

にすることは難しい。

本実験の成績の一部は森川幸昭氏が卒業実験の一部として施行したものであり、又実験の経費はポリトロ化合物の合成の一部として文部省科学研究費に仰いだものである。記して感謝の意を表わす。

文 献

1) Henry: Compt. rend. 120, 1265 (1895); 121, 210 (1895).

- 2) Gorski and Makarow: Ber. 67, 996 (1934).
 3) Demuth and Victor Meyer: Ann., 256, 29 (1889).
 4) Wieland and Sakellarios; Ber. 53, 201 (1920).
 5) Levy, Scrafe and Smith: J. Chem. Soc., 1946, 1096.
 6) Beilstein, 1, H. 339, E. II, 339.

Synthesis of Nitroethanol by Condensation of Nitromethane with Formaldehyde

By K. Namba and T. Yamashita

This condensation is a consecutive reaction, so the yield of nitroethanol, the primary condensation product, is very poor. We examined four factors concerned to the yield. The results obtained are as follows.

1. Reactivity of formaldehyde. It is desirable to use paraformaldehyde of melting range under 120°C.
2. Kinds and quantities of solvents. Ethanol is desirable, and quantities are threefold to aldehyde, and eight tenth to nitromethane.
3. Kinds of Catalysts. Alcoholic potash is desirable.
4. Molar ratio of aldehyde to nitromethane 0.3—0.4.

ニトロメタン・エタノール・水 三成分系の一・二の性質

(昭和 26 年 6 月 1 日 受理)

難波桂芳・山下忠孝
(東京大学工学部火薬学教室)

I は し が き

ニトロメタンとホルムアルデヒドとをアルカリ性触媒の存在で縮合させて、ニトロエタノールを作る場合反応を均一にする目的で溶媒としてエタノールを加えた。反応後蒸留するとニトロメタンはエタノールと沸点 75.95° の共沸混合物 (ニトロメタン 26.8%) を作るため 76° 付近で未反応ニトロメタンがエタノールと共沸蒸出する。この蒸出液は蒸留によつて両成分に分離出来ないが水を加えるとエタノールの量により二相に分離する場合と分離しない場合がある。

ニトロメタン・水のロープロパノール²⁾や iso-プロパノール³⁾との三成分系については相互溶解度が詳細に研究発表されているが、エタノールとの三成分系については文献が見当たらないので、この系について一・二の性質を調べたのでここに報告する。

II 屈折率の測定

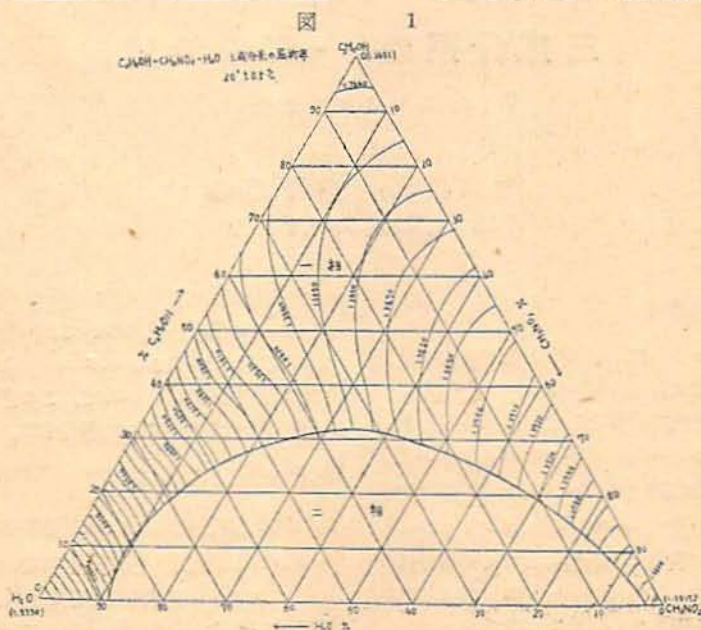
Abbe 屈折計によつて n_D^{20} を測定した。試料のニトロメタンは数回蒸留し沸点 101.0~101.4° にしたもので、エタノールは数時間精溜し沸点 77.7~77.8° にしたものである。測定結果を表 1 に示す。

表1 ニトロメタン・エタノール・水三成
 分系の屈折率

ニトロメタン	エタノール	水	n_D^{20}
%	%	%	
0.0	0.0	100.0	1.3330
100.0	0.0	0.0	1.3817
0.0	96.0	4.0	1.3631
13.0	83.5	3.5	1.3649
10.7	69.0	20.3	1.3650
8.9	57.0	34.1	1.3639
7.0	44.4	48.6	1.3609
5.2	33.1	61.7	1.3567
4.1	26.2	69.7	1.3510
3.4	21.7	74.9	1.3495
48.2	49.8	2.0	1.3695
44.0	45.5	10.5	1.3690
40.4	41.8	17.8	1.3683
37.4	38.7	23.9	1.3668
35.2	36.4	28.4	1.3662
32.6	33.7	33.7	1.3647
30.5	31.5	38.0	1.3637
25.4	29.8	44.4	1.3605
20.9	41.5	37.5	1.3632
10.4	20.3	69.3	1.3527
77.5	15.0	7.5	1.3747
9.1	4.6	86.3	1.3412
5.3	9.5	85.2	1.3425
10.3	14.1	75.6	1.3478
14.2	21.0	64.8	1.3550
12.3	32.1	55.6	1.3590
10.5	40.6	48.9	1.3610
8.6	51.0	40.4	1.3630
7.0	59.0	34.0	1.3639

0.0	19.7	80.3	1.3450
13.9	25.1	61.0	1.3543
25.2	31.4	43.4	1.3620
32.3	31.3	36.4	1.3642
43.2	29.6	27.2	1.3672
51.0	27.0	22.0	1.3688
62.3	23.0	14.7	1.3714
49.5	26.6	23.9	1.3649
33.8	29.7	36.5	1.3640
27.8	29.6	42.6	1.3628
18.4	26.3	55.3	1.3585
11.8	21.8	66.4	1.3532
0.0	13.4	86.6	1.3411
0.0	34.7	65.3	1.3544
0.0	47.4	52.6	1.3593
0.0	57.0	43.0	1.3618
0.0	65.6	34.4	1.3630
0.0	71.3	28.7	1.3638
6.4	66.5	27.1	1.3638
17.2	59.1	23.7	1.3649
29.0	50.6	20.4	1.3656
40.4	42.4	17.2	1.3672
88.0	11.5	0.5	1.3779
78.7	20.5	0.8	1.3753
66.4	22.3	1.3	1.3726
48.7	49.4	1.9	1.3697
30.4	67.0	2.6	1.3670
28.1	63.2	8.7	1.3672
24.5	54.3	21.2	1.3664
21.8	48.1	30.1	1.3650
19.6	42.7	37.7	1.3631
15.7	34.7	49.6	1.3601
13.4	28.8	57.8	1.3577

この結果から図1の如き屈折率の図を得た。



III 相互溶解度の決定

試験管中にニトロメタンか水いづれかを精秤し、これに他の二成分を交互に加えて二相にわかれる場合と一相になる場合との境界線を求めた。その結果が図1及び図2に示す境界線である。

二相になる領域では上下両層の組成を示す対応線 (Tie line) を求める必要がある。普通は化学分析によるのであるが今は簡単に屈折率から求めた。二相にわかれた場合の上下両層の屈折率を測定した結果は表2の如くである。

表 2

ニトロメタン %	エタノール %	水 %	上層	下層
34.4	17.0	48.6	1.3541	1.3764
47.5	21.0	31.4	1.3590	1.3746

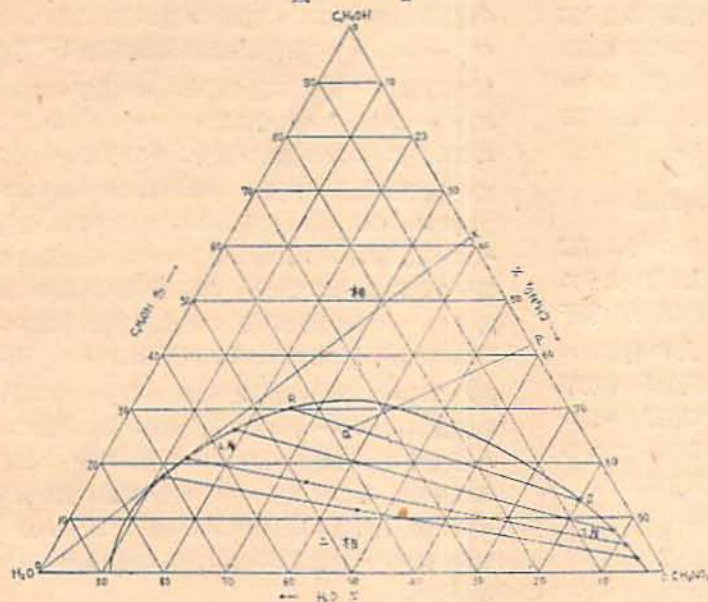
38.1	24.3	37.6	1.3611	1.3752
41.3	15.9	42.8	1.3527	1.3780
38.1	24.3	37.6	1.3611	1.3752
47.6	21.0	31.4	1.3590	1.3746
34.4	17.0	48.6	1.3541	1.3764
40.8	20.0	39.2	1.3582	1.3780
44.9	11.3	43.8	1.3511	1.3799

この値から上下両層の組成を求め、これが Bachman の直線式に合うとして対応線を引いたのが図2にしてある。x を下層中のニトロメタンの百分率、y を上層中の水の百分率とすれば Bachman に従えば x と y とは直線的関係にあるという。これに従って係数を求めると

$$x + 17.1 x/y = 63.7 \dots\dots\dots (1)$$

となる。

図 2



IV あとがき

水100%の点から境界線へ切線を引くとニトロメタン39%、エタノール61%の点へくる。これよりもエタノールの多い組成では水を加えても二相にわかれぬ。これよりもエタノールの少い組成例えばPでは水を加えてQに相当する組成にすれば二相にわかれ上層はR、下層はSの組成になる。この場合の上下両層の組成は(1)式に表わされることわかつた。

本実験は高分子ニトロ化合物の研究の一部としてニトロエタノールの合成に附随して行つたもので経費は文部省科学研究費にあおだものである。記して感謝の意を表わす。

文 献

- 1) Beilstein, 1, E II, 40.
- 2) A. R. Fowler and H. Hunt.: Ind. Eng. Chem. 33, 90-5 (1941).
- 3) J. E. Schumacher and H. Hunt: Ind. Eng. Chem. 34, 701-4 (1942).
- 4) Bachman: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 38-39 (1940).

Some Properties of the System Nitromethane- Ethanol-Water

By K. Namba and T. Yamashita

We obtained the ternary phase diagram of refractive index at 20°C, the boundary line between the ranges of one and two phases, and the tie lines.