

して試熔したガラス試料に就いて比重を測り添加 CaCO_3 3% に相当する試料では 2.63 なる値を得、組織中の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶：マトリックスガラス：閉塞孔 (Closed pore) の容積比率は略々 83:11:6 であることが判った。

一般に CaO を増すとガラスの電気絶縁性は良くなるが膨脹係数は増大し、添加 CaCO_3 4% に相当するガラスの線膨脹係数は 84×10^{-7} ($20-200^\circ$) で、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の 88×10^{-7} と略々一致する。製品が温度変化を受ける場合に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶とガラス質部分が剥離するやうなことが無い爲には両者の膨脹係数が近い値を有してゐることが必要であり、これが加熱絶縁抵抗が CaCO_3 4% で極大を示すことの一つの原因であると考へられる。

14. Di-arsin 酸の合成

中 井 利 三 郎, 山 川 豊

Phenylene-di-arsin 酸の種々の誘導体の内、水酸基が一個の arsin 酸基に対して ortho の位置にある化合物の合成に就ては、既に Lieb⁽¹⁾ により直接 Bart-Schmidt⁽²⁾ 反應を試みられたが目的物を得なかつた。之より曩に Bart⁽³⁾ は單なる o-amino-phenol より Oxy-arsin 酸を合成してゐる事実があるから Oxy-di-arsin 酸の場合も不可能であるとするのは尚疑問である。

此の意味に於て o-amino-oxy-phenyl-arsin 酸を常法で diazo 化し、亜砷酸曹達を適當なる alkali 性にて作用させると、瞬間的に窒素ガスを発生し、反應が進行した。此の反應液より得たる赤褐色の結晶の砷素量が 43.8% 水酸基を有し p-Oxy-m-phenylene-di-arsin 酸であることを明かにした。收量 25%。

次に 3-amino-4-oxy-5-nitro-phenyl-arsin 酸に就いても適當な alkali 性にて、同様の反應が進行し、得たる黄白色結晶は、砷素量 38.5%、水酸基及びニトロ基を確認した。即ち nitro-oxy-phenylene-di-arsin

酸の生成を明確にした。収量 40%。

即ち amino 基に隣接して oxy 基を有する phenyl-arsin 酸の Bart-Schmidt 反應は、適當なる alkali 性の状態にて進行するものにして、此の種の di-arsin 酸の合成は上記の様にして簡単に達成される。さて、此の場合、反應の條件として alkali の必要な事は benzol 核に存する arsin 酸基の酸性の中和のためと考えられるが、更に amino-oxy の形を有するものの diazo 化の際 diazoxyd を生成し、此の化合物は diazonium 化合物に比して安定で、易く窒素ガスを放たない。此の diazoxyd の生成の條件として、diazo 化の際過剰の無機酸のある場合、酸化作用により quinone に変化する事⁽⁴⁾が知られてゐる。従つて diazoxyd の反應し易い状態にするため、多少の alkali が必要と思はれる。然し此の反應過程の機構に就ては尚説明し難い点がある。

- 文 献 (1) B, 56, 1283. (1923) 年
(2) Ann 421, 159. (1920)
(3) Ann 429, 90. (1922)
(4) Groggins. Unit Process in Organic Synthesis 1938, 130.

15. アセチレンよりイソオクタン原料用 ブテン製造に関する工業化試験に 就て

古川 淳二, 碓山 昇, 宇野庄三, 手島達郎

アセチレンよりモノザイニルアセチレン(MVA)を作りこれに水素添加してブテンを作る事は前報に報告した如く、気相法にて水蒸気を原料ガスに混入してMVAを稀釈する事により好成績を得た。例へばMVA:H₂=1:4に水蒸気2~8倍混和して通常のニッケル珪藻土タブレット触媒を用ひ140~200°C位にて純度