

鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解

川 北 公 夫

緒 言

一酸化炭素を暗赤色に熱せられた鐵の上に通すれば分解せられて炭酸瓦斯と炭素を生ずる事は化學史上に於ては古い事實であり又工業上に於ても重要な反應である。而してこの反應の平衡論的研究は工業上に實際的意義を有するが故に其の文献の数も比較的多いのであるが反應速度に関する研究は極めて少ないのである。該反應に於て固相をなしてゐる觸媒及生成せられた炭素については未だ説明に不十分な二三の點がある。即ち 1) 觸媒として用ひた金屬が反應によつて遊離した炭素中に混入してその完全な除去が不可能なる事。^{*} 2) 炭素を酸にて處理すれば不飽和炭化水素に特有な臭を發する故に遊離した炭素中には炭化金屬の存在する事。 3) 生成されると考ふるべき炭化鐵は接觸作用を呈するや否や。 4) 遊離された炭素の物理學的化學的作用の有無。 5) 若し炭化鐵や炭素が一酸化炭素の接觸的分解に關與するならば鐵の接觸作用と如何なる關係があるか等の問題に對して未だ明瞭でない點が多いのである。尙鐵觸媒の活性度と反應速度との關係、吸着に關する問題、等に對しても明かでない。

1) Boudouard の研究

一酸化炭素と炭酸瓦斯とは 450°C から 900°C に於ては大體次に示す様な平衡になつて居る事を示して居る。即ち

^{*}鐵の針金或は薄片を觸媒とするも著しく腐蝕せられて生成された炭素中に混入し來り其含有量が 10% 前後に達する

(58) (川北公夫) 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解

温 度	CO%	CO ₂ %
450°	2	98
600°	23	77
750°	76	24
900°	96.5	3.5

故に高温に於ては一酸化炭素は安定でその分解は一般には非常に少ない。此に於て一酸化炭素の分解を完全に する ためには或る種の觸媒の存在を必要とする。Boudouard の研究に於ては鐵、コバルト、ニツケルの酸化物が反應を促進する作用ありとして居る。尙炭素と鐵の平衡を測定した結果700°以下に於ては大なる偏異が存在してゐる事を報告して居る。

II Schenk 及び Zimmerman の研究²⁾

彼等は Boudouard と反對に觸媒作用をするのは鐵の酸化物ではなくして純粹の金屬鐵であると主張して居る。酸化鐵の存在で一酸化炭素を作用せしめた場合には少しく壓力の減少を示したが之は酸化鐵が一酸化炭素により還元せられて生じた金屬鐵が殘餘の一酸化炭素を炭素と炭酸瓦斯に分解する爲であると説明して居る。而して一酸化炭素の分壓が非常に少さい場合には酸化鐵が金屬鐵にまで還元される事は無く従つて此の時には少しも壓力の變化を呈しない事を實驗的に證明して居る。彼等は又ニツケルやコバルトの存在に於ける分解速度を測定し鐵の場合は之等と少しく趣きを異にして居る事を見たのである。實驗は 360°C, 445°C, 508°C に於て行ひ $p-t$ 曲線は第一圖の如き結果を得たのである。

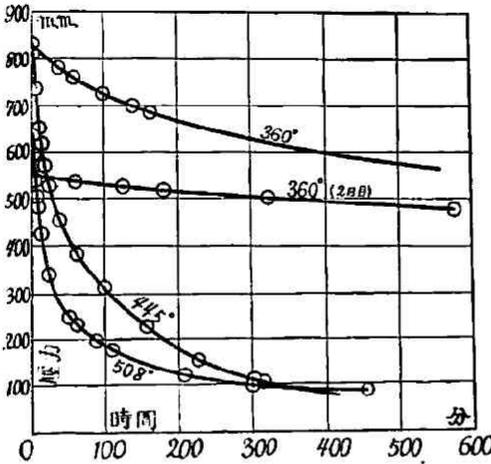
次に此の結果より速度恒數を求めて之と平衡恒數との關係を明かにして居る。

即ち速度式は 1) $-\frac{dp}{dt} = k \cdot p^n$ にて表はされ n は反應の次數である。

$$n=1 \text{ の場合は } k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p-p_0}$$

$n=2$ の場合は $k = \frac{2}{t} \frac{p_0 - p}{p_0(2p - p_0)}$ である。

第一圖



此に於て p_0 は酸化炭素の初壓で p は t 時間後の壓力である。次に平衡恒数を η で表はすと

$$2) \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = \eta = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

$$P = p_{CO} + p_{CO_2} = p_{CO} \left(\frac{\eta + 1}{\eta} \right)$$

此に於て P は全壓を表はすのである。而して純粋な一酸化炭素のみから出發した場合を考へ

$$-\frac{dP}{dt} = KP' = k \cdot p_{CO}^2 = k \left(\frac{\eta}{\eta + 1} P \right)^2$$

$$K = k \left(\frac{\eta}{1 + \eta} \right)^2$$

故に

$$\eta = \frac{\sqrt{K}}{\eta/k - \sqrt{K}}$$

となる。一分子反應の場合は

$$\eta = \frac{K}{k - K}$$

二分子反應の場合は

$$\eta = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{k} - \sqrt{K}}$$

である。而して K の値は

$$n=1 \text{ の時は } K = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_t}$$

—(紹介)—

(60) (川北公夫) 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解

$$n=2 \text{ の時は } K = \frac{1}{t} \frac{p_0 - p}{p_0 p_t}$$

である。故に上式に従つて k 及 K と η との關係を求めて下表に示す値を得たのである。

實驗 番號	溫度	時間 (分)	p_{CO}	$2p - p_0$	$k =$		$K =$		η
					$\frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p - p_0}$	$\frac{2}{t} \frac{p_0 - p}{p_0(2p - p_0)}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P}$	$\frac{1}{t} \frac{P_0 - P}{P_0 P}$	
1	445°	0'	809.5	809.5	—	—	—	—	1-12
		4	735	661	0.0102	3.48·10 ⁻⁵	—	—	
		8	669	529	0.0107	4.10	—	—	
		12	6.9	429	0.0105	4.56	—	—	
		16	570	331	—	—	—	—	
		22	525	241	—	—	—	—	
		38	453 = P ₀	—	—	—	—	—	
		68	383	—	—	—	0.00559	1.34·10 ⁻⁵	
		105	311	—	—	—	0.00561	1.54	
		165	220	—	—	—	0.00527	1.84	
		225	153	—	—	—	0.00563	2.20	
		300	106	—	—	—	0.00554	2.76	
		315	97	—	—	—	0.00556	2.92	
		2	508°	0'	637	637	—	—	
1	592			547	0.152	258·10 ⁻⁴	—	—	
2	540			443	0.182	344	—	—	
3	507			377	0.175	361	—	—	
4	482			327	0.163	372	—	—	
8	421			—	—	—	—	—	
20	333			—	—	—	—	—	
50	243 = P ₀			—	—	—	—	—	
60	229			—	—	—	0.00635	3.35·10 ⁻⁵	
87	195			—	—	—	0.00650	2.96	
114	173			—	—	—	0.00563	2.73	
215	122			—	—	—	0.00430	2.52	
305	100			—	—	—	0.00356	2.34	
460	79			—	—	—	0.00278	2.10	
3	360°	0'	830	830	—	—	—	—	0.117
		30	786	742	0.00374	—	—	—	
		53	760	690	0.00319	—	—	—	
		97	725	620	0.00201	—	—	—	
		135	700	570	0.00278	—	—	—	
		160	685	480	0.00342	—	—	—	
		2111	0'	551	—	—	—	—	
	60	540	—	—	—	0.000338	—		
	120	528	—	—	—	0.000357	—		
	185	517	—	—	—	0.000345	—		
	320	502	—	—	—	0.000291	—		
	390	493	—	—	—	0.000279	—		
	575	474	—	—	—	—	—		
	620	472	—	—	—	—	—		

此の表より 508° に於ける反應は 445° に於ける反應と異なつた次數で進む事を見るのである。即ち 360° 及 445° に於てはニツケルの場合では二分子反應であつたものが金屬鐵の存在では反應は一分子的に進み 508° に於て初めて二分子反應が現はれて來る事を發見したのである。併しながら接觸作用については充分明かにされてゐない。

III Hilpert 及び Dieckmann の研究³⁾

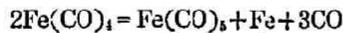
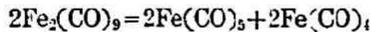
Hilpert 及び Dieckmann は酸化鐵を一酸化炭素によりて還元する場合につき種々の溫度で之を行ひ生成物の分析をなし鐵は過マンガン酸加里で滴定し炭素は Mars の装置で定量し大要次の様な結果を得て居る。

溫度	還元時間	生成物
950°	10 時間	鐵 (99.8%)
920°	9	鐵 (ヤヤ炭化サル)
850°	5	鐵 (89.3%) 炭素 (10.3%)
800°		炭素の分離益々烈し

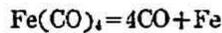
即ち 950° に於ては酸化鐵を一酸化炭素により完全なる還元鐵にする事が出來 920° に於ては極僅か炭化され 850° に於ては鐵は早や炭化鐵となり同時に炭素の生成が非常に早くなり 800° 以下に於ては炭素の分離が益々烈しくなつたのである。又種々の溫度で實驗した生成物について種々の方法で分析を行ひたる結果一酸化炭素の分解に於ては鐵自身は觸媒作用を呈せずむしろ炭化鐵(Fe₃C)が接觸能有するものであると云ふ事を定性的に認めたのである。此に於て炭素自身は接觸能なきものと考へ大體炭化鐵生成の機構は可なり安定な Fe₃C が一酸化炭素によつて炭素の多い不安定な化合物例へば Fe₂C, FeC に迄進められそれより又炭素が遊離され Fe₃C に歸るものと考へたのである。併しながら炭化鐵の生成を確實に實證する事は出來なかつたのである。

Scheffer⁴⁾ はその後炭化水素の分解に於て觸媒である鐵は從來確實に知られてゐなかつた低溫度で炭化鐵となる事を發見して居る。

又一酸化炭素分解の際には低溫度で行ふと揮發性の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を生ずる事は古く見出されて居る。尙之の外に Carbonyl として $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Dieisenenneacarbonyl), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 等があるが之等は熱分解によつて何れも比較的安定なものとなされてゐる $\text{Fe}(\text{CO})_5$ になるのである。即ち 95° に於ける熱分解は



である。 140° 以上になると $\text{Fe}(\text{CO})_4$ は直ちに分解して



となる。

Stoffel⁵⁾ は低溫度で出来る $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (沸點: 102.8°C 740mm にて) の蒸氣は細かい金屬鐵や活性炭素又は吸着能ある珪酸等には直ちに吸着される事を發見してゐる。

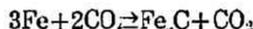
IV Schenk⁶⁾ の研究其の他

Schenk はメタン及一酸化炭素の分解を平衡論的に研究して炭化鐵の生成を確認して居る。彼は最初 Falcke の實驗方法に従ひ Farr との共同研究に於て鐵に對して一酸化炭素が作用して出来た生成物の色々な酸に對する舉動を調査し第一の實驗として 5 瓦の還元鐵を以て一酸化炭素を 600° に於て反應せしめ反應生成物を稀錯酸や稀鹽酸 (0.1N) を以て處理して常に鐵の含有せる炭素を得た。そしてその炭素をアスベストで濾過しクロム硫酸と灼熱して定量した結果一酸化炭素が鐵の表面で吸着されたと考へて期待さるべき量よりも常に少なかつたのである。この計算量との差異は錯酸に溶解せしめる場合には比較的少なく鹽酸に溶解せしめる場合には非常に多く鹽酸 (2N) で熱しながら溶解すると何ら沈澱を生じ

ない場合もあつた。かかる事實からこの炭素の損失の原因は揮發性の炭化水素の生成によるものと考へたのである。その後 Schenk は Giesen, Walter 等と共に合金學的に定義した炭化物合金の酸に對する作用について精密なる研究をなし、又 Steinkhoff と共にセメントの酸に對する作用を研究した結果一酸化炭素の分解によりて生じた鐵の炭化物から炭素が分離される事を認め酸溶液に於ける炭素の分離する量は Fe^{2+} の存在と用ひた酸の強さに比例する事を見出したのである。第二は平衡の研究である。一酸化炭素の分解に於ける平衡式 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ の平衡恒數 η は

$$\eta = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1}{P \cdot RT}$$

にて表はさる。此に於て x は一酸化炭素のモル分數、 $1-x$ は炭酸瓦斯のモル分數、 P は一酸化炭素と炭酸瓦斯の全壓、 T は絶對溫度である。此の式によつて種々の溫度に於ける η 或は $\log \eta$ の値を求めたのである。若しこの平衡で炭化鐵が出来之が接觸的に働くならば η の値は異なつて、大きくなる筈である。即ち



なる式に従つて平衡を考へる必要がある。今反應の結果生じた炭化鐵が純粹なセメント (Fe_3C) であるか或ひは其れよりも炭素の多い炭化物であるかは問題であつてセメントであると η の値は炭素の多い炭化物所謂過炭化鐵 (Percarbide) よりも小さくなるのである。炭素含有量の多い炭化物の生成については先に Hilpert と Dieckmann が認めた所である。Schenk は一酸化炭素の分解に觸媒として鐵の代りにコバルトを用ひて研究した結果コバルトは純觸媒として作用し $700^\circ - 800^\circ$ に於ける一酸化炭素分解の際には炭化物は生成しない事を認めたのである。併しながらメタンの分解に於てはコバルトは炭化される事を後に見たのである。

Falcke は Schenk の考へを取入れて色々な人によつて測定された實驗材料を参照して色々な方面に比較研究を行つたのである。Falcke は $600^\circ - 750^\circ$ に於て

(64) (川北公夫) 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解

鐵、ニツケル、コバルトの存在に於ける一酸化炭素の分解を研究しその測定の一部は次表の如き結果を得て居る。

觸媒	炭化されしニツケル		一酸化炭素を吸着せる鐵		一酸化炭素により炭化されし鐵	
	η	$\log \eta$	η_1	$\log \eta_1$	η_2	$\log \eta_2$
710°	0.0123	-1.912	0.0179	-1.747	0.0161	-1.793
729°	0.0181	-1.743	0.0224	-1.650	0.0196	-1.708
748°	0.231	-1.536	0.0315	-1.502	—	—
751°	—	—			0.0341	-1.467

即ち鐵に對する η_1 の値はニツケルに對するよりも少しく大となつてゐる。併し之によつて直ちに鐵に對して炭素は何ら平衡に參與しないと云ふ事を確實に證明出来る程その差異は充分大きくはない。之に對して Faleke の見解によると η_1 の他よりもやや高い値を示す事は特に高い分散度を有する炭素の様式に關係する事が考へられるのである。併しながら Schenk は第二の平衡論的研究に於ても炭化鐵の生成を認めたのであつて彼は又メタンの分解*に於ても炭化鐵の生成を確認して居る。

Schenk の新しい研究として鐵による一酸化炭素の吸着生成物は一酸化炭素の量に應じて色々の濃度の炭化物溶體を與へなければならぬし又瓦斯壓は吸着した一酸化炭素の量に關係すると云ふ見解の下に測定を行ひ鐵粉を用ひて一酸化炭素の分解を行ひ壓力は強く炭化せる試料を用ひた場合には高く弱く炭化せる試料にしては低く壓力は炭化物含量の程度に比例する事を見出したのである。次表は溫度を最低 550° から 50°—60° づつ上げて瓦斯壓を測定し最高 710° 迄測定の後反應瓦斯を分析し漸次溫度を下げて分析を行つた結果である。

* $\text{Fe} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2$, $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ の二系につき研究し一酸化炭素の分解と同様なる事を見出した。

第一) 弱炭化物試料

温度 °C	壓力 mm	CO%	CO ₂ %	壓力 mm	CO%	CO ₂ %
540°	47	—	—	44	—	—
590°	154	—	—	157	—	—
(64)	368	—	—	358	—	—
710	1135	—	—	1083	—	—
710	1086	61.5	38.5	1074	61.8	38.2
(64)	357	56.8	43.2	347	57.0	43.0
590	178	55.2	44.8	177	55.6	44.4
540	58	54.9	45.1	54	—	—

第二) 強炭化物試料

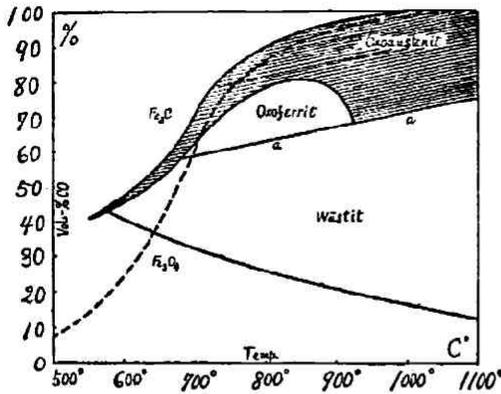
温度 °C	壓力 mm	CO%	CO ₂ %	壓力 mm	CO%	CO ₂ %
540	93	—	—	105	—	—
590	350	55.4	44.6	336	55.8	44.2
(64)	575	56.8	43.2	565	56.4	43.6
710	1535	61.9	38.1	1599	61.5	38.5

即ち瓦斯壓の差の如何に拘らず瓦斯分析の結果は一定温度に於ては同一であると云ふ結果を得て居る。尙又 Schenk は反應生成物たる炭化鐵の種類及量を決定せんが爲に瓦斯壓の測定に用ひた装置の中で 650° に於て炭化鐵を分解せしめそこに發生する瓦斯について測定、分析を行ひ氣相炭化鐵の相や炭化鐵及酸化鐵の固溶體等間の平衡を研究して炭化鐵 (セメントイト) の存在域と所謂 Oxoausenit のそれとの限界を明かにしてゐる。

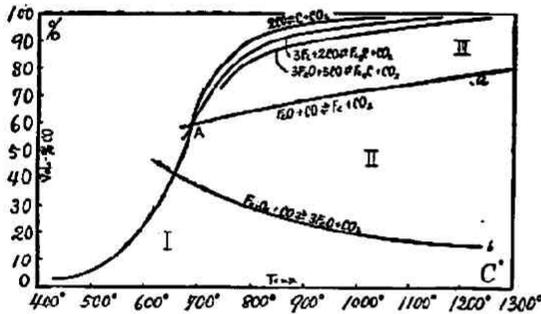
第二圖は Schenk、第三圖は松原氏の⁸⁾研究結果である。何れも一氣壓の下に於ける平衡状態圖である。

松原の状态圖で固相鐵、第一酸化鐵、炭化鐵、炭素、瓦斯の Nonvarianzpunkt A は一酸化炭素の 59.3%、温度は 695° の所である。第三圖の $3\text{Fe} + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$

第 二 圖



第 三 圖



+CO₂の平衡曲線が松原のそれとは異なつてゐる。3FeO+5CO₂⇌Fe₃C+4CO₂なる平衡は岩瀬氏によると不安定なものとされてゐる。岩瀬の研究では松原の平衡圖でIの部分ではFe₃O₄に對する固溶體でIIはFeOに對する固溶體で3Fe+2CO⇌Fe₃C+CO₂の線迄達してゐるIIIは三つの炭素及び酸素を含有する鐵の固溶體であり2CO⇌C+CO₂と3Fe+2CO⇌Fe₃C+CO₂との曲線との範圍は純粹なFe₃Cである。尙之等に關係した反

應の既知反應熱は次表に示す通りである。

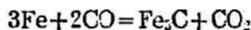
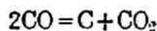
反 應	反應熱 QKcal (1 mol につき)	溫 度
Fe+CO ₂ =FeO+CO	-3.4	17°
	-2	650°
	-1.8	170°
3FeO+CO ₂ =Fe ₃ O ₄ +CO	9	17°
	6.8	650°
	4	17°

(川北公夫) 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解 (67)

$3\text{Fe}_2 + 4\text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO}$	-1.2	17°
	-2	650°
	-1.4	17°
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	>16.25	17°
	<18.8	

V 土屋氏の研究⁹⁾

以上の諸研究は尙接觸反應に關しては明瞭でないのである。土屋は 450° 附近に於て一酸化炭素の接觸分解速度を測定し併せて生成物の X 線分析を行つたのである。觸媒としては還元鐵鐵線及び分解によりて生じた炭素並に炭化鐵と炭素の混合せるものを使用して居る。一酸化炭素を鐵上で分解する場合には



なる二反應が行はれてゐる故に反應速度はこの二反應の速度が同時に測定せられてゐる事になる。併しながら此二反應は何れも同一割合で容積を減少する爲双方を同時に同率を以て測定する事となるのである。先づ炭素の接觸作用の有無を試験する爲以下の實驗を行つてゐる。一酸化炭素を鐵を觸媒として分解し生成せる炭素中には多量の鐵を含有して居り之を完全に除去する事は殆不可能と云つてもよいのである。此事は古くから知られて居り又その理由は明かでないのである。そこで之を用ひて炭素の接觸作用を吟味するには不便である爲 455°C に於て一酸化炭素を分解して生じた炭素を純鹽酸にて逆流冷却器をつけて沸騰し 200 時間の間に鹽酸を拾數回取換へて鐵を浸出した後注意して傾瀉洗滌乾燥をなしかかるものを試料にとり^{*}反應室の温度を 465° とし一酸化炭素を導入して其壓力の變化を見た所極少し壓力の増加するのを見たのであるが之は吸着せられた瓦斯に基因するものと考へられる。其後 60 分間に少しも壓力の減少するのを認めなかつたのであ

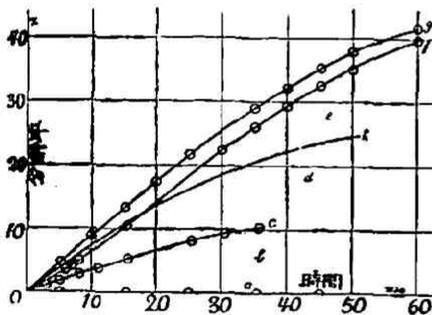
*かかる試料は鐵として約 1% 近くを含有してゐる。

(68) (川北公夫) 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解

る。試料中には鐵が不純分として混入せられて居る故に炭化鐵或ひは酸化鐵として存在すると考へられる鐵を還元して其影響を試験した結果はやはり同じく壓力の減少を示さなかつたのである。後に明かであるが炭化鐵は著しい接觸能を有して居り又酸化鐵も接觸能を有するのであつて不純物としてふくまれる鐵は接觸能を現はす筈であるが實際上は一酸化炭素は分解せられないのである。それ故に炭素中の鐵は瓦斯に對しても接近し難い状態につつま込まれて居る爲接觸作用を呈しないのであらうと考へられる。面白い事には一酸化炭素の分解によりて得られる炭素は其の見掛上無定形炭素なるにも拘らず、X線廻折寫眞によつて構造上石墨様性質がある。

次に試料として純鐵線をとリ 465° に於て反應速度を測定した結果最初 45 分間壓力の減少を認めず放置する事 17 時間にして著しく壓力の減少を認めたのである。即ち最初鐵線は接觸作用を呈しないのである。測定結果は第四圖に示す通り

第 四 圖

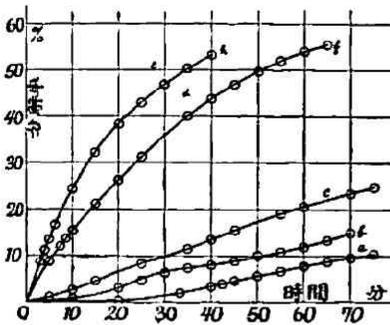


である。以下の各實驗に於ては毎回反應室の一酸化炭素を新しく置換して測定を行つて居る。上圖より明かなる如く最初接觸作用を呈しないものが長い間一酸化炭素と接觸してゐる内に段々と一酸化炭素が分解されて而もその分解速度が次第に大となつて 17 時間の中に C 曲線の如くなり更に一酸化炭素を入れ變へて長

時間分解を進行せしめると曲線 f, g に明かなる如く更に急速に反應速度が増大する事を知るのである。更に一酸化炭素を装置の右より左へ送り長時間其分解を行はしめると反應速度は徐々に極大値に達して後又徐々に減少して遂には h 曲線の様になる。

次に試料として直径 0.5 耗のピアノ線を使用し温度は 465°C である。測定は第五圖に示す結果を得て居る。

第五圖



第四圖の場合と同様に最初は一酸化炭素の分解反応が認められず一酸化炭素と接觸して居る中に速度の増大する事は曲線 a によりて明かである。曲線 a の前方は凹曲線をなして居るのである。又 b, c, d, e... と分解反応を行はしめる事に依つて更に急速に反應速度の増大する事は圖によりて明かであつ

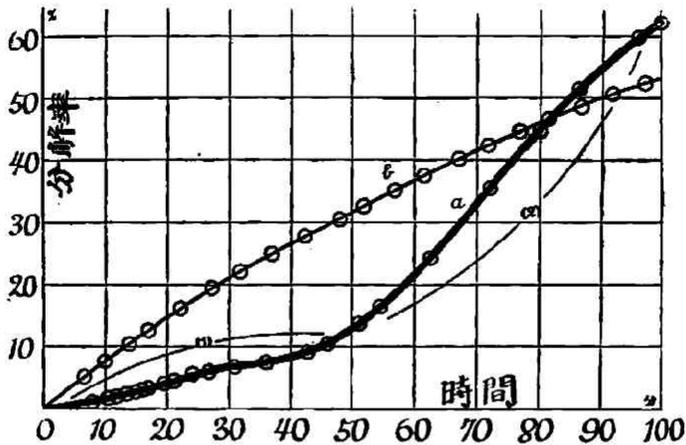
て前實驗とよく一致する。之等の實驗に於ては最初の測定は前に反應室即ち試料鐵線は長時間 465° 前後に加熱されて居るのである。それ故に鐵線の接觸能が測定時中 465° に有る爲に益々増大すると考へる事は出来ない。此事は他の原因を求めなければならぬ事を教へるものである。茲に面白い事は曲線 a 或は b は二種の異つた部分から成つて居る事が認められる事であつて一酸化炭素が純粹に接觸の分解をなす以外に他の反應即炭化鐵を生成する反應が行はれて居るのであらうと豫期されるのである。

次に試料として粗粒狀還元鐵を用ひ温度は 455° である。實驗結果は第六圖に示す通りである。

茲に於て a 曲線は第一回の反應速度測定である。b は長時間装置の右から左へ一酸化炭素を流動し動的にその分解を行はしめたる後に測定した結果である。即ち曲線 a は明に性質の異つた二部分よりなる事を知るのである。今若し前方の部分 (1) が炭化鐵の生成 $3\text{Fe} + 2\text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ を示し此炭化鐵が著しく接觸作用を呈すると假定するならば或る程度まで炭化鐵が生成せられると分解速度は急激に増大する事を容易に説明する事が出来るのである。實際純鐵線及ピアノ線

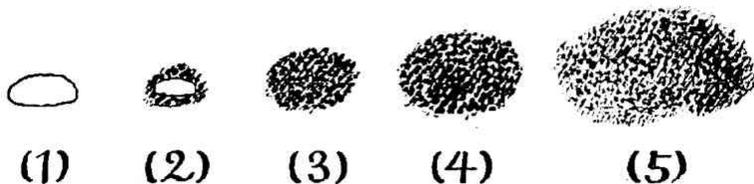
(70) (川北公夫) 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解

第 六 圖



の實驗に於ても反應速度が急激に増大して行く事は鐵それ自身が接觸作用を呈すると考へるよりもむしろ最初に炭化鐵が生成せられ此生成せられた炭化鐵が接觸作用を呈すると考へる方が妥當である。それ故に鐵が最初に炭化鐵となり徐々にその量が増加するにつれて急激に分解速度の増大する事が説明し得られる。又 X 線的研究に於ても一酸化炭素が 450° に於て鐵と接觸する場合には最初に炭化鐵が生じ次いで炭素が遊離せられて炭化鐵は其炭素中に分散せられて行く事を認め居る。即ちその變化の階程を大體圖示すると第七圖の如くなる。

第 七 圖



(1) は粗粒狀還元鐵, (2) は中心部は未變化の鐵がそのまま残存, (3) は全部黒

色化したもの、(4)は炭素の沈澱が増加して膨脹せるもの、(5)は炭素の分散が著しくなつたもの、等である。以上の五種について得られるスペクトルは大體次の如くなる。

過程	スペクトル	
	強	弱
(1)	鐵	—
(2)	炭化鐵	炭素(鐵)
(3)	炭化鐵	炭素
(4)	炭素	炭化鐵*
(5)	炭素	—

(炭化鐵を白鉄鐵より製して之のスペクトルと比較。)

而て Fe_3C の存在の下に炭素が遊離せられる過程は $Fe_3C \rightarrow Fe_2C \rightarrow Fe_2C + C \rightarrow Fe_2C + C \rightarrow$ と考へられる。

次に試料として炭化鐵及炭素の混合物を取つたのである。純鐵線を觸媒として 450° に於て

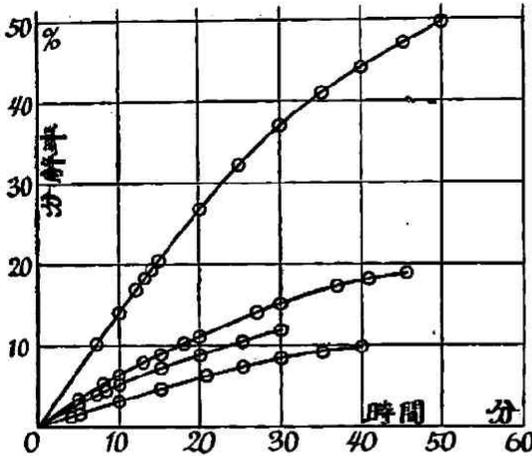
一酸化炭素の分解を行はしめ之を一週間も繼續すると一列の鐵線上に炭素が山盛に推積せられる。此上部の一部を取つて分析して見ると鐵として 10% を含有してゐるのである。此炭素の線スペクトルを取つても炭化鐵のスペクトルは得られないのであるが鐵線上に極少量沈澱した時に取出して X 線スペクトルをとれば明かに炭化鐵のスペクトルを得られるのであつて最初に炭化鐵が生じ分解が進むにつれて多量に沈積せられた炭素中に分散して行くのである。而て鐵線を酸にて腐蝕させた場合と同様に一部分は鐵のままで崩壊して來る事を注意しなければならぬのであるが此の點に關しては明瞭でない點が多いのである。炭化鐵として 10.7% を含有する炭素を試料にとつた時の測定結果は著しく接觸作用を呈する事を見て居る。即ち炭素と炭化鐵との混合物は著しい接觸作用を呈する。所が先に炭素自身は接觸作用を呈しない事を認めたのであるから炭化鐵が著しい接觸能を有する事になる。炭素自身は接觸作用を呈しないのであるから炭素が接觸作用を

*ここで然し炭化鐵の含量が早 15% 位にも低下すると X 線によつては之を認知する事が出来なくなる。X 線的研究としては Hofmann¹⁰⁾ は炭化鐵の生成と共に不明のスペクトルを得て居る。そして之の不明のスペクトルを "X-Carbide" に歸して接觸反應にあづかるものとして居るが之は酸化鐵の様に思はれる。

(72) (川北公夫) 鐵の存在に於ける一酸化炭素の分解

呈する觸媒上に沈積するならば觸媒の接觸作用を低下せしめる事は容易に考へられる所であるが此場合も同様な結果を得て居る。即ち第八圖に見る如く

第 八 圖



曲線が *b, c, d* の如く上から下に行くにつれて即ち分解反応が行はれて炭素を遊離するに従ひ炭化鐵の接觸作用が低下したのである。

結 論

先づ Schenk 及 Zimmermann は 360° 及 445° に於ては分解反応は一分子的

に進み 503° に於て初めて二分子反應が現はれて來る事を認め Hilpert 及 Dieckmann は一酸化炭素の分解には炭化鐵が接觸作用をなす事を認め Schenk は一酸化炭素と鐵の平衡を研究して炭化鐵の生成を確認し土屋は一酸化炭素が鐵と作用して最初に炭化鐵を生じ之が觸媒として作用する事を反應速度論的に又 X 線分析により認めたのである。(1932, 5, 4.)

文 献

- 1) O. Boudouard, Ann. chim. phys. 24, (1901), 1—85.
- 2) R. Schenk u. F. Zimmermann, Ber., 36, (1903), 1232.
- 3) S. Hilpert u. T. Dieckmann, Ber., 48, (1915), 1281.
- 4) F. E. C. Scheffer, Rev. trav. chim., 45, (1926), 803.
- 5) A. Stoffel, Z. anorg. ch. 84, (1914), 56.

- 6) R. Schenk u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. ch., 167, (1827), 272.
- 7) V. Falcke, Z. Elektrochem, 21(1915), 37; 22(1916)121; 27(1921), 275;
32(1926)194; 33(1927), 1.
- 8) A. Matsubara, Z. anorg. ch. 124, (1922), 51.
- 9) 理研彙報 第八輯 土屋弘
- 10) U. Hofmann, Ber., 61 1928), 1180.