ルイサイトの製造に関する研究 (第2報)

Studies on the Preparation of Lewisite II

第二アルシンに就いて

On the Secondary Arisine

青山 幸造*

Kōzō Aoyama

要 旨 ルイサイトの製造に際し副生する第二アルシンはこれに理論量の 1.5 倍の三塩化砒素を混合し更に 2% の菜種油を触媒として加え 150°C に 2 時間加熱することにより第一アルシンと第二アルシンとの重量比約 70 : 30 の組成のものにすることが可能である。なお此の場合の平衡状態に関し若干の考察を加えた。

緒 言

著者は第1報に於いて塩化第一銅塩酸溶液を触媒とするルイサイト製造法の最適条件を決定した。この際未反応三塩化砒素を回収した残液でも実用上差支えないのであるが、目的によつては更に精製蒸留を行つて製品とする。この場合第二アルシンに富める高溜品が副生しこれは工業規模製造に於いては必然的に累増する。しかるに三塩化砒素を加えて加熱すると次式に示すように第二アルシンは第一アルシンに変わるのである。

そこで速かに平衡状態に達せしめる副産品を有効な製品とする為の適当な触媒を探究する目的で本実験を行つた。

実 験 の 部

使用した装置は径 20mm 高さ 200mm の硝子円筒で寒暖計及び小型逆流冷却器を附したものである、これに約 20g の試料を入れ油浴で加熱し、一定時間毎にサンプルを採りこれを分析し純度変化を追跡した。

予備実験 変成に対する化学反応式は前記(1)式の通りで均一溶液に於ける可逆反応であることは第一及び第二図から明である。然し平衡状態に達するには高温長時間を要し試料は分解する傾向がある。そこで更にこれが実用化を図る目的で適当な触媒の探究実験に進んだ。

触媒の探究 試料に対し 5% の触媒を加え 160~170°C に 2hr 加熱後分析した。触媒は 35 種類使用し比較試験を行つた結果鉄粉、菜種油、亜麻仁油、マグネシウム粉、三塩化アンチモン、硬化油、オリーブ油等が優秀な成績を示したが結局菜種油最適なりと決定した。

*元 海軍技術研究所化学研究部

第 1 図

第 2 図

(第3図参照)

反応温度及び時間 試料に対し 2.5% の菜種油を触媒とし一定時間毎に分析した結果は第4図に示すように 150°C 2hr が最適であることを知つた。長時間の加熱

試料の分解を来す。

第 3 図

第 4 図

触媒量の決定 実験結果は第5図の如くであつて触媒量の多い方が反応速度早く又温度の高い方が触媒量少くても速かに平衡に達する。結局触媒の量は 2% がよい。

攪拌の影響 内容 250cc 三口フラスコに流逆冷却器、攪拌機及び温度計を附し約 100g の試料を仕込みこれに触媒菜種油を 2.5% 加え 143~154°C に3時間加熱各時間毎に分析した結果 450rpm に攪拌せる場合と全然攪拌しない場合とを比較したところ各場合共第一及び第二アルシンの純度の差約 1% 以内で差異を認め難い、即ち本反応に於いては全然攪拌を行う必要はない。

三塩化砒素量 三塩化砒素の量は理論の 1.5 倍位がよい。これより少くは反応不充分であるが多過ぎても反応温度が上昇しないし又未反応物多く能力の減退を来す。(第6図参照)

第 5 図

中規模実験 (i) 500l 磁引蒸溜釜に 堅型多管式冷却器を附しこれに第一アルシン 51.8% 第二アルシン 40.9% 三塩化砒素 7.3% のもの 150kg を仕込み更に 75kg の三塩化砒素を加え触媒として菜種油 4kg を用い 150°C に2時間反応させた。冷後分析したところ第一ア

第 6 図

ルシン 43.8% 第二アルシン 15.0% 三塩化砒素 41.2% なる組成のものを得た。

(ii) 第一アルシン 29.4% 第二アルシン 69.2% 三塩化砒素 1.4% のもの 150kg に三塩化砒素 125kg を加え菜種油 4kg を触媒とし 150°C に2時間加熱後分析した結果第一アルシン 43.8% 第二アルシン 15.3% 三塩化砒素 35.9% のものが得られた。

(iii) 前記と同組成の試料 180kg に三塩化砒素 130kg 菜種油 4kg を加え 150°C に2時間加熱後分析した処、

第一アルシン 33.3% 第二アルシン 27.2% 三塩化砒素 39.5% ものを得た。即ち三塩化砒素量不足で反応速度遅く反応不十分であつた。

上記諸実験により第二アルシンを主成分とする副産物は容易に有効な製品に変え得ることを知つた。

平衡に就いて

第二アルシンと三塩化砒素から第一アルシンを生成する反応は均一溶液の可逆反応である。よつて其の平衡状態を明かにする目的で前記実験の資料から平衡恒数を求めた。即ち第一アルシン, 第二アルシン, 三塩化砒素の濃度 (mol/l) をそれぞれ C_1, C_2, C_3 とすると $K = (C_1)^2 / C_2 \cdot C_3$ である。

第 1 表

実験番号	反応温度	反 応 前					平衡に達する時間	反 応 後			K
		C ₃	C ₁	C ₂	C ₃ /C ₂	C ₃		C ₁	C ₂		
1	150°C	25.9	3.9	15.8	1.6	2hr	21.6	11.0	8.4	0.665	
2	165	33.8	0.96	14.9	2.2	5	21.4	10.8	7.22	0.757	
3	170	25.9	3.9	15.8	1.6	2	17.2	11.2	9.5	0.765	
4	170	27.9	1.42	18.8	2.0	6	17.4	11.3	9.4	0.775	
5	180	8.6	17.5	5.0	1.7	25	15.5	11.5	10.5	0.810	
6	190	18.5	4.5	21.0	0.9	11	11.4	12.2	12.4	1.05	

註). 実験番号 1 及び 3 は触媒使用, 他は使用しない。触媒を使用しないとき反応温度 150°C では低温に過ぎ平衡に達するに長時間を要した。

実験 5 は逆反応, 実験 6 は三塩化砒素不足, 何れも反応に長時間を要し且多少分解の傾向がある。上記実験に示すように反応温度上昇すると平衡恒数は増し第一アルシン生成の方へ平衡が移ることを認めた。

総 括

ルイサイト製造の際副産物として生成する第二アルシンはこれに三塩化砒素を加え菜種油を少量触媒として混合加熱することにより容易に第一アルシンに富むものに変えることが出来, 之を製品に変えることが可能であることを知つた。又其の最適条件を求めることが出来た。又本反応は均一溶液の可逆反応であり其の平衡恒数を算出した。

本研究はかつて海軍技術研究所化学研究部に勤務中実施したもので当時本実験に熱心に協力された祖父江正也君に厚く感謝する。

(昭和 28 年 6 月 28 日受理)

文 献

- 1) 青山, 有機合成化学協会誌, **11**, No. 9, 347 (1953)

羊毛防虫剤の研究 (第14報)

Studies on the Moth-Proof Agents for Wool X IV

化学構造と羊毛防蝕効果との関係 XI

On the Relation between the Chemical Constitution of Moth-Proof Agents and their Moth-Proofing Effects for Wool (Part 11)

松 井 弘 次*

Kōji Matsui

要 旨 第8報 (本誌, **9**, 報 23) の結果に基づき 3, 5, 3', 5'-テトラクロル-2, 2'-ジヒドロオキシトリフェニルメタン型化合物に於ける化学構造とそのヒメカツラブシムシに対する羊毛防虫性との関係を明にする目的で, この型の化合物 20 余種を夫々2モルの 2, 4-ジクロルフェノールを1モルの種々のベンズアルデヒド誘導体と主として硫酸を縮合剤として反応せしめて得, それ等の上記害虫に対する防蝕試験をした結果上記一般式に於いて, $X = -\text{C}_6\text{H}_4-$ 及びそのベンゼン核に Cl , NO_2 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等を含む場合効果低劣であつたが, それにスルホン基を導

*群馬大学工学部染料化学研究室 (桐生市)