

第五章 瓦斯の製法及び精製法

§ 11 H₂ Sm.P. = -257.1°C Sd.P. = -252.75°C

A) 電解法

KOH の 15% 溶液(小量の Ba(OH)₂ を添加す)を電解して作る。電解の装置は Cl₂ 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)。O₂ 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。

斯くて作つた水素を先づ殆ど飽和の KOH 溶液で洗ひ、次に Pd-石綿(400~500°C)或は Pt-石綿(800°C)を詰めた管中を通過せしめ O₂ を取去り、最後に P₂O₅、或は固体炭酸、又は液体空氣で乾燥する。

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 O₂ Sm.P. = -218.6°C Sd.P. = -182.9°C

A) 電解法

水素と殆ど同様。

B) ボンベより

小量の CO₂, H₂O, N₂ 及 H₂ を含む。精製法は H₂ と同様である。

§ 13 N₂ Sm.P. = -210.0°C Sd.P. = -195.8°C

A) 大量を要する場合は空氣或はボンベ中の N₂(約 2% の O₂ を含む)中の O₂ を熱せる Fe 或は Cu(650°C), 又は Cu+Ammoniak, ピロガロール等で除去して用ふればよい。

B) 非常に純粹な N₂ 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ザイドを用ふる事は危険である。

§ 14 CO Sm.P. = -205.1°C Sd.P. = -191.4°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°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°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 H₂SO₄ が CO によつて還元せられ、SO₂ の如き

第四表

アザイド	分解温度(°C)
Na	280
K	360
Ca, Sr, Ba	約110

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 CO₂ を発生せしめ之を再び水流ポンプで減圧し再び CO₂ 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淨にし最後に本實験に用ひる CO₂ を発生せしめる。斯くて得たる CO₂ 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) 市販液状炭酸

A) CaCO₃ 或は MgCO₃ の熱分解

一端を封ぜし燃焼管の如きものに、粒状の鹽を密に充填し、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 による分解。

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 発生器へ納む。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す。

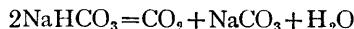
伴生不純物: 空氣、水分、SH₂、HCl 等

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

の分解に伴ひて発生する H_2O を前方へ送り出す様にして、燃焼管の破裂を防ぐ。此の時燃焼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、此の部分のみはバイレツ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ば、純粹の CO_2 を收穫する事が出来る。



上記反応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→左の反応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(バイレツクス硝子製)に、粉状の $NaHCO_3$ を密に充填し、他端を T 字管に結び、其一は水銀マノメーターに、他は $CaCl_2$ 及二個の濃硫酸洗滌瓶を通して乾燥し、更にバイレツクス管内に詰められたる還元銅を約 $300^{\circ}C$ 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) 參照)。

E) 市販液状炭酸より

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、孔を急に開け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、文献 2), 4)

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

§ 16 NH_3 Sm.P. = $-77.7^{\circ}C$ Sd.P. = $-33.4^{\circ}C$

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。乾燥剤としては曹達石灰、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剤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真空中に引く。(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 寒剤にかへるか、全然寒剤を除いて最初の 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。かかる操作を二三回繰り返へした後 Na を入れたトラップ (CO_2 寒剤) 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真空中に引く。

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 H₂ 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 NH₃ 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 P₂O₅ に NH₃ を多量に通す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) ボンベより

製法により純度に差異があるが H₂ と N₂ から合成したものは殆ど純粹に近いといはれてゐる。ボ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 Cl₂ Sm.P. = -101.5°C Sd.P. = -33.8°C

A) KMnO₄ に依る HCl の酸化



粉末状 KMnO₄ 上に濃鹽酸(比重 1.10)を滴下して Cl₂ を發生せしめる。多少の O₂ 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真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 で酸性にしたもの電解する (Bodenstein, *Z. Elektrochem.*, **22** 204 (1916))。出て來た Cl₂ は暗黒中で H₂O と H₂SO₄ で洗ふ。

注意—陰極たる Ni 或は Cu の輪は圖の如く可成り上方にあげて H₂ が Cl₂ へ混入するのを防ぐ必要がある。若し H₂ 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。斯くて得た鹽素は更に數回真空蒸溜して精製するがよい。

C) 小量の純粹な Cl₂ が必要な場合には AuCl₃¹⁾ 或は無水の CuCl₂²⁾ を真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. dtsch. chem. Ges.* **55**, 1003 (1922).
- 2) Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 770 (1929); Loeb, *Phys. Rev.* **35**, 184 (1930).

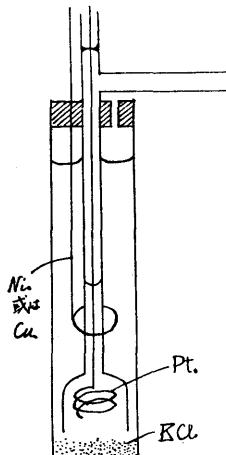
§ 18 CH₄ Sm.P. = -182.6°C Sd.P. = -161.4°C

(1) CH₃I の Cu-Zn カツプルによる還元¹⁾ (2) CH₃MgI の水による分解²⁾ (3) CH₃COONa の熱分解³⁾ (4) CO と H₂ との接觸還元⁴⁾ (5) Al₄C₃ と H₂O 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。精製法は引用文献に記してある。

文 献

- | | |
|--|--|
| 1) Gladstone & Tribe, <i>J. Chem. Soc.</i> , 45 , 154 (1884). | 5) Campbell & Parker, <i>J. Chem. Soc.</i> 103 , 1293 (1913). |
| 2) Tissier u. Grignard, <i>Compt. rend.</i> , 132 , 835 (1901). | Matignon, <i>Compt. rend.</i> 145 , 675 (1907). |
| 3) Schorlemmer, <i>Chem. News</i> , 29 , 7 (1874). | 窪川, 物理化學の進歩, 5 , 81 (1931). |
| 4) Sabatier-Reid, <i>Catalysis in Org. Chem.</i> , p. 144
N. Y. D. Van Nostrand Co. (1923). | |



第三圖

§ 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) の方法は極めて純粹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粹なものが得られる。但し此の場合反応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 に詳しく述べてゐる。

文 献

- | | |
|--|--|
| <p>1) A. Klemenc, <i>Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen</i> (1938).</p> <p>2) L. Moser, <i>Reindarstellung von Gasen</i> (1920).</p> | <p>3) W. Espe und M. Knoll, <i>Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik</i> (1936).</p> <p>4) 四方敬一, 氣體製法化學</p> |
|--|--|

第六章 真空及び高壓

§ 20 壓 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“高真空中學”によつたもので、各々に就いて該書を参考にされたい。その中私の経験した二三の壓力計に就いて御参考までに申上げる。

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か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雜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