

硝化反応機構の研究（第一報）

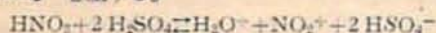
〔昭和26年4月20日受理〕

吉田銀次郎・長田英世

（九州工業大学薬物教室）

I 緒言

硝化反応機構に就ては従来多くの研究報告があるが、その多くは混酸の構造や硫酸の作用を主として検討したもので、それより派生的に硝化の機構を論じたものが多い。現在考えられている硝化機構は混酸中に於ける硫酸及び硝酸の相互作用に依り生成されるイオンと被硝化物との反応であると考えられるので、硫酸は硝酸に比較して強酸であるので、混酸中に於ては硝酸は塩基として作用し、その結果次式に従い、Nitronium Ion NO_2^+ を生ずる。



又は



この NO_2^+ は強い求電子イオンであるので、これと被硝化物との間にイオン反応が生じ、その結果ニトロ化合物が生成せられる。又従来均一系反応として扱われる反応が主として研究されているが、芳香族化合物の内ベンゼンの場合の如く明らかに混酸上均一に混合し難いものは不均一系反応として取扱われなければならない。従つて反応機構を考察する場合に於ては、不均一系の反応であることを考へて、溶解（或は拡散）現象を考慮に入れ、その機構を解明しなければならぬと思われる。

筆者達は本報告に於て被硝化物としてベンゼンを主として用い、混酸に依る硝化機構を溶解等の方面より新に考察してみようと思う。

II 実験方法

ベンゼンは最純の試薬を用い、之を 5.4°C で冷却凝固させ更に再蒸留して精製し、その 10 g を採つて試料とした。

硫酸は純硫酸比重 1.841 (15°C) のものを、硝酸は純硝酸比重 1.420 (15°C) のものを試料に用いた。

混酸組成は Marshall 記載に従い、成分比 H_2SO_4 55.32% HNO_3 30.40% H_2O 14.28% のものをつくり、混酸倍率は 3.26 とした。

反応は通常の方法に従つて混酸中にベンゼンを滴下して行い、反応時間、反応温度、攪拌器の回転数等を変化せしめて、その際の混酸中に於ける硝酸、硫酸

量及び反応生成物に附着する硝酸、硫酸量を求めて、反応前に混酸中に含まれる各酸の量との比較を行つて硝化反応過程をしらべた。

III 実験結果

(1) 硫酸量の変化

反応前後に於ける硫酸量の変化を、反応温度と時間を変化せしめて求めた結果分析誤差範囲内に於て、反応前後の H_2SO_4 量には変化はないと認めることが出来た。従つて硫酸は脱水作用、或は NO_2^+ イオンの生成、又はベンゼンの溶解促進効果等に関与するものであつて、直接反応には関与しないと考えることが出来る。

(2) 硝酸量の変化

硝酸量の変化も硫酸と同様に、反応時間、反応温度を変化せしめて求めた。之を表 1 及び図 1 に示す。

表 1 硝酸減少量 (g)

反応時間 (min)	反応温度 ($^\circ\text{C}$)				
	5	10	15	20	30
30	7.78	11.20	12.65	13.75	14.75
40	10.42	13.28	14.22	15.18	15.55
50	12.28	14.48	15.84	-	-

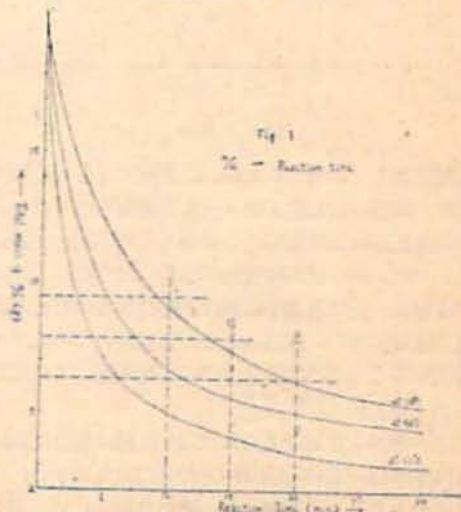


図 1

この表及図から明らかなように同一反応時間に於ては反応温度が高い程、硝酸の減少即ち反応は急速に進行する。次にこの反応が一次反応であるか、或は二次反応であるかを知る為には反応速度恒数を求めてその値が一定なるものを以て反応次数とした。

その結果は表2及び表3の如くとなる。

表2 一次反応の場合のkの値 (min⁻¹)

反応時間 (min)	5	10	15	20	30
40	0.157	0.116	0.091	0.075	0.055

表3 二次反応の場合のkの値 (min⁻¹)

反応時間 (min)	5	10	15	20	30
30	0.591	0.640	0.648	0.672	0.685
40	1.045	1.080	1.065	1.095	1.090

これらの値を図示したものが図2である。之等を比較して一次反応としてkの値の変化は大きすぎる故、

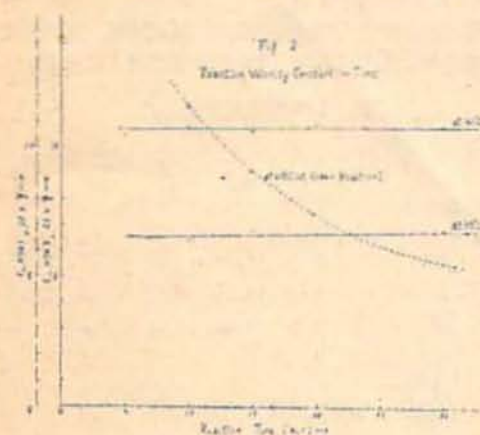


図2

一次反応としては考えられない。二次反応として取扱った場合、時間に依る値が略々一定と考えられるので、この硝化反応は二次反応として考えるのが良いと思われる。但しkの値が時間軸に平行にならないのは後述する様に、反応過程中に於ける攪拌速度の変化、及び反応温度が40°C附近になると赤褐色のNO₂ガスが発生すること等の実験条件の一定化困難の為に生じたものと思われる。

以上の事から従来考えられていた様に硝化反応はR·H+HNO₃=R·NO₂+H₂Oなる二次反応が行われるものであることを確認した。次にこのkの値は表3によつて明らかな様に温度と共に変化するものである

から Arrhenius の式 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ (Eは活性化 Energy) に表3の値を入れて、活性化 Energy を求めると 10.6 kcal となる。一般の中性分子とイオンとの反応の程度は大抵 10 kcal order のものであるから、ベンゼールのような中性分子と Nitronium Ion NO₂⁺ のようなイオンとの反応に於ける値としては妥当と思われる。

IV 溶解理論に基づいた硝化反応の考察

以上述べた事項は既に以前より多数の研究者によつて取扱われた問題である。然しながら前述の様に硝化反応は不均一系の反応であり、Lewis 及び Suen 氏はベンゼールの硝化反応は主として混液中で起こせられるといひ、又 Bennett 氏は硝化反応速度は混液中に於て硝化せられる可き物質の溶解効果に第一に支配せられ、次で多量の硫酸により硝酸が解離して出来た Nitronium Ion NO₂⁺ によつて左右せられると云つて居るからこれら三氏の説を考えれば、硝化に第一に必要なことは被硝化物或は生成物の混液中への溶解であると考えられる。そこで筆者達は実験的に溶解が如何に反応に影響を与えるかに就て観察を加えてみた。

(1) 写真に依る方法

バンクろ乾板を用いて、ベンゼール、トルナール、フェノール等を夫々前述の混液中に静かに滴下して、その際に生ずる反応の変化を観察し且つ写真に撮つてみた。そのうちの代表的なものを図3として示す。三物質は共に同様な反応過程を示すが、フェノールはその反応が極めて急激である。これはOH基のような強い求核基が存在する為である。



図3

例をベンゼールにとつてその過程を示すと、ベンゼールを滴下して数10秒すると溶解層と思われる層が混液中に出来、次第にその層の厚さが増す。この層がある程度迄形成せられると、この溶解層に於て反応が起せられ、時間の経過と共に次第に反応が激しくなると共に、生成せられたニトロベンゼールはベンゼール層と溶解層との中間に次第に層状を作る。このニトロベンゼール層が厚くなるにつれて、ベンゼールの混液中への溶解が抑制せられ、反応は次第に衰えて遂に停止する。こ

の反応が停止した系に攪拌を行うと又前述と同様な反応を繰返す。即ち硝化反応は被硝化物質の溶解層が出来て急激な反応を生起するものであると思われる。

(2) 溶解度と反応速度との関係

次にベンゾールの混酸、硫酸、硫酸に対する溶解度、及びニトロベンゾールの混酸に対する溶解度を求めてみた。この結果を図示したのが図4である。

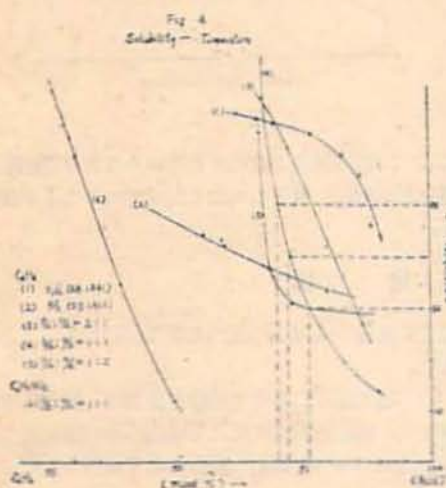


図 4

この図から明らかなように本実験に使用した硫酸 (s.g. 1.420) の方が硫酸 (s.g. 1.841) よりもベンゾールに対する溶解能は大である。然るに硫酸にそれより溶解能の低い硫酸を加えた混酸はベンゾールに対して元の酸よりその溶解能が硝化温度範囲 (20°~40°C 附近) に於ては大である。これは Bennett 氏が混酸中に於ける硫酸の作用として第一に提唱した点であつて、この溶解作用の原因を探究する為、別に混酸の電導度を測定したがその値は、硫酸硫酸単体の場合とは異なり、又混酸が isohydric ion の溶液を形成するものとして求めた理論電導度とは偏差が大である。このことから、何か特に溶解能の大なる物質が生成せられるのではなからうかと思われる。尤もこの溶解度曲線はニトロベンゾールの混酸に対する溶解度を示すものではないかと思われるが、夫であるとしても硝化反応の際ベンゾール表面に生成するニトロベンゾールの溶解度が大きければ、それだけ未反応ベンゾールと混酸との接触量が大きくなり従つて硝化速度に影響を及ぼすと考えられる。

次にベンゾールと混酸との温度変化によるベンゾールの溶解度を図4より求めてその比を探ると次の様になる。Sはその温度に於ける溶解%を示す。

$$S_{30}:S_{40}:S_{50}=4.7:5.5:5.9$$

$$=1:1.17:1.25$$

即ち 30°C に於ける溶解度を 1 とすれば 40°C に於

ては 1.17 倍、50°C に於ては 1.25 倍となる。

又表1に示した同一時間に減少する硝化量を、30°C に於けるものを 1 とし、40°C 及び 50°C に於ける比を求めると表4のような値を示す。

表 4 反応量の比

反応時間 (min)	反応温度 (°C)		
	10	15	20
30	1	1	1
40	1.18	1.13	1.11
50	1.32	1.25	1.20

表4の値と溶解能比は大體に於て一致するように見える。従つて溶解度と反応速度とが Bennett 氏の述べたように相互に関係があるようであるが、この点に関しては実験数が僅少である為更に検討を加えて確める必要があると思ひ、目下実験中である。

(3) 溶解に要する賦活 Energy

上述の場合の溶解現象を理論的に取扱う為次に述べるような仮定を設ける。溶解飽和層ではベンゾールは飽和して居り、NO₂⁺ とベンゾールの反応速度が拡散速度に比して非常に速いものとする。

今一般の拡散式を用いて、濃度が dc だけ異なる二つの溶液が dc なる距離を距てて相接しているとすその接触面積を q とし、濃厚な溶液から稀薄な溶液に向い、 dt 時間に拡散して行く溶質の量 dm は次式によつて示される。

$$dm = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt \dots (1) \quad D \text{ は拡散係数}$$

硝化反応の場合、攪拌状態が一定であれば q 一定、溶液飽和層に於てはベンゾールの濃度は温度が一定であれば混酸の組成によつて決まる。その中のベンゾールの濃度は従て一定であり、一方反応した層では上の仮定によつて未反応のベンゾールは存在しないから拡散層に於けるベンゾールの濃度勾配 $\frac{dc}{dx}$ は一定であると考えられる。従つて (1) 式は

$$dm = -D \cdot C \cdot dt \quad C \text{ は恒数} \dots (2)$$

故に t 時間後に於ては式 (2) を積分して $m = -D \cdot C \cdot t$ 、よつて $D = -\frac{m}{t \cdot C}$ 、即ち溶解拡散した溶質量 m が一定である場合には $D \propto \frac{1}{t}$ となる。

一方 D なる拡散係数は Arrhenius の式と同型で示されるから

$$\frac{d \ln D}{dT} = -\frac{A}{RT^2} \quad (A \text{ は拡散賦活 Energy})$$

$$\therefore \ln D = -\frac{A}{RT} + C$$

こゝに $D \propto \frac{1}{t}$ なる関係を入れ、温度と拡散時間との関係を求めると

$$\log \frac{1}{t_1} - \log \frac{1}{t_2} = -\frac{A}{4.574} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

こゝで同一減少硝酸量に於ける温度と時間との関係を求める為図1から、次の表5に示す場合の温度と時間との関係を求めて賦活 Energy を求めた。

表5 賦活 Energy の計算値

反応温度 (K)	硝酸残量 (g)			賦活 Energy (Kcal)
	9.46	7.88	6.3g	
323	2.8	4.0	9.0	11.2
313	5.0	7.2	13.6	11.5
303	9.0	11.5	19.0	11.3

以上の値から溶解に必要な賦活 Energy は 11.3 kcal となる。この値と最初に二次反応として取扱った活性化 Energy とを比較すると、大体に於てその値は近いものであることが判る。従つて前述の仮説は適切でないことが証明せられ、硝化反応速度を律するものとしては、化学反応速度と拡散速度とが同程度に関与することになる。(本実験に於て同一温度に於ける計算値即ち $e^{-\frac{11000}{RT}}$: $e^{-\frac{11300}{RT}}$ より反応速度の方が約3倍大であるが、実際問題としては異速度は同一のものとする。) よつて硝化反応速度を決定する場合には、従来の如く単に二次反応による速度係数を求めるのみでは不充分であつて、拡散速度も考慮に入れて別の式を立てなければ、硝化反応過程を完全に表わすことが出来ないことが明となつた。又以上のことより Gillespie と Bennett との説を併せて考えれば硝化反応の機構が解明せられることになるとと思われる。

(4) 接触表面積の変化による硝化速度

上述の様に界面反応を考える場合に於ては、接触表面積の変化によつて当然反応速度が変化することは明らかである。之を実験的に確かめる為、攪拌器の回転数を変化せしめて、反応時間及び温度を一定として硝酸の減少量を求めたものが表6である。之を圖示したものが図5である。

表6 回転数による硝酸変化量
(反応温度 40°C, 反応時間 10 分)

回転数 (min)	0	300	450	600
反応硝酸量 (gr)	10.70	12.28	13.28	14.05

攪拌の回転数と反応量は殆んど直線的の関係にある。(600回以上の実験は行ななかつたが、更に攪拌数を上昇せしめたら、反応の極大な点があり、反応速度が殆んど変化しない点が存在するであろう。) この攪

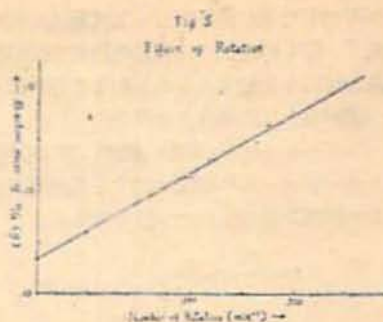


図5

拌によつて反応過程が変化するという事は界面反応が硝化反応過程に於ける大なる因子であることを証明する。

V 結 論

以上の実験から以下に述べる事項が結論として考えられる。

(1) 硝化反応に於ける硝酸の役割は、反応に直接関与せず、被硝化物或は反応生成物の溶解促進効果、Nitronium Ion の生成、脱水作用等を行うものである。

(2) 硝化反応は被硝化物が混液へ溶解する事に始まり、溶解層が生成して後始めて均一系と考え二次反応として取扱われるものであつて、初期段階に於ては不均一系反応の取扱ひをせねばならない。

(3) 硝化反応の律速段階は化学反応と溶解とが同程度に関与するものであつて、反応速度式としては両者を併せて考えた式を用いなければならぬ。従来用いていた二次反応式だけでは速度式としては不充分である。

(4) 硝化反応に溶解が関与するから、界面反応を考えてみると、接触表面積に依つても反応速度が大いに影響を受けることが証明せられた。

(5) 吾々の実験により反応機構としては Gillespie 氏と Bennett 氏の説を併せて考えれば、その反応機構を充分に説明することが出来ることが明となつた。

終に理論方面に於て種々御援助を賜つた本学長谷川教授、実験補助の龜石助手、伊藤研究生、學生國重信光、森永繁の諸氏に深甚な謝意を表す。

文 献

- 1) 小方芳郎: "有機反応論" p164.
- 2) Gillespie & Millen: Quart. Revs. 2 277~306 (1948).
- 3) Marshall: "Explosives" vol.1 235 (1917).
- 4) 千谷利三: "化学反応" 下巻 315.

- 5) Lewis & Suen: Ind. Eng. Chem. 32 1055 (1940).
 6) Bennett: Chem & Ind. 235, No. 15 (1949).
 7) ibid.
 8) J. Creighton: "Principle Application of Electrochemistry" vol.1 354 (1948).
 9) 当教室 (未発表)
 10) Crooks & White: Chem. Eng. Progress 46 249 (1950).

Studies on the Mechanism of Nitration

By G. Yoshida & H. Osada

Nitration as the heterogenous process was studied.
 Rate of nitration depends on the solubility of the material to be nitrated, and on the production of nitronium ion.
 At first the material to be nitrated dissolves into the acid phase and then the homogenous diffusion phase is formed before nitrating reaction occurs.
 The roles of sulfuric acid in the mixed acid are as follows:
 (1) production of nitronium ion from nitric acid,
 (2) acceleration of the solubility of the materials to be nitrated,
 (3) dehydration reagent of nitration.
 The mechanism of nitration will be explained by combining Bennett's theory with Gillespie's one.
 (Kyushu College of Technology)

爆 破 論 (その二)

有限円筒薬包の爆発

(昭和 26 年 6 月 28 日 受理)

山 家 信 次

(日本カーリット株式会社)

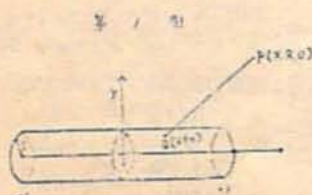
筆者はさきに等方性物質内の一点に於ける球形装薬の中心より任意の距離 r に於ける点 P に働く内部応力は r^{-3} に比例すること (工業火薬協会誌 10 卷 51 頁) を述べたが、次に輻型装薬の場合につきこの理論を拡張して、その等ポテンシャル曲面を見出した (工業火薬協会誌 10 卷 110 頁)。

本報文は有限の円筒薬包の爆発による等ポテンシャル曲面の算出であつて円筒座標に於て第 1 図に示す如く軸方向を x 、半径方向を r とし有限円筒を

$$x \text{ は } -1 \leq x \leq 1$$

$$r \text{ は } 0 \leq r \leq \rho$$

とすれば任意の一点 $P(X, R, O)$ に於ける円筒内のポテンシャル $\phi(R, X, O)$ は円筒内の任意の点 $Q(x, r, \varphi)$ のポテンシャルに就き半径 ρ 以内 x を -1



から +1 まで積分することによつて見出される。即ち

$$\phi(R, X, O) = \int_0^\rho r dr \int_{-1}^1 dx \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{(X-x)^2 + R^2 + r^2 - 2Rr \cos \varphi} \dots \dots (1)$$

この積分は柳川嶺幸氏の好意によつたものであるが、その結果は

$$\begin{aligned} \frac{\phi(R, X, O)}{\pi} = & (X+1) \log \{ (X+1)^2 - (R^2 - \rho^2) \\ & + \sqrt{(X+1)^2 + 2(R^2 + \rho^2)(X+1)^2 + (R^2 - \rho^2)^2} \} \\ & - (X-1) \log \{ (X-1)^2 - (R^2 - \rho^2) \\ & + \sqrt{(X-1)^2 + 2(R^2 + \rho^2)(X-1)^2 + (R^2 - \rho^2)^2} \} \\ & + 2 - 2 \log 2 - 2[(X+1) \log(X+1) \\ & - (X-1) \log(X-1)] \\ & - \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\sqrt{1 + \left(\frac{R+\rho}{X-x}\right)^2} \sqrt{1 + \left(\frac{R-S}{X-x}\right)^2}} - (R^2 - \rho^2) \\ & \int_{-1}^1 \frac{dx}{(X-x)^2 \sqrt{1 + \left(\frac{R+\rho}{X-x}\right)^2} \sqrt{1 + \left(\frac{R-\rho}{X-x}\right)^2}} \dots \dots (2) \end{aligned}$$

1) 東大第一工応用数学, 計算は補遺参照