

金属アルミニウムと四塩化炭素との反応の研究

(第2報)* アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のベンゾフェノン或はベンゾフェノンと塩化アルミニウム混合物添加に依る阻害作用について。〔附〕 各種の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:—II. Retardation of the Reaction between Aluminium Particles and Carbon Tetrachloride with Benzophenone or Benzophenone-Aluminium Chloride Mixtures. [P.S.] Comparison of Catalytic Activities of Various Anhydrous Aluminium Chloride.

Tadatomo ASAOKA

In the previous report the retardation of the reaction between aluminium particles and carbon tetrachloride with small quantities of acetophenone (inhibitor) was studied, and the utilization of this inhibitor for comparing the catalytic activities of various anhydrous AlCl_3 was also studied. In the present study the writer carried out analogous investigations using benzophenone as inhibitor instead of acetophenone.

Experimental results are shown in Table 3,4(Fig.1), Table 5(Fig.2) and Table 6. As shown in Table 6, the catalytic activities of the seven sorts of anhydrous aluminium chloride, that is, G.R. (Guaranteed Reagent "Cica"), E.P. (Extra Pure "Cica"), K(Kahlbaum), S.G.W.P. (Slight greenish white plate, Laboratory Sample of Isurugi Plant of Toyanaka-gaku Co., Ltd), W.S.G. (White small grain, Laboratory sample of Nihongi Factory of Nippon Soda Co., Ltd.), B.G. (Blackish grain, ditto) and Y.P. (Yellow powder, ditto) are compared.

Summary

1. The relation between the induction period and the amount of benzophenone added, has been investigated; the retardation curve in this case, however, appeared in a quite different form as compared with that in acetophenone.
2. The activity scale for 'crushed' AlCl_3 obtained from Benzophenone— AlCl_3 method (Method B) was fairly parallel to that from Acetophenone— AlCl_3 method (Method A).
3. In Method B, different states of AlCl_3 grains gave different results, because the melting point of the compound $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5-\text{AlCl}_3$ is 130°C , while the reaction temperature is ca. 77°C .
4. Among samples used, W.S.G. showed a high activity, and B.G. was also prominent in the cases where it had a crumbled form during the reaction or it was in a mechanically crushed condition.

1. 緒 言

金属アルミニウムと四塩化炭素との反応に就いてはアルミニウムを活性化するか或は触媒を使用して反応を進行させる事が相当以前より知られていたのであるが、著者等はアルミニウム粒をその

ままで使用してこの反応を進める事が出来、その代りこの反応には反応誘導期 (Induction period) があり、それが各種の触媒の添加によつて短縮され、しかもその効果は AlCl_3 の方が FeCl_3 より有効である事等を認め、これ等に関しては既に発表済である¹⁾。更に Donor reagent の存在がこの反応を阻害する事をもその際に認めていたのである。この Donor reagent の添加の影響を更に定量的に調査し、その延長された反応誘導期を各種の AlCl_3 で短縮してそれ等の触媒活性度の比較を企画したのが前報以降の研究である。Donor reagent としては先ず普通の状態で AlCl_3 と 1.0mol : 1.0mol の附加化合物を作る事が知られているケトン類を選ぶ事が順序であると考え、前報にはアセトフェノンを採用し、本報に於てはベンゾフェノンを用いた次第である。

2. 実 験

(i) 実験試料 四塩化炭素：和光一級品を乾燥後蒸溜し、Table 1 に示す如き 2 種の試料を使用した。

Table 1. Physical Constant of CCl_4 Sample

	B.p. °C	n_D^{20}	D_4^{20}
Sample a	76.0	1.4604~1.4606	1.5938, 1.5940
Sample b	76.3~76.5	1.46075~1.46085	1.5936, 1.5935
Pure CCl_4	76.75	1.46040	1.5955

アルミニウム粒：武田化学の化学用純で、約30~60mesh のものを使用した。(60mesh 以下の細粒を篩別して除いた試料を主として使用したが実験 I では 60mesh 以下の細粒を若干含むものを使用した場合もあつて、これに関しては必要個所に明記して置いた。) ベンゾフェノン：国産化学一級品でその融点は純品の融点と合致する 48.5°C のものを使用した。アセトフェノン：使用品の物理恒数を純品のそれと比較して示すと Table 2 の如くである。

Table 2. Physical Constant of $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ Sample

Sample	B. p. °C	M. p. °C	n_D^{20}
Sample	199~200	19.65	1.53480, 1.53490
Pure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	201	19.65	1.53418(19.6°C)

無水塩化アルミニウム：鹿印特級品 (Guaranteed Reagent), 鹿印一級品 (Extra Pure), Kahlbaum 品, 及び帯緑白色板状品 (Slight greenish white plate) の前報に使用した 4 種の他に更に、白色小粒品 (White small grain), 黒色粒状品 (Blackish grain) 及び黄色粉末品 (Yellow powder) の 3 種を使用した。このうち帯緑白色板状品は前報にも記した通り富山化学工業株式会社石動工場研究室試料である。又本実験に於いて新規に使用せる 3 種の試料は日本曹達株式会社二本木工場研究室試料である。

(ii) 実験装置 前報に全く同じ。

(iii) 実験方法 これは大体前報の実験方法に準拠したのであるが、その要点を概括して置く事にする。実験 I には CCl_4 30.0g., Al 粒 0.5g. と Ag. のベンゾフェノンとの混合物を反応容器に入れ、予め約 85°C に加熱して置いた浴の中に浸けると 1~2分位で沸騰を開始する故或程度の沸騰状態に達した時即ち反応液中に挿入した寒暖計が 68°C を示す時を起点とし、その反応混合物が徐々に着色して行つて濃度を増加し遂に帯黒暗褐色になる所を終点としその間の時間を以て Induction period と見做した。この終点の色はその際存在するケトンと塩化アルミニウム附加化合物の色とその量に支配されるもので、アセトフェノンの場合に比してベンゾフェノンの方が一般に明褐色気味である事が認められた。

実験 II には CCl_4 及び Al 粒の量は実験 I と同様で之れに Ag. のベンゾフェノンの他に Bg. の

AlCl₃を加えた場合である。加える操作について述べると、先ずAlCl₃は原形のままのものを或はそれを粉碎したものを或は混在する粉末部分を特に選別したものを秤量して反応容器に入れ、次にベンゾフェノンとCCl₄にて洗い込み乍ら両者に加え、Al粒を加えないで浴の中に浸けて軽微な沸騰状態に60分間保つてAlCl₃とベンゾフェノンとを可及的に反応させ、之れを一旦浴外に出して50°C以下になつてからAl粒を投入した後、再び浴中に入れて実験Iと同様にしてInduction periodを測定した。前報と異なる所はケトンの種類の相違以外に、AlCl₃試料を各状態で使用した事並びに予備処理の時間が前報では30分であつたのを60分に延長した事である。これはベンゾフェノンと塩化アルミニウムの1.0mol : 1.0mol 附加化合物がこの反応の温度に於いて固体であることを考慮に入れたものである。尙白色小粒品、黒色粒状品、及び黄色粉末品の3種のAlCl₃についてはアセトフェノンとの混合の際の実験も比較のために補充した。勿論これ等については予備処理時間は30分間であつた。

(iii) 実験結果 実験Iについて得られた結果は Table 3 及び 4 に示され、ベンゾフェノンの添加量と Induction period との関係は Fig. 1 に示される。

Table 3 Retardation of Reaction by C₆H₅COC₆H₅—(1)

Exp. I—A: CCl₄ (Sample a) 30.0g., Al particles (including 60mesh~) 0.5g., Benzophenone A. g. Reaction temperature : gentle boiling of reaction mixture. (Bath temp. ca. 85°C)

Exp. No.	A. g.	Induction period, min.	
1	0.0226	74 ?	} Plotted by mark \triangle in Fig. 1
2	0.0363	59 ?	
3	0.0509	117	
4	0.0842	172	
5	0.1000	171	
6	0.1423	178	
7	0.1655	188	
8	0.2084	221	
<hr/>			
9	0	18	} Plotted by mark \square in Fig. 1
10	0	22	
11	0.0046	83	
12	0.0097	97	
13	0.0105	130	
14	0.0736	140	

Table 4 Retardation of Reaction by C₆H₅COC₆H₅—(2)

Exp. I—B CCl₄ (Sample b) 30.0g., Al particles (30~60mesh) 0.5g., Benzophenone A. g. Reaction temperature : same as Exp. I—A.

Exp. No.	A. g.	Induction period, min.	
1	0	20	}
2	0.0048	71	
3	0.0102	120	
4	0.0140	122	
5	0.0239	132	
6	0.0299	126	

7	0.0414	125	} Plotted by mark ⊙ in Fig. 1.
8	0.0601	152	
9	0.0700	140	
10	0.0750	146	
11	0.1024	175	
12	0.1240	195	
13	0.1907	210	
14	0.2486	201	
.....			
15	0.4039	217	
16	0.4965	232	
17	0.6000	233	
18	0.8156	281	

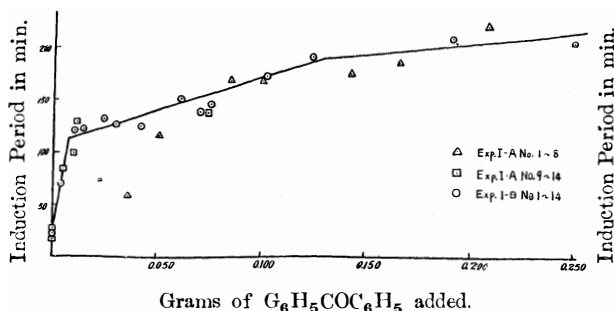
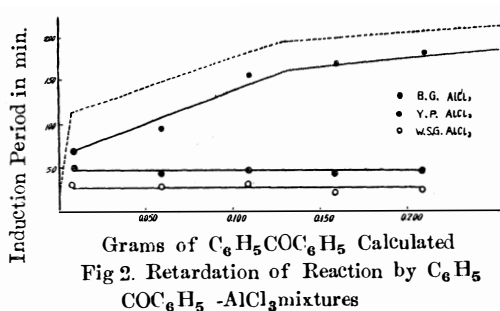
実験 II について得られた結果を取纏めれば Table 5 及び Table 6 に概括され、Table 5 の数値を図示すれば Fig. 2 となり、図中点線で示されるのは Fig. 1 に相当するものを対比のために挿入したものである。

Table 5 Retardation of Reaction by $C_6H_5COC_6H_5-AlCl_3$ mixtures : Induction period in min.

Sorts of $AlCl_3$	Grams of $C_6H_5COC_6H_5$ calculated $\hat{\Delta}$				
	0.009	0.059	0.109	0.159	0.209
黒色粒状品(B.G.)	70 ^{min}	94 ^{min}	155 ^{min}	168 ^{min}	180 ^{min}
黄色粉末品(Y.P.)	50	42	45	42	45
白色小粒品(W.S.G.)	30	28	30	20	24
Δ { wt. of $AlCl_3$	0.3624~6g				
{ wt. of $C_6H_5COC_6H_5$ each	0.5020±0.0001g., 0.5520±0.0001g., 0.6020±0.0001g., 0.6520±0.0001g., 0.7020 0.0001g				

Table 6 Retardation of Reaction by ketone- $AlCl_3$ mixtures : Induction period in min.

Sorts of $AlCl_3$	A Acetophenone- $AlCl_3$ mixtures		B Benzophenone- $AlCl_3$ mixtures		
	Crushed	Original form	Crushed	Original form	Powdered portion
特級品(G.R.)	50	—	62	—	65,63
一級品(E.P.)	30	—	33,34	—	100
Kahl. 品(K.)	34	—	32,34,(61)	48	50
帯緑白色板状品(S.G.W.P.)	41	—	47,50	128	110
白色小粒品(W.S.G.)	—	24,25	36	30	—
黒色粒状品(B.G.)	—	26	18,18	70	—
黄色粉末品(Y.P.)	—	27	—	50,50	—
	Grams of $C_6H_5COCH_3$ calculated 0.133~0.134g [$AlCl_3$ 0.46g $C_6H_5COCH_3$ 0.549g]		Grams of $C_6H_5COC_6H_5$ calculated 0.0091g±0.0001g [$AlCl_3$ 0.3623~5g $C_6H_5COC_6H_5$ 0.5020~1g]		

Fig. 1 Retardation of Reaction by $C_6H_5CO C_6H_5$ Fig. 2. Retardation of Reaction by $C_6H_5 COC_6H_5 - AlCl_3$ mixtures

3. 実験結果の考察

(i) 実験 I に就いて、先ず此の実験条件の下ではベンゾフェノンの添加量0.8g位迄はその添加量と Induction period の関係が求められる事が判明した。しかも両者の関係は Fig. 1 に示される如く略折点2個を有する直線と見做し得る。これはベンゾフェノン添加の場合は前報のアセトフェノン添加の場合と著しく趣を異にする事を示すもので、ベンゾフェノンの添加量が相当増加しても Induction period への影響は最初の少量の際程著しくない事が知られる。これを解明するのは現在迄の実験では困難であるが、ベンゾフェノンと塩化アルミニウムとの1.0mol・1.0molの附加化合物の融点が130°Cである事と関連していると推測している。

(ii) 実験 II に就いて、この場合についても前報のアセトフェノンと $AlCl_3$ 混合物添加の実験の際と同様にベンゾフェノンと $AlCl_3$ の間には1.0mol : 1.0molの対応量があると見做してベンゾフェノン計算量を算出した。黒色粒状品、黄色粉末品及び白色小粒品の3種の $AlCl_3$ についてその種々のベンゾフェノン計算量に対する Induction period は Table 5 で示され、それは Fig. 2 に図示される。この図よりして、ベンゾフェノンの阻害作用を低減する能力は硬く縮つて粒の大きい黒色粒状品が最も小であり、これに反して外見上最も表面状態が複雑と認められる白色小粒品が最も大である事が知られる。更に黒色粒状品についての線が図に参考のために点線で挿入したベンゾフェノンのみ添加の場合の線と略平行する如く認められるのは興味深いもので、これは黒色粒状品は反応中その粒形を崩さず唯表面又はその近くのみベンゾフェノン附加化合物が被覆又は透過により生成している事を実験の際認めている故、 $AlCl_3$ の量が同じならば種々の量のベンゾフェノンに対し同じ低減力を示す事をこれより説明し得る。

次に Table 6 についてであるが、これは前報よりの数値を一部引用し、 $AlCl_3$ の活性度の尺度としての $C_6H_5COCH_3 - AlCl_3$ 混合物法(略してA法とする)と $C_6H_5COC_6H_5 - AlCl_3$ 混合物法(略してB法とする)を比較対称したものである。A法に於いてはアセトフェノンと $AlCl_3$ の1.0mol : 1.0molの附加化合物の融点が64°Cであるため粒度の影響は大きく現れないと想像されるが実際黒色粒状品の場合にも粒形は崩れ去るのが認められその殆んど全部が利用されるため Induction period は割に短縮される。従つてB法のうちの試料を粉碎して使用する場合とA法とは略平行した数値が得られている。尚B法に於いては粉状でない $AlCl_3$ を原形のまま使用することと粉碎して使用するのでは相当の差がある事が知られた。Kahl.品及び白色小粒品では粉碎のために吸湿性を増加する事も手伝つて粉碎又は秤量操作中に吸湿して活性度を低下する事があるを示すものである。混在する粉末部分については保管、密封度等に関するのは勿論であるが一般には活性度の低下しているのが認められた。更に試薬の特級、一級と触媒としての活性度とは必ずしも一致しない事、白色小粒品が活性度優れ、黒色粒状品は反応によつては粉碎して使用すれば極めて高い活性度を有する事等を確かめ得た。この $AlCl_3$ の活性度の比較は溶解熱の測定による方法と対比して興味あるもの

である。³⁾ AlCl_3 の活性度の比較については更に別の角度からも検討を進めて確立したいと考えている。

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、適当量のベンゾフェノンを追加することによつて、その添加量と反応誘導期間との関係が調査出来た。但しこの場合はアセトフェノン添加の場合と様相を異にしている。

(ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5-\text{AlCl}_3$ 混合物添加の実験よりして7種類の塩化アルミニウムの活性度を比較した。

(iii) この活性度比較法(B法)は試料を粉碎して使用する場合には前報の $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3-\text{AlCl}_3$ 法(A法)と略平行した数値が得られた。

(iiii) B法によると塩化アルミニウムの粒子の状態によつて活性度の差が現われる特徴がある。これはベンゾフェノンと AlCl_3 附加化合物がこの反応の温度で固体である事に関連が深いと解釈される。

(v) 塩化アルミニウム試料のうち白色小粒品は活性度優れ、黒色粒状品は粒形が崩壊する反応では原形のままで、粒形が崩れ去らない反応では粉碎して使用すれば極めて高い活性度を有する事を確めた。

終りに臨み貴重なる AlCl_3 試料を恵与された日本曹達株式会社二本木工場並びに富山化学工業株式会社石動工場の AlCl_3 関係の方々に深甚の謝意を表す。

— 文 献 —

※ 日本化学会第5年会(昭和27年4月4日)に発表

1) 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

2) 浅岡忠知: 本誌 3, 49(1951)

3) 浅岡忠知, 安川三郎: 日本化学会第5年会(昭和27年4月4日)に発表, 工業化学雑誌に投稿中