研 究

有機ハロゲン化物に対するアルミニウムの溶解速度[†]

安 川 三 郎*

Dissolution Velocity of Aluminum in Various Organic Halides

Behavior of Aluminum on Various Organic Halides (Report 3)

Saburo YASUKAWA*

Aluminum is violently dissolved in the various liquid organic halides after induction period. In the present experiment, the amount of dissolution according to reaction period per unit surface area of aluminum plate was first observed, and it was found that the order of dissolution reaction was zero when carbon tetrachloride, trichloroethylene, tetrachloroethane etc. were employed. In various halogenated hydrocarbons, aluminum was most violently dissolved, generating hydrogen halide gas. It seemed that catalytic action of aluminum halide is accompanied by that of hydrogen halide. By using carbon tetrachloride at higher temperature than 50°C dissolution velocity was very fast because of catalytic action of aluminum chloride. No obvious dissolution took place at lower temperature than 45°C even after 500 minutes of reaction period. The apparent activation energy of dissolution was also calculated and dissolution mechanism discussed.

1. 結 言

既報¹⁾²⁾では主として誘導期について、すなわち誘導期の測定方法、誘導期の存在原因、誘導期の延長方法などについて述べたが、本報では誘導期を過ぎた後のアルミニウムの溶解速度および溶解機構について述べる。

有機ハロゲン化物は温度が高いほどアルミニウムの溶解速度を増してはけしく反応する。 CCl_4 の沸点におけるアルミニウムの溶解速度については Stern ら³⁾の研究があるが、実際にはアルミニウム製品を脱脂洗浄するさいに液温をどの程度まで下げれば安全操業できるかが問題となる。そこで著者は室温から沸点までの各温度の CCl_4 に対するアルミニウムの溶解速度を測定した。また CCl_4 以外の種々の有機ハロゲン化物に対する溶解速度および溶解機構との関連について考察した。

2. 実験装置および方法

アルミニウムの溶解速度はすべて重量法によって求めた。すなわちアルミニウム板の溶解試験を時間を変えて多数くりかえしおこない、その溶解量と時間との関係直線の傾斜から溶解速度を求める方法をとった。その実験

装置およびアルミニウム試料については既報¹⁾で説明のものと同じであるので、ここでは省略する。なお、装置内にはくわしく計ったアルミニウム板 1 枚 (0.5 g) と有機ハロゲン化物 30.0 g を入れて溶解試験を行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 アルミニウムの溶解機構について

3-1-1 ラジカル反応

アルミニウムが CCl_4 に溶解するさいの反応機構に関して Stern らは次のようなラジカル連鎖反応を提案している。

このうち (A) ~ (B) がラジカル反応であることは既報¹⁾で述べた。このほかに (i) 直流電圧をかけてもアルミニウムの溶解速度に影響がない、(ii) 反応が終了するまで液相は電導性を帯びない、(iii) 反応によって生成する AlCl_3 (実際には CCl_4 と付加化合物をつくって黒カッ色の $\text{CCl}_3^+[\text{AlCl}_4]^-$ となっている) は CCl_4 に全

[†] 有機ハロゲン化物に対するアルミニウムの挙動に関する研究 (第 3 報)

* 新潟大学工学部 (新潟県長岡市学校町)

Faculty of Engineering, Niigata University

く不溶である、また誘導期を零にするためにあらかじめ加える AlCl_3 も不溶である、などの理由でこの反応の (C)~(H) 式に対してもラジカル反応であると考えた方が妥当性が多い。

また、 CCl_4 以外の有機ハロゲン化物、たとえばクロホルム、トリクロルエチレン、ペンタクロルエタンなどにアルミニウムが溶解するさいにも電導度測定が不可能であるので、その溶解機構としてラジカル反応が考えられる。したがって上記反応式は一般の有機ハロゲン化物とアルミニウムとの反応の式として次の (A')~(H') に書き換えられる。

このラジカル反応では、触媒としての AlX_3 は有機ハロゲン化物と付加化合物 $\text{R}^+[\text{AlX}_4]^-$ を生成しているが、これは上述のように不溶であるので固体のまま触媒性を発揮する。したがってアルミニウムの溶解反応が進行するためにはアルミニウムと $\text{R}^+[\text{AlX}_4]^-$ とが接触面をもつ必要があると考えられる。

3-1-2 イオン反応

AlCl_3 は CCl_4 、トリクロルエチレンなど多くの有機ハロゲン化物に不溶で電導性を示さないの、溶解機構をラジカル的であるとした。しかし有機ハロゲン化物が臭化エチル、塩化ブチル、塩化ステアシルなどのハロゲンアルキルの場合にはよく溶けて電導性を示す。そして AlCl_3 濃度がある値以上にならぬとアルミニウムに対する溶解性を示さず、溶解性を示す濃度では溶液は電導性を帯びようになる。したがってこの場合の溶解機構は電導度測定によってさぐりうる。実験の結果はやはりハロゲン化アルミニウムとハロゲンアルキルの付加化合物 $\text{R}^+[\text{AlX}_4]^-$ が反応の主役を演じていることが明らかにされた。しかし、このようなハロゲンアルキルがアルミニウム製品の脱脂や洗浄に使われることがないので、ここでは説明を略する。

3-2 種々の有機ハロゲン化物に対する溶解速度

Stern らは 99.4% アルミニウム板を使い、沸騰 CCl_4 に対して 6.6×10^4 m. D. D. (mg/dm²/day) の溶解速度を実測しているが、著者も 99.5% Al (2S Al) を使って 6.5×10^4 m. D. D. という類似の結果をえた。そしてこの溶解速度はアルミニウム板が全部溶解し終るまで時間の経過によって変化しない。すなわち時間とアルミニウ

(I): CCl_4 沸騰状態 (浴温 85°C)
 (II): $\text{CCl}_4 + \text{O}$ (1:3 モル比溶液) 沸騰状態 (浴温 85°C)
 (III): $\text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{O}$ (1:1.78 モル比溶液) 沸騰状態 (浴温 98°C)
 (IV): $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ 沸騰状態 (浴温 220°C)
 有機ハロゲン化物: 30.0 g, アルミニウム板: 1 枚

第1図 HCl ガスを発生しない場合

ムの溶解量との関係は直線となり、零次反応であることを示す。著者の実験ではさらにトリクロルエチレン、テトラクロルエタン、塩化ブチルなど多くの有機ハロゲン化物に対しても零次反応となって溶解することが明らかにされた。

3-2-1 塩化水素ガスを発生しない場合

CCl_4 , CCl_3 のベンゼン溶液、ヘキサクロルエタンのベンゼン溶液、ヨードベンゼンのそれぞれに対するアルミニウムの溶解速度を第1図に示した。 CCl_4 と Al の反応ではヘキサクロルエタンを生じ、 CCl_4 分子中には H 原子がないので HCl ガスを発生するようなことはない。 CCl_4 のベンゼン溶液と Al の反応では Friedel-Crafts 反応によってジフェニル・ジクロルメタン ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$ あるいはトリフェニル・モノクロルメタン ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ を生じて HCl ガスを発生するかのよう考えられるが、実際にはジフェニル・メタン ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ あるいはトリフェニル・メタン ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ を生成して^{4),5)}、H 原子は固定され、やはり HCl ガスの発生はほとんど見られない。またヘキサクロルエタンのベンゼン溶液と Al の反応では、生成物が何であるかは文献中には見当らず、著者も実験的に確めてないが、やはり HCl ガスの発生は見られない。後述するように HCl にも触媒性がある Al の溶解速度を増大させるのであるが、これらの反応ではいずれも HCl の発生は見られず、類似の溶解速度 $5 \sim 7 \times 10^4$ m. D. D. を示すので、その溶解機構も CCl_4 の場合と類似であると考えられる。なおヨードベンゼンとアルミニウムの反応ではジフェニルを生成し⁴⁾、やはり HI の発生は見られず溶解速度は 7.5×10^4 m. D. D. であるので、溶解機構も上記と同様に考える。

ヘキサクロルエタンは封管中の融点 185°C、沸点 187°C、昇華性の結晶固体であるので、単独で Al と反応

させることは困難である。ただし、亜鉛とヘキサクロルエタンの混合粉末に適当な点火剤を用いて反応させる例⁶⁾がある。すなわち、亜鉛末36%，ヘキサクロルエタン44%，過塩素酸アンモニウム10%の混合物（米陸軍のHC-Mixtureという煙幕剤である）を筒につめて適当な点火剤を用いると、(I)式のように反応して大量の熱が放出される（1200°Cの温度となる）ので生成したZnCl₂が揮発してすごい隠ぺい力をもった煙幕ができるという。

アルミニウム末とトリクロルエチレン、過塩素酸アンモンなどの混合物に点火した実験（某社研究室と著者の研究室の立合い試験）においても1200°C程度の温度上昇が見られ、その反応式は(2)のように推定される。

したがってアルミニウムとヘキサクロルエタンの場合にも(4)式の反応の可能性が考慮されねばならぬ。

そしてAlCl₃の生成熱はZnCl₂のそれより大きいので、アルミニウム表面の酸化皮膜の影響さえ解決されれば(4)の爆発的反応は亜鉛の場合よりおこしやすいと思われる。実際にアルミニウムとCCl₄の反応で爆発事故をおこすことのあるのは(3)によってヘキサクロルエタンを生じ、これが過剰のアルミニウムと反応して(4)式へ移行することがあるからと推定される。

3-2-2 塩化水素ガスを発生する場合

テトラクロルエタン、ペンタクロルエタン、モノクロル・モノブロムメタンのそれぞれに対するアルミニウムの溶解速度は第2図に示したように0.5~3×10⁶m.D.D.となって反応は極めて活発となり、多量のHClガスを

発生する。そしてこの反応中の比電導度を測定してみたが10⁻⁸以下であるので、生成したAlCl₃が溶解してのイオン反応とは考えられない。SternらはCCl₄にHClを飽和するとアルミニウムの溶解速度は35%増加するといひ、その理由として(I),(J)式を考えている。

すなわち前記(A)~(F)の連鎖反応の他に(I),(J)式を併起して溶解速度を増加させると推定している。したがって上記のハロゲン化炭化水素の場合にも同様なラジカル反応を考えれば、この場合にはみずからの分子が分解して多量にHXガスを発生するので、アルミニウムの溶解速度は極端に増大するとして理解できる。

3-3 CCl₄に対する溶解速度

3-3-1 温度の影響

既報¹⁾で述べたように70°C以下では1000min以上を経過しても誘導期の終点には達しない。そこであらかじめAlCl₃を加えて誘導期を短縮しておいて溶解速度を測定した。すなわちアルミニウム板1枚(0.5g), CCl₄ 30.0g, AlCl₃ 0.5gを反応容器に入れ、これを85°Cの恒温槽につけて溶解量を測定し、反応時間は25~500minの範囲に変えて数回の実験をくりかえし沸点の溶解速度を求める。つぎに恒温槽の温度を30~70°Cに変えて同じ実験をくりかえし、それぞれの温度の溶解速度を求める。なお、AlCl₃を加えないで誘導期の終点に達してからの溶解速度と、AlCl₃を加えて誘導期を零にした場合の溶解速度が一致することは、あらかじめ確めてある。その実験結果は第3図に示したように、沸点以下50°Cまでの範囲で温度低下とともに溶解速度はだんだん減ずるが、いずれも零次反応となる。ただし60°C以下では加えたAlCl₃とアルミニウム板との接触部分だけが溶解し、アルミニウム全表面における均一な溶解とはならない。そこで最初の50min沸騰状態にしてアルミニウムの全面を活性化し、その後はそれぞれの温度の恒温槽につけて溶解速度を求めてみた。その測定結果は第4図の

(I): C₂F₂Cl₂·CHCl₂ 沸点以下 (浴温 115°C)

(II): CHCl₂·CCl₃ 沸点以下 (浴温 115°C)

(III): CH₂Cl·Br 沸騰状態 (浴温 85°C)

ハロゲン化炭化水素: 30g

アルミニウム板: 1枚 (0.5g)

第2図 HClガスを発生する場合

アルミニウム板: 1枚, CCl₄: 30g,

AlCl₃: 0.5g

第3図 アルミニウムの溶解量 (50°C~沸点, その1)

アルミニウム板: 1枚, CCl₄: 30g,

AlCl₃: 0.5g

第4図 アルミニウムの溶解量 (50°C~沸点, その2)

CCl₄: 30 g (塩素飽和), アルミニウム板: 1 枚
反応温度: 室温 (22~28°C)

第5図 塩素添加の影響 (室温)

CCl₄: 30 g, アルミニウム板: 1 枚 (0.5 g)
Cl₂: 各温度における飽和度

第6図 塩素添加の影響 (25°C~沸点)

ようになったが, 50~60°C でも均一な溶解が見られ, また 65°C 以上の溶解速度は第3図のものと一致する。

45°C 以下では両方法ともに 500 min 間の溶解量はほとんど認められない。なお沸騰状態における溶解速度は沸点よりわずかに低いものとくらべ, とくに増加してはいないので, 沸騰によるカキマゼの影響はなく温度の影響だけと見られる。

3-3-2 塩素添加の影響

45°C 以下では AlCl₃ を加えて沸騰処理をしておいても Al の溶解が見られなかったため, 塩素を添加してアルミニウム表面を活性化する方法¹⁾をおこなってみた。すなわち塩素飽和の CCl₄ を用い室温で2ヵ月間放置して溶解量を調べた。その結果は第5図のように最初の3日間で 20 mg の溶解が見られ, その後は 30~60 日経過しても 28 mg 程度でそれほど増えない。そしてアルミニウム表面には白色の AlCl₃ を生ずるだけで液は黒色化しない。すなわち室温では AlCl₃ は CCl₄ と付加化合物をつくらないので触媒性を発揮することができないと考えられる。したがって低温では塩素が Al と反応するだけで CCl₄ は反応せず, 反応生成物層を通過してアルミニウム面に到達する塩素分子の拡散速度が律速的になるものと推定される。

そこで低温における塩素分子の拡散の活性化エネルギーを求める目的と, 50°C 以上の溶解に対する塩素の影響を調べる目的で, 塩素飽和の CCl₄ を用い 25°C~沸点までの各温度の溶解速度を測定し, その結果を第6図に示した。45°C 以下ではやはり上述のように溶解量は少な

第1表 アルミニウム溶解の活性化エネルギー

反応温度	CCl ₄			AlCl ₃ 添加
	塩素飽和			
55°C以上	初期反応	2.9 kcal/mol	17.9 kcal/mol	
	終期反応	17.3 "		
50°C以下	48.9 "		—	

い。50°C 以上では初期の反応速度とおよそ 200 min 経過, すなわち反応生成物層を生じてからの終期の反応速度が異なってくる。初期の反応速度は AlCl₃ 添加の場合より大きく, これは AlCl₃ 触媒による溶解と塩素と直接反応することによる溶解とが併起して反応量を増したからと考えられ, 終期の反応速度は初期速度より小となり, これは塩素分子の反応生成物層を通過する拡散速度が小さいので主として AlCl₃ 触媒による溶解だけになるからと考えられる。

3-3-3 Al 溶解の活性化エネルギー

CCl₄ に対する Al の溶解は零次反応であるので, 反応速度 v (m. D. D.) の対数と反応速度の逆数 $1/T$ との関係直線の傾斜から Al 溶解の見掛けの活性化エネルギーを求めることができる。第4図と第6図の実験結果からそれぞれの活性化エネルギーを計算して第1表にまとめて示した。これには, まず 55°C 以上の塩素飽和の初期反応では活性化エネルギーが小さく, 反応が容易に進むこと, すなわち Al と塩素との直接反応が極めて容易におこることを示している。この初期反応によってアルミニウム表面に反応生成物の皮膜層を生成し, この層を通過する塩素分子の拡散速度が小さいので, 終期においては AlCl₃ 触媒による反応が主としておこるようになる。これは終期反応の活性化エネルギーが AlCl₃ 添加の場合の値とよく一致していることから明らかである。

つぎに 50°C 以下の 48.9 kcal/mol はかなり大きい値で反応の進行が困難であることを示しており, 前述のように塩素分子が反応生成物の固体層を拡散する速度が律速過程になっている

と考えられる。なお 50°C 以下では AlCl₃ 触媒による反応をおこなわせることができなかったが, これについては次項で述べる。

3-3-4 Al 溶解の律速過程

前記の連鎖反応の式 (A)~(F) のうち, 付加化合物

第7図 AlCl₃ と CCl₄ の塩素交換反応
 { AlCl₃: 0.5 g } { ○: 黄色着色 }
 { CCl₄: 30.0 g } { ●: 黒カッ色不透明 }

$\text{CCl}_3^+[\text{AlCl}_4]^-$ を生ずる(E)式についてはWallaceら⁷⁾の報告があり、これによると湿気を含みぬ AlCl_3 と CCl_4 は -20°C においても塩素を交換して付加化合物をつくり、 50°C で100%の交換率となる。ところで 2.6×10^{-5} mol という微量の水分が入っても低温では交換率は零となるが、 50°C 以上ではこの阻害の影響は小さくなる。そして交換のさいには黄色または黒カッ色の着色が見られるという。著者がおこなった AlCl_3 と CCl_4 の反応の着色時間の測定は、 50°C 以下では1000 min以上となって測定値がえられず、 50°C ～沸点の範囲では第7図に示したように着色時間が速やかになって交換速度の大きいことを示している。 AlCl_3 は市販品をそのまま使ったので微量の水分はあるものと見られ、この結果はWallaceらの実験と一致している。

この塩素交換反応およびAlの溶解反応がともに 50°C 以下でおこりにくいことから見て、溶解反応の律速過程は付加化合物を生成する反応、すなわち(E)式であると考えられる。第3図の $50 \sim 60^\circ\text{C}$ の実験ではAlと AlCl_3 の接触面だけで溶解が進むが、 AlCl_3 (固体)と CCl_4 (液体)との接触面で塩素交換反応がおこなわれ、生じた付加化合物(固体)がアルミニウム(固体)に接触していれば直ちに溶解反応が進むと見るべきである。そこで溶解反応を進ませるには少なくともAlと AlCl_3 が接触面をもつ必要があるが、第3図の 65°C 以上の実験のようにいったんアルミニウムの全表面で溶解がはじまれば、そこには新たな AlCl_3 が反応によって生成してくるので全表面が絶えず AlCl_3 と接触していることになる。そしてAlの溶解量 x_i は、アルミニウムの表面積 S 、経過時間 t および温度によって決まり、温度 i における速度恒数を k_i (v_i に等しい)とし、表面積 S が t 時間内で変わらないとすれば

$$x_i = k_i S t$$

で示される。

なお、 $\text{CCl}_3^+[\text{AlCl}_4]^-$ から生ずる $\cdot\text{Cl}$ ラジカルはAlの酸化皮膜を通して容易に作用するので、(B)式が反応の律速過程になるとは考えられない。このことは、塩素添加の CCl_4 が低温においても酸化皮膜と容易に反応し、また付加化合物 $\text{CCl}_3^+[\text{AlCl}_4]^-$ (固体)をあらかじめ加えておくと酸化皮膜があっても誘導期が零になることなどから容易に理解できる。

4. 結 論

Alと有機ハロゲン化合物との反応の誘導期を経過した後のAlの溶解速度について研究した。結果の要約を示すと次のようになる。

1) CCl_4 、トリクロロエチレン、テトラクロロエタンなど多くの有機ハロゲン化合物に対して、いずれも零次反応となって溶解することを明らかにした。

2) Alのハロゲン化炭化水素に対する反応の場合はHXガスの発生をともない溶解速度がきわめて大きいことから、ハロゲン化アルミニウムの触媒作用によるラジカル連鎖反応のほかはHX触媒によるラジカル反応の併起を推論した。ただし CCl_4 などの場合はHXの発生をともなわないのでハロゲン化アルミニウムの触媒作用だけとなり、溶解速度は上にくらべ小となる。

3) CCl_4 中へのAlの溶解速度に及ぼす温度の影響を各温度ごとに観察し、 50°C 以上では AlCl_3 触媒による零次反応で溶解速度が大きいこと、 45°C 以下では500 min以上も溶解反応がおこらないことを見出した。

4) さらに 45°C 以下の塩素飽和の CCl_4 ではその見掛けの活性化エネルギーから 50°C 以上とは別の反応律速が考えられ、反応生成物層中の塩素の拡散が支配的であると推論した。

この研究は著者が富山大学工学部浅岡研究室在勤中におこなったものである。ご指導をいただいた浅岡忠知教授に感謝する。また本研究に対して種々ご助言を下された東京工大教授向 正夫先生に深く感謝する。

(1962. 6. 18 受理)

文 献

- (1) 安川, 本誌, **13**, 354 (1962)
- (2) 安川, 浅岡, 本誌, **13**, 387 (1962)
- (3) M. Stern, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **99**, 381 (1952); **99**, 389 (1952); **100**, 543 (1953)
- (4) A. C. Ray, S. Dutt, J. Ind. Chem. Soc., **5**, 103 (1928)
- (5) 浅岡, 中原, 滝川, 森, 日本化学会年会(昭22)
- (6) F. Fiser, M. Fiser, Organic Chemistry; 中西訳, フィザー有機化学(丸善)
- (7) C. H. Wallace, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5275 (1950)