

無水塩化アルミニウム触媒の活性度の比較に関する研究

(第5報)* 塩化アセチル或は塩化ベンゾイルによるベンゼンのアシル化
の場合について

浅 岡 忠 知
安 川 三 郎
松 田 安 昭

Comparison of the Catalytic Activities of Various Anhydrous Aluminium Chloride:—

V. The Activity in the Acylation of Benzene with Acetyl Chloride or Benzoyl Chloride.

Tadatomo ASAOKA

Saburo YASUKAWA

Yasuaki MATSUDA

The writers hitherto presumed the activity order of various AlCl_3 by two general methods, one of which is based on the shortening of the induction period of the reaction between Al particles and CCl_4 with AlCl_3 , and the other is related to the co-ordination heat of AlCl_3 with various solvents.

However supposing that some modification or discrepancy may be proved for the activity order or effectiveness order of the AlCl_3 catalysts which are used for each actual catalytic reaction as representative of one series among the various series AlCl_3 catalytic reaction, we have continued the comparison studies for that each actual catalytic reactions.

Namely the catalytic activities of various AlCl_3 have been compared for the polymerization reaction of cetene, the alkylation reaction of benzene with cetene and the alkylation reaction of benzene with cetyl chloride.

In this paper, the similar comparison is continued for the acylation of benzene with two kinds of acyl chloride i. e. acetyl chloride and benzoyl chloride. The results obtained may be summarized in the following:—

- (i) The catalytic activities of 10 sorts of AlCl_3 are presumed from the yield of respective main product of acylation reaction i. e. acetophenone or benzophenone.
- (ii) It seems that compact grains of AlCl_3 catalysts having white or bright yellow colour are excellent and furthermore improved their effectiveness applying at powdered state for acylation reaction of benzene with acyl chloride.
- (iii) It is found that there are considerable improvement of effectiveness by addition of Al or HCl but HCl is more effectively added for acetylation reaction and whereas Al is added with better effect for benzoylation reaction. According our idea we interpreted the improved effect by addition of Al and explained the difference of its effect between two acylation reactions by presuming occurrence of side reaction. Moreover existence of maximum available quantity with Al is perceived.

(1) 緒 言

著者等は無水 AlCl_3 触媒の活性度の比較に関して、先ずその一般的方法として Al 粒と CCl_4 と

の反応の反応誘導期間の短縮効果を用いる事を案出し、¹⁾ 引続いて種々の溶媒への溶解熱を比較する事を行った。²⁾ 更に実際に各系統の AlCl_3 触媒反応については、その活性度又は有効度の順位は一般的方法による順位と或程度の差違を生ずる筈であるとの推定よりして各系統の反応について逐次比較する事にしたのである。

即ち先ずオレフィン重合反応としてセテンの重合の際の10種類の AlCl_3 の活性度の比較を行い、³⁾ 次にオレフィンによるベンゼンのアルキル化反応を対称としてセテンを使用して7種類の AlCl_3 の活性度を比較し、更に塩化アルキルに依るベンゼンのアルキル化反応について塩化セチルを用いて9種類の AlCl_3 の活性度を比較したのが前報までの経過である。⁴⁾

本報に於てはケトン合成反応を対称として、塩化アセチル或は塩化ベンゾイルによるベンゼンのアルキル化の反応の際について10種類の AlCl_3 の活性度の比較を行い、尚 HCl 或は Al 粒添加の影響についての吟味も行つたのである。⁵⁾

(2) 試料及び実験方法

(I) 試料 AlCl_3 は前報までに使用のもの6種類とその他4種類(次に×印を附す)の合計10種類で表-1に示す通りである。

| | |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 表-1 使用無水塩化アルミニウム10種の名称 [附] その使用状態 | |
| 鹿印特級品, 鹿印一級品のA及びB [以上黄色塊状] } 黄色多孔質粉状品, 石動黄色粒状品, 黄色硬質粒状品 } × | 黄色系 6 種 |
| 林純薬一級品, 富山化学試薬級品 [以上白色硬質粒状] } 淡灰白色小粒品, 白色斑小粒品 [以上樹状細粒状] } × | 白色系 4 種 |
| 使用状態 | 粉状(磨碎品), 小粒状(原形又は分割品) |
| | (小粒状+HCl, 粉状+HCl) (小粒状+Al, 粉状+Al) |

酸塩化物は塩化アセチル及び塩化ベンゾイルの2種で何れも鹿印一級品を使用した。ベンゼンは市販一級品を再溜し, B. p. 79.0°C , n_D^{20} 1.5012, M. p. 5.4°C (純品の M. p. 5.49°C) のものを使用した。アルミニウム粒は市販試薬用アルミニウム粒の砂状品を節分けしたものでその大きさは30 mesh 以上及び60 mesh 以下のものを用いた。

(II) 実験装置 反応容器は前報と全く同じものを用いたもので即ち内容200 c. c. の硬質硝子製の三つ口フラスコで、その中央の口には水銀封付の攪拌棒を、一方の側の口には滴下用漏斗を、他方の側の口には寒暖計及び反応生成瓦斯の逃出用導管(塩化カルシウム管を經由して系外に通ずる)を備う。寒暖計の球部は反応液中に漬けるようにし、攪拌棒の翼は扁平で円盤状のもの1個にして、その直径は約20mm、器底より2~3mm位の間隙を保つ位置にあり、その回転数はスライダックに依つて360 r.p.m. 程度に調節した。又反応容器の一部を水浴につけて可及的に内容物を恒温ならしめた。

(III) 実験方法 実験条件は大要次の表-2に示される。

| | |
|------------------|------------------|
| 表-2 実験条件 | |
| 反応温度 | 19.0~20.0°C |
| 反応時間 | 3 hrs |
| 塩化アセチル使用の場合のその量 | 7.0 g (0.089モル) |
| 塩化ベンゾイル使用の場合のその量 | 12.5 g (") |
| ベンゼン使用量 | 15.0 g (0.192モル) |

AlCl_3 使用量 13.5 g (0.101モル)

Al 粒使用の場合のその量 1.4 g (0.0518モル)

但し Al 粒の使用量の影響を比較する実験に於ては 0.3~2.0 g の範囲の各種の量を用いた。

次に実験操作は、反応容器にベンゼンを入れ攪拌下に AlCl_3 を加えて反応温度に保ち、次に滴下用漏斗より酸塩化物を 1 hr. がかりで滴下し、更に攪拌を続けつつ同温度に 2 hrs. 保ちて後、常法により冷水中に注いで反応生成物を加水分解して分液精製する。(塩化ベンゾイルを使用の際はこの未反応物の加水分解生成物たる安息香酸を溶解除去するために約 5 N—NaOH にて処理する。) 精製物より常圧下にてベンゼンを溜去して後、減圧下にて目的物たるケトンを溜出させてその量を秤量する。

| | | | |
|------|---|---------|-----------------|
| 溜出温度 | { | アセトフェノン | 125~130°C/80 mm |
| | | ベンゾフェノン | 160~165°C/15 mm |

尚 HCl 添加の実験の場合には反応直前にベンゼンに乾燥塩化水素瓦斯を飽和し、Al 粒添加の実験の場合にはベンゼンと共に反応容器の中に加えておいてから上記の如くして操作したものである。

(3) 実験結果及び考察

(I) 実験結果 アセトフェノン合成反応の場合については表-3に、ベンゾフェノンの合成反応の場合については表-4に示す結果が得られた。

表-3 AlCl_3 の種類及び使用状態とアセトフェノンの収量等の関係

| 実験番号 | AlCl_3 | | アセトフェノン | | |
|------|-----------------|----------|---------|------|---------|
| | 種類 | 使用状態 | 収量 g | 収率 % | M.p. °C |
| 1 | 特級品 | 小粒状 | 6.25 | 53.9 | 17.0 |
| 2 | " | 粉状 | 6.51 | 56.1 | 17.6 |
| 3 | 一級品(A) | 小粒状 | 5.98 | 51.6 | 17.3 |
| 4 | " | 粉状 | 7.01 | 60.4 | 16.0 |
| 5 | 一級品(B) | 小粒状 | 6.65 | 57.3 | 17.5 |
| 6 | " | 粉状 | 6.81 | 58.7 | 17.8 |
| 7 | 黄色粉状品 | 微粉状(原) | 6.74 | 58.1 | 17.4 |
| 8 | 黄粒品(石動) | 小粒状(原) | 8.18 | 70.5 | 18.0 |
| 9 | " | 粉状 | 8.23 | 70.9 | 18.8 |
| 10 | " | 粉状 + HCl | 8.44 | 72.7 | 18.3 |
| 11 | " | 粉状 + Al | 8.00 | 68.9 | 15.9 |
| 12 | 黄粒品(硬質) | 小粒状(原) | 7.25 | 62.5 | 17.4 |
| 13 | " | 粉状 | 7.40 | 63.8 | 17.1 |
| 14 | 一級品(林) | 小粒状 | 6.77 | 58.4 | 17.5 |
| 15 | " | " | 6.91 | 59.6 | 17.1 |
| 16 | " | 粉状 | 7.24 | 62.4 | 17.3 |
| 17 | " | 粉状 + HCl | 8.44 | 72.8 | 18.0 |
| 18 | " | 粉状 + Al | 7.78 | 67.0 | 15.6 |
| 19 | 富山化学品 | 小粒状 | 7.14 | 61.6 | 17.4 |
| 20 | " | 粉状 | 7.64 | 65.9 | 17.2 |
| 21 | " | 粉状 + HCl | 8.84 | 76.2 | 18.3 |
| 22 | " | 粉状 + Al | 7.91 | 68.2 | 16.3 |
| 23 | 淡灰小粒品 | 小粒状(原,細) | 7.84 | 67.6 | 17.0 |

| | | | | | |
|----|---------|--------------|------|------|------|
| 24 | " | 粉 状 | 7.76 | 66.9 | 16.6 |
| 25 | 斑 小 粒 品 | 小 粒 状 (原, 細) | 7.08 | 61.0 | 17.1 |
| 26 | " | 粉 状 | 6.92 | 59.7 | 17.5 |

表-4 $AlCl_3$ の種類及び使用状態とベンゾフェノンの収量等の関係

| 実験番号 | $AlCl_3$ | | ベンゾフェノン | | |
|------|------------|---------------------|---------|-------|----------|
| | 種 類 | 使 用 状 態 | 収 量 g | 収 率 % | M. p. °C |
| 1 | 特 級 品 | 小 粒 状 | 7.79 | 48.1 | 45.3 |
| 2 | " | 粉 状 | 8.19 | 50.6 | " |
| 3 | 一 級 品 (A) | " | 9.72 | 60.0 | 45.0 |
| 4 | 一 級 品 (B) | 小 粒 状 | 7.30 | 45.1 | 44.5 |
| 5 | " | 粉 状 | 8.01 | 49.4 | 46.4 |
| 6 | " | 小 粒 状 + HCl | 8.56 | 52.8 | 44.0 |
| 7 | " | 粉 状 + HCl | 8.92 | 55.1 | 41.0 |
| 8 | " | 小 粒 状 + Al | 9.57 | 59.1 | 43.0 |
| 9 | 黄 色 粉 状 品 | 微 粉 状 (原) | 3.48 | 21.1 | 45.5 |
| 10 | 黄 粒 品 (石動) | 小 粒 状 (原) | 10.50 | 64.8 | 40.5 |
| 11 | " | 粉 状 + HCl | 11.32 | 69.9 | 44.0 |
| 12 | 黄 粒 品 (硬質) | 小 粒 状 | 8.56 | 52.8 | 46.0 |
| 13 | " | 粉 状 | 9.28 | 57.3 | 45.5 |
| 14 | " | 小 粒 状 + HCl | 9.45 | 58.4 | 45.0 |
| 15 | " | 粉 状 + HCl | 9.89 | 61.0 | 44.3 |
| 16 | " | 粉 状 + Al | 11.24 | 69.4 | 44.8 |
| 17 | 一 級 品 (林) | 小 粒 状 | 9.01 | 55.6 | 44.5 |
| 18 | " | 粉 状 | 9.58 | 59.1 | " |
| 19 | " | " | 8.97 | 55.4 | 43.4 |
| 20 | " | 小 粒 状 + HCl | 9.76 | 60.2 | 43.0 |
| 21 | " | 粉 状 + HCl | 10.26 | 63.3 | 44.0 |
| 22 | " | 小 粒 状 + Al | 11.09 | 68.5 | 44.5 |
| 23 | " | 粉 状 + Al | 11.23 | 69.3 | 44.3 |
| 24 | 富 山 化 学 品 | 小 粒 状 | 8.29 | 51.1 | 46.0 |
| 25 | " | 粉 状 | 9.14 | 56.4 | 46.3 |
| 26 | " | " | 9.89 | 61.1 | 45.5 |
| 27 | " | 小 粒 状 + HCl | 9.13 | 56.4 | 44.0 |
| 28 | " | " | 10.02 | 61.9 | 42.5 |
| 29 | " | 粉 状 + HCl | 10.08 | 62.2 | 45.5 |
| 30 | " | 小 粒 状 + Al | 10.58 | 65.3 | 43.5 |
| 31 | " | 粉 状 + Al | 11.49 | 70.9 | 45.0 |
| 32 | " | " | 11.12 | 68.6 | " |
| 33 | " | " (Al 0.7g) | 9.89 | 61.0 | 45.5 |
| 34 | " | " (Al 0.3g) × | 11.11 | 68.6 | 43.2 |
| 35 | " | " (Al 0.7g) × | 10.89 | 67.2 | 45.0 |
| 36 | " | " (Al 1.4g) × | 11.79 | 72.8 | 44.5 |
| 37 | " | " (Al 2.0g) × | 11.59 | 71.5 | 43.5 |
| 38 | " | " ($AlCl_3$ 10.4g) | 10.66 | 65.8 | 42.0 |
| 39 | 淡 灰 小 粒 品 | 小 粒 状 (原, 細) | 9.34 | 57.7 | 45.0 |
| 40 | 斑 小 粒 品 | " (") | 6.48 | 40.0 | 45.5 |

[×印の使用 Al は 30 mesh 以上]

表-3中の $AlCl_3$ の種類とアセトフェノンの収量との関係を図に示せば図-1が得られ、表-4中の $AlCl_3$ の種類とベンゾフェノンの収量との関係を図示すれば図-2が得られる。

図-1 $AlCl_3$ の種類及び使用状態とアセトフェノンの収量との関係

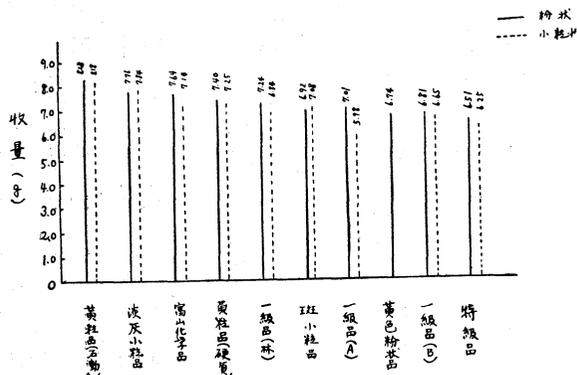
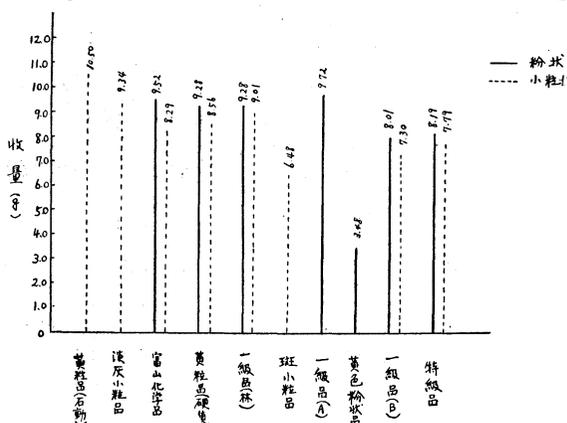


図-2 $AlCl_3$ の種類及び使用状態とベンゾフェノンの収量との関係



又 Al 或は HCl 添加と収率との関係については、アセトフェノン合成反応の場合は表-3中より図-3並びにその附表に示す関係が纏められ、ベンゾフェノン合成反応の場合は表-4中より図-4並びにその附表に示す関係が纏められる。更に Al 粒添加量の影響については表-4中より図-5並びにその附表に示す関係が得られる。

図-3 Al 或は HCl 添加と収率との関係 (アセトフェノンの場合)

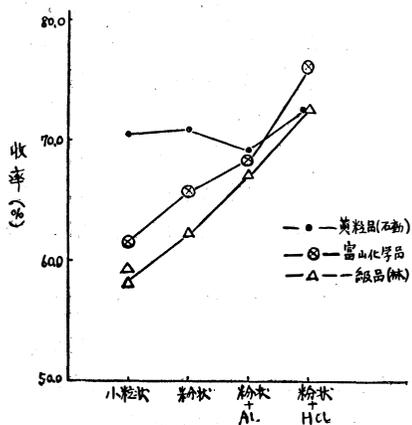


図-3 附表

| | 黄粒品 (石動) | 富山化学品 | 一級品 (林) |
|--------|-------------|-------|----------------|
| 小粒状 | 70.5 | 61.6 | (58.4 59.6) |
| 粉状 | 70.9 | 65.9 | 62.4 |
| 粉状+Al | 68.9 | 68.2 | 67.0 |
| 粉状+HCl | 72.7 | 76.2 | 72.8 |

図-4 HCl 或は Al 添加と収率との関係 (ベンゾフェノンの場合)

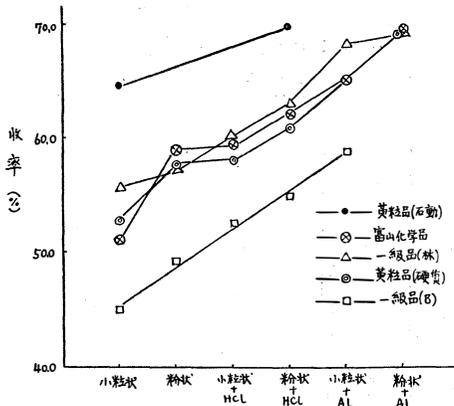


図-4 附 表

| | 黄粒品 (石動) | 富山 化学品 | 一級品 (林) | 黄粒品 (硬) | 一級品 (B) |
|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| 小粒状 | 64.8 | 51.1 | 55.6 | 52.8 | 45.1 |
| 粉 状 | — | ※ 58.8 | ※ 57.3 | 57.3 | 49.4 |
| 小粒状 +HCl | — | ※ 59.2 | 60.2 | 58.4 | 52.8 |
| 粉 状 +HCl | 69.9 | 62.2 | 63.3 | 61.0 | 55.1 |
| 小粒状 +Al | — | 65.3 | 68.5 | — | 59.1 |
| 粉 状 +Al | — | ※ 69.8 | 69.3 | 69.4 | — |

※印は 2 回の平均値

図-5 Al 添加量とベンゾフェノン収率との関係

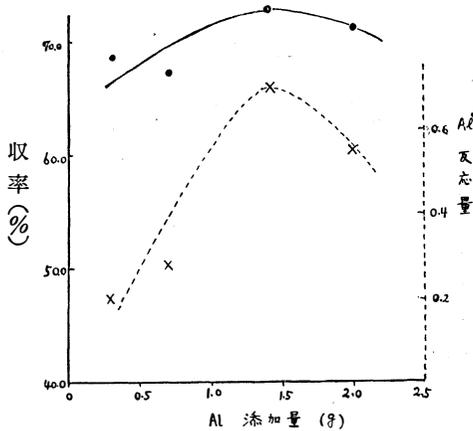


図-5 附 表

(使用 $AlCl_3$ 富山化学品
" 状態 粉 状

| Al 添加量 g | Al 反応量 g | ベンゾフェノン 収 率 % |
|----------|----------|------------------|
| 0.3 | 0.2 | 68.6 |
| 0.7 | 0.28 | 67.2 |
| 1.4 | 0.65 | 72.8 |
| 2.0 | 0.55 | 71.5 |

(II) 実験結果の考察 本研究に於ては 反応生成物たるケトンの収量を以て $AlCl_3$ の種類並びにその使用状態による有効度の比較の尺度としたものである。図-1 は 10 種類の $AlCl_3$ について粉状の場合を基準としてアセトフェノンの収量の順に左から右へ配列したものであり、図-2 はベンゾフェノンの場合について図-1 と同じ順位に並べたものである。図-2 については斑小粒品、一級品(A)及び黄色粉状品の 3 種は何れも最後の僅少試料を使用のためアセトフェノンの場合と比較するのが無理である事を考慮に入れて除外すれば、両反応の場合に各種 $AlCl_3$ の有効度の順序は略平行と云う事が出来、これを活性度の順位としても差支えないものと認められる。

そして図-1 の淡灰小粒品と斑小粒品だけが粉状が小粒状に劣るが、これは何れも原形が細粒である為に、これを細碎する場合には粉状化による活性の増加よりも空中よりの吸湿による活性低下の方が大となる為と推定され、一般には両反応共に $AlCl_3$ は粉状にての使用が小粒状にての使用より有効性大である事が明かである。

上記の如くして 10 種類の $AlCl_3$ について判定した結果は、活性度の大きな方は原形が硬質粒状で色は白色系か黄色で、後者ならば淡色か明るい黄色であり、活性度の小さな方は塊状か多孔質で黄色で濃色のものが多くである。これ等からして酸塩化物によるケトン合成反応には $AlCl_3$ への $FeCl_3$ の混在はその活性度を低下させるとの文献もある⁶⁾ので、上述の結果はこれ等の反応には

FeCl_3 を不純物として含まない白色系又は明るい黄色 (HCl を含んだ) で硬質粒状のものを粉碎して使用するのが最も活性が高い事を示している。

次に Al 或は HCl 添加の影響であるが、これは前掲の図—3 及び図—4 より、両反応共に Al 或は HCl の添加は有効度を向上させる事が判るが、詳細にはアセトフェノンの場合には HCl 添加の方がそしてベンゾフェノンの場合には Al 添加の方がより有効である点が異つている。ベンゾフェノンの場合には収量は Al の添加で 12~14 % 増、 HCl の添加で 4~6 % 増であつたがこれに反してアセトフェノンの場合には HCl の添加では 10% 増まで達したが Al の添加は 5 % 増までに過ぎなかつた。

HCl の添加によつて AlCl_3 の活性度が增加する事は従来の説と一致するものであるが、 Al の添加については反応副生物たる HCl の除去及びこの HCl との反応によつて生成する AlCl_3 が有効に働く事を推定してその吟味のために試用したもので、この推定が支持される結果が得られたのである。

醋酸無水物によるベンゼンのアシル化の反応の際には Al の添加は収量を増加しない事が文献⁷⁾で知られているが、現在の反応とは AlCl_3 の使用モル数も異つている反応 (2.3~3.3 mole を使用) の事であり、 AlCl_3 触媒への FeCl_3 添加の影響についての Riddell and Noller の二つの文献^{6), 8)} に於て酸塩化物によるアシル化反応と酸無水物によるアシル化反応とではその効果に著しい差違が認められる事も考察すれば現在得られた Al 粒添加の効果については認容出来るものである。

アセトフェノンの場合には Al の添加により HCl の除去、 AlCl_3 の生成及び水素の副生等によつて反つて副反応が行われる事が蒸溜残の多い事と溜出物の M. p. の低い事より推定され、これがベンゾフェノンの場合程 Al の添加が有効でない事の説明になる。 HCl の添加の際の生成アセトフェノンの M. p. は高くなつて他の場合よりも純品の M. p. に近づいている。

図—5 より Al 添加量とベンゾフェノンの収率との関係に於て収率は極大のある事が知られ、これは一応 Al の量が多すぎると泡味が安定化されて反応が反つて阻害されると解される。実際に未反応の Al の量を差引いて推定した Al の反応量もこれと Al の添加量との関係を plot してみれば矢張り極大が得られ、然かも収量の極大と同一の Al 添加量に於てである。この極大反応率を示す点で 1.4 g の Al 中の 0.65 g が反応するのであるからこれから 3.1 g の AlCl_3 を生ずる筈である。従つて 13.5 g からこの 3.1 g を差引いた 10.4 g の AlCl_3 と 1.4 g の Al を用いて反応を行つたのが表—4 の No. 38 で、この時の収量は同じ AlCl_3 13.5 g の場合より収量を増加している。これに依つて Al の添加は AlCl_3 の一部を代行し更に HCl 除去に役立つものと解釈される。

(4) 総 括

(i) 10種類の無水塩化アルミニウムに就て、塩化アセチル或は塩化ベンゾイルによるベンゼンのアシル化の反応の際の触媒の活性度或は有効度とその種類並びに使用状態との関係を調べた。

(ii) 酸塩化物によるケトン合成反応に於ては、白色又は明るい黄色で硬質粒状のものを粉碎して使用するのが最も活性度が高い事が判つた。

(iii) Al 或は HCl の添加の影響について調べた結果は、共に有効度を向上させる事が判明し、然かもアセトフェノンの場合には HCl 添加の方がそしてベンゾフェノンの場合には Al 添加の方がより有効であることを認めた。 Al 添加が有効度を増加する事に関して著者等の所見を述べ、 Al 添加の際に副反応の起る事を推定して両反応に於ける有効度の増加の差異を説明した。更に Al の添加量は必要以上では反つて有害である事即ち最大有効添加量のある事を見出している。

終りに臨み AlCl_3 試料の一部は日本曹達株式会社二本木工場研究室並びに富山化学工業株式会社石動工場研究室より戴いた事を記して謝意を表する。

—文 献—

※ 日本化学会第9年会(昭和31年4月3日)に発表

- 1) 浅岡忠知: 本誌 **3**, 49 (1951); **4**, 52 (1953); 浅岡・安川・荒館: 本誌 **4**, 58 (1953)
- 2) 浅岡・安川: 本誌 **5**, 37 (1954)
- 3) 浅岡・安川・作道: 本誌 **5**, 41 (1954)
- 4) 浅岡・安川・真田: 本誌 **6**, 42 (1955)
- 5) 浅岡・安川・宮守: 本誌 **7**, 56 (1956)
- 6) W. A. Riddell & Noller: J. Am. Chem. Soc. **52**, 4365 (1930)
- 7) P. H. Groggins & R. H. Nagel: Ind. Eng. Chem. **26**, 1313 (1934)
- 8) W. A. Riddell & Noller; J. Am. Chem. Soc. **54**, 290 (1932)

正 誤 表

| | |
|----------|----------|
| 頁 | 行目 |
| 目次 | 17 |
| 6 | 下より10 |
| 6 | 下より8 |
| 6 | 下より8 |
| 9 | 下より4 |
| 9 | 下より3 |
| 10 | 5 |
| " | 6 |
| 38 | 9 |
| 50 | 図-6 縦軸の |
| 52 | 10 |
| 53 | 図-1 横軸の |
| 60 | 表-2 上段中央 |
| 61 | 下より13 |
| 81 | 3 |
| 122 | 図-4 縦軸の |
| 123 | 表-2 |
| 124 | 8 |
| Contents | 15 |
| " | " |
| " | 22 |
| " | " |
| " | 25 |

誤

三元系平衡
 r_1
 r_1
 r'_2
 $k = \frac{\omega^2 \text{Loc} - 1}{\omega C}$
 $= \frac{r^2(1 - \omega \text{Loc})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}{r^2(1 - \omega \text{Loc})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}$
 $\phi_1 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}$
 $\phi_2 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}$
 Eng
 電流 率
 n_D^{20}
 AlCl_3
 h
 れの
 変態量よりて
 剪断応力
 焼鈍クロム鋼
 焼鈍クロム鋼
 Actives
 Chloride
 Tadatamo
 Hetone
 pigiron

正

三元系平衡
 r_2
 r_3
 r'
 $k = \frac{\omega^2 \text{LoC} - 1}{\omega C}$
 $= \frac{r^2(1 - \omega^2 \text{LoC})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}{r^2(1 - \omega^2 \text{LoC})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}$
 $\phi_1 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + 2x^2 + 3kx + k^2}{R_2(R_1 + R_2) + 2x^2 + 3kx + k^2}$
 $\phi_2 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)x}{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)x}$
 Eng
 電流効率
 n_D^{20}
 AlCl_3
 h
 (mm)
 ると
 変態量よりも
 剪断応力
 焼鈍クロム鋼
 焼鈍クロム鋼
 Activities
 Chloride(V)
 Tadatomo
 Ketone
 Pigiron