

オキシ三塩化ヴァナヂン及び 四酸化硫黄の製法

A. オキシ三塩化ヴァナヂンの製法

奥 原 哲

I 緒 言

1959 Oct. の Journal of Chemical Education の中に A New Course in Synthetic Inorganic Chemistry と題して California 大学の Berkley の William L. Jolly によって、『アメリカで無機合成化学がふるわない原因は歴代の技術が足りないのではなく発見されるべき新しい化合物がないと言う考違をおこさせる教育上の組織に依るものであり。……先づ我々は新しい化合物をつくる化学者達や既知の化合物をこしらえる新しい方法を見出す化学者達の色々の動機を調査するのである。以下略』この中には平素筆者と考を同じくするものあり、例えば、酸化剤として鉄酸カリウム、四酸化硫黄、強還元剤としてはカリウムアמיד、水素化リチウムの製法等が記載されている。

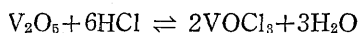
その表の中に載せられているものの中の揮発性のハロゲン化合物として VOCl_3 の製法を述べる。

ヴァナヂンは銀白色の金属元素で比重 5.8, 融点 1800°C で K L M N の電子_{2 8 11 2} 排列で合金としてフェロヴァナヂンとしてヴァナヂウム鋼として機械工業方面に利用され硫酸製造の際には砒素による影響が白金の場合よりも少ないため V_2O_5 はその時の有効な触媒として利用されているところである。

II 実験の方法

当実験室で行うた方法は原料として五酸化ヴァナヂンと五酸化磷とを用意して両者を等量秤量しその両者の混合物を少しく温めたものの上に乾燥した塩化水素のガスを通じる発生した気体を冷水で冷却とすると採取される。

その時の反応は次の様である。



この反応は可逆反応で或点で右から左へもどるから生成した水分を除去する為に五酸化磷を脱水剤として使用し目的のオキシ三塩化磷を採取するのである。

Ⅲ 実験装置の説明

- A は500cc入り、レトルトで頸の長さ約 30cm
B の部分は内径 1.5cm で外面は受器 C の外面と摺合せてある
C は約 50cc 入りの枝のついた三角フラスコである。
D は三角フラスコの脇からでている枝管（内径6mm）でヴィニール管で窓の外に漏斗を接続させて後述の発生せる塩化水素を外に逃がす。
E は水道栓から冷却用の水を滴下さす
F は径 10cm の漏斗の脚を直角に曲げたもので冷却水の排出に当てる。
G は塩化水素誘導用の栓で摺合の栓としその中に硝子管を通してある。
H はフラスコヒーターでレトルトを間接に熱して加熱してもレトルトの底が割れない様にしてある。
S は H を加熱する為の電圧調整器である。

次の図は Fieser の有機化学実験書にでている塩化水素発生装置で A は下部に活栓を有し径約 7cm 高さ約 30cm の円筒状硝子器で上部の口に護膜栓Bを入れてある。

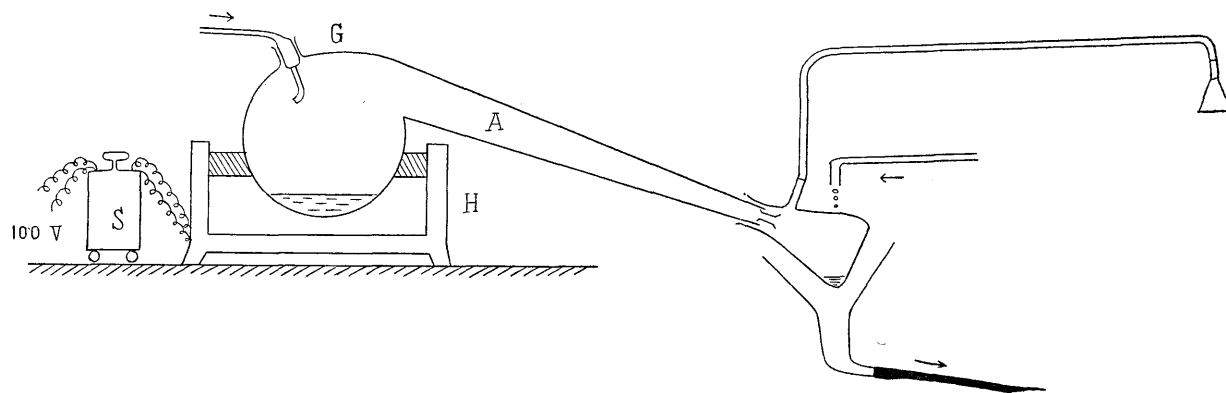
Bには広口の硝子管Cを又中央には300cc入り分液漏斗bを入れてある。その漏斗の下部約三分の一には径1mmの毛細管にしておく、Eは発生ガスの出口で途中の側管Fを護膜管でDの口に接続さす。

Eの末端を圧力抜き濃硫酸入れた乾燥瓶に接続す。乾燥瓶の他管 G を上図のレトルトの導入管に管で接続す。

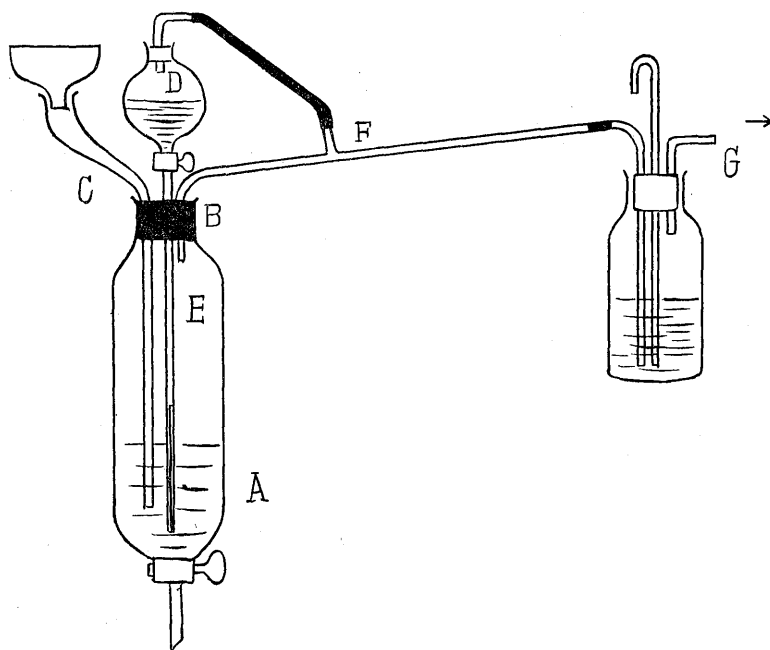
Ⅳ 実験の操作

塩化水素発生装置の A の底部から $\frac{1}{3}$ のところまで C から濃硫酸を注入せしめる。

オキシ三塩化ヴァナゲン製法概略図



塩化水素 発生装置概略図



Dには濃塩酸を入れその上部は護膜栓を附す。次に分液漏斗Dの活栓を極めて注意深くねじて毛細管内部に塩酸がゆっくり落ちる様にして濃硫酸の液の表面が猛烈に噴上らぬ様ゆっくりと発生させ右の乾燥瓶中の泡がぼつぼつと1秒に2泡位できる様に保つ。

約3分後外気に接する部分の漏斗に塩化水素が排出されることがわかる。

次に冷却用の水をゆっくり落下させる。

乾燥後冷却せる磁製乳鉢に五酸化ヴァナデン及び五酸化燐各々 10gr. を秤量せるものを素速く攪拌しGの口に投入し依然として塩化水素を通ずる。

直ちにSの電圧を 80~90volt に保つ。

かくして塩化水素を通じつつこの様に加熱時にフラスコヒーターの中に挿入せる温度計により130~140°Cに保つ事15分間位で三角フラスコに黄褐色の流

動し易い液体が得られる。勿論それ迄にレトルトの細長い部に黄褐色の気体が流れるがすぐ受器に冷却す。

かくして約 5cc の液体がとれた。更に之を精製する為に 50cc 入りの蒸溜フラスコに入れて、128°C で分別蒸溜すると黄色流動し易い液体が目的のオキシ三塩化ヴァナデンであった。

試験管に一滴とって水を加えると塩酸に分解された蒸気が発生する。

注意、本実験では発生せる塩化水素の気流中で徐熱した。

従来の塩化水素発生の際には二酸化マンガンを濃塩酸、食塩と濃硫酸、とを相互に加熱する様に記載されているが加熱せる最初は気体の濃度高いが次第に鈍り又加熱中乾燥瓶の温度上り非常に調節困難であったが本発生器では非常に円滑に運ばれ危険少く推奨に値する装置である。

B. 四酸化硫黄の製法

緒 言

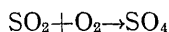
硫黄の酸化物には色々次の表にでているがその中で二酸化硫黄と三酸化硫黄とは普通よく知られている。

正 規 酸 化 物	SO	一 酸 化 硫 黄
	S ₂ O ₃	三 二 酸 化 硫 黄
	SO ₂	二 酸 化 硫 黄
	SO ₃	三 酸 化 硫 黄
過 酸 化 物	S ₂ O ₇	七 酸 化 硫 黄
	SO ₄	四 酸 化 硫 黄

茲に過酸化物として四酸化硫黄SO₄なるものを当実験室で採取した経過を参照迄に報告しておきたいと思う。この種の過酸化物は前述の様に Berkley の一教授に依って無機合成化学中の過酸化物の型の中に K₂FeO₄ と共に標題と共に載せられている。

この起源は Schwarz と Achenbach による Z. anorg. Chem. 219. (1934).
271 に出ているので、

二酸化硫黄と酸素との混合物に発光放電を作用せしめるのである。



この方法により試みたわけである。

Ⅱ 実験の方法

当実験室で行うた方法は乾燥した二酸化硫黄と酸素ガス等量ずつガスビュレツトに入れて、それを乾燥せるガス燃焼管に入れ白金線の電極で火花放電を起さしめ化合させる方法で 0°C 前後の方法で合成方法として簡単である。

Ⅲ 実験装置の説明

A は 5.0cc 入り枝管は三角フラスコで 50cc 入り分液漏斗を護膜栓を通して差し込んであり、

B は濃硫酸の入った乾燥瓶。

C は塩化カルシウムを入れた乾燥塔であり、

D は水酸化ナトリウム 50gr. に水 50cc を入れた水溶液を入れたものである。

A には亜硫酸ナトリウム 50gr. を秤量して入れ分液漏斗には濃硫酸 30cc を入れておく、

E は酸素のボンベ。

F G は濃硫酸を入れた乾燥瓶である。

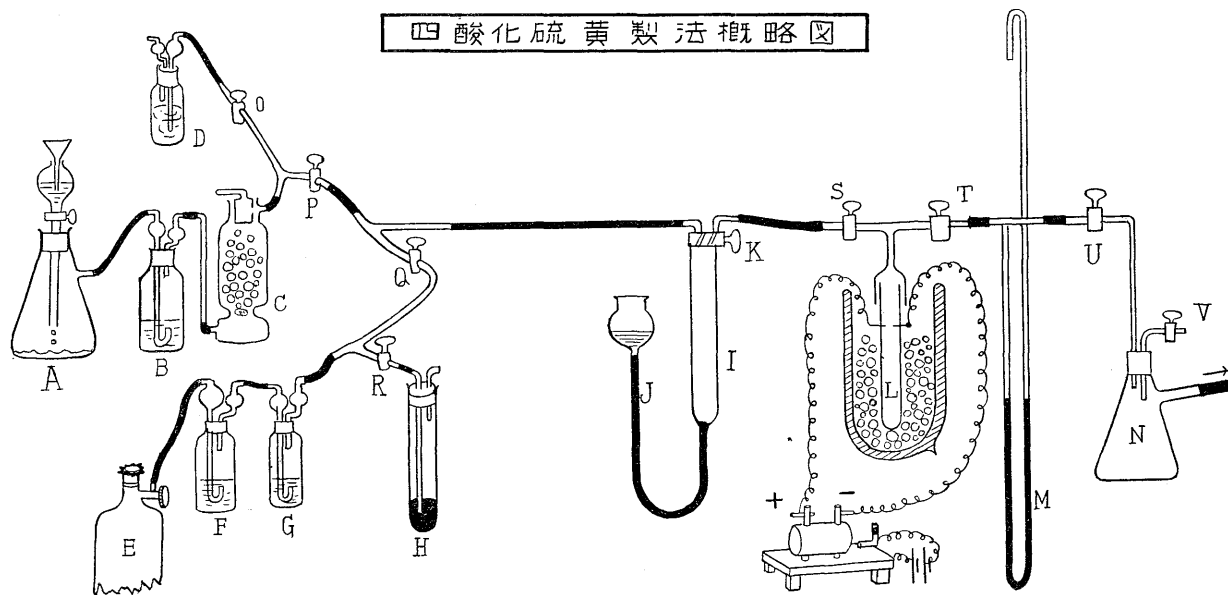
H は直径 3cm 長さ 15cm の試験管に水銀 2cc 入れておく、

I は上部に左右に通じ得るコック **K** を設けてガスビュレツトで約 25cc 入れる様径 1cm 長さ 28cm になっている。下端を水銀溜丁と護膜管で連絡す。

L は径 2cm 高さ 10cm の燃焼管で下端から約 $\frac{3}{4}$ のところに左右両方から太さ 0.5mm の白金線を挿入して約 1mm の間隙を保たしめ上部を硝子管とキャップで摺合せとする。白金線の両端を 6volt の感應コイルの両端に連絡する。

この **L** を 1 リットルに容量の Dewar Vessel 中に入れて -30°C から -70°C 迄の目盛のある温度計を入れておく。

四 酸 化 硫 黄 製 法 概 略 圖



Mは水銀を入れた気圧計。

Nは減圧用のタップである。

次に各々の活栓に、O. P, Q, R. S. T. U 及 Vの名称を附しておく。

Ⅲ 実 験 の 操 作

本実験を行うに当り最初にガスビュレット及び燃焼管の内部を特にクロム混合液で清浄にしてよく水洗して乾燥後冷却せしめる。

装置全体の接続個所及び接触不十分でないかどうかを確かめておく。先づ Dewar Vessel の約半分のところ迄水の細片を注意してピンセットで入れ時々食塩を入れ温度計で -10°C 前後に保たしめる。この時電極の露出せる部分に成るだけ触れぬ様にする。

Jを上げてIの中の水銀面をKの下端部に接せしめIの内部とKの上部左右の管のどれにも通じぬ様にする。

次にK. S. T.を開きUをも開きVを閉じ、水流ポンプ又は真空ポンプでMの気圧計の差を1cm以下にしてT.Uを閉じる。

Pを閉じOを開く。

次にAの上部の分液漏斗内の濃硫酸を徐々に滴下して亜硫酸ガスを発生せしめB内の気泡を1秒に3気泡位に保つ。過剰の SO_2 をD内の水酸化ナトリウムの水溶液に吸収化合せしめる。3分後Pを開きKを左の部分に開く様に開くJを下げてIの水銀面を10ccのところ迄下げてK及びPを閉じる。

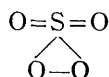
次にRを開き酸素ポンベの栓を緩く開きF. Gの気泡も1秒につき3気泡とする。2分後Rを閉じQを開きKをひらいてIの液面を20ccの目盛り迄Jを下げて直刻にKを閉じQを閉じEの元栓を止める。

Iの中の SO_2 及び O_2 の混合せるものを10分間放置しKをゆっくり右方を燃焼管の方への管にゆっくり開かしめ、Iの中の液面がK活栓の下端に接する様にしてKを閉じる。

次にTを開きSを閉じるとこれが SO_2 と O_2 との等量の混合気体はLの中に入ったわけであり約5分間放置しておいて約2秒間発火放電せしめる。約5分間

程経過して燃焼管を取出して黒い羅紗紙をバックに透して見ると薄く白く微粒子のものが見受けられる。

次にそれを室温に放置しておいておくと約 2.8°C で透明な管を生じ液化したことが判った。此のものは恐らくは一種の過酸化物として考えられる。水を入れると分解して酸素を発生する筈であるが、生成量が少いため発生に至らず、 SO_4 は SO_3 とOの原子状酸素を出す為である。次の様な型の過酸化物として考えられる。



参 考 書

無 機 化 学 千 谷 利 三 著

Journal of Chemical Education 1959. 10—A New Course in Synthetic Inorganic Chemistry.

Preparation of Vanadium Oxytrichloride and Preparation of Sulphur Tetraoxide

Résumé

A. Preparation of Vanadium Oxytrichloride

Vanadium is known as a metallic element using for alloy with iron. That alloy is used for mechanical industry. Its pentaoxide is useful as a efficient catalyser when preparing sulphur trioxide from sulphur dioxide.

At my laboratory I could success to make a small quantity of this chemicals by heating vanadium pentaoxide and phosphorous pentaoxide slowly in the dry current of hydrogen chloride. It is cooled by water, boiling at 127°C.

B. Preparation of Sulphur Tetraoxide

I could get this substance by electric discharging the equal volume of the dry sulphur dioxide and oxygen at about -10°C.

It solidifies as small quantity of white particles melting at 3°C.

When it meets with water, we found oxygen evolving in its water.