

# テルル化水素及硫化窒素の製法

## A. テルル化水素の製法

奥 原 哲

### I 結 言

従来の化学実験書中には在来のありふれた元素についてありふれた方法について記載されているが最近は特に放射性元素に基づく実験も緊急に必要とせられるが其の前提には今迄企てられなかった元素についての実験を試みるのも或る示唆を与えられるものではないかと思ひ茲に当実験室に於て試みたものを記して何かの参考になればよいと思う。

テルルは第8族に属する元素でセレンと似ているところにあつてもセレンより産出額少く一層金属光沢を帯びている。

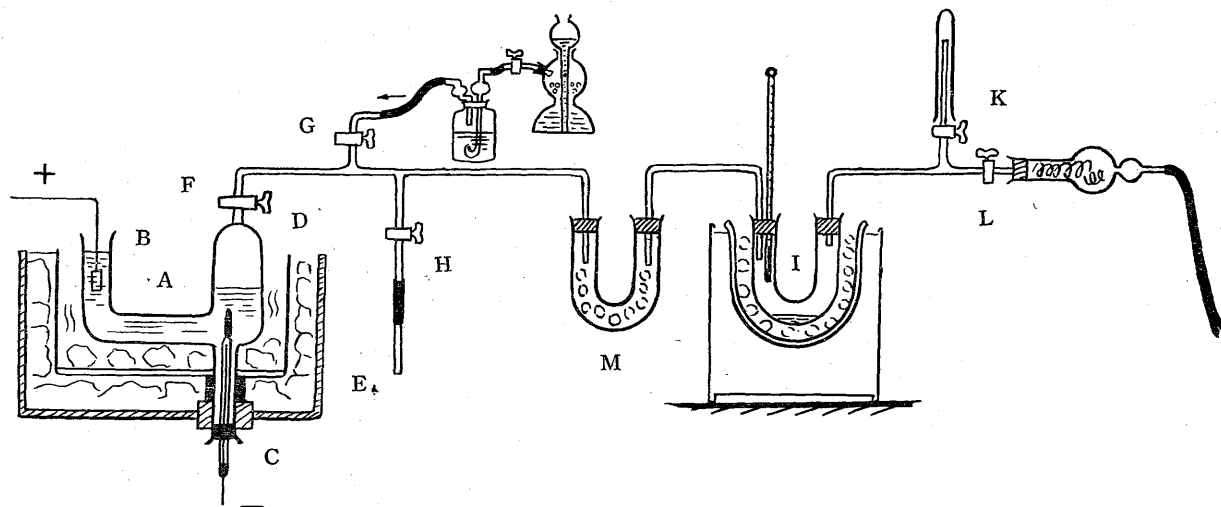
テルルそのものは化学的性質は全般的にはセレンに似ている。例えば空气中で熱すると、緑色の縁のついた青色の焰を挙げて燃え二酸化テルル  $\text{TeO}_2$  を生ず。但し此場合にはセレンに於ける様に悪臭を發つことはなく、唯弱い酸臭を發するのみである。

又テルルはセレンにくらべて金属的の性質が強い故に水素に対する親和力が小であつて、これと直接に化合することはない。併しテルル化水素  $\text{TeH}_2$  は間接的な方法で作ることができる。猶テルルの化合物はセレンの様に有毒ではない。

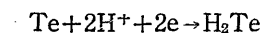
### II 実 験 の 方 法

硫化水素やセレン化水素を作る場合と同様に適当な金属のテルル化合物、例えばテルル化アルミニウム  $\text{Al}_3\text{Te}_2$  或はテルル化マグネシウム  $\text{MgTe}$  を稀薄な酸で分解しても生成するが發生する気体は僅かに數パーセントのテルル化水素を含むに過ぎない。それでテルル化水素をつくる最も良い方法は図に示す様

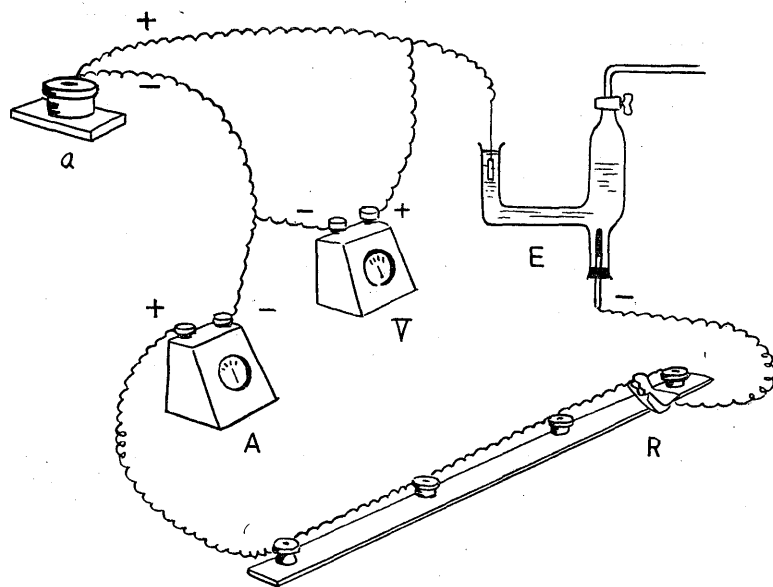
テール化水素製法概略図



にテルルを陰極として低温で稀硫酸を電解し発生機の水素でテルルを還元することである。



### 電 解 配 線 図



### Ⅲ 実験装置の説明

Aは電解槽である。細い管の方は径1cm高さ8cmとし陽極にあてる。

太い管の方は径3cm高さ10cmとしその下端を径1cm長さ7cmとしておく。

上部には管を絞って其の上部に活栓Fを附し細い管との間を径1cmの底部の長さ15cmの管で連結す。Dは厚さ0.1mmの亜鉛板でこしらえた10cm×20cm×15cmの箱でその中に電解槽を入れておく。

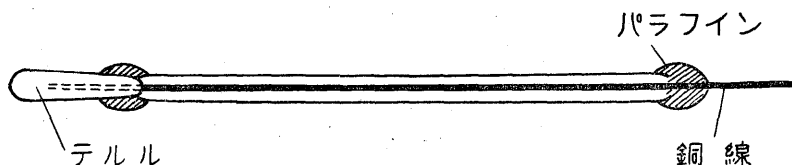
EはDなる低温槽を断熱的に保って熱の入ってくるのを防ぐためであって12cm×22cm×17cmの大きさでベニヤ板でこしらえた箱である。

Bは陽極で $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.01\text{cm}$ の白金板で径 $0.5\text{mm}$ の銅線に連結しておく。

Cは陰極で長さ $20\text{cm}$ 外径 $7\text{mm}$ 内径 $6\text{mm}$ の肉薄の硝子管の一方を封じ粉末にして乾燥したテルル粉末を他方の口から入れ深さ $4\text{cm}$ 迄入れ封じたところから $3\text{cm}$ の点に板鍮で周囲に傷をつけて線条をつくる。次にそのテルルの粉末の中に底迄つかぬ程度に径 $0.5\text{mm}$ の銅線(長さ $25\text{cm}$ )を入れゆっくりその封じられたテルルの粉末を熔融す。その際余りに強熱せぬ様にする。〔テルルの融点 $453^{\circ}\text{C}$ ] 後これをデシケーターの中に入れて冷却しその条痕のところを少しく叩いて割り頭部にあたる硝子の部分を取り除く。

次に冷却したテルルと硝子管との接触部にはパラフィンで封じ又他方の銅線と硝子管との間隙の部分にも同じ様にパラフィンを流し込んで封入せしめる。この時のパラフィンは市販のパラフィン蠟燭でよい。

### 陰極構造細部図



Hは護膜管の附した活栓である。

Gは乾燥した水素ガスをキップの装置から導入する為の活栓である。

Mは径 $3.5\text{cm}$ 高さ $12\text{cm}$ のU字管で塩化カルシウムを入れた乾燥用管である。

Iはテルル化水素を採取する為めU字管で径 $1.5\text{cm}$ 高さ $20\text{cm}$ のもので他端には低温用温度計( $50 \sim -70^{\circ}$ )を入れ他端口は活栓に通ず。尚このU字管にはDewar's Vesselに入れてある。

K. L. は活栓である。

Kはこれに試験管を倒立せしめて水素ガスの充填されているかをしらべる。

Lの先端には塩化カルシウム管に接続し塩化カルシウムの先端は護膜管を通して外気に通ずる。

aは電源用ソケット

Eは電解用

Vは電圧計（直流用）

Aは電流計（直流用）

Rは2kwのニクロム線を碍子にとりつけたものを板片にうちつけたもので針金の一端を洗濯用のつまみに接続したものをを用いる。

#### IV 実験の操作

電解槽に50%の稀硫酸を入れV字管の底部から4cmの深さに保っておく。

Dの函の中に固態炭酸の塊をトタン板の箱の深さ八分目迄入れエーテル凡そ100ccを入れるDとEとの間には木棉を入れて外部からの熱の流入を防ぐ。

Eの箱の一部に穴のあけたコルク栓を嵌めその中にD箱のを底からでた筒を挿入しその中に護膜栓を通してその中に陰極の硝子管を貫く。

JのDewar's Vesselの中に固態炭酸を入れて少量(50cc)のエーテルを入れておく。

活栓F. G. H. K. Cを閉ぢて置く。

操作の第一歩としてGから乾燥せる水素ガスを発生せしめLを開く。

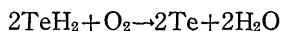
次にKの活栓に試験管をかぶせて3分後Lを閉ぢKを開きその水素ガスの充分に充たされているかをその爆鳴音で検査す。

充分水素が通じたらKを閉ぢLもGもとぢる。

次にHをひらき硝子管の一端から呼吸を入れAの太い管の液面を少しく0.5cm程下げ他の管の液面の差を1cm位にしておく、それからHを閉ぢる。

次にLをひらきGをひらき水素ガスを充分に通じ管内に水素を充分に充満せしめそれが終わったら少しづつ水素ガスを通じつつ電流を通じ電圧75~80volt電流約1~1.5Aとして2分間通ず。するとIのV字管の底に約0.5cc~0.7ccの無色の液体が溜る。その時の温度を測定すると $-1.8^{\circ}\text{C}$ である。更に抵抗多くして時間永くかけるともっと採取されたと思う。管内の液をとり出して引火すると

青色の焰をあげて燃え管の内壁に薄茶色に着色す。



元素のテルルが酸化されて遊離してきたのである。この V 字管にとれた無色透明の液体が  $\text{TeH}_2$  であることが沸点 ( $-1.8^\circ\text{C}$ ) から判る。

セレン化水素程有毒ではないが不快な独特の臭気を有し此の時注意すべきことは一寸でも空気の痕跡が管内にあると金属色のテルルが遊離してくるから空気は絶対避くべきである。

これは実は暗所で行われるべきであるだけに (光の影響の為に  $\text{TeH}_2$  が分解されるから) 実際としてはこれは不可能で 20watt の電球 2mr 離れたところでもよい。むしろ管内の微量の酸素の影響の方が大きい。過剰のテルル化水素は外気に放出する様にして実験者は迂濶に吸入せぬ様注意すべきである。

僅かの空気が存在していることの方が光の影響よりも大きい。

◎文 献 無機化学 (千谷利三著)

◎Ernyei, Z. anarg. Chem. 25 (1900) 313.

◎Hempel and Weber, ebenda, 77 (1912) 48,

## B. 硫化窒素の製法

### I 緒 言

週期律表の第五族の隣アンチモン砒素の元素は一樣に硫化物をこしらえているが第二週期の窒素の硫化物をこしらえて見ることにする。

窒素と硫黄との化合物としては硫化窒素  $\text{S}_4\text{N}_4$  及び五硫化窒素  $\text{N}_2\text{S}_5$  等が知られているが前者は固体又後者は油状液体である。

### II 実験の方針

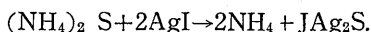
今さしあたって求めんとするのは硫化窒素  $\text{N}_4\text{S}_4$  で二塩化硫黄に乾燥せるアムモニアガスを作用せしめるもので



或は硫黄に液態アムモニアをはたらかせるので



であるがこれであると反応は可逆的であるために此場合硫化窒素つくる場合には発生した硫化アムモニウムと化合しこれを反応系から外へ除き去らしめるために沃化銀を共存させて成生した  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を除き去って右向きだけの方向にすすませる。



### Ⅲ 実験装置の説明

Aはアムモニアガス発生装置 2000cc入り枝付三角フラスコ その中に50cc分液漏斗を差込んだ護護栓を附す。

B.Cは高さ35cmの酸化カルシウムを充填せる乾燥塔である。

Dは高さ15cm径3.5cmの試験管で中には水銀を約1cmの深さに入れアムモニアガスの流速を見るためである。

Eは径6cmの護護栓を500cc入り広口瓶でアムモニアガスを空気ですめるためのものである。

Fは反応器で容量500cc入りの三つ口丸底フラスコである。

Gは容量 5000cc の空気供給用の装置で上部の受器に水を入れ I の活栓を開き H の栓をひらいて空気を送り出す。

Jは濃硫酸を入れた乾燥用瓶である。

Kは D と全く同じである。

L. Mは活栓でMは外気に通じる様にしてある。

### Ⅳ 実験の方針

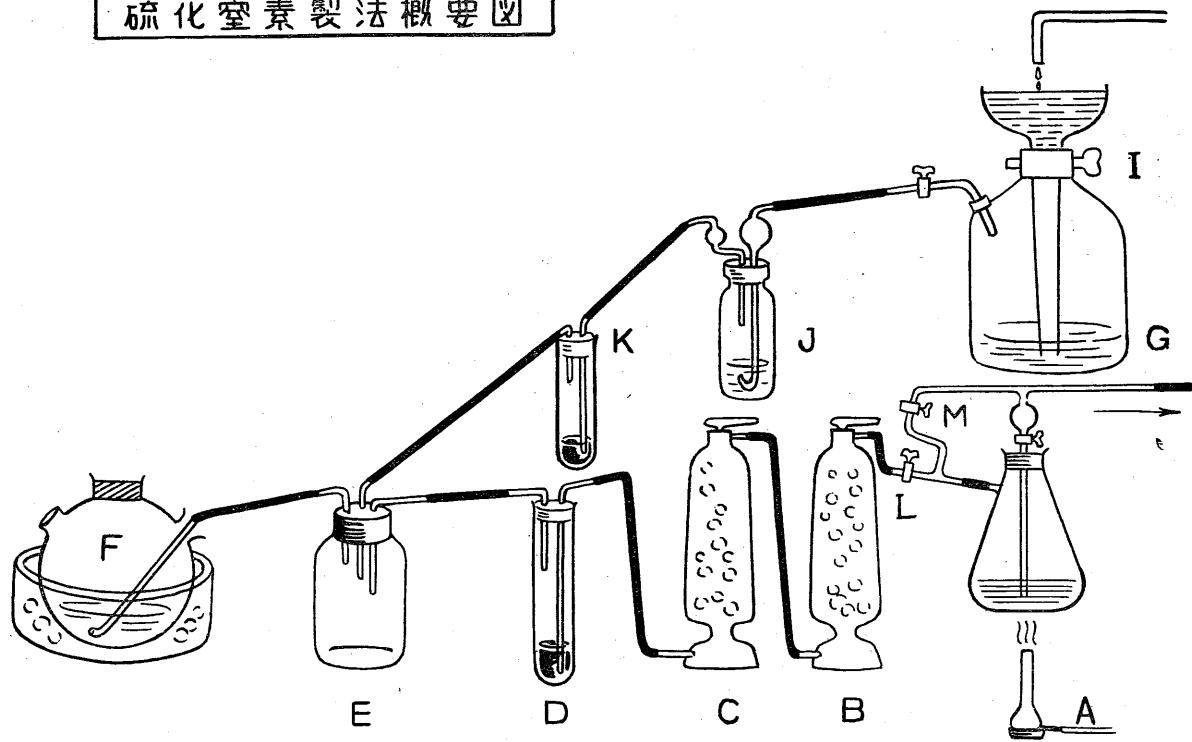
Fの容器に二塩化硫黄  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  25gr ベンゼン 200cc を入れ硝子の水槽 (径約 20cm 高さ 10cm) に入れて水で F の中味を冷却す。

Aの容器には分液漏斗から 200cc のアムモニア水 (6N) を入れる。

Mの活栓をとり L の活栓を開く。

次に I の栓をひらき同時に H をも開いて、空気を K に通し A の中のアムモニア水を徐熱し D 管内の泡の数も K と同様に 1 秒間に凡そ 1 個乃至 2 個とし即ち

硫化室素製法概要圖



Eで稀釈されたアムモニアガスがFの中に流れる。

すると間もなく5分後溶液は完全に黒色となるから容器を氷で冷却するのを中止して後は室温でアムモニアガスを通して続けているとかなり熱くなり35~40°位になり白色、紫色、褐色と変化し、終りに黄色の蒸気がフラスコから流れてくる。

この様にして5~6時間アムモニアガスを通じていると溶液は著しく淡くなり、チョコレート色乃至橙赤色となり、ここでLを閉ぢM活栓を開きアムモニア水の加熱を中止す。

容器Fをとり出し金槌でたたいて割り粥状の反応成生物をフランネルでこしらえた袋に入れてよく絞り、次にポラスプレートにのせて板の間で押えて搾り固形の残溜物約4.5gr.が得られ茶褐色をしている。

そこで此の固形物をソックスレーの装置にとり、ベンゼン 100cc でよく抽出し得られた溶液を水浴上で蒸発濃縮にして冷却すると赤褐色の液がとれ更に加熱すると橙黄色の固形物が得られる。

之れを粉末にして毛细管に入れて融点を測ると 175°Cでとける。水には溶けない。水を入れて加熱するとアムモニアの臭気を発生す。又二硫化炭素にはよくとけて、100gr.の二硫化炭素には1.3grがとけた (25°Cで)

元来 $N_4S_4$ の融点は178°C二硫化炭素に対する溶解度は 15gr/1000g. $CS_2$ に比べて略々接近せる値であることが判り 略々  $N_4S_4$  であることが判る。不定形の固形物として得られ結晶型が得られなかった。

注意 L. M. の活栓をつめておいたのはアムモニアガス発生中止した時特に注意肝要。F 容器に導入のガラス管は外径1cm内径8mmのものが適當、又先端は喇叭状をなして開口しておくことも必要、何故なら羊流動性の成生物が先端に附着する虞あるから。

その他の部分のガラス管は外径 7mm内径 5mm位の物でよい。又ガスを通じている間は F を充分に揺り動かして攪拌することが肝心である。

文 献 千谷利三 無機化学

Okuhara, Tetsu

## Preparation of Hydrogen telluride and Nitrogen Sulphide

### Résumé

#### I. Preparation of Hydrogen telluride

Hydrogen telluride is alike to hydrogen selenide, hydrogen sulphide, and stibine. It is obtained by electrolysis the dilute sulphuric acid 50% at  $-10^{\circ}\text{C}$ . I used the anode, which is sealed the tellurium at the top of glass-tube by fusion. That hydrogen compound was able to caught by drying and cooling at the U-tube at  $-1.8^{\circ}\text{C}$  at the dry hydrogen current. At ordinary temperature it is very voratile, and oxidized with blue flame.

#### II. Preparation of Nitrogen Sulphide

This compound was caught by reaction between sulphur chloride and dry ammonium gas at bezene solution at less than  $0^{\circ}\text{C}$ .

This semifluid substance was extracted with benzene by Soxlet's apparatus. It is reddish yellow solid, melting at  $175^{\circ}\text{C}$ .