

# 金属カルシウム及び硫化カルボニールの製法に就て

奥 原 哲

## 金属カルシウムの製法

緒 言

アルカリ土金属の電子排列の表を記すと次の様である。

原子番号		K.	L.	M.	N.	O.	P.	Q.
4	Be	2	2					
12	Mg	2	8	2				
20	Ca	2	8	8	2			
38	Sr	2	8	18	18	2		
56	Ba	2	8	18	18	8	2	
88	Ra	2	8	18	32	18	8	2

上記の電子排列の表から判る様に何れも稀有気体元素の電子団の上に更に2個の原子価電子を持っている故、他元素との化合に当っては強いⅡ価の陽性元素として働いてⅡ陽イオンを作るが其等はどれも無色である。

そして此のアルカリ土金属X元素の電氣的陽性度即ち原子価電子の放れ易さは次の表に示されているイオン化電圧の値から分る様にアルカリ金属の場合のそれと同じく、原子量の増大する順序に増加して居る。

アルカリ土金属のイオン化電圧 (volt)

元素	$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{++}$	$M^{++} \rightarrow M^{+++}$
Be	9.50	18.14	153.0
Mg	7.61	14.97	約80
Ca	6.8	11.82	

Sr	5.67	11
Ba	5.19	9.95

又此上記の表から見るとアルカリ土金属のⅡ価の陽イオン $M^{++}$ から更に1個の電子を取ってⅢ価の陽イオン $M^{+++}$ とすることが如何に大きな電圧を必要とし、従って困難であるかが判る。そして更に又此の表の値をアルカリ金属のそれと比べると、原子価電子の取れ易さに於ては即ち電氣的陽性度に於てはアルカリ金属の方が勝っていることも判る。

次には以上の諸点を考慮に入れて最も周知の元素であるカルシウムを析出する方法を実験室で小さい規模で試みた結果を記して見ることにする。

カルシウムはアルカリ土金属の中で最も古くから知られているし酸化物即ち生石灰 $CaO$ の形として当時から知られ建築材料として用いられ最近では合金として使用されるに至った。化合物としては、水酸化物、炭酸塩、珪酸塩、硫化物、アムモニウム錯塩窒化物、磷酸塩としても知られていること従って我々日常生活に触れていることは枚挙に遑がない。

併しカルシウムを元素として析出する実験はあまり実験室では行はれていない様である。原理的には簡単ではあるが当実験室で試みた操作装置を些か披露して参考の資料ともなれば幸と思う。

## 実 験 の 原 理

カルシウムの塩化物弗化物の混合物を耐熱性容器に熔融し陽極に炭素棒陰極に鉄線を用い直流を通し陰極に析出する金属カルシウムを得る方法を示す。

## 実 験 装 置 の 説 明

次の図に於てAは容量1.5kwの坩堝電気炉、内径10cm高さ15cmの空間がある。

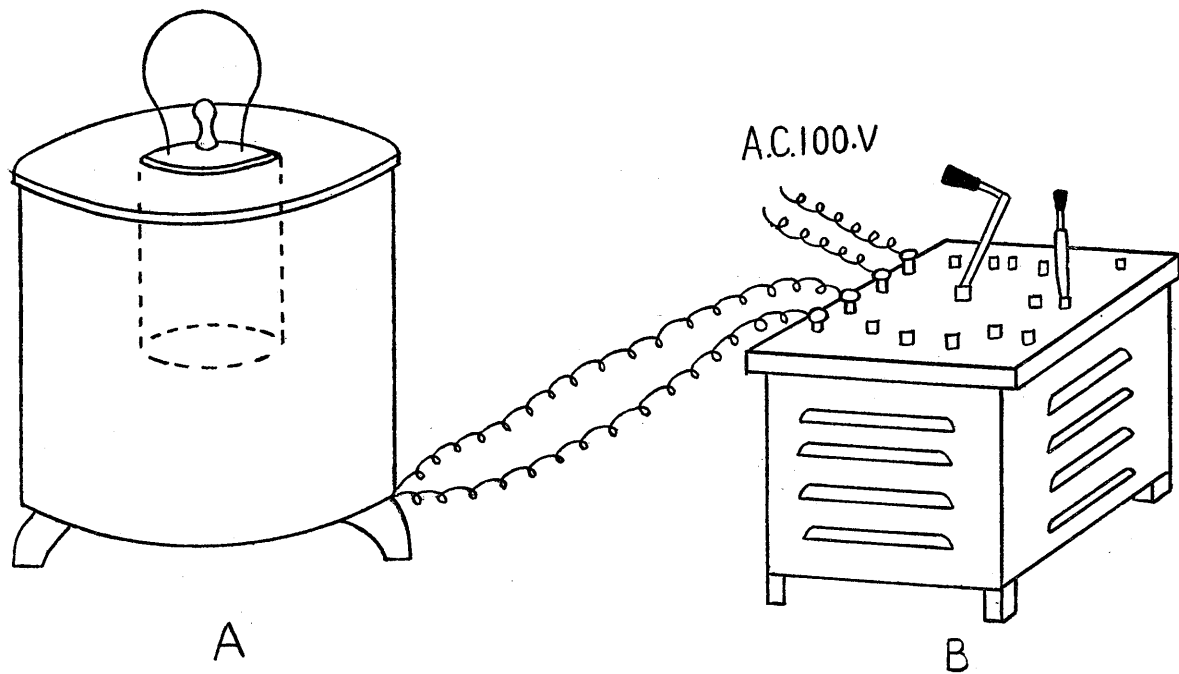
Bは変圧器で容量2kw、交流100Vに接続す。

Cは1kw電熱器で2kwの変圧器は接続さす。

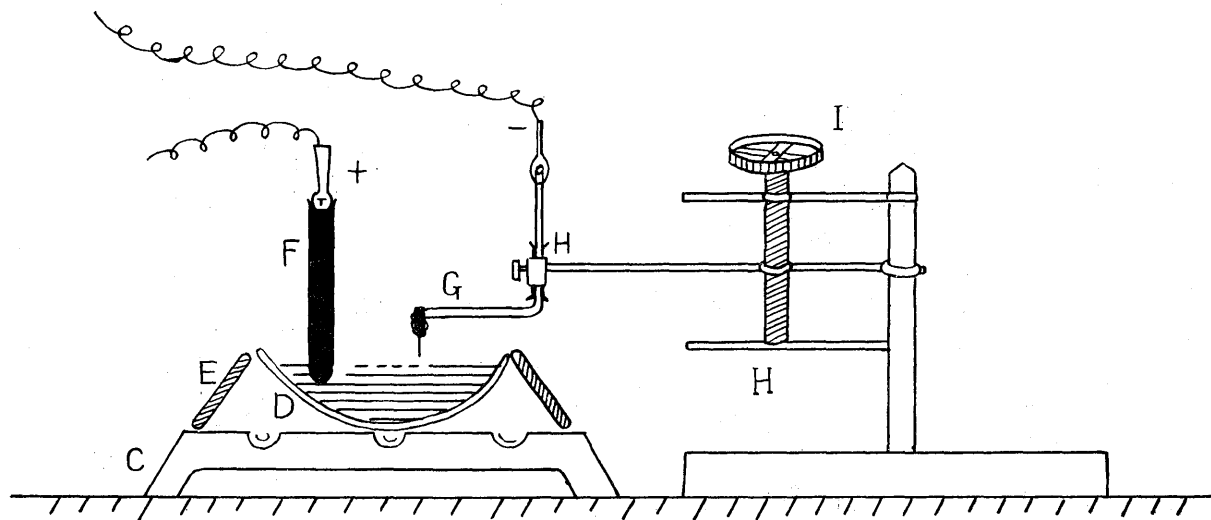
Dは直径8cm高さ2cmの丸底磁製蒸発皿。

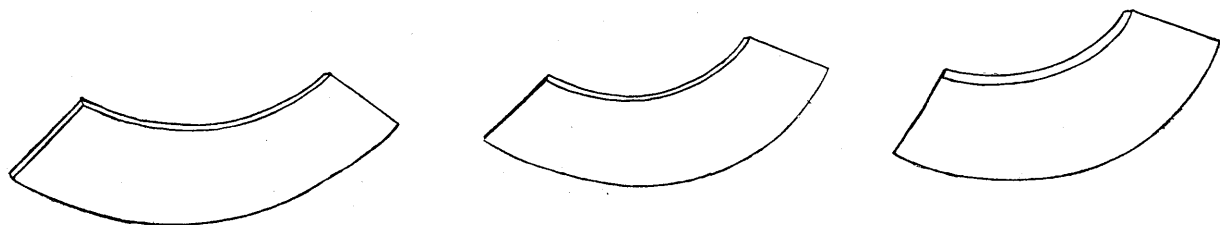
Eは熱の発散防止用の扇形型アスベスト板三枚より成り板の厚さ5mm。

# 坩埚電気炉の概略図

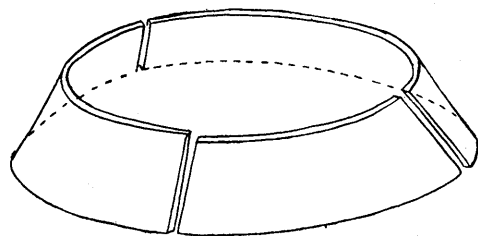


# 電 気 分 解 概 略 図

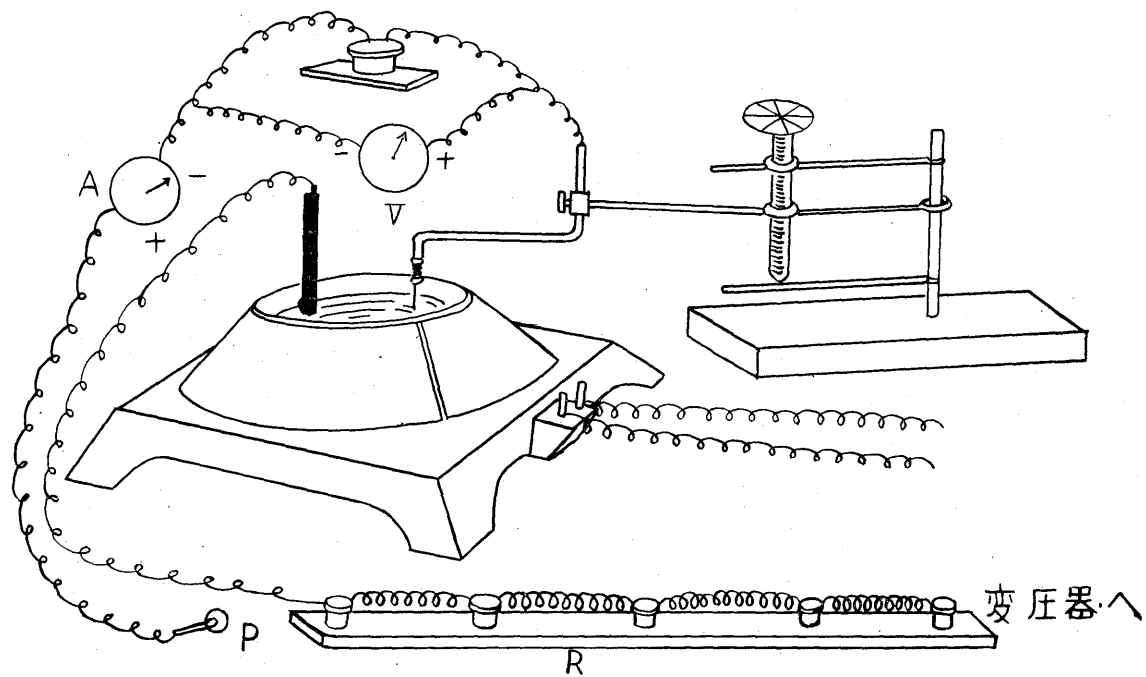




一つに繋ぐと



電解裝置及配電關係概略圖



Fは陰極で径1.4cm、長さ20cm、レトルトカーボンである。

GH陽極用の鉄線で普通の軟鋼の径4mmの鉄線その先端に0.2mmの細い針金を螺旋状にしたものをつけ細い針金の先端1cmばかりを直線状にしたものである。

Hは上記の陰極の先端を僅か上下に可動ならしめる様な装置でIの螺子で微かに動かし得る様になっている。

Hは陽極用の鉄線が横棒と直接接続しない様横棒先端の中室の部に護謄管を嵌めその中に鉄線を差し込んである。

Eは次の図なものである。

Rは厚さ1cm長さ100cm、巾5cmの板に碍子5個とりつけ2kwのニクロム線を結びつけてあって抵抗にしてある。

Pは真鍮製の洗濯挟みで護謄被覆燃線(10A)に接続白鐵せしめてある。

電流は直流発電機から求め電圧計は直流100V迄読み得るもの電流計は30A迄計り得るものを撰定した。

\* \* \* \*

## 実験操作の説明

無水塩化カルシウム100gr 弗化カルシウム17.gr.を秤量しよく乾燥した直径20cm、深さ10cmの磁製乳鉢中で細かく粉碎す、そしてよく乳棒でかきまぜ均一に混和せしめた。次にこの混合物を径8cm深さ2cmの丸底磁製蒸発皿に入れる。次に坩堝電気炉の底に入れ蓋をしその孔の中にクロメルアルメルに熱電対を差し込み高温度計に連結せしめる。次に変圧器のスイッチを入れ高温計850°Cになる迄加熱す。

約1時間後Cの電熱器にスイッチを入れ変圧器を110Vにしておき、炭素棒を予熱しておく。

次に坩堝挟の先端を熱し暖める程度とし、木綿手袋の部厚なもの(軍手で可)をはめ850°Cになった電気炉のスイッチを切り坩堝挟みで電気炉中の蒸発皿

を注意してつまみ電熱器の中央に載せる。すると空気中の冷気の為め熔融したカルシウム塩が凝固するが素早く扇形型アスベスト板を蒸発皿の周囲にかぶせ又皿の上には防冷用のアスベスト板をかぶせ5分程すると再び熔融しはじめる。

次に陽極用のカーボンをおろし3mm程を熔解液に浸し電圧を8Vに保ち約2Aの電流流れる。陰極部にある細い針金の先端を螺子を慎重に動かして上下せしめることにより液面に触れる瞬間に赤熱と共に針金の先端に径0.4mmの灰白色の塊が附着して金属カルシウムができ小球状となって折出し又その先端を液面に触れさすと電流に6Voltになって電流3Aとなりこのものが大きくなると電流増大するから炭素棒を少しく引上げて電流を適当に調節す。この様陰極にできた金属カルシウム球が径約5mmの大きさになったなら、陰極部を引上げて冷却しその球状のものをとって水を入れた試験管に入れて見るとゆっくりその表面から泡の発生することが判り暫時してから試験管内に焰を近づけると爆音を発し水溶液に微アルカリ性呈することにより発生するのは水素ガスであり水溶液は水酸化カルシウムの水溶液であることが判る。それによって、その灰白色球状の物質は金属カルシウムになることが確認された。

#### 注 意

千谷利三著 無機化学(同)には(183頁には)黒鉛坩堝となっているが磁製蒸発皿の方がよい。黒鉛用いると加熱中炭素がでてきて熔融物が黒くなってくる。

陰極用炭素棒は朝日カーボン株式会社製の品を用い光源用の炭素棒は中に芯があるから電極としては避ける方が望ましい。

800°前後の温度取扱うには空気による冷却に依る影響著しき為め敏速なる動作が肝要であること云う迄もないが取扱注意大切常に熱の放散を念頭におかなくてはならぬ。



# 硫化カルボニールの製法

## 緒 言

周期律長の第六族に於て第二周期の酸素と第三周期の硫黄元素とは最外殻に同じ排列状態の電子を持っていることは知られて居り其に伴う化合物も性質が大層似ている。そして両元素は二価の陰性の元素である。

酸素元素の代りに硫黄元素の入った化合物は無機化合物は ( $\text{CO}_2$   $\text{CS}_2$ ) ( $\text{H}_2\text{CO}_3$   $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) ( $\text{Na}_2\text{O}$   $\text{Na}_2\text{S}$ ) ( $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{S}$ ) 等又有機化合物に於てもよく知られている。

今硫化カルボニール  $\text{COS}$  をしらべると

$\text{CS}_2$	沸点	$46.2^\circ$
$\text{COS}$	沸点	$-50.2^\circ$
$\text{CO}_2$	—	—

であって  $\text{COS}$  の沸点は  $\text{CS}_2$  の分子量76  $\text{COS}$ の分子量60から判断しても化学量論的に  $\text{CS}_2$  の沸点  $46.2^\circ\text{C}$  より低いことが判る。

## 実 験 装 置

Aは径15cm銅製水浴であり三脚上にのせる。

Bは500cc入り三つ口フラスコ（丸底）で一つの口 C には100cc入り分液漏斗を護謨栓を通したものを挿入し稀硫酸（1:1）を入れる。中央の口 Dは水銀を入れた攪拌棒を入れてある。

他の口 E は発生するガスの出口で護謨栓には温度計（ $0^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ ）を入れてある。

Fは苛性ソーダ液（1:2）を充した気洗瓶である。

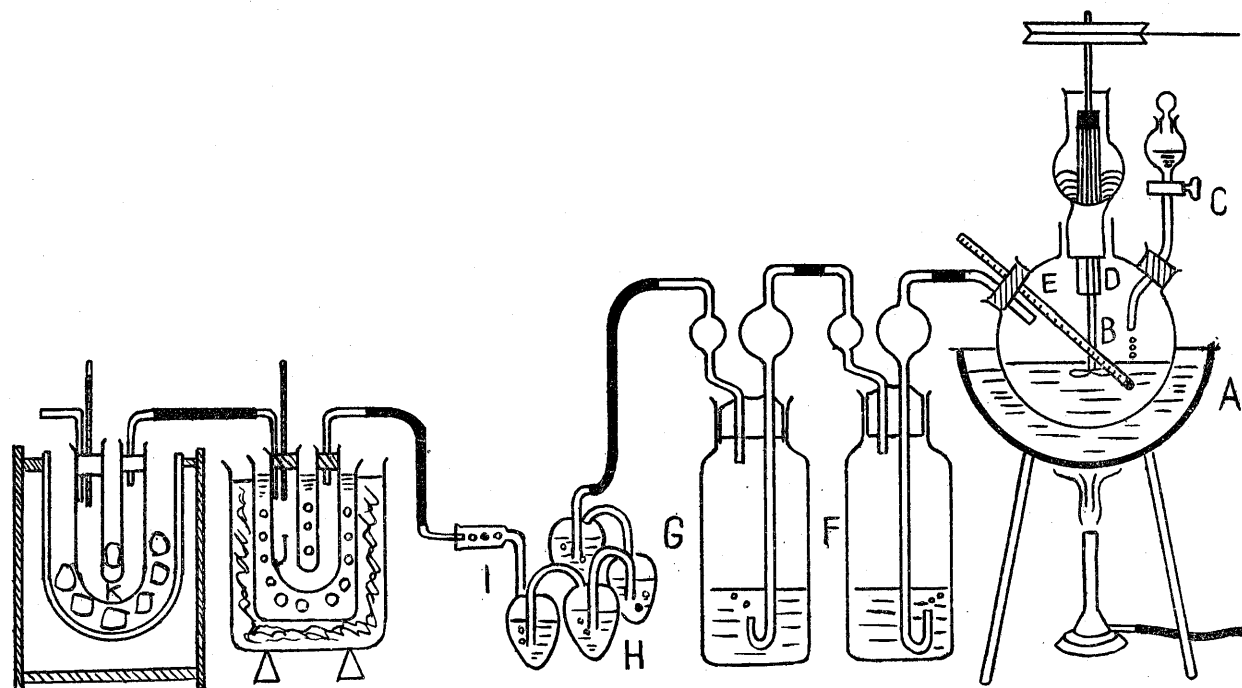
Gは濃硫酸を入れた気洗瓶である。

Hは二硫化炭素吸収用の液を入れた加里球である。

Iはその加里球に附属するカルシウム管である。

Jは径1cmのU字管、高さ10cmであり500ccのビーカーに入れてある。そしてそ

# 石硫化カルホニル製法概略図



のビーカーには氷片及食塩で  $-12^{\circ}\text{C}$  に冷却する様にし そのビーカーは更に 2000cc入りのビーカーに入れその両壁の間には布片、綿切れ等で充しておく。Kは径1cmの高さ10cmのU字管で 1000cc 入りの Dewar Vessel に入れその中にはドライアイスを入れる様にしてありその Vessel は木枠に入れて容器を損しない様にしてある。

U字管の他端には、 $-70^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度計を挿入してありそれについてある護膜栓には排気用としての硝子の曲管をつけて外気に接続せしめてある。

## 実 験 の 方 法

Aの水浴には水八分目に入れバーナーでゆるく加熱す。全体の護膜管護膜栓硝子栓が緊密に接続できているか念入りに点検しておく、

Cには50grのロダンアンモニウムを水200ccに溶解したものを入れDの攪拌器をゆるく廻転さす。Cには、稀硫酸 (1:1) 300ccを用意してその中のいくらかを分液漏計に入れておく。

Fは濃苛性ソーダ液Gには濃硫酸を入れてあること前述の通りである。

Hはトリエチルフォスフィン 1gr

ピリジン 9gr

ニトロベンゼン 10gr

をとかした液を入れた加里球である。

Iは塩化カルシウムを入れた管である。

Jのu字管の周囲には氷片及び水を入れておき温度下げるために食塩を適宜入れる。

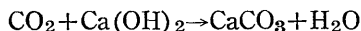
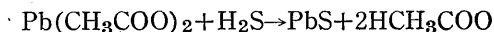
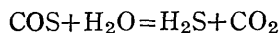
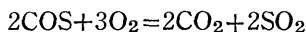
KのV字管の (Dewar Vessel中の) 周囲にはドライアイスだけを入れておく。

最初緩くスターラーをまわし乍らBフラスコ内の液の温度と  $35\sim 42^{\circ}\text{C}$  に保ちつつCの口から硫酸をおとし1秒に3滴 $\sim$ 4滴の見当としよく注意しておかぬと急に  $\text{NHSCN}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等が急に発生するからG及Fの気泡の数と睨み合ながら冷水を用意し急激に発生する場合には水浴の中に水を入れて冷却し  $35\sim 42^{\circ}\text{C}$  に保つ様にする。

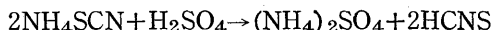
A 内の温度上昇すると共に B フラスコから発生するガス盛んになると共に 5~6 分後には K の U 字管に約 2cc の無色透明の大層流動し易い液体が溜るのを見る。その時の温度計は  $-50.2^{\circ}\text{C}$  を示す。

管中の液体は硫化カルボニールで磁製の皿に流しとって見ると大層流動し易く引火性があり、燃えると紫の焰を出して刺戟性あるガス発生すること丁度  $\text{SO}_2$  ができる時と同様である。

試験管にとり冷却して水を入れておくと 10 分後に醋酸鉛試験紙を水に浸して入ねると少しく黒変し石灰水を入れると微白濁せしめることに依って硫化カルボニールなることが判る。

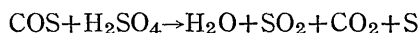


此の様にして発生した気体は極めて不純であって、硫化カルボニールの外に色々の気体が反応の途中に発生すること次の様である。



チオシアン酸 HCNS は水で分解されて

$\text{HCNS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COS} + \text{NH}_3$  ともなるが、 $\text{HCNS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HSCN} \rightarrow \text{HCN} + \text{S}$  ともなり成生した COS が  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で分解され次の如くなる。



又硫化カルボニールも  $2\text{COS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CS}_2$  となりアムモニア、硫化水素、二硫化炭素、亜硫酸瓦斯、シアン化水素、炭酸瓦斯等を含む。

であるから F の苛性曹達の気洗瓶でシアン化水素、炭酸瓦斯、硫化水素、亜硫酸瓦斯を吸収せしめ G の濃硫酸の気洗瓶でアンモニキ瓦斯を吸収せしめ加里球中の混合液で二硫化炭素を吸収せしめこの中で硫化エチルに変化吸収せしめる。

I -tube では加里球中の吸収液の蒸気はここで冷却されたこの管の中を通して凝縮された硫化カルボニールの蒸気は固態炭酸のみの Deway Vessel に入っている受器に導いて凝縮させる。

Okuhara Tetsu.

## R é s u m é

### Preparation of Calcium as Metal and Carbonyl Sulphide.

#### I Preparation of Calcium as Metal.

It is well known that in periodic system the alkali earth element has two electron at its most outer electron-shell, and is easy to discharge them.

Above all, calcium element has been known widely and its compounds are utilized at our daily life.

But it is not so well considered as metal and is not so familiar as hydrogen, oxygen, carbon, silver etc. as metallic element.

At our laboratory I could success to prepare the mixture of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{CaF}_2$  melting at the crucible electrolytic furnace at  $850^\circ\text{C}$  by giving direct current 8 volt for few minutes. Carbon rod (retort-carbon, diameter 14 m.m) is used as anode and iron-wire (diameter 0.2m.m) as cathod.

Calcium element was isolated as white greyish spherical-body having 3m.m as metal.

#### II Preparation of Carbonyl Sulphide.

Carbon dioxide is known as gas at ordinary pressure.

Carbon disulphide is known as liquid at same state also.

At periodic table oxygen atom is very alike to sulphur atom at the point that they have six electrons at the most outer electron shell. So that they have very similar property each other, but the former compounds have the lower value than latter at physical property.

I could get the carbonyl sulphide that one oxygen atom is substituted at carbon dioxide.—COS by decomposing the ammonium rhodanide aqueous solution with dilute sulphuric acid.

It is colourless, transparent, and very movable liquid having difficulty to mix with water and easiness to ignite.

After combustion, we got carbon dioxide and sulphur dioxide.