

表面張力を  $\sigma$  ( $\approx 300 \text{ dyne/cm}$ ), 重力の加速度を  $g$  ( $= 980 \text{ dyne/g}$ ) とすると  $r$  と  $r_0$  の間には(1) 式の関係がある。

$$r_0^3 \left( P_0 + \frac{2\sigma}{r_0} \right) = r^3 \left( P_0 + \frac{2\sigma}{r} + \rho_g h \right) \dots\dots\dots (1)$$

これを  $r$  について解けば表面に浮上つたとき半径  $r_0$  になる泡の、深さ  $h$  の所に在るときの半径が求められるが、3次方程式の解は複雑で實用に適しないので  $h$  について解くと直径 0.1 mm 乃至 1cm の泡は深さ 1m, 60cm 及び 30cm の所から浮上つた場合、その直径が夫々約 2, 4 及び 6 % 大きくなると云う結果が得られる。又例えば深さ 50 cm の所に在る直径 1 mm の泡については  $P_0 \sim 1.1 \times 10^6$ ,  $\rho_g h = 1.1 \times 10^5$ ,  $2\sigma/r = 1.2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  で夫々大きさの程度が違い、泡の上昇速度  $v$  に関する Stokes の式

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{g(\rho - \rho_0)}{\eta} \dots\dots\dots (2)$$

(但し  $\eta$  は熔融ガラスの粘度。熔融温度に於いて約 100 c.g.s.)

についてヘッド及び表面張力の項を考慮に入れて計算すると、深さ 1m の所から浮上つた場合表面附近では  $v$  が約 10% 増加すると云う結果になる。即ち(1)式に於ける泡内の氣體の壓力の内ヘッド及び表面張力の項は普通の場合には考慮に入れなくても殆ど差支え無いが、特別な場合として真空中でガラスを熔融する場合の泡の脱出速度はヘッドの項が特に効いて来る。

5) 微小な泡 次に顯微鏡的或はそれ以下の微小な泡では(1)式右邊によりその舉動は殆ど表面張力の項のみに支配される。例えば直径 0.01mm の泡では  $2\sigma/r = 1.2$  氣壓、泡の内容物を假に  $\text{CO}_2$  とし高壓の  $\text{CO}_2$  に接するガラスの表面張力が假に常壓の空氣に接する場合と同程度であるとして計算すると直径約  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}$  で泡内の  $\text{CO}_2$  の密度が熔融ガラスの密度と同程度になり、このような状態に近づけば氣體は分子的に溶解しているものと考えて差支え無い。微細な泡には(2)式より明らかな如く浮力は最早作用せず、直径  $0.1 \mu$  以下の泡は2個が合一しても表面積が減少しないので、融液の表面張力では寄集つて大きな泡に發達する事が出来ない。一般に小さい泡程變形に對する抵抗性が強くなり、ガラスを成形する際大きな泡に比べて變形を受け難い。

6) 結 言 これ等の基本的事項の考察に基いて成形中のガラスの變化を推察する手段として、泡の大きさや形をしらべた結果は次報以下に報告する。

(昭和 24 年 7 月 9 日 受理)

## 24. ニトロナフタリンヂスルフオン酸の Béchamp 還元について

新宮 春男, 松下 秀夫

Béchamp 法によるニトロ基の還元に関しては古くから相當詳細に研究されており、一般に定量的收率を以て還元が行われるものである。然し乍ら、化合物の種類によつては屢々還元

の目的とするアミンの収率が著しく不良となる事がある。特にナフタリン系ニトロ化合物の場合にこの事が多い。斯る還元によるアミン収率の低下の原因は、ニトロ基の還元速度の問題ではなく、主として副反応にあると考えられる。この副反応としては、(1) ニトロ基のアミンへの還元と同時に起るもの、例えばヒドロキシルアミンの中間段階からアゾキ化合物を生ずる反応等、及び、(2) 還元生成物アミンが二次的に變化するもの、例えば還元分裂によるアンモニヤの生成等の二つがある。

Béchamp 還元法に於てこれらの副反応を左右する因子として時間、酸濃度、温度及び添加剤等が考えられるが、特に反応時間の影響は二次的副反応に對して著しく現れる筈である。故に我々は、ニトロナフタリンジスルホン酸の還元に關しての上記諸因子の對應するアミン収率に及ぼす影響を時間的に調べる事によつて、収率低下が孰れの副反応に基くかを明にすると共に、此の種化合物の還元の最適條件を求め様としたのである。

**實驗 試料:** ナフタリンを10~15°C以下でジスルホン化し、更に20~25°Cにて60%硝酸で硝酸化し、一晩放置後氷水中に注ぎ、鹽析により2,4,8-酸を分離後石灰にて中和し、濃縮後分離したニトロナフタリンジスルホン酸鹽(1,4,8及-1,3,8の混合物)を用いた<sup>2)</sup>。試料中の還元可能なニトロ基の含有率は Limpricht 法<sup>3)</sup>で定量の結果83.5%(ニトロナフタリンジスルホン酸として)であつた。

**還元及アミノ基定量:** 試験管中に所定量の鹽酸及ニトロ化合物1molに對して5molの還元鐵(日本藥局方)を混合して1分間煮沸し活性化して後、之に試料を1~2g加へ、一定温度浴に浸し、振盪しながら一定時間加熱還元を行う。反應容器を氷水中にて急冷却することによつて反應を適時中止せしめ、20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>液にて中和し、濾過し、洗滌水と共に100ccに薄めて、その25ccづつを 1/2N-NaNO<sub>2</sub>にて滴定しジアゾ化可能なアミノ基を定量する。

**實驗結果及び其の考察** 酸濃度、温度のアミン収率に及ぼす影響を時間的に調べた結果を第1表に示す。

第 1 表

酸濃度 *	15.6~15.0	15.0~16.0	15.5	2.3 **	2.2~2.5	1.9~2.4	1.2	1.2	1.2~1.3	
温度 °C	93~94	80±1	60±1	93~94	80±1	60±1	93~94	80±1	60±1	
*** 收	15分	52.2	39.6	39.2	43.6	38.8	21.3	53.0	36.9	18.0
	30分	52.8	70.5	51.8	75.7	67.8	51.4	77.1	72.0	65.7
率	60分	39.0	43.9	78.0	20.0	54.5	66.4	58.7	58.9	80.1

\* 酸濃度は HCl %

\*\* 2.3 %は通常の Béchamp 還元用ひられる鹽酸濃度<sup>2)</sup>

\*\*\* 収率アミン収率は Limpricht の定量値を100%として算出した。

第1表より明な様に、ニトロ基の還元速度は甚だ大で80°C以下では約30分、60°Cでは約60分で略々完了する。然し乍ら、還元液中のジアゾ化可能なアミンの含有率は80°C以上の温度では約30分後の極大値を経て速に減少している。しかもこの減少の傾向は酸濃度及び温度が高い程著しくなつてゐる。これよりアミン収率の低下の主原因はアミンの二次的副反応による分解にある事が明かである。事實アミン収率の減少した反應液にはアンモニウムイオンの存在が認められる。然し反應温度60°Cの場合には還元速度は遅くなるが、副反応も比較的抑制せられ、約

60分後に80%の収率になり、その減少も緩かである。

一方に於て NaCl, FeCl<sub>3</sub> 或は一般に Cl<sup>-</sup> イオンの存在の下に酸を添加しないで Péclamp 還元を行いうる事は周知の事である<sup>4)</sup>。依て吾々はニトロナフタリンスルホン酸の場合に二次的副反応を抑制する爲に、低酸濃度に於て食鹽を添加し或は食鹽のみにて Péclamp 還元を比較實驗した。その結果は第2表に示した。

第2表 温度 94~95°C, 食鹽濃度10%

時 間 酸濃度	1 時間	1.5 時間	2 時間	2.5 時間	3 時間
0.25% HCl	70.2%	71.1%	74.0%	80.8%	73.2%
0% HCl	66.8%	73.6%	79.6%	81.7%	78.8%

第2表より低酸濃度に於て或は酸を用いずに食鹽を添加した場合には還元速度は遅くなつてゐるが、二次的副反応は著しく抑制せられ、結局通常の Péclamp 還元による前記の最高アミン収率が安全に達せられる事が判る。

**結 論** 以上要するに、ニトロナフタリンスルホン酸の Péclamp 還元に於けるアミン収率の低下は主として生成せるアミンの二次的還元分解に基くものであり、この二次的副反応は温度及び酸濃度の高くなると共に著しく促進せられる事が明となつた。本研究の結果より、高酸濃度に於ては反応温度60°C以下1時間にて、或は低酸濃度若くは無酸の還元に於ては食鹽添加の下に95°C 2~3 時間に於て最高アミン収率は理論の約80%に達する事が結論せられる。

- 1) Rainkow: Z. angew. Chem **29** 196, 239 (1916).  
Wohl; Ber. **27** 1432, 1815 (1894).
- 2) Fierz David: Grundlagende Operation der Farbenchemie (1938) 35, 162.
- 3) H. Meyer; Analyse u. Konstitutionsermittlung Org. Verb., 750.
- 4) Lyons, Smith; Ber. **60** 173 (1927).

(昭和 24 年 7 月 18 日 受理)

## 25. アセトアルデハイドより アセトンへの接觸的轉換

國 近 三 吾, 太 田 廣 興

アセトアルデハイドと水よりアセトンの氣相反應合成に於けるアセトン收量の向上を目的とし、前研究報告<sup>1)</sup>に於てアセトンの收量良好なる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO を主劑とするもの及びこれらを各種擔體に吸着させた觸媒を用いて實驗を行つた。

**實驗條件** 觸媒量 30cc, 觸媒爐の長さ 30cm, 反應温度 450°C, 試料滴下速度 10cc/hr, 試料使用量約30%アセトアルデハイド水溶液 25cc.