

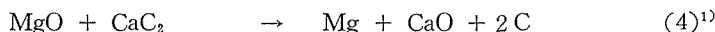
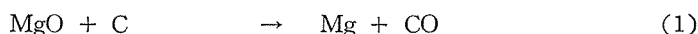
酸化マグネシウムとカルシウムシアナミドとの反応

佐藤 誠・松木健三・倉田由朗・今野繁徳

工学部応用化学科

1. 緒 言

高純度金属製造法の一方法である還元蒸留法により，酸化マグネシウムを還元し，金属マグネシウムを遊離させるには，種々の方法が知られている。すなわち，

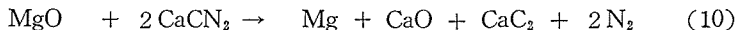
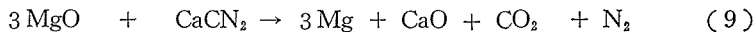
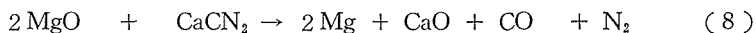
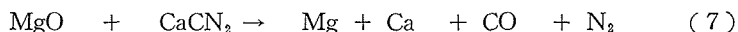
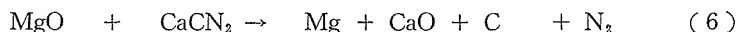


上式からわかるように，用いる還元剤としては炭素質のものと非炭素質のものがあり，それぞれ特色をもっているが，一般にはマグネシウムの蒸気以外の気体生成物を生じない還元剤を用いたほうが，減圧または不活性ガスふんい気中で還元を行なうことができ，有利であると考えられる。

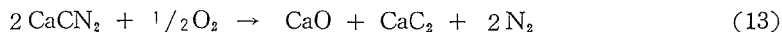
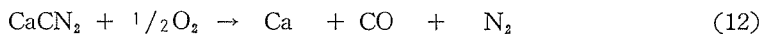
そこで著者らは，純カルシウムシアナミドと酸化マグネシウムとの反応について研究を行なった。すなわち，カルシウムシアナミドはそれ自身還元剤であり，さらに熱分解によってカルシウムカーバイドを生成することが知られているので²⁾，この活性なカーバイドの作用と相俟って収率よく金属マグネシウムが得られるものと考え，カルシウムシアナミドを還元剤に選んだ。得られた結果の概要を次に報告する。

2. 熱力学的考察

酸化マグネシウムとカルシウムシアナミドの間には，次に示す種々の反応が考えられる。すなわち，



また，カルシウムシアナミドの酸化には，次の反応が考えられる。



以上の(6)～(13)式で示される諸反応の反応熱を，次に示した既知の数値³⁾を用いて計算し，その結果を表1に示した。

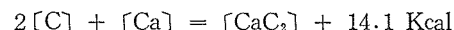
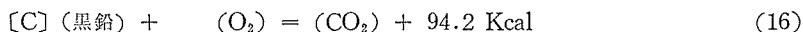
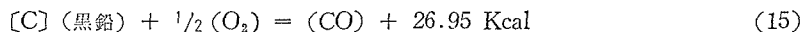
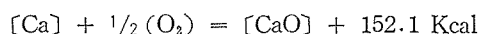
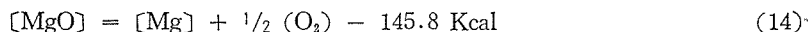


表1 反 応 熱

化学方程式	反応熱(Kcal)	化学方程式	反応熱(Kcal)
(6)	- 77.0	(10)	-146.2
(7)	-202.45	(11)	+ 68.8
(8)	-196.15	(12)	- 56.65
(9)	-274.4	(13)	- 0.4

今, (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16)式で示される諸反応の自由エネルギーの変化を夫々, $\Delta F_6, \Delta F_7, \Delta F_8, \Delta F_9, \Delta F_{10}, \Delta F_{11}, \Delta F_{12}, \Delta F_{13}, \Delta F_{14}, \Delta F_{15}, \Delta F_{16}$ で表わせば, 各々の間の関係は次のようになる。

$$\Delta F_6 = \Delta F_{14} + \Delta F_{11} \quad (17)$$

$$\Delta F_7 = \Delta F_{14} + \Delta F_{12} \quad (18)$$

$$\Delta F_8 = 2\Delta F_{14} + \Delta F_{15} + \Delta F_{11} \quad (19)$$

$$\Delta F_9 = 3\Delta F_{14} + \Delta F_{16} + \Delta F_{11} \quad (20)$$

$$\Delta F_{10} = \Delta F_{14} + \Delta F_{13} \quad (21)$$

上式中 ΔF_{14} は次の式によって計算した。すなわち,

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \sum \int_{298}^T C_p dT = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_{p\text{Mg}} dT + \frac{1}{2} \int_{298}^T C_{p\text{O}_2} dT - \int_{298}^T C_{p\text{MgO}} dT$$

$$\Delta S_T = S_{\text{Mg}(T)} + 1/2 S_{\text{O}_2(T)} - S_{\text{MgO}(T)}$$

$$= S_{\text{Mg}(298)} + \int_{298}^T C_{p\text{Mg}} d\ln T + \frac{L_f(\text{Mg})}{T_f(\text{Mg})} + \frac{L_v(\text{Mg})}{T_v(\text{Mg})} + S_{\text{O}_2(298)} + \frac{1}{2} \int_{298}^T C_{p\text{O}_2} d\ln T$$

$$- S_{\text{MgO}(298)} - \int_{298}^T C_{p\text{MgO}} d\ln T$$

ここに

$$C_{p\text{MgO}} = 12.56 + (T-1380) \times 0.84 \times 10^{-4} \text{ cal mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} (0 \sim 2400^\circ\text{K})$$

$$C_{p\text{Mg}} = 6.00 + 2.67 \times 10^{-3} (T-300) \text{ cal mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} (0 \sim 924^\circ\text{K})$$

$$C_{p\text{Mg}} = 6.91 + 1.3 \times 10^{-3} (T-924) \quad \text{〃} \quad (924 \sim T^\circ\text{K})$$

$$C_{p\text{O}_2} = 6.5 + 1 \times 10^{-3} T \quad \text{〃}$$

$$S_{\text{MgO}(298)} = 6.40 \text{ cal mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$$

$$S_{\text{Mg}(298)} = 7.76 \quad \text{〃}$$

$$S_{\text{O}_2(298)} = 49.02 \quad \text{〃}$$

$$\text{Mg の融解熱 } L_{f(\text{Mg})} = 1130 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\text{Mg の蒸発熱 } L_{v(\text{Mg})} = 3284 \text{ cal}$$

$$\text{Mg の融点 } T_{f(\text{Mg})} = 924 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$\text{Mg の沸点 } T_{v(\text{Mg})} = 1380 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

以上の式および数値⁴⁾を用いて、それぞれの温度における ΔH_T , ΔS_T を求め $\Delta F_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ により ΔF_T を求めた。

また ΔF_{11} , ΔF_{12} , ΔF_{13} , ΔF_{15} , ΔF_{16} の値は Nernst の式を用いて計算した。すなわち、

$$\Delta F_T = -RT \ln K = H - 4.576T \sum \text{ni} \times 1.75 \log T - 4.576T \sum \text{niCi} \quad (22)$$

ただし Ci : 化学定数

この関係式より 800~1500 $^{\circ}\text{C}$ における ΔF_T を求め、さらに (28)~(32) 式より ΔF_6 ~ ΔF_{10} を求め得られた結果を表 2 に示した。

表 2 自由エネルギー (cal/mol $^{\circ}\text{C}$) (1)

温 度	ΔF_{11}	ΔF_{12}	ΔF_{13}	ΔF_{14}	ΔF_{15}	ΔF_{16}
800	- 84767	- 17032	- 66653	+120354	- 44828	- 96164
900	- 86434	- 24435	- 73438	+117687	- 46700	- 96347
1000	- 88121	- 31698	- 80283	+114894	- 48593	- 96530
1100	- 89820	- 39398	- 87165	+112054	- 50498	- 96713
1200	- 91528	- 46924	- 94074	+107589	- 52412	- 96896
1300	- 93254	- 54503	-101035	+102522	- 54344	- 97079
1400	- 94982	- 62092	-108007	+ 97570	- 56279	- 97262
1500	- 96732	- 69780	-115040	+ 92661	- 58234	- 97455

(2)

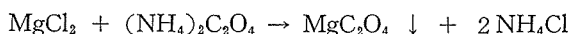
温 度	ΔF_6	ΔF_7	ΔF_8	ΔF_9	ΔF_{10}
800	+ 35587	+103322	+111113	+180131	+ 53701
900	+ 31253	+ 93252	+102240	+170280	+ 44249
1000	+ 26773	+ 83196	+ 93074	+160031	+ 34611
1100	+ 22234	+ 72656	+ 83790	+149629	+ 24889
1200	+ 16061	+ 60665	+ 71238	+134343	+ 13515
1300	+ 9268	+ 48019	+ 57446	+117233	+ 1487
1400	+ 2588	+ 35478	+ 43879	+100466	- 10437
1500	- 9051	+ 22881	+ 30356	+ 83806	- 22421

これらの結果より、1200 $^{\circ}\text{C}$ 付近までは (6) 式の反応が他に優先して起り、1200 $^{\circ}\text{C}$ を越すと (10) 式のカーバイド生成反応が起り易くなることがわかる。また (10) 式の、1 気圧のもとにおける反応温度を (22) 式より求めると 1312 $^{\circ}\text{C}$ になる。しかるにマグネシウムの蒸気圧は、1107 $^{\circ}\text{C}$ で 1 気圧を示すので、この温度ではマグネシウムの蒸留は迅速におこなわれることが明らかである。

3. 試料および実験方法

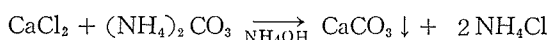
3.1 試料調製法

酸化マグネシウム：試薬一級塩化マグネシウムとシュウ酸アンモニウムを水溶液中で反応させ、シュウ酸マグネシウム二水塩を沈殿させた。



生成した MgC_2O_4 を 100°C 付近で乾燥させた後、磁製ルツボ内に入れ、 700°C に3時間加熱して MgO とした。純度は EDTA 滴定法で測定し、99.96%のものを得た。

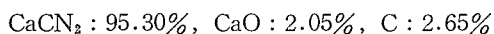
炭酸カルシウム：試薬一級塩化カルシウムと炭酸アンモニアとをアンモニアアルカリ性の下で反応させ、炭酸カルシウムを沈殿させた。



生成した CaCO_3 を約 110°C で恒量になるまで乾燥し、試料とした。

ジシアンジアミド：電気化学工業 K・K より寄贈をうけたものを、蒸留水より3回再結晶して使用した。

カルシウムシアナミド⁵⁾：炭酸カルシウムとジシアンジアミドとを、重量比で1：1.5の割合に配合したものを磁製ルツボ内に入れ、 $850\sim 870^\circ\text{C}$ に約20分間反応させて次に示すような組成のものを得た。



3.2 分析法

試料および反応生成物の分析は、次に示す方法を用いて行なった。

酸化マグネシウム、金属マグネシウム、酸化カルシウム：キレート滴定法⁶⁾

カルシウムシアナミド：銀を指示電極とし、硝酸銀標準溶液を用いての電位差滴定法⁷⁾

カルシウムカーバイド：Ilosvay 法による重量分析⁸⁾

3.3 実験装置および操作方法

実験装置の概要を図1に示した。反応管には、内径 28mm、外径 35mm、長さ350mm.

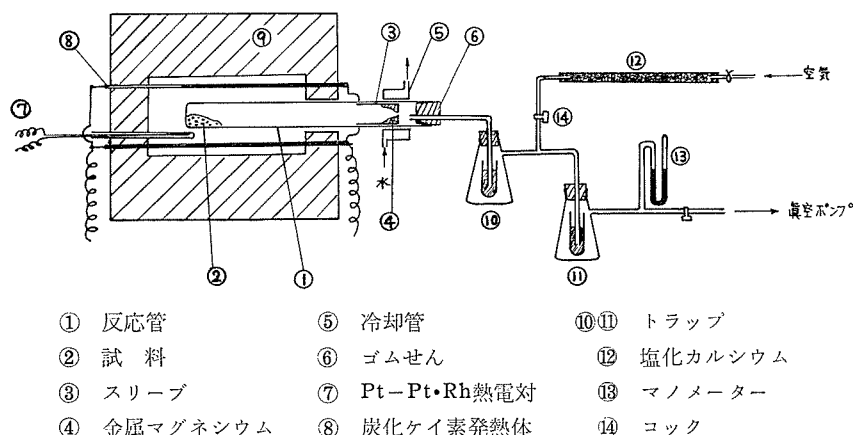


図1 還元蒸留装置

の鉄管 ① の一端を溶封したものを用いた。生成するマグネシウムの蒸気を自然凝縮させるため、冷却管 ⑤ で水冷し、スリーブ ③ の位置が 400～500℃ の凝縮温度範囲になるように調節した。

まず反応管 ① をあらかじめ約 800℃ でから焼し、管壁に吸蔵されているガスなどを除去した。その後、所定の配合比に混合した試料を ② のところに挿入し、ゴムせん ⑥ で密閉した。次に真空ポンプにより、管内を一定の真空度に保ちながら、あらかじめ所定の温度に加熱した電気炉中に挿入した。一定時間反応させた後、反応管を炉外に取り出し、真空度を保ちながら、室温になるまで放冷した。冷却後、スリーブからかき集めたマグネシウムを秤量し、分析をおこない、同時に残分についても分析を行なった。

4. 実験結果および考察

熱力学的な考察によって、酸化マグネシウムとカルシウムシアナミドとの反応は、反応温度が 1200℃ 付近までの場合には、(6) 式で示される反応が主反応であると推定した。そこでこの事実を検討するために下記のとおりの実験をおこなった。なお金属マグネシウムの収率は、(6) 式に従って酸化マグネシウム（またはカルシウムシアナミド）1 モルから金属 1 モルを生成するものとして算出した。すなわち、

$$\text{MgO に対する収率} = (\text{Mg の収量} / \text{試料中の Mg の量}) \times 100$$

$$\text{CaCN}_2 \text{ に対する収率} = (\text{反応に関与した CaCN}_2 \text{ の量} / \text{試料中の CaCN}_2 \text{ の量})$$

$$\times 100 = (\text{Mg の収量} / \text{試料中の CaCN}_2 \text{ の量}) \times \text{CaCN}_2 / \text{Mg}$$

4.1 反応時間の影響

MgO / CaCN₂ = 1 (モル比) に混合し、1.2mm Hg, 1100℃ のもとで反応させた場合の反応時間とマグネシウムの収率との関係を表 3 に示した。

表 3 反応時間と金属マグネシウムの収率

反 応 時 間 (hr)	試 料			マ グ ネ シ ウ ム	
	試 料 (g)	MgO (g)	CaCN ₂ (g)	収 量 (g)	収 率 (%)
2	9.50	3.16	6.34	0.13	6.77
3	11.90	3.97	7.93	0.23	9.62
4	11.90	3.97	7.93	0.39	16.62
5	11.80	3.95	7.85	0.86	36.05

表 3 の結果より、反応時間が長くなると金属マグネシウムの収率が増加し、特に 4 時間以上になると急激に増加することがわかる。

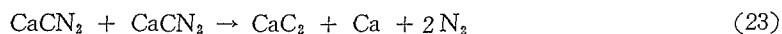
4.2 反応温度の影響

次に MgO / CaCN₂ = 1 (モル比) に混合し、反応温度を種々かえ、1.2mm Hg のもとで 4 時間反応させた場合の金属マグネシウムの収率を求めた。得られた結果は表 4 に示したとおりである。

表4 反応温度と金属マグネシウムの収率

反 応 温 度 (°C)	試 料 配 合 量			マ グ ネ シ ウ ム	
	試 料 (g)	MgO (g)	CaCN ₂ (g)	収 量 (g)	収 率 (%)
1000	11.95	3.98	7.97	0	0
1100	11.90	3.97	7.93	0.37	16.30
1200	12.00	4.00	8.00	1.47	60.44
1250	11.98	3.99	7.99	1.55	64.00

表4の結果より、金属マグネシウムの収率におよぼす反応温度の影響はきわめて大きいことがわかる。たとえば、1200°Cでの金属マグネシウムの収率は1100°Cの場合の約4倍になる。また反応温度が1200°Cの場合には一時的に反応管内の圧力が増加することが認められた。これは(10)式に示した反応により、又は(23)、(24)式で示されるカルシウムシアナミドの熱分解反応¹⁾により、窒素ガスが発生したことによるものと考えることができる。



また反応温度が1200°Cをこすと、金属マグネシウムの収率の増加はかんまんになる。これは前記カルシウムシアナミドの熱分解によるためと考えることができる。この場合生成するカルシウムカーバイドと酸化マグネシウムとの反応は、さらに長時間加熱を続けるかまたは温度を上げないと、反応は進まないため収率は増さないものと考えられる。

さらに反応機構を調べるために、反応終了後の残分を分析して諸成分の含量を求め、原料および生成物中の諸成分の物質収支を求めた結果を表5および図2に示した。

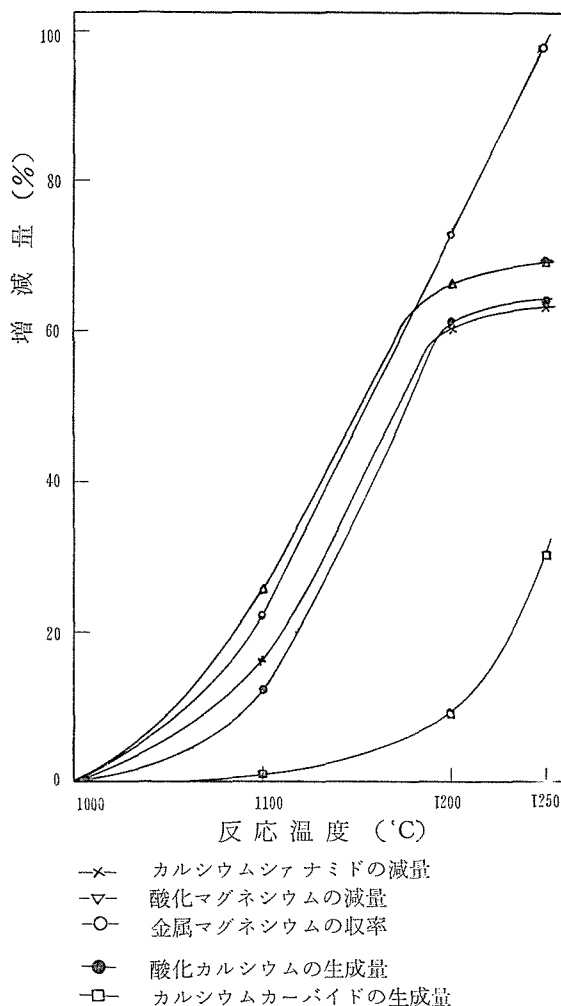
表5 反 応 温 度 と 組 成

(Ca ベース)

温 度 (°C)	試 料 組 成			増加量 (g)	減少量 (%)
	組 成 (g)	反応前 (g)	反応後 (g)		
1100	総 量	3.87	3.43	-0.35	- 9.2
	CaCN ₂	3.68	2.85	-0.83	-22.2
	CaO	0.10	0.54	+0.46	+12.5
	CaC ₂	0	0.04	+0.04	+ 1.2
1200	総 量	3.98	3.73	-0.16	- 4.1
	CaCN ₂	3.81	0.97	-2.84	-73.1
	CaO	0.08	2.45	+2.37	+61.0
	CaC ₂	0	0.36	+0.36	+ 9.3
1250	総 量	3.88	3.67	-0.21	- 5.4
	CaCN ₂	3.80	0	-3.80	-98.0
	CaO	0.08	2.49	+2.41	+64.2
	CaC ₂	0	1.18	+1.18	+30.4

(Mg ベース)

1100	総量	2.43	2.19	-0.24	-10.0
	MgO	2.43	1.80	-0.63	-25.9
	生成Mg	0	0.39	+0.39	+16.1
1200	総量	2.43	2.28	-0.15	- 6.4
	MgO	2.43	0.81	-1.62	-66.3
	生成Mg	0	1.47	+1.47	+60.5
1250	総量	2.43	2.30	-0.13	- 5.4
	MgO	2.43	0.75	-1.68	-69.1
	生成Mg	0	1.55	+1.55	+63.8



これらの結果より次のような事柄がわかる。すなわち、カルシウムシアナミドの減少率は、反応温度が 1100℃ 付近までは比較的ゆるやかであるのに対して、1100～1250℃ の範囲では急激に増加している。一方金属マグネシウムの収率も 1100～1200℃ の範囲内では、カルシウムシアナミドの減量曲線と平行して増加し、また酸化カルシウムの生成曲線も同様の傾向を示している。これに反してカルシウムカーバイドの生成量は、1200℃ までの温度範囲では僅かである。これらの結果より、1100℃ から 1200℃ の温度範囲では予想したとおり、MgO/CaCN₂ = 1 (モル比) の反応が主であることがわかる。

しかしながら、反応温度が1200～1250℃ の範囲内では、カルシウムシアナミドが同じように減少しているにも拘らず、金属マグネシウムおよび酸化カルシウムの生成量は低下し、一方カルシウムカーバイドの生成量は増加して、カルシウムシアナミドの減少率に近づく

ことを示している。これらのことより、このような温度範囲では、(23)、(24)式で示したカルシウムシアナミドの熱分解反応が、(10) 式で示した反応に優先して起り、カルシウムカーバイドを生成するものと思われる。

また生成したカルシウムカーバイドと酸化マグネシウムとの間に、(25) 式に示した反

応が起り¹⁾，したがって金属マグネシウムの収率が増加することも考えられるが，著者ら



の得た以上の結果からみて，この温度範囲では(25)式の反応はほとんど起らないものとみなすことができる。

4.3 真空度の影響

真空度と反応温度との間には密接な関係があるものと予想することができる。そこで反応温度を 1200℃ とし，真空度と金属マグネシウムの収率との関係を調べた。得られた結果を表6に示す。なお試料は $\text{MgO}/\text{CaCN}_2 = 1$ （モル比）に配合し，反応時間は4時間とした。

表6 真空度と金属マグネシウムの収率

真 空 度 (mmHg)	試 料			マ グ ネ シ ウ ム	
	試 料 (g)	MgO (g)	CaCN ₂ (g)	収 量 (g)	収 率 (%)
1.2	12.00	4.00	8.00	1.47	60.44
5.0±0.3	11.98	3.99	7.99	0.65	26.75
10.0±0.5	11.98	3.99	7.99	0.31	13.17

表6より明らかなとおり，真空度が 10mmHg のときの収率は僅かに13%であるのに対して，真空度が高くなるにつれ収率は増加し，1.2mmHg では60%を示す。これより真空度は 1 mmHg以下に保って反応させるのが望ましいことがわかる。なお反応時の真空度が 5 mmHg, 10mmHg の場合は，図1に示したコック④により，それぞれ ± 0.3, ± 0.5mmHg の範囲内になるように調節した。

4.4 原料配合比の影響

カルシウムシアナミドと金属マグネシウムとの反応は固相反応であり，複雑なものであるけれども，反応は接触拡散によって進むものと考えられる。したがって金属マグネシウムの収率は，配合比によって大きくかわるものと思われる。そこで反応時間を4時間とし，真空度を 1.2mmHg，反応温度を 1100℃ に保った場合の配合比とマグネシウムの収率との関係を求め，その結果を表7に示した。これらの結果から，配合比が $\text{CaCN}_2/\text{MgO} = 1.25 \sim 1.50$ （モル比）においてマグネシウムの収率は最大となり，それ以上大きくするとかえって減少することがわかった。

表7 配合比と金属マグネシウムの収率

配 合 比 CaCN ₂ /MgO (モル比)	試 料 配 合 量			マ グ ネ シ ウ ム			
	試 料 (g)	MgO (g)	CaCN ₂ (g)	収 量 (g)	収 率		
					MgO基準 (g)	CaCN ₂ 基準 (%)	Mg/(MgO + CaCN ₂) × 100 (%)
0.75	9.95	3.98	5.97	0.22	9.02	12.14	2.21
1.00	11.90	3.97	7.93	0.39	16.30	16.19	3.28
1.25	13.90	3.97	9.93	0.59	24.42	19.54	4.24
1.50	15.90	3.97	11.93	0.62	25.63	17.11	3.90
2.00	19.85	3.97	15.88	0.55	22.79	11.38	2.77

4.5 添加剤の影響

一般に酸化物の還元を行なう場合、高融点であるため熔融しにくいので、融点を下げると同時に、接触拡散反応を容易にするために、フッ化カルシウムなどの融剤を添加するほうが有利である。そこでマグネシウムの収率を改善するため、フッ化カルシウムの添加量とマグネシウムの収率との関係を求めた。得た結果を表8に示す。

反応は配合比 $\text{CaCN}_2/\text{MgO} = 1.25$ (モル比)、真空度 1.2 mmHg, 反応温度 1200°C , 反応時間4時間で行なった。なお、フッ化カルシウムの効果は加えぬ場合を基準にして比較した。その結果を表8に示した。

表8 フッ化カルシウム添加量と金属マグネシウムの収率

CaF ₂ 添加量 CaF ₂ /(MgO +CaCN ₂)×100 (%)	試 料 配 合 量				マ グ ネ シ ウ ム		
	試 料 (g)	MgO (g)	CaCN ₂ (g)	CaF ₂ (g)	収量 (g)	収 率	
						MgO基準 (%)	CaCN ₂ 基準 (%)
0	14.00	4.00	10.00	0	1.56	64.24	51.32
10	15.40	4.00	10.00	1.40	1.94	79.84	63.82
20	16.80	4.00	10.00	2.80	1.72	70.07	56.59
30	18.20	4.00	10.00	4.20	1.51	62.20	49.68

これらの結果から、フッ化カルシウムを12~13%添加するとマグネシウムの収率は最大となり、それ以上添加するとかえって減少し、添加量が30%になると、添加しない場合よりも僅かに減少する傾向のあることがわかる。

酸化カルシウムを含む $\text{CaCN}_2 - \text{CaF}_2$ 系の融点について Frankら⁹⁾ はカルシウムシアナミドに対してフッ化カルシウムを20モル%添加した場合、最低融点を示すと報告している。本実験においてもフッ化カルシウムを添加した場合には、反応残分がシンターしているので、反応中熔融したものと考えられる。したがって、酸化マグネシウムを含む $\text{CaCN}_2 - \text{CaF}_2$ 系の融点は、フッ化カルシウム添加量が10%付近で最低になり、そのためマグネシウムの収率が最大値を示したものと思われる。

4.6 最適反応条件における金属マグネシウムの収率

前述したとおり、金属マグネシウムの収率に影響をあたえる諸条件について検討をおこなってきた。今著者らの得た最適条件のもとで反応させた結果と、松浦らのカルシウムカーバイドを還元剤として用いた場合の結果¹⁾とを比較すると、表9のようになる。

表9 最適反応条件と金属マグネシウムの収率

還元剤	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	真空度 (mmHg)	配 合 比 (mol)	CaF ₂ (%)	Mg の収率 MgO 基準 (%)
CaC ₂	1200	5	1~2	MgO/CaC ₂ =1	20	78.77
CaCN ₂	1250	3	1.2	CaCN ₂ /MgO=1.5	15	88.48

これより、カルシウムシアナミドは予想したとおり強力な還元剤であり、酸化マグネシ

ウムより金属マグネシウムを生ずる場合の反応では、カルシウムカーバイドより効果が大きいことがわかった。

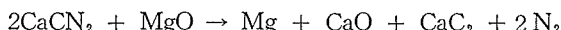
5. 総 括

還元蒸留法により、カルシウムシアナミドと酸化マグネシウムとの反応機構について研究した結果、つぎのことがわかった。

(1) カルシウムシアナミドと酸化マグネシウムとの反応は、反応温度によって大きな影響をうける。すなわち、1100～1200℃の間では、主反応は



であり、また 1200～1250℃の間では



がおこなわれるものと予想したが、実際にはこの反応に優先してカルシウムシアナミドの熱分解反応（カーバイド生成反応）が起る。このためマグネシウムの収率は低下する。

(2) カルシウムシアナミドと酸化マグネシウムの配合比は、反応温度が1250℃迄の範囲では、 $\text{CaCN}_2 / \text{MgO} = 1.25 \sim 1.5$ （モル比）が最適である。

(3) フッ化カルシウムを約 10%（重量）添加すると、金属マグネシウムの収率は改善される。

(4) 還元剤としてカルシウムカーバイドを用いた場合に比較して、カルシウムシアナミドを用いたときのほうが収率良く金属マグネシウムを得ることができる。

本研究を行なうにあたり、ご懇篤なご指導を頂いた東京工業大学 杉野喜一郎教授、資料を頂いた電気化学工業 K. K.、ならびに熱心の実験に協力された 大山 繁工学士に心から御礼申しあげる。

（1965年4月、電気化学会第32回大会にて講演）

文 献

- 1) 松浦ら, 工化 42, 590 (昭14).
- 2) 亀山ら, 工化 44, 825 (昭16).
- 3) 日本化学会編, 化学便覧 (昭 30. 丸善発行).
- 4) W. D. Treadwell, et al., *Helv. chim. Acta* 17, 1372 (1934).
- 5) 佐藤ら, 山形大学紀要 (工学) 8, 49 (1964).
- 6) 上野, キレート滴定法 (1962, 南江堂発行).
- 7) 佐藤ら, 電化 23, 370 (昭29).
- 8) F. P. Treadwell, *Analytical Chemistry* vol. 2 (1951).
- 9) H. H. Frank, et al., *Z. Elektrochem.* 33, 469 (1927).

Preparation of Magnesium from Magnesium Oxide and Calcium Cyanamide

Makoto SATO, Kenzo MATSUKI, Yoshiro KURATA
and Sigenori KONNO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

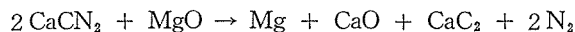
To make reference to the reducing power of calcium cyanamide under reduced pressure, the reduction of magnesium oxide by calcium cyanamide has been investigated.

The summary obtained as follows :

(1) The temperature has an important effect upon this reaction. The main reaction between 1100 and 1200°C takes place by the following equation.



At 1200 ~ 1250°C the following reaction must be postulated theoretically,



But according to our experiments, the pyrolysis of calcium cyanamide predominates above reaction.

(2) The yield of magnesium per unit charge shows a maximum at $\text{CaCN}_2/\text{MgO} = 1.25 \sim 1.5$ (mol ratio) below 1250°C.

(3) The addition of calcium fluoride about 10% (weight) increases the yield of magnesium.

(4) Calcium cyanamide as a reducing reagent gives a higher yield of magnesium than calcium carbide.