

第五章 瓦斯の製法及び精製法

§ 11 H_2 Sm.P. = $-257.1^{\circ}C$ Sd.P. = $-252.75^{\circ}C$

A) 電 解 法

KOH の 15% 溶液 (少量の $Ba(OH)_2$ を添加す) を電解して作る. 電解の装置は Cl_2 の項に図示した如きものを用ひてもよい. 但し電極は Ni を用ひる. 又液が空氣と接觸するのを避ける工夫を要する (例へば文獻 (4) 53 頁, 第 25 圖). O_2 が混入するのを防ぐ爲に兩極間に多孔性硝子膜を挿入せるもの或は 第三電極を入れたもの (文獻 (1) 6 頁, 第 9 圖; 文獻 (3) 251 頁, 第 262 圖) もある.

斯くして作った水素を先づ殆ど飽和の KOH 溶液で洗ひ, 次に Pd-石綿 ($400 \sim 500^{\circ}C$) 或は Pt-石綿 ($800^{\circ}C$) を詰めた管中を通過せしめ O_2 を取去り, 最後に P_2O_5 , 或は固形炭酸, 又は液體空氣で乾燥する.

B) ボンベより

ボンベの水素は色々の不純物を含んで居るから精密な實驗に用ひるのは面白くない. その精製法は文獻 (3) 249 頁を見よ. 其他の製法は省略する.

§ 12 O_2 Sm.P. = $-218.6^{\circ}C$ Sd.P. = $-182.9^{\circ}C$

A) 電 解 法

水素と殆ど同様.

B) ボンベより

少量の CO_2 , H_2O , N_2 及 H_2 を含む. 精製法は H_2 と同様である.

§ 13 N_2 Sm.P. = $-210.0^{\circ}C$ Sd.P. = $-195.8^{\circ}C$

A) 大量を要する場合は空氣或はボンベ中の N_2 (約 2% の O_2 を含む) 中の O_2 を熱せる Fe 或は Cu ($650^{\circ}C$), 又は $Cu + Ammoniak$, ピロガロール等で除去して用ふればよい.

B) 非常に純粋な N_2 はアザイドの分解により得られる即ち下記の如きアザイドを先づ真空中で分解温度より少し低い温度で乾燥せしめ且同時に吸着せる空氣等を除去する. 然る後温度を徐々に上昇せしめ分解させる.

分解が始まつた後は少し温度を下げてやるとアザイドは徐々に且規則正しく最後まで分解する. 併し下手をすると爆發する恐れがあるから一時に多量のアイザドを用ふる事は危険である.

第 四 表

アザイド	分解温度 ($^{\circ}C$)
Na	280
K	360
Ca, Sr, Ba	約 110

§ 14 CO Sm.P. = $-205.1^{\circ}C$ Sd.P. = $-191.4^{\circ}C$

CO の發生精製には通常次の如くする. フラスコ中に濃硫酸 (S.G., 1.84) を入れ油浴で $120^{\circ}C$ に熱し之に上部の滴下漏斗より蟻酸 (95%) を滴下して徐々に CO を發生せしめる. 此の濃硫酸の代りに純磷酸を使用しても好結果を得るが此時には約 $140^{\circ}C$ 位に温度を上げないと CO の發生が極めて緩徐である. (硫酸の場合には H_2SO_4 が CO によつて還元せられ, SO_2 の如き

不純物を含むと云はれてゐる。) 精製には先づ KOH の 55% 溶液の洗滌瓶を三本通し、次には之に 3~4% のピロガロールを溶かしたものの三本、更に濃硫酸二本、を通し最後に五酸化磷で乾燥す。

最初水流ポンプで以上の装置内を真空とし然る後 CO を発生せしめ之を再び水流ポンプで減壓し再び CO を発生せしむ。初めの 10~12 回は此の方法を繰返して系内を洗ひ清浄にし最後に本實驗に用ひる CO を発生せしめる。斯くして得たる CO は分析(鹽化第一銅アムモニア溶液による吸収法)によつて 100% の純度のものである事が判つた。

§ 15 CO₂ Sm.P. = -56.7°C (5Atm.) Sub.P. = -78.5°C

- 1) CaCO₃ 又は MgCO₃ の熱分解
- 2) NaHCO₃ の H₂SO₄ による分解.
- 3) CaCO₃ の HCl による分解.
- 4) NaHCO₃ の熱分解.
- 5) 市販液狀炭酸

A) CaCO₃ 或は MgCO₃ の熱分解

一端を封ぜし燃焼管の如きものに、粒狀の鹽を密に充填し、他端を丁字管に結び、其一は水銀マノメーターに、他は 2 本の CaCl₂, 2 本の綿管 P₂O₅ に連絡す。最終端は丁字路とし、一方は捕集瓶に、他方は真空ポンプにつなぎ、第一に真空とし、次に徐々に加熱す。發生氣體は最初は發生器の洗滌に用ひ、其後は真空ポンプの路を閉じて捕集瓶に向はしむ。

伴生不純物: CaCO₃ の純度に従ふ。

B) NaHCO₃ の H₂SO₄ に依る分解.

煮沸せし水 10 立を CO₂ 氣流中に冷却し、之に 1 Kg の NaHCO₃ を溶解せしめ、其の水溶液の上に 20% H₂SO₄ を滴下する。20% H₂SO₄ の容器には Kipp 装置の CO₂ を CuSO₄, 輕石片; 醋酸クロム又は 15% 鹽酸々性三鹽化チタンを通じて豫め CO₂ を以て飽和せしめておき、然る後活栓を以て NaHCO₃ 水溶液上に滴下する。NaHCO₃ の分解して生ずる CO₂ は乾燥 NaHCO₃ を通りて 2 本の濃硫酸、40 cm の Cu の燃焼管の暗赤灼熱に至り O₂ を除去し、遂に硫酸、P₂O₅ にて乾燥して捕集瓶に至る。本法にては發生系統の空氣置換が完全に行はるれば製品は純良なるを期し得る。

C) CaCO₃ の HCl による分解.

大理石を始め小塊片に碎き、之を稀 HCl にて數分洗滌して汚物の表面に附着せるものを除去し、次に之を Kipp 發生器へ納む。HCl (1:1) の CO₂ 飽和、空氣驅除には發生器の上孔より大理石小片を投ず。

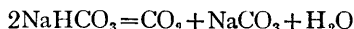
伴生不純物: 空氣, 水分, SH₂, HCl 等

精製法: NaHCO₃ 又 KHCO₃ 小塊を充填せる U 字管, CuSO₄ を輕石に浸漬乾燥せるものの U 字管, 赤熱せる Cu を有する燃焼管を通過す。尙空氣は初操作に於て充分に除去するや否やにて精製法に難易あり。液化法を要する場合は B.P. -99°C の部分を分別す。

D) NaHCO₃ の熱分解.

(A) の方法と全く同様に行ふ。加熱は管の端部より次第に開孔部へ向つて行ひ、NaHCO₃

の分解に伴ひて發生する H_2O を前方へ送り出す様にして、燃燒管の破裂を防ぐ。此の時燃燒管の破裂は良く注意して居ても往々にして起ることであるから、此の部分のみはパイレックス硝子の方が安全である。 NaHCO_3 の純品を以てし、真空操作空氣排除が完全に行はれれば、純粹の CO_2 を收穫する事が出来る。



上記反應は閉鎖系内であると可逆的に進行するのであるから加熱より室温にもどつた場合右→左の反應が起るから此の爲の注意が必要である。尙筆者の使用せる此の方法による發生及精製操作を御参考までに示せば下記の如くである。

一端を封ぜしフラスコ(パイレックス硝子製)に、粉狀の NaHCO_3 を密に充填し、他端を T 字管に結び、其一は水銀マンオメーターに、他は CaCl_2 及二個の濃硫酸洗滌瓶を通して乾燥し、更にパイレックス管内に詰められたる還元銅を約 300°C に熱した中を通し、後再び三個の純濃硫酸洗滌瓶を通し、最後に三個の P_2O_5 管を通すことにより充分乾燥されたる精製 CO_2 を得た。(物理化學の進歩 8, 89, (1934) 参照)。

E) 市販液狀炭酸より

ポンベより極めて細心に噴出孔を開き、噴出氣體を精製装置へ送入す。大體に於て 98—99% の CO_2 である。噴出孔と捕集個所との間の空氣は、 CO_2 を以て充分に置換されてある可きである。又時に空氣の混入を嫌はざる場合には噴出孔に麻袋の如きをかけて、孔を急に開きて炭酸雪をとることもある。炭酸雪は其儘適宜の器に入れて徐々に蒸發氣散せしむ。

伴生不純物：少許の空氣、 CO 、 H_2S 、 SO_2 等

精製法：2 本の醋酸クロム、 KHCO_3 塊の U 字管、濃硫酸、Cu 赤熱管を経る。流速毎時 10 立以下。

以上に於て大體實驗室に於ける二酸化炭素の製法を擧げた。多量に常用に製造するには CaCO_3 の HCl 又は H_2SO_4 による分解法が用ひられ、純粹に得るには (A) 及び (D) が採られる。

尙製法に關しては、文獻 2), 4)

一般性質に關しては、E. L. Quin and C. L. Jones, *Carbon Dioxide* (1936) を参照せられたい。

§ 16 NH_3 Sm.P. = -77.7°C Sd.P. = -33.4°C

極度に乾燥したものを必要とする以外は次の方法で製するのが最も便利である。乾燥劑としては曹達石灰、粒狀 KOH 、金屬 Na 等のアルカリ性のものを使用する。 P_2O_5 は豫め充分乾燥した NH_3 を極度に乾燥する時のみ用ふ。 CaCl_2 は化合物を作るため使用しない。

A) 濃水溶液より

約 2l のフラスコに市販の濃アムモニア溶液を入れ徐々に熱し、先づ大體の水分を取るため氷鹽の寒劑で冷却し次に曹達石灰、苛性加里の管を通じて第一のトラップに液體空氣で捕集する。次に N_2 及び O_2 を除くためこれを高眞空に引く。(液體空氣の溫度では NH_3 の蒸氣壓は無視出来る程小さい。) 次に液體空氣を CO_2 寒劑にかへるか、全然寒劑を除いて最初の 1/3 を蒸發させて捨て中間で溜出する 1/3 のみを液體空氣で冷した第二のトラップに凝縮し最後の 1/3 は捨てる。かゝる操作を二三回繰返へした後 Na を入れたトラップ (CO_2 寒劑) に液化し長時間放置す。 Na は液體アムモニアに溶けて濃青色を呈する。この時 H_2 を發生する故更に液體空氣で固化し高眞空に引く。

以上の操作で注意を要するのは豫備乾燥の充分でない瓦斯を Na 上に液化すると急激に H_2 が発生して危険である。又分溜用トラップの内管は液體に浸らぬ程度に短いものを使用する。多量の NH_3 を oil pump で引くと oil をいためるからこの時は水流ポンプを使用し、間に乾燥剤を入れて水蒸氣の逆流を防ぐ。又 P_2O_5 に NH_3 を多量に通ずると急激に發熱し容器を破損する恐れがある。(文献1参照)

B) ポンベより

製法により純度に差異があるが H_2 と N_2 から合成したものは殆ど純粹に近いといはれてゐる。ポンベが手に入る時はこの方法が最も便利である。精製、乾燥は大體 A) と同様にすればよい。液速を調節するためには苛性加里飽和溶液又は水銀を最初に潜らせればよからう。

§ 17 Cl_2 S.n.P. = $-101.5^\circ C$ Sd.P. = $-33.8^\circ C$

A) $KMnO_4$ に依る HCl の酸化



粉末狀 $KMnO_4$ 上に濃鹽酸 (比重 1.10) を滴下して Cl_2 を發生せしめる。多少の O_2 の混入するのを防ぎ得ないから、純粹のものが欲しい時は後に眞空蒸溜をする必要がある。

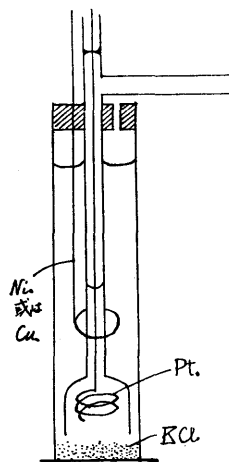
B) 電解に依る方法

KCl の飽和溶液を HCl で酸性にしたものを電解する (Bodenstein, *Z. Elektrochem.*, **22** 204 (1916)). 出て來た Cl_2 は暗黒中で H_2O と H_2SO_4 で洗ふ。

注意—陰極たる Ni 或は Cu の輪は圖の如く可成り上の方にあげて H_2 が Cl_2 へ混入するのを防ぐ必要がある。若し H_2 が混入すると單に瓦斯が不純になるのみならず Pt の下端が液と離れる時に爆發を起す危険がある。斯くして得た鹽素は更に數回眞空蒸溜して精製するがよい。

C) 少量の純粹な Cl_2 が必要な場合には $AuCl_3$ ¹⁾ 或は無水の $CuCl_2$ ²⁾ を眞空中で熱して酸素を含まないものを得る事が出来る。

- 1) Coehn u. Jung, *Z. physik. Chem.* **110**, 705 (1924); v. Warthenberg u. Henglein, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 1003 (1922).
- 2) Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 770 (1929); Loeb, *Phys. Rev.* **35**, 184 (1930).



第三圖

§ 18 CH_4 Sm.P. = $-182.6^\circ C$ Sd.P. = $-161.4^\circ C$

(1) CH_3I の $Cu-Zn$ カップルによる還元¹⁾ (2) CH_3MgI の水による分解²⁾ (3) CH_3COONa の熱分解³⁾ (4) CO と H_2 との接觸還元⁴⁾ (5) Al_4C_3 と H_2O との反應⁵⁾

いづれの方法によるも不純物(他の炭化水素, 水素, 其他) の混入が避けられないので, 精製には特に注意を要する。精製法は引用文獻に記してある。

文 献

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) Gladstone & Tribe, <i>J. Chem. Soc.</i>, 45, 154 (1884). 2) Tissier u. Grignard, <i>Compt. rend.</i>, 132, 835 (1901). 3) Schorlemmer, <i>Chem. News</i>, 29, 7 (1874). 4) Sabatier-Reid, <i>Catalysis in Org. Chem.</i>, p. 144 N. Y. D. Van Nostrand Co. (1923). | <ol style="list-style-type: none"> 5) Campbell & Parker, <i>J. Chem. Soc.</i> 103, 1293 (1913).
Matignon, <i>Compt. rend.</i> 145, 675 (1907).
窪川, 物理化學の進歩, 5, 81 (1931). |
|---|---|

§ 19 C_2H_4 Sm.P. = $-169^\circ C$ Sd.P. = $-103.7^\circ C$

通常次の二方法に依る。詳細は Klemenc, Moser, 四方等を見よ。

1) 脱水剤又は脱水觸媒によるエチルアルコールの脱水

2) 亜鉛による臭化エチレンの分解

2) の方法は極めて純粋なエチレンを與へるが、多量の氣體を得るには適しない、1) の方法も脱水剤として磷酸を用ふる時は純粋なものが得られる。但し此の場合反應の溫度に注意しないと目的が達せられない。即ち溫度が低いとエチレンの外に多量のエーテルを生じ、又溫度が高過ぎると反應系が炭化して黒褐色に着色する。ピロ磷酸を用ふる方法は斯かる副反應を防ぐに最も便利である。(L. Moser u. F. Lindinger, *Monatsh. Chem.* **44**, 141 (1923); 外山, 物理化學の進歩, **9**, (原) 119 (昭和10年)。

孰れの場合も氣體の精製には最後に液體空氣で凝縮分別することが必要である。此の操作に就いては特に Klemenc に詳しく記載されてゐる。

文 献

1) A. Klemenc, *Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen* (1938).

2) L. Moser, *Reindarstellung von Gasen* (1920).

3) W. Espe und M. Knoll, *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik* (1936).

4) 四方敬一, 氣體製法化學

第六章 眞空及び高壓

§ 20 圧 力 計

壓力計はその用途に應じて千差萬別で、その一々について經驗がないから述べられないが、その代表的なものとして第五表に擧げるものがある。

第五表は電子工學講座第一卷の“高眞空工學”によつたもので、各々に就いて該書を参考にされたい。その中私の經驗した二三の壓力計に就いて御參考までに申上げる。

A) マクレオド壓力計に就いて

取扱ひが簡単で何等技術的困難がない爲に大變に調法な氣壓計である。ピラニゲージ, Ionization gauge 等の相對的な manometer は常にこれによつて補正する必要がある。この manometer の缺點は測定に要する時間が比較的に長くかゝる爲に速い變化に應じきれないこと、大きな dead space を生ずる點である。尙鹽素等の水銀を侵すガスには使用出来ない。大體の構造は第四圖に示す如くで更に複雑なものもあるが餘り用ひられて居ない。

これを作るには相當多量の水銀を要する。理論的には水銀の量の多い程正確度を増すが實際水銀が多いとこれを押し上げるのに時間を要して却つて取扱ひにくくなる。壓力測定の範圍によつて水銀の量を加減する必要があるが、普通 150 cc~200 cc に A の容積を定めるのが便利かと思はれる。

BB' の毛細管は豫め太さのよく揃つたもので曲つてをらぬものを二本自分でよく吟味して擇んで置く、低壓 10^{-3} ~ 10^{-5} を測定するには、その直徑は大體 0.8~1.0 mm 位のものが適當である。餘りに細いと低壓をよむには便利であるが水銀が途中で切れて毛管中に残る恐れがある。B の長さは長ければ測定の範圍を増し得るが 15cm 位が手頃である。 10^{-1} ~ 10^{-3} mm を