

金属アルミニウムと四塩化炭素との反応の研究

(第3報) アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のシクロヘキサノン或はシクロヘキサ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
安	川	三	郎
荒	館	重	和

On the Reaction between Metallic Aluminium and Carbon Tetrachloride · —III. Retardation of the Reaction between Aluminium Particles and Carbon Tetrachloride with Cyclohexanone or Cyclohexanone-Aluminium Chloride Mixtures. [P.S.] Comparison of Catalytic Activities of Various Aluminium Chloride.

Tadatomo ASAOKA
 Saburo YASUKAWA
 Shigekazu ARADACHI

In the previous reports the retardation of the reaction between aluminium particles and carbon tetrachloride with small quantities of acetophenone or benzophenone (inhibitor) was studied, and the utilization of this inhibitor for comparing the catalytic activities of various anhydrous AlCl_3 was also studied. The present writers carried out analogous studies using cyclohexanone as inhibitor instead of the above two ketones.

Experimental results are shown in Table 1 (Fig. 1) and Table 2 (Fig. 2). As shown in Fig. 2, the catalytic activities of the six sorts of anhydrous aluminium chloride, that is, G. R. (Guaranteed Reagent "Cica"), K. (Kahlbaum), S. G. W. P. (Slight greenish white plate, Laboratory sample of Isurugi Plant of Toyamakagaku Co., Ltd.), W. S. G. (White small grain, Laboratory sample of Nihongi Factory of Nippon Soda Co., Ltd.), B. G. (Blakish grain, ditto) and Y. P. (Yellow powder, ditto) are compared.

Summary

1. The relation between the induction period and the amount of cyclohexanone added, has been investigated; the retardation curve in this case was found to be quite similar to that in benzophenone.

2. As seen in Fig. 2, the catalytic activities of 6 sorts of AlCl_3 may be arranged in the following order: —B. G. > G. R. > W. S. G. > S. G. W. P. > Y. P. > K.

3. The small incoincidence of the activity order appeared among the results of the present and the previous investigations may be explained by the small difference in the experimental conditions and the sample states.

4. In the present case of cyclohexanone, the activity has not nearly been affected by the state of the grain of AlCl_3 as was the case in acetophenone.

1. 緒 言

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応の Induction period は適当量のケトンの添加により延長され塩化アルミニウムの添加によつて短縮される。且つその事を利用してケトンと塩化アルミニウムの混合物添加の際の Induction period の測定値を以て塩化アルミニウム試料の触媒活性度の尺度とすることが可能である。而して前報迄にはケトンとしてアセトフェノンを使用した場合 (A)¹⁾、及びベンゾフェノンを使用した場合 (B)²⁾ について述べた。活性度の比較については (A) の方法と (B) の方法とは共通点あり又相違点があるのを明かにして置いた。本報に於いてはケトンとしてシクロヘキサノンを使用し同様の実験を行つて検討した結果につき述べる。

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、沸点 76.3°C 、 n_D^{20} 1.4605~7 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30~60mesh (60mesh以下を篩別) のものを使用した。シクロヘキサノンは鹿印一級品を蒸溜して沸点 $155\sim 156^{\circ}\text{C}$ (純品 $156\sim 157^{\circ}\text{C}$) $n_D^{19.3}$ 1.4507 (純品 $n_D^{19.3}$ 1.45066) のものを使用した。無水塩化アルミニウム：鹿印特級品 (Guaranteed Reagent), Kahlbaum 品、帯緑白色板状品 (Slight greenish white plate), 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6種を使用した。その中4種は前報記載の通り富山化学工業株式会社石動工場研究室試料並びに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 第1報に全く同じ

(iii) 実験方法 これも概略第1報、第2報に同じであるが、要点のみを記して置く。実験 I には CCl_4 30.0g., Al 粒 0.5g. と Ag. のシクロヘキサノンとの混合物を反応容器に入れ、予め 85°C に加熱して置いた浴の中に浸けると1分位で沸騰を初め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黒色となる所を終点としてその間の時間を以て Induction period と見做した。

実験 II には CCl_4 及び Al 粒の量は実験 I と同様でこれに A.g. のシクロヘキサノンの他に 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、 AlCl_3 は原形のままで使用する事としたが、特級品のみは適當の大きさの粒がなかつた為に大塊を割つて一回の試料量が数粒である位のものを作つて使用した。秤量した AlCl_3 試料を反応容器に入れ、次にシクロヘキサノンを CCl_4 にて洗い込み乍ら両者を加え、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 AlCl_3 とシクロヘキサノンとを充分に反応させ、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。

(iii) 実験結果 実験 I について得られた結果を Table. 1. に掲げ、シクロヘキサノンの添加量と Induction period との関係を Fig. 1. に示した。

Table 1 Retardation of Reaction by cyclohexanone ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$).

Exp. I CCl_4 30.0g, Al particles 0.5g, cyclohexanone A.g. Reaction temperature : gentle boiling of reaction mixture. (Bath temp. Ca. 85°C)

Exp. No.	A. g.	Induction period. min.
1	0.00	19
2	0.00	27
3	0.0854	336
4	0.0322	148

5	0.0123	68
6	0.0550	265
7	0.0690	365
8	0.1010	358
9	0.0500	233
10	0.2118	387
11	0.0585	273
12	0.0259	140
13	0.0745	326
14	0.0386	164
15	0.0195	91
16	0.0631	310
17	0.3506	580

実験 II について得られた結果を掲げると Table 2 の如くになり、この表より シクロヘキサノンの計算量と Induction period の関係を示すと Fig 2 の如くなる。

Table 2. Retardation of Reaction by $C_6H_{10}O-AlCl_3$ mixtures.

Exp II CCl_4 30.0g. Al particles 0.5g., Cyclohexanone Ag., $AlCl_3$ Bg. Reaction temp.: Such as Exp. I.

Exp.No.	A. g.	Sorts of $AlCl_3$	B. g.	cyclohexanone equivalent of B. C.g.	A—C g	Induction period, min.
1	0.3157	S.G.W.P.	0.3597	0.2644	0.0513	74
2	0.2997	"	0.3600	0.2647	0.035	37
3	0.3348	"	0.3601	0.2647	0.070	94
4	0.2997	W.S.G.	0.3600	0.2647	0.035	87
5	0.3147	"	0.3600	0.2647	0.050	61
6	0.3147	B.G.	0.3601	0.2647	0.050	70
7	0.3347	"	0.3600	0.2647	0.070	115
8	0.2997	"	0.3600	0.2647	0.035	20
9	0.3247	W.S.G.	0.3600	0.2647	0.060	60
10	0.3347	Y.P.	0.3600	0.2647	0.070	110
11	0.3147	"	0.3600	0.2647	0.050	90
12	0.2997	"	0.3600	0.2647	0.035	60
13	0.3447	B.G.	0.3600	0.2647	0.080	82
14	0.3447	K	0.3600	0.2647	0.080	118
15	0.3247	"	0.3600	0.2647	0.060	140
16	0.2997	"	0.3600	0.2647	0.035	70
17	0.3347	"	0.3600	0.2647	0.070	54
18	0.3447	W.S.G.	0.3600	0.2647	0.080	52
19	0.3447	B.G.	0.3600	0.2647	0.080	84
20	0.3147	G.R.	0.3713	0.2730	0.0417	38
21	0.2997	"	0.3684	0.2709	0.0288	58
22	0.3475	"	0.3627	0.2667	0.0808	45

23	0.3158	"	0.3600	0.2647	0.0511	36
24	0.3247	K.	0.3600	0.2647	0.0600	117
25	0.3447	Y.P.	0.3615	0.2658	0.0789	58
26	0.3447	G.R.	0.3623	0.2664	0.0683	80
27	0.3447	S.G.W.P.	0.3900	0.2900	0.0547	124
28	0.3147	K.	0.3600	0.2647	0.050	99
29	0.3247	B.G.	0.3604	0.2650	0.0597	57
30	0.3149	"	0.3615	0.2658	0.0491	44
31	0.3247	G.R.	0.3595	0.2643	0.0604	65
32	0.3352	K.	0.3608	0.2653	0.0699	156
33	0.3447	W.S.G.	0.3618	0.2653	0.0794	106
34	0.3451	G.R.	0.3600	0.2647	0.0804	58
35	0.3061	W.S.G.	0.3600	0.2647	0.0414	44
36	0.3277	S.G.W.P.	0.3600	0.2647	0.0630	73
37	0.3345	W.S.G.	0.3606	0.2652	0.0693	60
38	0.3128	"	0.3618	0.2660	0.0468	50
39	0.3175	"	0.3600	0.2647	0.0528	64
40	0.3259	Y.P.	0.3622	0.2663	0.0596	94
41	0.3442	"	0.3606	0.2652	0.0792	135
42	0.3351	W.S.G.	0.3608	0.2653	0.0698	58
43	0.3453	"	0.3596	0.2644	0.0809	67
44	0.3457	S.G.W.P.	0.3594	0.2642	0.0815	121
45	0.3439	K.	0.3638	0.27	0.0764	82

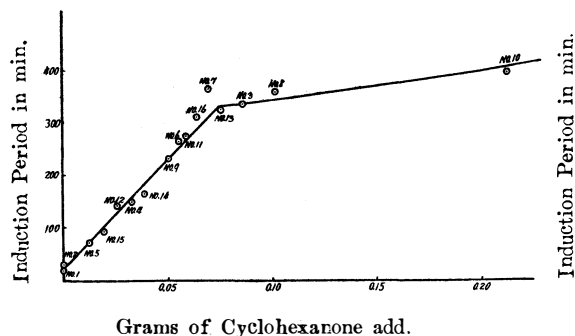
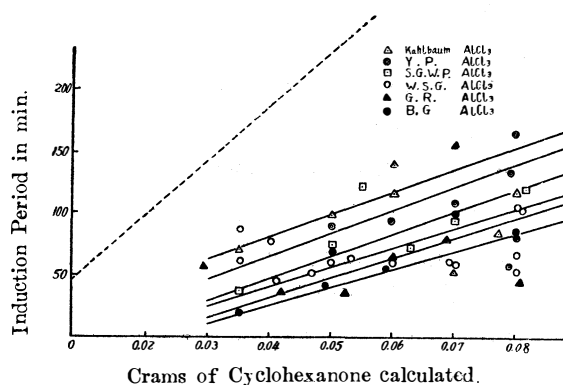


Fig. 1. Retardation of Reaction by Cyclohexanone

Fig. 2. Retardation of Reaction by $C_6H_{10}O-AlCl_3$ 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シクロヘキサノンの添加量 0.35g 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。而して両者の関係は Fig. 1 に示される如く、折点を有する直線で表わされる。これはシクロヘキサノンと $AlCl_3$ 附加化合物がこの反応温度に於いては液体であると観察される故に アセトフェノン添加の場合と類似になる如く予想していたにも拘わらず反ってベンゾフェノン添加による阻害作用の場合に相当近似であつた。

(ii) 実験Ⅱに就いて、シクロヘキサノンと AlCl_3 との附加化合物については、アセトフェノン又はベンゾフェノンの場合の如く明確な数字は文献に見当らなかつた。しかしこの場合にも $1.0\text{mol} : 1.0\text{mol}$ の附加化合物が出来るものと仮定し、シクロヘキサノンと AlCl_3 の間の対応量を算出して、両者の混合物に対するシクロヘキサノンの計算量を決めた。6種の AlCl_3 試料についてこのシクロヘキサノン計算量と Induction period の関係を図示したのが Fig. 2 であつて、大体に於いて略平行なる6本の直線に纏められる。これは各塩化アルミニウムに於いてこのシクロヘキサノンの計算量と Induction period が略比例し而もその比例恒数が近似であると見做されるものである。第1報の場合の如く考えればこの場合についても AlCl_3 の触媒活性度の尺度となる可きものはこの直線の図中に於ける位置であつて、その直線位置の下方にあるもの即ち同じシクロヘキサノン計算量についての Induction period が小なるもの程活性度が大であると判定される。従つて6種の AlCl_3 の活性度の大きさの順は次の如くである。B.G. > G.R. > W.S.G. > S.G.W.P. > Y.P. > K. この結果を更に吟味すれば、粒状品の活性度が上位にある事は、実験中に粒が崩れ去る事即ちシクロヘキサノンと AlCl_3 との附加化合物はこの反応の温度で液体である事を観察しているのと合致し、アセトフェノン使用の場合と同様に粒状の影響が表われない事を示している。この活性度の順位は、これを前報に総括せる Table 6 中のA法及び粉碎試料に依るB法の数値と比較して、K.品及びG.R.品以外は大体一致しているものと云える。K.品が吸湿速度が大である事及び特級品の保管が良い事については前報中に触れて置いたが、本報の実験に於いてK.品の試料の小出しが少なかつた事及びG.R.品は実験方法中に記した如く大塊より割り取つた事を考慮に入れ、更にこの実験が5月下旬から9月下旬の間で然も湿度の相当ある所で行われた事をも併せ考えればこの順位がK.品及びG.R.品について変化した事を承認される。又表面が硬く縮り粒の大きい黒色粒状品の活性度が最も大となつたのも前報の解釈とよく一致するものである。

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、適当量のシクロヘキサノンを添加する事によつて、その添加量と反応誘導期間との関係が調査出来た。この場合は AlCl_3 との附加化合物の性状よりアセトフェノン添加の場合との類似を予想していた所、反つてベンゾフェノン添加の場合に近似であつた。

(ii) Cyclohexanone— AlCl_3 混合物添加の実験より6種類の塩化アルミニウムの活性度の大小が次の順位である事を推定した。B.G. > G.R. > W.S.G. > S.G.W.P. > Y.P. > K.

(iii) 上記の活性度の順位と前報迄の方法による活性度の順位とを対比考察し、実験条件及び試料の変化等よりその差異について説明した。

(iiii) この活性度比較法ではアセトフェノン法と同じく殆んど AlCl_3 の粒状の影響を受けない事を認めた。

(v) 黒色粒状品は本質的には活性度の高い事、特級品中の大塊の活性度が高い事、並びに白色小粒品の活性度もこれ等に近い事が明かにされた。

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る。

— 文 献 —

- 1) 浅岡忠知；本誌 3, 49 (1951)
- 2) 浅岡忠知；本誌 4, 52 (1952)