

ニツケルの精製法と珪素及 硫黄の塩化物の製法に就て

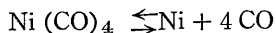
31. 9. 6

奥 原 哲

1. ニツケルの精製法

在來の化学実験書の金属の部門では金属元素の化合物の物理的・化学的性質を取扱っている部門が比較的多く是等の金属製法の発表されたものが比較的尠く Li, Na, K, Mg, Al は陽性強いし酸化され易い爲めに是等元素を金属状態として実験室で得ようとするのは殆んど不可能に近い。一方 Cr, Mn, W の様な陰性強い元素は Goldschmidt 法で得られ W の場合には WO_3 を水素ガスの氣流を通して還元する方法があるが相の変化から見ると固相から固相への轉向である。

原子、番号 28 の Ni は一酸化炭素と結びついて $Ni(CO)_4$ ニツケルカーボニル となり常温で (B. P. $43^\circ C$) の無色透明の液体である。然もその液体を $200^\circ C$ に熱すると分解されて Ni と CO とになる。



此の温度で可逆反應である。液相から固相と氣相が成生しその固相に純粹の Ni が折出する。尙 Ni は應用方面は合金としてはニツケル鋼、ニクロム電氣工学方面では最初の誘導率が高い事は周知の事實である。

Ni と CO を通づればニツケルカーボニルが成生されることはよく見受けられるがその実験室に於ける實際操作方法があまり記載されていないから当実験室で試みた方法を参考迄に記して見る。

材料の Ni は実験上主要なる出発点にあたるもので反應速度を大ならしめる爲めに粉末状を理想とするが厚さ 5mm のニツケル板を研磨機にかけて粉状にしたが摩擦熱の爲め酸化され所要の分を得んとするには至難である

ので市販の酸化ニッケル Ni_2O_3 を用いることにする。

通ずる気体は水ガスを通ずるが不純物として炭酸ガス窒素酸素等の混入免れ得ないから別々に精製した一酸化炭素と水素ガスを通ずる。



実験装置を図示すると次の様にする。

先づ三つの部分に分ける。

- I ガス発生機
- II 反応管
- III 排気ガス処分装置

I の部を A・B の二つに分ける。

A の方は水素ガス発生装置で中型のキップ装置粒状亜鉛約 150gr. 入れる。稀硫酸 (3 : 1) を入れ a. は両方開きの硝子製活栓である。

X は濃硫酸 300 c.c. を広口瓶に底部から $\frac{1}{3}$ 程入れる。水素発生の出口の所に活栓 a₂. を取付ける。

B は一酸化炭素発生装置で 500 c.c. 入り枝付フラスコに市販の粉状修酸を 100 gr. を固体のまま入れる。フラスコの口には 50 c.c. の分液漏斗を挿入した護謨栓を差込む、漏斗には濃硫酸 40 c.c. を入れる。

Y には 6 N の苛性加里水溶液を入れガスの流出口には活栓 b, をつける。

C は 500 c.c. 入り広口瓶で濃硫酸 200 c.c. を入れその口には水素及酸化炭素を通ずる硝子管を貫いた護謨栓をはめる。その護謨栓に直角に曲一げた硝子管を差し込んで置く。この瓶は両者のガスの流速を測定す。流速計の役をも兼ねさせる。

D は硬質燃焼用硝子管 (外径 22 m.m. 内径 20 m.m. 長さ 400 m.m.) である。

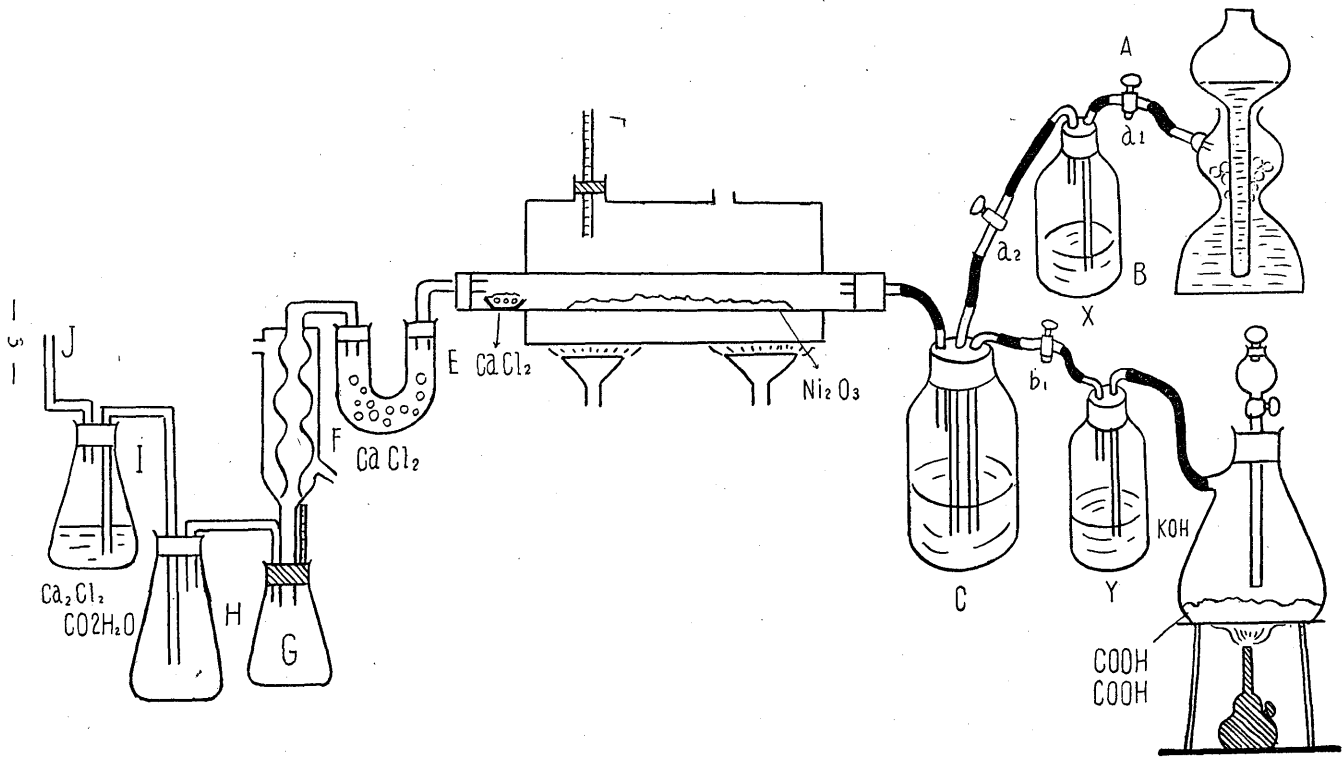
硝子管の中央の部に直接酸化ニッケル 10 gr. を長さ 6~7 cm.m. に亘つて入れる。

中央部にはブリキ製保温函をかぶせ加熱中の熱の逸散を防ぐ目的と成るべく恒温にする爲めに設け又上部には温度計を挿入する。

左部の口には管の中に入り得る様にブリキ製の船型容器に塊状塩化カルシウムを入れる。

管の両端には硝子管を通した護謨栓で抑える。ブリキ製の函の底部を魚尾型拡焰器で徐熱する。

ニッケル精製実験装置図



Eは水分吸収用の塩化カルシウム入りのU字管である。

Fは長さ約 10 c.m. の小型冷却器でその下部には護謨栓を通して 50c.c. 入りの三角フラスコに接続させその護謨栓には溫度計及び曲つた硝子管(排氣用)を通す。

Gは 50 c.c. 入りのよく乾燥して濕氣を充分取り除いておく。

Hは直角に曲げた硝子管を二本通した護謨栓を300c.c.入りの三角フラスコに挿入する。

Iは過剰の一酸化炭素吸収用の $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2 \text{CO}_2 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液 200c.c. 入れた 300 c.c. 入りの三角フラスコである。排氣管には上部に向つた曲管 J を備えつける。

$\text{Cu}_2 \text{Cl}_2 \text{CO}_2 \text{H}_2\text{O}$ は市販の $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2$ 200 gr と NH_4Cl 250gr を水 750 c.c. に溶かしその水溶液を充分振盪してその容積の三分の一の比重 0.910 のアムモニア水を入れて濾過しその濾液を使用するに當つて一酸化炭素の吸収を充分ならしめる爲めに直径 6m.m.位の螺旋狀に巻いた径 1m.m.の銅線を溶液中に浸しておく。(此の水溶液 1 c.c. は一酸化炭素 16 c.c. を吸収す)

★ ★ ★

実験操作

a₁ b₁ を閉ち a₂ を開く。A のキップの装置の上部の入口から稀硫酸を入れその液面が亜鉛粒の下部を浸す程度に a₁. を開閉して水素ガスの發生を加減す。接触の各部分の漏洩ないかを注意深くして検討す。

J の部分には逆様にした試験管をあてて溜つたガスに点火して鈍音が發生したら水素ガスが一樣に行渡つた事が判り実験に着手し得る。

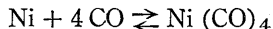
a₂ を閉ち b₁ をひらく。次に分液漏斗の活栓を徐々に捻つて濃硫酸を滴下しておき、同時に C 瓶の二つの硝子管の中一酸化炭素の流れを氣泡數に依つて毎秒 2~3 泡になる様に一酸化炭素發生器の下部を徐熱し 3~4 分して J に逆様にした試験管を差し込みそれに点火して青紫色の焰を出して燃え出したら一酸化炭素が充滿したわけである。b₁ は元に戻す。

a₂ を開きキップ装置中の稀硫酸の液面が亜鉛粒の下部に浸る様に a₁. を調節し J で前と同様に水素充滿か否かのテストを行い其後直ちに燃焼管を徐々に加熱する。使用バーナーは二個、溫度は 250°C に保つ。

水素ガスの流速は C の処で毎秒 3~4 泡として約 5 分間通す。

Fには 5°C~10°C の水を通す。

次に一酸化炭素を多く通じなければならぬが



の示す通り Ni 1 mol に対し CO が 4 mol で標準状態に於て 4 気圧にして通さねばならぬが目下の処高压装置は到底至難であるからその代り気体の発生を旺盛ならしめなくてはならぬので C で流速を毎秒 6~7 泡とて猛烈に通ずる。約 10 分間程で F の内部に少量の水蒸気過剰の一酸化炭素瓦斯状のニッケルカーボニーが G に溜るが 20~25°C で G の内部のガラス壁に微細な還元されたニッケルの細微な粒子 (径 0.2mm~0.1mm) の密着するのを確認した。

此の際過剰の一酸化炭素は J で吸収され更に過剰の部は炭酸ガスとして J で点火され発散させる。

参 考 交 献

1. 理論応用 無機化学 864頁

亀高樫本共著

2. Lehrbuch der analytischen Chemie (F. P. Treadwell) 670頁

★ 市販の酸化ニッケルは三酸化ニッケルで Ni_2O_3 の化学式を持ち濃鼠色である。

附記 I 活栓には極く薄く白色ワセリンを塗つた。

II 護謨管と硝子管との接觸の部分に硝子管の端には膨らみをつくつておいた。

III 還元及び化合に与る酸化ニッケル粉状は更に適当な攪拌装置を用いたならば更に有効に行われたらと思う。

IV 拡散性強い水素はともかくとして爆鳴性強い一酸化炭素吸収剤及び更に余分の部分を燃焼する方法で衛生的にも安堵して実験を完遂し得る事である。

塩化珪素の製法

珪素の塩化物には SiCl_4 Si_2Cl_6 Si_3Cl_8 があるが此処では四塩化珪素を製する実験を試みる。

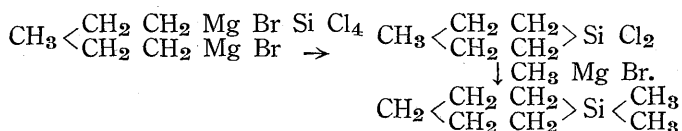
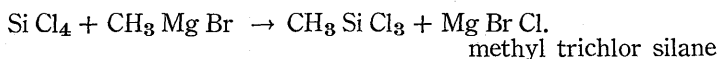
塩素の原子番号は 17 でM殻の 3s, 3p に 2, 5, と云う様に外殻電子の配合になつて通常実験室に於いて取扱われるハロゲン瓦斯であるが空気より重く腐蝕性強い爲めに嫌悪され勝ちであり仮令取扱われても外殻に 1s 2s 3s

1 図の電子のある化合力の強い元素である H, Li, Na, K, Cr 等と安定な化合物をつくる。

周期律表の各周期の中央部にある外殻に 2, 2 とある陽性元素ともなり陰性元素ともなる C, Si の化合についての実験は炭素の場合にとにかくとしてあまり試みられていない。

炭素の塩化物は CCl_4 として知られているがそれより原子番号8増えた珪素の塩化物の製法は実験書にはあまり見受けられないが容易に採取されたので其の経過を記して見る。

塩化珪素は有機珪素化合物を誘導する役を演ずる意味で此方面の製造部門に於ける重要性を持つて居る。其の反應は次の様である。



四塩化珪素の製法は普通二通りある。

I 珪素を元素の状態で塩素ガスを直接通す方法であるが普通珪素を入手するには少しく困難であり反應としても平凡なるものである。

II の方法は純粹の無水珪酸を炭素で還元した形にして乾燥した Cl_2 を通す方法で今の場合此の方法を実施することとしその反應は次の様である。

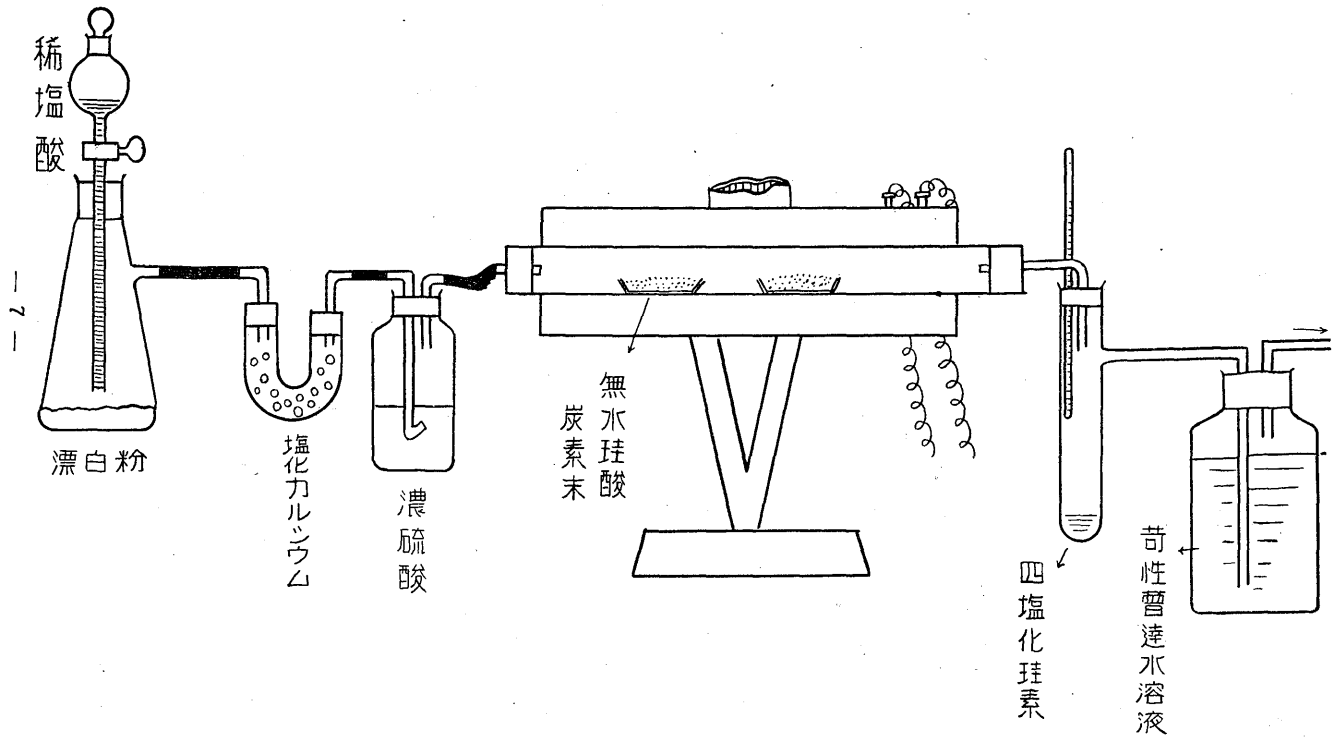


成生される SiCl_4 の B.P. は 58°C で空気入りの冷却器で冷却し過剰の塩素ガスを 6N の苛性曹達水溶液に吸収させる方法である。

★ ★ ★

実験の操作方法

四塩化珪素の製法の図



実験装置を図示すると次の様である。

次の三つの部分から成立つ

- I 瓦斯発生装置
- II 反應管
- III 過剰ガス処分方法

Aは枝付き 500cc 入り三角フラスコに 50cc 入りの分液漏斗を嵌めた護謨栓を差し込む

Bは水分吸収用の塩化カルシウム入れたU字管太さ径 15m.m. 高さ約 15 cm 両肘の巾約 10cm.

Cは濃硫酸約 100cc. 入れた脱水用瓶

Dは内径 2 cm 外径 2.4 cm 長 40 cm の素焼燃焼管を入れた環状電気炉で管の中には磁製ポート二個に乾燥した無水珪酸と炭素粉末 (20 gr : 6 gr) に混合して 100~150° C 2時間空気で乾燥充分ならしめたものを入れる。

Eは枝付の試験管で空冷でその口には溫度計を差込んでおく。その管の底部に四塩化珪素を集める。

Fは 6N の苛性曹達水 液で過剰の塩素ガスを吸収させその他の硝子管は排氣用である。



操作方法

各々の接続の部分を緻密にして氣體洩れない様にする。

燃焼管を空にして両端の護謨栓を嵌めAの方から塩素を発生させCの中の濃硫酸の泡の数は毎秒 1~2 秒約 10 分間放置する。

Eの背後には白紙或は白いタイルを置いて塩素が充分E Fに迄來たのを見る爲めに用う。

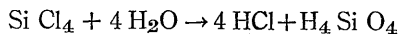
電気炉は 400~500 に約 10 分間加熱する。

次に乾燥した無水珪酸と炭素粉末 (脱色素用) を入れた磁製ポートを注意して管の中央部に前後揃えて入れる。

塩素の流出速度毎秒 5~6 にして 10 分間 電気炉 700~800°C. 加熱するとEの試験管には先づ淡い霧の様な白煙が発生し暫時にして淡黄色粘調性液体が待られる、溫度 55~56 C である。

これが粗製の四塩化珪素で採取量凡そ 2c.c. 四塩化炭素は元々無色透明の

液体だが護謨栓過熱の爲め不純物の爲めに着色したと思はれる。
水及アムモニア水を少量加えると白色溷濁して四塩化珪素の分解されることを示す。



磁製ボートの中の試料をよく攪拌して表面を新しく反應させる様にしたら
もつと採取量も増加することが出来ると思う。

Eの試験管に発生する靄は過剰の塩素と反應後のCOとの混合後化合して
COCl₂が生成するものと考えられるから(B. P. 8°C)今後この部の管
は褐色に着色した試験管用いたらよいと思う。

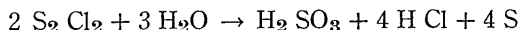
燃焼管は少しく短かかつた爲めに塩素が出口の護謨栓を侵蝕し加熱の爲め
に一層激しくなつた形跡ある様である。今後耐塩素性耐熱性の護謨栓に代
わるパッキングが望ましいと思う。

電氣燃焼炉は径 25mm. 長さ 300 m-m 電圧 100 volt 電力 1000 watt のも
のを使用した。

塩化硫黄の製法

塩化硫黄の製法

原理的には熔融している硫黄に乾燥した塩素を通するのであるが一般の化学
実験書及学生の化学実験に於いては此の瓦斯の実験は割合に避けられて
いるようであるし硫黄との化合物としての塩化硫黄(S₂Cl₂)の取扱はあ
まりない様であるから紹介する。塩化硫黄は



で示される通り水分の爲めに分解されるので特別な装置を凝らすのである。

材料の部

市販の硫黄粉末をよく空氣乾燥器に入れ 90~100°C に一時間乾燥させる。
其後冷却後約 50gr. を乳鉢に入れてよく摺り潰す。

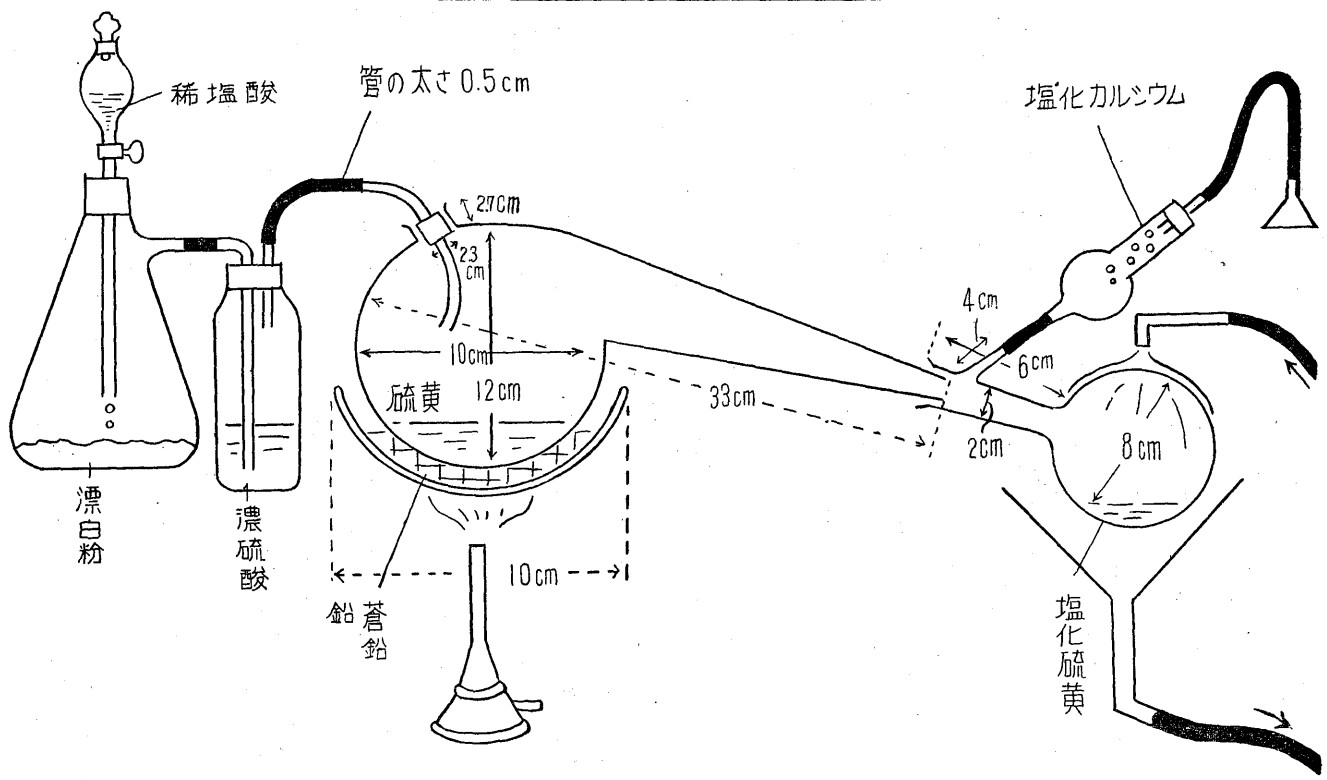
乾燥せる塩素を得るには塩素ボンベからか晒粉に稀塩酸(3:1)を滴下し
途中に濃硫酸(比重1.84)の中を通す。

反應させる設備は硬質性硝子の特殊型のレトルト及び受器を用いる。塩素
導入のレトルトの入口及び出口は瓦斯導入管の口及び受器と緻密な摺合せ
にしておく。

受器の径 8 c.m. 程の丸底フラスコで枝付とし其先端には長さ 10 c.m. のカ

塩化硫黄の製法の図

— 10 —



ルシウム管をつけその管の端にビニール管をつけその端に漏斗をつけ室外に出しておく。

硫黄熔融用のバスは家庭で使用する径 10Cm の白色珪瑯のボールを使用しその中に鉛 250gr. 蒼鉛 500gr. を入れて共融させると 120 に保たれ引火の虞れ権脂使用の時の如く燻る心配なく安堵して操作することが出来た。

塩素発生器は 1000 c.c 入り枝付フラスコに漂白粉 50 gr. を秤量し 50 c.c 入り分液漏斗を挿入し稀塩酸 (3:1) を滴下す。

乾燥瓶には濃硫酸を瓶の底部から三分の一迄入れる。

実験方法

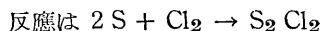
乾燥硫黄粉粒をレトルトの入口の周辺に附着せぬ様にしてレトルトの底部に入れレトルトの出口のところにフラスコ受器をとりつけると共に摺合せの所には白色ワセリンを出来るだけ少量附着せしめ少しく抑え軽く一回轉して全面に行き互る様にする。図の様に直角に曲げた硝子管から冷却用水を受器の上部に流し冷却され不要になつた水は漏斗に集めて流す様にする。

白色ボールの中のバスを徐熱し熔融し始めたならその金属面をレトルト底部に触れさせ硫黄の熔融せる状態を見測らつて塩素を送入させるが硫酸相の中の瓦斯気泡数は毎秒 2~4 泡にする。その程度に分液漏斗の活栓を加減させる。数分後に受器中に帯褐黄色の塩化硫黄が得られる。

成生量約 3 c.c.

受器の枝管にはカルシウム管をつけ空中の水分と遮断せしめ導管は全部ビニール管を用いカルシウム管ビニール管漏斗の次に接続せしめ他端を室外に出してある。

得られた塩化硫黄は褐色試薬瓶に入れ暗処冷処に保存す。



本実験に於いて特記しておきたいことは

- I 熔融浴には蒼鉛と鉛を共融せしめた
- II レトルトの入口、出口には完全に近い緻密な摺合を用いた。
- III 瓦斯の誘導にはビニール管 (内径 5m.m) を用いると護護管を用いる場合より硬化し難い。
- III 排氣用に漏斗を附着したビニール管をつけて実験室外に放出させた。

V 摺合の間に滲透した塩化硫黄が分解した硫黄が附着して例えばレトルトの出口と受器とが離れ難くなつた場合には長さ 1 c.m 位のバーナーの焰でゆるく一回轉させ乍ら熱するとすぐ両者離れる。

Okuhara, Tetsu

Preparation of Pure Nickel by Mond's Method and
Chloride of Silicon and Sulphur

Résumé

These following chemical reaction are described in most chemistry text books theoretically, but are not well noted experimentally or practically. These experiments are treated very carefully especially as to the apparatus for exhausted gases.

In most chemical reaction at chemistry, many reactions are as follows:

solid phase+liquid phase→gas phase

gas phase+gas phase→gas phase

liquid phase→gas phase.

★ ★ ★

The first reaction leads the pure nickel powder as solid phase from nickel carbonyl as gas phase at 200°C.

This method is called as Mond's method.

★ ★ ★

The second reaction is as follows.

It is avoidable to have the experiments as to the chlorine as gaseous state due to its poison, but this silicon-tetra-chloride is able to be obtained easily as shown

pure dry chlorine gas mixture of carbon powder and silicon anhydride→silicon tetra chloride (heated at 700-800 in electric combustion furnace).

This substance is the starting material in silicon industry especially it is very treated carefully to drive out the excess chlorine to the tube including the strong aqueous solution of sodium hydroxide.



The third reaction is chemical change between sulphur powder and dry chlorine. I paid my attention to the chlorine gas as exhausted one alike to same above-mentioned case, and melting lead and bismuth as metal were used as the reagent keeping constant temperature at 120°C.

The two contact surfaces-inlet and exit at retort are prevented from decreasing by the corrosive gas. The poisonous excessive gas is driven out of the room by means of vinyl tube connecting the small funnel at its end.