

# チシアン及びアゾベンゼン ヒドラゾベンゼンの製法

奥 原 哲

## I 緒 言

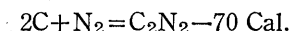
最外殻に4ケの電子を持つ炭素原子と最外殻に5ケの電子を持つ窒素原子との結合せるシアンは一分子としては存在せぬが2つ集って常温に於てガス状で存在し単分子の形としてはイオンに匹敵する状態として存在す。

週期表では第四族及第五族の代表的な元素として元素相互の組合されたものであるがあまりこの化合物の製法其他の性質については毒性強烈なためかあまり扱はれていないが当実験室に於ては在来の方法で採取した方法を特別に安全な操作を施して得られた概略を披露して幾分たりとも斯界に関係ある諸士の参考の資料ともなれば幸と思う。

## II 実験の方針

(1)  
文献の一つからは

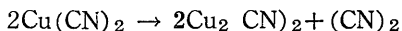
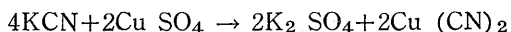
i 少量ではあるが熔鋇炉の中でコークスの中の炭素と空中の窒素とが高熱状態において



の吸熱反応に依って得られる事が記載されているがこれは単に採取される一の実事としての一例である。

ii 次に Au, Ag, Hg 等の重金属のシアン化合物を熱すると  $Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$  として得られる。

iii 当実験室ではシアン化カリの濃厚の水溶液に硫酸銅水溶液を加えて得られるシアン化第二銅  $Cu(CN)_2$  の黄褐色沈澱を更に分解して得られた  $Cu_2(CN)_2$  と  $(CN)_2$  が生じての  $(CN)_2$  をとらへることである。



### Ⅲ 実験の装置

Aは2000cc入り三角フラスコ口頸の外径は3cmである。

Bは300cc入り分液漏斗及直角に曲った主管C及び枝管Dをつけ（各々にコックつけてある）一つの蓋に封入してその蓋とAの三角フラスコの口頸とは緊密な摺合せになっている。

分液漏斗の上部及下端には E. F の活栓を附してあることは勿論であり分液漏斗の硝子管の尖端はAのフラスコの底部から約 3cmのところに達せしめる。

Gは径3cm長さ40cmの硝子管で中には清浄な脱脂綿 5gr に硫酸銀の飽和水溶液（2gr を 150ccにとかす）に浸してよく絞りて硝子管の内部に入れる硝子管の下端の護膜管栓に挿入せる硝子管は下端に湾曲せしめる様にしておく。

HはAの三角フラスコを載せる水浴で大型のものを使用する。

J K は共に径3cm 幅10cm 高さ75cmのU字管でJの右方にKの左方には各々活栓 L及Mが附られてある。

Nは径1cm全幅6cm高さ10cmのU字管で

右の口には  $-70^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  範囲で  $1^{\circ}\text{C}$  刻度目盛の温度計を使用左の口には漏斗を尖端に附した 8mm のヴィニール管に接続せしめる。

Oは2000cc入りの Dewar's Vessel. で木製の枠に嵌めたものでありその中に Nを入れておく Rはマンメーターである。

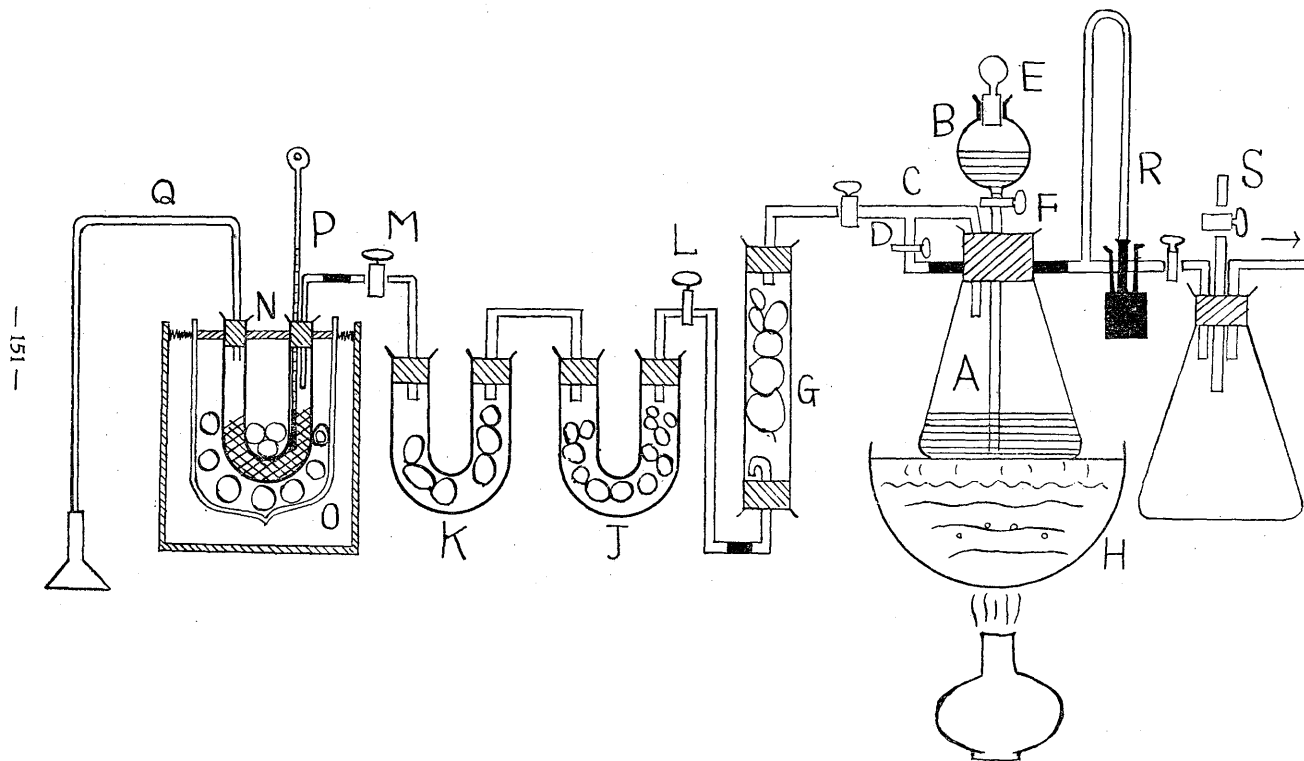
Sは圧力緩衝用の三角フラスコで中央部には活栓を附し右の管には排気用水活ポンプは接続す。

K 及 J のU字管には塊状の塩化カルシウムを充填してをく。

Oの Dewar's Vessel にはドライアイス塊状を入れその中のU字管を嵌めるだけのアスベストの蓋をしておく。

### Ⅳ 実験の装作

# ヂシヤン採取概略図



Aの内容 2000ccのエレンマイヤーフラスコ（稍肉厚）の中に硫酸銅（結晶水を含む）200gr と水 400cc とを入れ溶解させ点滴分液漏斗を附した栓をフラスコの口に嵌める。

F活栓を閉じシアン化カリ70gr の飽和水溶液をつくってE栓を開いて流し込みそれと同時に主管の活栓を閉じ D活栓を開き他端をマンオメーターの硝子管につなぎ Sの耐圧瓶の他端のガラス管に接続せる排気ポンプを働かせて水銀柱を10cmに保つ。

するとBのシアン化カリ水溶液がゆっくり Aのフラスコ内に注入する。すると硫酸銅水溶液の液面が黄褐色になりかけると同時に Aを水浴上にかけ D栓を閉じ E主管の活栓をひらく。

同時に L. M. を開き各接続せる継ぎ目の緊密であるかどうかを確認しておく。すると約10分位すると Dewar's Vessel の中に針状無色の結晶が附着するのを見る。この時の温度を見ると  $-34.4^{\circ}\text{C}$  でこの物質が  $(\text{CN})_2$  デシアンである。

点滴漏斗と気体の導出管をつけた後その漏斗を通してシアン化カリの濃厚水溶液を滴下すればシアン化カリウムの規則正しい流れを得ることが出来、猶発生器用としてフラスコに肉厚にしたのはシアン化カリの溶液をおとす前に排気ポンプで引いてフラスコ内部の空気を出来るだけ抜き去るに便利なためである。室温のままでは気体の発生鈍いから水浴上で温めて再び強くすることが出来るからである。

この様にして出来たガスの中にはシアン化水素、水蒸気炭酸ガスが含まれているがシアン化水素は G管中の硫酸銀に吸収させ水蒸気は K. J. の塩化カルシウムで吸収せしめる。炭酸ガスはシヤングスを凝縮せしめることによって最合の U字管のところで分離することが出来、排気管Qを通して排出される。

即ち上記の様にしてシアン化水素を除き且乾燥されたシヤンの気体をドライアイスを用いて冷したU字管に導くとシヤンは容易に凝縮して来る事上述の通りである。

約10分後でU字管の内壁に無色針状の結晶が附着す。  
次にU字管を外して温度計を管の内部に挿入し外部に水を触れさせると（其の

際温度計の球部を液体中に入れる)  $-27.8^{\circ}\text{C}$  を示すことが判る。成生量約 2gr である。

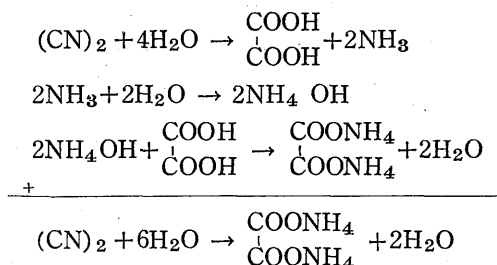
次に別に其液態状のシアンを 100cc の蒸溜フラスコにとり手であたためるとフラスコの口に挿入した温度計は  $-20.4^{\circ}\text{C}$  を示すことに依りそのものの沸点であることが判る。

又試験管に少量をとり水、アルコール、及びエーテルをかえるとよく混合する。

水 5cc にシアンを 1cc とり水浴上に 15 分加熱よく混合せしめその中 5cc をとり水で 10 倍にうすめネスラー試薬 1 滴おとすと微黄褐色となり  $\text{NH}_4^+$  の存在を知る。

又別にその 3cc をとり水で 5 倍に稀釈せしめ石灰水を 0.5cc 入れて暖めると微かに白色の沈澱を生ずる。これは  $\text{Ca C}_2\text{O}_4$  の存在を示すものであり  $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ | \\ \text{COO} \end{array}$  の存在を明かにするものである。

これに依り  $(\text{CN})_2$  が水で分解して  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  と  $\text{NH}_3$  とになり更に水と反応して終局において修酸アムونياが成生した結果となる。



次に径 10cm の磁製熱発皿に数滴おとして素早く点火すると周囲に拡り紫色の焰をあげて燃える。大層引火性 強いから余程注意して行うことが肝要である。

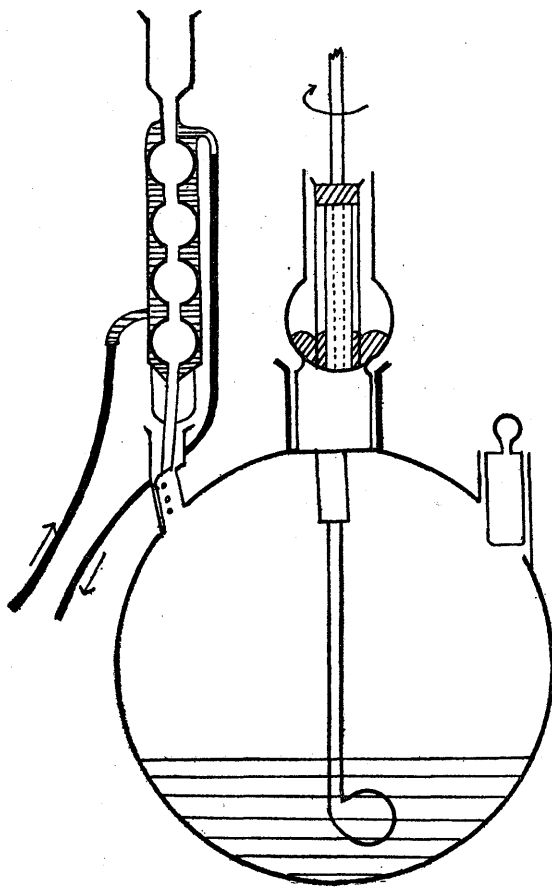
## Azobenzen 及 Hydrazobenzen の製法

### Azobenzen

実験室でアゾベンゼン及びヒドラゾベンゼンの製法としてニトロベンゼンを

亜鉛末と水酸化ナトリウムで還元してこしらへるが此の時にアルカリ性の如何によって初心者には失敗することが往々あるので茲に紹介するのは1958, Jan. の The Journal of the Chemical Education に記載されてあるところ“アゾベンゼン及びヒドラゾベンゼン”の製法について実に敷衍して当実験室で試

## アゾベンゼン製法略図



みた方法を述べて見る。然も其の内容が大層簡単で具体で実験の経緯を参考迄に述べておく。

500cc 入りの丸底の三ツロフラスコを用意し A は中央口に摺合はせの水銀封入せ攪拌装置を使用。

B は球状硝子球を備えた冷却管を用いて冷却にあて B とフラスコとの間は摺合せ C は径 1.5cm の摺合せ栓を設く。

先づフラスコの中に 6.5gr. のニトロベンゼン、市販の無水のメチールアルコールと 2gr の沃度を入れる。

次に A. B. C. の三つの口を緊密に栓を附す。

リボン状マグネシウム 6gr. を C の栓からゆっくり投入し 1 時間程かかって小片にして入れる。次に攪拌を充分施しながら放置して、その間に於て容器中のニトロベンゼンのメチールアルコール溶液中にマグネシウムが次第にとけて行き徐々に黄色粥状になるその途中において周囲に熱を伴うてくるから冷却器中に水を充分通す。

内容物がべとべとになったら 30 分間水浴上で加熱して未反応のメチールアルコールを追出す。

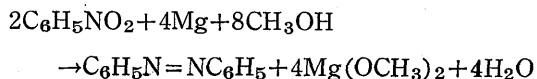
反応成生物を入れたフラスコを充分 10~20°C に冷却して 200cc の冷水中に入れてよく攪拌して氷醋酸 0.5cc を注意してメスピペットで入れ青色リトマス試験紙を微かに赤変する程度に加え後で氷の入った冷水中で冷却す。

次にヌッツエの漏斗に濾紙を敷き吸引ポンプで引き内容物を濾紙上におとす。

濾紙上にはアゾベンゼンがのこり濾液の方には水マグネシウムのメトオキシ化合物が醋酸で分解されたメチールアルコール及醋酸マグネシウムがおちる。

更にこの粗なアゾベンゼンを集めて hot Filter を用い、90% のエチールアルコールで再結晶させると約 2.5gr のアゾベンゼンがとれた。

融点測定の結果 68° オレンジ色の物質を得る。



## Hydrazobenzen

アゾベンゼン製法の時と同じ様な三つ口の 500cc 入りの丸底フラスコを使用し 10gr. のニトロベンゼン 200cc のメチールアルコール 2gr. の沃度を入れた硝子栓で密閉し 15gr. のマグネシウムを 1 時間半かかって入れ一回に 3gr. づつ入れその間充分に攪拌せしめる。

その間において、内容物が沸騰せる様な状態になる時には水槽に氷水を入れたものを用意して沸騰した時にはフラスコの下部を水槽中につける。

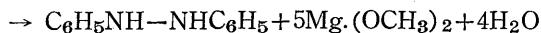
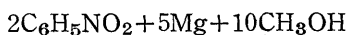
次にフラスコを水浴上に加熱し中味が無色になる追加熱後内容物を濾紙をあてがって予め熱した hot filter に流し込みフラスコの残部のものをあたためたメチールアルコール 20cc でゆすぎ濾過す。

濾液をとってその中に水 100cc を入れて結晶が出きる迄入れコルクを附したフラスコの中に移して冷却せしめる。

それから素早くヌッツェの漏斗で濾し出来るだけ空気に曝す時間を短かくして亜硫酸ガスを少量と加したエチールアルコールから再結晶せしめ前以て窒素を充したデシケーターの中に入れて乾燥せしめる。

融点測定すると  $126^{\circ}\text{C}$  成生量 4gr. 白色固体である。

空気や光に対して大層鋭敏ですぐ黄橙色のアゾベンゼンに変化して行く。



文 献 (1)

梶 本 竹 治

無 機 化 学

千 谷 利 三

無 機 化 学



## **Preparation of Dicyan, Azobenzen and Hydrazobenzen.**

### **I. Dicyan.**

Dicyan is made from carbon and nitrozen in the furnace reaction at high temperature slightly.

It is prepared by the decomposition from such the heavp metal cyanide as Au, Ag and Hg by heating as usual.

At this time I tried to make it by decomposition of copper cyanide obtained from copper sulphate and potassium cyanide at each aquous solution. But the poisonous hydrogen cyanide can be absorbed by the wet cotton dipped with silver sulphate solution at glass tube cylinder, and the moisture by the calcium chloride for drying.

Then the dicyan can be caught at the U-tube cooling by dry ice at  $-28.8^{\circ}\text{C}$ . It is solid as needle state in its tube, and is very easy to flash.

### **II Azobenzen and Hydrazobenzen.**

These have been able to obtained by the nitrobenzen by the reduction with zinc dust and sodium hydroxide solution, but this method is difficult to experiment by the amateur ones.

So that it is very prefer and easy that the nitrobenzen is reacted by tne methyl alcohol, magnessium (as ribbon state) at the existence of Iodine crystal.

The former is decomposed by the glacier acetic acid and recrystalized, avoided by air, dried at desicator filled with dry nitrogen gas.