タール酸に関する研究 (第6報)

Studies on the Tar Acids (VI)

酢酸ソーダが *m*-クレゾールを収着する際に発生する熱について

Heat evolved during Sorption of *m*-Cresol by Sodium Acetate

根 来 健 二*

Kenji Negoro

要旨 酢酸ソーダの *m*-クレゾール収着現象を解明するため結合エネルギー及び収着熱を工業的に用いられる濃度範囲において測定した結果、収着の原因は全く熱的平衡にもとづくものであつて *m*-クレゾールと酢酸ソーダの結合エネルギーは *m*-クレゾールのモル当り約 6~8 kcal であることを認めた。

前報¹⁾で酢酸ソーダのクレゾール収着現象の梗概を述べたが本報では熱的關係を検討した。まず酢酸ソーダの水に対する溶解熱を利用して *m*-クレゾールと酢酸ソーダとの結合エネルギーを測定して酢酸ソーダのエネルギー単位を決定し、次でベンゼン中で酢酸ソーダが *m*-クレゾールを収着する際の発生熱を測定してこの発生熱がほぼ *m*-クレゾール収着量に比例する事を明らかにした。

実験の部

(1) *m*-クレゾールと酢酸ソーダの結合エネルギーについて 酢酸ソーダの *m*-クレゾール収着物は多量の水によつて *m*-クレゾールと酢酸ソーダの水溶液に解離しその際発熱する。したがつて熔融酢酸ソーダの溶解熱および酢酸ソーダの *m*-クレゾール収着物の溶解熱を測定すれば第1図から *m*-クレゾールと酢酸ソーダとの結合エネルギーを計算できる。

第1図 酢酸ソーダのエネルギー単位図

よつて著者は下記第2図に示す簡易熱量計を用いて温度変化を測定し発熱量を求めた。

第2図 熱量計図

実験及び考察：真チュウ製ビーカー中に室温になつた蒸留水 125 cc を入れて装置を組立てかきまぜながらバックマン温度計で一定時間ごとに温度を測定し、平衡温度 20.52°C になつた後(約 1 hr 要す)、この温度の酢酸ソーダ 7 g を 20 秒以内で試験管の底を抜いてビーカー内部に落下させ、温度上昇を読んでこれから酢酸ソーダの溶解熱を計算し²⁾ 355.9 cal (酢酸ソーダ 1 モル当り 4.18 kcal) の値を得た。次に *m*-クレゾール 75.6 g, ベンゼン 100 cc, 熔融酢酸ソーダ 57.4 g を 20°C で 13 hr かきまぜた後こしわけ圧搾した結晶 {収量 98.5 g (*m*-クレゾール 41.1 g 含む)} の中 20 g を取りベンゼン

* 大阪市立工業研究所 (大阪市北区北扇町)

30 cc を加えてよくかきまぜ、充分にしわけ圧縮したもの〔収量 17.4 g (クレゾール 5.74 g 含む)〕の中 10.48 g (7.0 g の酢酸ソーダと 3.48 g のクレゾール含む) について同様に実験し 129.0 cal の発熱値を得た。別に水 125 cc, 酢酸ソーダ 7.0 g の混液に *m*-クレゾール 3.48 g を入れて発熱量を測定し水により遊離したクレゾールと水との相互作用による項 -11.5 cal (すなわち吸熱) を除去して、酢酸ソーダとクレゾールとの結合エネルギーを計算すると 215.4 cal すなわち *m*-クレゾール 1 M 当り 6.68 kcal, 又は酢酸ソーダ 1 M 当り 2.52 kcal となつた。この値は試料中の酢酸ソーダと *m*-クレゾールとのモル比が 2.62 のときであつたがこの比が 4.17 のとき (即ち酢酸ソーダが多い時) は酢酸ソーダの M 当りの結合エネルギーが小となり (*m*-クレゾール 1 M 当り 8.33 kcal, 酢酸ソーダ 1 M 当り 2.00 kcal), 酢酸ソーダとグアヤコールのモル比が 0.68 のときは酢酸ソーダ 1 M 当り 6.95 kcal (グアヤコール 1 M 当り 4.72 kcal) となり上記 *m*-クレゾールモル比 2.62 のときの 2.76 倍に達した。

試料はすべてベンゼンで洗つているため機械的に付着している *m*-クレゾール (又はグアヤコール) はほとんどないものと考えられ、上記の値は酢酸ソーダと *m*-クレゾールとの結合エネルギーを示すものと考えられる。収着過程では *m*-クレゾールはクレゾールとベンゼンとの溶媒和力とクレゾールと酢酸ソーダとの親和力の大小に従つて両相に分配されるのであるが、このとき収着を起させる原動力はクレゾールと酢酸ソーダとの結合エネルギー (クレゾール 1 モル当り約 6.7 kcal) であり³⁾, 事実この 6.7 kcal はクレゾール自体の水素結合のエネルギー⁴⁾ 及び拡散のための活性化エネルギー⁵⁾ よりも大であるゆえこれらの抵抗を排除して収着が起ると考えられる。

一方酢酸ソーダを中心に考えるとクレゾールを収着して親和が起ると付加物の酢酸ソーダについてのエネルギー準位が低下し (第1図参照) 少しずつ安定化し収着がそれ以上起らなくなり平衡に達すると考えられる。

(2) 溶液中における収着熱について

実験及び考察: 500 cc の三口フラスコにかきまぜ器, 温度計, コルク栓を付し, 内部に 250 g/l の *m*-クレゾール (又はグアヤコール) ベンゼン溶液 100 cc を入れ, 外温と等しくした後硝子綿ですつかり三口フラスコを囲み, 15分そのままかきまぜた後できるだけ速かに内温と同温の粉末熔融酢酸ソーダを太口の漏斗で投入 (30秒要す) 直ちにコルク栓をしてよくかきまぜ, 投入後の時間に対して温度上昇を読んだ。 *m*-クレゾール及

びグアヤコールに対する実験結果を第3図に示す。(○, △) *m*-クレゾールに対しては全時間にわたりほとんど発熱なきゆえ結果を省略した。)

投入時温度 全部 29.4°C

- (イ) 曲線 I, II, III *m*-クレゾール
酢酸ソーダ添加量
曲線 I, 19.0 g, II, 38.0 g, III, 57.0 g
(ロ) 曲線 IV グアヤコール
酢酸ソーダ添加量 16.5 g

第3図 発熱経過図

m-クレゾールのとき, 酢酸ソーダ量を増加すれば発熱は多くなるが 1:2 以上は全モル数に比較して発生熱量は少ない。これは或程度収着が起るとクレゾール濃度が小となり急に収着能力が低下し酢酸ソーダのモル数は多くなつても有効に収着に使用されていないゆえであると考えられる。

一般に発熱と収着量と比例的な関係がある事が前報¹⁾ 第1表 (収着速度の表) と比較した結果明らかとなつた。

グアヤコールの著しい発熱はカギ原子の酸素を2個持つゆえ親和力が多く作用するゆえと考えられる⁶⁾。

結 論

i) *m*-クレゾールと酢酸ソーダとの結合エネルギーを測定し, この結果から収着がエネルギー平衡にある事を述べた。

ii) 酢酸ソーダが *m*-クレゾールを収着するときの発生熱は収着量とはほぼ比例関係がある。

終りに当り終始御懇篤な御指導並びに御援助を賜った本所増山八郎博士に衷心より謝意を表する。

(昭和 29 年 11 月 26 日受理)

文 献

1) 根来：本誌，13，269 (1955)

- 2) 飯島：物理化学実験法，p. 252 (1947) 裳華房
- 3) 井本：有機電子論 I，p. 95，128 (1953) 共立出版
- 4) 関：化学と工業，6，226 (1953)
- 5) 東，広田：理論有機化学，p. 289 (1952) 朝倉書店
- 6) Eugen Mueller：Neuere anschauungen der Organischen Chemie p. 66 (1940)

羊毛防虫剤の研究 (第 20 報)

Studies on the Moth-Proof Agents for Wool (XX)

クロルナフタリンスルホンアミド類の防蝕効果

松 井 弘 次*

Kōji Matsui

要旨 羊毛防蝕剤合成々分としてナフタリン系塩素一官能基型誘導体が適当であるかを明かにするため、種々のクロルナフタリンスルホンアミド類を合成しヒメカツオブシムシに対して蝕害試験をした。これ等の化合物は一般に効果不十分であり、1,4-誘導体が稍相良好であつたがベンゼン系化合物に比し低劣であつて、ナフタリン系化合物を防蝕合成成分として用いる事はベンゼン系化合物の場合に比し特に長所はないものと推察された。

羊毛防蝕剤として現在種々の系統の化合物があり、それらは主として含塩素芳香属化合物よりなり原料はその種類によつて異なるが、例えばクロルフェノール、クロルアニリン、クロルベンゼンスルホン酸、クロル安息香酸その他等が用いられ、有効物質はいずれの場合も塩素原子を官能基に対し *o*-位 (モノクロル置換体) あるいは 3,4 位 (ジクロル置換体) に有する。これら諸成分の組合せによるもので¹⁾ 市販品 Eulan 或いは Mitin もこれらの組合せにより形作られている。

この位置関係はベンゼン系化合物を取扱う上に重要で現在迄のところ有機羊毛防蝕剤は芳香核として殆んどベンゼン系誘導体のみの組合せにより合成されている。

ナフタリン誘導体に就いては羊毛防蝕剤研究の端緒をなしたと云われている Martius Yellow の防蝕性が著

等、簡単な誘導体に就いての記載があるが、ナフタリン誘導体の繊維親和性防蝕剤の合成への利用或いはその検討の結果は未だ明らかにされていない。

Martius Yellow によつて代表されるニトロフェノール類の化学構造とその防蝕性との関係に就いて、ナフタリン系においては 1-位の 水酸基と 4-位のニトロ基の組合せが効果発現に必須であることを知り得たが、同様な関係はベンゼン系誘導体においても成立し 2,4-ジニトロ-1-ナフトール、4-ニトロ-1-ナフトールに対応した 2,4-ジニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール等が何れも効果良好であつたのに対し、2-ニトロ-1-ナフトール、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール等は不良であつた。(但し、処理法、試験法及び効果判定法は第 5 報と同じ。ヒメカツオブシムシを対象とし効果の数字は 3 回の試験の平均である)

以上の結果並びに 5-クロルサリチル酸に対応した 4-クロル-1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸或いは 2,4-ジク

* 群馬大学工学部有機合成化学教室