アルミニウムと有機ハロゲン化物との 反応の誘導期について†

安 川 三 郎*

On Induction Period of Reaction between Aluminum and Various Organic Halides Behavior of Aluminum on Various Organic Halides (Report 1)

Saburo YASUKAWA*

Aluminum metal reacts with various organic halides to give aluminum halides at a very slow rate initially. Then the aluminum halide in this reaction system autocatalytically accelerates the reaction itself. So that, it needs an induction period to give the aluminum halide actually. When aluminum or aluminum alloy was washed by various chlorinated hydrocarbon to remove the oily dirt from its surface, much trouble caused from corrosive degradation of aluminum surface or explosive reaction owing to the autocatalytic reaction has been reported.

The present study has been made to prevent this trouble and also to clarify the mechanism of the reaction.

First, several methods of measuring the induction period were examined, from which a new simplified method to measure it rapidly and accurately was proposed.

Then, many experiments were carried out to ascertain the factor which controls the induction period.

As a result, it was suggested that the rate of the halogen radical formation from organic halide by heating was one of the most important factors which had much to do with the induction period.

1. 緒 言

最近実用金属材料として発展をとげているアルミニウムおよびアルミニウム合金の脱脂、洗浄作業に使用される有機ハロゲン化物（たとえば四塩化炭素、トリクロエチレンなど）がしばしばアルミニウム面を腐食したり、ときには爆発的に反応することが報じられている。著者はこれらの事実注目し、この反応を基礎的に解明するとともに前述作業の安全管理に資することを目的としてこの研究を行なった。アルミニウムと有機ハロゲン化物との反応においては、まず反応系にハロゲン化アルミニウムを生成し、これが触媒として働いて反応自体を加速的に促進し、誘導期を経てのちアルミニウム溶解反応が急速に進行する現象がみられる。既往の研究は爆発の原因となる反応機構の基礎研究としては十分でなく、また防災化学的立場からも論議されていない。

本報では、まずアルミニウムと有機ハロゲン化物との

反応に関する既往の研究についての調査結果を述べ、それを基として誘導期測定方法を検討し、また誘導期存在の原因について実験を行なった結果を報告する。なお安定剤添加による誘導期の延長、アルミニウム溶解機構については別報にゆずる。

2. 既 往 の 研 究

2-1 アルミニウムと有機ハロゲン化物との反応

アルミニウムは適当に処理して表面を活性化しないと容易には反応しない。そこで既往の研究としては、高温の乾燥水素気流中でアルミニウム面の酸化皮膜を還元して活性化させる方法¹⁾、水銀を加えてアルミニウム表面をアマルガム化する方法²⁾がある。このとき有機ハロゲン化物として CCl_4 を用いれば次式のようにヘキサクロルエタンがえられるが、

他の有機ハロゲン化物の場合も同様に2分子結合反応によってそれぞれの有機化合物を得ることができる。また反応によって副生する AlCl_3 を利用するのでなく、あらかじめ HgCl_2 ³⁾、 AlCl_3 ⁴⁾、 FeCl_3 ⁵⁾ を触媒として加えておく方法がある。アルミニウムが未処理で触媒が無添加の

† 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1報）

* 新潟大学工学部（新潟県長岡市学校町）
Niigata Univ., Faculty of Eng.

場合には、高温で長時間保たねば容易には反応を開始しない。^{9) 7)}含有水分の影響が大きく、とくに低温(室温)では数カ月の間反応させえない。⁸⁾

以上の1930年以前の研究結果では、いずれも反応を進行させてヘキサクロエタンなどの有機物質を製造することを目的としている。また誘導期の存在に気づくものはないが、1947年浅岡らは未処理の砂状アルミニウムと CCl_4 とを触媒を加えることなく反応させると、自己触媒反応に入るまでに一定の時間すなわち誘導期が存在する事実を見出した。⁵⁾

最近では Stern らのアルミニウムと沸騰 CCl_4 との反応についてのかかなりくわしい報文^{9)~11)}がある。これによると、やはり反応の当初に誘導期が存在することを認めており、この誘導期に対するアルミニウムの酸化皮膜、アルミニウム中の不純物すなわち合金組成としての Mn と Mg, CCl_4 中に溶存する微量の酸素および水分の影響を調べている。そしてこれらはいずれも誘導期延長の原因になるとしている。また誘導期を過ぎた後のアルミニウムの溶解速度に対するアルミニウムの酸化皮膜、 CCl_4 中の酸素、水分、塩化水素、アルミニウム中の Mg, Mn の影響を調べ、さらに反応機構について考察している。反応機構についてはこの Stern らの研究が重要であるが、これは CCl_4 についてだけでなく沸騰状態の実験であり、著者の行なったような広範囲な研究ではない。

2-2 アルミニウムと有機ハロゲン化物との爆発的反応

アルミニウム粉と CCl_4 を含む圧力容器が 150°C に加熱されたときはげしく爆発したとの報告があり¹²⁾、また実験用のボールミル中で CCl_4 にアルミニウム粉を分散させようと試みて、生命ならびに財産を失うような大爆発をおこしたと報じられている¹³⁾。さらにトリクロルエチレンとアルミニウムとの反応で爆発的進行がおこることについての報告がある¹⁴⁾。これによればアルミニウムクズとトリクロルエチレンを 80°C の恒温槽で加熱すると約 1h で液体は暗色に着色し、8.5h で温度は急に 100°C に上昇して液体ははげしく沸騰する。それから約 10min で 500°C まで急昇し、強大な白色の霧の幕を生じ、その幕は近くの地上までおおようになる。霧の生成が緩和して反応混合物は所々輝きはじめ温度はさらに 10min で 1350°C まで上昇したという。

以上は外国文献によるものであるが、わが国においてもアルミニウムまたはアルミニウム合金の切削加工後の脱脂などに多量のハロゲン化炭化水素が溶媒として使用されており、ある工場では小爆発をおこしたと伝えられ、他の工場ではアルミニウム铸件の表面が著しく腐食したといわれている。

2-3 要約および問題点

問題を災害防止にしばって既往の研究を整理すると次のようになる。反応の進行を阻止するには (i) アルミニウムに不純物とくにマグネシウムを入れ、また酸化皮膜をつけておく、(ii) 有機ハロゲン化物に微量水分を含ませるか、酸素を飽和させる、(iii) 反応温度を下げる、すなわち洗浄操作をあらかじめ実験によって決めた安全操業温度以下に保つ、の三つをあげることができる。このうちマグネシウムは製品の価格および用途などによって常に使えとは限らない。また酸化皮膜も価格、用途によってつけないことがある。つぎに (ii) の条件である水分や酸素を飽和させても、高温では完全とはいえない。さらに (iii) の操業温度を下げることは有機ハロゲン化物の洗浄能力を減ずるので有効な方法ではない。したがって既往の研究結果を応用しての安全操業は望めない。そこで著者としては、 AlCl_3 触媒の作用を減殺させ誘導期を極端に延長させるような安定剤の添加が得策であると考ええる。

3. 反応誘導期の測定方法

3-1 CCl_4 およびアルミニウム試料

CCl_4 は市販試薬用 1 級品を乾燥後蒸留しその沸点、密度、屈折率を検して純粋なものとして使用した。またアルミニウムは粒と板の 2 種類を使用した。すなわち粒状は東化工研究室製 (Al 99% 以上, SiO_2 0.5%, Fe 0.2~0.3%) あるいは市販試薬用(和光純薬)をふるいわけして 30~40 メッシュとした。また板状は 2S 規格品の厚サ 1.5mm のものを切断して $5 \times 25\text{mm}$ のリボン型とし A-400 番までの研摩紙でみがき、10% 炭酸ナトリウム、10% 塩酸、水の順序で処理し、 100°C で 24h 乾燥後室温で 48h 以上放置したものを試料とした。

3-2 誘導期測定法の概要

誘導期を過ぎるとアルミニウムの溶解は急速に増加する。したがって測定法としては、アルミニウムの溶解減量または液相中のアルミニウム濃度の急増点を求める方法が考えられる。このうちアルミニウムの溶解減量を求める重量法は Stern ら⁹⁾ が既に行なっているが、これらの方法は操作がかなり複雑である。そこで著者は誘導期を過ぎて液相中に生ずるハロゲン化アルミニウムの付加化合物が呈する暗カッ色ないし黒色の発色をもって誘導期終点を識別する方法を提案し、これが上記方法と比較して簡易迅速で、かつ精度も高いことを認めた。つぎにその概要を要す。

3-2-1 アルミニウムの溶解減量から求める方法(重量法)

板状アルミニウムのうち重量が $0.49 \sim 0.51\text{g}$ の範囲にあるものを選び、正確に計ったその 1 枚と、 CCl_4 30.0g を反応容器(硬質ガラス製の試験管、直径 30mm、長サ

200mm, 内容約110ml) に入れ, 還流冷却器と温度計を付して, あらかじめ85°Cに加熱してある水浴につける。1min 以内で沸騰を開始するので, この時刻を起点とする。ある時間経過後内容物を取り出し, アルミニウム板を水洗乾燥後, 精確に計って, その重量から溶解量を求める。溶解時間を種々に変え, 多数の繰返し実験を行なう。溶解量と時間との関係曲線の屈曲点を誘導期とする。

3-2-2 液相中のアルミニウムを分析定量する方法 (分析法)

この方法では液相の一部を一定時間毎に取りだして, その中に含まれるアルミニウム量をアルミノンを用いて比色分析する。すなわちアルミニウム粒 2.5g と CCl_4 150g の混合物を 300ml の三口フラスコに入れ, これに温度計および還流冷却器を付する。85°Cの水浴につけて沸騰開始を起点として一定時間毎にピペットで内容液 5ml を取り出し, 清浄な小ビンに貯える。このような試料採取は液相が黒変してから, さらに2~3回続ける。採取した各試料にはアルミノン, 酢酸アンモン, グリセリンなどを加えて pH を 7.1~7.3 に保持し, 光电比色計にかけてアルミニウム濃度を求める。そしてアルミニウム濃度急増の時間を誘導期とする。

3-2-3 液相の透過光量を測定する方法 (光度法)

反応液相中を通過する光の量をセレン光電池を用いて測定する。光源として 200W の白色電球を用いスリットを通して光が反応容器の液相の中央へあたるようにする。そして通過する光量を光電池によって一定時間毎に測定する。光電池としては写真用の露出計を代用し, ASA を 100 にあわせて L.V. (Light Value) の読みをとった。誘導期を過ぎて AlCl_3 をわずかでも生ずると, 次式のように過剰の CCl_4 と暗カッ色ないし黒色の付加化合物 $\text{CCl}_3^+[\text{AlCl}_4]^-$ を生ずる¹⁵⁾と誘過光量を減ずるので, この L.V. 急変の時間を誘導期とすることができる。

第1図 誘導期測定法の比較

なお光が誘導期およびアルミニウムの溶解速度に影響を与えないことは, あらかじめ上記の重量法で確かめてある。反応容器は重量法で用いたと同じ試験管または分析法で用いた三口フラスコを使い, 試薬の量および操作方法も上記 (1) または (2) と同じにした。

3-3 誘導期測定法の検討

上記 (1), (2), (3) 法による測定結果の一例を第1図に示した。重量法または分析法では溶解曲線の屈曲点から比較的精度に誘導期 (図中の i 点) を求めることができる。光度法においてもこの i 点付近の時間に L.V. 急変の中心があるので, 誘導期測定が可能である。L.V. 11 では暗カッ色なるも透明, 6~7 では黒色完全に不透明である。正確な誘導期は 8.5~9.5 の範囲にあると思われるが, 着色の程度としては暗カッ色不透明といえることができる。このように光度法は重量法や分析法と同様に比較的精度な測定を行なうことができ, しかも1回の測定で誘導期を求めることができる。重量法ではアルミニウム板の溶解試験を時間を変えて数多く繰返し行なう必要があり, 分析法では一定時間毎に試料を取りだして分析するという繁雑さがある。光度法はこれらに比べ簡便有利で, アルミニウム試料として板状はもちろん, 粒状, 粉状などあらゆる形態について測定可能であることも有利である。

実際の測定に当っては光度法をさらに簡略化することができる。すなわち, 光度法の急変点の時間は液相が暗カッ色不透明になる時間と一致する。したがって単に肉眼で観察して無色透明から急に暗カッ色不透明になる時間を測定すればよい。ここでは CCl_4 についての例を示したが, 他の種々の有機ハロゲン化合物についても同様で, やはり重量法との比較検討による肉眼による観察で十分であることが確かめられた。よって以下に述べる本研究の各実験においては, いずれも肉眼による観察法を用いた。

4. 反応誘導期の測定および考察

4-1 反応誘導期に対する考察

Stern らは Al と CCl_4 の反応に直流電圧をかけて影響のないことから電気化学的には究明できないとしており, 著者も白金極またはアルミニウム極を挿入して直流 50V まで電圧をかけてみたが, 誘導期にもアルミニウム極の溶解速度にも影響がなかった。したがって, この反応はイオン反応ではなくラジカル反応であるとした方が妥当性が大きい。そこで CCl_4 は (A) 式のように解離して遊離ラジカル $\cdot\text{Cl}$ を生じ, これがアルミニウムと反応して (B) 式のように AlCl_3 を生ずると考えられる。(A) 式は吸熱反応である^{15) 16)}ので,

反応の進行には加熱して $\cdot\text{Cl}$ の生成を促進させる必要がある。また一般にラジカル反応に対して、水分、酸素などが阻害作用を示すとされているが、この反応においても有機ハロゲン化物に微量溶けている水分および酸素がハロゲンラジカルの作用を封鎖し、(B) 式への移行を妨げると考えられ、 CCl_4 については Stern らが実験的に証明している。つぎに、普通にはアルミニウム表面に酸化皮膜が存在するので、(B) 式においても AlCl_3 生成に対する障害があると思われる。

以上は既往の沸騰 CCl_4 の研究を基礎として考察したものである。

4-2 CCl_4 と Al の反応の誘導期に及ぼす諸因子

実験装置はこの項目の(1), (2), (5)では 3-2 (重量法)で述べたと同じ硬質ガラス製試験管を使用した。(3), (4)の装置はその実験項目のところで説明する。

4-2-1 酸素、水分添加およびアルミニウムの酸化皮膜

これらについては、Stern らの研究があるが、いずれも CCl_4 の沸騰状態におけるものである。著者は沸騰状態および沸点以下における影響についても実験した。しかしどちらかといえば Stern らの追試であるので、実験の詳細は略し結果の要約だけを以下に述べる。(i) 沸点よりわずかも低いと、これらの因子のうち水分と酸化皮膜の影響が大きく誘導期をほとんど無限時間に近づける、(ii) 沸騰状態では誘導期を数倍に延ばすだけで、その影響は大きくない。すなわち CCl_4 を沸騰することにより、これらの影響を比較的速やかに除去できる。(iii) 酸素については Stern らは誘導期を 2 倍に延ばすことを示しているが、著者の実験では誘導期を大きく延ばすような固有な原因ではない。

第 1 表 ハロゲンおよび塩化水素添加の影響

ハロゲンまたはハロゲン化水素	添加量 g	誘導期 min	解離エネルギー	
			kcal/mol	文献
I-I	0.01~0.5	1 以下	35.1	20)
			35.514	21)
			35.547	22)
			31.6	23)
Br-Br	0.1	1 以下	46.5	24)
			41.2	23)
Cl-Cl	飽和	2 以下	54	18)
H-Br	—	—	85.8	19)
H-Cl	飽和	73	>85.8	—
$\text{CCl}_3\text{-Cl}$	—	73	65	16)
			≥70	15)

Al 粒 0.5 g, CCl_4 30.0 g, 反応温度: 沸点

第 2 図 封管中の反応

4-2-2 ハロゲンおよび塩化水素添加

前記(A)式が反応の律速過程になるものとすれば、ハロゲンラジカルを生じやすい試薬を微量添加しても誘導期は短縮するはずである。ここではハロゲン X_2 から $\cdot\text{X}$ ラジカルを遊離する解離エネルギーが小さいことは利用して、 CCl_4 にこれらを添加して誘導期を測定してみた。その結果は第 1 表に示したが、塩素、臭素、ヨウ素はいずれも誘導期をほとんど零にする。そして比較的低温 (50°C 以上) においても反応しやすく、水分や酸化皮膜の影響はほとんど考慮する必要がない。

また塩化水素の添加では、その解離エネルギーが(A)式より大であるので、誘導期の短縮には有効でないことが確かめられた。

4-2-3 封管中での高温反応

CCl_4 とアルミニウム試料を反応容器中に封じ込めば、浴温を高くして沸点以上での反応も可能である。反応容器としては径 15mm の試験管を用い、これにアルミニウム粒 0.1g と CCl_4 1.0g を入れて内容を約 20ml になるように溶封してしまう (試料を少なくするのは誘導期を過ぎてから爆発する恐れがあるからである)。85, 90°C の反応ではこの溶封試験管をそれぞれの温度の恒温槽中に 100°C の反応では沸騰水につけて誘導期を測定した。また 100°C 以上の実験では、イソブチルアルコール、シクロヘキサノール、キシロールまたはニトロベンゼンの沸騰蒸気中につりさげて反応させたが、それぞれの反応温度は 107, 110, 133, 205°C であった。

温度が高いほど (i) $\cdot\text{Cl}$ ラジカル生成が促進される、(ii) アルミニウム面上の吸着水分の離脱が速やかにおこる、の理由により誘導期はかなり短縮することが期待される。その実験結果は第 2 図に示したが、観察上の現象としては、 107°C 以上では初め液相の沸騰現象が見られ、この間に CCl_4 の気化現象とアルミニウム面の吸着水分の離脱がおこると考えられる。そして 100°C 以下の反応では内容液相は最初より静止状態であって、長時間のあ

Al 粒: 0.1g, CCl_4 1.0g
 (I): 静止
 (II): 260rpm (回転)
 (III): 100回/min (フリマゼ)
第3図 カキマゼの影響

第4図 CCl_4 とベンゼンの混合溶液の誘導期

いた変化が見られない。

この 100°C 以下の場合には反応がかなり遅引し、これは封管中では 85~100°C でも沸騰がおこらず、このような静止状態ではいったんアルミニウム面に吸着した水分は離脱がきわめて困難となるからと考えられる。これに反し 107°C 以上では温度が高いほど誘導期は短縮し、これは温度が高いほど上記の (i), (ii) の原因が併起して反応が促進されるからと考えられる。この実験によっても沸騰する与否かで誘導期の長短に大きな差を生ずることがわかった。

4-2-4 カキマゼ

既述のように沸点よりわずかに低い温度では誘導期は極端に延びる。したがって「沸騰する」ということが誘導期短縮の絶対的因子のように思え、沸騰によって生ずる蒸気が液体よりもアルミニウムと反応しやすいのではないかという疑問がおこる。そこでアルミニウム板を CCl_4 の沸騰蒸気中につりさげて誘導期を測定してみたが、蒸気の供給が十分多い場合でも、液中でよりわずかに誘導期は遅延する。したがって沸騰蒸気がとくに反応しやすいということはなく、前項で述べたようにアルミニウム面上の吸着水分を離脱させるのに沸騰作用を利用しているという考え方のほうが妥当である。

そこで沸騰のかわりに強いカキマゼを行なっても誘導期は短縮するはずであり、このことを確かめるため、以下に述べるような実験を行なった。前項と同じく試料を試験管に密封し、これを恒温槽中に取りつけたガラスカ

キマゼ棒にしばりつける。カキマゼ棒は 260 rpm とし、温度は 85, 90, 95°C に変えて誘導期を測定した。この場合、反応物質は密閉器中にあるので、 CCl_4 の気化は 1 部だけにとどまり、アルミニウム粒は液相中にある。その実験結果は第 3 図の (II) で示したが、比較のため静止状態の結果を (I) で示した。またカキマゼ効果をさらによくするためフリマゼ機を使って密封試験管を約 100 回/min の速度で上下に運動させた。そして、この場合には 60~100°C に変えて誘導期を測定し、その結果は第 3 図の (III) で示した。カキマゼをおこなうと誘導期は静止状態にくらべ、かなり短縮し、沸点以下においても反応させる。

上の実験および前項の実験の結果、(i) 誘導期存在の原因としてアルミニウム面に吸着した水分は大きく考慮する必要がある。(ii) この水分除去には CCl_4 の沸騰によるカキマゼを行なってもよいが、機械的にかきまぜてもよいことがわかった。

4-2-5 CCl_4 のベンゼンによる希釈

CCl_4 がアルミニウムの酸化皮膜層を拡散し、内部の純アルミニウム層に達してから反応するものとすれば、誘導期に対して Fick の拡散法則が適用される。拡散速度は CCl_4 の濃度傾斜に比例するから、この反応に関係のない試薬で希釈すると誘導期が延長するはずである。希釈剤としては、(i) CCl_4 とよく溶けあうこと、(ii) 沸点が CCl_4 の沸点に近いこと、(iii) 微量添加により誘導期を延長させたり、短縮したりする性質のないこと、(iv) アルミニウム面に吸着したり AlCl_3 と反応したりする性質のないこと、などの条件をそなえる必要がある。ここではベンゼンを適当な希釈剤として第 4 図の実験結果をえた。これによると CCl_4 の mol 分率を 0.2 くらいまで希釈しても CCl_4 のみの場合とほとんど変わらない。したがって、拡散速度が反応の律速過程ではない。

4-3 種々の有機ハロゲン化合物とアルミニウムの反応の誘導期

種々の有機ハロゲン化合物からハロゲンラジカルを遊離する解離エネルギーは文献によると、その種類により 40~90 kcal/mol というかなり広い範囲にわかれている。既述の (A) 式が反応の律速過程になるとすれば、この反応熱に相当する解離エネルギーの大小が誘導期の長短に影響するはずである。このことを確かめるため、トリクロロエチレン、テトラクロロエタンなど 20 種類の有機ハロゲン化合物について誘導期を測定した。すなわちアルミニウム粒 0.5g と有機ハロゲン化合物 30g を反応させて誘導期を測定し、浴温を種々に変えて、ある温度以下では

第2表 アルミニウムと有機ハロゲン化物の反応の臨界温度 (その1)

有機ハロゲン化物	分子式	沸点 °C	臨界温度 °C
四塩化炭素	CCl ₄	76.7	76.7
クロロホルム	CHCl ₃	61	61
クロロブromメタン	CH ₃ ClBr	69	69
ジクロロエタン	CH ₂ Cl·CH ₂ Cl	83.5	83.5
臭化エチル	C ₂ H ₅ Br	39	39
塩化 n-ブチル	n-C ₄ H ₉ Cl	78	78
ヨードベンゼン	C ₆ H ₅ I	189	189
ヘキサクロロエタン ベンゼン溶液	CCl ₃ ·CCl ₃ 1:1.78モル比	96	96

アルミニウム粒 0.5 g, 有機ハロゲン化物 30.0 g

誘導期が無限時間に近づくという臨界温度も測定した。この臨界温度測定によれば、必ずしも沸騰状態でなくとも、かなりの低温で反応するものもあって、プロモホルムなどではその融点が臨界温度となる。またジクロロエチレンのように、あらかじめアルミニウムの酸化皮膜を削り、はげしい沸騰状態においても 2000min 以上反応しないものもある。実験結果のうち臨界温度が沸点と合致するものを第2表に、反応が容易で臨界温度が沸点以下であるものを第3表に、反応の進行が困難で臨界温度を求めえなかったものを第4表に示した。

有機物質の解離エネルギーについては Szwarc¹⁷⁾ の総説がある。そのなかからハロゲン化物についてのものを要約すると次のようになる。(i) ハロゲンの種類については Cl > Br > I の順に解離エネルギー小、(ii) ベンゼン核および2重結合の炭素についたハロゲンは解離エネルギーが他のものに比べ大、(iii) アルキル基の炭素数が多いほど解離エネルギーは小、(iv) ベンジル基についたハロゲンの解離エネルギーはきわめて小、(v) 多ハロゲン化物のハロゲン数が多いほど解離エネルギーは小、(vi) ナフタリン核についたハロゲンはベンゼン核のそれよりも解離エネルギーは小、である。これらの解離エネルギーの大小と第2～4表に示したアルミニウムとの反応のしやすきの順位が比較的良好に一致しており、ハロゲンラジカル生成の困難さが誘導期存在の原因の主なものであることは疑いない。

なお、第3表のうちプロモホルム、ヨードホルム、塩化ベンジル、テトラクロロエタンなどは臨界温度よりわずかに高温にすると、その沸点以下で誘導期は零となる。すなわちハロゲンラジカルが生じやすく、その濃度がある値以上になれば直接アルミニウムの酸化皮膜に作用すると考えてよい。

5. 結 論

1) アルミニウムと有機ハロゲン化物との反応に関する

第3表 アルミニウムと有機ハロゲン化物の反応の臨界温度 (その2)

有機ハロゲン化物	分子式	沸点 °C	臨界温度 °C	備 考
プロモホルム	CHBr ₃	150	8	m.p. 8°C
ヨードホルム	CHI ₃	昇華	119	≠ 119°C
テトラクロロエタン	CHCl ₂ ·CHCl ₂	146	102	
ペンタクロロエタン	CHCl ₂ ·CCl ₃	159	102	
ヨウ化エチル	C ₂ H ₅ I	72	69.5	
塩化 n-ステアリル	n-C ₁₈ H ₃₇ Cl	220	210	
塩化ベンジル	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	179	82	
α-ブromナフタリン	C ₁₀ H ₇ Br	281	222	

アルミニウム粒 0.5 g, 有機ハロゲン化物 30.0 g

第4表 アルミニウムと有機ハロゲン化物の反応の臨界温度 (その3)

有機ハロゲン化物	分子式	沸点 °C	臨界温度 °C	備 考
トリクロロエチレン	CHCl=CCl ₂	87	—	AlCl ₃ を加えると反応する
ジクロロエチレン	CHCl=CHCl	60	—	〃
クロルベンゼン	C ₆ H ₅ Cl	132	—	AlCl ₃ を加えても反応しない
ブromベンゼン	C ₆ H ₅ Br	156	—	AlCl ₃ を加えるとわずかに反応する

アルミニウム粒 0.5 g, 有機ハロゲン化物 30.0 g

る既往の研究を調査し、防災化学的解決の問題点を明らかにした。とくに誘導期の存在に着目し、これを延長させて爆発的反応を阻止するような安定剤の発見が得策であるとした。

2) 誘導期測定法を検討し、著者の提案した簡易法が迅速かつ精度も高いことを明らかにした。

3) 誘導期を支配する要因を明らかにするため種々の実験を試みたが、その結論を要約して示すと次のようになる。誘導期存在の律速過程は (A') 式であり、

この式の解離エネルギーの大小によって反応進行の容易さ、すなわち誘導期に長短があらわれる。有機ハロゲン化物の種類により、(i) 解離エネルギーの小なるものでは誘導期は短かく、微量水分やアルミニウムの酸化皮膜は反応阻害の原因とはならない、(ii) 解離エネルギーの中程度のものでは・X 生成の過程、すなわち (A') 式に対して水分および酸化皮膜が阻害作用を呈し、沸騰あるいはカキマゼによってこれらの阻害の原因を排除できる、(iii) 解離エネルギーの大なるものでは誘導期が極端に長く、水分や酸化皮膜の影響も大きい。

誘導期を過ぎると急速に反応が進行するので、爆発防止のためには (A') 式の進行、すなわちハロゲンラジカ

ルの生成を防ぎ誘導期を極端に延長させておくべきである。

この研究は著者が富山大学工学部浅岡研究室在勤中に行なったものである。種々指導下さった浅岡忠知教授に感謝する。また本研究に対し熱心な討論および助言をいただいた東京工大教授向 正夫先生に深く感謝する。

(本研究の一部は昭和36年4月, 日本化学会第14年会で発表した)

文 献

- (1) A. C. Ray, S. Dutt, J. Ind. Chem. Soc., **5**, 103 (1928)
- (2) K. A. Hoffmann, E. Seiler, Ber., **38**, 3058 (1905)
- (3) 有馬, 日本特許, 72943 (昭2)
- (4) G. M. Bartlett, A. P., 800371 (1931)
- (5) 浅岡, 中原, 滝川, 森, 日本化学会年会 (昭22)
- (6) E. V. Zappi, Anales Soc. Quim. Argentina, **2**, 217 (1914); C. A., **9**, 3001 (1915)
- (7) S. G. Sastry, J. Soc. Chem. Ind. (London), **35**, 94 (1916)
- (8) F. H. Rhodes, J. T. Carty, Ind. Eng. Chem., **17**, 909 (1925)
- (9) M. Stern, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **99**, 381 (1952)
- (10) M. Stern, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **99**, 389 (1952)
- (11) M. Stern, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **100**, 543 (1953)
- (12) Anon., Underwriters Labs. Bull. Research, No. 34, 5 (1949)
- (13) Anon., Chem. Age (London), **63**, 6 (1950)
- (14) L. Metz, A. Rödiger, Chem. Ind. Tech., **21**, 191 (1949)
- (15) Miller, Willard (unpublished result); M. Szwarc, Chem. Rev., **47**, 165 (1950)
- (16) C. H. Wallace, J. E. Willard; J. Am. Chem. Soc., **72**, 5275 (1950)
- (17) M. Szwarc, Chem. Rev., **47**, 165 (1950)
- (18) F. A. Henglein, Z. Anorg. Chem., **123**, 137 (1922); **142**, 337 (1925)
- (19) G. B. Kistiakowsky, E. R. VanArtsdalen, J. Chem., Phys., **12**, 469 (1944)
- (20) H. Braune, H. Ramstetter, Z. Physik. Chem., **102**, 480 (1922)
- (21) M. L. Perlman, G. K. Rollefson, J. Chem. Phys., **9**, 362 (1941)
- (22) W. G. Brown, Phys. Rev., **38**, 1187 (1931)
- (23) T. DeVries, W. H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., **49**, 656 (1927)
- (24) M. Bodenstein, P. Cramer, Z. Electrochem., **22**, 327 (1916)

「金属表面技術」13巻9号 目次 (予告)

総 説

電気防食の実際 福 谷 英 二

研 究

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のエーテル類, エステル類,

ニトリル類, アミン類, アミド類添加による阻害作用 安 川 三 郎

ガス浸炭窒化処理鋼の耐食性について 滝 島 延 雄

縮合リン酸に対する金属材料の耐食性について 向 正 夫
佐 治 孝 俊
鷲 塚 孝 俊

吸光光度法によるシアン化銅メッキ液中の銅の迅速速定 長 谷 川 和 男

そ の 他