

# 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応のエ ステル添加による阻害作用

(反応系の沸点, 粘度, 表面張力について)

安 川 三 郎  
浅 岡 忠 知

Retardation of the Reaction between Aluminium and Carbon  
Tetrachloride with Some Esters.

(On Some Properties such as the Boiling Point, the Viscosity  
and the Surface Tension of these Reaction Mixtures)

Saburo YASUKAWA  
Tadatomo ASAOKA

In the previous investigation, it was found that induction period of the reaction between aluminium particles and boiling carbon tetrachloride due to a little addition of esters such as ethyl acetate, palmitate and etc. is prolonged.

In the present report, the variations of some properties of these reaction mixtures i. e. the boiling point, the viscosity and the surface tension have been measured as the inspection of the effect of the addition of ethyl acetate or palmitate. And the relation between the prolonging effect of induction period and the variations of their properties have been considered.

## 1. 緒 言

金属アルミニウムと沸騰四塩化炭素との反応には反応の起る前に誘導期が存在し、この誘導期はアルコール類、エーテル類、エステル類、アミン類等の阻害剤添加によつて延長する。而してこれらの供与体試薬添加による誘導期延長効果については著者の一人浅岡及びその協力者によつて多数の研究がなされた。その阻害機構は反応によつて副生する塩化アルミニウム（自己触媒作用をなす）とこれら供与体試薬が結合して錯化合物を生成しその触媒能を滅殺するものとして説明される。而してこれら供与体試薬の脂肪族有機基の炭素数が多い程、またアルキル基である場合よりも芳香核である方が阻害力大である。これは供与体試薬の官能基の電子密度が大きい程、求電子試薬である塩化アルミニウムと結合しやすく誘導期の延長効果も大きいとして説明される。

然し多くの実験結果中には有機基の炭素数から推定する阻害力と実際の延長効果の順位とが逆になつて説明のつかぬこともある。殊にエステル類の場合にはその構成酸基の炭素数が多い程阻害力小となる。そこで電子論的な因子だけでなしに、他にも誘導期を延長せしめる（又は短縮せしめる）

原因があるのではないかという疑問が起る。特に本反応は沸点以下では誘導期が急増する<sup>3)</sup>ので、阻害剤添加による沸点上昇は大きく影響してくるものと推定される。そこでこれらのことを明らかにするための実験の一部として、四塩化炭素に酢酸エチル（以下 A と略記する）或はパルミチン酸エチル（以下 P と略記する）を添加した溶液の沸点（及び粘度，表面張力）を測定し，その阻害能力にどのように影響しているかを比較して調べてみた。

## 2. 試料

四塩化炭素は市販一級品を塩化カルシウムで乾燥後蒸留し  $76.2\sim 76.7^\circ\text{C}$ （純品の B.P. の文献値は  $76.75^\circ\text{C}$ ）の留分のものを使用した。A は市販一級品を無水炭酸カリで乾燥後蒸留を繰返し  $76.3\sim 77.2^\circ\text{C}$ （文献値は  $77.15^\circ\text{C}$ ）の留分を使用し，その  $n_D^{20}$  は  $1.3725$ （文献値  $1.37257$ ）である。P は市販化学用純品をそのまま使用しその M.P. は  $24.5^\circ\text{C}$ （文献値  $24\sim 24.2^\circ\text{C}$ ）である。

## 3. 実験方法

既報<sup>1), 2)</sup>の如く P では  $0.190$ ，A では  $0.012\text{mol}/1000\text{g CCl}_4$  の添加で誘導期を  $1500$ 分以上に延長するので本報の実験に於てもこの濃度範囲で測定を行った。即ち A 及び P の二種のエステルをそれぞれ四塩化炭素に溶解して  $0.038, 0.114, 0.190\text{mol}/1000\text{g CCl}_4$  溶液をつくり沸点，粘度及び表面張力の測定試料に供した。而して沸点測定は  $1^\circ\text{C}$  目盛の温度計を使って Siwoloboff 法で，粘度測定は  $30\pm 0.05^\circ\text{C}$  サーモスタット中で Ostwald 型粘度計を使用し，表面張力測定は  $20\pm 0.05^\circ\text{C}$  サーモスタット中で Traube の滴数計を使ってそれぞれ行った。

## 4. 実験結果

沸点測定結果を図-1 に，粘度測定結果を図-2 に，表面張力測定結果を図-3 にそれぞれ示した。尚，粘度及び表面張力は四塩化炭素の沸点に近い温度で測定すべきであつたが A 添加と P 添加の場合を比較するだけの目的には低温でもよいものとし  $30$  及び  $20^\circ\text{C}$  で測定した。

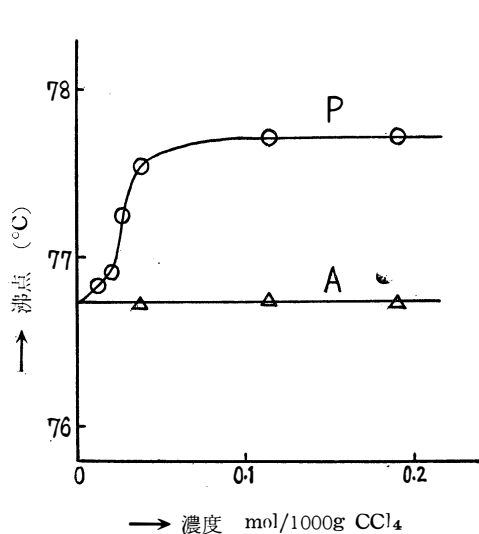


図-1 沸 点

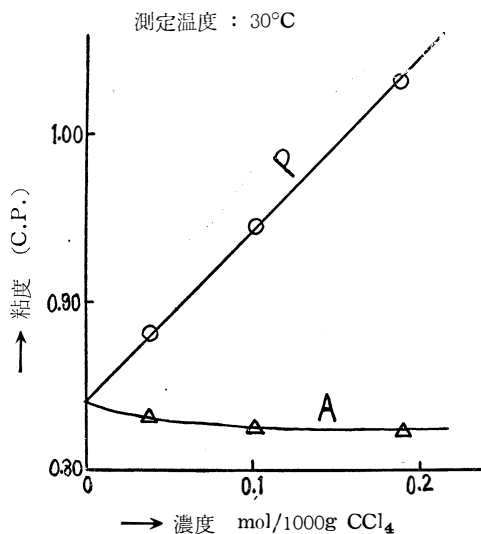


図-2 粘 度

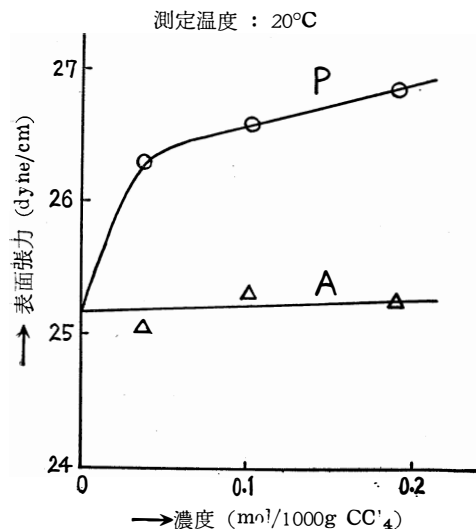


図-3 表面張力

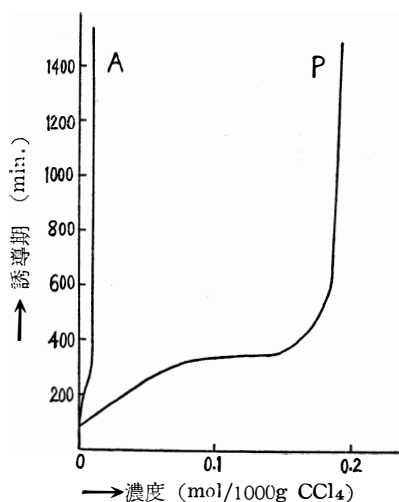


図-4 誘導期

## 5. 実験結果の考察

先ず既報の A 及び P の誘導期延長効果をまとめて図-4 に示す。即ち A では<sup>1),2)</sup> 0.010, P では 0.192 mol/1000 g CCl<sub>4</sub> で誘導期を1500分以上に延長する。従つて A の方が mol 数の比で約19倍, g 数の比で約60倍阻害作用が強いことになる。

図-1 に示す如く A 添加の場合には沸点上昇は殆んどなく P 添加の場合に約 1°C の上昇が見られる。従つて既報の沸点以下では極端に誘導期が延びると言う実験結果と<sup>3)</sup>考え合わせ、沸点だけを考慮に入れると P 添加の方が A 添加の場合よりも誘導期延長効果が大きいはずである。ところが、この予想は図-4 の結果とは全く逆である。

粘度及び表面張力を増大せしめた場合も溶液内部から気泡の発散をおくらせて誘導期を延長する方向に効果がある如く推定される。ところが実際には粘度及び表面張力を増大せしめない A 添加の方が、増大せしめる P 添加の場合よりも延長効果はるかに大きい。

従つて上記の A 及び P の二種についての実験結果だけから総べての阻害剤について決定的に論ずることは出来ぬが、<sup>4)</sup> 少なくとも沸点上昇や粘度増大が誘導期延長の主因になることはないと言える。これはまた四塩化炭素の沸点が 76.75°C で、<sup>4)</sup> 反応を進行させるための外浴温が 85°C であるので 1°C 程度の沸点上昇では殆んど問題にならず沸騰状態にあることには変りないからとして説明される。

## 6. 結 言

金属アルミニウムと沸騰四塩化炭素との反応について、この反応に対する阻害剤である酢酸エチル及びパルミチン酸エチルを添加した場合の反応系の沸点、粘度、表面張力を測定した。その結果、沸点上昇等これらの物理恒数が変化することによる反応の遅延は殆んど考慮するに足らぬことがわかつた。即ちこれらの物理恒数変化が誘導期延長の主因とはならない。終りにのぞみ実験に協力された高野君に深謝する。

### 文 献

- (1) 浅岡, 安川, 古山, 河合 : 日本化学会第10年会 (昭.32)
- (2) 浅岡, 安川, 坂井, 近郷 : 日本化学会第11年会 (昭.33)
- (3) 安川, 浅岡, 堀岡 : 本誌, 10 (1959) 59
- (4) 例えば浅岡 : 本誌, 3 (1951) 49