

原 報

有機過酸化物の研究 (第一報)

白金ゾルによる Methylhydroperoxide の分解

長 谷 川 繁 夫

種々の有機化合物が酸化せられる場合、中間生成物として先づそれらの過酸化物を生ずることは既に一般に認められてゐる。炭化水素の燃焼、爆發反應に於ても、種々の過酸化物を中間的に生じ、之がその反應に對して重要な役割を有する事は容易に想像されるが、斯くして生成される過酸化物は非常に反應性強く、變化し易いので直に消失し、從つてその量も少く、且つその生成する過酸化物の種類、性質等も不明である。然るに之等有機過酸化物に對する研究は、從來主として有機化學者によつて行はれてゐるのみであり、¹⁾ その有機化學的な性質は多少知られてゐるが、物理化學的な性質は殆ど知られてゐない。從つて之等の反應の中間生成物として可能な過酸化物を出発物質として其の性質を究め、種々の反應に對する影響を明かにする事により、燃焼、爆發反應の機構について何等かの示唆を得ようとの意圖の下に、最近數種の簡単な alkylhydroperoxide 及び dialkylperoxide について、その分解、酸化反應等が物理化學的に研究された。^{2)~6)} 一方液相系に於ける過酸化物の物理化學的な性質を知る事も、有機化合物の酸化機構を決定する上に重要であると思はれるが、此の方面に對する研究も殆ど行はれてゐない模様である。

過酸化水素はその1分子中に2個のHを有するが、その1個又は2個のHをアルキル基にて置換すれば、alkylhydroperoxide (ROOH) 又は dialkylperoxide (ROOR) が得られる。從つて之等の過酸化物はその性質が過酸化水素に類似する事は容易に豫想される。之等の過酸化物について過酸化水素と同様な反應を行はしめ、過酸化水素の場合と比較する事により、之等のアルキル基の置換による反應性の變化につき知ることが出来、興味ある様に思はれる。

過酸化水素に關しては、既にあらゆる方向よりその性質が検討されて居り、特にその分解反應に關しては詳細に論ぜられてゐる。就中金屬コロイド、特に白金ゾルによる過酸化水素の

1) 例 A. Rieche, *Alkylperoxyde und Ozonide*, Steinkopff, 1931.

2) S. Medwedeff und A. Podjapolskaja, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 2, 487 (1935).

3) E. J. Harris and A. C. Egerton, *Proc. Roy. Soc. A*, 168, 1 (1938).

4) E. J. Blat, M. J. Gerber and M. B. Neumann, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 10, 273 (1939).

5) E. J. Harris, *Proc. Roy. Soc. A*, 175, 254 (1940).

6) B. V. Aivazov, N. P. Keyer and N. B. Neumann, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 14, 201 (1941).

分解は, Bredig 始め多数の人々によつて研究されて居り,⁷⁾ 最近水渡氏⁸⁾ により種々の白金ゾルによる分解の速度が熱解析法により測定された。アルキル過酸化物の中, alkylhydroperoxide はあらゆる割合で水に溶けるが, dialkylperoxide は不溶である。alkylhydroperoxide の水溶液について, Rieche u. Hitz⁹⁾ は白金黒を觸媒として分解せしめ, その生成物を分析したが, その分解速度は未だ測定されてゐない。

本實驗に於ては最も簡単な過酸化物, 即ち methylhydroperoxide (CH_3OOH) を水溶液中にて, 白金ゾルを觸媒として分解せしめ, その分解速度を測定し, 過酸化水素の場合と比較せんとしたのである。

實驗材料及び方法

Methylhydroperoxide. Rieche u. Hitz⁹⁾ の方法によつて作った。30%過酸化水素水溶液 150 g に水 250 c.c. を加へ, 之にチメチル硫酸 100 g を加へて氷水で冷却し, 激しく攪拌し乍ら 40% 苛性加里 210 g を約 40 分間に徐々に滴加する。苛性加里を全部加へた後も尚約 1 時間攪拌を続ける。次に氷で冷却し乍ら 50% 硫酸で弱酸性とし, 手早く油浴で蒸溜する。水溶液となつて溜出して来る過酸化物を, エーテルにて繰返し完全に抽出し, エーテル溶液を無水硫酸ソーダで乾燥する。斯かる操作を手早く何回も行ひ, エーテル溶液として大量に得たる後, これを 50°C の湯浴にてエーテルを出来るだけ溜去して粗製品を得, 更に約 60°C の湯浴で減壓蒸溜し, 38~40°/65 mm の溜分をとつた。得られた精製品の比重は $d_4^{25}=0.9966$ であつた。斯くして得た過酸化物を約 0.32 mol/l に稀釋して貯藏液とし, 之を適當の濃度にして使用した。過酸化物は數週間は安定であるが, 次第に分解する恐れがあるから, 出来るだけ早く使用する様に努めた。

白金ゾル. 水渡氏⁸⁾ によつて過酸化水素の分解反應に用ひられたものと同一であつて, 酸素氣流中にて Svedberg 法により高周波電流を用ひて分散せしめた白金ゾルに, 水素ガスを通じて水素ゾルに變じたものを用ひた^{*}。この白金ゾル原液の濃度は $1\sim5\times10^{-4}$ g-atom/l であつて, 之を原液の儘貯藏し使用した。

實驗方法. 適當なる濃度 (0.32~0.04 mol/l) の methylhydroperoxide 水溶液 100cc. を三角フ

7) G. Bredig und Mitarbeiter, *Z. physik. Chem.*, 31, 259 (1899); 37, 1, 323 (1901); 66, 162 (1909); 70, 34 (1909); 81, 335 (1912); *Ber.*, 37, 798 (1904); usw.; T. S. Price und A. D. Denning, *Z. physik. Chem.*, 48, 89 (1903); D. A. McInnes, *J. Am. Chem. Soc.*, 36, 878 (1914); J. Groh, *Z. physik. Chem.*, 88, 414 (1914); T. Iredale, *J. Chem. Soc.*, 119, 109 (1921), 121, 1536 (1922); H. V. Tartar and N. K. Schaffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2604 (1928); M. A. Heath and J. H. Walton, *J. Phys. Chem.*, 37, 979 (1933); usw.

8) 水渡英二, 本誌, 13, 74 (昭 14), 15, 1, 155 (昭 16), 16, 1 (昭 17)。

9) A. Rieche und F. Hitz, *Ber.*, 62, 2458 (1929)。

^{*} 本實驗に使用した白金ゾルは京都帝國大學理學部水渡英二博士により作られたものである。

ラスコにとり、恒温槽中に入れて所要の温度に保つ。約1時間の後白金ゾルを原液の儘適量 (1cc.~10cc.) をビベットにて取り、過酸化物溶液に注入し、此の時を反応開始時刻とする。よく振盪し乍ら適当な時間毎に反応液 5cc. をビベットにて吸上げ、之を硫酸々性沃度加里溶液中に注ぎ入れて一夜放置した後、標準チオ硫酸曹達溶液にて遊離せる沃度を標定した。反応開始と共に気泡が盛に発生するため、反応液を正確に取ることに困難を感じたが、反応液をよく振盪し、且つビベットの洗滌、吸上げの時間等に注意する事により、之等の困難を除去する事に努めた。

定量方法。過酸化物の定量には種々の方法があるが、その中最も簡単と思はれる沃度法を用いた。即ち、硫酸酸性沃度加里溶液より過酸化物によつて遊離された沃度をチオ硫酸曹達溶液にて滴定し、存在する過酸化物を定量するのであるが、その操作として次の如く行つた。

約1%沃度加里水溶液を 2N 硫酸酸性とする。此の溶液を正確に 100cc. づゝとり、三角フラスコに入れて置く。反応液より取出した試料を直に此の溶液中に注入すると、試料中の未分解過酸化物によつて沃度が遊離されるが、此の反応は非常に遅く、少く共 10 時間を要するから、一夜放置の後之を 0.1N チオ硫酸曹達で滴定した。此の際硫酸酸性沃度加里溶液は、自然分解を起して沃度を遊離するから、同様に 100cc. をとり、過酸化物を加へない溶液について滴定して、相當する補正を行つた。斯かる方法の精密度は $\pm 0.05\text{cc.}$ であつた。

Rieche u. Hitz⁹⁾ は methylhydroperoxide は此の沃度法によつて完全に定量されるものでなく、過酸化物の一部のみが検出され、而もその割合は場合によつて變ずる (60~80%) ものである事を報告した。又 Medwedeff u. Podjapolskaja²⁾ は硫酸酸性沃度加里溶液中に methylhydroperoxide を入れ、20°C に於て 1 時間、2 時間、4.5 時間放置した後之を滴定した結果、同様にその一部のみが検出される事を認めた、然るにその検出された割合は、その放置時間には殆ど無關係に一定であるが、過酸化物の濃度によつて變ずるものである事を見た。本實驗に於て行つた方法によつて濃度既知の過酸化物溶液について行つた結果は第一表の如くである。即

Table I

The percentage found from the solution of known concentration of methylhydroperoxide by means of iodometry.

Concentration of CH_3OOH in mol/l	% found
0.0802	103.3
0.1604	101.8
0.3208	103.2

ち分析結果は存在する過酸化物の量よりも多少大なる値を與へるが、その割合は濃度の如何に拘らずよく一致してゐる。過酸化物の定量に於て、その分析結果が實際の量よりも大となつて得られることは屢々經驗される事である。例へば油脂類の過酸化物に於て、その沃度法

によつて得られる値が、實際に吸収された酸素の量より推定されるよりも大となる場合がある。之等の事實と上の結果よりすれば、此の方法によつて大體正しい過酸化物の量を知ることが出来る様に思はれる。更に本實驗に於て必要なのは、試料溶液中の過酸化物の濃度の絶対値を知る事ではなく、その相對的な變化を知ればよいのであるから、各分析結果が常に相對的に等しい結果を與へれば充分である。此の事と、檢出される過酸化物の割合が濃度に無關係であると云ふ事實と考へ合はすと、此の分析方法によつて充分に反應を追跡し得るものと思はれる。

其の他、各條件に於ける methylhydroperoxide の自然分解は非常に少く、無視し得る事を確めた。過酸化物と沃度加里との反應を完結させるため、試料溶液を加へて一夜放置した後析出せる沃度を滴定したが、此の間に試料溶液中に含まれた白金ゾルによつて、過酸化物の分解が起るかを檢したが、此の間には分解は全く起らないことを知つた。又白金ゾルは安定であつて、反應中及び反應後に於て何等凝析を認めなかつた。

次に比較のため過酸化水素について同様な實驗を行つた。即ち略々同一濃度の過酸化水素溶液について、同温度、同一方法にて過酸化水素の分解速度を測定した。但し此の場合、過酸化水素の定量には、過マンガン酸加里標準溶液を用ひ、又使用した白金ゾルは methylhydroperoxide の場合のものを $\frac{1}{20}$ に稀釋して用ひた。

實驗結果及び其の考察

Methylhydroperoxide も過酸化水素と同様に一次反應にて分解するものとすれば、

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_0[P],$$

此處に $[P]$ は過酸化物の濃度とする。上式を積分して

$$-\ln [P] = k_0 t + C$$

$$\log [P] = -0.4343 k_0 t + C'$$

今滴定に要した標準チオ硫酸曹達溶液の容積を V cc. とすれば、 $V \propto [P]$ なる故

$$\log V = -0.4343 k_0 t + C''$$

故に $\log V$ と t とは直線關係となり、此の直線の傾斜が $0.4343 k_0 = k$ である。

1. Methylhydroperoxide の濃度と反應.

40°C に於て methylhydroperoxide の濃度が 0.04, 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 mol/l なる溶液 100 cc. に、夫々白金ゾル原液 5cc. を加へて行つた結果について、 $V_0 - V$ と t との關係を示せば第一圖の如くなる。此處に V_0, V は夫々反應開始及び t なる時刻に於ける過酸化物の滴定容積であつて、 V_0 は試料溶液及び白金ゾルの容積より計算によつて求めたものである。之等の結果に對して $\log V$ と時間 t との關係は第二圖の如くなる。第二圖より見る如く、反應は反應

開始より 10~20 分迄の間の $\log V$ の急激に減少する曲線部分と、之に続いてずつと直線を示す部分との二つより成ることがわかる。斯く直線部分は反応の大部分の時間を占め、之に比

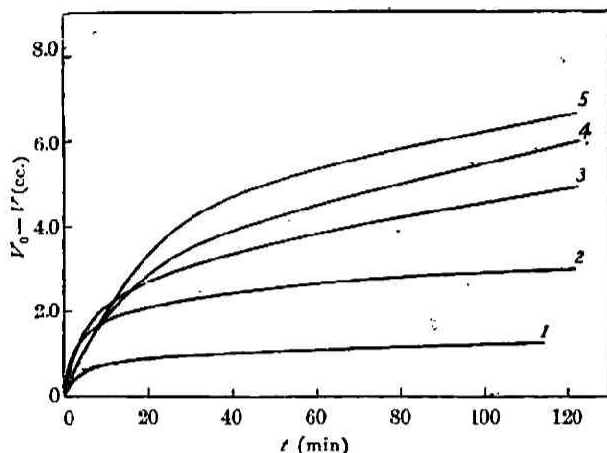


Fig. 1. The volume change of titration of CH_3OOH with time.

Exp. No. 1, $V_0=4.37$ Exp. No. 2, $V_0=7.87$

Exp. No. 3, $V_0=15.42$ Exp. No. 4, $V_0=24.74$

較して曲線部分の時間は短いから、便宜上この曲線部分を反応の初期部、直線部分を主要部と稱することにす。而して主要部は正しく一次式に従つて進行するが、初期部はその反応が次第に抑制されることを示してゐる。主要部の直線の傾斜から、此の一次反応の速度恒数として得た値を第二表に掲げる。

水渡氏³⁾は本實驗に使用したものと同様の白金ゾルを用ひ、過酸化水素の分解速度を熱解析法に

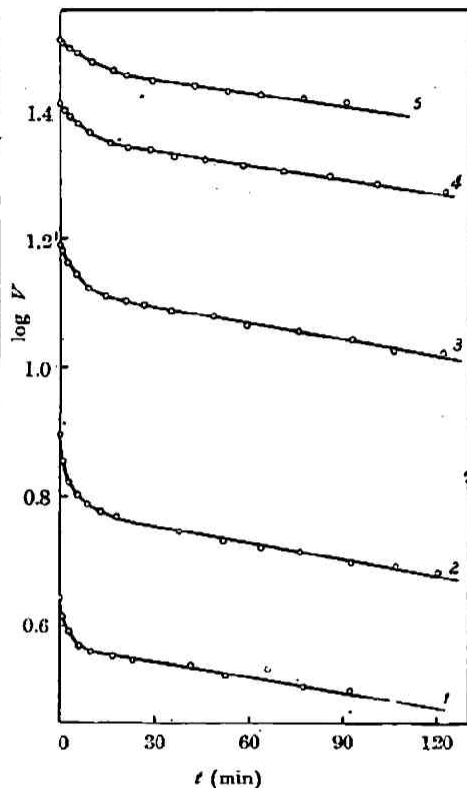


Fig. 2. The $\log V-t$ curves at various initial concentrations of CH_3OOH .

Exp. No. 1 0.04 mol/l

Exp. No. 2 0.08 mol/l

Exp. No. 3 0.16 mol/l

Exp. No. 4 0.24 mol/l

Exp. No. 5 0.32 mol/l

Table II

The values of k of the main stage of the decomposition at different initial concentrations of CH_3OOH .

Exp. No.	Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Amount of Pt-sol taken (cc)	Initial concentration of CH_3OOH (mol/l)	Duration of initial stage α (min)	k
1	40	5	0.04	12	$7.81 \cdot 10^{-4}$
2	"	"	0.08	20	$8.21 \cdot 10^{-4}$
3	"	"	0.16	22	$8.21 \cdot 10^{-4}$
4	"	"	0.24	21	$7.99 \cdot 10^{-4}$
5	"	"	0.32	25	$7.29 \cdot 10^{-4}$

よつて測定して第二圖と同様な結果を得たが、尙本實驗に於ても比較のため、上と同一の白金ソル(濃度1/20)を用ひ、滴定法によつてその分解速度を測定した。第三圖はその $\log V \sim t$ 曲線である。即ち同様に10~20分迄の初期部と、之に續く主要部が認められる。但し過酸化水素の場合には、初期部の抑制は methylhydroperoxide の場合の如く著しくなく、その主要部からの偏倚は僅少である。此の事は此の他の各條件についても同様に言ひ得ることである。過酸化水素の場合にも主要部の一次反應速度恒数を求むれば第三表の如くなる。Methylhydroperoxide 並びに過酸化水素の何れの場合にも、一次反應速度恒数は各々反應物質の初濃度には無關係である。

過酸化水素の金屬コロイドによる分解が、一般に一次反應、又は之に非常に近いものであることは、既によく認められて居り、又上の如く本實驗に於ても、その初期部は例外として、反應の主要

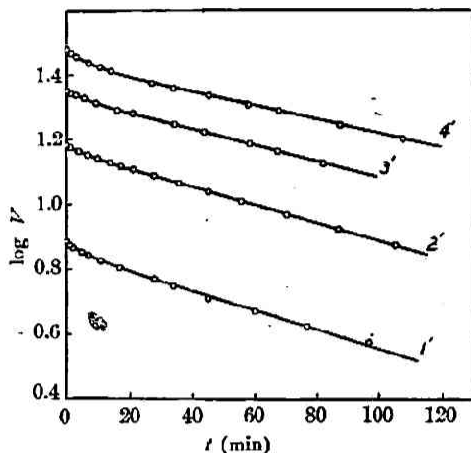


Fig. 3. The $\log V \sim t$ curves at various initial concentrations of HOOH .

Exp. No. 1', 0.075 mol/l;
Exp. No. 2', 0.150 mol/l;
Exp. No. 3', 0.225 mol/l;
Exp. No. 4', 0.300 mol/l.

Table III

The values of k of the main stage of the decomposition at different initial concentrations of hydrogen peroxide.

Exp. No.	Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Concentration of Pt-sol (Pt-sol cc/100 cc soln)	Initial concentration of HOOH (mol/l)	Duration of initial stage α (min)	k
1'	40	0.2381	0.075	14	$2.77 \cdot 10^{-3}$
2'	"	"	0.150	10	$2.67 \cdot 10^{-3}$
3'	"	"	0.225	18	$2.62 \cdot 10^{-3}$
4'	"	"	0.300	16	$2.31 \cdot 10^{-3}$

部はよく一次反應に従ふことを確めたのである。Methylhydroperoxide 分子が單に過酸化水素中の1個の H を CH_3 基に置換したものに過ぎず、而も之が種々の點に於て過酸化水素と類似した性質を有する處より考えると、methylhydroperoxide の金屬コロイドによる分解も、同様に一次反應に従ふであらうことが豫想されるが、實際に於て實驗の結果は此の豫想と一致し、而もその速度恒数は過酸化物の初濃度には無關係であることが明かになつた。

2. 反應溫度と速度.

同様に白金ソル原液 5cc. を觸媒として、 30° , 40° , 45° , 50°C に於て夫々 0.08 及び 0.16 mol/l 溶液について行つた結果を第四圖に示す。

此の場合にも同様に、反應の経過には初期部と主要部が認められ、之等は何れも溫度の上昇

によつてその傾斜が大となる。而して主要部は各温度に於て一次式に従ふ事がわかる。之より主要部の一次反応速度恒数を求むれば第四表の如くなる。之等の値について $\log k$ と反應

温度の逆数 $\frac{1}{T}$ との關係をとれば、第五圖の如く直線關係にあり、従つて Arrhenius の關係式が成立つ。之より一次反應部分の見掛け

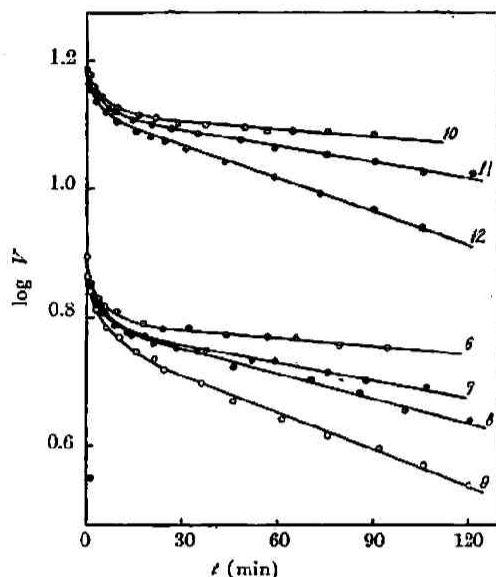


Fig. 4. The variation of $\log V \sim t$ curve with reaction temperature.

Exp. No. 6, 0.08 mol/l, 30°C; Exp. No. 7, 0.08 mol/l, 40°C; Exp. No. 8, 0.08 mol/l, 45°C;
Exp. No. 9, 0.08 mol/l, 50°C; Exp. No. 10, 0.16 mol/l, 30°C; Exp. No. 11, 0.16 mol/l, 40°C;
Exp. No. 12, 0.16 mol/l, 50°C.

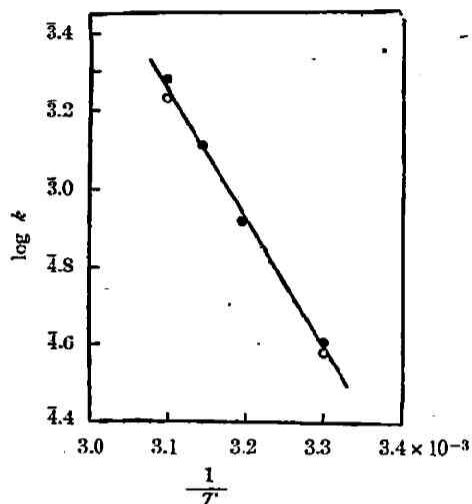


Fig. 5. The relation between $\log k$ and $\frac{1}{T}$.

● Initial concentration = 0.08 mol/l
○ Initial concentration = 0.16 mol/l

Table IV

The velocity constants of the main stage of the decomposition of methylhydroperoxide at different temperatures.

Exp. No.	Conc. of CH_3OOH (mol/l)	Volume of Pt-sol taken (cc)	Reaction temp. (°C)	$\frac{1}{T}$	Duration of initial stage α (min)	k	$\log k$
6	0.08	5	30	$3.299 \cdot 10^{-3}$	23	$4.04 \cdot 10^{-4}$	4.6068
7	"	"	40	$3.194 \cdot 10^{-3}$	23	$8.29 \cdot 10^{-4}$	4.9184
8	"	"	45	$3.144 \cdot 10^{-3}$	19	$1.29 \cdot 10^{-3}$	3.1106
9	"	"	50	$3.095 \cdot 10^{-3}$	23	$1.92 \cdot 10^{-3}$	3.2835
10	0.16	"	30	$3.299 \cdot 10^{-3}$	23	$3.78 \cdot 10^{-4}$	4.5780
11	"	"	40	$3.194 \cdot 10^{-3}$	20	$8.21 \cdot 10^{-4}$	4.9143
12	"	"	50	$3.095 \cdot 10^{-3}$	15	$1.71 \cdot 10^{-3}$	3.2338

の活性化熱を求むれば 14.5 kcal/mol を得る。過酸化水素に対する同様な實驗は第五表の如き結果を與へ、之より過酸化水素の分解に対する活性熱として 12.0 kcal/mol を得る。

Table V
The velocity constants of the main stage of the decomposition of hydrogen peroxide at different temperatures.

Exp. No.	Initial conc. of HOOH (mol/l)	Conc. of Pt-sol ($\frac{\text{Pt-sol cc}}{100 \text{ cc. soln.}}$)	Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$\frac{1}{T}$	Duration of initial stage α (min)	k	$\log k$
5'	0.075	0.2381	30	$3.299 \cdot 10^{-3}$	16	$1.42 \cdot 10^{-3}$	3.1529
6'	"	"	35	$3.246 \cdot 10^{-3}$	16	$1.93 \cdot 10^{-3}$	3.2894
7'	"	"	40	$3.194 \cdot 10^{-3}$	14	$2.77 \cdot 10^{-3}$	3.4426
8'	"	"	45	$3.144 \cdot 10^{-3}$	12	$3.33 \cdot 10^{-3}$	3.5219
9'	0.150	"	30	$3.299 \cdot 10^{-3}$	14	$1.24 \cdot 10^{-3}$	3.0846
10'	"	"	35	$3.245 \cdot 10^{-3}$	10	$1.81 \cdot 10^{-3}$	3.2570
11'	"	"	40	$3.194 \cdot 10^{-3}$	10	$2.74 \cdot 10^{-3}$	3.4373
12'	"	"	45	$3.144 \cdot 10^{-3}$	8	$3.98 \cdot 10^{-3}$	3.6001

Bredig u. v. Berneck¹⁰⁾ は白金コロイドによる過酸化水素分解の活性化熱として 11.7 kcal を與へ、又水渡氏は 30 $^{\circ}\text{C}$ に於ける活性化熱として略々此の値を得てゐる。従つて此處に過酸化水素の値として得られた 12.0 kcal は、從來の結果とよく一致するものである。一方 methylhydroperoxide の値として得られた 14.5 kcal は、過酸化水素の値と比較して、大體此の程度のものであらうことが考へられる。即ち methylhydroperoxide は CH_3 基の導入したことにより、その分子構造が過酸化水素よりも複雑となり、従つてその反応性も亦變化を受ける。此の場合一般にその反応性が減少するものと思はれるが、同時にその反應の活性化熱も大となることは容易に考へ得ることである。第二表と第三表とを比較して明かなる如く、過酸化水素に於ては白金ゾルの濃度が $\frac{1}{20}$ なるに拘らず、その速度恒数は methylhydroperoxide よりも大である。斯くの如き methylhydroperoxide の安定性の増大には、種々の理由が考へられるであらうが、此處に得られた如き methylhydroperoxide の活性化熱の増大が主なる理由ではないかと思はれる。

此の反應の速度決定段階として可能な過程として、(1) 反應物質の白金ゾル表面への擴散、及び (2) 白金ゾル表面に於ける過酸化物の反應が考へられる。假りに (1) の過程が反應速度を支配係としても、その速度は一次となるべきであるが、その見掛け上の活性化熱は反應物質に無關係に 5 kcal 程度とならねばならぬ。然るに實際には此の値より遙かに大となつてゐる。又實際に Bredig u. Teletow¹¹⁾ は過酸化水素についてその 11.7 kcal なる活性化熱、攪拌速度の反應速度に與へる影響等より考へて、擴散過程は無視し得るとの結論を得た。之等の事實より考へると、今の場合に於ても速度決定段階は (2) であると考へられる。

3. 白金ゾルの濃度の影響。

10) G. Bredig und R. M. v. Berneck, *Z. physik. Chem.*, 31, 259 (1899).

11) G. Bredig und J. Teletow, *Z. Elektrochem.*, 12, 581 (1906).

白金ゾルの量の變化による分解速度の變化をしらべた。40°C に於て、0.08 mol/l 溶液の 100 cc. に、夫々白金ゾル原液の 1, 2.5, 5, 10 cc. を加へて分解させた場合の結果は、第六圖の如くなる。何れの場合にも、同様に $\log V \sim t$ 曲線の形には變化なく、初期部と主要部とが現れるが、此の場合に見られるゾルの濃度の影響は次の如きものである。即ち、ゾルの量の増加によつて變化を受けるのは初期部であつて、ゾルの量が大なる程初期部に於ける抑制が著しく、従つて $\log V \sim t$ 曲線の彎曲が急激であるに反し、一方主要部の直線部分の傾斜の變化は、ゾルの量の變化に拘らず極く僅少である。即ち第六表に於てゾルの量の増加に伴ふ速度恒数 k の増加は極めて僅少であることが見られる。

一般にゾルの濃度の變化による反應速度恒数の變化は次式で與へられる。

$$\frac{k}{k'} = \left(\frac{C}{C'} \right)^n$$

k, k' はゾルの濃度が夫々 C, C' なる時の反應速度恒数であり、 n は常數である。之より

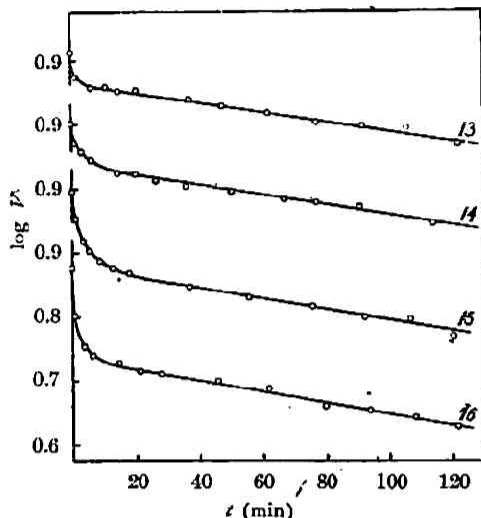


Fig. 6. The $\log V \sim t$ curves at various Pt-sol concentrations.

Exp. No. 13, Pt-sol=1.0 cc.;

Exp. No. 14, 2.5 cc.; Exp. No. 15, 5.0 cc.;

Exp. No. 16, 10.0 cc.

Table VI

The effect of the variation in the Pt-sol concentration on the velocity constant of the main stage.

Exp. No.	Reaction temp. (°C)	Initial conc. of CH_3OOH (mol/l)	Volume of Pt-sol taken (cc)	Conc. of Pt-sol C ($\frac{\text{Pt-sol cc}}{100\text{cc soln}}$)	$\log C$	Duration of initial stage α (min)	k	$\log k$
13	40	0.08	1.0	0.990	1.9957	13	$6.94 \cdot 10^{-4}$	4.8416
14	"	"	2.5	2.44	0.3872	15	$7.85 \cdot 10^{-4}$	4.8947
15	"	"	5.0	4.76	0.6778	20	$8.29 \cdot 10^{-4}$	4.9184
16	"	"	10.0	9.09	0.9536	15	$9.32 \cdot 10^{-4}$	4.9692

$$\frac{k}{C^n} = \frac{k'}{C'^n} = \gamma$$

と置けば

$$\log k = n \log C + \log \gamma$$

従つて種々のゾルの濃度に於ける $\log k$ と $\log C$ とは直線關係となり、その傾斜は n を與へる筈である。此の反應の主要部について之を見るに、第七圖の如く直線關係を得る。而してその傾斜より $n=0.134$ なる非常に小なる値を得る。此の事は既に指摘した如く、 k の値がゾルの量によつて殆ど影響を受けない事からも期待される事である。

過酸化水素についてゾルの濃度の影響を検するに、その結果は第七表の如くである。此の場合ゾルの量の變化によつて影響を受けるのは主要部のみであつて初期部には殆ど影響がない。Methylhydroperoxide の場合と同様に、濃度指数 n を求めたるに、 $n=1.313$ を得た。

4. 反應初期部と主要部.

以上種々の條件に於て行つた結果には、すべて初期部と主要部とが現れ、主要部は一次反應で進むが、初期部は抑制せられる如き型を示す。かゝる抑制型の原因が何であるかは確言することは出来ないが、之は恐らく反應によつて生成した物質によるものであらう事が想像される。即ち反應の開始と共に生成した物質がその儘ゾル表面に吸着残留し、このためゾルの活性度が次第に減少するが、或る状態に達すれば終にその活性は一定となり、従つてそれ以上は一次反應として進行する様になる。此の事は上のゾルの濃度の影響からも考へられる。即ち上の如くゾルの量によつて影響を受けるのは初期部のみであつて、主要部の速度恒數に

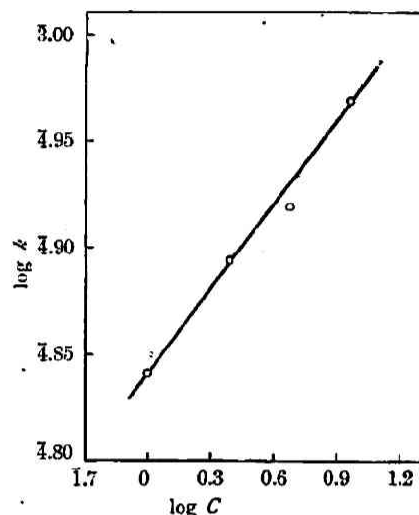


Fig. 7. The relation between $\log k$ and $\log C$.

Table VII

The effect of the variation in the Pt-sol concentration on the velocity constant of the main stage.

Exp. No.	Reaction temp. (°C)	Initial conc. of HOOH (mol/l)	Conc. of Pt-sol C (Pt-sol cc / 100cc soln.)	log C	Duration of initial stage a (min)	k	log k
13'	40	0.075	0.09524	2.9788	18	$8.62 \cdot 10^{-4}$	4.9356
14'	"	"	0.2381	1.3768	14	$2.77 \cdot 10^{-3}$	3.4426
15'	"	"	0.3572	1.5529	12	$4.78 \cdot 10^{-3}$	3.6793
16'	"	"	0.4762	1.6778	10	$8.14 \cdot 10^{-3}$	3.9105

は殆ど影響がなかつた。反應物質による抑制はゾルの量が大なる程大である筈である。此の事はゾルの量の大なる程初期部の抑制の著しいと云ふ事實と一致する。又主要部の始まる時に於ける觸媒の状態、従つて活性度が一定と考へれば、ゾルの濃度指数 n が非常に小となる事が了解されるであらう。過酸化水素に對して得られた濃度指数は $n=1.313$ であつて、此の値は Bredig 等の研究結果 1.3~1.6 なる値とよく一致したものである。過酸化水素の場合に現れる抑制が第三圖の如くあまり著しくなく、又その反應生成物質が酸素のみであるに反し、methylhydroperoxide の場合には、その生成物質は後述の如く非常に複雑である事より考へると、過酸化水素の場合には、その抑制が部分的であるが、methylhydroperoxide では反應生成物質による抑制が遙かに強く起り、従つて濃度指数 n に大なる差を生ずるのではなからうか

と思はれる。然し若し上の如き考へが正しいとすれば、主要部の始まる迄に分解した methylhydroperoxide の量がゾルの量に比例しなければならぬ筈であり、又ゾルの量が一定であれば、主要部開始迄の分解量は methylhydroperoxide の初濃度には無関係となるべきであるが、實驗結果についてはかかる簡単な関係は得られないから、上の如き抑制機構が必ずしも正しいとは考へられない。

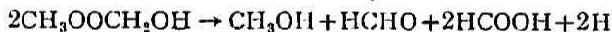
種々の白金ゾルによる過酸化水素の分解に於ける初期部の研究より、水渡氏は之は白金ゾル表面の構造に關係するものであつて、反應機構に關係するものでないとの結論を得てゐる。今の場合にも同様に、反應生成物質の白金ゾル表面への吸着により、その表面構造の變化を生じ、その活性度を變ずるものと考へる。

5. 反應の機構について。

Rieche u. Hitz⁹⁾ は白金黒を觸媒として methylhydroperoxide を分解せしめ、その生成物質を分析した結果、氣體として多量の炭酸ガスが得られ、而も水素生成は見なかつた。又溶液中の生成物質は大部分がメチルアルコールであつて、此の外に極く少量のフオルムアルデヒド及び蟻酸の生成を見た。即ち主生成物質が炭酸ガスとメチルアルコールである事より、彼等は methylhydroperoxide が白金觸媒により、蟻酸を経て直に炭酸ガスと水素とに分解し、水素は更に過酸化物に作用して、メチルアルコールを生ずるものとして、下の如き機構を提出してゐる。



一方少量のフオルムアルデヒドの生ずる副反應として



なる連鎖反應を考へてゐる。今假りに此の機構が正しいものであるとしても、之等の反應が同時に起り、又更に高級なる副反應も考へられるから、實際の反應は非常に複雑なものとなる。上の機構が正しいものであるかは疑問であるが、今 I なる主反應のみについて考へて見るに、(1) によつて生ずる水素は原子狀又は活性水素であるため、直に反應し、此のため生成物質中には水素が見られないものと考へる。従つて (2) なる反應は非常に速かに起るものと考へられ、I なる反應の速度は (1) によつて決定される。(1) なる反應の第二段は白金ゾルによる蟻酸の脱水素反應であつて、既によく知られてゐる。¹²⁾ (1) に於て何れの反應が全反應速度を支配するかは不明である。然し何れの反應が速度を決定するにしても、此の反應は一次反應に

12) E. Müller, *Z. Elektrochem.*, 28, 307 (1922); E. Müller, und J. Keil, *ibid.*, 29, 395 (1923); E. Müller *ibid.*, 30, 493 (1924); E. Müller und F. Müller, *ibid.*, 31, 41 (1935).

て進行することが豫想される。

反應の一次性は一應上の I なる主反應によつて説明されるが、初期部に現れる抑制に關しては不明である。上に考へた如き、白金ゾルの觸媒作用を抑制する反應物質が何であるかは、之等の結果からは判斷することは出来ないが、主反應生成物質の外に、副反應生成物の大なる影響も考へ得られる。此の事については反應生成物質を詳細に時間的に定量し、種々の反應生成物質の添加の反應速度に與へる影響等について更に研究する事によつて、反應機構と共に明かにされるであらうことが期待される。

要 約

1. 水溶液中にて白金ゾルを觸媒とせる methylhydroperoxide の分解速度を沃度滴定法にて測定した。
2. 反應開始後約 10~20 分迄の初期部と、之に續く主要部とより成り、初期部では抑制が現れ、主要部は一次反應に従ふ事を認めた。
3. 反應速度の溫度による影響をしらべ、主要部の見掛け上の活性化熱として 14.5 kcal/mol を得た。
4. 白金ゾル濃度の反應速度に及ぼす影響は初期部に著しく現れ、主要部の速度恒数にはあまり變化のないことを認め、その濃度指數として $n=0.134$ を得た。
5. 過酸化水素に對して同様の實驗を行ひ、その結果と methylhydroperoxide の場合とを比較した。

本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜つた恩師 京都帝國大學 堀場信吉先生に深甚なる謝意を表する。又實驗に使用せる白金ゾルを惠與されたる水渡英二博士並びに實驗に協力された白樫一一、吉田徳一の諸氏に感謝する。尚本研究費の一部として文部省科學研究費及び明専二五記念會より援助を得た。茲に謝意を表する。

明治工業專門學校

化學工業科

(昭和 18 年 11 月 20 日受理)

STUDIES ON ORGANIC PEROXIDE. (I)

The Decomposition of Methylhydroperoxide Catalysed by Platinum Sol.

By SIGEO HASEGAWA.

(Abstract)

Methylhydroperoxide is the simplest alkylperoxide having a methyl radical in place of one hydrogen atom in hydrogen peroxide and is considered to be formed as an intermediate product in the course of oxidation or combustion of hydrocarbons. In this study it is intended to measure the velocity of decomposition of methylhydroperoxide catalysed by platinum sol and to compare the result with that already obtained with hydrogen peroxide.

Experimental Method.

Methylhydroperoxide (B.P. $38\sim 40^\circ/65$ mm., $d_4^{15}=0.9966$) was prepared by the method of Rieche and Hitz (*Ber.*, 62, 2548 (1929)). The platinum sol was prepared by dispersing platinum in the atmosphere of oxygen by high frequency alternating current (Svedberg's method) and then by passing hydrogen through it (*This Journal*, 16, 1 (1942)). The concentration of the platinum sol thus obtained was $1\sim 5 \times 10^{-4}$ g.-atom/l. 100 c.c. of a methylhydroperoxide solution of a proper concentration kept at a given temperature was decomposed with the addition of several cubic centimetres of platinum sol. At appropriate intervals portion of 5 c.c. were taken from this solution and poured into a potassium iodide solution acidified with sulphuric acid. After standing overnight, the liberated iodine was titrated with standard sodium thiosulphate in order to estimate the undecomposed methylhydroperoxide. The amount of methylhydroperoxide found by the iodometric titration is slightly larger than the actual quantity as seen in Table I, but this deviation is quite independent of the concentration. Therefore, as far as the concentration range of the present investigation is concerned, the iodometric titration is a satisfactory means to follow the reaction.

Considerations of the Experimental Results.

Reactions at 40°C . From the experiments on 0.04, 0.08, 0.16, 0.24 and 0.32 mol/l methylhydroperoxide solutions with 5 c.c. of platinum sol, the relations between the amount of sodium thiosulphate V and the time t are obtained as shown in Fig. 1 and those between $\log V$ and t as in Fig. 2. As seen in the figures, the reaction curve consists of two parts—the first curved part where $\log V$ decreases rapidly for 10~20 minutes after the start of the reaction (the initial stage) and the second straight part (the main stage). The straight part of this curve shows that the reaction is of the first order and from its inclination the velocity

constant k is obtained (Table II). It is found that the velocity constant is independent of the initial concentration of methylhydroperoxide. The initial stage of the reaction is considered to be the stage where the first order reaction is gradually retarded. Such is also the case with hydrogen peroxide catalysed by more diluted platinum sol under the similar conditions (Fig. 3 and Table III). In this case, however, the retardation in the initial stage is not so remarkable.

Effects of the Reaction Temperature. The results of experiments with 0.08 and 0.16 mol/l solutions at 30°, 40°, 45° and 50°C. are given in Fig. 4 and Table IV. The relation between $\log k$ and $1/T$ for the main stage is shown in Fig. 5, giving the apparent heat of activation 14.5 kcal/mol for the first order part of the reaction. In case of hydrogen peroxide the apparent heat of activation is found to be 12.0 kcal/mol (Table V). The comparison of these values with those already reported leads us to the conclusion that the value obtained in case of methylhydroperoxide is fairly correct and that the factor to determine the reaction velocity is the decomposition of methylhydroperoxide on the surface of platinum sol.

Effects of the Concentration of Platinum Sol. The results for varied concentrations of platinum sol are shown in Fig. 6. The more concentrated the sol is, the more remarkable the retardation is. Nevertheless, the inclination of the straight part of the main stage is scarcely affected by the changes in sol concentrations (Table VI). Let the velocity constants be represented by k and k' when the concentrations of the sol are C and C' respectively, then the following formula is established:

$$\frac{k}{k'} = \left(\frac{C}{C'}\right)^n$$

where n is a constant. The linearship relation between $\log k$ and $\log C$ (Fig. 7) gives the concentration exponent n 0.134. With hydrogen peroxide, the effect of the concentration of the sol is shown in Table VII, from which n equals to 1.313. The retardation observed at the initial stage of the reaction can be ascribed to the fall of the catalyst activity caused by the reaction products and the main stage of the reaction starts when the activity becomes constant. That the concentration exponent n of methylhydroperoxide is smaller compared with that of hydrogen peroxide may be ascribed to the fact that in the former case the retardation is strong on account of various products formed while in the latter the retardation is weak as the reaction product is oxygen alone.

It is true that the mechanisms (1) and (2) proposed by Rieche and Hitz can explain the first order of the reaction, but concerning the retardation at the initial stage of the reaction there are required further investigations.

*The Department of Applied Chemistry
Meiji College of Technology.*

(Nov. 20, 1943)