

硝酸のニトロ化および酸化作用に関する研究 (第4報)

ベンジルアルコールの異相系における硝酸酸化

田村昌三・吉田忠雄・薩波桂芳*

1. 緒 言

アルキルベンゼンと硝酸水溶液または硫硝酸水溶液との反応についてはベンゼン環ニトロ化反応とアルキル側鎖の反応とがあり、両者の反応におよぼす反応変数の効果については第1報¹⁾ および第2報²⁾ において報告した。また、第3報³⁾ ではアルキル側鎖の反応のみが起こる条件下でのアルキルベンゼンと希硝酸との反応を異相系で行ない、反応生成物の経時変化および見かけの反応の速さに対する反応変数の効果を検討した。その結果、アルキルベンゼンと希硝酸との反応における主要な中間体であるアルコール、アルデヒドまたはケトンおよび側鎖のニトロ化合物の挙動が重要であることがわかった。そこで本報では、まずアルコール類の挙動を調べることにし、その最も簡単なモデル物質としてベンジルアルコールを選び、ベンジルアルコールと希硝酸との反応を異相系で検討し、反応の速度におよぼす種々の因子の効果を調べた結果を述べる。

ベンジルアルコールの硝酸酸化および類似した反応の研究としては、Cohen ら⁴⁾、および Langenbeck ら⁵⁾ によるベンジルアルコールの N_2O_4 による酸化の研究があり、また、井上ら⁶⁾ は酸素存在下でアルコール類の N_2O_4 による酸化を行なっている。小方らは⁷⁾ ベンジルアルコールの均相系での硝酸酸化の速度論を研究し、ジオキサン-水系での反応機構を提出した。

これらの研究を参照し、異相系におけるベンジルアルコールの硝酸酸化を検討して、アルキルベンゼンの硝酸酸化の過程を明らかにしていくのが本研究の目的である。

2. 実 験

2.1 実験方法

実験は次の二種の方法を採用した。

2.1.1 開放容器中攪拌下での実験

ナリ合せシールの逆流コンデンサー、滴下ロートおよび温度計を付けた 500ml の三口フラスコに所定量

のベンジルアルコールのシクロヘキサン溶液を入れ、マグネチックスターラーをセットし、攪拌下で加熱して所定温度に達してから、1~2分で所要量の希硝酸水溶液を滴下ロートから仕込んだ。一定時間ごとに約 1ml の分析試料を駒込ピペットで採取し、その分析試料をさらにシクロヘキサンで約4倍に薄めて、数回水洗後分析した。

2.1.2 アンブル中静置下での実験

20ml アンブル中にベンジルアルコールのシクロヘキサン溶液と希硝酸水溶液とを、それぞれ所定量入れ、あらかじめ所定温度にセットした恒温槽に浸して一定時間反応させた。反応終了後、反応混合物をシクロヘキサンで約4倍に薄めて、数回水洗後分析した。

2.2 分析方法

分析は主としてガスクロマトグラフィーを用い、次の条件下で分析した (Table 1)。ガスクロマトグラフの内部標準物質としてはニトロベンゼンを用いた。ニトロベンゼンは当反応条件下では比較的安定と思われるので¹³⁾、あらかじめベンジルアルコールのシクロヘキサン溶液に一定量加えて反応を行なつた。基質および生成物のガスクロマトグラフでの保持時間およびニ

Table 1 Conditions of gas-chromatographic analysis

Apparatus	YANAGIMOTO MODEL GCG-3D
Column	30% PEG 6,000 on 80-100 mesh Celite 545, 2m
Carrier gas	He, 100ml/min.
Column Temp.	170°C

Table 2 Gas-chromatographic analysis of the substrate and the products

Substrate or Product	Retention time (min.)	Factor (mole)
Benzyl alcohol	12.0	1.3
Benzaldehyde	4.2	1.0
Methyl benzoate	5.6	0.9
		(as benzoic acid)

昭和43年8月1日受理

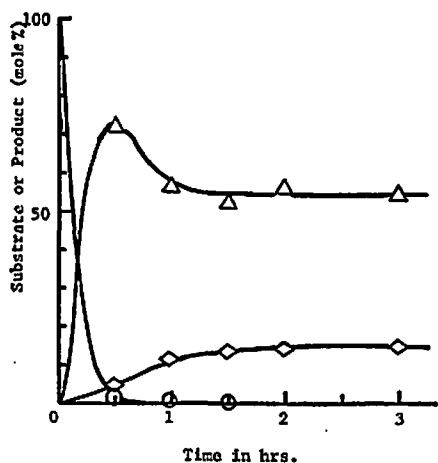
* 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷 7-3-1

トロベンゼンに対するモルファクターは Table 2 に示した。なお、安息香酸は類似のガスクロ分析条件下では分析困難と思われるので、McKay ら⁹⁾の方法でジアゾメタンのエーテル溶液を調整し、メチルエステル化して分析した。

3. 実験結果と考察

3.1 無溶媒中での反応

ベンジルアルコールの硝酸酸化を無溶媒中で行なった。主要な反応生成物はベンズアルデヒドおよび安息香酸であり、未反応のベンジルアルコールと反応生成物の経時変化は Fig. 1 に示した。Fig. 1 からベンジルアルコールからベンズアルデヒドを経て安息香酸への反応経路が推定されるが、これらの反応条件下ではベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの酸化はかなり速く、ベンズアルデヒドから安息香酸への酸化は比較的遅く、ベンズアルデヒドはかなり安定な中間体であることがわかる。



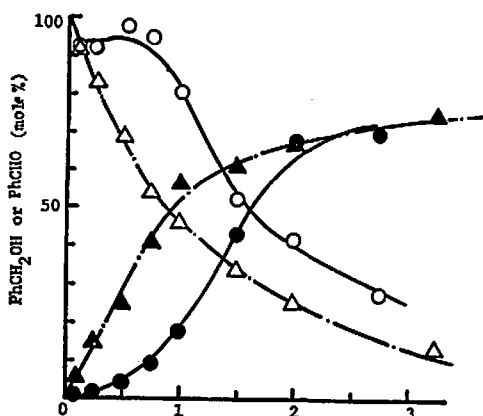
Benzyl alcohol/nitric acid=1/2 (mole ratio), without solvent

○; benzyl alcohol
△; benzaldehyde
◇; benzoic acid

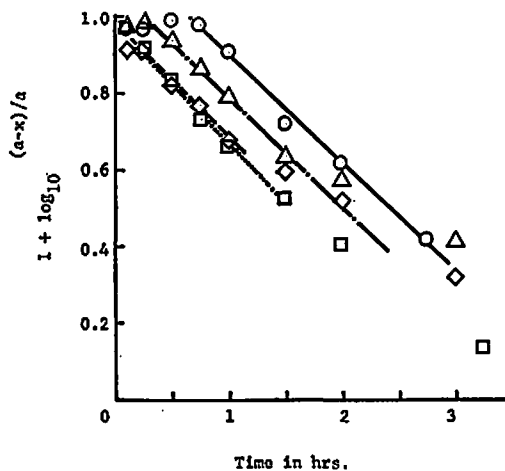
Fig. 1 Plots of the substrate and the products vs. time in the reaction of benzyl alcohol with 20 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 90°C.

3.2 亜硝酸ナトリウムおよび尿素の添加の効果

ベンジルアルコールと希硝酸水溶液との反応は硝酸の純度がよい場合、すなわち、 $\cdot\text{NO}_2$ または亜硝酸を含んでいない場合誘導期を示す。そこで開始反応が二酸化窒素による水素引き抜き反応であるかどうか、また、その反応がベンジルアルコールの硝酸酸化の律速過程になり得るかどうかについて検討するため、亜硝酸



(A) $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3=0$: ○; benzyl alcohol
●; benzaldehyde
 $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3=2/100$:
△; benzyl alcohol
▲; benzaldehyde



(B) $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3=0$: ○
=2/100: △
=4/100: ◇
=6/100: □

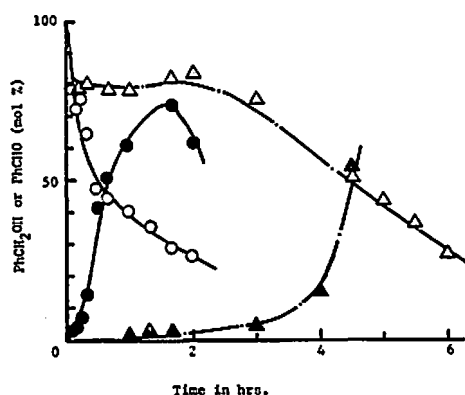
Fig. 2 Effects of nitrous acid on the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with 20 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 70°C.

Plots of benzyl alcohol and benzaldehyde vs. time (A) and $1 + \log_{10} (a-x)/a$ vs. time (B).

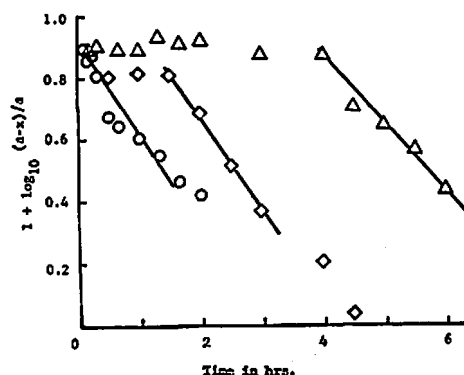
benzyl alcohol/nitric acid/cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

酸ナトリウム および 尿素の 添加の 効果について 調べた。

亜硝酸ナトリウムは次の反応で二酸化窒素を生成す



(A) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{HNO}_3=0$: $\circ$; benzyl alcohol
 $\bullet$; benzaldehyde
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{HNO}_3=2/100$:
 $\triangle$; benzyl alcohol
 $\blacktriangle$; benzaldehyde



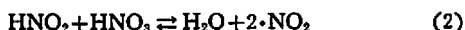
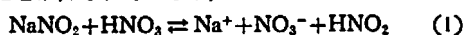
(B) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{HNO}_3=0$: $\circ$
 $=1/100$: $\diamond$
 $=2/100$: $\triangle$

Fig. 3 Effects of urea on the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with 20 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 70°C.

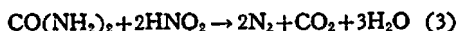
Plots of benzyl alcohol and benzaldehyde vs. time (A) and $1 + \log_{10}(a-x)/a$ vs. time (B).

benzyl alcohol/nitric acid/cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

ることが知られているし、



また、尿素は次の反応で亜硝酸を分解することが知られている⁹⁾。



亜硝酸ナトリウムの添加効果については Fig. 2 に、尿素の添加効果については Fig. 3 に示した。これらの

Table 3 Effects of nitrous acid on the induction period and the pseudo-first order rate constant in the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with 20 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 70°C. benzyl alcohol/nitric acid /cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

$\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3$ (mole ratio)	induction period (hrs.)	k (sec^{-1})
0	0.55	2.3×10^{-4}
2/100	0.29	1.9×10^{-4}
4/100	0.13	2.0×10^{-4}
6/100	0.09	2.0×10^{-4}

Table 4 Effects of urea on the induction period and the pseudo-first order rate constant in the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with 20 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 70°C. benzyl alcohol/nitric acid /cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{HNO}_3$ (mole ratio)	induction period (hrs.)	k (sec^{-1})
0	0.20	1.8×10^{-4}
1/100	1.50	1.7×10^{-4}
2/100	3.20	1.4×10^{-4}

図から、亜硝酸ナトリウムの添加は誘導期を減少させ、尿素の添加は誘導期を延ばすことがわかる。また、ベンジルアルコールと希硝酸水溶液との反応は、誘導期以後の反応のかんりの部分については、ベンジルアルコールの時間による減少に対してほぼ一次に近似されるので、一次近似を行なうと、得られた擬一次反応速度定数と誘導期とに対する亜硝酸ナトリウムおよび尿素の添加量との関係は Table 3, 4 に示すようになる。

これらの結果から亜硝酸ナトリウムの添加は、その添加量に応じて誘導期を短くするが、擬一次反応速度定数には殆んど影響をおよぼさないことを示し、一方、尿素の添加も、その添加量に応じて誘導期を延ばすが、擬一次反応速度定数には有意な差は見られない。なお、Table 3 および 4 の亜硝酸および尿素を加えてない場合の値が違っているが、尿素の添加の効果を見る実験で、尿素を加えない場合、誘導期を短くするため亜硝酸をあらかじめ $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3=3/100$ (モル) 加えたためである。

以上のことからベンジルアルコールの硝酸酸化は二酸化窒素によるベンジルアルコールからの水素引き抜き

反応により開始するが、二酸化窒素の濃度は擬一次反応速度定数に影響をおよぼさないことから、二酸化窒素による水素引き反応はこれらの条件下では律速過程とはならないことがわかる。この点についてはベンジルアルコールの均相系硝酸酸化を90°Cで40 vol % ジオキサン水溶液中で行なつた小方らも、亜硝酸ナトリウムが誘導期を短くする効果をもつが、ベンジルアルコールの酸化速度を変えないこと、また、ベンジルアルコールの置換基効果がハメット則を満足し、得られた p 値が大きな負の値をもつことから、ベンジルアルコールからの水素引き過程が速度決定段階とはならないことを報告している⁷⁾。

また、Fig. 2 (A) および Fig. 3 (A) に見られるように反応初期にベンジルアルコールは急激に10~20%程度減少し、二酸化窒素による開始反応が起こらない。すなわち、誘導期間中においてもこの現象が見られる。ガスクロマトグラフ分析ではこの期間中はモル収支があわなくなり、やがて反応が進行するにつれてある程度もとに戻る様子を示す。これらは赤外吸収スペクトルおよび窒素量分析より、ベンジルアルコールの硝酸エステルまたは亜硝酸エステルが生成していることを示している。このベンジルアルコールの硝酸エステルおよび亜硝酸エステルの生成は、アルコール類と硝酸との反応¹⁰⁾およびアルコール類と四酸化二窒素との反応¹¹⁾の場合によく知られるようになりかなり速い反応で次の平衡が成立する。



したがって、ベンジルアルコールが酸相中に溶解し、それらがその濃度に対応して上の平衡を保つことを考えれば、ガスクロマトグラフでのモル収支の初期の減少はある程度説明がつく。

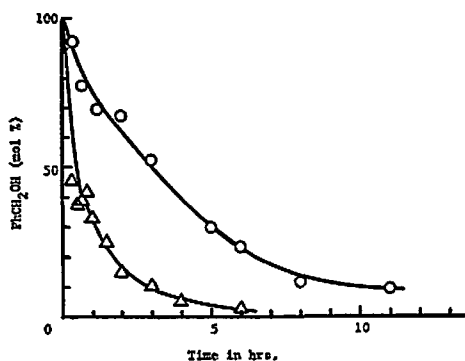
3.3 硝酸濃度および酸濃度の影響

硝酸濃度の影響について開放容器中攪拌下およびアンブル中静置下で調べた。結果はそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示した。

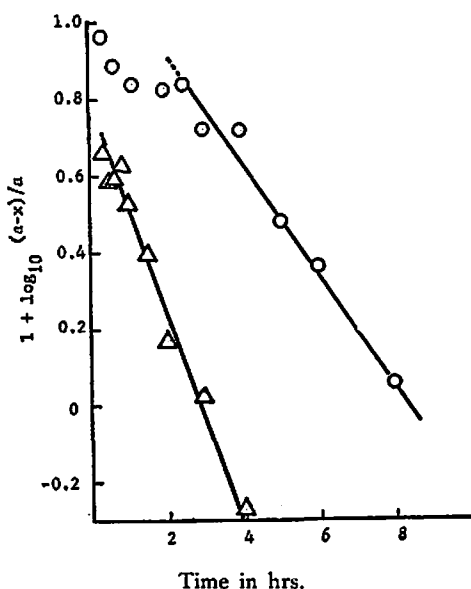
開放容器中での反応では硝酸濃度を増すと反応速度は増大し、擬一次反応速度定数は10wt. % 硝酸が $8.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ であるのに対して 20wt. % 硝酸では2倍の $16.8 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ となる。これについてはベンジルアルコールの硝酸酸化が見掛け上一次で進行することから

$$-d[\text{PhCH}_2\text{OH}]/dt = k_1[\text{PhCH}_2\text{OH}] \quad (6)$$

の関係が成立し、ここで擬一次反応速度定数 k_1 が硝酸濃度の影響を受け、硝酸濃度を2倍にすると、擬一次反応速度定数が2倍になることから、一応つぎのように表わすことが出来る。



(A) ○; 10wt. % HNO_3 △; 20wt. % HNO_3



(B) ○; 10wt. % HNO_3 △; 20wt. % HNO_3

Fig. 4 Effects of nitric acid concentration on the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 70°C.

Plots of benzyl alcohol vs. time (A) and $1 + \log_{10}(a-x)/a$ vs. time (B).

benzyl alcohol/nitric acid/cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

$$-d[\text{PhCH}_2\text{OH}]/dt = k_1'[\text{PhCH}_2\text{OH}][\text{HNO}_3]_0 \quad (7)$$

ここに、 $[\text{HNO}_3]_0$ は加えた硝酸の初濃度を示す。アンブル中での反応では、硝酸濃度を増すと、10 wt. % 硝酸より 20 wt. % 硝酸の方が速度は速くなるが、その程度は開放容器中での反応に比較して小さく、さらに 30 wt. % 硝酸では 20 wt. % 硝酸と反応速度は有意な差はなくなる。これらの現象は次報¹²⁾で述べるベンズアルデヒドの異相系硝酸酸化と比較してかなり違つ

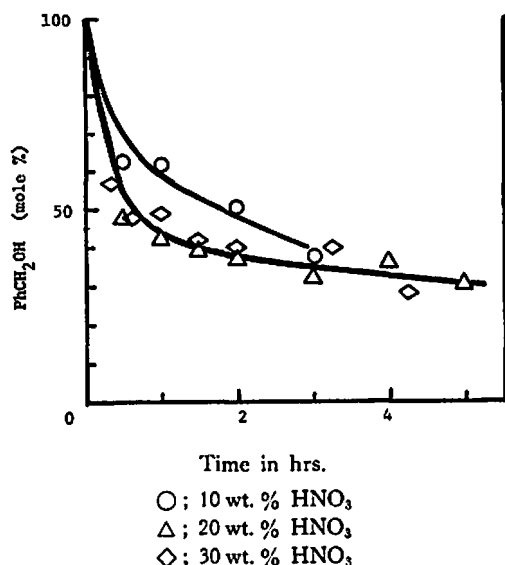


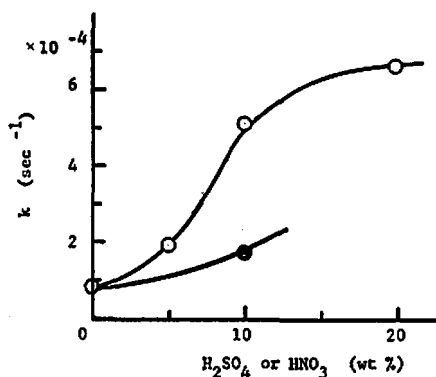
Fig. 5 Effects of nitric acid concentration on the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with aqueous nitric acid under stirring in the closed vessels at 70°C.

benzyl alcohol/nitric acid/cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

た挙動である。すなわち、ベンズアルデヒドの異相系での硝酸酸化では、開放器中、アンブル中いずれにおいても硝酸濃度を増すことにより反応速度は大きくなるが、アンブル中において一層顕著であり、アンブル中では密閉下で行なわれるため、ベンズアルデヒドの硝酸酸化において重要と思われる二酸化窒素が系外に逃散せず、油相-水相間の平衡濃度が開放容器中の場合と比較して一層高いためと考えられる。

ベンジルアルコールの硝酸酸化においてもアンブル中では二酸化窒素の平衡濃度は高くなるものと考えられるが、速度が必ずしも大きくならないのは、ベンジルアルコールの硝酸酸化においては二酸化窒素の平衡濃度は開始反応以後においてはあまり重要でなくなるためと思われる。また、アンブル中での反応は静置下で行なっているため、攪拌の効果のところで述べるように拡散律速になる可能性もあり、硝酸濃度の影響があまり見られない。

次に酸濃度の影響を調べるため硝酸を10 wt. %に、硫酸を5 wt. %, 10 wt. %および20 wt. %加えた硫酸混酸水溶液でベンジルアルコールの硝酸酸化を行ない、得られた擬一次反応速度定数と比較のため、硝酸を10 wt. %さらに硝酸を10 wt. %加えたもの、すなわち、20 wt. %硝酸を用いた場合の擬一次反応速度定数を Fig. 6 に示した。



○; sulfuric acid ●; nitric acid

Fig. 6 Effects of acids added to 10 wt. % nitric acid on the rate constant in the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 70°C.

benzyl alcohol/nitric acid/cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

Fig. 6 からわかるように、ベンジルアルコールの硝酸酸化は酸度の影響を強く受け、その程度は、たとえば、10 wt. %硝酸に10 wt. %硝酸を加えた場合、擬一次反応速度定数は約2倍になるのに対して、10 wt. %硝酸に10 wt. %硫酸を加えてやると約6倍になる。これらのことは酸度の影響が非常に大きく、律速過程がプロトン濃度の影響を強く受けることが予想される。

3.4 酸倍量の影響

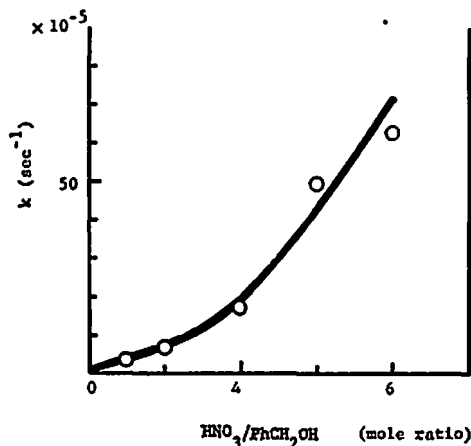


Fig. 7 Effects of nitric acid/benzyl alcohol mole ratio on the rate constant in the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with 20 wt. % aqueous nitric acid under stirring in the open vessels at 70°C.

benzyl alcohol/cyclohexane = 1/5 (mole ratio)

異相系でのベンジルアルコールの硝酸酸化における主要な反応が油相中で進行するかあるいは酸相中で進行するかについて知るため、酸倍量の影響を調べた。つまり、ベンジルアルコールのシクロヘキサン溶液の濃度を一定とし、硝酸水溶液の濃度を一定としながら酸倍量 ($\text{HNO}_3/\text{PhCH}_2\text{OH}$) を増して行くと、主要な反応が酸相中で起るならば、酸相基準での反応速度は変わらないが、油相基準の反応速度は増加するはずである。

その結果は Fig. 7 に示すように酸倍量を増すと、擬一次反応速度定数は酸倍量に対して一次以上に効いて大きくなることがわかった。酸倍量のさらに大きい領域で検討しなければ詳細についてはわからないが、一応次のことが考えられる。すなわち、主要な反応は酸相中で進行し、酸倍量を増すことにより酸相中におけるベンジルアルコールの平衡濃度が増大するため、酸相中での反応速度は一定であるが、油相基準の反応速度はベンジルアルコールの平衡濃度にほぼ比例して大きくなるのであろう。

3.5 攪拌の効果

異相系での反応では物質移動が問題となるため、定性的にはあるが攪拌の効果調べた。結果は Fig. 8 に示した。

無攪拌の場合には反応速度はかなり遅く、中程度の攪拌下、強力攪拌下ではいずれも、無攪拌の場合に較

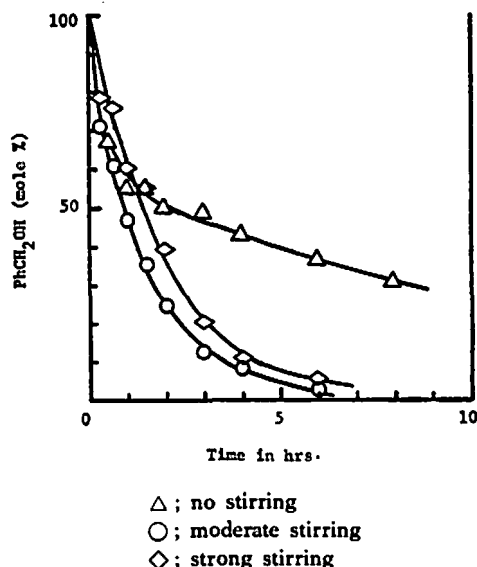


Fig. 8 Effects of agitation on the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with 20 wt. % aqueous nitric acid in the open vessels at 70°C.
benzyl alcohol/nitric acid/cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

べて速度はかなり速くなるが、両者の間には差異が見られない。攪拌を行わない場合は、油相中のベンジルアルコールの酸相への物質移動が充分行なわれないため拡散律速となり、見掛け上の速度が遅くなっているものと思われる。

3.6 反応温度の効果

ベンジルアルコールの異相系での硝酸酸化におよぼす反応温度の効果を開放容器中およびアンプル中静置下で調べ、擬一次反応速度定数のアレニウスプロットを Fig. 9 に示した。

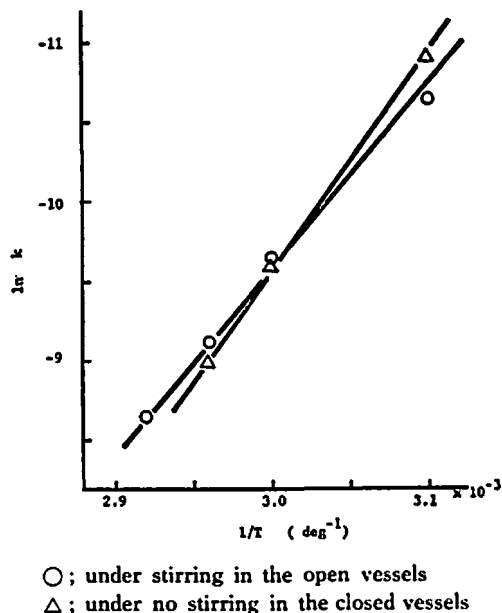


Fig. 9 Arrhenius plots of the pseudo-first order rate constant in the reaction of benzyl alcohol solution in cyclohexane with 20 wt. % aqueous nitric acid.
benzyl alcohol/nitric acid/cyclohexane = 1/2/5 (mole ratio)

その結果、擬一次反応速度定数は次のようになる。

開放容器中攪拌下 ;

$$k = 10^{19} \exp(-23,000/RT) \text{sec}^{-1} \quad (8)$$

アンプル中静置下 ;

$$k = 10^{22} \exp(-28,000/RT) \text{sec}^{-1} \quad (9)$$

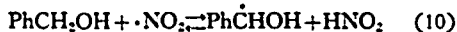
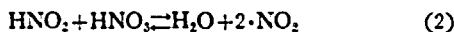
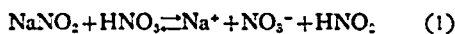
これらの結果から、開放容器中攪拌下とアンプル中静置下とは大きな差異は見られず、次報¹²⁾で述べるようにベンズアルデヒドの場合とはかなり違った挙動を示す。反応過程に二酸化窒素を生成する過程が存在することは反応液の色からも確かであると考えられるが、アンプル中での反応では密閉下であるため、二酸化窒素が蓄積しても、ベンジルアルコールの硝酸酸化

では二酸化窒素による水素引抜きが重要な過程とならないためベンズアルデヒドの場合のような大きな差異が見られなかったものと思われる。

4. 総 括

ベンジルアルコールの異相系硝酸酸化について尿素および亜硝酸ナトリウムの添加効果、硝酸濃度、酸濃度、酸倍量（硝酸/ベンジルアルコール、モル比）、攪拌および温度の効果について検討した。

亜硝酸ナトリウムの添加が誘導期を短縮し、尿素の添加が誘導期を延ばすことから、開始反応は亜硝酸と硝酸との反応によつて生ずる二酸化窒素によるベンジルアルコールからの水素引抜き反応であろう。



また、これらの添加量は定常期の速度に大きな影響をおよぼさないことから、(10)式の水素引抜き反応は律速過程とはなり得ない。

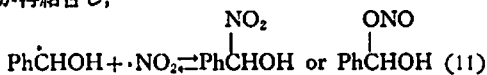
反応初期に酸相中に溶解したベンジルアルコールと硝酸とが平衡反応として硝酸ベンジルを生成するが、



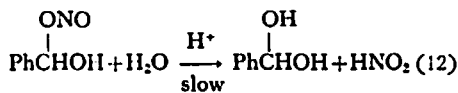
この反応は添加物に殆んど影響されず誘導期間中においても起こる。

硝酸濃度を増すと、擬一次反応速度定数は初期硝酸濃度に対してほぼ一次に比例して増大し、硫酸濃度は硝酸濃度よりはるかに速度に効いており、ベンジルアルコールの均相系硝酸酸化の場合⁷⁾と同様に、プロトンの関与する過程が重要となるものと思われる。

すなわち、(10)式で生成した $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ に $\cdot \text{NO}_2$ が再結合し、

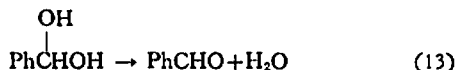


さらに、これがプロトンによつて加水分解を受ける過程が重要となる。



続いて、 $\text{Ph}\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{HOH}$ は脱水により、ベンズアルデヒ

ドを生成するものと思われる。



酸倍量の効果は主要な反応過程(12)が酸相中で起っていることを示し、また、攪拌の効果も無攪拌の場合かなり反応が遅くなる事実から、油相-酸相間の物質移動が重要となることを示している。

これらの結果から、ベンジルアルコールの異相系硝酸酸化は小方ら⁷⁾の機構で説明出来るものと思われる。

文 献

- 1) 薮波, 吉田, 鈴木, 工火協, **24**, 260 (1963)
- 2) 田村, 吉田, 薮波, *ibid.*, **29**, 139 (1968)
- 3) 田村, 吉田, 薮波, *ibid.*, **29**, 151 (1968)
- 4) J. B. Cohen and H. T. Calvert, *J. Chem. Soc.*, **71**, 1050 (1897)
- 5) W. Langenbeck and M. Richter, *Ber.*, **89**, 202 (1956)
- 6) 井上清司, 高橋吉也, 私信
- 7) a) Y. Ogata, and Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 5832 (1966)
- b) Y. Ogata, Y. Sawaki, F. Matsunaga and H. Tezuka, *Tetrahedron*, **22**, 2655 (1966)
- c) 小方, 沢木, 手塚, 松永, *工化*, **69**, 901 (1966)
- 8) a) A. F. Mckay and G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3028 (1947)
- b) A. F. Mckay, *ibid.*, **70**, 1974 (1949)
- 9) F. Holden, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1930, 220
- 10) G. H. Schenk and M. Santago, *Anal. Chem.*, **39**, 1795 (1967)
- 11) a) P. Gray and Yoffe, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1412
- b) A. M. Fairlie, J. J. Carberry and J. C. Treacid, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3786 (1953)
- c) R. Silverwood and J. H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2476 (1967)
- 12) 田村, 吉田, 薮波, 次報
- 13) A. I. Titov, *Tetrahedron*, **19**, 577 (1963)

Nitration and Oxidation with Nitric Acid

IV. Nitric Acid Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde in the Heterogeneous System

by M. Tamura, T. Yoshida and K. Namba

Effects of reaction variables on the nitric acid oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde have been studied in the heterogeneous system.

The addition of urea prolongs the induction period of the reaction, while the addition of sodium nitrite shortens it. However, these additives have no influence on the reaction rate in the steady-state. From these results, the initiation of the reaction is a hydrogen abstraction step from benzyl alcohol by NO_2 , which may not be the rate-determining step.

The reaction rate is accelerated with the increasing nitric acid and sulfuric acid concentration. The effects of the sulfuric acid concentration on the reaction rate are much greater than those of the nitric acid concentration. Therefore, these data support the mechanism which involves the rate-determining hydrolysis of α -nitrito-benzyl alcohol by a proton.

From the effects of $\text{HNO}_3/\text{PhCH}_2\text{OH}$ (mole ratio) and agitation on the reaction rate, the major reaction may be occurring in the acid layer and the material transportation between the acid layer and the oil layer may become more important under no agitation than under vigorous agitation.

(University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)

日本工業規格

日本工業標準調査会の調査審議を経て、通商産業大臣により、昭和43年8月1日下記の日本工業規格が制定された。(通商産業省)

1. 制定された日本工業規格

検定爆薬	K 4819
導爆線	K 4820
硝安油剤(アンホ)爆薬	K 4826

2. 改正された日本工業規格

ダイナマイト	K 4801
カーリット	K 4803
アンモン爆薬および TNT 系爆薬	K 4804
黒色火薬	K 4805
工業雷管	K 4806
電気雷管	K 4807
導火線	K 4808
火薬類分析試験方法	K 4809
火薬類性能試験方法	K 4810
検定煙薬安全度試験方法	K 4811

官報第12489号(昭43.8.1)

木材表面を導電体に

ドイツのブラウンシュバイク工科大学木材研究所のパウル・ショルニーク博士は、これまで工作材料となる木材を金属のように取扱える方法を研究していたが、この程その方法を開発した。

日下特許出願中であるため、細目は不明だが、その方法は一定の炭素を木の表面に加えるだけでその木の表面は電解質的にメッキされた金属のようになり、電気の良い導体となる。また電気をおびたワニスをブラシで合理的に木質にぬりこめるという。こうした木材表面の金属化により、木材の用途は今までよりもっと多種多様となり、これまでずっと気象の影響に露出されていた木工家具類・同じく窓枠、板ばりの小舟の船体などにも応用できるうえに木造部分の木燃性がぐんと強くなる利益がある。

(日刊工業 43.6.2)

イタリー政府は新しい商品名の火薬の使用を認可する

イタリー政府は数種の火薬類の使用を許可した。これは Consorzio Fabbricanti Dinamiti の Tutamite Al と Tutamite BS および Societa Italiana Esplosivo Cheddite 工場の Aulla, Mnssa の Ammondite C2 および Ammondite C3 ならびに UK ICI の Geoflex Standard および Geoflex I Fore と同様の Antonio Sorlini SPA の Codroipo, Udine 工場 Chedi, Brescia 工場の Kappa 10, Kappa 20, Kappa 30, Brixia A および Brixia B である。

(Chemische Industrie 3—68 p.180 木村真)