

金属アルミニウムと四塩化炭素との反応に於ける誘導期の生因について

安 川 三 郎
 浅 岡 忠 知
 堀 岡 敬

On the Cause of the Induction Period of the Reaction between
 Aluminium and Carbon Tetrachloride.

Saburo YASUKAWA
 Tadatomo ASAOKA
 Takasi HORIOKA

In order to infer the cause of the induction period of the reaction between aluminium and boiling carbon tetrachloride, the influence of (1) the reaction temperature, (2) the aerial agitation, (3) the addition of several insoluble substances, (4) the treating of aluminium with sodium chromate solution or the heating of aluminium and (5) the addition of water, had been investigated. The outline of the results obtained are as follows:—

The principal cause of the induction period for the aluminium—carbon tetrachloride appears to reside in the natural protective oxide film on aluminium. But the thickness of that film is not primarily responsible, because difference of oxidizing degree gave little effect, which came from heating aluminium at 200 or 600°C for several hours. And the crystalline states of oxide on aluminium, or still more perhaps the water holding states of the oxide, mainly relate to the induction period. Oxygen and water dissolved in the carbon tetrachloride do not relate to the induction period, because bubbling of the air and addition of the water had not an effect. At the reaction temperature sparingly under boiling point of carbon tetrachloride, extremely prolonged induction period had been observed. Thereby the induction period is dependent upon the time necessary for boiling to remove oxygen and any water from the natural protective oxide film on aluminium.

1. 緒 言

金属アルミニウム（以下 Al と略記する）と沸騰四塩化炭素（以下 CCl_4 と略記する）との反応には、反応の起る前に誘導期が存在する。^{1), 2)} この誘導期は無水塩化アルミニウムや無水塩化鉄の存在によつて短縮され、ニトロ化合物やアルコール類等の阻害剤添加によつて延長される。これらの供与体試薬添加による延長効果及びその阻害機構については著者の一人浅岡及びその協同研究者によつて多数の研究が行われた。^{1), 3)~9)} 然し誘導期間そのものの存在原因については Stern 等の報告の他はあまりない。Stern 等は CCl_4 中に飽和した水分は誘導期を 9 倍に、酸素（又は空気）は 2 倍に延長し、また真空中で熱処理した Al 試料は誘導期を殆んど零に短縮すると言う。これらの事実から Al 上の自然保護酸化物中の水分及び酸素の含有量が誘導期存在の主原因になるものとした。従つて沸

騰作用中に水分及び酸素が移動除去されるに要する時間が誘導期であるわけである。著者等はこれらのことを更に明らかにするため(1) CCl_4 の沸点よりわずかに低い温度での反応, (2) 空気を吹込んで酸素を補給しながらの反応, (3) 不溶性物質を添加して沸騰状態を変えた反応, (4) Al を化学処理又は熱処理して酸化皮膜の状態を変えた場合の反応, (5) 水分を添加した反応について若干の実験を行った。本報ではこれらの実験結果にもとづき Stern 等の結論と比較して論ずる。

2. 試料

CCl_4 は市販一級品を乾燥後蒸留して使用しその B.P. は $76.0\sim 76.5^\circ\text{C}$ (純品は 76.75°C) , n_D^{20} は $1.4603\sim 1.4606$ (純品は 1.4604) である。 Al は粒状と板状の二種を使用し, 粒状は市販試薬用品を $30\sim 40$ メッシュにフルイ分けしたもの, 板状は市販規格品 2YS (純度 99.5%) の厚さ 1mm のものを $10\times 10\text{mm}$ に切つたものである。活性炭 ($80\sim 100$ メッシュ), シリカゲル ($20\sim 25$ メッシュ), ブドウ糖 ($60\sim 80$ メッシュ), ゼラチン (板状), カゼイン (粒状 $20\sim 25$ メッシュ), 酸化亜鉛 ($250\sim 300$ メッシュ), 酸化アルミニウム ($200\sim 250$ メッシュ), 酸化チタン ($250\sim 300$ メッシュ) は何れも市販試薬用一級品をフルイ分けしてそのまま使用した。

3. 実験装置及び方法

(a) 反応温度の影響

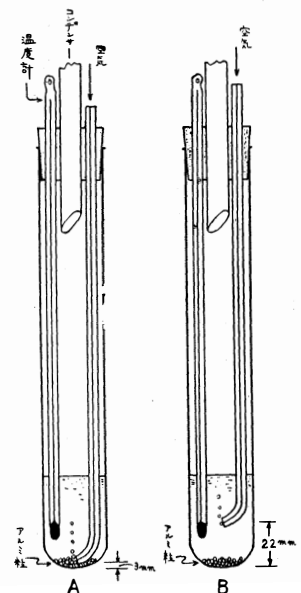
反応容器は硬質ガラス製の試験管 (直径 20mm , 長さ 190mm 内容約 60ml) でこれに逆流冷却器及び温度計を挿入する。 CCl_4 15.0g と Al 粒 0.25g を反応容器に入れ予め 85°C に加熱してある水浴につけると $1\sim 2$ 分間で沸騰する。この沸騰開始の時刻を起点とし, 或る時間経過し急に反応混合物に色がついて黒褐色になるところを終点として, その間の時間を誘導期とする¹⁾。このような実験を水浴温 $74\sim 85^\circ\text{C}$ (反応混合物の温度は $74\sim 77^\circ\text{C}$) の範囲で種々に繰返し, 誘導期に対する反応温度の影響を調べる。

(b) 空気カキマゼの影響

反応容器は実験 (a) と同じ型の硬質ガラス製試験管であるが寸法は少し大きく直径 30mm , 長さ 200mm , 内容約 110ml のものを使用した。これに冷却器と温度計を装備していることは実験 (a) と同じであるが, 更に空気導入用の毛細管 (内径 0.2mm) をとりつける。空気を送り込む方法は次のようにした。即ち 10l の下口試験ビン中にアスピレーターから水道水を送り込み, ビン中に圧縮された空気を濃硫酸で乾燥後毛細管に送るようにした。空気送量は水道水の流量とビンの下口からの排水量を加減して調節し $100\sim 110\text{ml}/\text{min}$. 及び $450\sim 500\text{ml}/\text{min}$. の二通りにつきカキマゼ効果を比較実験した。また毛細管の位置は図一1の A 図の如く管口を反応容器の下底 (Al 粒のすぐ近く) においた場合と B 図の如く下端より 22mm の高さに置いた場合につき比較実験した。 Al 粒は 0.5g , CCl_4 は 30.0g を使用し, 反応誘導期の測定方法は実験 (a) と全く同じである。

(c) 不溶性物質添加の影響

コロイド物質を加えると沸騰状態を変えるとか吸着作用で Al 表面及び溶媒からの酸素の移動速度を変えるとかにより誘導期間に影響あるものと期待される。本実験では活性炭, ブドウ糖, カゼイ



図一1 空気カキマゼ装置

ン、ゼラチン、シリカゲル、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタンを加えた場合の影響を調べた。反応装置及び Al 量、 CCl_4 量等は実験(a)の場合と全く同じである。

(d) Al 板の化学処理及び熱処理の影響

Al 板を (i) 電気炉で加熱して或程度酸化皮膜を厚くしたものと (ii) $50\sim 100^\circ C$ のクロム酸ナトリウム溶液につけて酸化皮膜の状態を種々に変えたもの (M. B. V. 法)¹¹⁾ につき CCl_4 との反応の誘導期を比較した。 Al 試料は 2YS 規格品の $10\times 10\times 1mm$ の寸法のものを使用し、次の如く前処理した。即ち (1) A-400 番までの研磨紙でよくみがき (2) 10%炭酸ナトリウム溶液 ($85^\circ C$) にて 10分間脱脂し、(3) 水洗後冷濃硝酸中に10分間つけて (4) 更に水洗後 $100^\circ C$ で乾燥する。(i) ではこの試料片を 200 又は $600^\circ C$ の電気炉中で5時間熱処理する。(ii) の M.B.V. 法では5%クロム酸ナトリウム+10%炭酸ナトリウム混合溶液のそれぞれ 50, 60, 70, 80, 90, $100^\circ C$ で Al 試料を10分間つけて表面に酸化皮膜を生ぜしめた。酸化皮膜は温度が高い程厚いと考えられる。更に皮膜の結晶体を緻密にするため M.B.V. 法処理試料を10%ケイ酸ナトリウム溶液に $90^\circ C$ で15分間つけたものについても若干実験した。以上の方法で得られた Al 試料を実験 (a) と全く同じように CCl_4 と反応せしめて誘導期を測定した。

(e) 水分添加の影響

Stern 等は水分を飽和度まで添加して実験したが、著者等は飽和以上に添加した。装置は実験 (b) と同じもの (但し空気導入用の毛細管口は取りはずす) を使用し、 Al 粒 0.5g と CCl_4 30.0g とし反応温度 $77^\circ C$ で誘導期を測定した。

4. 実験結果

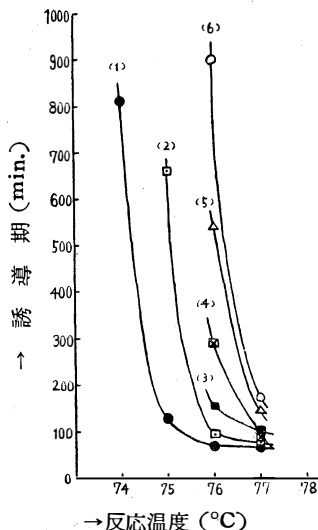
実験結果は何れも Al と CCl_4 との反応の誘導期間に対する種々の条件の影響を調べたものである。従つて図-2~6 の実験結果では何れも縦軸に誘導期間をとつて示した。

(a) 反応温度の影響

実験結果は何れも同一温度で2~3回繰返して行いその平均の結果を図-2 に示した。図中の曲線

図-2 反応温度の影響
 添加物質：(1)添加せず、(2)活性炭、
 (3)ブドウ糖、(4)酸化チタン、
 (5)ゼラチン、(6)カゼイン

添加量：0.5g



(1) は不溶性物質を添加しない場合で、曲線 (2)~(6) はそれぞれ 0.5g の活性炭、ブドウ糖、酸化チタン、ゼラチン、カゼインを添加した場合の結果である。

(b) 空気カキマゼの影響

実験は同一条件 (空気送量、毛細管口の位置及び反応温度) にて3~4回繰返し行いその平均の結果を図-3 に示した。図中の曲線 (2) 及び (4) は空気送量の少い場合 ($100\sim 120ml/min.$) で (3) 及び (5) は多い場合 ($450\sim 500ml/min.$) である。而して (2) 及び (3) は毛細管口 (空気泡の出口) が器底より 22mm の位置の場合で、(4) 及び (5) は器底より 3mm の場合である。また曲線 (1) は空気カキマゼをしない場合で図-2 の曲線 (1) を比較のため再記した。

(c) 不溶性物質添加の影響

実験に使用した添加物質は何れも CCl_4 には不溶性で沈降するか浮遊するかであるが、添加量が多くなると沸騰をさまたげるので誘導期を延長する効果がある。反応温度を $77^\circ C$ に限定し之等の添加物質の量を $0.01\sim 3g$ に変化させた場合の誘導期

図-3 空気カキマゼの影響

空気送量：(1)0, (2)及び(4)100~110, (3)及び(5)450~500ml/min.
 毛細管口の位置：(2)及び(3)器底より22mm, (4)及び(5)器底より3mm

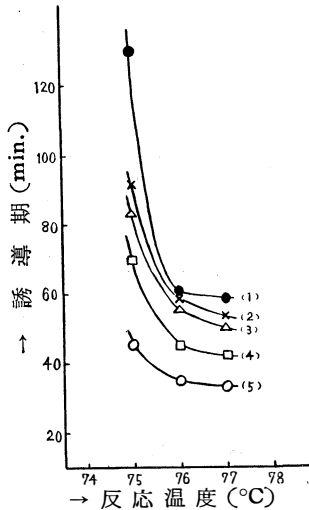
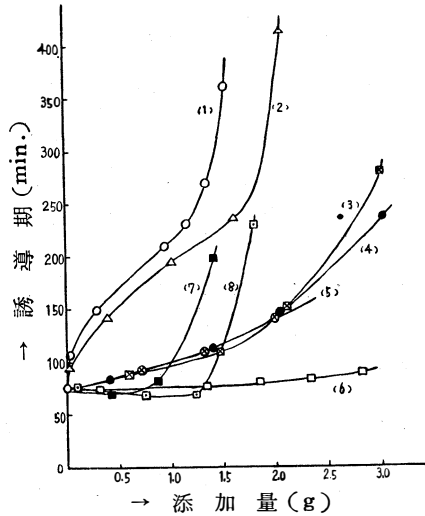


図-4 不溶性物質添加の影響

反応温度：77.0°C
 添加物質：(1)カゼイン, (2)ゼラチン, (3)酸化チタン, (4)酸化亜鉛, (5)酸化アルミニウム, (6)シリカゲル, (7)ブドウ糖, (8)活性炭



の変化の様相を図-4に示した。図中の曲線(1)はカゼイン, (2)はゼラチン, (3)は酸化チタン, (4)は酸化亜鉛, (5)は酸化アルミニウム, (6)はシリカゲル(乾燥用), (7)はブドウ糖, (8)は活性炭を添加した場合である。ここでは同一条件の繰返実験を行なわなかったが、得られた曲線の形から結果の誤差は小さいものと思われる。

尚、不溶性物質の一定量(0.5g)を添加して反応温度を75~77°Cに変えた場合の実験結果は既述の如く図-2に示した。

(d) Al板の化学処理及び熱処理の影響

5%クロム酸ナトリウム+10%炭酸ナトリウムの混合溶液にて10分間処理したAl板につき反応誘導期を測定した結果を図-5の曲線(1)に示した。これは処理温度を50~100°Cに変え同一処理

図-5 Al板のクロム酸ナトリウム溶液処理の影響

反応温度：77.0°C
 (1)：5%クロム酸ナトリウム+10%炭酸ナトリウム混合溶液にて10分間処理
 (2)：(1)の処理後10%ケイ酸ナトリウム溶液(90°C)で15分間再処理
 (3)：未処理Al板の誘導期は130min.

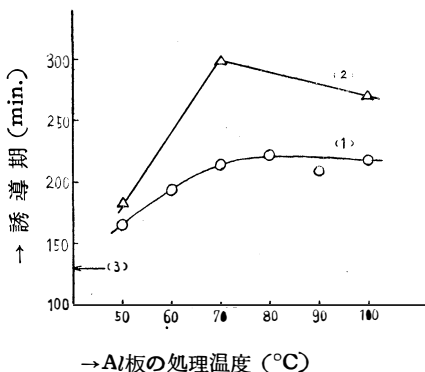
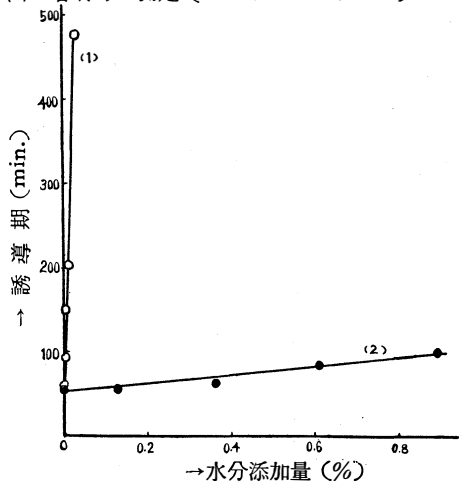


図-6 水分添加の影響

(1)：Stern及びUhligの測定(Al板1.6×13×37mm)
 (2)：著者等の測定(Al粉30~40メッシュ)



温度の試料の誘導期測定実験を5回繰返し行い、その平均の結果をプロットしたものである。曲線(2)は50, 70, 100°Cの処理温度の試料を更に90°Cの10%ケイ酸ナトリウム溶液で15分間再処理

表-1 Al板の熱処理の影響

| 処理温度 (°C) | 誘導期 (min.) |
|--------------|---------------|
| * 100 | 130 |
| ** 200 | 145 |
| ** 600 | 140 |

処理時間: * 1hr(乾燥器にて),
** 5 hrs

反応温度: 77.0°C

したもののについての測定結果である。而して未処理 Al 板の誘導期は 130分間である。

また電気炉中でそれぞれ 200 及び 600°C に 5 時間熱処理した Al 板についての測定結果を表-1 に示した。

(e) 水分添加の影響

水分添加の実験結果を図-6 に示した。図中の曲線(1)はStern等の報文から引用して比較用に記入したもので曲線(2)は著者等の測定結果である。

5. 実験結果の考察

(a) 反応温度の影響

Zappi¹³⁾の報告及び Rhodes と Carty¹⁴⁾の報告によると室温では数ヶ月間反応しないと言う。沸騰状態に於ては、Stern 等の報告では Al 板を使用して誘導期が 55分間、浅岡等は Al 粒を使用してその粒度により 20~90分間の測定値を得ている。ここでは沸点より稍々低い温度での誘導期を測定してみた。使用した CCl₄ は 76.0~76.5°C の留分をとつたので 76.0°C 以上では沸騰状態となる。図-2 の曲線(1)の測定結果からわかる如く沸点以下では誘導期は急に延長して無限大に近づく。即ち「沸騰する」と言うことが誘導期短縮の絶対的因子であるので Al の酸化保護膜中の酸素(恐らく含水分も)が沸騰により移動除去されるに要する時間が誘導期に關聯あるものと考えてよい。曲線(2)~(6)は不溶性物質を加えた場合で何れも誘導期を延長する効果があるが、この中活性炭、ブドウ糖、酸化チタンは CCl₄ 中で沈降するか又は浮遊して沸騰状態を幾分ゆるやかにする。またカゼイン及びゼラチンはゲル化して固つたものが液の表面を蔽つて沸騰気体の逃散をさまたげるので誘導期延長効果が大きい。従つてこれらの実験結果は Stern 等の説を肯定する。なお不溶性物質添加については更に後述する。

(b) 空気カキマゼの影響

図-3 の曲線(2)~(5)に示す如く空気カキマゼを行うと、カキマゼない場合(曲線(1))に比して何れも誘導期を短縮する。特に空気送量大で毛細管口の低い曲線(5)に於ては 77°C で誘導期を約 1/2 に 75°C では約 1/3 に短縮している。即ちカキマゼにより沸点以下に於ても反応させ得るわけである。従つて初めに予想した酸素補給による誘導期延長効果はあらわれず、沸騰を容易にする効果だけがあらわれた。これは Stern 等の実験とは相反するように思われるが CCl₄ に対する酸素の溶解度が小さいことから考えて当然であろう。従つて誘導期存在の主原因はやはり Al 上の酸化皮膜であつて CCl₄ 中に溶けた微量酸素はあくまでも二次的なものであろう。

(c) 不溶性物質添加の影響

図-4 に示す如くカゼイン、ゼラチン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、シリカゲル、ブドウ糖、活性炭は程度の差はあるが何れも誘導期を延長せしめる。これらの添加物質は何れも CCl₄ には不溶性であつて Al 粒表面上に沈降するか又は CCl₄ 中に浮遊して沸騰作用を弱める。特にカゼイン及びゼラチンは幾分膨潤ゲル化して CCl₄ 液面上に固まり沸騰気体の逃散を防ぐので少量の添加に於ても反応を遅延せしめ誘導期の延長効果は大きい(曲線(1)及び(2))。

酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウムは使用した試料が 200~300 メッシュであつたので CCl₄ 中に浮遊し添加量の少い時は殆んど阻害の影響はないが、量が多くなると Al 上に沈積するものもあつてそれが密に詰まるので誘導期を延長せしめるようになる。而してこれらは何れも類似の阻害

曲線となつた(曲線(3), (4), (5))。

次に曲線(6)は乾燥用シリカゲルの20~25メッシュのものを添加した場合であつてこれは粒度が大きく、しかも形状が球状よりも六面体に近く密に詰まりにくいとも考えられ、従つて沸騰気体の逃散を妨げないので誘導期には殆んど影響がない。而してシリカゲルの脱水作用による誘導期の短縮と言う効果も認められなかつた。

次にブドー糖及び活性炭は曲線(7)及び(8)に示す如く添加量の少い間は殆んど影響はないが1g以上では誘導期が急上昇する。ブドー糖と活性炭が類似の曲線となつたのは粒度が類似している(60~80メッシュと80~100メッシュ)ためであろう。即ち添加量の少いときは沸騰気体逃散の邪魔にはならぬが、多いと球状形の粒が密に詰まりしかも重いので浮遊しているものよりもAl上に沈積する量が多くなるからであろう。

以上を要約すると、活性炭の吸着作用やシリカゲルの脱水作用による誘導期の短縮効果は認められず、ゼラチンやカゼインのゲル化による沸騰阻害効果が認められ、また活性炭や酸化物等では粒度によつて阻害の程度が異りAl上に密に詰まる程影響が大きい。

(d) Al板の化学処理及び熱処理の影響

先づ図—5の曲線(1)に示す如くM.B.V.法では処理温度70°C以上で誘導期を無処理の場合の約1.7倍に延長せしめる。但し外観上の色の相異即ち70°Cの淡黄色皮膜の場合と90~100°Cの黄褐色皮膜の場合との差は認められない。このM.B.V.法処理試料を更にケイ酸ナトリウム溶液で処理すると曲線(2)の如く最高2.3倍に誘導期を延長せしめる。以上の実験結果から処理温度の差即ち酸化皮膜の厚さの差はあまり問題にならず皮膜の性質(緻密度, 結晶状態, 結晶水の有無等)が誘導期に対して影響するものと思われる。

次に電気炉での熱処理の影響は表—1¹⁵⁾に示す如く200及び600°Cで処理したにもかかわらず誘導期の伸びは全く認められない。文献によると酸化皮膜の厚さは200及び600°Cの熱処理でそれぞれ26及び196Åである。従つてやはり皮膜の厚さの影響はない。

以上の実験では酸化皮膜の状態を確めていないので定性的な結論しか得られなかつたがX線分析をするなどして結晶状態を知れば誘導期との関聯から興味ある結論が得られるだろう。

(e) 水分添加の影響

Stern等の結果は飽和度の水分で誘導期を9倍に延長せしめるとしているに反し、著者等の結果では多量の水を添加しても影響は極めて小さい(図—6)。従つて実験(b)に於ける溶解酸素の影響の小さいことと考えあわせて次のような結論となつた。即ちStern等はAlの保護皮膜中とCCl₄中との両方の酸素及び水分が誘導期に関聯しているとしたのに反し、著者等の結果では皮膜中の酸素(恐らく水分も)は関聯しているがCCl₄中の酸素も水分もあまり問題にならぬ。

6. 総 括

AlとCCl₄との反応についてその反応誘導期の生因を調べるため(1)反応温度, (2)空気カミマゼ, (3)不溶性物質添加, (4)Al試料のクロム酸ナトリウム溶液処理及び熱処理, (5)水分添加の影響を調べた。即ち誘導期存在の主因をなすものはAlの酸化保護膜であるが、その皮膜の厚さはあまり問題にならず主として結晶状態(緻密度等)が関係してくる。また皮膜中の水分(結晶水としての)の影響については猶検討の余地がある。而してCCl₄の沸騰によりAl上の酸素(及び水分)が移動除去され、その除去に要する時間が反応誘導期に関聯している。

尚、Stern等はCCl₄中に溶けた酸素及び水分も誘導期に関聯しているとしたが、著者等の実験では殆んど影響がなかつた。

文 献

- 1) 浅岡：本誌，**3** (1951) 49
- 2) Stern, Uhlig : J. Electro. Chem. Soc., **99** (1952) 381
- 3) 浅岡：本誌，**4** (1953) 52
- 4) 浅岡，安川，荒館：本誌，**4** (1953) 58
- 5) 浅岡，安川，金盛，荒館：本誌，**5** (1954) 32
- 6) 浅岡，安川，高田：本誌，**6** (1955) 35
- 7) 浅岡，安川，北野，伊藤：昭和31年日本化学会第9年会
- 8) 安川，浅岡：本誌，**8** (1957) 51
- 9) 安川，浅岡，中川，神田：本誌，**9** (1958) 63
- 10) Stern, Uhlig : J. Electro, Chem. Soc., **100** (1953) 543
- 11) Zeerleder : Tech. d. Aluminiums u. seiner Leichtlegierungen, (1938) 349
- 12) 電気化学協会：電気化学便覧，(1958) 781
- 13) Zappi : Anales Soc. quim. arzentina, **2** (1914) 217 ; C. A. **9** (1915) 3001
- 14) Rhodes, Carty : Ind. Eng. Ghem., **17** (1925) 909
- 15) Evans : Corrosion of Metals, (1924) 16 ; Hunter, Fowle: J. Electro. Chem. soc., **103** (1956) 482