

二硫化珪素の製法並にその応用

小木曾敏三郎

(信州大学助手 工学部)

THE PREPARATION AND APPLICATION OF SILICON DI-SULPHIDE.

Toshisaburo OGISO

1 緒 言

硫黄の電氣的良性質を生かし、その脆弱性と耐熱性の改良を計る為種々の化合物合成中、二硫化珪素 (SiS_2) が化学的に興味ある性質を有する事を実験的に確かめ、これによって電氣的絶縁物の合成も可能となつたので、製法並にその応用の一部を述べる。

2 二硫化珪素の製法

SiS_2 の製法に関しては既に多くの人々⁽¹⁾が行つて居り、その製法にも種々の方法があるが、何れも収量少く同一方法にても実施者により収量一定せず、又僅かにその形状並に二、三の性質を記述しているに過ぎず、その興味ある性質特に応用方面は全く閑却されている。第1表はこれまでの製法の比較と収量を示したものであるがこれによれば硫

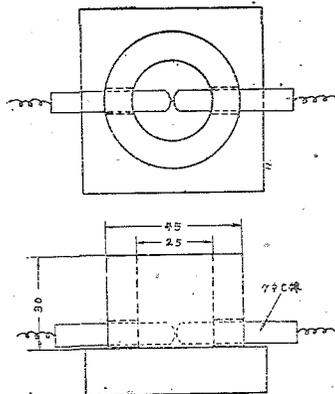
第 一 表

	使用原料	操作条件及使用温度	収量	実施者
1	$\text{Si} + \text{S}$ (白熱)(Vapour)	SのVapour中でSiを灼熱		J. J. Berzlius.
2	$\text{Si} + 3\text{S}$ (無定形)	完全混合レトルト中で赤熱する	比較的 多	W. Hempel. A. F. Hollemann H. Von. Heavy. H. J. Slijper. E. Vigouroux. L. Maratesta.
3	$\text{Si} + \text{H}_2\text{S}$ (Crystal)	Siを赤熱し、その上に H_2S のCurrentを通す	少	P. Sabatier. N. D. Costenau. E. Vigouroux.
4	Lithium Silicide +S (熔融)	熔融したSiにLithium Silicideを作用さす		H. Moissan.
5	Metal Silicide + CS_2	CS_2 のStream中でMetal Silicideを1300~1400°Cに加熱する		A. Gautier. L. Hallopeau.
6	$\text{C} + \text{SiO}_2 + \text{CS}_2$	レトルト中で油煙と SiO_2 を完全混合し赤熱して小粒を得これを磁製管中で加熱し CS_2 のSlow Currentを通す		E. Frémy.
7	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{S}$	両者を反応させ、反応後、NのStream中でSを蒸溜により除去		J. I. Pierre.
8	$\text{SiO}_2 + (\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{S})$	China Clayを CS_2 のStream中で赤熱しておき H_2S と CS_2 の混合中でSilicaを熱する	少	A. Gautier.
9	$(\text{Fe} + \text{Si} + \text{S}) + \text{Cl}_2$ = $2\text{SiS}_2 + 2\text{SiCl}_4$	Ferro SiliconとSの混合物の上に Cl_2 を通し反応させてSilicon di-chloro Sulphidを得、乾溜により再生成する		E. Lay. M. Blix. W. Wirbelauer.
10	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{S}$	$(\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{S})$ の混合Vapourを赤熱磁製管中を通過さす		J. I. Pierre A. Ladenburg. C. Friedel.

第 二 表

	使用原料	使用器具	操作条件	(°C) 使用温度	反応式	収量
1	Ferro Silicon or Silicon + H ₂ S	管状電気炉	Ferro Silicon の小粒を鉄製tubeに充填加熱し、H ₂ Sを通す	1100	Si + 2H ₂ S = SiS ₂ + 2H ₂	未反応
2	Silica + C + S (珪石)	磁製管中にエレマ発熱体挿入	内径3cm磁製管の上部に発熱体下部に混合物を入れて電流を通じ加熱	1450	SiO ₂ + C + 2S = SiS ₂ + CO ₂	少
3	Si + S (Metal)	同上	同上	同上	Si + 2S = SiS ₂	比較的多 (約60%)
4	Si + 3S (Metal)	鉄製レトルト使用アーク加熱	鉄製レトルト中に粉末金属珪素と3倍量のSを入れて完全混合後アーク炉中にて加熱	1450	同上	同上 (約70%)
5	SiCl ₄ + H ₂ S	管状電気炉	SiCl ₄ は分液漏斗より滴下加熱して Vapour とし H ₂ S と混合したものを赤熱した磁製管中を通し、後 U 字管中に凝縮する	700~ 1100	SiCl ₄ + H ₂ S = SiCl ₃ (HS) + HCl SiCl ₃ (HS) + H ₂ S = SiS ₂ + 3HCl SiCl ₃ (HS) 分解 = SiCl ₂ S + HCl 2SiCl ₂ S = SiS ₂ + SiCl ₄	少

黄と珪素を直接加熱してもよく、Silica即ち珪石等を使用する場合は Carbon を加えれば良い事が了解出来る。尙、この表以外にも二、三の製法⁽²⁾はあるが、問題は収量と調製上の難易の点であって、これらと比較する為第2表に筆者が実施した方法並に収量を示す。実施後確信を得た事は金属珪素と硫黄との直接結合が比較的収量多く、その際珪素は必ず熔融する必要がある事である。但し上記実験では熱分布が悪い為、未反応の熔融珪素並に硫黄の混合物が管壁に固着して剝離することが困難であった。四塩化珪素を使用したものは副反応を種々併い精製に多大の労力を払わねばならぬ。又反応式は文献を参照し、且つ生成化合物の沸点及び性状等より上記の如きものと推定した。以上の実験結果よりSiS₂自体の性質を調べるのみならば硫黄及び珪素の直接合成により上記の如き製法をもってしても良いが、これを使用して応用面を開く為には煩雑をさけて可及的に簡易の製法によらねばならぬ。



第 1 図

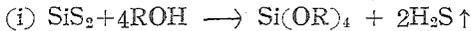
そこで筆者は第1図の如きものを耐火粘土にて作り、これに100メツシユ程度の金属珪素の粉末と約2倍量の粉末硫黄の混合物を入れてアークによる直接加熱によって簡易且つ多量にSiS₂を得る事が出来た。この場合耐火粘土中の成分が反応系に入る恐れは全くなく、一回の反応時間は約3分で一度反応が開始されれば発熱反応の為電流遮断後も反応は継続して行われ、混合粉末原料15gに対し粗製SiS₂約10gを得る事が出来る。この粗製SiS₂は後述の如く純SiS₂30%含有している。尙この耐火粘土製の容器は反応後注意深く取出す事により幾度でも使用可能である。

3 二硫化珪素の應用

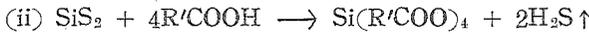
(A) 化学的応用

a) 有機化合物との反応

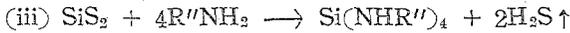
SiS_2 はイオン結合による線格子を形成せる白色の結晶で、ある種の有機化合物とは容易に反応する。即ちアルコール類、フェノール類、有機酸類、アミン類等の如くOH基、COOH基、 NH_2 基等を有する有機化合物と反応して下記の如き有機珪素縮合物を作る。



但し R : Alkyl, Phenyl 等の Radical を表わす。



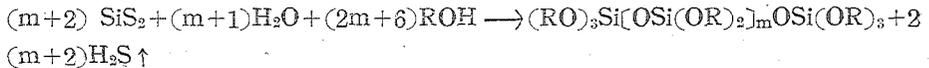
但し R'COOH : 種々の Fatty Acid を表わす。



但し R''NH₂ : Primary Amines を表わす。

その方法としては上記化合物が液状にて低粘度のものに於ては、その液中へ粗製 SiS_2 の所要量を投入するのみにて反応は進行するので、反応後フィルター又はプレスによって不純物を除去し蒸溜精製すればよい。又、被反応化合物が高粘度若しくは固状のものに於ては高温度にて熔融状態にし上記操作を行うか、又は溶剤に溶解して上記の如く行う。溶剤としては主としてアセトン、エーテル、二硫化炭素及びその他の一般的溶剤で上記 Radical を有しないものなれば使用可能である。

尙、有機珪素縮合物合成中、特に留意すべき事は不純物としての H_2O の動向で、若し反応系に H_2O の微量が混入している場合は突然ゲル化を引起す。これに就いてはMarastesta⁽⁴⁾は例えば一価アルコールの場合次の如き縮合物を生ずる為であると発表している。



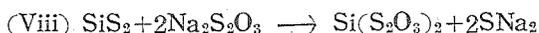
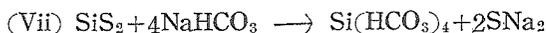
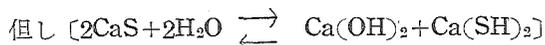
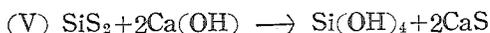
次に前述の粗製 SiS_2 の純度を調べる為、 CH_3OH 中に粗製 SiS_2 を投入し、反応後濾過しテトラメチル珪酸エステル $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ と CH_3OH の混合物に少量の H_2O を加え、加水分解後ゲル化したものよりSiの定量を行い、これより純 SiS_2 約30%含有することを知った。⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾

次にエチレンクロロヒドリン、グリセリン、蟻酸、醋酸等と単独に又は附加的に SiS_2 と反応させ、それより生じた Monomer より Polymerization 又はNa等による Condensation により含珪素高分子物質の生成も可能であるが、これに関しては稿を改めて報告したい。⁽⁸⁾

b) 無機化合物との反応

SiS_2 を週期率表より考察するにSiは第4属、Sは第6属に属するのでSiより強い陽性の金属とは容易に反応されると思われる。そこで KOH を H_2O に溶解させて反応させたところ、 SiS_2 と H_2O 単独に反応させる時は沸騰的に H_2S を発生して分解するのに、この際は H_2S は全く生ずる事なく反応する。同様にCaOHの場合、 CH_3COONa の場合も急

速に反応が起る。結局無機物への応用としては、アルカリ金属、アルカリ土金属に属する化合物で第6属以前の元素と化合しているものであれば、その硫化物と珪酸又は珪素縮合物を得る事が出来る。この事は有機物の場合にも適用される事は論をまたない。第3属たるB, Alの場合も可能であろうと推定される。然し無機物への応用に関しては現在実施中であるから詳細は後日にゆずる。反応式は次の如く成立することが考えられる。



上記反応式に於て生じた珪酸又は珪素縮合物は加水分解により異ったものに変る場合が生じ易いが、一応はこの過程を通るものとする。

[B] 電氣的方面への応用

一価アルコールと SiS_2 より得られるテトラアルキル珪酸エステルが塗料として又加水分解して螢光体として使われているばかりでなく、これがエステル型珪素樹脂の原料として使用されている。又、文献を引用すれば、アルキルシラノールとの共重合の形態(G, E社 Rochow による)で、ペイント、ラツカー用ゲイヒクルとして塗料に耐火性と化学安定性を附与し、添加剤として人造石、磁器類の接合材料、建築材料及び電氣材料(アスベスト、雲母)の含浸剤として用途を持って居り、特殊用途としては纖維処理用としてエマルジョンの形(英国 Monsanto社)で応用されている。

次に醋酸纖維素は電氣絶縁物として使用され、これに関する研究も多々あるが、アセトン可溶の二醋酸纖維素はOH基を有し、この為吸湿性で絶縁低下をきたすので、これに SiS_2 を反応させて含珪素纖維素誘導体を得る事が出来た。このものは電氣的にも化学的にも興味ある性質を有しているが、その中の一部に就いては既に発表した。又、合成樹脂が電氣絶縁物として広く使用されているので、前述の含珪素高分子縮合物の電氣的性質を調べる事によって、この方面の応用面も見出されるものと思う。

4 結 言

以上を要約すれば次の如くなる。

- (a) SiS_2 の種々の製法を比較検討し、その結果簡易な製法を考案し応用面への進出をし易くした。
- (b) SiS_2 がOH, COOH, NH_2 等の基を有する有機化合物と容易に反応し珪素縮合物を生ずる事を述べ、又、珪素高分子縮合物の生成も可能であることに言及した。
- (c) KOH, CaOH等のアルカリ金属、アルカリ土金属、その他の無機化合物と SiS_2 との反応に就いて述べた。

(d) SiS_2 の化学的の応用並にその誘導体の電氣的方面への利用に就いて述べた。

拙筆に当り電気關係に就いては本学部石橋教授，小泉教授に種々の御指導並に御便宜を与えて戴き，化学關係では加藤与五郎博士並に鈴木助教授に有益なる御教示と御鞭撻を戴きました。上記方々の御厚志に対し厚く御礼申し上げます。尙，本研究は文部省科学研究費の御援助を得ましたので深謝致します。

参 考 文 献

- (1) Mellor : A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry, Sの項
- (2) 久保輝一郎 : 珪素高分子化学 (昭24)
- (3) 千谷利三 : 無機物理化学 下 P696 (昭18)
- (4) Maratesta : Chemical Abstract 43 P4630 (1949)
- (5) 山田、永井 : 電気試験所彙報 8 6 (昭19)
- (6) 荒木綱男 : 有機珪素工業化学 P173 (昭26)
- (7) J.A. Mchard. P.C. Servais. H.A. Clark : Analytical Chemistry 20 325(1948)
- (8) 筆者 : 未発表
- (9) 特許 90227番 (昭6)
- (10) 厨川、塚田、熊田、水谷、山崎 : 東芝レビュー 5 4-5 (昭25)
- (11) 久保、小松、橋本 : 工業化学雑誌 51 2 (昭23)
- (12) L. Hartshorn. E. Rushton : J. I. E. E. 83 P315 (1938)
- (13) 仙波、山田、安永 : 電気試験所彙報 2 10 (昭13)
- (14) 山田 : 電気試験所彙報 3 2 (昭14)
- (15) 筆者 : 電気工学論文集 3 4 (昭26)

The preparation and application of silicon di-sulphide

Toshisaburo Ogiso

The author found that Silicon di-sulphide (SiS_2) has interesting chemical properties, and it is possible to prepare an electrical insulator which includes Silicon.

The contents of this paper are as follows :

- (1) Several preparations of SiS_2 were examined, and an investigation was then made of a method by which SiS_2 can be manufactured easily.
- (2) SiS_2 reacts upon the organic compounds which have OH, COOH, NH_2 radical, etc., and produces Silicon polymers.
- (3) SiS_2 reacts upon KOH, CaOH, etc., which belong to the Alkaline metals or Alkaline earth metals, etc., and produces Silicon acid or Silicon

polymers.

(4) The application of SiS_2 in chemistry and the utilization of its derivatives in electrical engineering are described.