

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応の各種 金属類添加の影響について (第1報)

鉄, 亜鉛或はチタニウム添加の場合

浅岡 忠 知
田 島 仁

Effect of the Addition of Various Metals for the Reaction between
Aluminum Particles and Carbon Tetrachloride:—

I. On the Case of Iron, Zinc or Titanium added.

Tadatomo ASAOKA
Hitosi TAZIMA

For the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride, several studies have been performed by one of the present writers (Asaoka) and his collaborators. Of these studies there were main purposes treating this reaction at the temperature near the boiling point of reaction mixture as the autocatalytic reaction with aluminum chloride, but the worth of this reaction as the representative of reaction between chlorohydrocarbons and metals has been noticed. Then tetrachloroethane, pentachloroethane and trichloroethylene have been used for some studies in our laboratory. On the other hand, other metals have been used for only few experiments. In the present paper, the study showed as heading is carried out as the preliminary stage of the reaction between other metals and carbon tetrachloride. The outline of the experimental results are summarized in the following:—

- (i) For the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride, iron powder, 20 mesh spongy zinc or 20 mesh spongy titanium varied this induction period relating their quantities added, and the relation of the both was showed by the somewhat resembling curves having two minimum and one maximum for each case.
- (ii) This reaction was promoted by the addition of iron powder or spongy titanium, and especially this effect was remarkable with the fitted quantities for each metal. It is suggested by this fact that some attention for the treating of aluminum containing these metals with chlorohydrocarbon at the temperature near the boiling point should be paid.
- (iii) The present study is not sufficient to explain the mechanism for the effect of the addition of these metals, but that may be concerned with the chlorides producing from these metals.

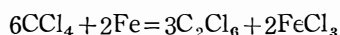
(1) 緒 言

金属アルミニウムと四塩化炭素との反応については著者の一人浅岡等が昭和21年以来種々の実験を行いその結果を発表して来ており、¹⁾ 雑誌『化学』の昭和31年6月号にはその頃までの報告の総括をなしている。²⁾ それ以後も引続きこの反応に関する発表をなして来ている。^{3), 4)}

これ等の研究は主として液相の沸点附近に於けるこの反応を塩化アルミニウム自己触媒反応とし

て取扱うのを主目標として来たのであるが、これは又塩素化炭化水素と金属との反応の一つの代表としての価値をも認めて来たものでもある。そして塩素化炭化水素としては四塩化エタン、五塩化エタン及びトリクロロエチレン等を用いた実験も一部行つて来ているが、一方に於て金属の側についてもアルミニウムの代りにアルミニウム合金とか他の金属とかの場合の反応を定性的には少し行つたりして来たのである。

先ず鉄粉と四塩化炭素を液相の沸点附近に長時間加熱すれば六塩化エタンの生成が認められるから、これはアルミニウムの場合と全く類似の次式で示される反応が起つたものと推定される。



ところがこの反応の反応誘導期は極めて長く、自己触媒反応の過程に入つてからも反応の進行は極めて緩徐である。更にこの反応は予め塩化鉄や塩化アルミニウムを添加した場合には反応誘導期の可成りの短縮が起り、後者の添加の方が著しく良好な事が知られた。本報に於てはアルミニウム以外の金属と四塩化炭素との反応の研究の予備段階として標題の研究をなした結果について述べるものである。

(2) 試料及び実験方法

(I) 実験試料 四塩化炭素：市販一級品を乾燥後蒸溜し、B.p. $76.0\sim 76.5^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1.4600~1.4603 (純品は B.p. 76.75°C , n_D^{20} 1.46040)。アルミニウム粒：試薬用品で 20mesh。鉄粉：一級品で 120mesh 下 97 %含有のもの。砂状亜鉛：試薬用品で 30~40mesh。砂状チタニウム：試薬級品で 20mesh。

(II) 実験方法 口径 30m.m. 長さ 200m.m. の試験管に径 10m.m. 長さ 1,200m.m. の還流管を付したもののの中に、四塩化炭素 40.0g, アルミニウム粒 0.5g 及び精秤した任意量の添加金属を入れ、予め $84\sim 86^\circ\text{C}$ に加温した浴に 250m.m. 位の深さまで挿入すると 30秒位で沸騰を始める。(試験管内の液相の高さは 150m.m. であるからその上約 100m.m. が浴中にある事になる。) この時から液の黒褐色になつた時までの時間を反応誘導期とする点は従来と同じである。尚多量の鉄粉添加の際は液相の沸騰のために鉄粉の舞い上がりが出て液がにごつて見にくい事があるので、必要によつては 20~30 秒の間、管を浴より引上げて沸騰をゆるくして終点の着色をしらべた。

(3) 実験結果及び考察

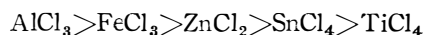
(I) 実験結果 上記条件の下では添加金属なし即ちアルミニウム粒のみの場合の反応誘導期が 124分であるのに対し、鉄粉、砂状亜鉛又は砂状チタニウムを添加した場合の反応誘導期は夫々の添加量によつて次の表-1, 2 及び 3 に掲げるように変化する事が認められた。

表-1 鉄粉添加の場合

添 加 量			反応誘導期 分
重 量 g	重量百分率 %	モル百分率 %	
0.025	4.8	9.4	116
0.075	13.0	23.7	102
0.100	16.7	29.3	96
0.200	28.6	40.4	115
0.300	37.5	55.4	129
0.450	47.4	65.1	141
0.500	50.0	67.4	143

これ等の結果を整理して縦軸に反応誘導期を、横軸に添加金属の重量、重量百分率又はモル百分率を採つて plot すれば図-1, 2 及び 3 が得られる。

(II) 実験結果の考察 結果について考察する前に関連する文献に触れてみると、Friedel-Crafts 反応(以下 F. C. 反応と記す)に対する塩化金属類の触媒活性度の順位は Calloway⁵⁾によつて次の如く結論されて



又 Fisher and Clark⁶⁾によつて α -プロモナフタレ

0.550	52.4	69.5	132
0.600	54.6	71.3	125
0.700	58.3	74.4	110
0.800	61.5	76.8	100
0.900	64.3	78.8	93
1.000	66.8	80.6	89
1.100	68.8	82.0	80
1.400	73.7	85.3	69
1.500	75.0	86.1	82
1.700	77.3	87.6	95
1.850	78.7	88.5	102
5.000	90.9	95.4	215

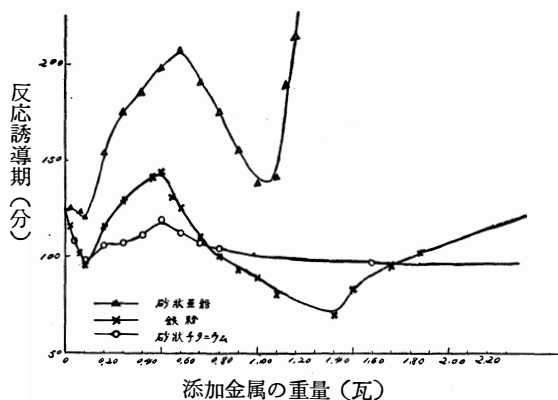
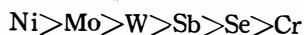
表—2 砂状亜鉛添加の場合

添 加 量			反応誘導期 分
重 量 g	重量百分率 %	モル百分率 %	
0.025	4.8	10.8	125
0.075	13.0	26.7	123
0.100	16.7	32.7	120
0.200	28.6	49.2	154
0.300	37.5	59.3	175
0.400	44.4	66.0	185
0.500	50.0	70.8	198
0.600	54.6	74.4	207
0.700	58.3	77.2	190
0.800	61.5	79.5	175
0.900	64.3	81.4	155
1.000	66.8	82.9	138
1.100	68.8	84.2	141
1.150	69.7	84.8	189
1.200	70.6	85.3	215

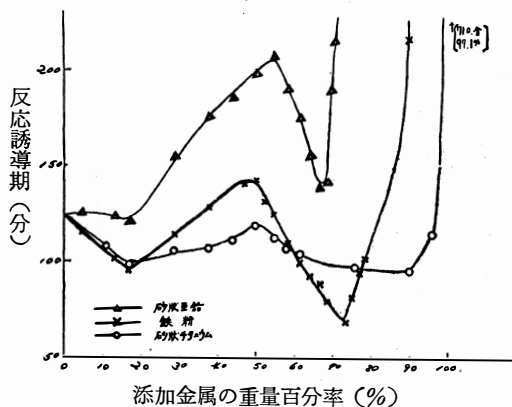
表—3 砂状チタニウム添加の場合

添 加 量			反応誘導期 分
重 量 g	重量百分率 %	モル百分率 %	
0.050	9.1	15.0	108
0.100	16.7	26.2	98
0.200	28.6	41.5	106
0.300	37.5	51.6	107
0.400	44.4	58.7	111
0.500	50.0	64.0	119
0.600	54.6	68.1	112
0.700	58.3	71.3	107
0.800	61.5	74.0	104
1.600	76.2	85.0	97
5.000	90.9	94.7	95

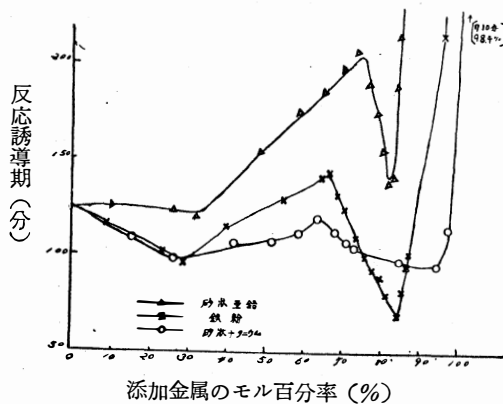
ンを β -誘導体に接触的に異性化する際の塩化アルミニウムに対する促進剤としての金属類の有効性の順位は次の如くであると報告されている。



図—1 添加金属の重量の影響



図—2 添加金属の重量百分率の影響



図—3 添加金属のモル百分率の影響

諸て図—2 によれば先ず添加金属の重量百分率が十数パーセントの所に曲線に第一の極小点が現われてお

12.000	96.0	97.7	114
17.000	97.1	98.4	710

り、これは促進剂的量の添加の際はこの三種の金属共この塩化アルミニウム自己触媒反応に対して多少の差こそあれ有効に作用する事が判る。次に次第に金属の

添加量を増すと反応誘導期が延長して行つて 極大点を経てから短縮に転じて第二の極小点に至り、最後の延長課程になる。この極大点及び第二の極小点の横軸の位置はこの 図-2 に於て三曲線が一番近い所に集つており、図-3 がこれに次ぐ事が知られる。この事は金属の添加量そのものよりも添加量のアルミニウムに対する重量比又はモル比が重要な因子と推定されるものである。又砂状亜鉛添加と鉄粉添加の曲線との様相が砂状同志よりも余計似ている事は 固相の表面積等の性質よりも化学的性質の方が関係深い事を意味するものである。極大の出来るのは恐らく、四塩化炭素はアルミニウム及び他の金属と速度の差こそあれ同時に反応して塩化アルミニウム及び 他の塩化金属を生成して行くもので、その二つの塩化物の生成比が反応誘導期に大なる関係を有するものと推定されるが、これに関しては今後の実験に俟たねばならぬ。

更に各図より明かな事は砂状亜鉛の添加は殆んど反応誘導期を短縮しないが、他の二種については広い範囲で反応を促進する事が知られる。これは既記の Calloway の文献から考えれば亜鉛については例外となるが Wertyporoch とその協同研究者等によつて塩化亜鉛の F. C. 反应用触媒としての能力を認め得ない場合もある事が知られている故これと同じ例と云える。この考察を裏付けするために塩化物が F. C. 反応の触媒能を有しないと知られている金属等も含めた実験を続行する方針である。

尚この実験結果はアルミニウム類を塩素化炭化水素でその沸点付近で洗浄等の処理をする場合には他金属の混在に注意を要する事を示すもので、鉄やチタニウムについては或量の所で反応が著しく促進されるから在来より自己触媒反応による爆発事故等の危険を増加する事になる。

(4) 総 括

(i) アルミニウム粒と四塩化炭素との反応は鉄粉、砂状亜鉛或は砂状チタニウムの添加によりその反応誘導期を変化するが、大略三つの場合共二つの極小点と一つの極大点を有する曲線で示された。

(ii) この反応は鉄粉或は砂状チタニウムの添加により促進され然かもその適量添加の場合は特に著しい事が判つた。この事は塩素化炭化水素の沸点に於てアルミニウムにそれ等の金属を混在したものを処理する際に注意を要する事を示唆するものである。

(iii) 添加金属の影響の機構を明かにするには不十分であつたが、これ等の金属の塩化物が関連するものと推定された。

終りに臨み砂状チタニウムの試料は日本曹達株式会社高岡工場より戴いたものである事を記して謝意を表する。

文 献

- 1) 浅 岡 等：日本化学会年会（昭和22年4月）；本誌 **3**, 49 (1951)；**4**, 52 (1953)；**4**, 58 (1953)；**5**, 32 (1954)；**6**, 35 (1955)
- 2) 浅 岡：雑誌「化学」**11**, No.6 18 (1956)
- 3) 浅岡, 安川等：日本化学会第9年会（昭和31年4月）及び第10年会（昭和32年4月）にて発表
- 4) 安川, 浅岡等：本誌 **8**, 51 (1957)；**9**, 63 (1958)
- 5) N. O. Calloway : Chem. Rev. **17**, 376 (1935)
- 6) H. E. Fisher and R. H. Clark : Can. J. Research **17**, 251 (1939)
- 7) E. Wertyporoch, I. Kowalski and A. Roeske : Ber. **66**, 1232 (1933)