

ブタンの分解

金子 正 壽*

〔I〕 緒 言

〔I〕 正ブタンの熱分解

(1) Clean Cut Dissociation 説

(2) Alkyl Radical 反応説

(3) Alkyl Radical 反応説の反證

(4) Pease の提案

(5) Steacie の實驗

〔II〕 イソブタンの熱分解

〔IV〕 接觸分解

〔I〕 緒 言

パラフィン系炭化水素は其名の示す如く化學反應を起し難いものであるが熱に對しては案外不安定で、而も安定さはメタンを第一として炭素原子數が増すにつれて次第に不安定になるといはれてゐる¹⁾²⁾。而して熱の爲に活性が増し種々の變化をなすことは以前から知られており、そのうち最も簡単なメタン、エタンの研究が可成り行はれたが、炭素連鎖が長い高級炭化水素となるにつれて分解反應の機構は複雑となる。その動力學については未だ明にされてゐないが、Pease 等³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾の動力學に觸れてゐる最近の發表がある。ブタンの接觸分解反應には未だ纏つた報告はないので簡単に一瞥することにし、茲には主として非接觸反應に就いて述べる。

〔II〕 正ブタンの熱分解

(1) Clean Cut Dissociation 説 (Pease 一派)

既に述べた如く炭化水素の熱分解の研究はこれ迄には極く低級のメタン、エタン位に止まつたが1928年にPeaseはブタンの熱分解の實驗結果を發表した。⁸⁾ 流動法に依つて彼の得た生成物の分析結果を第一表に挙げる。

第 一 表

正ブタンの分解に於ける接觸時間の變化の影響 (一氣壓 650°C)

接觸時間 (sec)	ブタンの容積 (cc)	生成瓦斯の容積 (cc)					Loss	CH ₄	分 率	
		Orig. H.C.	C ₂ H ₄	CH ₄	H ₂				H ₂	CH ₄ +H ₂
8	226	164	67	54	10	-1	24	4	23	
10	248	144	88	82	15	3	33	6	39	
21	242	140	105	86	17	0	36	7	43	

第一表より明なる如く分解して生じた水素とメタンとの生成量の比は大して變化はない。又これだけでは生成物の性質が明確でないので反應の次數を決定することは出来ない。ここに生じた水素が炭化水素と二次的な反應を起すかどうかを調べる爲に水素及び窒素瓦斯を加へた場合の影響を調べた。その結果が第二表である。

これ等の結果を第一表の8秒間の接觸の場合と比較するに分解瓦斯の百分率には大した差はない。これより反應は單分子反應であると期待される。即ち脱水素反應及び脱メタン反應等によるもので一次の瓦斯反應であると結論した。⁸⁾⁹⁾

* 京都帝國大學理學部化學教室

第 二 表

正ブタンの分解に於ける水素並に窒素による稀釋の影響 (一気壓, 650°C)

2容 C ₄ H ₁₀ +1容の	接觸時間 (sec)	炭化水素 (cc)	生成瓦斯の容積 (cc)				Loss	百 分 率		
			Orig. I.L.C.	C ₄ H ₁₀	CH ₄	H ₂		CH ₄	H ₂	CH ₄ +H ₂
水 素	7	248	161	71	61	17	3	25	7	32
窒 素	7	248	162	72	63	12	3	25	5	30

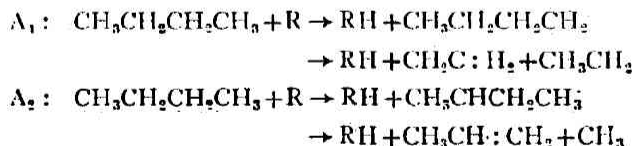
(2) Alkyl Radical 反應説 (Rice 一派)

然るに壓力が減少すると全過程の一次反應速度恒數も減少してくる。之は反應の決して單純ならざることを示すものであるが、此に對して疑を生じたのは Rice 一派の人々で、彼等は初期過程は他の有機物の熱分解と同様反應の連鎖をなす Alkyl radical への分解であると主張した¹⁰⁾。

發熱反應過程に對して連鎖機構が行はれるといふ考へは或種の疑はあるがこの説は大いに支持されてゐる。¹¹⁾ 既に Taylor 及び Jones¹²⁾ の研究により金屬アルキルがエチレン-水素混合物に於て水素添加を誘起し、Paneth 及び Hofelitz¹³⁾ の研究により金屬アルキルが Alkyl radical を生ずることが明にされてゐた。斯くして少くとも水素添加は Alkyl radical に對して鋭敏であると思はれる。加ふるに Rice¹⁴⁾ は澤山の有機化合物(ブタンを含む)に就て Paneth の方法を行ひ、これ等を高温、低壓で短時間熱した時にやはり Alkyl radical を生ずることを示した。後 Frey¹⁵⁾ は正ブタンの分解反應が無視出来る溫度で、ジメチル水銀が正ブタンの分解を促すことを見出すに至つた。

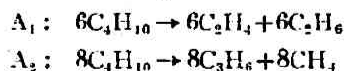
今 Rice の説を少しく具體的に述べれば¹⁶⁾、高級の自由基の分解は C-C 結合、又は C-H 結合が切れてオレフィンとなり、メチル群かエチル群又は原子狀の水素を生ずるのであつて、之より分解の生成物を計算することが出来るのである。即ち第一、第二、第三水素原子の反應率は 1:2:10 の割合であり、第一水素原子に對して第二、第三の水素原子は夫々 1200 cal, 4000 cal の結合力の減少に相當するとしてゐる。

ブタンの場合についていへば、加熱により C-C 結合が切れて自由基 R が生じ之は周囲のブタン分子と次の如く反應すると考へた。



A₁ に於ては最初の連鎖環の後自由基 R はエチル群となり連鎖の生成物としてはエチレンとエタンとであり、A₂ の場合はプロピレンとメタンとなる。

即ち A₁, A₂ に對しては次の如くなる。



この時連鎖環のみを考へ分子の自由基への最初の分解によつて生ずる分解生成物は無視するのである。斯くして計算した値と實測値との比較が得られるが之が第1圖である。比較の爲

に正ブタンの他にプロパン、イソブタンについての圖も掲げておく、これに依てみるに可成よく一致してゐる。

(3) Alkyl Radical 反應説への反證

以上の實驗は自由基の連鎖反應機構に對して甚だ都合がよいが正常の反應が適度の温度及び壓力のもとで實際に斯くの如く起るかどうかは證明されてゐない。事實 Rice の提唱する上記の反應機構に對する實驗的反證がある。エタンの場合、



なる反應に適用する時は活性化エネルギーが實驗値より低くすぎる。¹⁷⁾ 又遊離原子とか遊離基により接觸作用を受けるオルソーパラ水素轉移反應に關してはエタンの分解する場合の實驗結果によれば Rice の豫期に反して轉移が少なすぎる。¹⁸⁾

斯くて Steacie¹⁹⁾ が指摘した如く、斯かる結果は Rice の所謂連鎖反應なるものに對して可成りの疑を興へるに至り、この反應の機構を調べることが重要な問題となつた。

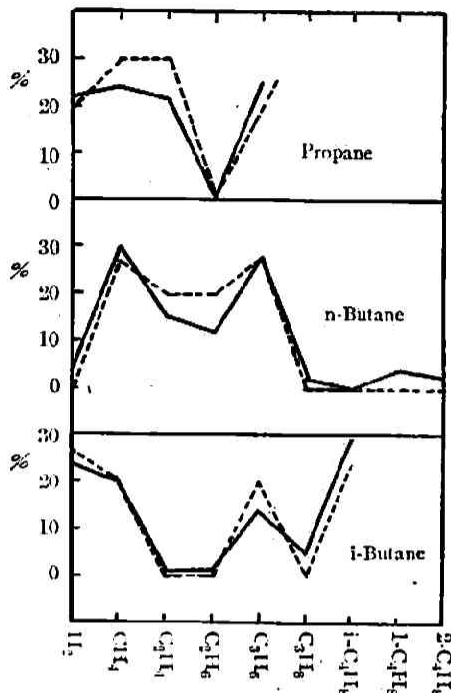
(4) Pease の提案

所で抑制作用が存するならばそれは連鎖の存在を殆んど確實に示すものであるからそれを明にする必要がある。既に Hinshelwood は均一接觸反應の研究に於て酸化窒素がエチルエーテル及びプロピオンアルデハイドの分解を抑制することを見出して²⁰⁾ Echols 及び Pease²¹⁾ は酸化エチレンの存在によりパラフィンの分解が酸化窒素のある時と同様影響を受けるものであることを調べた。更に反應によつて生じた物質例へばプロピレンが酸化窒素と同様一時的に抑制作用のあることが明となつた。Pease 等の實驗結果より、



が起つてゐると考へられるが 520°C で 25% 分解の點に於て (1):(2):(3) が 10:4:1 の割合で起つてゐると述べた。

扱て第三表より明なる如く、極く近似的には一次反應と見做される。初壓を變へる時は 10% 分解の點に於ては大體 1.3 次となる。所が極く初期の部分の曲線と合ふ爲には 5 次又は 6 次となる。これによつても反應の複雑なることが分るのであるが、或ひはブタン中の不純物により促進されるのではないかと考へ、試料瓦斯を種々の方法で精製して實驗を行つたが實驗誤差の範圍内で差異はなかつた事より正ブタンの固有の反應と考へられる。



第一圖

炭化水素の熱分解生成物
(黒線は觀測値、波線は計算値)

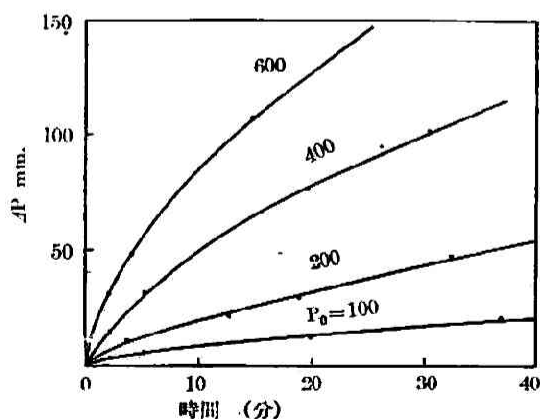
第三表
正ブタンの分解反応

温度 °C	初 圧 mm	各 % 分解 に 要 する 時間 (分)							
		t ₅		t ₁₀		t ₁₅		t ₂₀	
		實驗値	計算値	實驗値	計算値	實驗値	計算値	實驗値	計算値
480	200	29.5	29.2	77.5	78.5				
490	200	13.2	15.5	42.2	45.0	82.0	80.0	130	120
	400	11.8	13.0	34.5	35.5	62.5	62.0		
500	200	9.0	9.0	25.8	25.8	47.2	47.2		
	400	8.6	—	21.3					
	600	6.4	6.4	16.6	17.5				
510	200	5.2	—	14.4		26.4		41.0	42.0
520	100	2.4	3.2	8.8	9.6	18.2	19.0	31.0	31.0
	200	3.3	3.4	9.3	9.3	16.8	17.2	26.0	26.0
	400	2.7	2.8	7.7	7.6	14.0	13.5	21.7	20.2
	600	2.1	2.2	6.4	6.4	11.8	11.8	17.8	16.8
535	200	1.5	1.5	4.0	4.5	7.5	8.2	12.0	12.0
	400	1.3	1.3	3.7	3.7	6.7	6.7	10.4	10.0

そこで半経験的な式として、

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 p^{1/2} + k_2 \frac{p^2}{p_0 - p}$$

が得られる。茲に p は t 時間後に於けるブタンの壓力、 p_0 は反應前のブタンの壓力にして、 k_1 、 k_2 は図形上より求められる。こゝに得られた k_1 、 k_2 の値により夫々の初壓及び温度に對する曲線が得られる。これが第二圖である。尚 k_1 、 k_2 の値は第四表に示す如くである。



第二圖
520°C に於ける正ブタンの分解
(壓力水銀柱耗減線は式の値、點は實驗値)

第四表
正常反應に對する恒數
(水銀柱耗, 分)

温度 °C	$k_1 \times 10^4$	$k_2 \times 10^4$
480	0.642	0.182
490	1.043	0.333
500	1.800	0.625
510	2.85	1.126
520	4.50	1.95
535	8.30	4.77

之等の結果より E_1 、 E_2 として夫々 58,000 cal, 72,000 cal を得る。上記の特別の形をした式に對しては餘りふれないが次のことがいへる。即ち、

1. 初壓について“影響を及ぼす”次数は1と1.5との間にある。
2. 急速な初期反応は“生成物の影響”(即ち第二項の分母)によるやうである。
3. この後者の影響は初めの10%の分解に於て消失し、それを越せば第二項は殆んど影響しなくなる。
4. 其後の反応の次数は1.5となる。

この“生成物の影響”はプロピレンが生ずる場合に相當大きい。プロピレンを加へる時は初期の反応は抑制されるが之も一時的なものであつて間もなく速度は増加してくる。之の結果は酸化窒素を加へた時にも見られるのであるが、抑制物質によつて生じた活性のある中間物質により自由基が消費されてしまふ爲と考へられる。即ち一部分、



の如き反応が起る。安定状態に於ては連鎖遷傳體 R の一定数が分解反応に與るのである。これはプロピレンを加へた時の初速度が加へない場合に得られなかつた事實によつて示される。

前述の式によれば、安定状態に達した後の速度は1.5次(第一項)となる。そこで反應機構としては、



従つて、

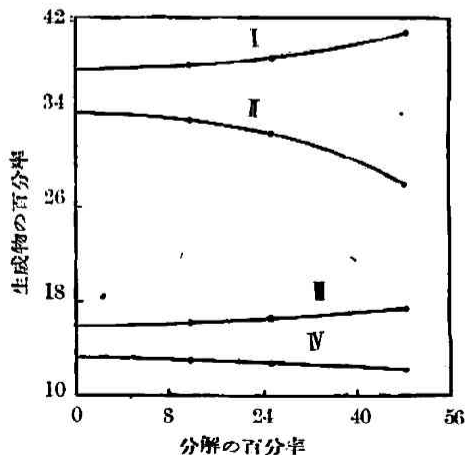
$$-\frac{d(C_4H_{10})}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_3} (C_4H_{10})^{1.5}$$

が考へられる。此の式はブタン及び自由基の濃度で反應が示さるべきであるといふにすぎないのである。その妥當性についての議論は暫く措くも、Steacie 及び Puddington⁵⁾ の正ブタンの實驗値とは10%の範囲内で一致してゐる。會合による水素又はオレフィンの損失についての分析的證左はないのであるが、之が偽似單分子反應説に對して意味があるのかも知れぬ。

(5) Steacie 等の實驗結果

正ブタンの分解生成物については既述の通りであるが Steacie 及び Puddington⁵⁾ の實驗結果は Hurd 及び Spence³¹⁾, Frey 及び Hepp³⁴⁾ の報告と一致してゐるが Marek 及び Neuhaus³⁷⁾ の報告とは一致してゐない。外挿法により初期に於ける生成物の割合を求むるに第三圖の如くなる。

之は 572°C に於ける値にして曲線 I はメタン+水素を、II, III, IV は夫々プロピレン、エチレン、エタンを表す。Steacie 及び Puddington の得たる $(C_2H_4 + C_3H_6)/(C_2H_4 + C_2H_6)$ の値は約2.3であるが之は Frey 及び Hepp が 575°C にて得た値と大體一致する。Marek 及び Neuhaus



第三圖
外挿法による初期生成物の割合 (572°C)
(黒點は實測値)

は 600°C に於て 1.4 なる値を得てゐる。斯かる温度差の範囲内では生成物には殆んど影響がないのであるから此の比の値の相違は温度の相違に歸することは出来ない。而して生成物がメタン、プロピレン、エチレン及びエタンなることより Rice の自由基反應機構説と定性的に一致する。併し乍ら Rice の説によれば上記の比の値は 1.33 となり Steacie 等の値とは可成り異なるが、之は第一、第二水素原子の相對的な反應率を任意に假定した爲と Steacie 等は考へてゐる。

次に反應速度については第五表に示す如き値が得られてゐる。

第五表
正ブタンの分解速度恒数 (575°C)

實 験 者	E _{Cal}	log ₁₀ A	K ₅₇₅ sec ⁻¹
Frey & Hepp	61.4	13.53	48×10^{-3}
Paul & Marek	73.9	17.05	9.8×10^{-3}
Steacie & Puddington	58.7	12.71	3.7×10^{-3}

而して之を Echols 及び Pease の値と比較すれば 10% の範囲内で一致してゐる。

尚彼等は反應速度に對する壓力の影響をも調べてゐるが、(イソブタンの項参照) Pease の提案した分解反應の式に就いてはその妥當性、反應次數については何等觸れてゐない^{(6),(20),(21)}

〔III〕 イソブタンの熱分解

イソブタンに就いては 1930 年以後の研究としては熱分解の初期生成物を決定する爲に Marek 及び Neuhaus,⁽²²⁾ Paul 及び Marek⁽²³⁾ が稍や纏つた結果を出してゐる。それによると分解反應は廣範圍に濟つて變化し、 $600^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ に於て初期生成物としては水素とイソブチレン、メタンとプロピレン、及びエタンが生ずる。

彼以前の研究としては初期生成物について純粹なイソブタンの熱分解について調べたものは殆んどない。たゞ Pease,⁽²⁴⁾ Pease 及び Durgan,⁽²⁵⁾ Hurd 及び Spence⁽²⁶⁾ が報告してゐるのみである。Pease, Pease 及び Durgan は全過程の反應速度について報告し、生成物の完全なる分析は行つてゐない。Hurd 及び Spence も廣範圍に研究を行つてゐない。彼等の結果を見るに初期の生成物の分配値を決定するには廣範圍に外挿法を適用し、その過程が疑問とされてゐる二次反應を假定してゐる。

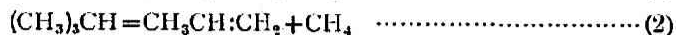
以上を總括するに第六表の如くなる。従つて主な反應としては次の如く考へられる。

第六表
イソブタンの分解 (I)

生 成 物	イソブタン百モルに對する 生成物のモル数の變化
水 素	29.6 ~ 62.1
イソブチレン	29.8 ~ 37.3
メ タ ン	41.7 ~ 80.3
プロピレン	28.6 ~ 33.9
エ タ ン	0 ~ 12.1
エチレン	5.9 ~ 16.4

第七表
イソブタンの分解 (II)

生 成 物	イソブタン百モルに對する モル数 (600°C)	(650°C)
水素及びイソブチレン	63.0	63.0
メタン及びプロピレン	34.5	36.0
エ タ ン	2.5	1.5



Hurd 及び Spence は分解中に生ずる分子状又は発生機の水素がイソブチレンと反応してメタン及びプロピレンを、プロピレンと反応してメタンとエチレンとを生ずると考へた。更に水素が加はるとメタン及びプロピレンを生ずるといつてゐるがこれはメタンの量の多いのを説明する爲である。

又 Marek 及び Neuhaus²⁷⁾ の研究によれば第七表の如き値を得る。

而して之が温度により如何なる影響を受けるかについては Pease の研究がある²⁸⁾。第八表は 625°C と 650°C とに於ける實驗結果を示すものであるが 25°C の差で解離率の比は 1.5~2 であり、これは 1 モルにつき 25,000~50,000 cal の活性化エネルギーに相當する。

第 八 表
イソブタンの分解に対する温度の影響

温度 (°C)	接觸時間 (sec)	炭化水素 (cc)	生成瓦斯 (cc)				百分率			
			Orig. H.C.	C_2H_4	CH_4	H_2	Loss	CH_4	H_2	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$
625	24	239	170	59	37	30	0	16	13	29
650	22	239	123	96	77	45	2	32	19	51

イソブタンの分解生成物について種々の人々により得られた結果は第九表の通りである。

第 九 表
イソブタンの分解生成物 (520°~580°C)

實 験 者	ブタンの分 解百分率	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_2H_8	C_4H_8
Marek & Neuhaus	0.0	31.5	17.5		1.2	17.0		31.5
Steacie & Puddington	0.0	35.0	14.0	0.9	0.9	14.0		35.0
Frey & Hepp	17.4	24.4	21.9	1.1	1.2	16.2	5.0	30.0
Steacie & Puddington	17.4	27.6	25.4	1.8	2.2	17.8		25.4
Frey & Hepp	6.7	29.5	20.6	0.0	1.1	15.7	1.9	31.7
Steacie & Puddington	6.7	30.8	18.6	1.2	1.4	15.7		32.2
Hurd & Spence	22.0	21.3	35.5	3.5		17.3		22.5
Steacie & Puddington	22.0	26.8	26.4	2.0	2.5	18.0		23.9

茲に Frey 及び Hepp の結果は Steacie 及び Puddington と同様大體 520°C~580°C の間に於て得られたもので Marek 及び Neuhaus, Hurd 及び Spence のはそれより稍や高い 600°C にて行はれたものである。主生成物が H_2 , C_4H_8 , C_3H_6 及び CH_4 である所からして、Rice の自由基の豫言と一致するのであるが、併し乍ら Rice の説では $(\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2)/(\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$ の比が 1.1 なる値を取るに對して實際上實驗値からは 2.5 となる。この點より自由基の機構は問題となるのであるが、一方活性化エネルギーの方に於ては自由基への分解の活性化エネルギーよりさう多いといふ程でもない^{19,20)} ので自由基説が當炭るとすれば長い連鎖を假定する必要はない。

次に反應速度については活性化エネルギー (E), 及び 積分常數 (A) の値に就ては第十表が

得られてゐるが大體似たやうな値を出してゐる。

第十表
インブタンの分解速度恒数 († は 600°C)

實 験 者	E _{cal}	log ₁₀ A	K ₅₇₃ sec ⁻¹
Pease & Durgan	65.0	14.93	1.6 × 10 ^{-3†}
Paul & Marek	66.0	14.89	7.1 × 10 ⁻³
Frey & Hepp			4.8 × 10 ⁻³
Steacie & Puddington	63.5	13.92	3.0 × 10 ⁻³

所でこの反應速度に對する壓力の影響を考へてみるに、壓力が減すると共に著しく速度は減する。今 Kassel の理論を適用し次式に當嵌めれば S=36 となる。

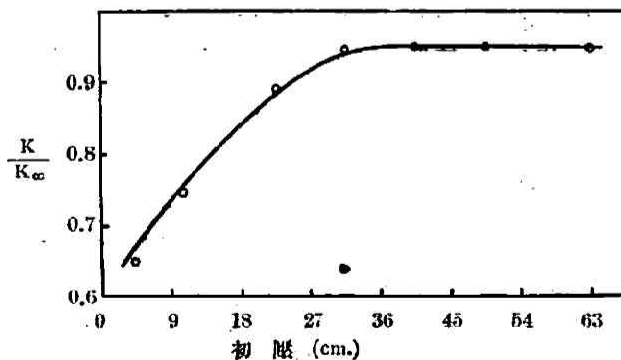
$$\frac{K}{K_{\infty}} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^s \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\binom{j-m+s-1}{j-m} e^{-(j-m)\frac{h\nu}{kT}}}{1 + \frac{A(j-m+s-1)! j!}{a N (j-m)! (s-1)!}}$$

茲に K は反應速度恒数、K_∞ は j が m より ∞ になる時の速度恒数、N は單位體積中の分子數、a は分子直徑 σ を含む衝突因子、s は分子中の振動體の數 [n を原子數として (3n-6) となる]、j は分子の有する振動量子數、m は反應を起すに適當な結合をなすべき量子數、ν は振動數である。

C-H 原子價の振動は上記の溫度では熱によつて勵起されさうもないので C-H 結合の數を引けば s=26 となる。この s の値では非常に低壓に到る迄速度は減少しない筈であるが實驗値と一致する爲には、

$$s=10, \quad \sigma=4 \times 10^{-8} \text{ cm}, \quad m=22, \quad \nu=1000 \text{ sec}^{-1},$$

としなければならぬ。



第四圖

反應速度に對する壓力の影響 (白圓は實驗値)

第四圖は反應速度に對する壓力の影響について Kassel の式を適用したものであり、曲線は Kassel の式を用ゐた計算値を表し白圓は實驗値を表す。尚ほインブタンは C-C, C-H 結合のみを有する故分子の一方より他方へのエネルギーの移轉は困難であり、振動の自由度を或

程度凍結せねばならぬと考へられる。従つて自由基が參與するやうな反應に於ては恐らく記述は複雑なものとなると考へられる。この點に問題がある。

[IV] 接觸分解反應

次に觸媒を用ゐた場合について述べれば、1932年に Matignon²³⁾ 等が輕石を擔體として銅によりブタンから次表に示す如き物質を得てゐる。

第十一表
正ブタンの接觸分解

温度 (°C)	時間 (Min:sec.)	エチレン系 炭化水素(%)	オレフィン中の エチレン(%)	水素 (%)
500	4:25	12.0	0	2.2
520	5	22.2	3	3.6
520	8:20	25.3	13.5	4.4
550	1:40	24.2	6	2.6
550	3:45	32.1	30	3.7
550	6	34.3	37.4	4.3
575	3:30	40.5	46.7	10.2
590-600	1:40	25.8	34.0	8.0
625	:25	30.8	90.0	7.6

Frey 及び Huppke²⁴⁾ は 350°C~500°C に於て酸化クロムゲルを用ゐて1氣壓で脱水素反應を起すことを見出してゐる。分解の結果生ずる瓦斯は水素、正ブテン及び極く僅のブタダイエンで例へば 500°C では 14.1% の不飽和化合物が得られ、そのうち1-ブテンが 25%、2-ブテンが 74%、ブタダイエンが 1% 得られてゐる。其頃同じく Hurd 及び Pilgrim²⁵⁾ が石英、ニツゲル、モネルメタルの反應管で行つてゐるがモネルメタルの場合に決定的な影響を及ぼし 600°C に於て炭素と水素とを生ずるが 500°C には通常の反應を起す。

次で Ipatieff 及び Grosse²⁶⁾ の研究によれば鹽化アルミニウム及び鹽酸にて處理するも 100°C 以下には無變化であるが 175°C では 4 時間で最高 35 氣壓に於てブタン 60 gr, 鹽化アルミニウム 30 gr, 鹽酸 5 gr を用ゐて 46.5 gr の炭化水素を得てゐる。而してその中ブタンが 14 gr, プロパン 25.2 gr, エタン 4.6 gr, メタン 2.7 gr, 水素 0.04 gr の割合となつてゐる。又 Belchez 及び Rideal²⁶⁾ は炭素のフィラメントで (1650°C) 分解することを見出してゐるがそれによると約 2/3 のプロピレン、1/3 のブテンを生ずる。1750°C になるとブタダイエンが生ずるがプロピレンの割合は増加する。エチレンは全然見出してゐない。

以上の如き結果が報告されてはゐるが何れも斷片的なものであつて、その動力學的な方面の研究は殆んどない。

尙陰極線を當てる時はブタンは炭素と水素とに分れ²⁷⁾、 α 粒子をあてる時は水素、メタン、プロパン等が得られるといふ報告^{28), 29)} もある。

文 献

- 1) Boristow and Hinshelwood: *J. Chem. Soc.* 1155 (1933).
- 2) Bishop: *Edinburgh New Phil. J.* 29, 325 (1840) cf. 30, 152 (1840—41).
- 3) Echols & Pease: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 208 (1938).
- 4) Echols & Pease: *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1024 (1939).
- 5) Steacie & Puddington: *Canad. J. Res.* 16B, 280 (1938), cf. A. 1938, I. 403.
- 6) Steacie & Puddington: *Canad. J. Res.* 16B, 176 (1938).
- 7) Steacie: *Canad. Chem. J.* 22, 325 (1933).
- 8) Pease: *J. Am. Chem. Soc.* 50, 1779 (1928).
- 9) Pease & Durgan: *J. Am. Chem.* 52, 1232 (1930).
- 10) Rice: *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1959 (1931). see Taylor: *Trans. Farad. Soc.* 21, 560 (1925).
- 11) Rice & Herzfeld: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 254 (1934).
- 12) Taylor & Jones: *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1111 (1930).
- 13) Paneth & Hofeditz: *Ber.* 62, 1335 (1929).
- 14) Rice, Johnston & Evering: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3529 (1932).
- 15) Frey: *Ind. Eng. Chem.* 26, 198 (1934).
- 16) Rice: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3035 (1933).
- 17) Steacie & Phillips: *J. Chem. Phys.* 5, 275 (1937). Trenner, Morikawa & Taylor: *J. Chem. Phys.* 5, 203 (1937).
- 18) Patot & Sacchse: *Z. Elektrochemie.* 41, 493 (1935). Sacchse: *Z. Phys. Chem.* 31B, 79 (1936).
- 19) Steacie: *Chem. Rev.* 22, 311 (1933).
- 20) Stevely & Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc. A* 154, 335 (1936). Stevely & Hinshelwood: *J. Chem. Soc.* 812 (1936).
- 21) Rice & Polly: *J. Chem. Phys.* 6, 273 (1938).
- 22) Maignon, Kling, Florentin: *Comp. rend.* 194, 1040 (1932).
- 23) Frey & Huppke: *Ind. Eng. Chem.* 25, 54 (1933).
- 24) Hurd & Pilgrim: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 5016 (1933).
- 25) Ipatieff & Grosse: *Ind. Eng. Chem.* 28, 461 (1936).
- 26) Beldetz & Redean: *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2466 (1936).
- 27) Marek & Neuhaus: *Ind. Eng. Chem.* 25, 516 (1933).
- 28) Paul & Marek: *Ind. Eng. Chem.* 26, 454 (1934).
- 29) Pease: *J. Am. Chem. Soc.* 50, 1779 (1928).
- 30) Pease & Durgan: *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1262 (1930).
- 31) Hurd & Spence: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 3353 (1929).
- 32) Rice, F. O. & K. K.: *The Aliphatic Free Rad.* (Johns Hopkins Press, Baltimore) 1934.
- 33) Steacie & Folkins: *Canad. J. Res.* 17, 105 (1939).
- 34) Frey & Hepp: *Ind. Eng. Chem.* 25, 441 (1933).
- 35) Lind, Marks & Glöckler: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 59, 157 (1931).
- 36) Lind & Bardwell: *Science* 62, 422 (1926).
- 37) Lind & Bardwell: *J. Am. Chem. Soc.* 48, 2335 (1926).
- 38) Steacie & Folkins: *Canad. J. Res.* 18B, 1 (1940).

訂 正

望月愛次: 水と炭素の反応(紹介)(第16巻第3輯110頁)
第一圖と第二圖との圖を入れかへる。