

なくては反應は著しく低劣である。(ニ)、(ヘ)の Cr_2O_3 觸媒は殆ど接觸能がない。

$\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 觸媒の活性度が最も著しい温度範圍が 300° 前後であり、この温度が恰かも $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水が離脱する温度と一致していることから、 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が脱水された直後のものは結晶格子間に隙間があり、多孔性であるため、ここにアセチレンが吸着活性化されるものと思われ、一方水は高温でもよく徐々に吸着水を失う酸性白土の zeolitic 型の水によつて、この反應が進行すると共に、 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は高温の水蒸氣があれば、よくそのまゝの状態が存在し得る實驗事實から考えて、この觸媒の活性もよく永續し得るものと解せられる。然し實際には漸次活性が低減するのは、實驗中水蒸氣のない状態で加熱することもあり又局部的には $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が CdCrO_4 への分解が起り、更に CdO に分解し、これが反應管中で分解ガス CO , H_2 などで Cd に還元されることもあり、又アセチレンが分解して炭素が觸媒表面を覆い、更に又 2 次的生成物が表面に付着することなどのために活性が低下するものと考え、そこで水蒸氣と空氣を通す復活操作を行えば、觸媒表面は清淨され、 Cd は CdO に酸化され、この CdO もかなりの接觸能をもっているから、大體復活の目的が達せられるのである。

(昭和 24 年 2 月 15 日 受理)

芳香族 スチビン酸の研究

フェニルスチビン酸の構造

Study on Aromatic Stibinic Acids

The Formula of Phenylstibinic Acid

中井利三郎・豊田龍之助・友野 元

Risaburo Nakai, Ryonosuke Toyoda and Hajime Tomono

芳香族スチビン酸は一般に無定形の狀態に得られコロイド性を示す。その構造式は通常 $\text{R-SbO}_3\text{H}_2$ で示されるが H. Schmidt¹⁾ はフェニルスチビン酸の遊離のものに對して三分子重合せる構造式を與へたが、一鹽基性酸と見做せるに拘らずその構造には OH 基 2 個を存せしめているのは理解し難いので、我々はフェニルスチビン酸の中和及び氷醋酸に對する舉動を検した。

フェニルスチビン酸

アニリンをジアゾ化してこれにアンチモン酸ソーダを作用して得られるフェニルスチビン酸を濃鹽酸に溶解、更に鹽化アンチモンを加えてフェニルペンタクロルスチビン酸アンモン醋

鹽²⁾として分離，これを多量の水に加えて再びフェニルスチビン酸をコロイド状に遊離せしめ，これを減壓下に於て乾燥するに生成条件によつて乾燥速度に差が認められた．100°に於て失われる水は結晶水と見做すことは困難である．

第 1 表

乾燥温度	実 測 値		(100°に於ける減量)	理 論 値	
	Sb%	HO ₂ %		Sb%	H ₂ O%
室温20°	48.1	4.0		49	7.2 C ₆ H ₅ SbO ₂ H ₂ O
100°	50.5			50.9	(C ₆ H ₅ SbO ₂) ₂ H ₂ O

第1表より 100°に於て重縮合體(二量體)の生成を伴っていることが推察される．この試料を水に懸垂しフェノールフタレインを指示薬としてアルカリ滴定を行うと，一應の中和點を示す着色は初期には速に消失し漸次緩徐となり，8日後には中和點を示す着色が永續するに至る．即ち時間反應である．

第 2 表

フェニルスチビン酸	Sb%	0.1gを中和溶解するに要するN/10 NaOH cc.	Sb:Na
室 温 乾 燥	48.1	3.7	1:0.94
100° 乾 燥	50.5	2.9	1:0.70

第2表に示す如く，單量體の中和溶解に必要なアルカリは略等量に近く，二量體には必ずしも等量を要しないで完溶し脱水により生成する重縮合物も亦一鹽基性酸であると推定出来る．次にフェニルスチビン酸は氷醋に大部分溶解する故不溶部を除いた氷醋溶液を多量の水中に注加沈澱せしめて得たる新しいものは氷醋に易溶である．この試料について氷醋を溶媒として氷點法による分子量測定³⁾を試みた．溶解直後(混合後約5分で全溶する)の分子量は最大409で時間の経過に従ひ分子量は急減し數十分後には約80を與えた．分子量の計算値はC₆H₅SbO₂H₂Oとして249 (C₆H₅SbO₂)₂H₂Oとして480である．かかる異常分子量は溶質より水分子が離脱する爲と考えられるが，二分子重合體の存在は推定するに難くない．

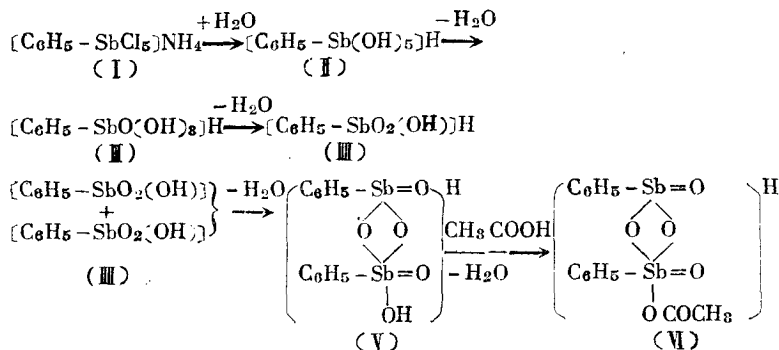
又フェニルスチビン酸の氷醋溶液を放置する時は無色無定形の沈澱及び結晶を析出する．この沈澱をとり出し室温乾燥したものは水に不溶で氷醋には大部分溶解するも完溶しない．乾溜によつてケトーンの生成を確認し得たからアセテート結合の存在が判る．實測値は Sb:45.65%，計算値は(C₆H₅SiO₂)₂:H₂O+CH₃COOH—H₂Oとして Sb:45.37%である．

アルカリには徐々に溶解しこの0.1gを溶解するには $\frac{N}{10}$ NaOH 3.5c.c.を要する．即ち Sb:Na=1:0.94，この場合二量體はアルカリの作用で先づ解重合により單量體を生じ，これがアルカリ鹽となつて溶解するものと解しうる．

考 察

實驗結果よりフェニルスチビン酸が遊離の状態に於ては，分子内若くは分子間より水分子を失つて安定な状態に移行する傾向があり，しかも常に一鹽基性酸の構造を保つことが明かであ

る. I. Pauling⁴⁾ はアンチモン酸に對して $[\text{Sb}(\text{OH})_6]\text{H}$ なる一塩基性酸の錯化合物の構造を與えた. その錯基中の OH 基一つをフェニル基で置換したもの(Ⅱ)をフェニルスチビン酸とすれば,



フェニルペンタクロルスチビン酸アンモン(Ⅰ)を多量の水で分解して沈澱せしめたものは恰も(Ⅱ)に該当し, その錯基中の OH は易く H_2O 分子として分離する傾向を有し, 順次(Ⅲ)(Ⅳ)に移行し室温乾燥によつて得られるものは(Ⅴ)(Ⅵ)に該当する. 更に分子間に H_2O 分子の離脱があれば二量體の一鹽基酸(Ⅴ)を生ずるに至る. 又醋酸がアセテートを形成する爲には錯基内には縮合に關與する OH 基が少くとも 1 個残されている必要があり二量體のアセテートは(Ⅵ)の如き構造を持つたろう.

文 献

- 1) H. Schmidt, Ann. **421**, 188 (1920).
Ann **429**, 123 (1922).
- 2) P. Pfeiffer & P. Schmidt, J. prak. Chem. **152**, 27 (1939).
- 3) Christiansen, Organic Derivative of Antimony (1925), 64.
- 4) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1895 (1933).

(昭和 24 年 3 月 7 日 受理)

硫酸に依るスチレンの重合について

The Polymerization of Styrene in the Presence of Sulfuric Acid

五井満寛・古川淳二

Mitsuhiro Goi and Junji Furukawa

序 言 本實驗はスチレンの高重合反應と低重合反應とを比較し, 又ヴィニル化合物の反應性を調べる目的を以て行つた.

實 驗 スチレン 30gr をベンゼンに 70cc に稀釋し, 之に觸媒として硫酸濃度 2.0mol/l の硫酸一醋酸溶液を 20cc 加え溫度 40°C の恒温槽内にて激しく攪拌して反應を行い, 一定時間