

トリアゾ水素酸及び セレン化水素の製法

A トリアゾ水素酸の製法

奥 原 哲

緒 言

窒素が水素其他の元素と化合する時には、殆んど専ら V 価として働らくが唯
相手が酸素の様な元素である時には、大層複雑となり、III 価の他に I 価 II 価 III
価及 V 価等の原子価が現われてくる。

但し之等の III 価以外の原子価が、果して真に窒素の原子結合の原子価そのも
のを表わしているか否かについては、疑問であるがそれはここでは論ずるのが
目的ではなく水素との化合物の一例をとって実験的に検討して見ることにす
る。

* * *

水素と窒素との化合物には

トクアゾ水素酸 N_3H

アムモニア NH_3

及び ヒドラゼン $NH_2 NH_2$

の三種類がありそしてこれら三種類の化合物の中で最初のトリアゾ水素酸は酸
であるが故に、アルカリと化合してアゼド N_3M を作るがアムモニア及びヒド
ラゼンは塩基なのが故に夫々酸と化合して、アムモニウム塩 NH_4X とヒドラゾ
ニウム塩 $XH_3N NH_3X$ を作る。

又更にアムモニア NH_3 の水素を他の原子又は原子団でおきかえた、アムモ
ニアの誘導体と看做さるべきものにはヒドロオシルアミン $NH_2 OH$

金属アゼド NH_2M

及び色々な金属窒化物の他に酸アシド RCO NH_2
 アシン NH_2R
 イシン $\text{NH RR}'$

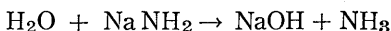
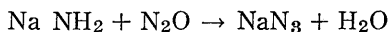
及び NH_4Cl 等がある。トリアゾ水素酸の塩、即ち其水素原子を他の金属原子でおきかえたものを、一般にアゼドと云われている。

1. トリアゾ水素酸の製法

1. ナトリウムアゼド (Sodium Azide) NaN_3 の製法ナトリウムアמיד NaNH_2 (Sodiumamide) の熔融したものに乾燥せる亜酸化窒素 N_2O を通して作られる。



但しこの反応の実際には次に示す様に二段階におこるものとするとなり易い。



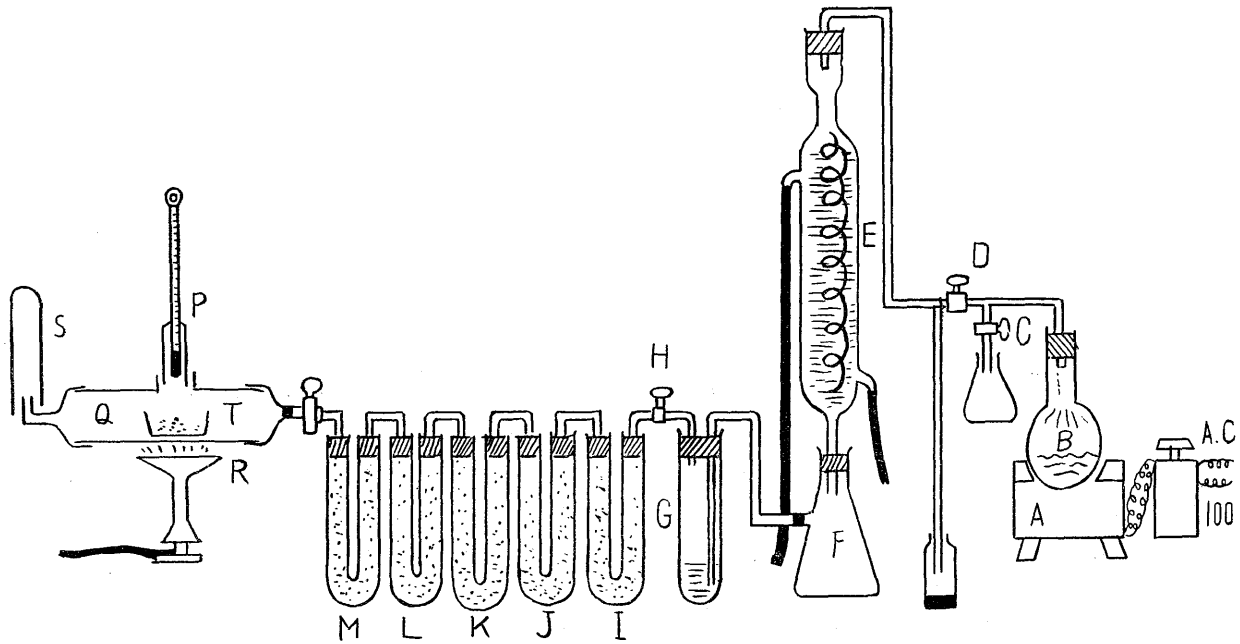
ナトリウムアゼドは比重 1.846 の無色固体で分解せずに融解することができるが強熱すると小さい爆音をたてて分解する。

他の金属アゼドは概ねこのナトリウムアゼドから出発して作られるが、其手の水に対する溶解度は、定性的にはハロゲン化物に似て居り、銀鉛、及びⅡ価の水銀のアゼドを除いては、他は皆水にとける。又アルカリ金属及びアルカリ土金属のアゼドは、皆上に記したナトリウムアゼドと等しく、割合安定であるが、銀及び鉛の様な重金属のアゼドは皆頗る不安定であって、衝撃で非常に激しく爆発する性質がある。

2. 実験装置の説明

Aは直径 18cm のフラスコヒーターで 10A のスライダックに接続す。
 Bは 560cc 入りの平底フラスコでその中に市販の硫酸アムニウム 100gr 硝石 76gr を乳鉢の中で粉碎したものをに入れておく。

ナトリウムアザドの作り方



Cは亜酸化窒素発生機の圧力が急に加わりたる時の安全用に当てた活栓である。

Dは主管から直角に曲った側管の先端を水銀槽の中に 1 cm 程の深さに浸して、圧力を自由にゆるめる様にしてある。

Eは長さ 70cm の蛇管入りのコンデンサーで

Fに 300cc 入りの三角フラスコで 気体発生中の水分を凝縮する様にする。

Fの側管を次のGに接続さす。

Gは径 3cm 長さ 15cm の太い試験管で中に水銀を 10cc 入れ気体の流速の状態を検す。

Hは活栓。

I. J. K. は 共に径 3cm 長さ 20cm の U 字管で脱水用で中に曹達石灰を入れてある。

L. M. は I. J. K. と同じ大きさのもので Lには水酸化ナトリウム (粒状) 水酸化カリウム (粒状) を入れてある。

Nは活栓。

Qは長さ 27cm 太さ 3.5cm の硬質ガラス燃焼管で中央部に 250° (0.5°C 刻度) の温度計を入れて摺合せで接続させ、尚Q管の右左と摺合せで接続さす。

Q燃焼管の左端は曲げてその中に試験管Sをさしておく。

Q管の中央部の中には長さ 5cm 深さ 8mm のボート型のニッケル製容器を入れその中にはナトリウムアマイドの粒状にしたものを約 3 gr を入れて容器の深さ約 6分通りにとめておく。

Rは魚尾燈である。

3. 実験の操作

実験操作に先だち活栓護護栓其他接続部分がゆるんでいないか接触が緊密であるか否かをたしかめておく。

C活栓を閉ぢ

D. H. N 活栓を開く。

先づスライダックより

5 分後	30 volt
10	40 //
20	50 //
30	60 //
40	70 //

として 70volt に 20分間保ち後で 30volt にゆるめる。電流通してから 20分後 B のフラスコにうすい白煙が生じはじめるから成るべく急激に発生しない様に注意しておきその間 E のコンデンサーに冷水を通す。⁽¹⁾

亜酸化窒素発生の状態は G 内の水銀の泡の数で測り 1 秒に 1 泡程が適当である。その頃から R の焰の長さを 5mm 程度として、その尖端を Q 管の低部より 3mm 下とする。

極めてゆるやかに熱しておく⁽²⁾と丁度上部の温度計 190°C で熔融し依然気体発生をつづける時に S 試験管内の気体をとり水に浸した赤いリトマス試験紙をおいて青変がとどまる迄熱する。加熱開始以後少くとも 2 時間半程要し時々 B のフラスコを振盪して未反応の部分を促進せしめる。

それと同時にナトリウムアמידの少々褐色帯びた色相が幾分うすくなってくるが、これは成生されたナトリウムアゼドと水酸化ナトリウムの混合熔融物である。後焰を去って 30 分間亜酸化窒素を通し乍ら Q 管内で冷却せしめて後乾燥器に入れおき、次のトリアゾ水素酸採取に使用する。

* * *

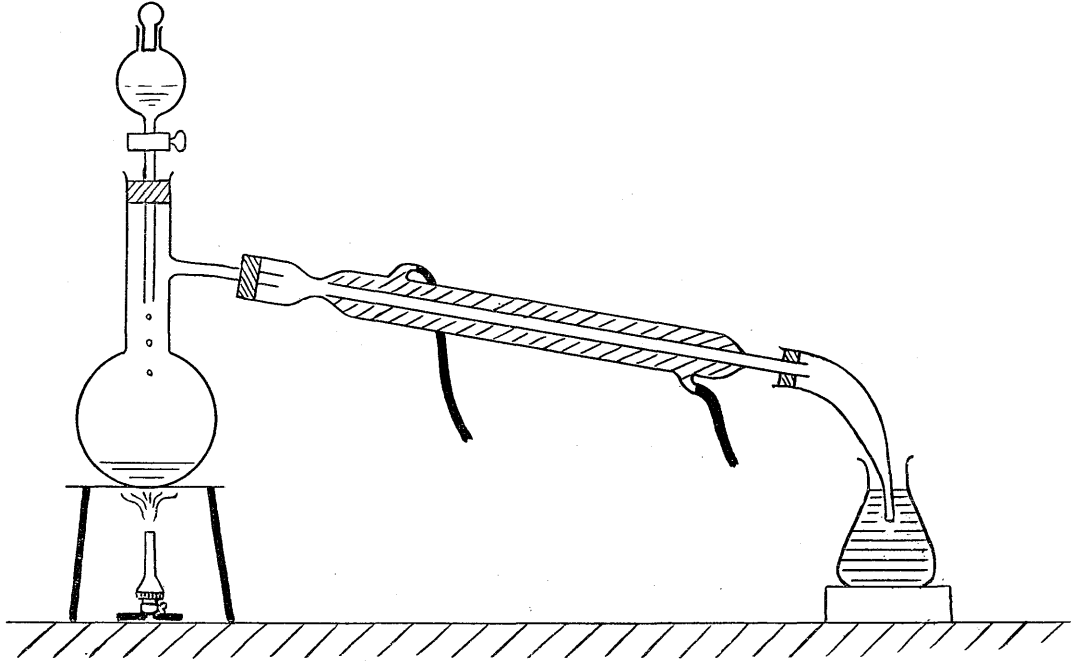
4. 実験装置の説明

A は 300cc 入り枝付蒸溜フラスコで 50cc 入りの点滴漏斗をつけた護護栓をその頭につける。

枝管は長さ 70 cm のコンデンサー C に接続せしめその下端をアダプターにつなぐ。

アダプターの末端は冷水 90cc を入れた容量 100cc の三角フラスコにさし

トリアゾ水素酸の作り方



こんでおく。

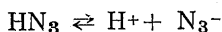
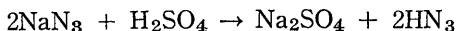
5. 実験操作の説明

Aのフラスコ内にデシケーター中に冷却しているナトリウムアゼドの出来あがったものを掻きとり早くフラスコ内に入れ、水 100cc を入れてよく攪拌しその中にリトマス液 2 滴をおとす。

Bには2倍にうすめた稀硫酸 40cc を入れておくコンデンサーに水を通して冷却せしめつつAフラスコの底をアスベストの金網を通して熱し沸騰せしめたら焰を去って、Bの稀硫酸を活栓をゆるめて注意しつつ滴下せしめてフラスコの液が稍赤変せしめる迄おとす。そして更に、加熱しつつづけて、コンデンサーの他端からDの受器三角フラスコ内に溜出物がとけてくる。

時々その溜出液を試験管にとり硝酸銀液をおとして白濁をおこさぬ迄加熱しつつづける約30分間加熱してから中止す。

その間に次の反応すすんでいる。

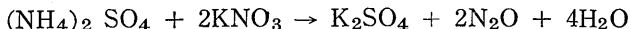


全部酸になったとすると 0.33 mol のトリアゾ水素酸がとれたことになる。

* * *

附 記

① 硫酸アムモニウムと硝石から亜酸化窒素とれる反応は



であるが実際と亜酸化窒素発生状態みると段々熱があがってくると突発的に圧力が加わってくるから余程気をつけねばならぬ。

② ボート内の NaNH_2 を余りに急に加熱すると流れてくる N_2O と急激に作用してボートの容器から溢れでる虞があるから特にそんなことのない様緩かにせねばならぬ。

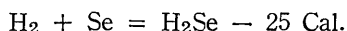
参考文献 Dennison und. Browne. Z. anorg. Chcm. 40 (1904) 95

B セレン化水素 (Hydrogen selenide) の製法

緒 言

H_2Se は次の式に示される様に吸熱化合物であって硫化物よりも不安定であるが成分元素の直接の化合に依っても作ることができる。

例えばセレンを 400°C に加熱しておいて其表面に水素を通すとか、或は軽石をつめてから、 350°C に熱せられている燃焼管の中を通してセレンの蒸気と水素との混合物を送れば生成する。



特に後の場合には、50~60%の収量でセレン化水素を得ることができる。

* * *

1. 実験装置の説明

A は中型キップの装置で炭酸ガスを発生せしめる。

B は濃硫酸を入れた乾燥瓶である。

C は径 3.5cm 高さ 1.5cm のU字管で中に乾燥用塩化カルシウムを入れておく。

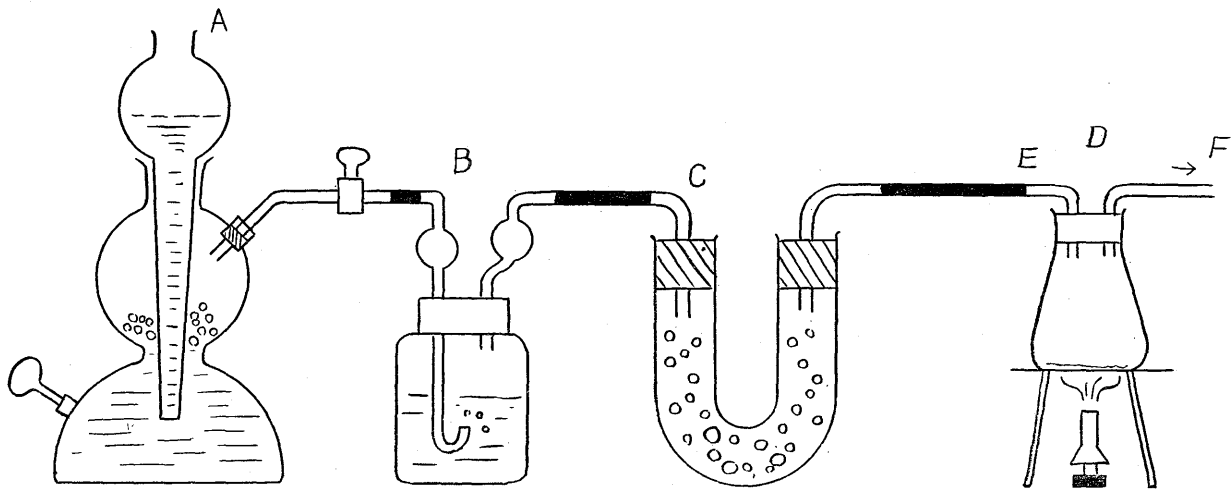
D は 100cc 入りの三角フラスコで導入管 E と排出管 F とを設けてあり、この中で五セレン化燐をつくり、そして三脚の上にアスベスト付金網の上のせる。

* * *

2. 実験操作の説明

A の装置に稀塩酸をその中にある炭酸カルシウム (大理石粉末) に注ぎて炭酸ガスを発生せしめ B 中の気泡の状態に依り 1 秒間に 2~5 気泡位で気泡を発生せしめそして F 管に小さい焰が消える程度迄発生せしめる。

五セレン化燐製造概略図



乾燥せる D のフラスコの中に乾燥せる赤燐 1gr とセレン 6.5gr を乳鉢でまぜたものを入れて F 管をドラフトの吸入塔の内部に接続せしめて排気させる。

次にバーナーの焰の長さを 9 mm 程度としてアスベストの下において除熱せしめ内部の混合粉末がとけて了う迄極めてゆるやかに熱する。

後デシケーターの中に入れて冷却せしめる。

(ii) セレン化水素の製法

上記の冷却せる混融物を乳鉢の中に入れてフラスコの底部を粉碎せしめてデシケーターの中に入れる。

A は 300cc 入り三角フラスコで 50cc 入り分液漏斗をさしこんだ護護栓を入れてある。

B は水銀の逆流せめの 300cc の三角フラスコで

C は大型試験管で水銀を深さ 2cm 迄入れてあり発生気体の流速を見る。

D は塩化カルシウムを入れた乾燥用 U 字管で

E は採取せる気体を入れる U 字管で導入管には温度計と共に護護栓にさしこんである。

他端の栓の方の排気管は排気塔に接続さす。

E は 1000cc 入り Dewar's vessel でその中の半分迄固態炭酸を入れておきその vessel は木製函の枠の中に入れておく。

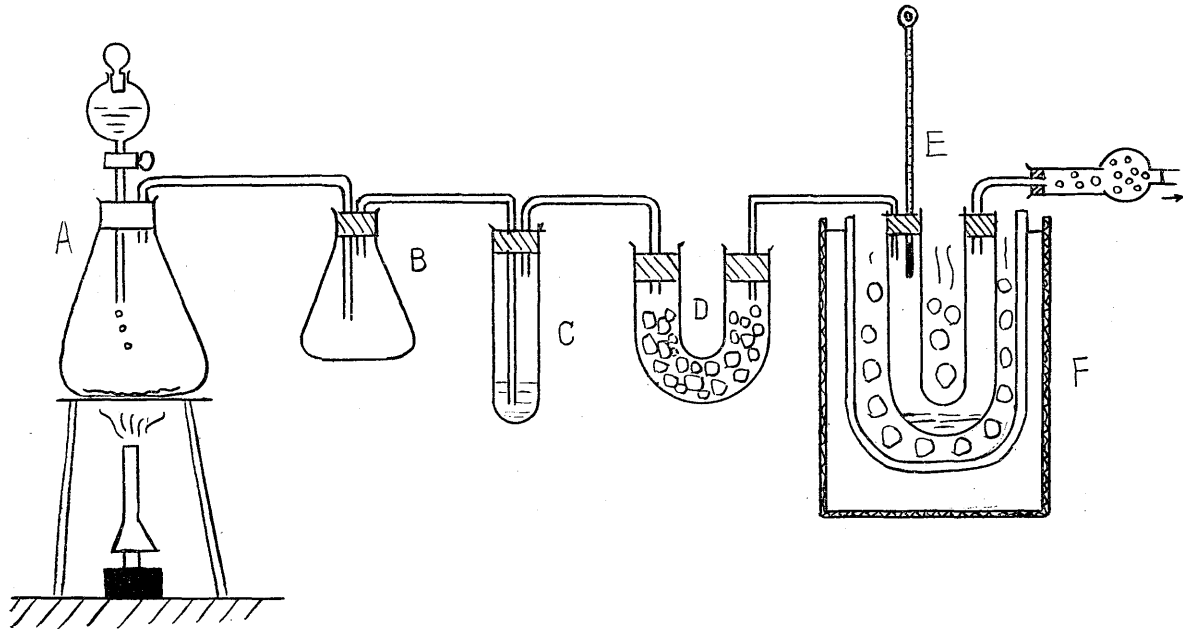
* * *

A フラスコ内に前の五セレン化燐を入れ排気塔の圧力を少しく減らし、A の分液漏斗中の水を滴下せしめ、下からアスベスト網を通してゆるやかに熱す。極めてゆるく水銀中に気泡がでるのを見ながら、約 2 分後には E-U 字管にはゆるやかに、無色の液が溜り温度計は約 -42°C を示す。この無色の液が H_2Se であり、素早くとり出し点火すると青い炎をあげて燃える。約 0.5cc とれた。

導管や器具の内面に赤色の粉末状のものが附着するが、みな不安定なる為めに塵埃の様な固態表面の触媒作用に依り次第に分解してセレンが一部析出するのである。

尚此際排気装置を完備しておかぬと猛烈な刺戟性の臭気の為に咽喉の粘膜を痛めるので特に寸毫でも吸入せぬ様に注意肝心である。

セレン化水素発生概略図



R é s u m é

Preparation of Hydroazoic acid and Hydrozen selenide.

I. Hydroazoic acid.

Ammonia gas is well known as a compound nitrogen and hydrogen easy to solve to water, showing alkaline reaction.

The other compound between nitrozen and hydrozen is well known as the above-mentioned compound as N_3H , easy to solve to water, showing acidic reaction contrary.

At first I made NaN_3 sodium azide from $NaNH_2$ and N_2O and could make the acid by decomposing NaN_3 by dilute sulphuric acid (1:1).

II Hydrogen selenide.

At first I melted the selen and red phosphorus in a little fidsk free from air. After cooling it at desicator, crushed it-and decomposed by water and heated very gently. By cooling it by dry ice. I caught it as colourless liquid at U-tube at $42^\circ C$. It is very unstable, burnt by blue flamme.