

イオン反應に於ける一次中性鹽作用

松 山 秀 雄

〔I〕 緒論

〔II〕 Brönsted-Debye-Hückel 理論

〔III〕 零型イオン反應に於ける一次中性鹽作用

〔IV〕 Brönsted 理論よりの違背並に最近の研究

〔I〕 緒 論

溶液反應殊に酸鹽基觸媒反應に於て、反應物質に中性鹽を添加する時、反應速度を變化する事實は、古く Arrhenius¹⁾ (1887) の頃より所謂中性鹽作用として良く知られて居た。然し其後斯かる現象に對し、何等決定的な理論的説明が與へられなかつたのであるが、最近に到り強電解質理論の目醒ましい發展²⁾は、遂にこの領域に所謂 Brönsted-Debye-Hückel 理論を生み、從來混沌とせる此の方面も非常に判然として來たのである。之を溶液反應速度理論の進歩過程より見れば、該理論は質量作用の古典法則、反應速度の溫度係數に關する理論に次ぐ劃期的進歩と考へられる。

扱て、同じく中性鹽作用 (salt effect: neutral salt effect) 又は電解質作用 (electrolyte effect) と稱するも、現在では凡そ三種類に區別せられる。即ち①一次中性鹽作用 (primary salt effect) 或は動力學的中性鹽作用 (kinetic salt effect), ②二次中性鹽作用 (secondary salt effect) 或は平衡中性鹽作用 (equilibrium salt effect), ③媒質作用 (medium effect) であつて、この内①は中性鹽の添加により溶質イオン又は分子の活動係數の變化する場合であつて、之は後述の反應速度に對する活動濃度説 (Activity theory) により説明せられる。②は反應に頂る物質が、平衡の移動により其濃度を變ずる場合で、例へば醋酸による蔗糖の轉化に際し、醋酸ナトリウムを加へた場合の速度變化は、醋酸の解離度の變化により説明せられる。③は中性鹽の添加が過大で、從て反應が新たな溶媒にて進行すると考へられる場合で、①の特別の場合と考へられる。Brönsted は溶液反應の動力學的異常性を分つて①一次中性鹽作用②二次中性鹽作用③一般酸鹽基觸媒反應として居るが、この③は又②とも密接な關係にあるものである。

以下、主として Brönsted の理論を述べ、併せて一次中性鹽作用に關する現在迄の主なる諸研究を概括的に紹介しようと思ふ。

〔II〕 Brönsted-Debye-Hückel 理論

(1) 中間複合物説 (intermediate complex theory) による誘導

今 C_A, C_B を夫々 A 及び B なる反應イオンの濃度とするとイオン反應の場合は、

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B$$

にて表はされる質量作用の法則は當てはまらない。又新たな熱力學的函數なる活動濃度 (activity) を用ひた式：

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot a_A \cdot a_B \quad \text{或は} \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot f_A \cdot C_A \cdot f_B \cdot C_B$$

も、反應中一定なるべき k は事實上一定とならない。茲に a は活動濃度、 f は活動係數であ

る。そこで Brönsted²⁾ は次の如き中間複合物説を出したのである。

尙 Bjerrum³⁾ も Brönsted と同様に考へ、後者が不安定な “critical complex” を假定したのに對し、前者は純物理的な “collision complex” を假定したが、結局は考へ方の相違である。

今、 $A+B \rightarrow C+D$ なるイオン反應に於て、その中間に或種の本性不明な中間複合物 (X) が A, B の結合により生成され、更にこの複合物が變化して C 及び D を生ずると考へる。即ち



從て平衡恒數 K は質量作用の法則より

$$K = \frac{a_X}{a_A \cdot a_B} = \left(\frac{f_X}{f_A \cdot f_B} \right) \left(\frac{c_X}{c_A \cdot c_B} \right)$$

扱て、 $X \rightarrow C+D$ の速度は複合物 X の濃度に比例すると假定すると

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot c_X = k' K c_A c_B \left(\frac{f_A f_B}{f_X} \right)$$

茲に $k'K = k_0$ と置けば

$$\frac{dx}{dt} = k_0 c_A c_B \left(\frac{f_A f_B}{f_X} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{即ち} \quad k = k_0 \left(\frac{f_A f_B}{f_X} \right) = k_0 F \quad \dots\dots\dots (2)$$

で、茲に k は速度恒數の實測値で、F 即ち $\frac{f_A f_B}{f_X}$ は動力學的活動濃度因子 (kinetic activity factor) と稱せられ、一定溫度に於ける反應速度はこの F の函數にて與へられる。但し無限稀釋に於ては、活動係數 f は總て 1 となる故に、(2) 式は $k = k_0$ となる。勿論、濃厚溶液や溶媒を全然異にする場合に對する非熱力學的因子は此の場合何等考慮されて居ないから、(1) 式は全く稀薄溶液に限られる。

扱て、この Brönsted 式 (Brönsted formula) を更に發展せしめる爲には、夫々のイオンの活動係數を知る必要がある。Debye-Hückel の強電解質理論の極限律りによれば、25°C に於ける電解質水溶液に於ては

$$\log f = -0.5 z^2 \sqrt{\mu} \quad \dots\dots\dots (3)$$

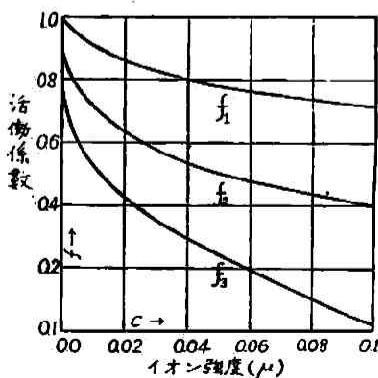
茲に f はイオンの活動係數、z はその原子價、 μ は所謂イオン強度で

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m z^2 \quad \text{或は} \quad \mu = \frac{1}{2} \sum c z^2$$

茲に m, c は夫々イオンのモル濃度及び當量濃度を示す。即ち強電解質のイオンの活動濃度は、イオン強度の平方根の指數函數で、その絶対値はイオンの型式 (ionic type), 換言すれば電荷 z の符號と大さのみによつて定まる。(イオン型の原理: ionic type principle)

今溶解度等より實測せる一價 (f_1), 二價 (f_2), 三價 (f_3) のイオンの活動係數の平均値を、イオン強度 μ に關して圖示すれば第一圖の如くなる。然し (1) 式の f_A, f_B, f_X の、實際の反應に於ける値を求める事は困難なる故に、上述のイオン型の原理に基き近似的に (1) 式を吟味してみると、第一表の如き反應型に於ては、第一圖の f 値を

第 一 圖



入れると第二圖の如くなる。斯かる豫め推測される中性鹽作用は、實際 Brönsted²⁾ 等の多くの實驗結果とその傾向に於て先づ良き一致を示す。

第一表

反 應	F	型 式
$A^{\circ} + B + n \rightleftharpoons X + n$	$f_0 f_n / f_n$	0
$A^{+} + B + \rightleftharpoons X^{++}$	$f_1 f_1 / f_2$	I ₁
$A^{++} + B + \rightleftharpoons X^{++}$	$f_2 f_1 / f_3$	II ₁
$A^{+} + B^{-} \rightleftharpoons X^{\circ}$	$f_1 f_1 / f_0$	VI
$A^{++} + B^{-} \rightleftharpoons X^{+}$	$f_2 f_1 / f_1$	VII ₁
$A^{+++} + B^{-} \rightleftharpoons X^{++}$	$f_3 f_1 / f_2$	VIII ₁
$A^{++} + B^{--} \rightleftharpoons X^{\circ}$	$f_2 f_2 / f_0$	IX ₁
$A^{+++} + B^{--} \rightleftharpoons X^{+}$	$f_3 f_2 / f_1$	X ₁

更に此の吟味を定量的に行ふ爲に(3)を用ひると

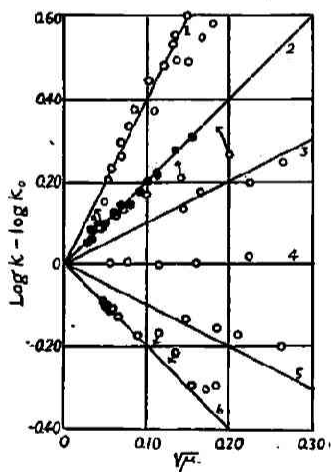
$$\log F = \log f_A + \log f_B - \log f_X = -0.5(z_A^2 + z_B^2 - z_X^2) \sqrt{\mu}$$

茲に $z_X = z_A + z_B$ なるを以て

$$\log F = z_A z_B \sqrt{\mu}$$

$$\therefore F = 10^{z_A z_B \sqrt{\mu}}$$

第三圖



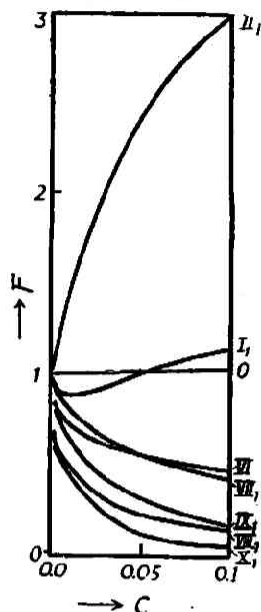
1. $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++} + \text{Hg}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{++} + \text{HgI}_2$ (二分子反應).
2. ○印: $\text{CH}_3\text{BrC}(\text{O})-\text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}_2\text{O}_3\text{COO}^- + \text{Br}^-$.
●印: $\text{S}_2\text{O}_3^{--} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{--}$ (二分子反應).
3. $[\text{NO}_2 = \text{N} - \text{COOC}_2\text{H}_5]^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{--} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
4. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{OH}^- \rightarrow$ 轉化糖.
5. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$.
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++} + \text{Br}^-$.

(2) 統計力學的誘導¹⁾

(i) Christiansen⁷⁾ の誘導

稀薄溶液に於ける不活性溶媒中の二分子反應速度式は次式にて與へられる。

第二圖



從て(1)より

$$\frac{dx}{dt} = k_0 c_A c_B \cdot 10^{z_A z_B \sqrt{\mu}} \quad \text{..... (4)}$$

$$\text{或は} \quad k = k_0 \cdot 10^{z_A z_B \sqrt{\mu}} \quad \text{..... (5)}$$

$$\text{或は} \quad \log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{\mu} \quad \text{..... (6)}$$

即ち反應速度はイオン強度の平方根の指數函數で示される。若し $z_A = 0$ なれば $z_A z_B$ の因子は消え、A, B が同符號なれば $z_A z_B > 0$, 異符號なれば $z_A z_B < 0$ で、今 $\log k$ を $\sqrt{\mu}$ に關し圖示すれば、傾斜が $z_A z_B$ なる直線が得られる筈で、實際種々の反應に就き La Mer⁵⁾ の調べた結果は、第三圖に示す通りである。即ち溶液が非常に稀薄な場合及び電荷が低い場合に

のみ、Brönsted 理論が良く適合する事が分かる。之はイオン型の原理即ち Debye-Hückel の極限律が極く稀薄な溶液(約 $\mu < 0.01$)にのみ適用されるからである。

$$v = C_A C_B Z_{AB} \sqrt{T} e^{-E/RT} \quad (7)$$

茲に Z_{AB} は C_A, C_B の濃度に無関係な、反應に特有な恒數、 T は絶対温度、 E は活性化エネルギー。然し、イオン反應に於ては瓦斯反應と異なり、反應物質の衝突數に對して、特にイオン間牽引力 (interionic attraction force) を考慮する必要がある。強電解質理論によれば、イオンの分布は不均一であつて、Boltzmann の分布則によれば、 A イオンから r の距離にある B イオンの平均濃度 C は

$$C = C_B e^{-(z_B \varepsilon / kT) \phi_A} \quad (8)$$

茲に C_B は全溶液に於ける B イオンの平均濃度、 z_B は B イオンの原子價、 ε は電氣素量、 k は Boltzmann 恒數、 ϕ_A は A なる中心イオンから r なる距離に於ける平均ポテンシャルで、Debye-Hückel によれば

$$\phi_A = \frac{\varepsilon z_A}{Dr} e^{-\kappa r} \quad (9)$$

茲に z_A は A イオンの原子價、 D は媒質の透電恒數、 κ は

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \sum n z^2} \quad (10)$$

茲に n は 1 c.c. 中のイオン數。今 (9) なる ϕ_A の近似式を入れた (8) を、(7) の C_B に代入すると、25° に於て

$$\log k_0 = \log k_0' - \frac{z_A z_B (3.06)}{r} + z_A z_B \sqrt{\mu} \quad (11)$$

が得られる。之は Brönsted の式 (6) と r (反應の瞬間に於ける二個のイオン電荷の最接近距離) を含む第二項のみ異なるが、この項は濃度に無関係であるから、 r 一定なれば k_0' 中に含まれる。

之を要するに、Christiansen は Brönsted 等の不安定な中間複合物に對し、單に反應イオンの衝突數のみに注目したので、例へば同符號イオンの反應に、不活性な鹽類を加へた場合の速度の上昇を、之と異符號の不活性イオンの近傍に於ける反應イオンの濃度が、局部的に増加し、從て反應イオンの衝突數が増加する爲と考へるのである。從て La Mer 及び Fessenden⁹⁾ の實驗(後述: [IV](1)) の示す如く、中間複合物に對し異符號の多價イオンの存在が、反應速度を著しく増大する事も當然考へられるのである。

(ii) Scatchard¹⁰⁾ の誘導

Scatchard は Christiansen の衝突數に對して“衝突複合物” (“Collision complex”) の濃度 (C_X) を問題にし、この濃度は A 分子の全濃度に、 A 分子から r の距離にある B 分子の平均濃度を乗じた積に比例すると考へる。茲に言ふ r は複合物に特有な A, B 分子の接近距離である。從て濃度 C_X は

$$C_X = K'' C_A C_B e^{-(z_B \varepsilon / kT) \phi_A} \quad (12)$$

で、 ϕ_A に Christiansen の場合の (9) より近似的な式を用ひる。即ち

$$\phi_A = \frac{z_A \varepsilon}{Dr} e^{-\kappa r} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \quad (13)$$

茲に a は、 A イオンに他のイオンの接近する最短距離である。斯くて無限稀釋 ($\kappa=0$) の場合は

$$a_X = K'' a_A a_B e^{-\varepsilon^2 z_A z_B / l kT} \quad (14)$$

茲に a_A, a_B, a_X は、イオン A, B 及び複合物 X の夫々の活動濃度を示す。更に活動係数の定義 ($f=a/c$) を用ひ、又 $r \rightleftharpoons a$ と置いて近似計算を行ふと

$$\ln \frac{f_A f_B}{f_X} = \frac{e^2 z_A z_B}{DkT} \kappa \dots\dots\dots (15)$$

が得られ、之を(1)に代入し夫々に適當な數値を入れる時は、結局(6)の Brönsted 式を導く事が出来る。

[III] 零型イオン反應に於ける一次中性鹽作用

$A^2 + B^{-2} \rightarrow$ の反應は、非常に稀薄な溶液の場合は Brönsted 理論に従ふが、更に濃厚な溶液の場合は影響する因子が多く、充分判つて居ない。之に反し、 $A^0 + B^2 \rightarrow$ 型式の所謂零型の反應に對する中性鹽作用の研究は、廣く行はれて居る。この場合の反應速度の變化も、(1)により同様に説明するのであるが、之が爲には大なるイオン強度に於ける、イオン及び中性分子の活動係数を必要とする。

① Debye 及び MacAulay¹¹⁾ 並に Scatchard¹²⁾ に依れば、非電解質の活動係数 f_A は、一般に次式で與へられる。

$$\log f_A = b/\mu \dots\dots\dots (16)$$

茲に b はイオン半径の値により定まる恒數。又 Debye-Hückel の極限律(3)が適用出来ない様な、濃厚溶液に於けるイオンの活動係数 f_B に對しては、Debye-Hückel¹³⁾ 及び Harned¹²⁾ により

$$\log f_B = -0.5 z^2 \sqrt{\mu} + \beta/\mu \dots\dots\dots (17)$$

茲に β はイオン半径に近似的に逆比例する、各イオンに特有な恒數である。

Brönsted は(16)及び(17)の活動係数の値を(2)に入れて

$$\log (k/k_0) = \mu (b + \beta_B - \beta_X) \dots\dots\dots (18)$$

を得たが、實際から式で示される如き指數函数的中性鹽作用 (exponential salt effect) は、鹽酸による Acetal の加水分解¹⁴⁾ の場合等に見られる。然し零型の反應、特に水素イオンにより促進される加水分解反應に於ては、實際上寧ろ直線的中性鹽作用 (linear salt effect) が現れる。¹⁵⁾ 之に對し Brönsted は次の如く説明する。即ち(18)に於て $(b + \beta_B - \beta_X)$ が小なる時

$$k/k_0 = 1 + \mu (b + \beta_B - \beta_X) \dots\dots\dots (19)$$

此の式に於て b は普通正の値を取り、又 β はイオンの半径に逆比例するから、水素イオンによる觸媒反應の場合 $\beta_B > \beta_X$ で、結局之に依つて直線的な正の中性鹽作用の存在が推測される。

② Scatchard⁶⁾ に依れば、非電解質(B)の活動濃度に對する電解質(A)の影響を現す Gross¹⁵⁾ 並に Debye¹⁶⁾ の關係式を用ひる時は、複合物の濃度 (C_X) に對し

$$C_X = K C_A C_B f_B \dots\dots\dots (20)$$

なる關係が得られる。即ち此の場合の反應速度變化は、非電解質の活動係数にのみ支配される。之は稀薄溶液の場合、(19)に於て $\beta_B = \beta_X$ と考へられる事から Brönsted の結論とも一致する。

③ 然し乍ら、斯くの如く單に非電解質の活動係数のみでは説明出来ない場合が可成多い^{6), 15), 17)}。Harned¹⁵⁾ は HCl-MCl の濃厚溶液に於ける HCl の活動係数を求めるに次の如き實驗式を用ひた。

$$\log f = -\beta \sqrt{\sum m_i z_i^2} + B m_A + B' m_A \dots\dots\dots (21)$$

茲に右邊第一項は全イオン強度が一定なる溶液では一定と考へられる項；B, B' は夫々 HCl 及

び鹽に特有な實驗的に求められる λ 恒数; m_a, m_s は夫々 HCl 及び鹽のモル濃度。

扱て之と別に、イオンの相互鹽析 (mutual salting out) を考慮せる、恒数 B を求める Butler の式¹⁹⁾と、HCl の活動係数の鹽による變化を示す B' なる恒数を求める Debye 及び MacAulay の式⁹⁾とを比較して Samaras²⁰⁾ は次の如き關係式を得た。

$$B' = B_a \frac{a_a}{a_s} \dots\dots\dots (22)$$

茲に a_a, a_s は夫々酸及び鹽の平均イオン半徑, B_a は酸の B 恒数。更に興味ある事には、HCl-MCl 溶液に於て Harned の數値²¹⁾ を用ひると、この B, B' の間に次の如き簡単な關係式が得られる。

$$B' = \frac{B_a + B_s}{2} \dots\dots\dots (23)$$

茲に B_a, B_s は夫々酸及び鹽の B 恒数である。

斯くして(22)或は(23)より得られる B' なる恒数を用ひると、第二表に示す如く、零型イオン反應の濃厚溶液に於ける中性鹽作用を満足に説明する事が出来る。之は(18)に於て、 b 即ち非電解質の活動係数が無い場合に相當する。然し之等に対する充分理論的な説明は未だ不可能とされて居る。

第 二 表

反 應	觸 媒	中 性 鹽 作 用
蔗糖の加水分解	H+	$\log k = 3 B' n_a + R$
Acetylchloroaminobenzen の遷移	H+ 及 Cl-	$\log k = (1 \text{ イオン間牽引力}) + 3 B' n_s + R'$
Cyanamide の加水分解	H+	$\log k = 2 B' n_s + R''$
過酸化水素の分解	I-	$\log k = 4 B' n_s + R'''$
Diacetone alcohol の分解	OH-(及陽イオン)	$\log k = (1 \text{ イオン間牽引力}) + 2 B' n_s + R''''$

(茲に R は鹽に無關係な恒数)

④ 又 Kiss 一派は零型の反應、例へば蟻酸イオンと沃度の反應等²²⁾ に於て $\log k$ は中性鹽濃度に對し直線的に變化する事を見、之を次の如く説明して居る。即ち Brönsted²⁾ に依れば、速度恒数 k は三因子に分解される。

$$k = h_r h_m f_a f_b / f_{ab} = h_r h_m F \dots\dots\dots (24)$$

茲に h_r は反應に特有にして媒質に無關係な恒数、 h_m は媒質により異なる恒数、 f_a, f_b, f_{ab} は夫々非電解質、電解質及び複合物の活動係数である。今 h_r を一定と考へ、 $f_a/f_{ab} \approx 1$ と考へて、實驗から求めた k を f_a の實測値にて除すると、 $\log h_m$ と鹽のモル濃度の間に直線的關係のある事が見出された。即ち此の場合媒質作用が大きな役割を演じて居る事が判る。

⑤ 又 A. Musil²³⁾ は、エステル種々の炭酸アルカリ (Na, K, Li, Rb, Cs) による鹼化に於て、(24)に於ける $h_r h_m$ を一定にする爲に全イオン濃度を一定にし、反應速度變化がアルカリイオンの個々の性質に如何に支配せられるかを、エステルの活動係数のみに就いて、理論的に觀察して居る。然し溶液の濃度が非常に小なる場合、かゝるイオンの特性による影響は現はれて來ない。

之を要するに、零型の反應には中性鹽作用に零、直線的、指數函數的の三通りが存在するが、大多數の此の種の反應は、非常に稀薄な溶液では一次中性鹽作用を示さない²⁾。同様の事は多くの酸鹽基觸媒反應に就いても言へる^{1) 24)}。然し斯かる三種の中性鹽作用は、既に 0.2 モル以

下の稀薄溶液に於ても共に存し、種々の實例²¹⁾が見られる。又 0.06 モル迄は全然中性鹽作用無く、それより約 2 モル迄直線的中性鹽作用を示す場合もある²¹⁾。之は明かに (19) を支持する。更に濃厚溶液 (約 0.4N~7N) に於ては上述③④の如く、指數函数的中性鹽作用が現れる。

[IV] Brönsted 理論よりの違背並に最近の研究

(1) 多原子價型による違背²¹⁾

La Mer 及び Mason²¹⁾ は、飽和せる鹽の陽イオンと溶媒の鹽の陰イオンが多價なる場合、斯かる鹽の活動係数は Debye-Hückel の極限律では求められない事を見たが、實際 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}]^{++} + \text{Hg}^{++} \rightleftharpoons (\text{X})^{+++} \rightarrow$ の反應で、媒質が一價の鹽なる時、實驗値よりの極限傾斜は理論値の $z_A z_B = 4$ より遙かに大であり²²⁾、又 La Mer 及び Fessenden²³⁾ に依れば $\text{BrCH}_2\text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightleftharpoons (\text{X})^{---} \rightarrow$ の反應に於て、媒質の陽イオンが $(\text{Ca}^{++}, \text{Ba}^{++}, \text{Mg}^{++})$ の時は、 $(\text{K}^+, \text{Na}^+)$ の時より非常に違背を示し、 La^{+++} の少量を添加すると更に著しい違背を示す。然し之等の場合も非常に稀薄な溶液の場合に於ては Brönsted 理論が成立する。

(2) 稀薄溶液に於ける違背

M. Kilpatrick²⁴⁾ に依れば、Acetylated hydroxy acid の加水分解並に glycid と hydrobromic acid との反應に於て、前者は 0.03~0.04 後者は 0.01 以下のイオン強度に於ても、Brönsted 理論は定量的に適用出来ない。然し、活動係数の計算に $\log f = -0.5z^2\sqrt{\mu}(1+\sqrt{\mu})$ なる式を用ひる時は、實驗値は良く理論値と一致する。

(3) 三次反應に於ける異常

Liebhaufsky 及び Mohammad²⁵⁾ は、過酸化水素の酸性溶液に於ける沃度イオンによる還元に於て、その聯立的速度決定反應の内 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ の反應には直線的中性鹽作用が現れる對し、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HIO}$ の三次反應には、見掛け上何等中性鹽作用が見られない特異な場合を見出して居る。

(4) 反應機構の決定

シアン酸アムモニウムより尿素となる反應の動力學的研究に於て、從來該反應の機構として ① $\text{NH}_4^+ + \text{OCN}^- \rightarrow$ なるイオン機構と ② $\text{NH}_4^+ + \text{HOCN} \rightarrow$ 及び ③ $2\text{NH}_4\text{OCN} \rightarrow$ なる非イオン機構とがあり、寧ろ非イオン機構が支持される傾向にあつたが、Warner 及び Stitt²⁶⁾ は該反應に於て、Brönsted 理論の豫期する大さの負の一次中性鹽作用が得られる事より、該反應が①のイオン機構に従ふと決定するに到つた。

(5) 反應に要するイオンの最短接近距離 (r) の動力學的計算

La Mer 及び Kammer²⁷⁾ の研究に依れば、① $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow (\text{S}_2\text{O}_3^-) \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 + \text{Br}^-$ ② $\text{BrCH}_2 \cdot \text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow (\text{S}_2\text{O}_3^-) \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^- + \text{Br}^-$ の二反應に於て、 $\mu=0$ に於ける夫々の複合物の濃度は(14)により

$$\begin{aligned} [\text{チオーイオン}] &= K'' c_{\text{AChE}}^{-z_A z_B / DkTr} \\ [\text{チオーエステル}] &= K'' c_{\text{ACH}} \end{aligned}$$

之より

$$\log_{10} \left(\frac{k_{\text{エステル}}}{k_{\text{イオン}}} \right)_{\mu=0} = \frac{z_A z_B}{2.303 DkTr} \dots\dots\dots (25)$$

上式に夫々の數値を入ると $r = 3.47 \times 10^{-8} \text{cm}$ なる信すべき値が得られる。

(6) イオンに於ける整向 (orientation)

La Mer 及び Kammer²⁸⁾ に依れば、① $\text{CH}_3\text{CHBrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow (\text{S}_2\text{O}_3^-) \text{CH}_2\text{COO}^- + \text{Br}^-$

及び ② $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow (\text{S}_2\text{O}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{Br}^-$ の二反應に於ける中性鹽作用は、① の場合は正の中性鹽作用を示すが、② の場合は Brönsted 理論に反して、實際負の中性鹽作用を示す。之は今迄 Debye-Hückel の極限律に於て、イオンを球形と考へ、電荷が對稱的に分布されて居ると假定したが、之は α -bromopropionate イオンには正しいと考へられるが、 β -bromopropionate イオンの時は、有機化學的構造の見地より、非球形と考へる方が妥當で、從て此の場合反應速度に整向を考慮すると、此の異常が良く説明せられる。

最近 Bedford, Mason 及び Morell³¹⁾ も同様な異常を見出し、此の説を支持して居る。從て斯かる脂肪屬結鎖を有する物質の反應速度を、イオン強度により適宜に減少調節する事が出来る。

(7) 濃厚溶液に於けるイオン反應

Kiss 一派は數種の純イオン反應³²⁾³³⁾³⁴⁾に於て、約 1N—8N の濃厚溶液では $\log k$ が中性鹽濃度と、多くの場合直線的關係を示す事を見、從て、主なイオン反應型に於て $\log h_m F$ が、又實驗的に $\log F$ も中性鹽濃度と直線的關係にある事より、〔III〕④ 参照)、一般に $\log h_m$ も中性鹽濃度と直線的關係を爲すと考へられる³⁵⁾。即ち、濃厚溶液に於けるイオン反應に對する中性鹽作用にも合法性 (Grube-Schmid の法則)³⁷⁾ のある事が確信されるが、未だ總括的は結論は與へられては居ない。

(昭和九年十二月一日物理化學雜誌會にて)

本紹介を爲すに當り Chem. Rev., 10, 179 及び 229 (1932); Schwab: Katalyse (1931); Moelwyn-Hughes: The Kinetics of Reactions in Solution (1933) を参考にせる事を附言す。

文 獻

- 1) Arrhenius, *Z. physik. Chem.*, 1, 126 (1887); 4, 237 (1889); 31, 197 (1899).
- 2) Brönsted, J. N., *Z. physik. Chem.* 102, 169 (1922); 115, 337 (1925); *Chem. Rev.*, 5, 231 (1928); *Trans. Farad. Soc.*, 24, 630 (1928).
- 3) Bjerrum, N., *Z. physik. Chem.*, 108, 82 (1924); 118, 251 (1925).
- 4) Debye u. Hückel, *Physik. Z.*, 24, 185 (1923).
- 5) La Mer, *Chem. Rev.*, 10, 179 (1932).
- 6) Scatchard, G., *Chem. Rev.*, 10, 229 (1932).
- 7) Christiansen, *Z. physik. Chem.*, 113, 35 (1924).
- 8) La Mer a. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2351 (1932).
- 9) Debye u. MacAulay, *Physik. Z.*, 26, 22 (1925).
- 10) Scatchard, *Trans. Farad. Soc.*, 23, 454 (1927).
- 11) Hückel, E., *Physik. Z.*, 26, 93 (1925).
- 12) Harned, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1808 (1920).
- 13) Brönsted a. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, 25, 59 (1929).
- 14) Brönsted a. Grove, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1394 (1930).
- 15) Gross, *Monatsh. Chem.*, 53, 445 (1929).
- 16) Debye, *Z. physik. Chem.*, 130, 56 (1927).
- 17) Harned a. Åkerlöf, *Trans. Farad. Soc.*, 24, 666 (1928).
- 18) Harned, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 325 (1926).
- 19) Butler, *J. Phys. Chem.*, 33, 1015 (1929).
- 20) Samaras, N. N. T., *J. Phys. Chem.*, 37, 437 (1933).
- 21) Harned, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 416 (1929).
- 22) Kiss, Á. v. u. Urmánczy, A., *Z. anorg. Chem.*, 213, 353 (1933).
- 23) Brönsted a. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 2554 (1927).
- 24) Moelwyn-Hughes, E. A., *The Kinetics of Reaction in Solution* (1933) 181~192.
- 25) La Mer a. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 410 (1927); 49, 363 (1927).
- 26) Brönsted a. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 435 (1927).
- 27) Kilpatrick, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2326 (1934).

- 28) Liebhafsky, H. A. a. Mohammad, A., *J. Phys. Chem.*, **38**, 857 (1934).
- 29) Warner, C. a. Stitt, F. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4807 (1933).
- 30) La Mer a. Kamner, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 2832 (1931).
- 31) Bedford, M. H., Mason, R. B. a. Morrell, C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 280 (1934).
- 32) Kiss, Á. v. u. Bössányi, I., *Z. physik. Chem.*, **134**, 26 (1928); **160**, 290 (1932).
- 33) Kiss, Á. v. u. Kukai, R., *Z. physik. Chem. [A]*, **167**, 354 (1933): 松山, 本誌第8巻, (抄) 15 (昭和9年).
- 34) Kiss, Á. v. u. Bruckner, V., *Z. physik. Chem.*, **128**, 71 (1927).
- 35) Grube, G. u. Schmid, G., *Z. physik. Chem.*, **119**, 19 (1926).
- 36) Musil, A., *Monatsh. Chem.*, **61**, 229 (1932).
- 37) 堀場, 本誌第1巻, (紹) 242 (昭和2年): Butler, J. A. V., *The Fundamentals of Chemical Thermodynamics*, Part II (1934); *Chem. Rev.*, **13**, 1-139 (1933).