å (假定), C-Cl=1.77Å±0.01Å, ∠Cl-C-Cl=109°±30' と分子構造を決定した。

分子構造が重り形か捩れ形かを決定する重要な要素として, a) 原子間斥力による影響, b) 炭素炭素結合の歪みの影響, の二つが考へられる。この中で a) は分子形を捩れ形に, b) は分子形を重り形に決定する。

b) については Langseth が 1, 1, 2, 2-四クロロエタンに於てこれを強調してゐるが²⁾, もし鹽素原子による炭素炭素結合の歪みを考へるとすれば, 六クロロエタンではさらに鹽素原子の影響が大きく, 當然重り形とならなければならない筈であるが, 事實は捩れ形である。従つて b) は構造決定の第一の原因ではない。なほ ∠ClCCl=109° と正四面體角より小さくなることは, CCl₄ の鹽素1個が -CCl₃ で置きかわつた結果 2 個の -CCl₃ の間の斥力の影響が同一の -CCl₃ 内の鹽素原子間の斥力より大きい爲と考へられる。

Gorin, Walls, Eyring³⁾ は共鳴効果をエタンに就いて考へたが, 同じ考へを六クロロエタンに適用するとすれば別々の CCl₃ に屬する鹽素, 鹽素原子間に引力が作用して ∠ClCCl は正四面體角より大きくならなければならない。これも實驗と一致せず従つて構造決定の重要な原因とはなり得ない。

また C-Cl 結合の双極子間の影響もあるが, これは極めて小さいと考へて差支へない。

以上を綜合して, 分子構造を決定する種々の因子の中最大の影響をもつものは原子間斥力だと言ふことが出来る。

(昭和二十二年七月一日受領) (名古屋帝國大學理學部化學教室)

[文獻]

- 1) 山口, 森野, 水島: *Sci. Papers- Inst. Phys. Chem. Research*, (Tokyo), 42 (1944), 5.
- 2) A. Langseth, H.J. Bernstein, B. Bak: *J. Chem. Phys.* 8 (1940), 415.
- 3) Gorin, Walls, Eyring: *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939), 1876.