

臭化エチル中の塩化アルミニウムにニトロ化合物類, アルコール類^{*}或はエーテル類添加の際の電導度

安 川 三 郎
浅 岡 忠 知
中 川 達 郎
神 田 久 男

On the Influence of the Conductance of Aluminum Chloride in Ethyl Bromide
with Addition of Various Nitrocompounds, Alcohols and Ethers.

Saburō YASUKAWA
Tadatomo ASAOKA
Taturō NAKAGAWA
Hisao KANDA

In order to investigate the mechanism of the retardation of the reaction between aluminum and carbon tetrachloride due to the addition of inhibitors, in the previous report the conductance of aluminum chloride in ethyl bromide on addition of ketones as inhibitors, had been measured. And it was found that the larger conductance of ketone complex with aluminum chloride makes the weaker strength of inhibiting action of its ketone.

In the present report, similar investigations using nitrocompounds (p-nitrotoluen, nitrobenzene, m-dinitrobenzene), alcohols (iso-propylalcohol, iso-butylalcohol, n-butylalcohol, iso-amylalcohol, cyclohexanol, benzylalcohol) and ethers (iso-propylether, benzylether) as inhibitors instead of ketones, have been studied. And the order of strength of the inhibiting action of these inhibitors has been presumed from the estimation of conductance. The order of strength thus presumed agrees with the order presumed from the measurements of the induction periods of reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride containing these inhibitors. Namely the larger conductance of inhibitor complex (nitrocompound complex, alcohol complex or ether complex) with aluminum chloride makes similarly as the case of ketone complexes the weaker strength of the inhibiting action of its inhibitor.

1. 緒 言

金属アルミニウムと四塩化炭素を反応せしめると六塩化エタンと塩化アルミニウム（以下 AlCl_3 と略記する）をつくるが、(1)この反応には反応誘導期がある。(2)反応によつて生じた AlCl_3 が自己触媒作用をなす。(3)誘導期はケトン、オレフィン、ニトロ化合物、アルコール類、エーテル類等の阻害剤添加によつて延長される。(4)これら阻害剤の誘導期延長効果はその分子構造によつて異なる。例えばニトロ基の数の影響、ニトロ化合物にメチル基導入の影響、アルコール及びエーテルの場合はアルキル基の種類（炭素数の違い及び n であるか iso であるかの違い）の影響、芳香核の存在の影響^{1)~6)}が出てくる。以上については筆者の一人浅岡及びその協同研究者によつて発表済である。

第1報に於ては金属アルミニウムと四塩化炭素の反応に対するケトン添加の阻害の機構を調べる

＊ 本報を「臭化エチル中の塩化アルミニウムの電導度に関する研究（第2報）」とする

ため臭化エチル中の AlCl_3 に阻害剤としてのアセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン或はアセトンを添加して電導度を測定した結果につき報告した。即ちこれらのケトン中電導度の大きいもの程阻害力が小さいと言う順序に一致する。従つて溶液の電導度を引下げる能力の大きいケトン程 AlCl_3 との結合能が大きくその触媒作用を減殺するものと考えられる。

本報に於ては更に阻害剤としての(1)ニトロ化合物(ニトロベンゼン, p-ニトロトルエン, m-ジニトロベンゼンの3種)(2)アルコール類(iso-プロピルアルコール, n-ブチルアルコール, iso-ブチルアルコール, iso-アミルアルコール, シクロヘキサノール, ベンジルアルコールの6種)或は(3)エーテル類(iso-プロピルエーテル, ベンジルエーテルの2種)を添加した場合の電導度を測定し, この電導度の大小と既報の阻害能力の大小とを比較検討した結果につき報告する。

2. 実験方法

(a) 実験試料

(i) AlCl_3 及び臭化エチル

AlCl_3 は前報と同一品(鹿印一級品)のよく乾燥して保存されたものをそのまま使用した。臭化エチルも前報と同じく市販品を硫酸で洗浄後蒸溜し $38.0\sim 38.8^\circ\text{C}$ (純品の B. P. 38.4°C) の溜分をとつた。

(ii) ニトロ化合物

ニトロベンゼンは市販一級品を塩化カルシウムで乾燥し蒸溜を繰返して $208.0\sim 210.0^\circ\text{C}$ (純品の B. P. 209.6°C) の溜分をとつた。その n_D^{20} は 1.5543 (純品 1.55261), D_4^{30} は 1.20299 (純品 1.20323) である。p-ニトロトルエンは市販鹿印化学用で M. P. $52.6\sim 54.0^\circ\text{C}$ (純品 $54.0\sim 54.4^\circ\text{C}$) である。m-ジニトロベンゼンは市販鹿印特級品でその M. P. は $86.0\sim 88.0^\circ\text{C}$ (純品 89.8°C) である。

(iii) アルコール類

アルコール類は何れも市販品を常法により乾燥後蒸溜し次の如き温度範囲の溜分をとつた。iso-プロピルアルコールは $81.4\sim 82.4^\circ\text{C}$ (純品の B. P. 82.26°C) の溜分でその n_D^{20} は 1.3766 (純品の n_D^{20} 1.3754), D_4^{30} は 0.7872 (純品 0.7887) である。iso-ブチルアルコールは $105.0\sim 106.0^\circ\text{C}$ (純品の B. P. 108.1°C) の溜分でその n_D^{20} は 1.3953 (純品 n_D^{15} 1.3977), D_4^{20} は 0.8188 (純品 0.805) である。n-ブチルアルコールは $115.2\sim 115.5^\circ\text{C}$ (純品の B. P. $117.7\sim 118^\circ\text{C}$) の溜分でその n_D^{20} 1.3988 (純品 1.39711), D_4^{20} は 0.8114 (純品 0.8098) である。シクロヘキサノールは $156.0\sim 160.0^\circ\text{C}$ (純品の B. P. 160.6°C) の溜分でその n_D^{20} は 1.4656 (純品 1.4657), D_4^{50} は 0.9533 (純品の D_4^{25} 0.9471) である。iso-アミルアルコールは $128.0\sim 128.5^\circ\text{C}$ (純品の B. P. 132.0°C) の溜分で n_D^{20} は 1.4058 (純品の n_D^{15} 1.4085), D_4^{20} は 0.8115 (純品の D_4^{15} 0.8128) である。ベンジルアルコールのみは市販特級品をそのまま使用しその n_D^{20} は 1.5380 (純品 1.5399), D_4^{20} は 1.0464 (純品の D_4^{19} 1.0427) である。

(iv) エーテル類

iso-プロピルエーテルは iso-プロピルアルコールに濃硫酸を作用させてつくつたものを洗浄乾燥後蒸溜し $66.0\sim 68.5^\circ\text{C}$ (純品の B. P. $67\sim 68^\circ\text{C}$) の溜分をとつた。その n_D^{20} は 1.3710 (純品 1.3681), D_4^{20} は 0.7211 (純品 0.7247) である。ベンジルエーテルは市販特級品をそのまま使用しその n_D^{20} は 1.5588, D_4^{20} は 1.0485 (純品 1.0428) である。

(b) 実験装置

電導度測定は前報の装置(普通のコーラウシュブリッジ)をそのまま用いた。電導度槽も前報と全く同じ型式寸法のものであるが, 測定を容易にするため白金極に白金黒をつけた。

(c) 実験方法

実験方法も前報と同じである。即ち電導度槽には 30ml の臭化エチルを計り込み、これに秤量ビン中の AlCl_3 を添加して完全に溶けてから電導度を測定する。而して AlCl_3 は吸湿しないようなるべく速かに操作する。その添加量は秤量ビン中の残量から決定するが本報ではなるべく 1.2g/30ml (0.30 モル/L) になるよう心がけた。これに更に別の秤量ビンを用いて阻害剤としてニトロ化合物、アルコール或はエーテルを添加し完全にまざり合ってから電導度を測定する。而してその添加量を徐々に増加し AlCl_3 1 当量に対して阻害剤 3 当量になるまで電導度の測定を続けていく。

3. 実験結果

既報で述べた如く AlCl_3 の 0.13 モル/L 以下の濃度では比電導度は非常に小さく 1×10^{-7} 以下である。而して 0.13~0.28モル/L の間で急上昇し 0.28モル/L 以上の濃度では 2×10^{-4} 程度となる。従つて 0.13~0.28モル/L の濃度範囲ではわずかの溶媒の蒸発によつても電導度は急変して不安定であり、0.13モル/L 以下の非解離性の濃度では電導度の値が小さく現在使用の装置では測定が容易でない。そこで本報の実験では AlCl_3 濃度を最も測定が容易であると考えられる 0.30モル/L 附近の解離性溶液に限定して行つた。即ちこの解離性溶液に阻害剤を加え、どれだけ電導度を引下げたかを比較したわけである。

測定は同一阻害剤に対して数回繰返して行つたが電導度の値を比較する必要上 AlCl_3 濃度が 0.30モル/L に最も近い場合の測定結果だけを選びだし図-1~4 に示した。而して何れも比電導度と阻害剤/ AlCl_3 のモル比との関係曲線を以て示した。

(a) ニトロ化合物添加の電導度

臭化エチル中の AlCl_3 にニトロ化合物を添加して電導度を測定した結果を図-1 に示した。ニトロ化合物は曲線(1) p-ニトロトルエン、(2)ニトロベンゼン、(3)m-ジニトロベンゼンの3種である。また AlCl_3 濃度は(1)0.3020, (2)0.3047, (3)0.3028モル/L である。

(b) アルコール添加の電導度

図-1 ニトロ化合物添加の電導度
ニトロ化合物:(1)p-ニトロトルエン、(2)ニトロベンゼン、(3)m-ジニトロベンゼン
 AlCl_3 濃度:(1)0.3020, (2)0.3047, (3)0.3028モル/L
温度: 30°C

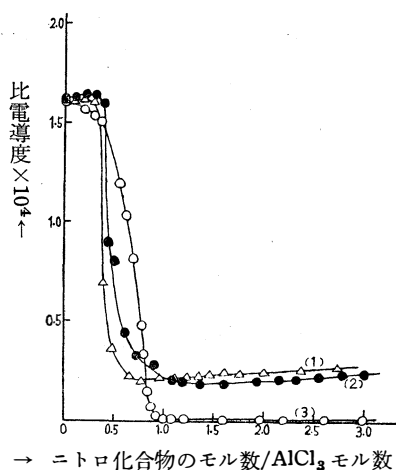
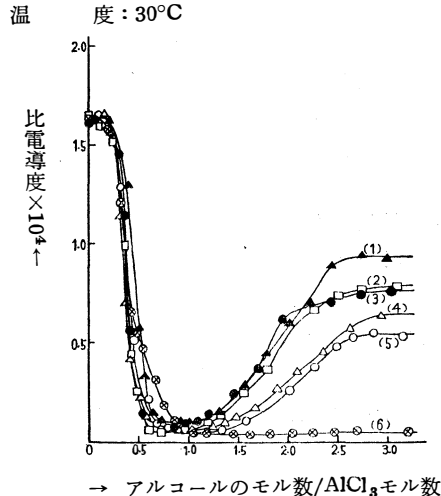


図-2 アルコール添加の電導度
アルコール:(1) iso-プロピル、(2) iso-ブチル、(3) n-ブチル、(4) シクロヘキサノール、(5) iso-アミル、(6) ベンジル
 AlCl_3 濃度:(1)0.3028, (2)0.3011, (3)0.3000, (4)0.3007, (5)0.3024, (6)0.3008モル/L
温度: 30°C



臭化エチル中の AlCl_3 にアルコールを添加して電導度を測定した結果を図-2 に示した。曲線(1)は iso-プロピルアルコール, (2)は iso-ブチルアルコール, (3)は n-ブチルアルコール, (4)はシクロヘキサノール, (5)は iso-アミルアルコール, (6)はベンジルアルコール 添加の実験結果である。而して AlCl_3 濃度は (1) 0.3028, (2) 0.3011, (3) 0.3000, (4) 0.3007, (5) 0.3024, (6) 0.3008モル/L である。

(c) エーテル添加の電導度

臭化エチル中の AlCl_3 に iso-プロピルエーテルを添加して電導度を測定した結果を図-3 に示

図-3 iso-プロピルエーテル添加の電導度
添 加 剤: (1) iso-プロピルエーテル, (2) iso-プロ
ピルアルコール
 AlCl_3 濃度: (1) 0.3009, (2) 0.3028モル/L
温 度: 30°C

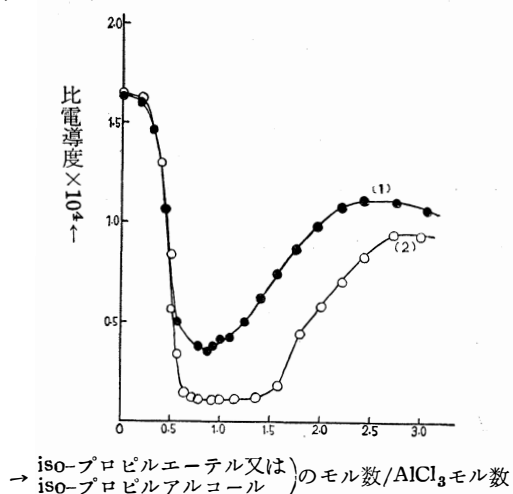
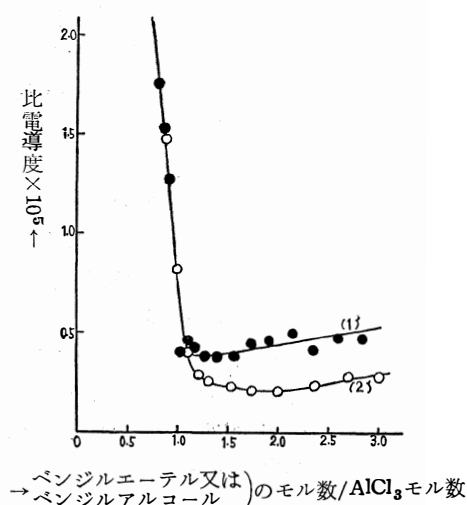


図-4 ベンジルエーテル添加の電導度
添 加 剤: (1) ベンジルエーテル, (2) ベンジルアル
コール
 AlCl_3 濃度: (1) 0.3034, (2) 0.3017 モル/L
温 度: 30°C



し, 比較のため iso-プロピルアルコールの曲線 (図-2 に前出) を併記した。曲線(1)は iso-プロピルエーテル, (2)は iso-プロピルアルコールの実験結果で AlCl_3 濃度は (1) 0.3009, (2) 0.3028モル/L である。

次にベンジルエーテル添加の実験結果を図-4 に示し, 比較のためベンジルアルコールの曲線 (図-2 に前出) を併記した。曲線 (1)はベンジルエーテル, (2)はベンジルアルコールの実験結果で AlCl_3 は (1) 0.3034, (2) 0.3017モル/L である。猶, 図-4 の結果では電導度の値が非常に小さくなるので曲線の屈曲点附近を明瞭に示すため縦軸の電導度の桁を 10^{-5} とし, 阻害剤添加量の少ない部分は示さなかつた。

4. 実験結果の考察

(a) ニトロ化合物添加の電導度

AlCl_3 の臭化エチル溶液にニトロ化合物を添加していくと図-1 に示す如く何れのニトロ化合物の場合も添加量 0.5モル附近から電導度は急降下すると同時に AlCl_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 錯塩の赤黄色だつたのがだんだん濃くなつて赤色に変る。これはニトロ化合物の濃度が或程度以上に大きくなると AlCl_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 錯塩が分解して AlCl_3 とニトロ化合物の錯塩が形成しニトロ化合物錯塩特有の赤色を呈するようになるからである。電導度の降下はニトロ化合物と AlCl_3 のモル比 1.0 のところまで続きこの点で臭化エチル錯塩が完全に分解し, AlCl_3 は全部ニトロ化合物と 1:1 の錯塩を形成したと

表一1 ニトロ化合物の阻害能力

図一1の 曲線番号	ニトロ化合物	添加量 [※] モル
(1)	p-ニトロトルエン	1.25×10^{-3}
(2)	ニトロベンゼン	1.0×10^{-3}
(3)	m-ジニトロベンゼン	1.0×10^{-5}

※金属アルミニウム0.5gと四塩化炭素30.0gとの反応の誘導期を1000分に引延ばすに必要な添加量
 (1) p-ニトロトルエン, (2) ニトロベンゼン, (3) m-ジニトロベンゼンの比電導度は夫々 2.8×10^{-5} , 2.5×10^{-5} , 1.0×10^{-6} で(1)と(2)は割合近似しているが(3)は非常に小さい。これを表一1に示した既報⁵⁾のニトロ化合物の阻害能力と比較してみる。表中のモル数は金属アルミニウム0.5gと四塩化炭素30.0gとの反応の誘導期を1000分に引延ばすに必要な添加量であるが、やはり(1)と(2)は 10^{-3} の桁で近似しており(3)は 10^{-5} の桁で相当阻害能力が大きい。従つて阻害能力の大きいもの程、錯塩の電導度が小さいと言う前報の考え方がニトロ化合物の場合にもよくあてはまる。

(b) アルコール添加の電導度

AlCl_3 の臭化チエル溶液にアルコールを添加していくと 図-2 に示す如く何れのアルコールの場合も添加量0.2~0.3モル附近から電導度は急降下し同時に臭化エチル錯塩の赤黄色が淡くなる。即ちニトロ化合物添加の場合と同様にアルコール濃度が或程度以上に大きくなると $\text{AlCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 錯塩が分解して AlCl_3 とアルコールとの錯塩が形成しこのアルコール錯塩が不解離性のため電導度が降下するものと考えられる。而して電導度はアルコールと AlCl_3 の当量比1.0のところで極小点を示しこの附近で臭化エチル錯塩が完全に分解し、 AlCl_3 は全部アルコールと錯塩を形成したものである。更にこの極小点附近までに多量の沈澱を生ずる。沈澱の色は何れも黄色系であるが分子量の小さいアルコールでは色が淡く、大きいアルコールでは濃い。即ち iso-プロピルでは白黄、n-ブチル及び iso-ブチルでは黄、iso-アミル及びシクロヘキサノールでは黄土、ベンジルでは黒黄色である。曲線の形はモル比1.0附近までは何れのアルコールも全く類似で区別がつかぬが、この当量点を過ぎてからは電導度の値が相違してくる。即ち更にアルコールを加えていくと電導度はわずかに宛増していく。これは AlCl_3 とアルコールの1:1錯塩が更に添加のアルコールに溶解するためか或は AlCl_3 の1モルに対してアルコール2及び3モルの錯塩が形成するためか、はつきりしたことは沈澱の分析など更に実験的に検討する必要がある。而してモル比3.0附近で曲線に水平

表一2 アルコールの阻害能力

図一2の 曲線番号	アルコール	添加量 モル
(1)	iso-プロピルアルコール	1.40×10^{-2}
(2)	iso-ブチルアルコール	1.11×10^{-2}
(3)	n-ブチルアルコール	1.21×10^{-2}
(4)	シクロヘキサノール	0.61×10^{-2}
(5)	iso-アミルアルコール	0.57×10^{-2}
(6)	ベンジルアルコール	7.0×10^{-5}

部の阻害能力と比較してみると、やはり阻害能力の大きいもの程電導度が小さいと言う順序に可なりよく一致している。但し(2)と(3)の順序が逆になっているが、これは阻害能力が非常に近接している

考えられる。更にこの点を過ぎて添加量を増しても電導度の値は殆んど変らない。従つてこれらの溶液系ではニトロ化合物： AlCl_3 のモル比1:1の錯塩だけを生じ2:1や3:1或は1:2の錯塩は存在しないものと考えられる。

曲線の形は(1), (2), (3)共に類似しているが、モル比1.0を過ぎてからの電導度の値が相違している。即ちニトロ化合物の添加量の多いところ(図のモル比3.0のところ)では、(1) p-ニトロトル

エン, (2) ニトロベンゼン, (3) m-ジニトロベンゼンの比電導度は夫々 2.8×10^{-5} , 2.5×10^{-5} , 1.0×10^{-6} で(1)と(2)は割合近似しているが(3)は非常に小さい。これを表一1に示した既報⁵⁾のニトロ化合物の阻害能力と比較してみる。表中のモル数は金属アルミニウム0.5gと四塩化炭素30.0gとの反応の誘導期を1000分に引延ばすに必要な添加量であるが、やはり(1)と(2)は 10^{-3} の桁で近似しており(3)は 10^{-5} の桁で相当阻害能力が大きい。従つて阻害能力の大きいもの程、錯塩の電導度が小さいと言う前報の考え方がニトロ化合物の場合にもよくあてはまる。

部が出来る。但しベンジルアルコールの場合は当量点を過ぎてても電導度は増さない。この水平部の高さはアルコールの種類によつて異なり、(1) iso-プロピル, (2) iso-ブチル, (3) n-ブチル, (4) シクロヘキサノール, (5) iso-アミル, (6) ベンジルアルコールの比電導度は夫々 9.4×10^{-5} , 7.8×10^{-5} , 7.6×10^{-5} , 6.4×10^{-5} , 5.4×10^{-5} , 4.0×10^{-6} で(1)~(5)は近接しているが(6)は非常に小さい。これを表一2に示した既報⁶⁾のアルコール

ので精確には測定し得なかつたものと思われる。

(c) エーテル添加の電導度

AlCl_3 の臭化エチル溶液に iso-プロピルエーテル或はベンジルエーテルを加えていくと図-3 或は図-4 の如く添加量 0.2~0.3 モル附近から電導度は急降下し同時に iso-プロピルエーテルの場合は淡黄色沈澱、ベンジルエーテルの場合は濃赤色乃至赤黒色の沈澱を生ずる。電導度の降下はやはりモル比 1.0 附近まで続き曲線の形は iso-プロピルエーテルの場合は iso-プロピルアルコールに類似し、ベンジルエーテルの場合はベンジルアルコールに類似している。但し当量点を過ぎてからの電導度の値が相違している。即ち添加量の多いところ（図のモル比 3.0 のところ）では 図-3 の (1) iso-プロピルエーテル, (2) iso-プロピルアルコール, 図-4 の (1)' ベンジルエーテル, (2)' ベンジルアルコールの電導度は夫々 1.1×10^{-4} , 0.95×10^{-4} , 5.3×10^{-6} , 3.0×10^{-6} である。従つてエーテルとそれに相当するアルコールとでは電導度の差はわずかであるが、分子中に芳香核が存在するか否かでかなりの差を生ずる。これを表-3 に示した既報のエーテルの阻害能力と比較してみると、やはり (i) 電導度の小さい程阻害力の大きいこと、(ii) エーテルとそれに相当するアルコールとを比較するとアルコールの方が阻害力が大きいこと、(iii) エーテル及びアルコール何れの場合も芳香核の存在は阻害力が相当大きくなることが電導度の測定値とよく一致している。

表-3 エーテル及び
アルコールの阻害能力

図-3, 4 の曲線番号	エーテル又はアルコール	添加量 モル
(1)	iso-プロピルエーテル	1.97×10^{-2}
(2)	iso-プロピルアルコール	1.40×10^{-2}
(1)'	ベンジルエーテル	4.2×10^{-4}
(2)'	ベンジルアルコール	7.0×10^{-5}

既報ではエーテルとそれに相当するアルコールの阻害力を電子論的に比較する場合、エーテルの-O-の方がアルコールのそれよりも

電子密度が大きく求電子的な AlCl_3 と結合しやすいと考えられ阻害能力の実測値と一致しなかつた。然し本報の電導度の測定値と阻害能力の実測値とは定性的によく一致している。

5. 総 括

金属アルミニウムと四塩化炭素との反応（反応によつて生ずる AlCl_3 が自己触媒作用をなす）に対する阻害剤の阻害機構を電導度測定によつて調べてみた。即ち臭化エチル中の AlCl_3 に阻害剤としてのニトロ化合物、アルコール類或はエーテル類を加えて電導度を測定してみたところ阻害力の大きいもの程（阻害力の大小は既報で発表済）、溶液の電導度を小にする能力も大きいと言う順序に一致した。従つてこれらの阻害剤が AlCl_3 を捕捉して生じた錯化合物の電離度が小さい程、 AlCl_3 の触媒作用が減殺されているものと考えられる。

文 献

- 1) 浅岡：本誌，3(1951)49
- 2) 浅岡：本誌，4(1953)52
- 3) 浅岡，安川，荒館：本誌，4(1953)58
- 4) 浅岡，安川，金盛，荒館：本誌，5(1954)32
- 5) 浅岡，安川，高田：本誌，6(1955)35
- 6) 浅岡，安川，北野，伊藤：昭和31年日本化学会第9年会
- 7) 安川，浅岡：本誌，8(1957)51