

# 四エチル鉛と鉄五カルボ ニールの製法に就て

奥 原 哲

## I 緒 言

最近急速に内燃機関の発達に伴い液体燃料が多量消費され従って制爆剤として鉛のアルキル化された化合物が頻に使用されるに至った然も機関のピストンの往復運動の繁くなる時一層本品の要求されるところであり広い意味で負触媒である。

実験室で有機化学の実験として Grignard の反応としてマグネシウム、エーテル塩化エチルから  $\text{Cl Mg C}_2\text{H}_5$  をつくり塩化第一鉛を作用させ  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  をつくることは知られている。従来の実験書には日常生活に深い関係ある物質に関しては見逃されているのに鑑み日常の内燃機関に関係ある時本品を今述べた方法に依らず広く工業的に行はれる方法を実験室で採取する実験を披露しておくことにした。

されど該品は有毒と云うより猛毒と云うのが適當でその気体を吸うても液体を触れても脳中枢を冒す事から取扱殊に大切である。(一般に金属  $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$   $\text{Zn}$  のアルキル化合物は猛毒である)。

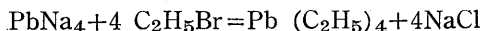
1923<sup>(1)</sup>の年米国で最初大規模に製造されるに当り各大学研究室、会社研究所の協力により得られたがこれを製造されるに当り本品に依る災害防止委員会が開かれてあることが報ぜられてある。

此の様な生活に密接な關聯ある物質が唯單に猛毒なる為採取敬遠されたることなきにしもあらず、当実験室で従来の工業的方法による操作・経過を茲に紹介報告するわけである。

## Ⅱ 実験の方針

上述の文献には、 $\text{PbNa}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ とから四エチル鉛を得られているが、これには触媒を使はなくてできる。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ の代りに、臭化エチルを用いると反応遂行の為 Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を必要とする。

本実験では後者を撰びて行うた。



実験を二つの部分に分け

- I 最初鉛と金属ナトリウムから合金  $\text{PbNa}_4$ をつくる方法である。
- II 得られた  $\text{PbNa}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  Pyridin を用いて目的の  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ をつくる方法である。

## Ⅲ 装置の説明

1. 合金  $\text{PbNa}_4$ をつくること。

Aは中型キップの装置で容器の内部には硝子綿を入れて粒状亜鉛を落下せぬ様にしておく、水素ガス発生装置である。

Bは濃硫酸入れた普通のガス洗滌瓶でありガス洗滌の外流れる気流の泡の数に依り水素ガスの発生状況を見る。

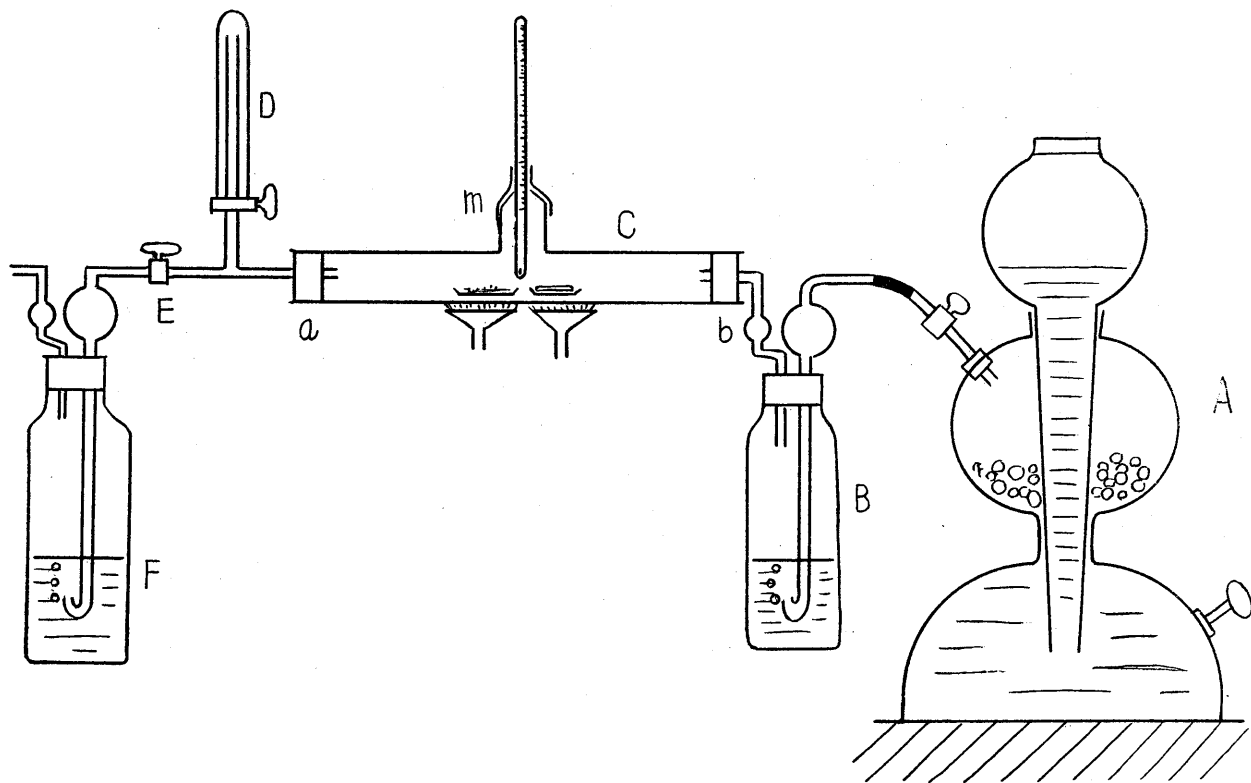
Cは長さ35cm外径24mm、内径20mmの硬質ガラスの燃焼管で中央に横管を附しそれに200°Cの温度計を差込んでおく、管の左右両端中央部分も緊密な組合せにしておく。

D、Eは普通の活栓でありDは上向きにしておいて試験管をかぶせておく。

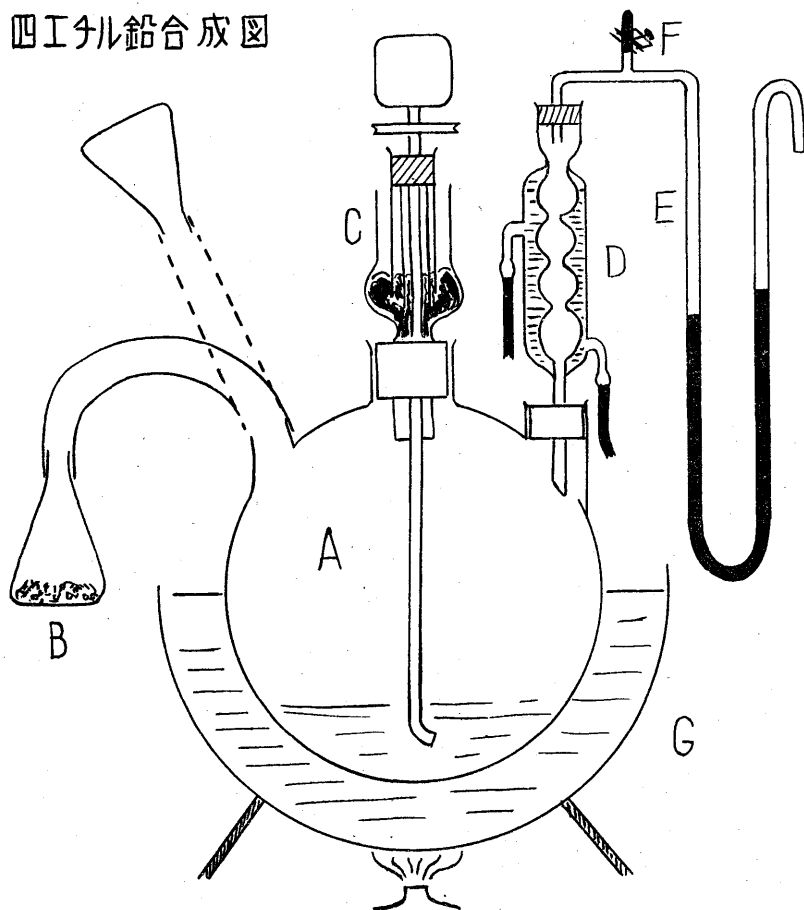
Fは濃硫酸入れた洗滌瓶で水素ガスの発生状況を見る。

2. 四エチル鉛をつくること。

# $\text{PbNa}_4$ 製法圖



四工ヲ鉛合成図



Aは300cc入りの三口丸底フラスコである。

Bは50cc入りの三角フラスコで 径15mmのビニール管 150mmに接続しフラスコの一つの口に接続させる。

Cはフラスコの上部中央の口で水銀入れた攪拌器に $\frac{1}{12}$ H.P.のモーターの軸に直結せしめる。

Dはフラスコの最後の口に接続させた長さ、200mmの凝縮器で上端には護謨栓にEなる曲管のマノメーターをつけておきEには水銀入れておく、Fの側管には螺子のついたピンチコックつけた護謨栓つけてフラスコ内の圧力を加減す。

GはAをのせた水浴である。

#### IV 実 験 操 作

合金 $\text{PbNa}_4$ をつくること。

1. 長さ8cmの陶製のボート二個をバーナーの上で1時間加熱し内部の有機物、水分をとりデシケーター中で冷却す。

厚0.5mmの鉛板を切り約9grをとり巾2m長さ20mm位の細片に切断す。

次に金属ナトリウム4grの細片を最外部の殻をとりナトリウムの部分を3mm×3mm×20mmの細片に切る。

二個のボートに分けてナトリウムの細片と鉛の細片を入れるが底の方にナトリウム片を入れ上部に鉛片をのせておく。そして直ちにデシケーターの中に入れておく、後之をとり出し燃焼管の中央に硝子棒で押して中に入れる。最初水素ガス発生さすのに活栓Dを閉ち活栓Eを開いてキップの装置の中に稀硫酸を入れ水素ガスを発生させその前に各部の活栓の緊密になっているかを確めておく、次に充分気体の洩れること無きを見たなら約5分間程水素ガスを通じEを閉ちDを開きそれに乾燥した試験管を倒立せしめて水素を集めマッチで点火せしめてその爆鳴音が鈍かった時には次の操作にかかる。

次に水素ガスをBの硫酸の液の中で1秒につき2〜3泡の程度で水素を通しつつボートの下部を魚尾灯2個で焰の高さ 1cm 程度にして焰の上端を燃焼管から

5mm程度にはなして徐熱す。

3〜4分間で両者が熔けその時の温度は  $155^{\circ}\text{C}$  である。そして熔融面がどす黒い色から金属光沢におびる位にゆっくりと加熱せしめる。表面が金属光沢を帯びてから10分間程加熱せしめたら後火気を去り其の間に相変らず水素を通じて後温度計が  $25^{\circ}\text{C}$  に降下したらボートを取り出しデシケーターの中で冷却さす。

(此際液態で空中にとり出すことは絶対厳禁)

次に乾燥した模造紙の上に熔融後冷却した合金を入れたボートを取りボートの底を上向けにして底部を金槌で叩くと鉛とナトリウムが均一に共融している部分はよく割られるから割れた塊は金槌で細くなるように打ち砕く。

此時あまり強く叩きつけない様に特に叩きつけ過ぎると発火の虞あるから慎重にたたき大体 径1mm 程度の粒につぶしてから乾燥した蒸発皿に入れてデシケーター中に保存する。

## 2. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ をつくること。

次に合成の図においてフラスコの中へ  $38^{\circ}\text{C}$  で蒸溜した臭化エチール35ccを入れピリジン2ccを触媒として入れ攪拌器を動かす。

Dの冷却管に水を通しFのピンチコックを締めておく。

次にGの水浴の水を徐ろに熱す。

Bの三角フラスコには前もって先きにこしらへた  $\text{PbNa}_4$  を入たてビニール管で接続して  $\text{PbNa}_4$  が空気(酸素)に触れて酸化するのを防ぐ。

次に  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  が沸騰したら1時間半かかってB内の  $\text{PbNa}_4$  をビニール管を傾け乍らフラスコ内に入れ充分攪拌させ右端の圧力計を 5mm 以下としておく、その中にフラスコ内部の液相が茶褐色になりかけたら反応熱によって暖まるから水浴をとり除き攪拌し乍ら室温で1時間放置す。

更にフラスコ内の茶褐色の液と過剰の  $\text{PbNa}_4$  をとりて普通の水蒸気蒸溜を施すと未反応へ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  が最初にとび出し、後受器に帯褐黄色の水溶液の部分をその下部に淡黄色の水に不溶性の液相が得られた。水溶液は 200cc 程得られたが微アルカリ性であったがこれはピリジンが触媒として作用し未反応の部分が水にとけたものと思う。

これらの液体を分液漏斗に移して水より重い部分を取ったら 10.1ccとることが出来た。それを塩化カルシウムと共に 100cc 入りの三角フラスコに入れて一昼夜設置微かに黄色をした液が得られ更にこれを真空蒸溜して 20mm で  $91^{\circ}$  で沸騰する粘性の液体 16g が得られた独特の重苦しい臭気を有し蒸発皿にとり火をつけると徐々に燃え煙が器壁に這う様に拡って行くのを認めた。

これで水に不溶性、引火性、20mm/ $91^{\circ}\text{C}$  の沸騰点（正しくは 19mm/ $91^{\circ}\text{C}$ ） $\text{S.G.}=1.60$  であることが判った。これで  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  が得られたと思うが抽出量が尠く更に加圧したらもっと多量にとれたと思うが毒性劇しい故これ以上進めることを歇めておいた。

前述の様に触媒なしで  $\text{PbNa}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$  とから得られる方法もあるが  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  は沸点  $10^{\circ}\text{C}$  であるため常温では大層蒸発し易くなかなか取扱至難である為め  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  を用いる方を選んだわけである。

①の参考文献は 1954 Dec The Journal of Chemical Education.:

Tetraethyl Lead: A product of American Research.

千谷利三著 無機化学

# 鉄五カルボニール の 製 法

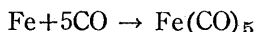
## I 緒 言

鉄は一酸化炭素と直接間接に結びついて $\text{Fe}(\text{CO})_5$   $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$   $\text{Fe}(\text{CO})_4$ の組成を持った化合物をつくる性質があるがこれらを総称して鉄カルボニールと云う。

これらの鉄カルボニールの中で最も重要なものは鉄五カルボニール $\text{Fe}(\text{CO})_5$ で他のものはこれの分解によって作られる。

## II 実験の方針

純粋な鉄を細粉状にして  $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$  で  $\text{Hg}3\text{cm}$  の圧力で一酸化炭素を通づるのであるが之は



の反応は常圧常温でもこの反応は進む筈であるからこの式で示される通り  $\text{Fe}$  1mol に対して一酸化炭素5molなる為に 5気圧に圧縮して反応させなくてはならぬが幾分なりとも加圧  $\text{Hg}3\text{cm}$  程度の圧力の下で上記の温度で一酸化炭素を作用させた。

## III 実験の装置

Aは500w.電熱器で 10A100V のスライダックに接続させ加熱温度を調整す。

Bは一酸化炭素発生用の側管附1000cc入三角フラスコで上部の口には 50cc入りの分液漏斗Cをつけた護謨栓を嵌めてある。

Cは分液漏斗 (50cc入り)

Dは 50gr. の苛性加里を水 50cc に溶かした水溶液を入れて炭酸ガス吸収用に当ててある。

Eは脱水用の濃硫酸を入れておく。

Fは水銀入れた圧力計でガス流通管に接続す。



Gは直径24mm 内径20mm 長さ35cmの硬質ガラスの燃焼管で両端を摺合せとして又中央部には側管を設く。

HはG管の中央にあり200°Cの温度計を入れた摺合せの側管がある。

Iは長さ20cmのリービッヒ氏冷却管でその上部の口には燃焼管の左端と連絡せしめ200°Cの温度計を挿入す。

Kは50ccの三角フラスコでこの中に目的の鉄五カーボニールを採取す。

Lは300cc入三角フラスコでこれには次のフラスコMの中の液の逆流してKの中に入るのを防ぐためである。

Mは300cc入りのフラスコで、塩基性塩化第二銅の水溶液250cc入れてある。

Nはガラス管の尖端をとがらして過剰の一酸化炭素を傍のブンゼンバーナーからの口火と接近させて燃焼せしめる様にする。

#### IV 実験の方法

長さ8cmの陶製ボート2個をとりバーナー上で灼焼せしめ乾燥させてデシケーターで冷却、次に純鉄(99.96%)の細粉状のものをよく爽雑物ないものを10grをとり二個のボートに分けて入れる。そして燃焼管の中央部におき右端の栓をする。

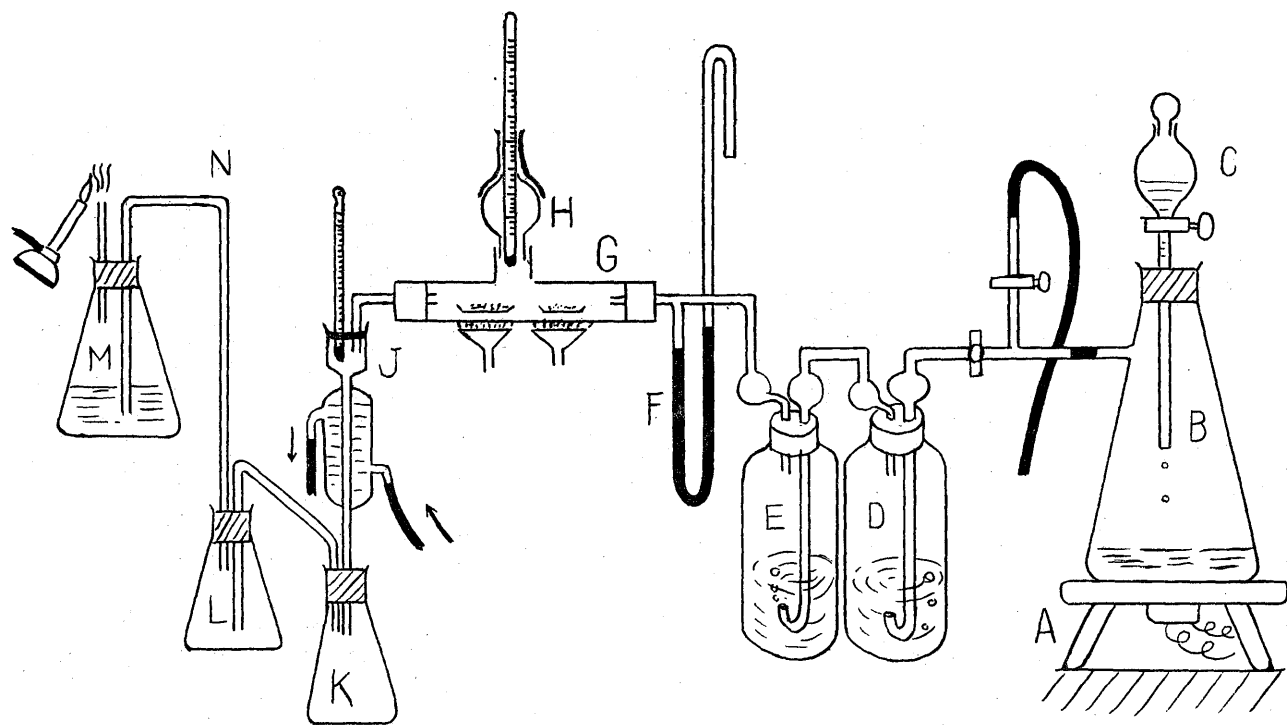
Bには 硝酸200gを入れCには濃硫酸を入れ滴下す。それと同時に電熱器を30~50Voltにして徐熱す。

一酸化炭素のガス発生はEのところの気泡の発生が消えなくなったら大分出てくる証拠だから続いてAを熱し同時にMの液中の気泡を見Nの硝子管の口に火をつけ充分一酸化炭素発生を確めておく、これを充分にしておかぬとGの管の中で爆鳴の虞あるからである。充分管内に一酸化炭素充滿せること確めてからその下部に魚尾燈二個でゆっくり熱し約15分間で170°Cに達せしめる。

勿論此間にIには水を通しておく。約30分間に190°CになりFの圧力差を物差で測定すると28mm程度に達するがこの時B内の圧力に注意しておく要あり。

その内にIの冷却器の上部の温度計103°CでKの三角フラスコ内に微かに微

# 鉄五カルボニール製法概略図



黄色の液が 3.4 滴落下するのを見受け更につづけて採取せんとしたが B の圧力増大してくるのでこの所で打切らざるを得なかった。この時下のマノメーターには圧力差の変化は殆んど見受けられなかった。

K 内の微かな液体は火を近づけると微かに燃えるところから  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  である上とが確かめられた。

## V 結 論

本実験には圧力を加えなくてはならぬ為め有毒なガスの加圧されたものは実際取扱上色々困難に伴い加熱により加圧される時には一層劇しく反応進むものでその為め特に本実験では終了後は B と D との間に主要活栓を設け更にそれと B との間に側管に副活栓を備え一酸化炭素発生中止と共に前者を閉ち側副活栓を開き外気にガスを放出する様にした。尚本実験は加温加圧の条件の下ではあったが常温常圧では 60% も一酸化炭素を含む石炭ガスが鉄管中にある場合には幾分微量でも鉄管の内壁を  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  に変化せしめている X と考えられるわけであるが併し生成物が引火性である為めに燃焼性ある石炭ガスには影響ないわけである。又これは  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  と同じ様に制爆剤として用いられることあったが前者の沸騰点  $200^\circ\text{C}$  にくらべて  $102.9^\circ\text{C}$  であるために幾分制爆には弱点があるわけである。

## Résumé

### Preparation of Lead tetraethyl and Iron pentacarbonyl.

#### I Preparation of Lead tetraethyl

Lead tetraethyl is well known as antiknocking agent.

It is manufactured in a large scale in America at 1923 by dint of University, Laboratory and Company Works.

It is prepared from  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Mg, and  $\text{PbCl}_2$  at laboratory.

But I scarcely succeeded to produce by  $\text{PbNa}_4$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  and pyridin at our Labaratory, But amount of yield is very small.

At this case I can get some liquid heavier than water, apt to burn and higher boiling point.

#### II Prepration of Iron pentacarbnyl.

Ni, Co and Fe carbonyl compounds are known.

I can get Iron pentacarbonyl by the method of Iron powder heating at a burning-tube during flowing the dry carbonmonoxide at  $170^\circ$ .

It burns well and is transparent liquid.