

金属アルミニウムと四塩化炭素との反応の研究

(第1報) アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のアセトフェノン添加に依る阻害作用並びに此の反応に対する無水塩化アルミニウム触媒の活性度の比較

浅 岡 忠 知

On the Reaction between Metallic Aluminium and Carbon Tetrachloride ;

— I. Retardation of the Reaction between Aluminium Particles and Carbon Tetrachloride with Acetophenone and Comparison of Catalytic Activities of Various Anhydrous Aluminium Chloride for this Reaction.

Tadatomo ASAOKA

A preliminary report for the reaction between metallic aluminium and carbon tetrachloride was given by the author and his collaborator at the 69 th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Kyoto, April, 1947. The principal points of their report were as follows; This reaction has the induction period corresponding with the time intervals in which the autocatalytic reaction starts. This induction period is affected by the nature of aluminium particles e. g. grain size, surface properties, etc., and the shortening of this period is caused by $AlCl_3$ or $FeCl_3$. It was observed in the preliminary experiments that by the addition of Donor Reagent such as nitro-compound, the reaction does not show any start.

In the present study the retardation of the same reaction with small quantities of acetophenone as inhibitor has been studied, and the utilization of this inhibitor for comparing the catalytic activities of various anhydrous $AlCl_3$ has also been studied.

Experimental results are shown in Table 1 (Figure 1.a, Figure 1.b and Figure 1. c) and Table 2 (Figure 2). As shown in Table 2 (Figure 2), those of the four sorts of anhydrous aluminium chloride, that is, G. R. (Guaranteed Reagent "Cica"), E. P. (Extra Pure "Cica"), K (Kahlbaum) and S. G. W. P. (Slight greenish white plate, Laboratory sample of Isurugi Plant of Toyamakagaku Co. Ltd.) are compared.

Summary

1. Within the induction period, the formation of $AlCl_3$ by this reaction is of zero order in the case where acetophenone or acetophenone- $AlCl_3$ mixture is added, the velocity of formation differing respectively for each cases.

2. From Experiments No.5, No.13, No.14 and No.26 in Table 2, the corresponding amounts of acetophenone for $AlCl_3$ is found as 1.0mol; 1.0mol.

3. From Figure 3, the order of catalytic activities for 4 sorts of $AlCl_3$ may be explained as follows;—E.P. ^{*}>K. >S. G. W. P. >G.R.

^{*}

When the amount of reduced $C_6H_5COCH_3$ exceeds about 0.23g, the order becomes ;—K. >E. P.

1. 緒 言

著者は無水塩化アルミニウムを触媒とする反応の機構に興味を持ち、さきにオレフィンの無水塩化アルミニウムによる重合の研究(第1~5報)¹⁾をなし、次に金属アルミニウムと四塩化炭素より六塩化エタンの合成反応²⁾並びに金属アルミニウムに依るハロゲン炭化水素とベンゼンとの反応³⁾を自己触媒反応であり、又無水塩化アルミニウム(以下 AlCl_3 と略記とする)によつて induce される反応として研究して来た。金属アルミニウムと四塩化炭素を反応せしめて六塩化エタンを作る反応については HgCl_2 を触媒とする日本特許⁴⁾と AlCl_3 を触媒とする米国特許⁵⁾とがある。又金属アルミニウムによる四塩化炭素とベンゼンとの反応については印度の Chandra Ray とその協同研究者による報告⁶⁾があるが之れは 500°C で水素気流中で処理したアルミニウム末を用ひて実験しておりその反応に関しては論じていない。著者等の研究に於ては未処理のアルミニウム粒又は Al grease を用ひて実験し無触媒で反応する事を認めている。然かも金属アルミニウムと四塩化炭素の反応に於ては自己触媒反応に入る迄の時間即ち反応誘導期があり、この Induction period は使用アルミニウムの粒子の大きさ、表面の性質等により左右され且つ AlCl_3 , FeCl_3 の添加により短縮されるが HgCl_2 の添加は無効であるを知つた。尙 Induction period の短縮には FeCl_3 よりも AlCl_3 の方が有効であつた。更にニトロ化合物等の如き Donor reagent の添加により此の反応は殆んど停止する如く実験結果を解釈していた。反応誘導期の短縮と触媒量の関係を検討し、之れを各品位の AlCl_3 の活性度の尺度に使用する事又は Donor reagent の添加量の少い場合について Induction period の延長と Donor reagent の量との関係を見出し之れを利用して触媒と Donor reagent との対応量を出し、更に之れを AlCl_3 の活性度の比較に適用せんとする着想の吟味の一部分として本研究を行つた次第である。

2. 実 験

(I) 実験試料 四塩化炭素; 大印化学用純(二級品)を脱水後蒸溜し、沸点 $76.5\sim 77.5^\circ\text{C}$, $D_4^{20} 1.5955$ (平均)のものを使用した。但し実験Iの No.15, No.16, 実験IIの No.33, No.34 及び No.35 は沸点 76.0°C のものを使用した。アルミニウム粒; 武田化学の化学用純で、約 $30\sim 40$ mesh のものを使用した。アセトフェノン; 研究室で合成したもの及び市販品を蒸溜し、融点 19.65°C 及び融点 19.5°C ($n_D^{25} 1.58285$) のもので初め無色で使用中に僅かに着色して来た。無水塩化アルミニウム; 次の4種を使用した。鹿印特級品 (Guaranteed Reagent), 鹿印一級品 (Extra Pure), Kahlbaum 品, 及び富山化学工業株式会社石動工場研究室試料で帯緑白色板状品 (Slight greenish white plate)。

(II) 実験装置 反応容器は硬質硝子製二頸付円筒状で、その寸法は直径は $30\text{ m.m.}\phi$ で、長さは 170 m.m. (内容 100 C.C.) のものと 160 m.m. (内容 90 C.C.) のものと二種あり、一つの口 ($15\text{ m.m. i.}\phi$) には寒暖計を挿入しその水銀球が反応液相中にある如くし、他の口 ($18\text{ m.m. i.}\phi$) には還流冷却器を装備し冷却器の他端は塩化カルシウム管を経て大気に接せしめる。反応容器及び冷却器は最初に Steaming を4時間程行つて硝子より溶出するアルカリ分を充分に除去した。反応は反応液相の沸点より稍上で行つたのであるが、反応系の加熱は液体浴を用いたが室内の湿気を出来るだけ増加せしめぬ様に塩化カルシウムの飽和溶液を2立ビーカーに約 $\frac{1}{2}$ 程入れたものを使用した。

(III) 実験方法 実験Iにては CCl_4 30.0g. , Al 粒 0.5g に A.g. のアセトフェノンを加えた混合物を反応容器に入れ(此の時液面は器底より約 40 m.m. の高さにある), 予め約 85°C に加熱して置いた浴の中に漬けると1分以内に沸騰を初める故その沸騰開始の時刻を起点とし、混合物が徐

々に着色しその濃度を増し黒色となりたる所を終点となしその間の時間を以て Induction period と見做した。此の黒変した時が反応に依つて生じた AlCl_3 の量がアセトフェノンによつて消耗される AlCl_3 の量を超えた爲に急激に自己触媒反応が開始されて反応が激烈になるものと解釈される。Fig. 1. a. の No.3 及び No.4 に見られる如く Al 粒の一部が反応容器の上部壁に附着して四塩化炭素の蒸気に曝されると其処より黒変が起り Induction period を縮める事が認められる故、Al 粒は最初の容器の乾燥している間に投入し、更に後より加える液体を以て洗ひ込む様にした。アセトフェノンは秤量壺にて一々秤量した場合と予め 200.0g の CCl_4 中に 10.0g. を溶解して作製し置きたる溶液を適量宛使用し CCl_4 を 30.0g. になる様に追補した場合とがあるが、何れの場合にも CCl_4 によるアセトフェノンの洗ひ込みに注意した。浴の温度は $80\sim 90^\circ\text{C}$ で大体液相の沸騰状況が略同じ位になる様に調節した。

実験Ⅱにては CCl_4 及び Al 粒の量は実験Ⅰと同様で之れに A.g. のアセトフェノンの他に B.g. の AlCl_3 を加えた場合である。加える操作について述べると先づ AlCl_3 を粗砕したものを秤量して反応容器に入れ、次にアセトフェノンを CCl_4 にて洗ひ込み乍ら両者を加え、Al 粒を加えないで浴の中に約 30分漬けて AlCl_3 とアセトフェノンを充分に反応させ、之れを一旦浴外に出して、 50°C 位になつてから Al 粒を投入し壁への附着を避けて後、浴中に入れて前記と同様にして Induction period を測定した。

(Ⅲ) 実験結果 実験Ⅰについて得られた結果は Table. 1. に示され、アセトフェノンの添加量と Induction period との関係は Fig. 1. a. でその詳細は Fig. 1. b. 及び Fig. 1. c. で示される。

Table 1.

Exp. I. CCl_4 30.0g., Al particles 0.5g., Acetophenone A.g.

Reaction temperature ; gentle boiling of reaction mixture. (Bathtemp. ca. 85°C)

Exp. No.	A.g.	Induction period. min.
1	0.00	10
2	0.374	270
3	0.432	222
4	0.55	365
5	0.58	~1462
6	0.05	50
7	0.35	222
8	0.50	~ 510
9	0.15	101
10	0.25	150
11	0.313	233
12	0.503	1457
13	0.417	703
14	0.401	555
15	0.196	117
16	0.444	1160

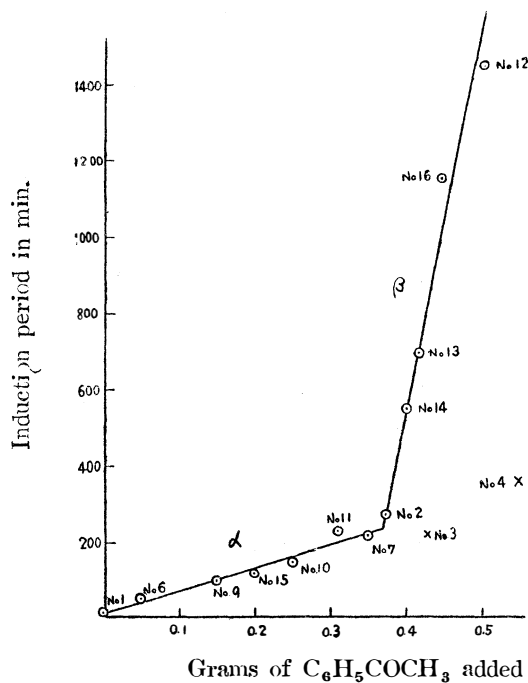
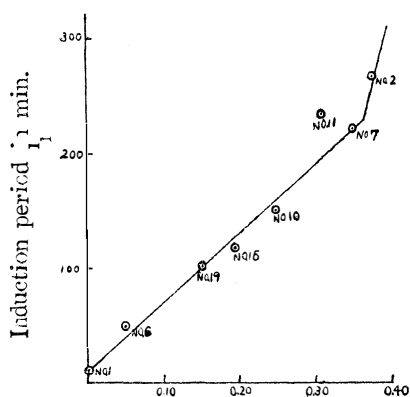
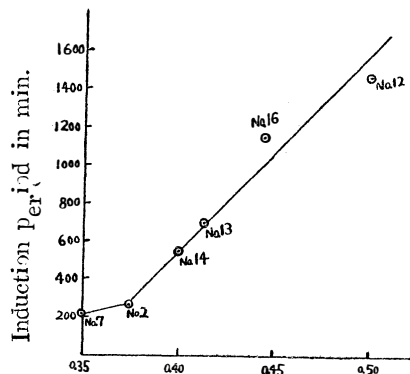


Fig. 1. a. — Retardation of reaction between CCl_4 and Al by $C_6H_5COCH_3$: Point x, some Al particles was exposed to CCl_4 vapor phase by adhesion on the upper wall of reaction vessel.



Grams of $C_6H_5COCH_3$ added

Fig 1. b. — Detail of α part in Fig I. a.



Grams of $C_6H_5COCH_3$ added

Fig 1. c. — Detail of β part in FigI. a.

実験 II について得られた結果は Table 2. にまとめられ, $AlCl_3$ のアセトフェノン当量より過剰のアセトフェノンの量と Induction period との関係は Fig. 2. に掲げられている。

Table 2.

Exp. II. CCl_4 30.0g., Al particles 0.5g., Acetophenone A.g. $AlCl_3$ B.g.
Reaction temperature ; gentle boiling of reaction mixture.

Exp. No.	A.g.	Sorts of AlCl_3	B.g.	Acetophenone equivalent of B. C.g.	A—C g.	Induction period. min.
1	1.00	G.R.	0.908	0.818	0.18	65
2	0.50	"	0.405	0.365	0.13	39
3	0.25	"	0.145	0.131	0.12	65
4	0.55	E.P.	0.478	0.430	0.12	28
5	0.33	"	0.427	0.385	—0.06	10~
6	0.37	"	0.236	0.213	0.16	32
7	0.50	S.G.W.P.	0.357	0.322	0.18	38
8	0.36	"	0.266	0.240	0.12	43
9	0.38	E.P.	0.289	0.260	0.12	38
10	0.675	S.G.W.P.	0.454	0.409	0.266	76
11	0.415	G.R.	0.122	0.110	0.305	114
12	0.705	S.G.W.P.	0.624	0.562	0.143	39
13	0.392	G.R.	0.403	0.363	0.029	34
14	0.379	S.G.W.P.	0.401	0.391	0.018	26
15	0.431	E.P.	0.426	0.383	0.048	22
16	0.722	"	0.480	0.432	0.290	55
17	0.613	G.R.	0.393	0.354	0.259	48
18	0.581	S.G.W.P.	0.405	0.365	0.216	53
19	0.632	"	0.342	0.308	0.324	65
20	0.582	G.R.	0.353	0.318	0.264	70
21	0.650	S.G.W.P.	0.461	0.415	0.235	53
22	0.598	G.R.	0.354	0.319	0.279	68
23	0.775	S.G.W.P.	0.514	0.463	0.312	50
24	0.581	E.P.	0.360	0.324	0.257	49
25	0.529	K.	0.451	0.406	0.123	34
26	0.365	"	0.397	0.358	0.007	22
27	0.538	"	0.327	0.295	0.243	44
28	0.740	"	0.492	0.443	0.297	48
29	0.600	G.R.	0.484	0.435	0.165	32
30	0.581	"	0.499	0.450	0.131	50
31	0.553	"	0.395	0.356	0.197	48
32	0.710	E.P.	0.433	0.390	0.320	61
33	0.705	"	0.521	0.470	0.235	44
34	0.357	K.	0.299	0.270	0.087	25
35	0.377	G.R.	0.321	0.290	0.087	36

3. 実験結果の考察

(I) 実験 I に就て, 先づ此の実験条件の下ではアセトフェノンの添加量が 0.50g. 位迄について

はその添加量と Induction period の関係が求められる事が判つた。これを過去の実験の一つ例えば CCl_4 50.0g., Al grease (ca. 80mesh) 1.75g., ニトロトルエン 0.5g の際 45 時間でも反応が全然起らなかった事と比較して興味があるものである。さて Fig. 1. a. に於てはアセトフェノンの添加と

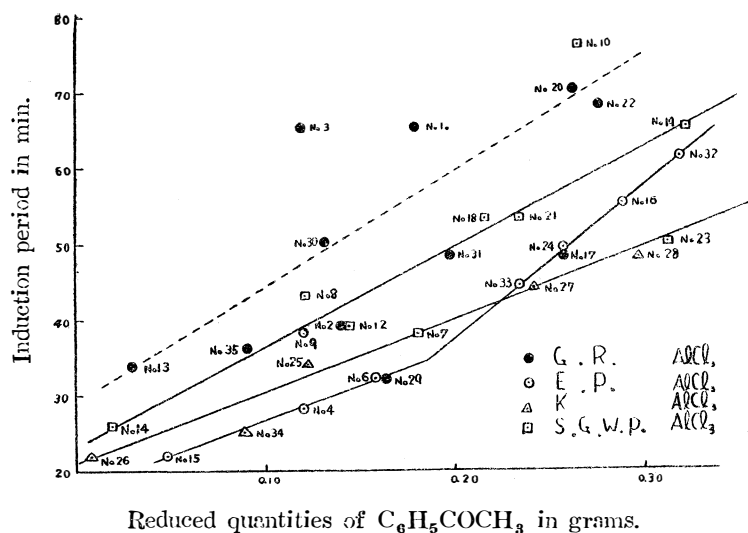


Fig 2—Retardation of reaction between CCl_4 and Al by $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 - \text{AlCl}_3$ mixtures in which wt. of $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ exceed acetophenone equivalent of AlCl_3 .

Induction period の関係は添加量が 0.37g. の所で折れている α 及び β の両直線部分で示されている。No. 3 及び No. 4 については既に前節で触れておいた如く、Al 粒の一部が反応容器の上部壁に附着している際はそれに触れる気相中のアセトフェノンの蒸気分圧が僅少であるために早く黒変すると推定されその黒変に要した時間は例えば実験 No. 4 に於ては 180 分であつた。それ故此の二つの点がかき離れた位置にあるのは当然である。次に α 部直線については、若しアセトフェノ

ンの AlCl_3 当量が存在するとすればこの反応はこの期間に於ては AlCl_3 の生成速度は時間に無関係で一定であり換言すれば零次の反応である事が判定される。

然るにこのアセトフェノンと AlCl_3 との間には当量関係のある事が実験 II に於て後記の如く認められる故此の判定が正しい云わねばならない。更に此の折点の解釈のためにこの系の電気伝導度の測定を試みたが微小な爲に測定し得なかつた。他のケトン等による阻害作用の研究及び Al 粒の表面へのアセトフェノンの吸着の測定によつて解明する予定であるが恐らくアセトフェノンの吸着層が或厚さ以上になつた場合にその層中の CCl_4 の拡散が AlCl_3 の生成速度に影響してくるものと推測している。

(II) 実験 II に就て、Table 2. の数値について若しこの際の Induction period が Fig. 1. b. の直線によつて余分のアセトフェノンに対応するならば各種の無水塩化アルミニウムのアセトフェノン当量が簡単に求められる故それ等の活性度の比較が容易であるが、かうして計算すると一部の実験では無水塩化アルミニウムの 1 mol. についてその対応アセトフェノンの量が 1.1 mol 以上になり、モル比 1.0; 1.0 附近の実験 No. 5, No. 13, No. 14 及び No. 26 と矛盾する事が明かである。アセトフェノンと AlCl_3 とは附加化合物を作る事が古くより知られその結晶の融点が 64°C であると報告されているが⁷⁾、先頃著者の研究室で行われたアセトフェノンの合成反応の解明⁸⁾の進展のためにも溶液中に於ける両者の対応モル比が安定な 1.0; 1.0 の状態であるか否かを確かめる必要を感じた。最近著者等⁹⁾は両者を含む系の電気伝導度の測定を行つたが之れからは附加化合物のモル比に関する資料は得られなかつた。然し実験 No. 5 は添加した塩化アルミニウムのモル数が添加したアセトフェノンのモル数より僅かでも多い場合には Induction period が短縮される事実を示し、実験 No. 13, No. 14 及び No. 26 は、1.0 mol; 1.0 mol に相当するより少し余分のアセトフ

フェノンが存在すると Induction period が延長される事を明示している。これよりして添加した塩化アルミニウムは何れも純度の高いものである事を考慮に入れればこの場合の AlCl_3 とアセトフェノンとの対応量はモル比で 1.0:1.0 である事が認定される。此の対応を基礎として余分のアセトフェノンの量と Induction period とを plot したのが Eig. 2 で、夫々の塩化アルミニウムについて直線関係が得られている。此の場合にも AlCl_3 の生成反応は零次の反応である事が肯ける。これ等の直線の位置よりして、この反応に対する4種の無水塩化アルミニウムの有効性の順位は $\text{E.P.} > \text{K.} > \text{S.G.W.P.} > \text{G.R.}$ (但しアセトフェノンの余分量が 0.23g 以上では E.P. と K. の順位は逆になる) と云える。此の順位の起る原因については明白でないが、四塩化炭素溶液相と平衡にある $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 - \text{AlCl}_3$ 附加化合物 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ の相の状態を考えてみるに、活性度の高い無水塩化アルミニウムより生じた附加化合物程そのアセトフェノンの包含率が高く即ちその相内の不均一性を増す爲に Al 粒表面のアセトフェノンの吸着層の厚さを減ずるものであるとすれば順位の起る事を承認し易い。最近 C.H.Wallace and J.E.Willard¹⁰⁾ は AlCl_3 と CCl_4 との間の交換反応の研究を報告しているがその中で AlCl_3 の固体表面で反応が起ると云う仮定に支持を与えている。アセトフェノンと AlCl_3 との反応の際にも之れと類似に考えて AlCl_3 の固体表面の影響があるとすると、 K. 及び S.G.W.P. は形状的に均一性が高いために点のずれが少く、 G.R. 及び E.P. は形状的に相当不均一であつて、少量の試料を採る際にはその影響が現われ易い筈である。前三者については大体その通りであつたが、 E.P. については可及的類似の個所を撰択して採つた爲に点のずれが少かつた。

4. 総 括

(I) 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応について、適当量のアセトフェノンを添加する事に依つて、その添加量と反応誘導期間との関係を調べる事が出来た。

(II) 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応に於てアセトフェノンのみ添加の場合もアセトフェノン及び AlCl_3 添加の場合も共に反応誘導期間内では AlCl_3 の生成は零次の反応である事が判明した。但し AlCl_3 の生成速度は夫々の場合について異つている。

(III) 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応に対する $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 - \text{AlCl}_3$ 混合物添加の影響を調べた結果、 AlCl_3 とアセトフェノンとの対応量は 1.0 mol; 1.0 mol であつた。

(IV) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 - \text{AlCl}_3$ 混合物添加の実験よりして更に、4種の塩化アルミニウムの有効性(活性度)の順位が大体次の如くである事が推定された。 $\text{E.P.} > \text{K.} > \text{S.G.W.P.} > \text{G.R.}$ (但しアセトフェノンの余分量が 0.23g 以上では E.P. と K. の順位は逆になる) 尙この場合の塩化アルミニウムの活性度はその表面構造に依存する事が大であると仮定すると実験事実を説明し易い。

終りに臨み本研究に要した費用の一部は 文部省科学研究費で支辨した事を記して謝意を表する。又実験に際して協力された蜷川恵昭君に深謝する。

— 文 献 —

- 1) 浅岡忠知：日本化学会誌，64，No. 4~No. 7 (1943，昭和18年)
- 2) 浅岡忠知，中原昭次，滝川敏雄，森徹：日本化学会年会(昭和22年4月4日)に発表。
- 3) 浅岡忠知，滝川敏雄：未発表
- 4) 有馬純三：日本特許 72,943 (昭和. 2. 8, 11 特許)
- 5) G.M. Bartlett：A.P. 1,800, 571 (1931年)
- 6) A.Ch. Ray and his collaborators：C. 1928, I. 2370

- 7) Perrier bei Boeseken : R. 20. 104; Beilstein, VII277.
- 8) 太田利男 : 富山県研友会誌第 6 卷 (1951年 3 月)
- 9) 浅岡忠知, 安川三郎 : 未発表
- 10) C.H. Wallace and J.E. Willard : Journ. Amer. Chem. Soc. 72, 5275 (1950)

正 誤 表

頁	誤	正
15頁 終りから 8行目	$\Omega^2=24.27$	$\Omega_1^2=24.27$
15頁 終りから 7行目	$\Omega^2=0.1728$	$\Omega_3^2=0.1728$
18頁 13行目	摺動抵抗	摺動抵抗
24頁 12行目	ような	ような
25頁 5行目	の位置	の位置
26頁 12行目	テンター	テスター
33頁 題を含めて10行目	abaut	about
40頁 表を除き1行目	硝子光沢	硝子状光沢
41頁 表中13の10列目	普有	普通
42頁 表を除き1行目	190°C 5 min	190°C, 5 min.
42頁 表を除き9行目	200kg/dm ³	200kg/cm ³
43頁 第1図縦軸上部	kg/cm	kg/cm ³
45頁 題を含めて5行目	Jigokudani	Zigokudani
49頁 下から4行目	3. From Figure 3,	3. From Figure 2,
53頁 Exp. No. 14	0.391	0.361
100頁 下から2行目	不確実さる	不確実さを
102頁 8行目	4 におて	4 において
102頁 下から11行目	有効経	有効径
最終頁CONTENTS 8行目	Elctric Conductivity	Electric Conductivity
〃 〃	Water	Water
〃 9行目	Instantaneus	Instantaneous
〃 24行目	Electro-depostiion	Electro-deposition
〃 28行目	(Part1)	(Part 1)