

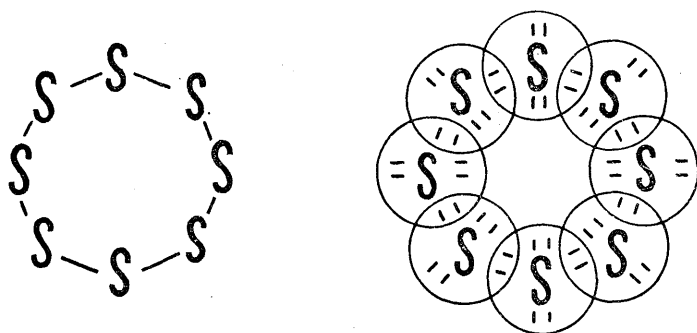
サルファアマイド及び金属 ナトリウムの一製法に就て

奥 原 哲

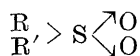
サルファアマイドの製法

緒 言

硫黄原子は $3s$ に 4 個 $3p$ に 2 個の電子を持ち一週期前の酸素原子と其の構造がよく似ている。原子が相互に配位した形をなして 8 個の原子が環状に繋がつて S_8 となり次の様な構造をなして居る。

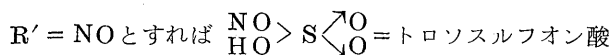


今硫黄の2組の pair electronが酸素に配位結合し他の2個が1個づつ酸素原子以外の一価の元素又は原子団と共有結合すると次の様になる。



R 及び R' は互に異なる元素又は原子団で一価である。

今 $R = OH$ として



$R' = \text{Cl}$ の時には $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} > \text{S} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ クロロスルホン酸が

$R' = \text{C}_6\text{H}_5$ の時には $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{OH} \end{array} > \text{S} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ ベンゼンスルホン酸が得られる。

$R = R'$ の場合には

共に OH の時には $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} > \text{S} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ 硫酸が

Cl の時には $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} > \text{S} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ 塩化スルフリルが得られる

今茲に $R = R' = \text{NH}_2$ の $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} > \text{S} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ を実験室で製作する方法が余り記載されて吾々からサルファマイドの製法を紹介することにする。

実験の概略

反応に与る塩化スルフリル及びアモニア水は市販の品を使用し 34% 比重 0.88 のものを用いた。20~22°Cの室温で塩化スルフリル150c.c.を1,000c.c. 入りの三つロフロプラスコに入れ攪拌し乍ら乾燥したアモニアガスを徐々に塩化スルフリルの液相の中に通づる。

アモニアガスはポンペを使へば極めて簡単に操作し得るがポンペの運搬調節弁の使用煩はしき為め又塩化アモニウムを消石灰或は生石灰と混合したものを水で糊状にして緩く熱する方法があるが熱をかえる際に均一に熱が伝はり難い為めプラスコが割れる虞があるからこれらの方法は以上の様な理由で避けるがよい。

手軽に乾燥アモニアガスを得るには砂浴上に34%比重 0.88アモニア水を1,000c.c.入り平底プラスコに600c.c.を採り長さ凡そ3c.m.の硝子の毛细管3本を入れ粉状曹達石灰、塊状生灰、粒状苛性加里の充填した各層を通して充分に脱水乾燥させる。

それと同時に発生するガスを試験管の中に入れられた水銀の中を通して気体の流速状態を制御す。

実験装置の説明

Aは1,000c.c.入りの平底又は円底プラスコに市販アモニア水600c.c.を入れ

突沸を防ぐ目的で長さ約3c.m.太さ0.5m.m.程の毛細管を入れ置き、フラスコの底部にはアスベスト附金網又は砂を入れた皿をおいて直接熱に接触するのを避ける。

Bは50c.c.入りの摺合せ緊密な蓋及びコックの附いた分液漏斗でアムモニア水補充用に使ふ。Lは主管に活栓Mを側管に活栓Nを附けNには他端に漏斗(直径5c.m.位)を附せる護謨管又はヴァイニール管に連続せしめて瓦斯排気用にあててる。

Cは瓦斯乾燥塔で下部円筒の狭くなつた所に硝子綿を入れ其の上に曹達石灰、其上に硝子綿と交互に入れ硝子綿を三相とする(塔の高さ30c.m.) Dは径2c.m.長さ10c.m.のU字管で塊状生石灰を入れておく。

Fは長さ10c.m.太さ1.5c.m.の大型試験管で深さ1 c.m. 程水銀を入れ瓦斯の流速の様子の見当をつける。

Eは径2 c.m.長さ100c.m.の硝子管で其の中に粒状苛性加里を入れ上下両端に脱脂綿を挿入しておく。

Gは1.000 c.c.入り三つ口円底フラスコで中央に水銀封じた攪拌器である。

Iは瓦斯の誘導管でその先端がフラスコの底に近く開口する。

Jは三つ口フラスコの一つの口に附いた塩化カルシウムの入ったカルシウム管でその他端は護謨管又はヴァイニール管でその他端には漏斗を接続せしめて外気に開口せしめる様にする。

実 験 操 作

実験の操作に先だち護謨栓が緊密に接触しているかを調べ又活栓に余分にならぬ様にグリースを附着せしめて紐で容器から離れぬ様にする。

Bの分液漏斗の下部の活栓及Nを閉ちM活栓を開く。

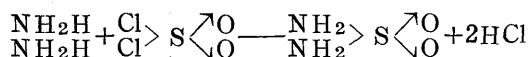
次に充分注意しつつ塩化スルフリル150c..cをフラスコの内部の壁にとばない様に静かに脚長漏斗を通してフラスコの内部に入れる。

此の際フラスコも脚長漏斗もよく乾燥させておくこと肝要である。

アムモニア水を徐々に加熱沸騰せしめF流速計の水銀層の気泡が2~3 泡/秒

の程度に通しHの攪拌器をゆつくり廻転せしめつつ、Iの瓦斯誘導管が塩化スルフリルの中に浸され且つ其導管が攪拌器の尖端に触れぬ様にする。

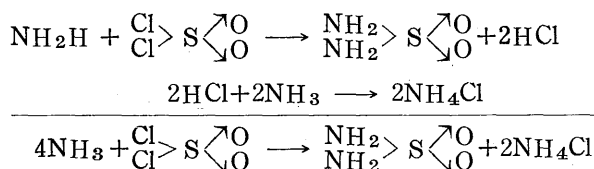
乾燥したアムモニアガスを塩化スルフリルの中に通すとフラスコ内部が薄く曇り液相が白く濁ってくるがこれは次の反応が進んでいる。



目的のサルファマイドと塩化水素が出来るが生成した塩化水素は後から送られるアムモニアガスと塩化アモニウムとなり個体となつて個体のサルファマイドと共に懸濁している。

気相には NH_4Cl , NH_3 , HCl が存在する。約15分間アムモニアガスを通じて後湿つた赤色リトマス試験紙を塩化カルシウム管をつけてある口先にあてて青変するのを確める。こうなると反応終了の点であるからM栓を閉ぢN栓を開く。

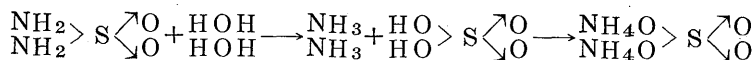
反応を全部纏めると



次にフラスコ内に塩化スルフリル100c.c.を追加して度々振盪し一昼夜放置し上澄の液の部分を流し去り更に塩化スルフリル150c.c.を追加し同様に振盪一昼夜放置を繰り返しこれらの混合物を Nutze の漏斗と圧耐瓶でサルファマイドと塩化アモニウムの塩化スルフリルに対する溶解性を利用して得た溶液とに分け漏斗上のサルファマイドには10c.c.の塩化スルフリルで3回洗滌す。

漏斗上のサルファマイドを時計皿に移し空気乾燥器で $70^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ で3時間煏ため塩化スルフリルを除く (塩化スルフリルの B. P 69°C)

最後に $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} > \text{S} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ をデシケーターに入れて水分に触れさめぬ様に保存し毛細管に入れて融点を測ると 80°C であつた ($(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2$ の M.P. は 81°C) 水分に逢ふと次の様な反応の経過を通つて硫酸アモニウムとなる。



尚合成されたサルファマイドの白い粉末を水に溶かし硝子で酸性にし硝酸バリウムを入ると硫酸バリウムの沈澱を生ずる。

成生率は約70~72%である。

* * * *

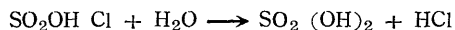
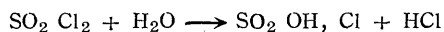
参 考 文 献

① 樋田竜太郎著 化 学 外 論 284頁

③ 樫本竹治著 理論
応用無機化学 372頁

② 塩化アムモニウムの塩化スルフルに対する溶解度は26°Cで0.156%である。

塩化スルフルは水分に逢ふと次の反応によつて塩化水素、クロロスルホン酸硫酸を生ずる。

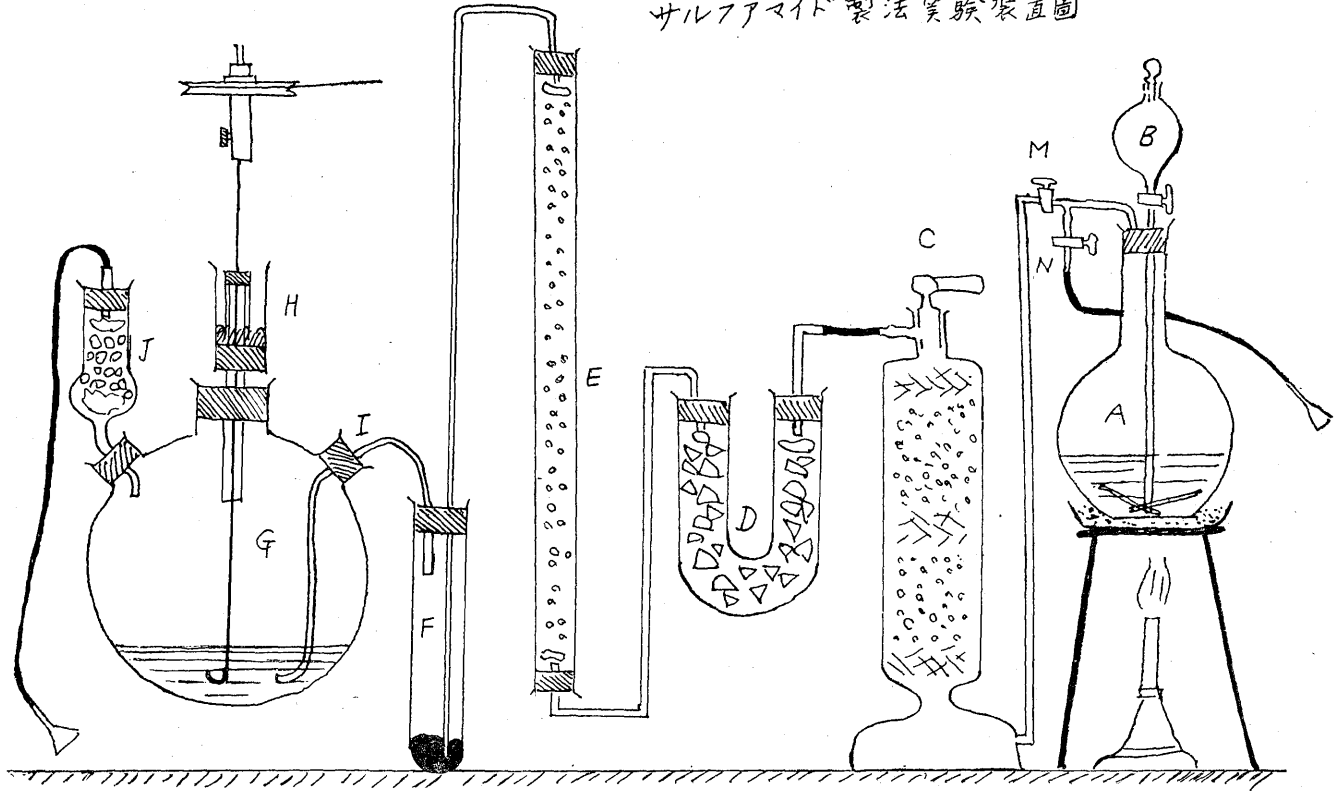


上記の如く刺戟性ガス発生の為め湿度の無い事に留意して置かねばならぬ。

最後に此の (NH₂)₂ SO₂ の製法は理論応用無機化学 (樫本竹治) 著372頁から参照し具体化したものである。

サルファイト製法実験装置圖

(70)



金属ナトリウムの製法

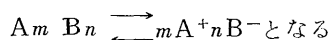
緒 言

塩類が水に溶液となる時にはの Van't Hoff^① の滲透圧の式はこの様な金属の塩類にあてはまらず i なる恒数を用ひなければならぬ。又 氷点降下や 沸点上昇で分子量を測定すると NaCl では殆んど倍近い分子量が得られ且これらの塩類の水溶液は極めて電気を良く導き又濃度と共に水溶液中で電気伝導度は大きくなりある限界値に達する。これらの現象は結晶がイオンに解離すると云ふ Arrhenius の考へに依つて説明された。

此の場合には結晶が水と云ふ溶媒の中に存在した状態で水溶液そのものが電気の良導体となり惹いては水溶液中の結晶の単独の状態は扱ておき電気を導くと云ふことは蝕く迄水溶液そのものについてである。

従つて水溶液が電気を導き電極に析出された物質から間接に水溶液中の帯電状態の原子即ちイオンの存在場合に依つては其の種類をも知ることが出来るのである。

$A_m B_n$ が水に溶けたとすると



処が1913年BraggがX線結晶解析の結果、水溶液中で考へられていた Na^{+} や Cl^{-} は現実の空間で格子状に配列したものが存在するものであることが確認されて来た。

それで電気分解と云へば従来は Arrhenius の電離説から 得られる NaCl. KCl. NaOH 等の塩類の水溶液に就てであつて 熔融状態の金属塩類の電気分解は実験的にはあまり試みられていない。^②

二三の教科書には工業的製法として多量生産的な方法として較せられてはいるがあまり見当らない。

特に最近 ¹³⁷Cs や ⁹¹Sr の様なアルカリ金属や アルカリ土類金属の如く一般に注意惹く時手近な塩類で比較的融点低く廉価な材料を撰んで手軽に試みる事にした。

実 験 の 説 明

電解に用いた試料は市販の棒状及粒状の苛性曹達で従来ナトリウムの製法としては既に、1807年に熔融せる NaOH から Na を得て居り此の方法を Castner が改良して1890年に工業的に多量に生産する方法を考案している。この目的のため耐熱材料を使用し充分な保温装置が施てされているので余り実験室で行はれていないのを見受けられるから Castnerの方法を小規模に実験室向きに拵えたのを紹介する。

熔融せる苛性曹達は 322°C であるため熔解槽の他の部分との接触部には白鐵が使はれず、電極と密着する容器の部分には耐熱性絶縁性材料を適当に取合はせて工夫した。

先づ苛性曹達を熔融するに要する容器Aは直径8c.m.高さ7.8c.m.の罐詰の空罐を用い底の中心部は五寸釘で外から内部に径1m.m.の孔Bをあけ棒鋤で外から内へ向けて廻転させ乍ら徐ろに拡大して径凡1.1c.m.とする。

次にBに高さ2c.m. 内径0.7c.m.外径1.1c.m.のマカロニー型の碍子を嵌め込みそれをCとす。これとその孔Bとの間に径0.1 c.m. の石綿紐を丹念に詰め込む。

次に此のCの碍子の内側にすれずれに通る位に 径1c.m. の軟鋼丸棒をグラインダーで削りたるものを図の様に挿入し丸棒の上部直径1c.m.下部直径0.7c.m.とする。

容器の底面から丸棒の上部迄 1.5c.m.

容器の底面から丸棒の下部迄 4.3c.m.

としBの外側には焼石膏 $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ をゆるく水に溶かしたものを塗りかためその外側に2m.m.の厚さで普通のセメントを水に溶かし外塗りする。下端にはボルト及ナットを止めて電源の陰極に連結する。此の鉄棒は陰極にあたる陽極としては厚さ0.1m.m.のブリキで径4c.m.高さ6.8c.m.の筒を作り直径7.2c.m.の円板の中に差込み円筒の上部約0.8c.m.だけ出して其の一点にボルト及ナットで陽極に連結せしめるそれをDとする。この円筒の接続部は噛合せとする。

そして次に径6c.m.高さ2c.m.噛合せ円筒(厚さ0.1m.m.のブリキ)に下部か

ら2c.m.迄に径1m.m.の穴を20個あけ高さ2.5 c.m. の硝子円筒に嵌めておく、而して硝子円筒の上部は径4c.m.のアスベスト板中に径2c.m.の孔の中に入れておく。

別に外径13c.m.内径9.5c.m.のアスベストリングFを又径5.4 c.m.のアスベスト円板Gを用意す。

加熱装置としては中型熱板（径13c.m.高さ1.7c.m.）に500Wattのニクロム線を入れ中心部に1.2c.m.の孔をあける。そしてスライダック（10A. 0~130Volt）に連結せしめる。この電熱器を三脚上に据えつける。又三角架の陶器（長さ5.5c.m.径0.7c.m.）を正方形に中側に通した針金で組合せたものをつくりIとす。

又扇型アスベスト板を用意し寸法は母線の長さ7.5c.m.円周の一部7c.m.中心角約15°のものを6枚備置くこれをJとす。

又A容器の蓋Kを準備す（径8.7c.m.高さ0.9c.m.）

実 験 操 作

最初容器は（3：1）の稀塩酸に3~6時間浸漬し後よく水洗いし乾燥し極（陰極）はグラインダーでよく研磨して置く。

配線状態は図の如く抵抗器には 1.000 のニクロム線を碍子に結び物干し挟みで移動接触せしめる。最初三脚に電熱器を置きスライダックに接続して電源に繋ぐ。

電 圧 上 昇 経 過 表

電熱器の上にIをおき融解用容器の陰極の下部先端を電熱器の中心部の穴を通して入れ容器の底部をIの上に載せる。蓋Kを容器にかぶせ、陰極には直流電源の負に繋ぐ、次にスライダックの電圧を段々上昇し次表によつて緩かに加熱す。

時 間 (分)	電 圧 (ヴォルト)
0 ~ 5	20
5 ~ 10	50
10 ~ 15	75
15 ~ 20	100
20 ~ 25	110
25 ~ 30	125

電熱器を30分間かかりで120voltに上表の如く上昇させる。

同時に熱の発散を防ぐ為め J を全部容器の周囲に取り巻く様に凭りかからせる。

⑨
電流通じて40分後蓋 K をとり苛性曹達 120~150gr. をゆつくり容器の内部に入れ再び蓋をする。

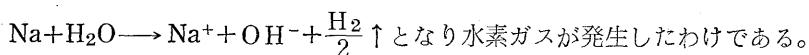
此際熔融面が陰極の上部面より 3~4 m.m. 程度になる様に苛性曹達を追加す。15分後細い試験管に入れた温度計 (500°C) で熔融液を測れば⑩ 320°C である。帯褐色の粘体が得られる。其間時々径 4m.m. 長 30c.m. (中空) の耐熱性陶器棒で攪拌する。

次に 2~3 分後 130Volt に電圧を上げる。

次にアスベストリング F を A の上に載せ陽極 D を F の上に載せる。陽極は直流電流の正極に連結し析出したナトリウムを陽極に落ちぬ装置の役をする E を挿入 E の上に径 5.4c.m. のアスベスト円板 G を置いて熱の放散を避ける而して電圧を 100~110Volt に15分間保ち時折蓋を去り攪拌棒で内部の粘稠性を観て固化せぬ様又余りに過熱して沸騰せぬ様に注意しつつ直ちに直流電源 (直流発電機に依る) に通じ10分間 36volt 4.4A に保つた。摺動抵抗の代りに 1.000Watt のニクロム線全長 68c.m. の中 7c.m. を抵抗の部分に当てた。

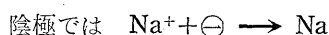
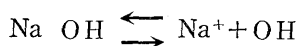
普通の硝子管 (長さ 30c.m. 外径 0.7c.m. 内径 0.6c.m.) を用意し蓋をとり直ちに陰極部の上部の熔融物を試験管に取り出し冷却後 30 分後帯褐色の固形物に水 5~10.cc. 入れると微細な気泡を発生し試験管の口に耳をあてて見ると微かに気体発生の微音を聞き今少しく気泡大き時は燃えて燐寸を入れると喧音を発す。

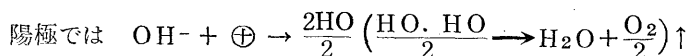
次の反応によつて生成した Na が H₂O と作用し



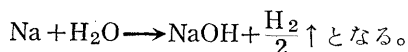
これに依り融解せる苛性曹達はよく電流を通じ陰極にはその成分元素の一つが析出したわけである。

苛性曹達が熔融せる時には





析出したNaは陽極に発生した水蒸気と結びついて一部は



畢竟陰極には金属ナトリウムと水素ガス陽極には酸素ガス及び水蒸気が生成する。

参 考 文 献

- ① 小林正久著 図解一般化学 215頁
- ② 小林正久著 図解一般化学 274頁

注 意 事 項

- ③ 棒状苛性靱達が溶ける時水分割合に多く溶け始めると蟹の泡を吹く様になるがこれは水分充分出ていない証拠だから泡の出るのを待つてどろどろになつた時を見計らつて電極入れ始める。
- 熔かすには必要で充分な熱量が大切であり過度に熱すると沸騰漏洩の虞あり。
- ④ 熔け始めると NaOH の極微粉朶がパチパチと飛び散り皮膚を損傷するからかかる事ない様注意肝要。
- ⑤ 抵抗器の摺動の部分は導線に物干の挟みを半田附したものを使用した。
- ⑥ 融解した苛性靱達が凝固した場合には冷却後直ちに水で洗い流しておくことが必要である。そうでないと水分吸収してどろどろになる

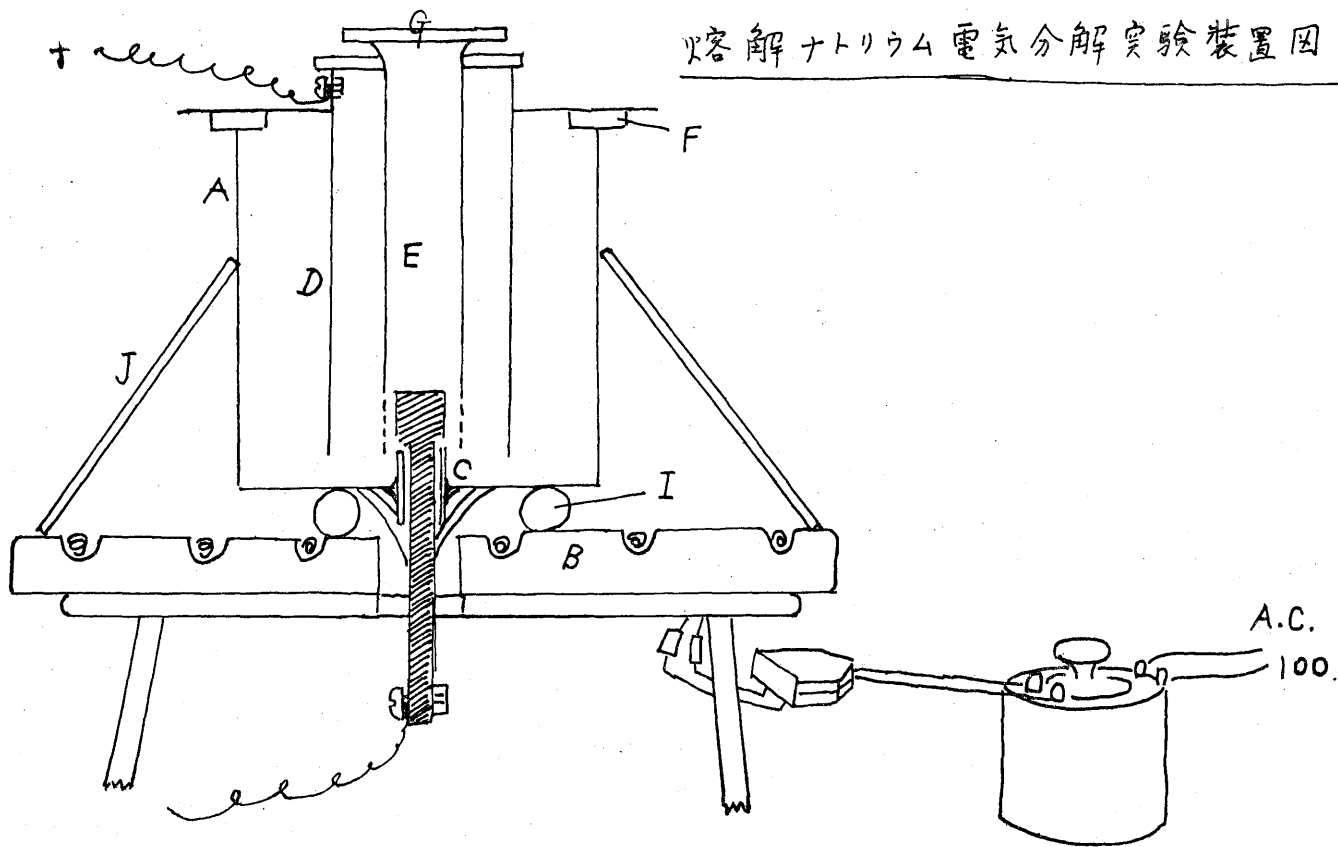
* * * *

本実験は原理的には簡単であるが腐蝕性強い加熱状態の物質に電流を通した部分に多少の工夫を凝らしたので該実験では30分以上は加熱出来ず漏洩するのを見たがもと鉄、陶器、石棉等を緊密にする耐熱絶縁性の接着剤を見出す事が出来れば更に効果的であると思ふ。

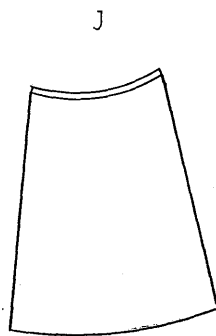
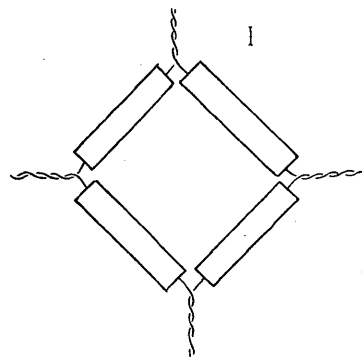
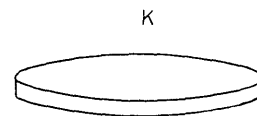
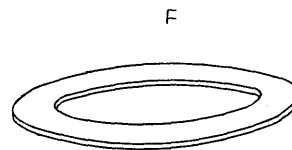
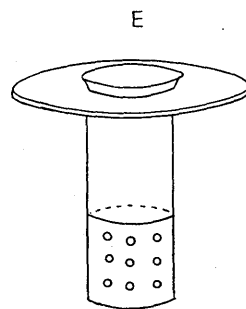
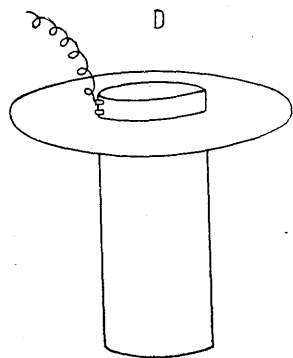
熔融物が帯褐色をしているのは電極や容器(鉄)が部分的に浸蝕され鉄分が細かに浮遊するものと考えられる。尙10分間4.4Aを通じたとすると析出したナトリウムは

$$\text{理論上 } 23 \times \frac{4.4 \times 10 \times 60}{96.500} = 0.62\text{gr} \text{ である。}$$

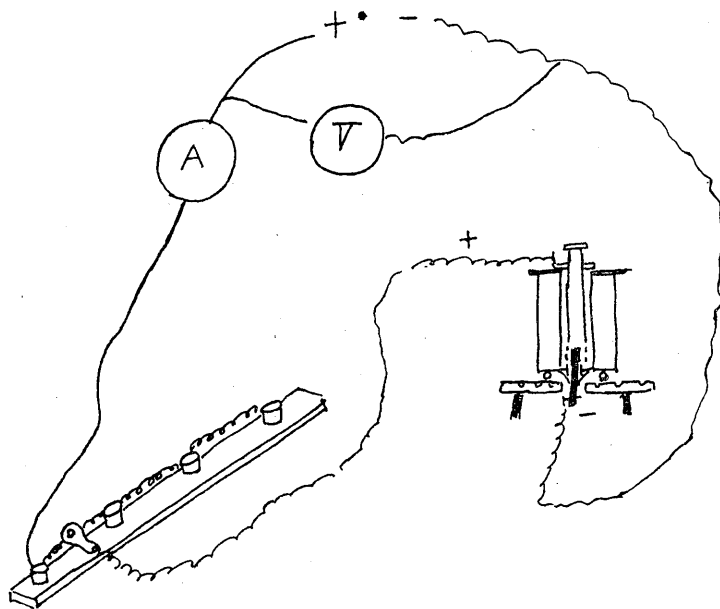
溶解ナトリウム電気分解実験装置図



電解附屬部品圖



熔融ナトリウム電解装置概略図

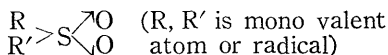


Okuhara, Tetsu

The Preparation of Sulphamide

Résumé

The Sulphur atom has 4 and 2 electrons in the most outer orbit. The former — 4 electrons have coordination linkage in two parts and the latter co-valent linkage in two parts as follows.

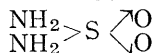


If R is different from R' then $\begin{array}{lll} \text{R} = \text{OH} & \text{R} = \text{OH} & \text{R} = \text{OH} \\ \text{R}' = \text{Cl} & \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5 & \text{R}' = \text{NO} \end{array}$

or if R is equal to R' $\begin{array}{l} \text{R} = \text{R}' = \text{OH} \\ \text{R} = \text{R}' = \text{Cl} \end{array}$

then all these compounds are well known, but in the case of $\text{R} = \text{R}' = \text{NH}_2$ this compound is not well known.

So that I could make the above-mentioned compound—sulphamide



with sulphryl chloride and dried ammonia gas fully at room temperature in our laboratory.

It is veyy important to make it well by stirring and passing the dry ammonia gas free from moisture through by into the sulphryl chloride existed in the state of liquid.

The separated sulphamide is filtered off through the Nutze-funnel and dried by the porous plates.

* * *

The preparation of Natrium as Metal

The electrolrtic dissociation has been considered to be performed in the aquous solution mainly as to salt. For instance, Na OH is taken at aquous solution state, not at solid state in the electrolytic dissociation. This time I have succeeded to dissociate the melted sodium hydronide 150gr at 320°C by direct electric current 4.4 A for ten minutes at our laboratory.

The isolated sodium is mixed in the melted sodium hydroxide at small particle slightly. Soon after, melted solt is picked up by the bottom of glass-tube and dropped into the bottom of the test-tube.

After cooling fully, and adding the water enough to dip the substance I could see the small bubbles rise up from the solid and hear the little sound began to burst in the bottom of test-tube.

This is due to the existence of sodium isolated at the anode from NaOHat its melting point.