

無水醋酸とアルコールの  
エステル化反応に関する研究, IV.  
無水醋酸とエチルアルコールの複合物の  
安定性について

久保田利秋, 多田 利子, 三木 英子

Study on the Esterification  
between Acetic Anhydride and Alcohol. IV.  
On the Stability of the Complex  
between Acetic Anhydride and Ethyl Alcohol.

Toshiaki Kubota, Toshiko Tada, Eiko Miki.

I 緒 論

無水醋酸とエチルアルコールの反応について吾々は第一報の結果より中性分子同志の二次反応であると考へたが、この反応の途中に於て無水醋酸とエチルアルコールは或る程度安定性を持った複合物を作り、これの分解する過程が律速的となつて反応が進行する様な機構も考へられるので、本報告では二、三の溶媒中でのかかる複合物が生成されるか否かを氷点降下法によつて確め、その生成率と反応速度との関係につき検討し、更にこの反応機構について考察した。

II 実験方法

溶媒として用いたシクロヘキサン ( $C_6H_{12}$ ), ベンゼン ( $C_6H_6$ ), ニトロベンゼン ( $C_6H_5NO_2$ ), ジオキサン ( $C_4H_8O_2$ ), 等はいずれも通常の方法により精製した上更に数回再結晶を繰り返して精製した。

無水醋酸 ( $Ac_2O$ ), エチルアルコール (EtOH) は前報告の実験に使用したものと同じのものである。

氷点降下度測定の実験は通常のベックマン寒暖計による方法で行つた。又測定は何れも3回行って平均値を採用した。

尙  $Ac_2O$ , EtOH 混合物の氷点降下を測定する場合は両者が反応する為の影響を少なくする様に注意した。

III 実験結果

各種溶媒中に於ける氷点降下測定結果を一括して TABLE 1 に示した。

TABLE 1.

溶媒の種類	溶質の濃度 モル比 $m \times 10^3$	氷点降下度 degree		
		EtOH $\theta_A$	$Ac_2O$ $\theta_B$	EtOH/ $Ac_2O=1$ $\theta_M$
$C_6H_{12}$	0.877	0.14	0.205	0.295
	1.82	0.25	0.40	0.57
	3.54	0.49	0.77	1.035
	7.03	0.78	1.50	1.89
	14.16	1.19	2.90	3.41
$CCl_4$	3.18	0.34	0.60	0.86
	6.37	0.60	1.20	1.63
	12.74	0.93	2.40	2.92
$C_6H_6$	5.83	0.35	0.37	0.70
	11.60	0.63	0.71	1.27
	29.40	1.12	1.73	2.65
$C_6H_5NO_2$	6.71	0.36	0.36	0.71
	13.42	0.63	0.72	1.31
$C_4H_8O_2$	5.63	0.29	0.32	0.60
	11.26	0.52	0.61	1.14

$\theta_A$ ,  $\theta_B$  は EtOH,  $Ac_2O$  夫々を単独に溶質とした場合の氷点降下度であり、 $\theta_M$  は両者を等モル混合した場合の氷点降下度である。

次にこの結果を用いて溶媒中における EtOH,  $Ac_2O$  夫々の活動度係数  $f_A$ ,  $f_B$  (無限稀釈状態を基準とする) 及び複合物の生成率  $\gamma$ , その活動度係数  $f_{AB}$ , 並びにその生成の平衡恒数  $K_n$  等を次の如き方法<sup>1) 2)</sup> で求めた。先ず EtOH,  $Ac_2O$  夫々単独の溶液における活動度係数は

$$-\ln f_{A(B)} = \int_0^m j d \ln m + j + c \int_0^m \theta_{A(B)} / m \cdot d\theta \dots\dots (1)$$

で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\text{ここに } j = 1 - \theta_{A(B)} / \lambda \cdot m; 1/\lambda = \Delta H / R\theta^2$$

$$c = (2\Delta H / \theta - \Delta C\theta) / R\theta^2$$

$m$  : モル比濃度 (溶媒のモル数に対する溶質のモル数の比で表わした溶質濃度)

$\Delta H$  : 溶媒の凝固熱 (cal/mol)

$\Delta C_p$  : 溶媒 (固体) の恒圧分子熱 (cal/mol. degree)

$\theta$  : 溶媒の氷点 ( $^{\circ}\text{K}$ )

Landolt-Börnstein の数表に示されている各溶媒の  $\Delta H$ ,  $\Delta C_p$  を用いて  $1/\lambda$ ,  $c$  を算出すると TABLE 2 の如き値となる。(これ等のうち  $\text{C}_6\text{H}_6$  の  $1/\lambda$ ,  $c$  の値は文献値<sup>4)</sup>があり, それと比較すると  $c$  は僅かに小さいが先ず妥当な値である。)

TABLE 2.

溶媒の種類	氷点 $^{\circ}\text{C}$	$1/\lambda \cdot 10^2$ degree $^{-2}$	$c \cdot 10^4$ degree $^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	6.31	0.402	1.635
$\text{CCl}_4$	-23.00	0.548	2.285
$\text{C}_6\text{H}_6$	5.26	1.526	0.996
$\text{C}_6\text{H}_6^*$		1.526	1.06
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5.83	1.81	1.469
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	11.70	1.87	0.863

\* GLASS, H. M., MADGIN, W. M. の値  
次に EtOH と  $\text{Ac}_2\text{O}$  の混合物の場合の所謂 LEWIS の

平均活動度係数  $f_M$  は氷点降下度  $\theta_M$  を用いて

$$-\ln f_M = \int_0^M j_M d \ln M + j_M + c \int_0^M \theta_M / 2M \cdot d\theta \dots\dots (2)$$

ここに  $j_M = 1 - \theta_M / 2\lambda M$  により求められる<sup>3)</sup>。

今 EtOH と  $\text{Ac}_2\text{O}$  が 1 対 1 のモル比で複合物を作る と仮定し, 複合物を作っていない EtOH,  $\text{Ac}_2\text{O}$  夫々の濃度 (モル比) を  $m'$ , 活動度係数  $f$ , 活動度を  $a'$  とすれば  $f_M$  の定義により

$$(Mf_M)^2 = m'^2 f_A f_B = a'_A a'_B \dots\dots (3)$$

なる関係を満足する筈である。

先に EtOH,  $\text{Ac}_2\text{O}$  夫々について決定した濃度  $m$  と  $f_A$  及び  $f_B$  の関係から (3) 式を満足する  $m'$  を定める。 $M - m'$  は複合物生成濃度に相当するが, この値がかなり大きい場合は (2) 式の  $\theta_M$ ,  $M$  にこの複合物生成のための補正を施して更に (2), (3) 式を満足する様に適当な  $m'$  の値を決定する。 $m'$  が決定すれば

$$\frac{M - m'}{M} = \gamma \dots\dots (4)$$

よって複合物の生成率が求まる。複合物の活動度係数  $f_{AB}$  は (1) 式で濃度 ( $M - m'$ ), 氷点降下度  $\theta_{AB} = \theta_M - \theta'_A - \theta'_B$  ( $\theta'_A$ ,  $\theta'_B$  は EtOH,  $\text{Ac}_2\text{O}$  が夫々単独に濃度  $m'$  だけある場合の氷点降下度) と置けば算出される。

従って複合物生成の平衡恒数  $K_a$  (活動度によるものでモル比単位) は次式で求める事が出来る。

$$K_a = \frac{(M - m') f_{AB}}{m' f'_A m' f'_B} \dots\dots (5)$$

以上の如き手段で得られた  $f_A$ ,  $f_B$ ,  $f_M$ ,  $f_{AB}$ ,  $\gamma$ ,  $K_a$  等の値を示したのが TABLE 3. である。(測定値の 1)

TABLE 3.

溶媒の種類	溶質濃度 (モル比) $m \times 10^3$	EtOH $f_A$	$\text{Ac}_2\text{O}$ $f_B$	平均 $f_M$	複合物 $f_{AB}$	複合物生成率 $\gamma$	$K_a$ (モル比単位)
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	0.877	0.444	0.876	0.572	1.34	0.657	12900
	1.82	0.298	0.770	0.450	1.50	0.743	16500
	3.54	0.227	0.693	0.271	1.47	0.822	19500
	7.08	0.137	0.597	0.197	1.38	0.830	18200
	14.16	0.078	0.490	0.127	1.22	0.845	15000
						平均	16400
$\text{CCl}_4$	3.18	0.363	1.043	0.521	0.930	0.214	242
	6.37	0.243	1.040	0.393	0.900	0.374	332
	12.74	0.145	1.010	0.282	0.757	0.411	305
						平均	293
$\text{C}_6\text{H}_6$	8.83	0.849	0.946	0.851	0.957	0.134	30.3
	11.6	0.713	0.887	0.726	0.905	0.208	30.0
	29.4	0.431	0.787	0.494	0.812	0.251	23.6
						平均	29.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6.71	0.959	0.931	0.923	0.810	0.0164	2.3
	13.42	0.807	0.907	0.814	0.668	0.0387	2.9
						平均	2.6

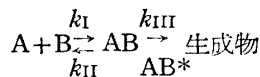
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5.62	0.950	1.15	1.015	—	0.0052	—
	11.26	0.812	1.12	0.943	—	0.00142	—

表から明らかな様に  $K_a$  の値は溶質濃度をかなり広く変化しても著しく変化せず、実験並びに計算の誤差を考慮すれば先ず一定値としてよい。C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> の場合は複合物生成率小で計算誤差が大きいので  $K_a$  の計算は行なわなかったが非常に小であろう。

要するに各溶媒の氷点附近に於て EtOH と Ac<sub>2</sub>O とが1対1のモル比で複合物を作っているとするのは妥当な様に思われる。その複合物の生成率は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> で最も大で CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> の順に小となる。これ等の値は予期されるより以上に大で実際に EtOH と Ac<sub>2</sub>O の反応が観測される様な条件では複合物生成率はこれ等よりも著しく少くないものと考えられるが、しかし所謂活性化複合物としては非常に安定な状態にあるとして良いであろう。

IV 反応機構についての考察

上述の結果より反応機構を次の如く考える。EtOH(A) と Ac<sub>2</sub>O(B) とが複合物 AB を生成し、この AB が分解して反応が進むとし



の如く各過程の速度恒数を  $k_I, k_{II}, k_{III}$  等で示すと第2段の AB の分解過程が律速的な場合の反応速度  $\vec{v}$  は定常状態法により

$$\vec{v} = k_{III} [AB] = \frac{k_{III} k_I C_A C_B (1-\gamma)^2}{k_{II} + k_{III}} \approx k_{III} \frac{k_I}{k_{II}} C_A C_B (1-\gamma)^2 \dots (6)$$

ここで [AB] は複合物の濃度、 $C_A, C_B$  は夫々溶質濃度を示す。更に  $k_I/k_{II} = K_a f_A' f_B' / f_{AB}, k_{III} = k_{III}^{\circ} f_{AB} / f_{AB}^*$  ( $k_{III}^{\circ}$  は無限稀釈状態の  $k_{III}$ ,  $f$  は何れも無限稀釈状態を基準とする活動度係数) なる関係を用いると A, B の濃度に対する二次速度恒数  $k_2$  は

$$k_2 = \vec{v} / C_A C_B = k_{III}^{\circ} K_a f_A' f_B' (1-\gamma)^2$$

の如く表わされる。

無限稀釈状態における  $k_2$  を  $k_2^{\circ}$  とすれば  $f_{AB}^* = 1$  として

$$k_2 = k_2^{\circ} f_B' f_A' (1-\gamma)^2 \dots (7)$$

ここに  $k_2^{\circ} = k_{III}^{\circ} K_a$ , 濃度一定ならば  $k_2^{\circ}$  は溶質濃度によって影響されず、溶媒の性質によってのみ左右されるものである。

さて各溶媒の氷点に於ける反応速度は非常に遅く実測出来ないで、30°C~50°C に於ける反応速度恒数(測定値の2)から外挿して氷点に於ける  $k_2$  を求め、次の氷点に於て複合物を作っていない EtOH, Ac<sub>2</sub>O の活動度係数  $f_A', f_B'$  及び  $(1-\gamma)$  等を前項の実験値から求めこれ等を用いて(7)式より  $k_2^{\circ}$  を求めると TABLE 4. の如き値となる。

TABLE 4.

溶媒の種類	溶質濃度 C mol/l	温度 °C	$k_2 \times 10^6$ l/mol·sec	EtOH $f_A'$	Ac <sub>2</sub> O $f_B'$	$(1-\gamma)^2$	$k_2^{\circ} \times 10^6$ l/mol·sec	$K_a$ l/mol	$k_{III}^{\circ} \times 10^6$ 1/sec
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.0326	6.31	164	0.460	0.890	0.0392	10200	1800	5.66
CCl <sub>4</sub>	0.0652	-23	1.21	0.890	0.960	0.0392	3.60	29.7	0.121
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.0652	5.26	1.31	0.900	0.952	0.750	2.12	2.8	0.757
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.0652	5.83	1.27	0.960	0.935	0.963	1.46	0.27	5.41
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.0652	23.5	23.5	—	—	0.990	—	—	—

この  $k_2^{\circ}$  をその条件に於ける複合物の生成平衡恒数  $K_a$  の値と比較すると反応温度に差があるが大体その大小の順序は平行している。即ち複合物を多く作る溶媒に於ては速度恒数  $k_2^{\circ}$  が大である。

更にこの  $k_2^{\circ}$  と  $K_a$  を用いて(7)式より複合物が分解する速度恒数  $k_{III}^{\circ}$  を求めてみると TABLE 4, 第10列の如き値となる。CCl<sub>4</sub> の場合温度が低いので比較が出来ない。又 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> の場合少し小であるが  $k_{III}^{\circ}$  に対する溶媒の種類の影響は  $k_2$  に対する影響に比し著しく少ない事が知られる。

V 総括

1. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 等の溶媒中で Ac<sub>2</sub>O, EtOH, 夫々単独又は同モル混合物の氷点降下度を測定し、Ac<sub>2</sub>O と EtOH とが1対1のモル比で複合物を作る事を確かめその生成平衡恒数の値を求めた。
2. 複合物の分解が律速的であるとする反応機構にもとづいて、反応速度恒数と複合物生成平衡恒数の関係を調べ両者の大小に大体平行関係がある事を認めた。

終りに臨み本研究に際し京大工学部多羅間教授に御指導を賜ったことを厚く御礼申上げる。

2) LEWIS, G. N., RANDALL, M., *Thermodynamics*, p. 289 (1923).

3) *Ibid.*, p. 347.

文 献

1) MADGIN, W. M., GLASS, H. M., *J. Chem. Soc.*, **193** (1933).

(1954年2月受理)

測定値の1

EtOH		$C_6H_{12}$				A: (1) 式第1項の値 B: (1) 式第3項の値		
$m \cdot 10^3$	$\theta_A$	$\theta_A/m$	$j$	$j/m$	A	B	$-\log f_A$	$f_A$
0.877	0.14	159.8	0.359	409	0.450	0.002	0.352	0.444
1.82	0.25	137.2	0.450	247	0.760	0.004	0.527	0.298
3.54	0.49	142.5	0.428	121	1.053	0.007	0.644	0.227
7.03	0.73	110.0	0.558	78.9	1.411	0.020	0.862	0.137
14.16	1.19	84.1	0.662	46.7	1.855	0.025	1.100	0.078

Ac <sub>2</sub> O		$C_6H_{12}$				A: (1) 式第1項の値 B: (1) 式第3項の値			
$m \cdot 10^3$	$\theta_B$	$\theta_B/m$	$j$	$j/m$	A	B	$-\log f_B$	$f_B$	$m^2 f_A f_B \cdot 10^6$
0.877	0.20 <sub>5</sub>	234	0.060	63.5	0.066	0.007	0.053	0.876	0.299
1.82	0.40	220	0.118	64.8	0.129	0.014	0.113	0.770	0.378
3.54	0.77	213	0.125	35.3	0.214	0.023	0.159	0.693	1.97
7.03	1.50	212	0.149	21.0	0.314	0.054	0.224	0.597	4.10
14.16	2.90	205	0.177	12.5	0.432	0.105	0.310	0.490	7.73

EtOH+Ac <sub>2</sub> O		$C_6H_{12}$				A: (1) 式第1項の値 B: (1) 式第3項の値				
$m \cdot 10^3$	$\theta_M$	$\theta_M/2M$	$j$	$j/m$	A	B	$-\log f_M$	$f_M$	$(mf_M)^2 \cdot 10^6$	$m' \cdot 10^3$
0.877	0.29 <sub>5</sub>	163	0.276	314	0.300	0.007	0.242	0.572	0.252	0.65
1.82	0.57	157	0.310	203	0.510	0.013	0.346	0.450	0.670	1.40
3.54	1.03 <sub>5</sub>	146	0.413	117	0.893	0.024	0.567	0.271	0.920	1.84
7.03	1.89	134	0.465	65.7	1.115	0.044	0.705	0.197	1.93	3.70
14.16	3.41	121	0.516	33.5	1.476	0.030	0.897	0.127	3.24	6.10

Trial		$C_6H_{12}$				A: (1) 式第1項の値 B: (1) 式第3項の値				
$m \cdot 10^3$	$\theta_{m_1}$	$\theta_{m_1}/2m_1$	$j$	$j/m_1$	A	B	$-\log f_{m_1}$	$f_{m_1}$	$(m_1 f_{m_1})^2 \cdot 10^6$	$m_2 \cdot 10^3$
0.65	0.241	186	0.250	334	0.283	0.007	0.234	0.583	0.144	0.50
1.40	0.430	171	0.310	222	0.583	0.014	0.393	0.405	0.321	0.83
1.84	0.655	173	0.283	154	0.667	0.019	0.420	0.330	0.490	1.10
3.70	1.15	156	0.370	100	0.890	0.033	0.561	0.275	1.04	2.00
6.10	2.04	167	0.327	53.6	1.053	0.059	0.626	0.237	2.03	4.00

EtOH-Ac <sub>2</sub> O Complex		$C_6H_{12}$				A: (1) 式第1項の値 B: (1) 式第3項の値					
$(m_0) = m' \cdot 10^3$	$(M-m') \cdot 10^3$	$\theta_{AB}$	$\theta_{AB}/M-m'$	$j$	$j/M-m'$	A	B	$-\log f_{AB}$	$f_{AB}$	$(M-m')/f_{AB} 10^3$	$K_a \cdot 10^{-3}$
0.30	0.577	0.163	233	-0.14	-294	-0.157	0.006	0.126	1.34	0.775	12.9
0.47	1.35	0.330	231	-0.13 <sub>5</sub>	-100	-0.290	0.017	0.177	1.50	2.02	16.5
0.70	2.84	0.775	272	-0.09	-32	-0.330	0.035	0.167	1.47	4.17	19.5
1.20	5.88	1.47	250	-0.01	-1.7	-0.376	0.065	0.139	1.33	8.10	18.2
2.20	11.96	2.65	222	+0.05	+8.3	-0.376	0.117	0.036	1.22	14.60	15.0

平均16.4

CCl<sub>4</sub>

## EtOH

$m \cdot 10^3$	$\theta_A$	$\theta_A/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_A$	$f_A$
3.18	0.34	107	0.413	131	0.592	0.009	0.440	0.363
6.37	0.60	94.2	0.484	76	0.920	0.015	0.615	0.243
12.74	0.93	73	0.600	47	1.312	0.021	0.833	0.145

Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_B$	$\theta_B/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_B$	$f_B$	$m^2 f_A f_B \cdot 10^6$
3.18	0.60	183	-0.03	-9.5	-0.033	0.026	0.018	1.043	3.81
6.37	1.20	183	-0.03	-4.9	0.061	0.052	0.017	1.040	10.2
12.74	2.40	183	-0.03	-2.5	-0.034	0.104	0.0043	1.010	23.8

EtOH + Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_M$	$\theta_M/2M$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_M$	$f_M$	$(mf_M)^2 \cdot 10^8$
3.18	0.86	135	0.260	82	0.369	0.025	0.283	0.521	2.76
6.37	1.63	128	0.300	47	0.575	0.047	0.400	0.398	6.45
12.74	2.92	115	0.370	29	0.817	0.084	0.550	0.282	12.96

## Triol

$m_1 \cdot 10^3$	$\theta_M$	$\theta_m/2m_1$	$j$	$j/m_1$	$A$	$B$	$-\log f_{m_1}$	$f_{m_1}$	$(m_1 f_{m_1})^2 \cdot 10^8$	$m_2 \cdot 10^3$
2.5	0.74	143	0.188	75.2	0.235	0.024	0.193	0.641	2.56	2.6
4.0	1.22	139	0.237	54.0	0.352	0.040	0.272	0.535	5.52	4.1
7.5	2.12	140	0.233	30.6	0.456	0.069	0.323	0.469	12.67	7.6

EtOH-Ac<sub>2</sub>O Complex

$m' \cdot 10^3$	$\frac{(M-m')}{10^3} \theta_{AB}$	$\theta_{AB}/M-m'$	$j$	$j/M-m'$	$A$	$B$	$-\log f_{AB}$	$f_{AB}$	$\frac{(M-m')}{f_{AB} \cdot 10^2}$	$K_a$	
2.5	0.63	0.12	181	0.010	14.7	0.009	0.005	0.0087	0.980	0.666	242
4.0	2.37	0.41	172	0.058	24	0.05	0.01	0.047	0.900	2.14	332
7.5	5.24	0.80	152	0.166	32	0.11	0.04	0.120	0.757	3.96	305

平均293

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

## EtOH

$m \cdot 10^3$	$\theta_A$	$\theta_A/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$\log f_A$	$f_A$
5.83	0.35	60.0	0.03	13.7	0.083	0.002	0.071	0.849
11.6	0.63	54.3	0.17	14.6	0.165	0.004	0.147	0.713
29.4	1.12	38.1	0.42	14.3	0.417	0.006	0.365	0.431

Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_B$	$\theta_B/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_B$	$f_B$	$m^2 f_A f_B \cdot 10^6$
5.83	0.37	63.5	0.028	4.8	0.026	0.002	0.024	0.946	29.3
11.6	0.71	61.2	0.064	5.5	0.052	0.004	0.052	0.837	85.0
29.4	1.73	59.0	0.093	3.3	0.132	0.011	0.104	0.737	293.0

EtOH+Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_M$	$\theta_M/2M$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_M$	$f_M$	$(mf_M)^2 \cdot 10^6$
5.83	0.70	60.0	0.032	14.1	0.075	0.004	0.070	0.851	24.6
11.6	1.27	54.7	0.163	14.1	0.150	0.003	0.139	0.726	71.2
29.4	2.65	45.0	0.312	10.6	0.330	0.018	0.306	0.494	210.0

Trial

$m_1 \cdot 10^3$	$\theta_{m_1}$	$\theta_{m_1}/2m_1$	$j$	$j/m_1$	$A$	$B$	$\log f_{m_1}$	$f_{m_1}$	$(m_1 f_{m_1}) \cdot 10^6$	$m_2 \cdot 10^3$
5.05	0.65	64.4	0.015	2.97	0.013	0.004	0.014	0.971	24.0	4.95
9.13	1.12	55.2	0.155	16.9	0.039	0.006	0.037	0.820	56.5 <sub>s</sub>	8.90
22.0	2.22	50.0	0.235	10.7	0.160	0.012 <sub>s</sub>	0.177	0.667	214.6	23.0

EtOH-Ac<sub>2</sub>O Complex

$m' \cdot 10^3$	$(M-m') \cdot 10^3$	$\theta_{AB}$	$\theta_{AB}/M-m$	$j$	$j/M-m'$	$A$	$B$	$-\log f_{AB}$	$f_{AB}$	$(M-m) / f_{AB} \cdot 10^3$	$K_a$
5.05	0.78	0.05	64	0.02	10.7	0.024	0.001	0.0195	0.957	1.74 <sub>s</sub>	30.3
9.18	2.42	0.15	62	0.05	13.0	0.050	0.001	0.0438	0.905	2.14	30.0
22.0	7.4	0.43	58	0.11	15.4	0.096	0.003	0.0906	0.812	6.00	23.6

平均29.6

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>

EtOH

$m \cdot 10^3$	$\theta_{II}$	$\theta_A/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_A$	$f_A$
6.71	0.36	53.6	0.03	4.47	0.003	0.003	0.031	0.959
13.42	0.63	46.9	0.15	11.25	0.060	0.005	0.093	0.807

Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_B$	$\theta_B/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_B$	$f_B$	$m^2 f_A f_B \cdot 10^6$
6.71	0.36	53.6	0.03	4.47	0.033	0.003	0.031	0.931	40.2
13.42	0.72	53.6	0.03	2.23	0.060	0.006	0.042	0.907	132

EtOH+Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_M$	$\theta_M/2M$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_M$	$f_M$	$(mf_M)^2 \cdot 10^6$
6.71	0.71	53.0	0.04	5.96	0.031	0.005	0.033	0.928	33.92
13.42	1.31	48.8	0.116	8.64	0.081	0.010	0.039	0.814	118.8

Trial

$m_1 \cdot 10^3$	$\theta_{m_1}$	$\theta_{m_1}/2m_1$	$j$	$j/m_1$	$A$	$B$	$-\log f_{m_1}$	$f_{m_1}$	$(m_1 f_{m_1})^2 \cdot 10^6$	$m_2 \cdot 10^3$
6.60	0.705	53.5	0.022	3.33	0.011	0.005	0.0165	0.963	40.32	6.6
12.9	1.29	50.0	0.085	6.60	0.0425	0.010	0.0596	0.872	125.9	13.1

EtOH-Ac<sub>2</sub>O Complex

$m' \cdot 10^3$	$\frac{(M-m')}{10^3}$	$\theta_{AB}$	$\theta_{AB}/M-m'$	$j$	$j/M-m'$	$A$	$B$	$-\log f_{AB}$	$f_{AB}$	$\frac{(M-m')}{f_{AB} \cdot 10^3}$	$K_a$
6.60	0.11	0.005	50	0.10	910	0.10	0.004	0.091	0.810	0.09	2.3
12.9	0.52	0.02	40	0.275	530	0.11	0.015	0.175	0.663	0.35	2.9
											平均 2.6

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

EtOH

$m \cdot 10^3$	$\theta_A$	$\theta_A/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_A$	$f_A$
5.63	0.29	51.5	0.034	6.00	0.017	0.001	0.022	0.950
11.26	0.52	46.2	0.136	12.1	0.063	0.002	0.090	0.812

Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_B$	$\theta_B/m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_B$	$f_B$	$m^2 f_A f_B \cdot 10^3$
5.63	0.32	56.7	-0.060	-10.6	-0.084	0.002	-0.061	1.15	34.7
11.26	0.61	53.5	0	0	-0.110	0.003	-0.043	1.12	116

EtOH+Ac<sub>2</sub>O

$m \cdot 10^3$	$\theta_M$	$\theta_M/2m$	$j$	$j/m$	$A$	$B$	$-\log f_M$	$f_M$	$\frac{(mf_M)^2}{10^6}$	$m' \cdot 10^3$	$\frac{(M-m')}{10^3}$
5.63	0.60	53.3	0.002	0.35	-0.02	0.0027	-0.0067	1.015	32.6	5.6	0.03
11.26	1.14	50.7	0.052	4.60	0	0.0054	0.025	0.943	112.3	11.1	0.16

この場合は誤差が大きいため計算は不可能。K<sub>a</sub>は極めて小さいと思われる。

測定値の2

反応速度恒数

溶媒の種類	溶質濃度 mol/l	$k_s(l/mol \cdot sec) \cdot 10^4$			
		30°C	40°C	45°C	50°C
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.0326	4.89	7.70	—	10.82
CCl <sub>4</sub>	0.0652	—	2.87	4.50	5.62
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.0652	—	0.431	0.686	1.025
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.0652	—	0.411	0.647	0.990
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.0652	—	1.89	2.36	3.57