

臭化エチル中の塩化アルミニウム-ケトン 錯塩の電導度について[※]

安 川 三 郎
浅 岡 忠 知

The Conductance of Several Ketone Complexes with Aluminum Chloride in Ethyl Bromide at 30°C.

Saburo YASUKAWA
Tadatomo ASAOKA

In order to investigate the mechanism of the retardation of the reaction between metallic aluminum and carbon tetrachloride due to the addition of inhibitors, the conductance of aluminum chloride in ethyl bromide on addition of inhibitors, such as acetophenone, benzophenone, cyclohexanone or acetone, has been measured. And the order of the strength of the inhibiting action of these ketones has been presumed from the estimation of the conductance mentioned above. The order of the strength thus presumed agrees with the order presumed from the measurements of the induction periods of the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride adding these ketones. Namely it is found the larger conductance of ketone complex with aluminum chloride makes the weaker strength of the inhibiting action of its ketone.

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 と記する）をつくるが、この反応には反応誘導期がある。この誘導期は AlCl_3 の添加によつて短縮されケトン等の阻害剤によつて延長される。阻害剤としてケトン^{1)~3)}、オレフィン⁴⁾、ニトロ化合物⁵⁾、アルコール類⁶⁾、エーテル類⁷⁾を添加した場合の誘導期の延長効果については既に発表した。

その阻害の機構は種々考えられるが最も主なものはこれら阻害剤が反応初期生成の AlCl_3 を捕捉するためと推定される。而してその阻害作用の大きい小さいについては捕捉生成物即ち AlCl_3 と阻害剤の間の錯化合物の性状が問題となる筈である。従来 AlCl_3 の触媒機構はイオンの性であるとしてこの阻害の機構を調べるには四塩化炭素中の AlCl_3 と阻害剤との錯化合物の電導度を測定するのが最も妥当であると思われる。ところが AlCl_3 は四塩化炭素に対して溶解度が非常に小さいので電導度測定の溶媒としては不適當のようである。そこで(1) AlCl_3 をよく溶解し(2)常温で液体であること(3)四塩化炭素と同様に AlCl_3 と配位結合し得るハロゲンを有する化合物であること等の条件を具えた溶媒として臭化エチルを選んだ。また阻害剤としてアセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、アセトンの四種のケトンを使った。即ち臭化エチル中の AlCl_3 とこれらのケトンとの錯化合物の電導度を30°Cに於て測定した。臭化エチル中のこれら錯化合物の性状は必ずしも四塩化炭素中のそれと一致するとは限らないが、測定結果によると電導度の大きいケトン程阻害作用が小さいと言う順序になるので以下にその結果の概略を報告する。

2. 実験方法

(a) 実験試料

※ 本報の一部は昭和31年10月14日電気化学協会中部支部北陸地方大会に於て講演した。

AlCl_3 は普通には測定のとど昇華精製して使用すべきであるが、ここでは錯塩溶液の電導度の大小を比較するだけの目的として市販一級品（鹿印）のよく乾燥して保存されたものをそのまま使用した。臭化エチルは市販品を硫酸で洗滌後蒸溜し $38.0\sim 38.8^\circ\text{C}$ （純品の B. P. 38.4°C ）の溜分をとつた。その n_D^{30} は 1.41920（純品の n_D^{15} 1.42756）である。アセトフェノンは市販品を氷結法で精製したものを更に蒸溜し $199\sim 200^\circ\text{C}$ （純品の B. P. 201°C ）の溜分をとつた。その融点は 19.65°C （純品 19.65°C ）， n_D^{20} は 1.53480（純品 n_D^{20} 1.53420）である。ベンゾフェノンは市販化学用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。シクロヘキサノンは市販品を蒸溜し $155\sim 156^\circ\text{C}$ （純品の B. P. 155.65°C ）の溜分をとつた。その n_D^{20} は 1.45110（純品の $n_D^{19.8}$ 1.45066）である。アセトンは市販品に過マンガン酸カリを加えて振盪し 3 日間放置後、無水芒硝を加えて蒸溜し $56.0\sim 56.5^\circ\text{C}$ （純品の B. P. 56.24°C ）の溜分をとつた。その n_D^{20} は 1.36033（純品の n_D^{20} 1.35998）である。

(b) 実験装置

電導度測定には普通のコーラウシュ・ブリッジを用いた。即ち高周波の電源部は 1000 サイクルの真空管発振器（UZ-6C6 を使つたもの）を用い、ブリッジ・ワイヤーは島津製作所製コーラウシュ・ユニバーサル・ブリッジのワイヤー部分を利用した。また検零器は内部抵抗 60 オームの受話器を用いた。電導度槽は径 20mm，内容積約 60cc のガラス製円筒型容器を用い電極は径 1mm，長さ 80mm の白金線で白金黒をつけず極間距離を 1.5mm とした。この電導度槽を $30\pm 0.05^\circ\text{C}$ の恒温槽中に固定する。猶、槽恒数は 0.01n 塩化カリ水溶液を用いて決定した。

(c) 実験方法

電導度槽には 30cc の臭化エチルを計り込み、これに秤量瓶中の AlCl_3 を添加し完全に溶けてから電導度を測定する。 AlCl_3 は吸湿しないようなるべく速かに操作する。その添加量は秤量瓶中の AlCl_3 の残量を計つて決定する。これに更に秤量瓶を用いてケトンを追加して完全にまざり合つてから電導度を測定する。ケトンの添加量もやはり秤量瓶中の残量から決定する。

3. 実験結果

実験結果は (a) の予備実験の場合には電導度と AlCl_3 濃度の関係曲線を以て示し実験 (b)~(e) のケトン添加の場合には電導度と ケトン/ AlCl_3 のモル比との関係曲線を以て示した。実験結果の数値は実験 (a) の場合のみ表-1 として示し、実験 (b)~(e) に於ては紙数の都合で省略した。

(a) 予備実験

ケトン添加の電導度を測定する前に臭化エチル中の AlCl_3 のみではどの位の電導度を示すかを調べた。その AlCl_3 濃度を種々に変えて電導度を測定した結果を表-1 に示す。また表-1 の結果から AlCl_3 濃度と電導度の関係曲線を 図-1 として示した。図の点線は比電導度を示し、実線は分子電導度を示す。この臭化エチル中の AlCl_3 の電導度については Wertyporoch の報告があるがここでは予備実験として行つたものである。

(b) アセトフェノン添加の電導度

臭化エチル中の AlCl_3 にアセトフェノンを添加して電導度を測定した結果を 図-2 に示した。 AlCl_3 濃度は (1) 0.3342, (2) 0.2724, (3) 0.1204, (4) 0.1031 mol/L の四種につき実験した。図は上図下図に分れているが、上図は AlCl_3 濃度大なるものについての曲線で比電導度の桁は 10^{-4} となつている。また下図は AlCl_3 濃度小なるものについての曲線で比電導度の桁は 10^{-5} となつてい

る。

(c) ベンゾフェノン添加の電導度

臭化エチル中の AlCl_3 にベンゾフェノンを添加して電導度を測定した結果を図-3 に示した。 AlCl_3 濃度は上図の (1) 0.3340, (2) 0.2412, 下図の (3) 0.1113, (4) 0.1012mol/L の四種である。

(d) シクロヘキサノン添加の電導度

臭化エチル中の AlCl_3 にシクロヘキサノンを添加して電導度を測定した結果を図-4 に示した。 AlCl_3 濃度は上図の (1) 0.3410, (2) 0.2359, 下図の (3) 0.1134, (4) 0.087mol/L の四種である。

(e) アセトン添加の電導度

臭化エチル中の AlCl_3 にアセトンを添加して電導度を測定した結果を図-5 に示した。 AlCl_3 濃度は上図の (1) 0.3009, (2) 0.2835, 下図の (3) 0.1261 (4) 0.0865mol/L の四種である。

表-1 臭化エチル中の AlCl_3 の電導度

温度:30°C

No	AlCl_3 添加量 g/30cc	AlCl_3 濃度 mol/L	比電導度 $\times 10^5$	分子電導度 $\times 10$
1	0.0630	0.0157	0.03756	0.2386
2	0.1280	0.0320	0.09426	0.2962
3	0.1824	0.0456	0.1375	0.2952
4	0.1872	0.0468	0.1411	0.3016
5	0.2399	0.0600	0.1672	0.2789
6	0.2698	0.0674	0.1722	0.2553
7	0.3462	0.0865	0.09603	0.1110
8	0.3482	0.0870	0.09598	0.1103
9	0.3824	0.0956	0.07978	0.08347
10	0.4125	0.1031	0.07868	0.07630
11	0.4453	0.1113	0.09302	0.08357
12	0.4740	0.1185	0.08423	0.07109
13	0.4757	0.1189	0.08274	0.06958
14	0.4992	0.1248	0.09498	0.07612
15	0.5043	0.1261	0.08787	0.06970
16	0.5422	0.1355	1.393	1.028
17	0.6465	0.1616	5.334	3.300
18	0.7935	0.1984	11.41	5.753
19	0.8659	0.2267	9.326	4.115
20	1.0535	0.2633	21.29	8.085
21	1.1268	0.2817	20.38	7.236
22	1.1439	0.2859	18.31	6.404
23	1.2039	0.3009	10.99	6.646
24	1.3362	0.3340	20.95	6.272
25	1.3370	0.3342	22.02	6.589
26	1.8571	0.4642	22.45	4.836
27	2.7396	0.6848	24.33	3.537

図-1 臭化エチル中の AlCl_3 の電導度

温度:30°C

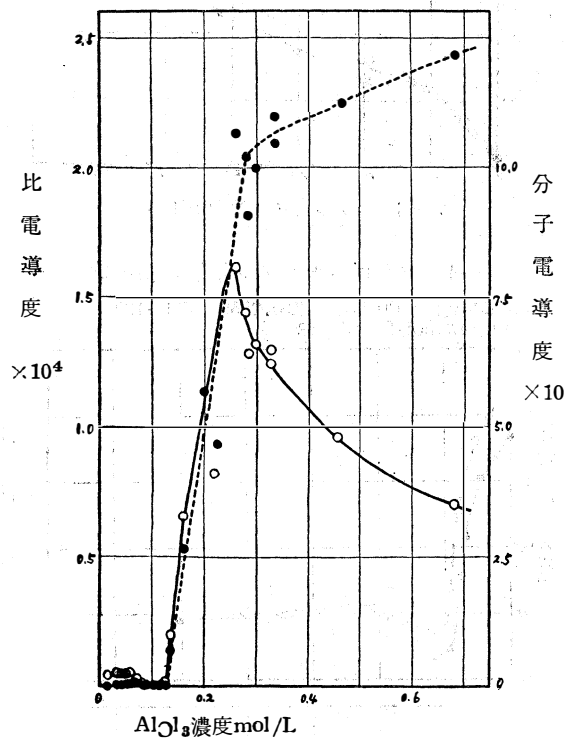


図-2 アセトフェノン添加の電導度

AlCl_3 濃度:(1)0.3342, (2)0.2724, (3)0.1204, (4)0.1031mol/L 温度:30°C

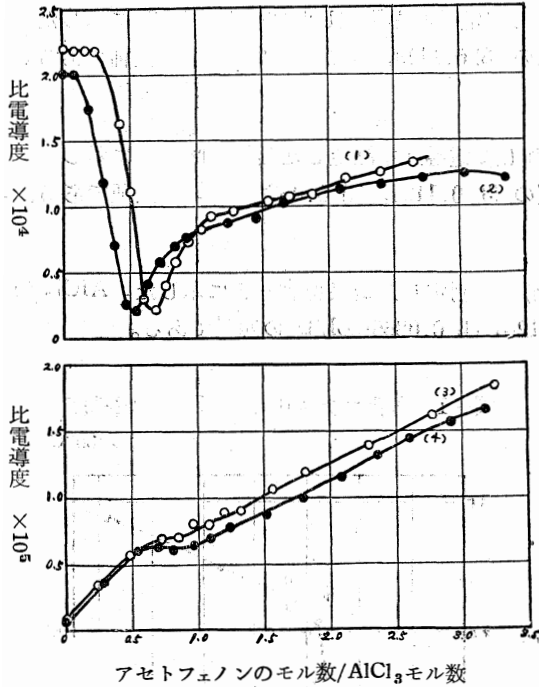


図-3 ベンゾフェノン添加の電導度

AlCl_3 濃度:(1)0.3340, (2)0.2412, (3)0.1113, (4)0.1012mol/L 温度:30°C

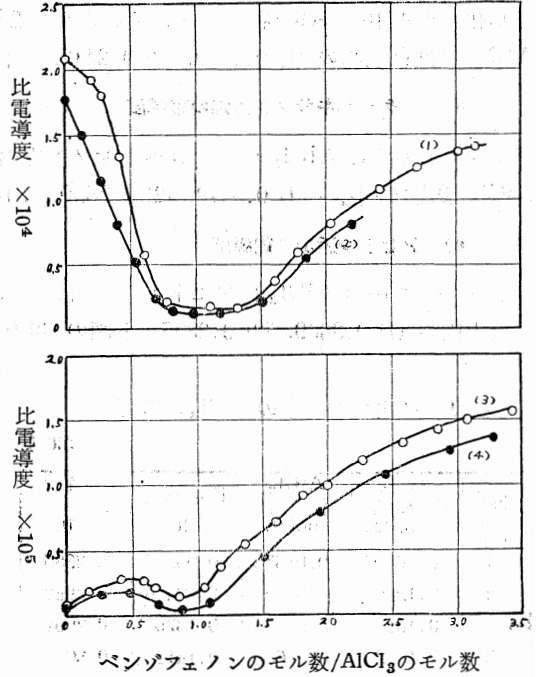


図-4 シクロヘキサノン添加の電導度

AlCl_3 濃度:(1)0.3410, (2)0.2859, (3)0.1134, (4)0.087mol/L 温度:30°C

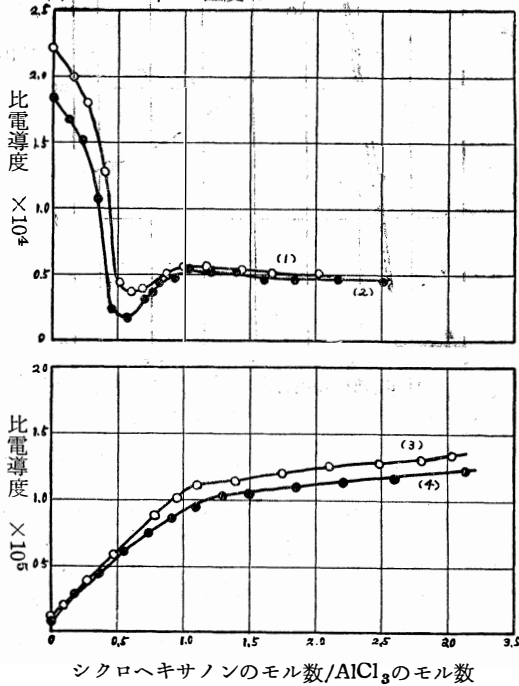
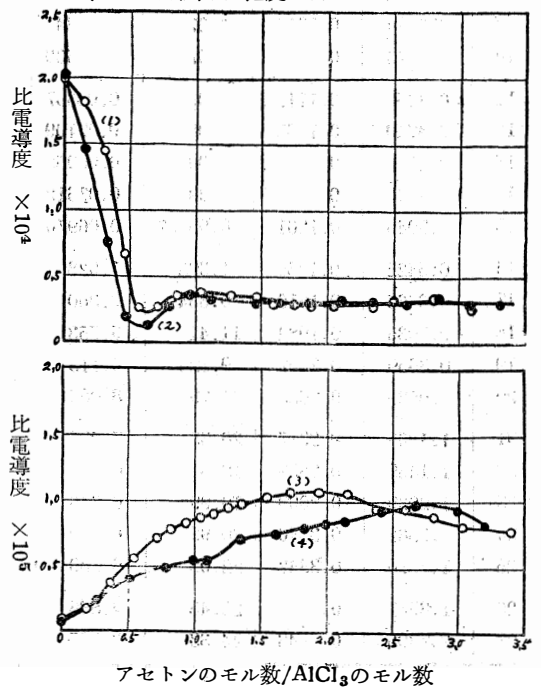


図-5 アセトン添加の電導度

AlCl_3 濃度:(1)0.3009, (2)0.2835, (3)0.1261, (4)0.0865mol/L 温度:30°C



4. 実験結果の考察

(a) 予備実験

AlCl_3 の 0.13mol/L 以下の濃度ではわずかに白くにごつて比電導度は非常に小さく 1×10^{-7} 以下である。 $0.13 \sim 0.28\text{mol/L}$ の間ではだんだん赤く色がつき液は透明になつて電導度は急上昇し 10^{-4} の桁になる。 0.28mol/L の 2×10^{-4} からは AlCl_3 の濃度を増しても比電導度はあまり大きくは増さない。分子電導度は 0.25mol/L 附近に極大値を持つている。これは濃度の大きいところでは臭化エチルと AlCl_3 の間に錯塩が出来てイオン化しているものと考えられ、濃度小なるところ即ち溶媒の量が多くなると錯塩が分解して不解離性になると考えられる。この溶液については Wertyporoch の研究があるので精しい説明は略する。 $0.13 \sim 0.28\text{mol/L}$ の電導度急上昇の濃度範囲ではわずかの溶媒の蒸発によつても電導度が急変して不安定であるので、ケトン添加の実験は 0.28mol 以上の解離性及び 0.13mol 以下の非解離性の濃度に限定して実験を行つた。

(b) アセトフェノン添加の電導度

先ず AlCl_3 の濃い溶液にアセトフェノンを加えると 図-2 の上図の曲線(1)及び(2)の如く電導度は急降下すると同時に臭化エチル錯塩の赤色がだんだんうすくなる。アセトフェノン濃度が或程度以上に濃くなると液は橙黄色に変つてわずかにクリーム色の沈澱を生じ電導度は再び上昇してアセトフェノンと AlCl_3 のモル比 1:1 のところでわずかに緑色を帯びる。この点で臭化エチル錯塩が完全に分解して AlCl_3 は全部アセトフェノンと 1:1 の錯塩を形成したと考えられる。更にアセトフェノンを添加していくと電導度はわずかに宛増していき溶液の色は変わらない。この電導度が増すのは AlCl_3 とアセトフェノンの 1:1 の錯塩が更に添加のアセトフェノンに溶解するからか或は $\text{AlCl}_3 1\text{mol}$ に対してアセトフェノン 2mol 及び 3mol の錯塩も形成するためか、はつきりしたことについては更に実験的に検討を加える必要がある。

次に AlCl_3 の薄い溶液にアセトフェノンを加えると 図-2 下図曲線(3)及び(4)の如く初め電導度は上昇し液は透明になつて黄色を帯びる。 0.5mol 附近で黄色が相当濃くなりわずかにクリーム色の沈澱を生じて 1:1 のところまで一定値を示す。ここで全部の AlCl_3 がアセトフェノンと 1:1 モル比の錯塩形成を完結したのと考えられる。更にアセトフェノンを加えると上図の場合と同様に 1mol 以上のところでもわずかに宛電導度は上昇する。これについては沈澱の分析をするなど更に実験的に検討すべきである。

(c) ベンゾフェノン添加の電導度

AlCl_3 濃度の大きいものにベンゾフェノンを加えていくと 図-3 上図曲線(1)及び(2)の如く初め電導度が急に小さくなると同時に臭化エチル錯塩の赤色がだんだんうすくなつて 1:1 モル比の附近で電導度は極小値を示す。ここまでは $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}-\text{AlCl}_3$ の配位結合がきれ AlCl_3 とベンゾフェノンの間に 1:1 モル比の錯化合物が形成しその電導度が小さいものと考えられる。1mol 附近から白い沈澱を生じ 1.5mol 以上では電導度は再び上昇し 3mol 附近に極大値があるようである。 $\text{AlCl}_3 1\text{mol}$ に対してベンゾフェノン 2mol 又は 3mol の配位結合も行われるようであるが、はつきりしたことについては更に実験的に検討する必要がある。

AlCl_3 の薄い溶液の下図に於ては初め液は透明になつて電導度を増し 0.5mol 附近からは再び白くにごつて低下し AlCl_3 とベンゾフェノン 1:1 モル比のところに極小値がある。この極小値は上図の場合とよく一致している。更にベンゾフェノンを加えると上図の場合と同様に電導度は上昇し 3mol 附近に極大値があるようである。これについても白色沈澱を分析するなど更に検討する必要がある。

(d) シクロヘキサノン添加の電導度

先ず 図-4 上図の AlCl_3 の濃い溶液にシクロヘキサノンを添加すると赤色がだんだんうすくなつて電導度は急降下し 0.5mol 附近で極小値を示し、ここで溶液は褐色になる。褐色は 1:1 モル比のところまでだんだん濃くなり電導度は再び上昇する。ここまでの曲線の形はアセトフェノンの 図-2 上図と全く同じで電導度変化の理由も同じであると思われる。唯シクロヘキサノンの場合は 1 mol 以下のところでは沈澱を生じない。更にシクロヘキサノンを加えて 1 mol 以上にすると白くにごり初め、電導度は殆んど一定になる。これは AlCl_3 とシクロヘキサノン 1:1 モル比の錯塩より過剰のシクロヘキサノンが臭化エチルに溶解しないからと考えられる。

AlCl_3 の薄い溶液にシクロヘキサノンを加えると下図の如く電導度は上昇すると共に無色から黄色に変わり 1 mol のところで黄色が最も濃くなる。やはりここまでは沈澱を生じない。1 mol 以上では電導度は殆んど増さず、わずかに白くにごる。従つてシクロヘキサノンの場合には AlCl_3 と 1:1 モル比の錯塩が出来ると考えられる。

(e) アセトン添加の電導度

電導度変化の様子はシクロヘキサノンの場合と全く同じである。即ち 図-5 上図の極小点附近から溶液は黄褐色に変わり再び電導度は上昇し 1 mol 附近から白色の沈澱を生じて殆んど変らなくなる。

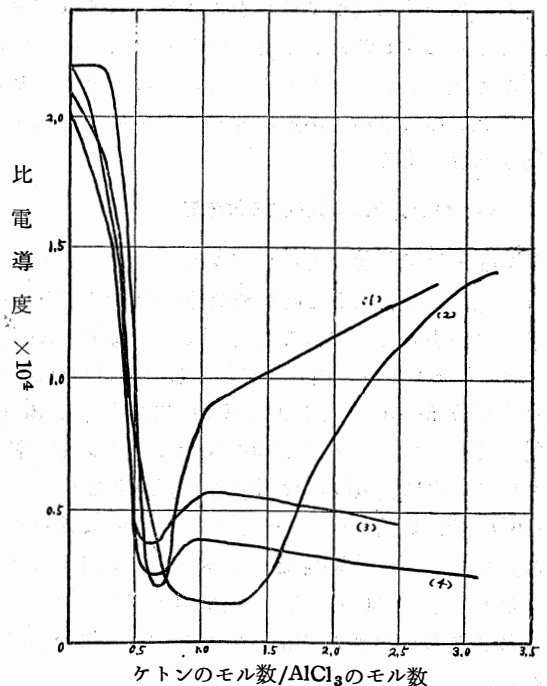
図-5 下図の AlCl_3 のうすい溶液にアセトンを加えると無色から淡黄色に交つて電導度は上昇し 1 mol 附近で黄色が可なり濃くなり、ここまでは沈澱を生じない。更にアセトンを加えると白色の沈澱を生じて電導度はあまり増さない。唯、アセトンの添加量が多くなると沈澱も多くなり電導度の下るところがある。従つてシクロヘキサノンの場合と同様に、アセトンと AlCl_3 の 1:1 モル比以上の過剰のアセトンは臭化エチルに不溶解である。

(f) 電導度と反応誘導期との比較

次に今迄説明した 図-2 から 図-5 迄の中から AlCl_3 の近い濃度に対する四種類のケトンの曲線を一つにまとめ、その電導度と $\text{Al} + \text{CCl}_4$ の反応に対する阻害力の大小とを比較してみる。先ず 図-6 は AlCl_3 0.3mol 附近の濃い溶液についてで曲線の (1) はアセトフェノン、(2) はベンゾフェノン、(3) はシクロヘキサノン、(4) はアセトンである。図-7 は四塩化炭素 30g と金属アルミニウム 0.5g の反応にケトンを添加した場合のケトン添加モル数と反応誘導期との関係を示したもので既に発表済のものである。反応誘導期は短い程、阻害力の小さいことを意味する。アセトンについては阻害の実験を行つてないので残り三種のケトンについて比較してみる。ケトン添加量の多いところでは(1)のアセトフェノ

図-6 ケトン添加の電導度(その一)

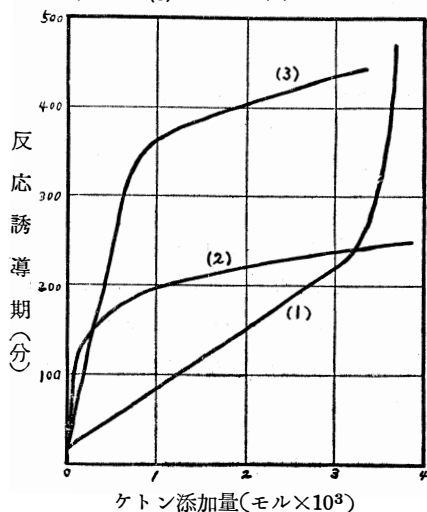
ケトン:(1)アセトフェノン、(2)ベンゾフェノン(3)シクロヘキサノン、(4)アセトン AlCl_3 濃度:(1)0.3342、(2)0.3340、(3)0.3410、(4)0.3009mol/L



ンの電導度は最も大きく、誘導期の方は最も短くて阻害力が一番弱い。次が(2)のベンゾフェノンで更に(3)のシクロヘキサノンの電導度は最小で阻害力は最大となつている。また図-7の添加量の少いところでは(2)のベンゾフェノンの阻害力が最大になつているが、電導度についても添加量の少い1 mol 附近のところを比較するとベンゾフェノンが最小になつている。ところが図-7のアセト

図-7 ケトン添加による反応誘導期の延長効果

ケトン:(1)アセトフェノン(2)ベンゾフェノン(3)シクロヘキサノン



ち電導度の大きい程 AlCl_3 を捕捉する反応が進まないと言うことになつて、これはフリーデル・クラフト反応にニトロ化合物などを加えて電導性になつた場合に反応が進まないのと類似である。それから $\text{Al} + \text{CCl}_4$ の主反応の方は現在ラジカル反応であるとされており、ラジカル反応の場合には電導度の大きいと云うことが反応の進行を不利にしないとして説明がつく。

5. 総括

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。これらのケトンの中、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した。

終りに臨み実験に協力された中川達郎君に感謝の意を表する。

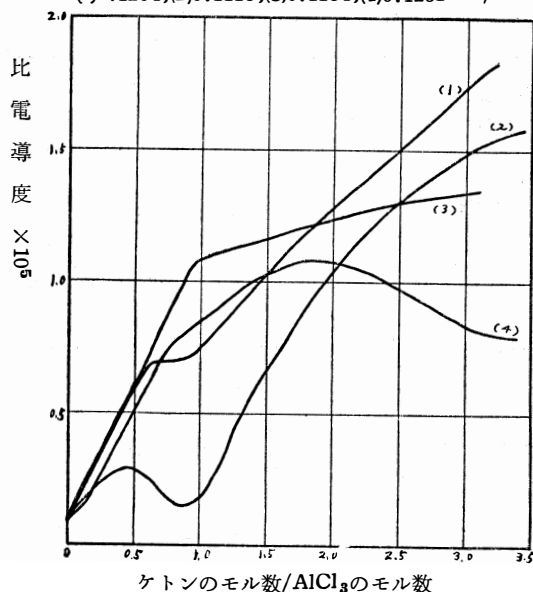
フェノン添加量 3×10^{-3} mol 以上では誘導期が急上昇している。電導度についても更に量の多いところでは急降下するかも知れぬがそこまでは実験していないので何とも云えぬ。

次に図-8の AlCl_3 濃度 0.1 mol 附近の電導度の小さい溶液についてである。ケトン添加量の多いところでは(1)のアセトフェノンの電導度が最大で次が(2)のベンゾフェノン、(3)のシクロヘキサノンが最小である。これは誘導期の順序ともよく合致している。添加量の少い 1 mol 付近では(2)のベンゾフェノンの電導度が最小であることはよく一致しているが、(1)アセトフェノンと(3)のシクロヘキサノンの順が逆になつて説明がつかない。これは電導度の小さい溶液では正確に測定が行えなかつたものと考えている。

結局、少々の順序の相違はあるが大体に於いてケトンと AlCl_3 の間の錯塩の電導度の大きい程 $\text{Al} + \text{CCl}_4$ の反応に対する阻害力が小さいと言う順序になつている。即

図-8 ケトン添加の電導度 (その二)

ケトン:(1)アセトフェノン,(2)ベンゾフェノン,(3)シクロヘキサノン,(4)アセトン AlCl_3 濃度:(1)0.1204,(2)0.1113,(3)0.1134,(4)0.1261 mol/L



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) Wertyporoch, Altman:Z. Phys. Chem., (A) **168**, (1934) 1
- 8) 浅岡, 中原, 滝川, 森:昭和22年日本化学会年会
- 9) Stern,Uhlig : J. Electrochem. Soc., **100** (1953) 543

正 誤 表

頁	行目
目次	17
6	下より10
6	下より8
6	下より8
9	下より4
9	下より3
10	5
〃	6
38	9
50	図-6 縦軸の
52	10
53	図-1 横軸の
60	表-2 上段中央
61	下より13
81	3
122	図-4 縦軸の
123	表-2
124	8
Contents	15
〃	〃
〃	22
〃	〃
〃	25

誤

三元系平衡
 r_1
 r_1
 r'_2
 $k = \frac{\omega^2 \text{Loc} - 1}{\omega C}$
 $= \frac{r^2(1 - \omega \text{Loc})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}{r^2(1 - \omega \text{Loc})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}$
 $\phi_1 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}$
 $\phi_2 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)(3x + k)}$
 Eng
 電流 率
 n_D^{20}
 AlCl_3
 h
 れの
 変態量よりて
 剪断応力
 焼鈍クロム鋼
 焼鈍クロム鋼
 Actives
 Chloride
 Tadatamo
 Hetone
 piglron

正

三元系平衡
 r_2
 r_3
 r'
 $k = \frac{\omega^2 \text{Lo} \dot{C} - 1}{\omega \dot{C}}$
 $= \frac{r^2(1 - \omega^2 \text{Lo} \dot{C})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}{r^2(1 - \omega^2 \text{Lo} \dot{C})^2 + \omega^2 \text{Lo}^2}$
 $\phi_1 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + 2x^2 + 3kx + k^2}{R_2(R_1 + R_2) + 2x^2 + 3kx + k^2}$
 $\phi_2 = \tan^{-1} \frac{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)x}{R_2(R_1 + R_2) + (2x + k)x}$
 Eng
 電流効率
 n_D^{20}
 AlCl_3
 h
 (mm)
 ると
 変態量よりも
 剪断応力
 焼鈍クロム鋼
 焼鈍クロム鋼
 焼鈍クロム鋼
 Activities
 Chloride(V)
 Tadatomo
 Ketone
 Piglron