

不均一系におけるクロロホルムのアルカリ加水分解反応

坂井 徹 北条 和美
本江 道治 大井 信一

Alkaline Hydrolysis of Chloroform in Hetrogeneous System.

Tohru SAKAI, Kazumi HOJYO
Michiharu HONGO, Nobuichi OHI

The effects of concentration of alkali and agitation on the over-all reaction rate of a heterogeneous alkaline hydrolysis of CHCl_3 were investigated.

The informations obtained were as follows.

- (1) This reaction is first-order with respect to the KOH concentration in the case of which the agitation was sufficient to eliminate transfer resistances.
- (2) The reaction occurs in the aqueous phase by the transfer of CHCl_3 into the aqueous phase.
- (3) In the case without agitation, rate-determining step was the diffusion process of CHCl_3 into the aqueous phase, and with the increase of rate of revolution of stirrer rate-determining step transferred from the diffusion process to the chemical reaction process.

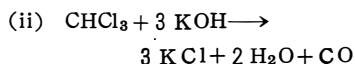
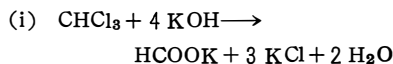
1. 緒 言

液相不均一系反応の速度は反応物質の濃度、反応の温度のほかに、反応条件によっては異相間の接触面積、両相の体積比、攪拌等の因子の影響を大きくうける。

慶伊ら⁽¹⁾はベンズアルデヒドと水酸化カリウム水溶液による不均一系カニッツァロ反応について、その総括反応速度におよぼす攪拌の影響を報告している。著者らも同様の目的をもって、クロロホルムのアルカリ加水分解反応を実験室で通常使用されている小型装置を用いて不均一系でおこない、総括反応速度におよぼすアルカリ濃度および攪拌の影響等を検討したので報告する。

クロロホルムのアルカリ加水分解反応はアルコール・水均一相反応においてはすでに古くから、速度論的研究や反応機構に関する研究^{(2)~(6)}が多数行われてい

る。S. Boseら⁽⁶⁾によれば、この反応は反応温度によって次の如くである。



45°C以下では(i)の反応が、それ以上では(ii)の反応が生じはじめ高温になると(ii)の反応が無視できないとされている。本実験では(i)の反応のみが行われる40°C以下で行った。

2. 実 験

図一に実験装置を示す。

反応容器は500ml三ツロフラスコ、攪拌羽根はガラス製カイ型のものを用いた。反応にはクロロホルムとKOH溶液の体積比の影響を調べた場合を除いては、クロロホルム、KOH溶液共に100mlずつを使用した。

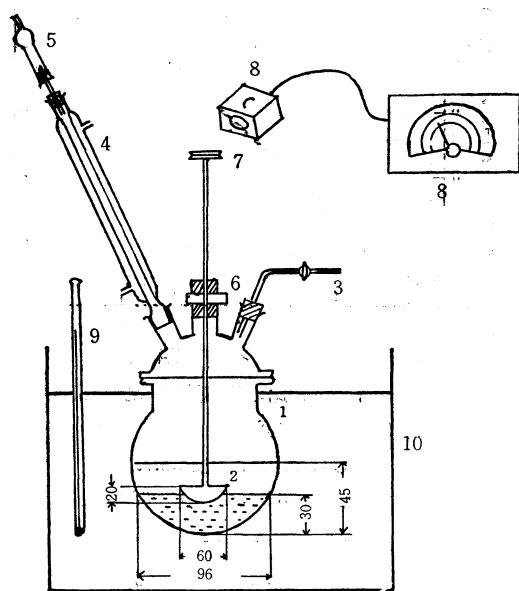


図-1 反応装置

- 1: 反応器(500ml フラスコ) 2: 攪拌羽根
 3: 窒素導入口 4: 冷却管 5: ソーダライム管
 6: 真空用シール 7: プーリー(モーター)
 8: ストロボスコープ 9: 温度計 10: 恒温槽

恒温槽を反応温度に調節すると共に、反応器内の空気を十分に窒素で置換した後、KOH溶液を反応器に、クロロホルムを別容器に入れて、恒温槽に浸し、両液の液温が共に反応温度に達するまで約30分間放置する。

クロロホルムを反応器に導入し、直ちに攪拌を開始する。反応は窒素雰囲気中で、反応時間と反応率との関係を調べた場合を除いては、すべての場合に2時間行った。反応中は攪拌羽根の中心が常に2相の界面にくるよう留意し、また攪拌速度は、ストロボスコープを使って、20分毎に測定し、一定に保った。

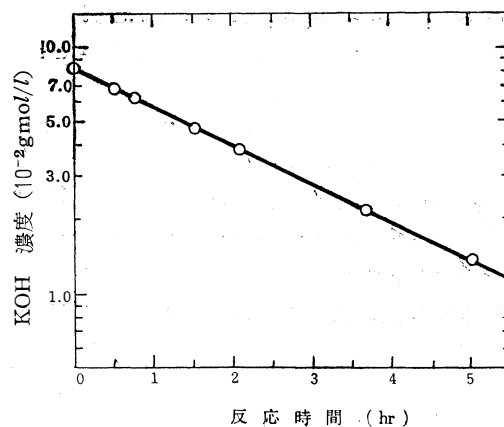
なお、クロロホルムは常法に従って市販特級品を精製したものを、水酸化カリウムは市販特級品をそのまま用いた。

反応終了後、反応器の内容物を直ちに分液ロトに移し、クロロホルム相を除去する。次いで分液ロト内のKOH溶液をメスフラスコに移し、250~1000mlに希釈する。この溶液の一部、25~50mlをピペットで分取し、塩酸標準溶液(0.05~0.5N)で滴定し、pHメータを使って当量点に達するまでの塩酸所要量を測定してKOHの未反応量を求め、KOHの反応率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 化学反応速度

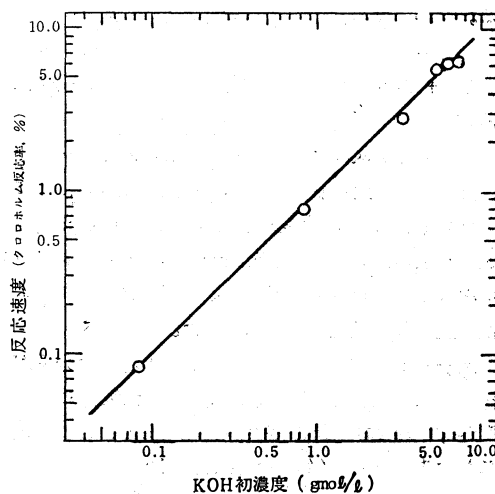
拡散の影響のない、化学反応過程律速の条件で、KOH初濃度0.0818g/mol/lを用い、反応温度40°Cにおける反応時間と未反応KOH濃度との関係を探った。その結果を図-2に示す。又種々のKOH初濃度を用い反応を行った場合のクロロホルム反応率を図-3に示す。クロロホルム反応率はクロロホルムがKOHと(i)式に従って化学量論的に反応しているとして求めた。なお、本実験では、クロロホルムの反応率が小さいので、反応時間2時間におけるクロロホルムの反応率をもって反応速度にかわるものとした。



反応時間 (hr)

図-2 反応時間とKOH濃度の関係

反応条件: 反応温度40°C,
 KOH初濃度0.0818g/mol/l
 攪拌速度600r.p.m.



KOH初濃度 (g/mol/l)

図-3 KOH初濃度と反応速度の関係

反応条件: 反応温度40°C 攪拌速度600r.p.m.

図-2において直線、図-3において直線の傾きが45°であることから、この反応は拡散の影響のないところでは、アルカリ濃度に1次であることがわかる。

3.2 反応の起る場所

クロロホルムとKOHとの総括反応はアルカリ及び有機相の両相中で起ると仮定すると、両相におけるそれぞれ均一反応の和であらわされる。したがって総括反応速度は次のように書かれる。

$$R = R_A + R_O \dots\dots\dots(1)$$

$$= k_A C_{AA} C_{AC} V_A / 100 + k_O C_{OA} C_{OC} V_O / 100 \dots\dots\dots(2)$$

定常状態においては、クロロホルムはアルカリ相で化学反応によって消費される速度と同じ速度でアルカリ相へ移動すると仮定できる。アルカリについても同様でこの二つの移動速度は次式によって表わすことができる。

$$R_A = K_C (C_{OC} - C_{AO}) \dots\dots\dots(3)$$

$$R_O = K_A (C_{AA} - C_{OA}) \dots\dots\dots(4)$$

式(3)はクロロホルムの物質移動を、式(4)はアルカリの物質移動を表わす。式(3)と式(4)を式(2)に代入し、整理すると式(5)になる。

$$R = C_{AA} C_{OC} \left(\frac{V_A / 100}{\left(\frac{1}{k_A} + \frac{C_{AA}}{K_C} \right)} + \frac{V_O / 100}{\left(\frac{1}{k_O} + \frac{C_{OC}}{K_A} \right)} \right) \dots\dots\dots(5)$$

攪拌の速度を増せば、式(5)の物質移動抵抗は、それに関与する移動係数 K_C と K_A が増すことによって減少する。したがって攪拌速度が非常に大きくなると $C_{AA} / K_C \ll 1 / k_A$ 、 $C_{OC} / K_A \ll 1 / k_O$ であるから拡散の影響は無視できるので、式(5)は式(6)に書きかえられる。

$$R = C_{AA} C_{OC} (k_A V_A / 100 + k_O V_O / 100) \dots\dots\dots(6)$$

$V_A + V_O = 100$ の関係を式(6)に代入すると式(7)になる。

$$R = C_{AA} C_{OC} [(k_A - k_O) V_A / 100 + k_O] \dots\dots\dots(7)$$

両相の体積比の反応速度への影響を調べるために、アルカリ相と有機相の容積百分率を種々にかえて反応速度を求めた。その結果を図-4に示す。なおクロロホルムの容積を各実験でかえるので、クロロホルムの反応量をもって反応速度にかえた。

図-4より反応速度とアルカリ相の容積百分率が直線関係にあること、 V_A を零に外挿した場合の反応速度が零、および直線の傾きが正值であることより式(7)における k_O は零、 $(k_A - k_O)$ は正值となる。このことより反応はクロロホルムがアルカリ相へ移動してゆき、アルカリ相で反応が起ると考えられる。

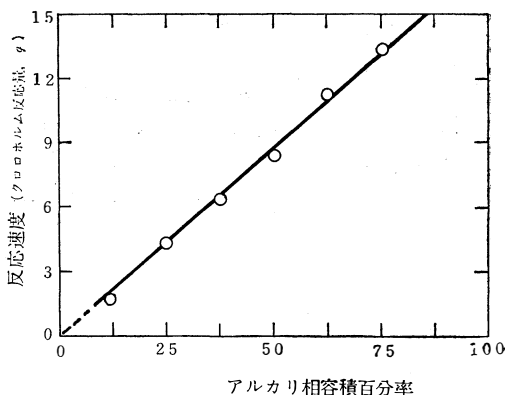


図-4 体積比の反応速度への影響

反応条件：反応温度40°C、
KOH初濃度6.52gmol/l
全容積200ml、攪拌速度600r.p.m.

3.3 攪拌の影響

反応はアルカリ相で起ることより式(5)は式(8)のように書きかえられる。

$$R = C_{AA} C_{OC} \frac{V_A / 100}{\left(\frac{1}{k_A} + \frac{C_{AA}}{K_C} \right)} \dots\dots\dots(8)$$

式(8)において C_{AA} 、 C_{OC} 、 k_A 、 V_A の値は攪拌によって変わらないが、 K_C 値は攪拌速度によって大きく変化する。

攪拌の度合により次の3つの場合に分けられる。

(I) 攪拌が十分に行われている場合

この場合には K_C が大で C_{AA} / K_C は $1 / k_A$ に比して無視できるので、式(8)は式(9)のようになる。

$$R = k_A C_{AA} C_{OC} V_A / 100 \dots\dots\dots(9)$$

式(9)は化学反応過程抵抗を示し、速度は化学反応律速となる。

(II) 攪拌をしない場合

この場合には、 K_C は小さく $1 / k_A$ が C_{AA} / K_C に比して無視できるので式(8)は式(10)のように書きかえられる。

$$R = K_C C_{OC} V_A / 100 \dots\dots\dots(10)$$

式(10)はクロロホルムのアルカリ溶液相への拡散過程が速度支配であることを示している。

(III) 攪拌速度が(I)と(II)の間の場合

総括反応速度は拡散過程抵抗と化学反応過程抵抗の影響を受け速度は式(8)に従って支配される。

$$R = C_{AA} C_{OC} \frac{V_A / 100}{\left(\frac{1}{k_A} + \frac{C_{AA}}{K_C} \right)} \dots\dots\dots(8)$$

攪拌速度が増すにつれて、総括反応速度は(II)の拡散過程抵抗支配から(III)の両過程抵抗支配を経て(I)

の化学反応過程抵抗支配へと移行すると考えられる。

攪拌速度の反応速度に及ぼす影響を実験的に確かめるために、種々のアルカリ濃度における攪拌速度と反応速度(クロロホルム反応率)の関係を求めた。その結果を図-5に示す。

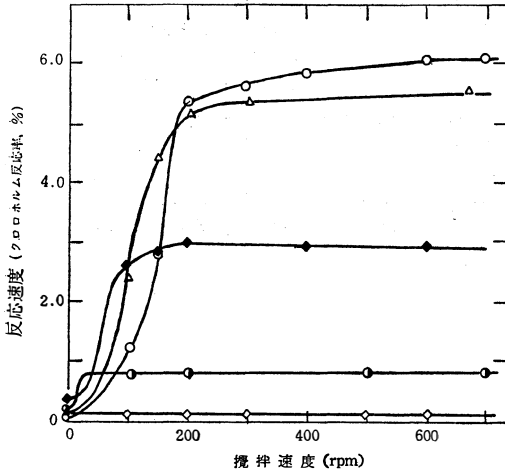


図-5 攪拌速度の影響

反応条件: 反応温度40°C

KOH初濃度 ○ 7.307g/mol/l △ 5.819g/mol/l
 ◆ 3.275g/mol/l ● 0.8418g/mol/l
 ◇ 0.0818g/mol/l

図-5から明らかなように、攪拌速度が増大するにつれて、前述の拡散過程抵抗支配から両抵抗支配段階を経て化学反応過程支配へ移行することがわかる。

化学反応過程律速の段階への移行 ($C_{AA}/K_C \ll 1/k_A$)はアルカリ濃度 C_{AA} が高くなる程 K_C も大とならねばならぬ。即ち攪拌速度は大きくなければならない。逆に云うと、 C_{AA} が小さくなるに件って攪拌速度は小さくてすみ(Ⅲ)の両過程抵抗支配領域は次第にせまくなり、わずかの攪拌速度で直ちに化学反応過程律速になることがわかる。

攪拌をしない場合は、アルカリ初濃度が大きいと、かえて反応速度(クロロホルム反応率)が小さくなっている。無攪拌ではクロロホルムのアルカリ相への拡散が反応速度を支配すると考えられるので、クロロホルムのアルカリ相における拡散係数を各アルカリ濃度について推算し反応率との関係を検討した。

溶質Cの溶媒A中における拡散数DはC. R. Wilkeら⁽⁷⁾によって次式のように与えられている。

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \sqrt{\varphi_A M_A} T / \bar{V}_c^{0.6} \mu \dots\dots\dots(11)$$

本実験で使用した各アルカリ濃度におけるクロロホルムの拡散係数計算値をアルカリ溶液粘度およびクロ

ロホルム反応率とともに表-1に示した。

表-1 クロロホルムの拡散係数(40°C)と反応率

KOH 濃度 (g/mol/l)	濃度 (%)	粘度 (C, P)	拡散係数計算値 (cm ² /sec)	クロロホルム反応率 (%)
3.275	16.15	1.0	0.995×10^{-5}	0.33
5.819	26.25	1.37	0.705×10^{-5}	0.15
7.307	31.40	1.63	0.560×10^{-5}	0.11

求められた拡散係数値はKOH濃度が大きいほど小さくなっている。

攪拌をしない場合、総括反応速度はクロロホルムのアルカリ相への拡散により支配されるという考えと定性的に一致する。

3. 4 反応速度の温度依存性

アルカリ初濃度7.307g/mol/lを用い、反応速度が拡散過程支配と考えられる0rpm, 化学反応過程支配と考えられる600rpm, 両過程支配と考えられる150rpmの攪拌速度の場合について反応温度26°, 30°, 40°Cにおける総括反応速度を求めアレニウス・プロットした結果を図-6に示す。

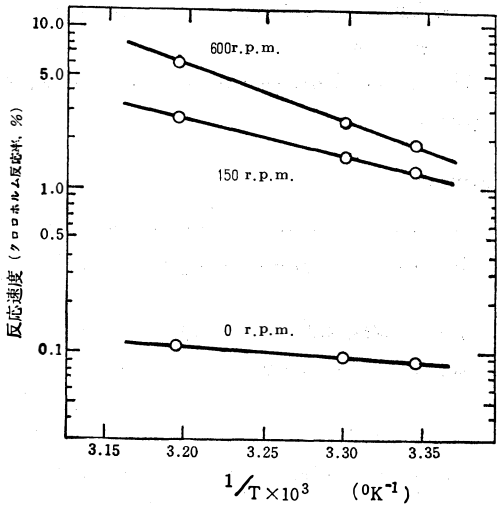


図-6 種々の攪拌速度におけるアレニウスプロット
 反応条件: KOH初濃度 7.307g/mol/l

それぞれの直線の傾きから見かけの活性化エネルギーを算出した。

表-2 攪拌速度と見かけの活性化エネルギー (KOH初濃度 7.307g/mol/l)

攪拌速度 (rpm)	見かけの活性化エネルギー (Kcal/mol)
0	2.10
150	9.88
600	14.88

活性化エネルギーの大きさから、攪拌速度が600, 0, 150rpmにおける総括反応速度はそれぞれ前述の各過程抵抗支配に相当するとみなしてさしつかえないと考える。

総括反応速度はクロロホルムのアルカリ水溶液相への拡散過程抵抗と化学反応過程抵抗との直列からなり攪拌速度が大きくなるにしたがい、液の乱れ、界面積の増加等により総括物質移動係数 (K_c) が増大し、速度支配は拡散過程から両過程を経て化学反応過程へ移行してゆくものと考えられる。

4. 結 語

不均一系におけるクロロホルムのアルカリ加水分解反応を行い、えられた結果を総括すると次の如くである。

- (1) 拡散の影響のないところでは、反応速度はアルカリ濃度に1次である。
- (2) 反応はクロロホルムがアルカリ溶液相へ移動してアルカリ相で起る。
- (3) 攪拌速度の増大とともに総括反応速度は拡散過程支配から両過程支配を経て、化学反応過程支配へ移行する。

(電気化学協会北部支部秋季大会(昭和43年10月18日)に発表)

使用記号

C_{AA} : アルカリ相におけるKOH濃度 (gmol/l)

C_{AC} : アルカリ相におけるクロロホルム濃度 (gmol/l)

C_{OA} : 有機相におけるKOH濃度 (gmol/l)

C_{OC} : 有機相におけるクロロホルム濃度 (gmol/l)

D : 拡散係数 (cm²/sec)

k_A : アルカリ相反応に対する反応速度定数

k_O : 有機相反応に対する反応速度定数

K_A : KOH移動に対する総括物質移動係数

K_C : クロロホルム移動に対する総括物質移動係数

R : 総括反応速度 (gmol/hr·l)

M_A : 溶媒Aの分子量

T : 温度 (°K)

V_A : アルカリ相の容積百分率

V_O : 有機相の容積百分率

\tilde{V}_C : 溶質Cの沸点におけるモル容積 (cm³/gmol)

φ_A : 溶媒Aの会合度を示すパラメータ

μ : 溶液の粘度 (centipoise) (10^2 g/cm·sec)

文 献

- (1) 小野高夫, 慶伊富長, 工化, 68, 72 (1965)
- (2) Saunders, J. Phys. Chem., 4, 680 (1900)
- (3) J. Hine, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2438 (1950)
- (4) Abél, Z. Elektrochem., 29, 391 (1923)
- (5) S. Bose, J. Indian. Chem. Soc., 36, 554 (1959)
- (6) S. Bose, J. Indian Chem. Soc., 37, 325 (1960)
- (7) C. R. Wilke, P. Chang, Am. Inst. Chem. Eng. J., 1, 284 (1955)
- (8) 日本化学会, "化学便覧基礎編II", P.509, 丸善 (1966)
電気化学協会北陸支部秋季大会発表 43, 10, 18発表
(昭43. 10. 31受付)