

<研究>酸化鐵の還元平衡に関する研究(第1報) :  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{in Wustit}) + \text{CO} = 3\text{FeO}(\text{in Wustit}) + \text{CO}_2$  反應  
の平衡の測定

著者	三本木 貢治
雑誌名	東北大學選鑛製鍊研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	4
号	1
ページ	20-37
発行年	1949-03-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/31988">http://hdl.handle.net/10097/31988</a>

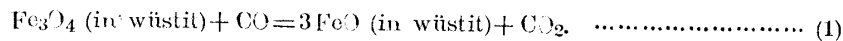
# 酸化鐵の還元平衡に関する研究 (第 1 報)

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (in Wüstit) + CO = 3FeO (in Wüstit) + CO<sub>2</sub> 反應の  
平衡の測定

三 本 木 貢 治\*

Reduction Equilibria of Iron Oxides. (I) Measurement of Equilibrium of the Reaction,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (in wüstit) + CO = 3FeO (in wüstit) + CO<sub>2</sub>. By Koji SANBONGI.

The equilibrium of the following reaction was measured, with flow method at 700-1200°C,



According to the experiments, wüstit cannot be accepted as an ideal solid solution. The relation between % of O<sub>2</sub> in wüstit and % of CO in gas at a definite temperature was expressed by the following empirical formula,

$$\text{CO}_2/\text{CO} = ac^b \text{N}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / (\text{N}_{\text{FeO}})^3, \quad \dots\dots\dots (2)$$

where  $\text{N}_{\text{FeO}}$  and  $\text{N}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  were the mol. fractions of FeO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in wüstit respectively, a and b were constants.

Consequently, denoting the activities of FeO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , by  $a_{\text{FeO}}$  and  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ , the activity coefficients of FeO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , by  $\gamma_{\text{FeO}}$  and  $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  respectively, and taking  $\gamma_{\text{FeO}}$  and  $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  equal to unity for a standard state, where  $\text{N}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  is in infinite dilution and the activities coincide with molar fraction, the equilibrium constant K and the temperature function of Log K were given in the following equations (3) and (4).

$$K = (\text{CO}_2/\text{CO} - a) (a_{\text{FeO}})^3 / a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{Log K} = 433.0248/T + 0.00635 \text{ Log T} + 0.0000487T - 0.0175 \quad \dots\dots\dots (4)$$

The equilibrium relation between wüstit and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixed gas was calculated from equation (3) and the equilibrium constant of water-gas reaction; the temperature function of Log K was calculated as follows:

$$\begin{aligned} &\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (in wüstit)} + \text{H}_2 = 3\text{FeO} \text{ (in wüstit)} + \text{H}_2\text{O}, \\ &\text{Log K} = (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 - a') (a_{\text{FeO}})^3 / a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -1756.975/T - 0.19465 \text{ Log T} \\ &\quad - 0.000348T + 5.40 \times 10^{-8} T^2 + 2.9615 \quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

Furthermore, as the temperature function of dissociation constant of wüstit, the following equation was obtained from equation (3) and the dissociation constant of CO<sub>2</sub>:

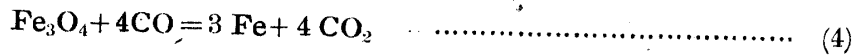
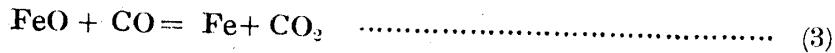
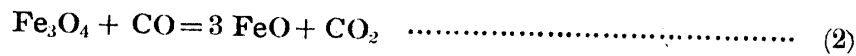
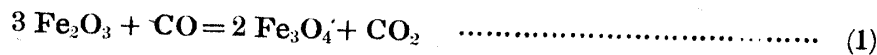
$$\begin{aligned} &\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (in wüstit)} = 3\text{FeO} \text{ (in wüstit)} + \frac{1}{2}\text{O}_2, \\ &\text{Log K} = -14317/T + 1.38135 \text{ Log T} - 0.0005626 T + 0.675 \cdot 10^{-7} T^2 + 1.0825 \dots (6) \end{aligned}$$

(Received Oct. 31, 1948)

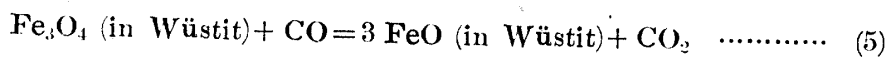
## 1. 緒 言

鐵鑛石の還元は各種製鐵法の重要工程であり、その基礎的研究として酸化鐵の CO による還元平衡に就ては従來多くの研究がある。従來酸化鐵の CO による還元反應式としては次の四式

が示されている。



ここに注意すべきは上述の反応式中の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$  の組成にして Fig. 1 Fe-O 系状態圖にて明らかな如く  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  の溶解度微小にして純粋な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と考へて差支へないが (2) (3) 式の  $\text{FeO}$  は  $\text{FeO}$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の固溶體で Wüstit と稱せられる。従つて (2) 式の  $\text{FeO}$  は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を飽和した Wüstit 相で Fig. 1 LH 線上の Wüstit の組成に相當し (3) 式の  $\text{FeO}$  は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の最も少い LI 線上の Wüstit の組成に相當する。又 (2) 式より (3) 式の反應に移行する Wüstit 相内に於ては次の反應式が考へられる。



(1) 式の反應は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の解離壓が非常に高く従つてこれと平衡する瓦斯相の  $\text{CO}$  濃度非常に小さく Braithwaite<sup>1)</sup> によれば赤熱状態に於て殆んど 100%  $\text{CO}_2$  の瓦斯と平衡する。今 P. T. Walden<sup>2)</sup> による解離壓の測定値と Wartenberg<sup>3)</sup> の  $\text{CO}_2$  の解離恒数より 1100°C~1300°C に於ける本平衡の瓦斯組成を算出すると Table 1 の如し。

Table 1  $\text{CO}\%$  in Gas at Equilibrium State in Reaction (1).

Tem.p.(°C)	1100	1150	1200	1250	1300
$p_{\text{CO}_2}$ m/m	5	7	9	20	59
$\text{Log } D_{\text{CO}_2}$	-6.0355	-5.6575	-5.3057	-4.9773	-4.6710
$\text{CO}\%$	0.002	0.003	0.004	0.007	0.008

(2) (3) 式の反應の平衡に就いては 1100°C 以下に於て最初 Bauer & Glossner<sup>4)</sup> により研

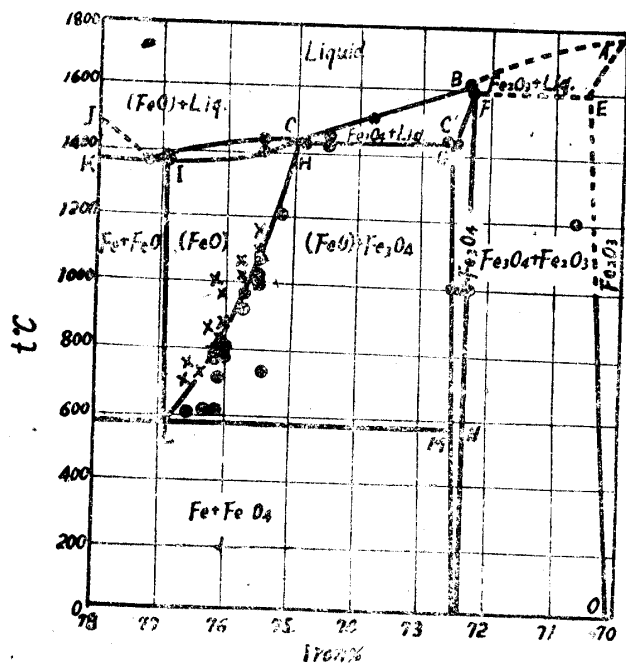


Fig. 1 Equilibrium Diagram of Iron-Oxygen System. (Pfeil)

1) Braithwaite: Chem. N. 72 (1895), 211.

2) Walden, P. T.: J. Am. Chem. Soc. 30 (1908), 1350.

3) Wartenberg: Z. Physik. Chem. 58 (1906), 548.

4) Bauer and Glossner: Z. Physik. Chem. 43 (1903), 354.

究され、その後 R. Schenck & Heller<sup>5)</sup>, R. Schenck, Semiller and Falcke<sup>6)</sup>, Lewin & Koster<sup>7)</sup>, V. Falcke<sup>8)</sup>, J. van Royen<sup>9)</sup>, R. Schenck<sup>10)</sup>, G. Chaudron<sup>11)</sup>, A. Matsubara<sup>12)</sup>, E. D. Eastman<sup>13)</sup>, R. Schenck & Dingman<sup>14)</sup>, R. R. Garran<sup>15)</sup> により繰返し測定せられ又 Mc. Cance<sup>16)</sup> は Nernst の近似式を應用して算出している。H. Schenck<sup>17)</sup> はこれ等の結果を總括し平衡恒數の溫度函數を算出している。

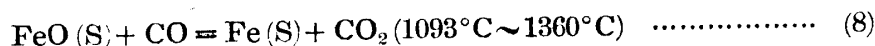
即ち  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Wüstit の平衡に對しては

$$\text{Log } K_3 (= p\text{CO}_2/p\text{CO}) = -\frac{1373}{T} - 0.341 \cdot \text{Log } T \\ + 0.41 \times 10^{-3} T + 2.303 \dots\dots\dots (6)$$

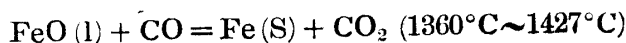
Wüstit-Oxoferrite (又は Oxo-austenite) に對しては

$$\text{Log } K_3 (= p\text{CO}_2/p\text{CO}) = 381/T - 2.110 \text{ Log } T \\ + 0.395 \times 10^{-3} T + 5.357 \dots\dots\dots (7)$$

その後 D. W. Murphy, W. P. Wood & W. E. Jominy<sup>18)</sup> は (3) の反應の平衡を 1093~1427°C の範圍で測定しているが FeO の熔融點以上の測點は僅か 2 點に過ぎぬ。H. Schenck<sup>17)</sup> はこの結果を用ひ (3) 式の平衡恒數の溫度函數として次式を算出した。



$$\text{Log } K_3 = +\frac{4600}{4.573 T} - 1.19$$



$$\text{Log } K_3 = +\frac{31300}{4.573 T} - 4.57 \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 2 は溫度と CO 濃度を兩軸とし圖示した酸化鐵の還元平衡圖で (2) (3) の曲線は  $P = p\text{CO} + p\text{CO}_2 = 1$  氣壓に於てそれぞれ 647°C 685°C に於て Boudouard 曲線と交りこれ以下に於ては C が平衡に關與し常壓に於ては純粹な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Wüstit, Wüstit-Fe 間の平衡は存在し得ない筈であるが圖には便宜的に準安定平衡として描かれている。又 Fe-O 系状態圖によれば Wüstit

- 5) Schenck, R. and Heller: Ber. Deutch. Chem. Ges. 38 (1905).
- 6) Schenck, R. and co-workers: loc. cit. 40 (1907), 1704.
- 7) Lewin and Koster: Nernst-Festschrift Halle. 252.
- 8) Falcke, V.: Ber. Deutch. Chem. Ges. 46 (1913).
- 9) Royen, J. van: Diss. Bonn. (1911).
- 10) Schenck, R.: Z. Elektrochem. 24 (1918), 248.
- 11) Chaudron, G.: Compt. rend. 172 152.
- 12) Matsubara, A.: Trans. Am. Inst. Mining. Met. Eng. 67 (1922), 3.
- 13) Eastman, E. D.: J. Am. Chem. Soc. 44 (1922), 975.
- 14) Schenck, R. and Dingman: Z. anorg. allgem. Chem. 166 (1927).
- 15) Garran, R. R.: Trans. Faraday. Soc. 24 (1928), 201.
- 16) Mc. Cance: Trans. Faraday. Soc. 21 (1925), 180.
- 17) Schenck, H.: Physik. Chem. Eisenhütten Proz. Bd. I S. 141., S.292.
- 18) Murphy, D. W. and co-workers: Tr. Am. Soc. Steel Treating. (1932), 218.

相は 570°C に於て共析晶反應により Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に分解するから (4) 式の反應はこの溫度以下に於て起る。併し常壓に於ては必ず C の析出を伴ふ故に純粹に (4) 式の反應を測定することは出来ない。

(4) 式の平衡恒數は  $K_4' = (p_{CO_2})^4 / (p_{CO})^4$  であるが簡單のため  $K_4 = p_{CO_2} / p_{CO}$  として表はせば 570°C では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Fe が共存し  $K_2 = K_3 = K_4$  の關係が成立するから H. Schenck<sup>17)</sup> は Nernst の近似式を用ひ (2) (3) 曲線の交點より算出した積分恒數を用ひて  $K_4$  の溫度函數として次式を得ている。

$$\text{Log } K_4 = p_{CO_2} / p_{CO} = 170/T - 0.22 \dots\dots\dots (10)$$

以上 (2), (3), (4) の平衡關係に就ては從來の測定値がよく一致し 1100°C 以下に於ては最早完成されているとみてよい。(5) 式の反應に就いては從來研究がなく M. Wieberg<sup>19)</sup> は Wüstite を FeO と O<sub>2</sub> の固溶體と假定し瓦斯相の CO 濃度と Wüstite 相の O<sub>2</sub> 濃度の關係を求めたのが唯一の報告である。(5) 式の反應に於ては底相として Wüstite 固溶體一相存在し CO-CO<sub>2</sub> 混合瓦斯と平衡するから三變系となり壓力、溫度及び瓦斯組成が決定して平衡が決定する。

本研究は (3) 式の高溫度に於ける平衡關係並びに (5) 式の平衡關係を實測し從來提出されている還元平衡圖を補足修正したが本報に於ては (5) 式の平衡關係の測定結果につき述べることにする。

## 2. 實 驗 装 置 (Fig. 3) 参照

### (A) 瓦斯發生及び洗滌裝置

CO ガスは蟻酸と濃硫酸を使用して發生しアルカリピロガロール溶液、濃硫酸、で洗滌し CO<sub>2</sub> ガスはキップの裝置にて大理石と鹽酸を使用して發生し KMnO<sub>4</sub> 溶液、醋酸亞鉛及び醋酸カドミウムの混合溶液及び濃硫酸にて洗滌し次に金屬銅を通して瓦斯溜に導く。瓦斯溜には方眼紙の目盛を附して置き方眼紙の讀みと壓力計にて希望組成の混合瓦斯とする。瓦斯溜は 30 立のもの二ヶ使用し連續長時間の實驗が出来るやうにした。

### (B) 試料還元及び酸化裝置

(1) 瓦斯流量： 瓦斯溜の混合瓦斯は CaCl<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で乾燥し反應管に導かれ試料と反應した後更に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCl<sub>2</sub> の乾燥塔及び流量計を通り屋外に導かれる。瓦斯流量はニードルバルブ及び流量計に依り 100cc/min. に調節した。

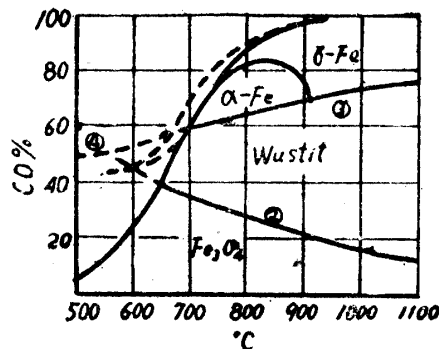


Fig. 2 Reduction Equilibrium Diagram of Iron Oxides. (R. Schenck)

19) Wieberg, M.: Jernkontorets Ann. 124 (1940), 179. Stahl. u. Eisen. (Umschau) 61 (1941).

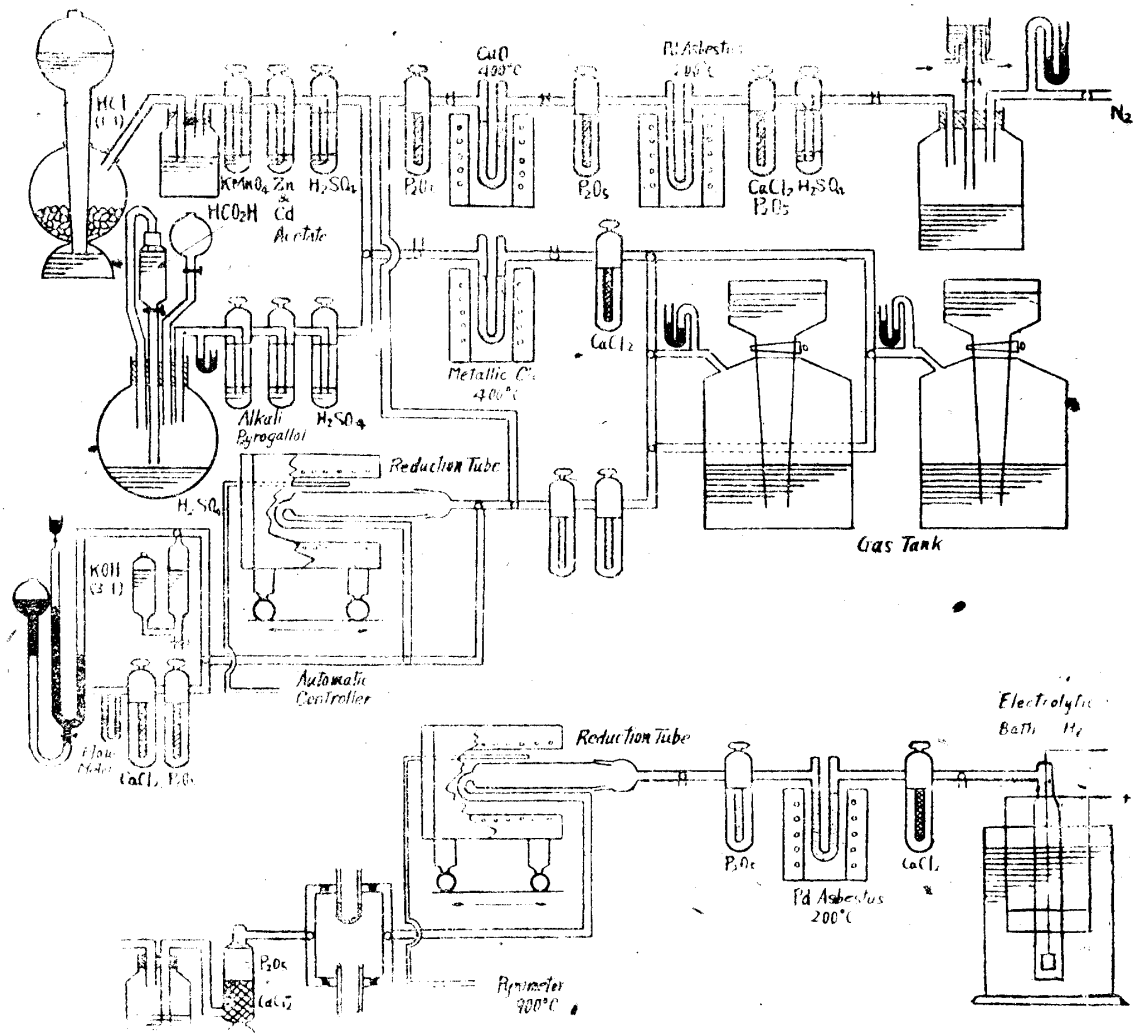


Fig. 3 Experimental Apparatus.

(2) 反應設備：加熱爐は  $1000^{\circ}\text{C}$  迄はニクロム抵抗爐を使用し  $1000^{\circ}\text{C}$  以上はエレマ抵抗爐を使用した。溫度は電位差式自動溫度調節計により一定とした。反應管としては  $1100^{\circ}\text{C}$  迄の測定には透明石英管を使用し、更に高温の測定はシリマナイト反應管を使用した。石英管は實驗終了後空冷して平衡の移動を防いだがシリマナイト管を使用した場合は實驗終了後  $\text{N}_2$  瓦斯で置換して爐冷した。又試料を載せるポートは  $900^{\circ}\text{C}$  迄は透明石英ポートを使用したが高温度になると珪酸鹽成生の傾向著しく  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$  の測定はマツダ製アルミナポートを使用し、 $1200^{\circ}\text{C}$  にてはこのアルミナポートの内面に  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$  溶液を塗り漸次  $1200^{\circ}\text{C}$  としポート内面を純粋な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で被覆して使用した。

(3) 瓦斯分析裝置：水銀のオルザット分析計を用ひ 2 hrs 毎に瓦斯を採取して定量した。

(4)  $\text{N}_2$  洗滌裝置：シリマナイト反應管を使用した場合は空冷し得ず平衡の移動を防ぐため  $\text{N}_2$  瓦斯で置換して爐冷した。ポンベの  $\text{N}_2$  ガスは約 2% の  $\text{O}_2$  あり次の洗滌法により殆んど完全に除去し得た。即ち  $\text{N}_2$  の瓦斯溜に  $\text{N}_2$  と同時に  $\text{N}_2$  中の  $\text{O}_2$  を  $\text{H}_2\text{O}$  として除去するに

充分な量本實驗にては約 4% の  $H_2$  瓦斯を混入し乾燥後  $200^\circ C$  のパラヂュームアスベストを通す。然る時は  $N_2$  中の  $O_2$  は  $H_2O$  となる故これを  $P_2O_5$  の乾燥塔で吸収し過剰の  $H_2$  は  $400^\circ C$  に加熱した  $CuO$  を通し  $H_2O$  とし  $P_2O_5$  の乾燥塔を通し反應管に流入した。實驗終了後  $CO_2-CO$  混合瓦斯の流入を止め  $N_2$  瓦斯を 100 cc/min の割合に約 30 分流し然る後爐の電流を切り爐冷した。かくして冷却中の試料の酸化を防止し得た。

### (C) 酸素定量装置

平衡に達した試料はボートのまゝ Fig. 3 最下段の酸素定量装置に移し残留酸素を定量した。電解水素は  $CaCl_2$  で脱水後  $200^\circ C$  のパラヂュームアスベスト管、 $P_2O_5$  乾燥塔を通し透明石英の反應管に導く。反應管の温度は  $900^\circ C$  とし反應成生瓦斯は  $P_2O_5$  を充填した U 字管を通しその増量より試料の  $O_2\%$  を求めた。

## 3. 實 驗 試 料

試料としては純粹な  $Fe_2O_3$  を擇び本實驗には次の二種類を用ひた。即ち

(i) 最純  $Fe(NO_3)_3$  を水溶液とし  $NH_4OH$  にて中和して  $Fe(OH)_3 \cdot xH_2O$  とし濾過洗滌後  $100\sim 130^\circ C$  にて約 72 hrs 乾燥し後電氣爐にて  $500^\circ C$  とし 48 時間灼熱し 100~200 mesh として使用した。

(ii) Kahlbaum の最純  $Fe_2O_3$  を  $500^\circ C$  にて 24 hrs 加熱しこれ等の試料の分析結果は Table 2 に示す。

Table 2 Analysis of Samples.

No. of Sample	T Fe (%)	FeO (%)	$O_2$ (%)	Total (%)
Sample I	69.95	tr	30.07	100.02
Sample II	69.93	tr	30.09	100.02

## 4. 實 驗 方 法

上記試料 0.3~0.5 g をボートに正確に秤量し反應管に裝入し一定温度で一定組成の混合瓦斯を 100 cc/min の割合に連続的に流し 2 hrs 毎に瓦斯分析を行つた。試料と瓦斯組成が平衡に達する速度は非常に遅く  $1100\sim 1200^\circ C$  にて  $CO$  70% 位の瓦斯と平衡するのに 20 hrs 位  $CO$  20~30% の瓦斯と平衡するのに 100 hrs 以上を要し温度が低くなると更に長時間を要する従つて瓦斯組成の變化にては平衡點を決定出来なかつた故に同一條件にて時間を變化し試料の  $O_2\%$  の變化しない時間を求め平衡到達時間とし、各温度にて Wüstite 相を平衡する瓦斯組成の範圍は Table 3 の下段に併記した R. Schenck & Dingman の  $FeO-Fe$ ,  $Fe_3O_4-FeO$  の平衡の實測値より大約推測し得る。最初各温度にて出来る丈  $FeO-Fe$  の平衡瓦斯組成に近い  $CO\%$  大なる瓦斯と平衡させ平衡する Wüstite の組成を求める。これより  $CO_2\%$  の大なる瓦斯と平衡す

る Wüstite の組成は最初より  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を希望組成の瓦斯で還元して平衡に達せしめる方法と最初  $\text{CO}$  の可及的多い瓦斯で還元して平衡に達せしめ、次に希望組成の混合瓦斯で逆に酸化して平衡に達せしめる方法を採用した。

即ち ← は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を直接希望組成の混合瓦斯で還元して平衡に達せしめた場合を示し → は最初  $\text{FeO-Fe}$  の平衡に於ける瓦斯組成に近い  $\text{CO}\%$  大なる混合瓦斯と平衡に達せしめ次に希望組成の混合瓦斯に變へて酸化して平衡に達せしめた事を意味する。平衡に達した試料はポートの

Table 3 Results of Experiments.

Temp. (°C)	No. of Experiments	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Wüstite O <sub>2</sub> (%)	N <sub>FeO</sub>	N <sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>	N <sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub> / (N <sub>FeO</sub> ) <sup>3</sup>	Log CO <sub>2</sub> /CO	Note	
700	40	59.0	41.0	0.70	23.32	0.9305	0.0695	0.0863	-0.1549	←	
	42	55.8	44.2	0.79	23.61	0.9071	0.0929	0.1245	-0.1024	→	
	44	50.5	49.5	0.98	23.55	0.9210	0.0790	0.1010	-0.0088	→	
	47	42.3	57.7	1.36	23.83	0.8906	0.1094	0.1548	0.1335	→	
	50	40.3	59.7	1.48	24.02	0.8702	0.1298	0.1969	0.1703	←	
	51	48.8	51.2	1.05	23.82	0.8888	0.1112	0.1583	0.0212	←	
	52	45.0	55.0	1.22	23.82	0.8888	0.1112	0.1583	0.0834	←	
	FeO-Fe (R. Schenck) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO (R. Schenck)	60.1 35.3	39.9 64.7	0.66 1.83	23.06 24.35	0.9498 0.8367	0.0502 0.1633	0.0585 0.2788	-0.1805 0.2625		
800	30	64.1	35.9	0.56	23.12	0.9455	0.0545	0.0645	-0.2518	←	
	28	57.2	42.8	0.75	23.49	0.9170	0.0830	0.1076	-0.1249	→	
	32	50.6	46.4	0.87	23.54	0.9130	0.0870	0.1143	-0.0005	→	
	31	52.5	47.5	0.90	23.63	0.9054	0.0946	0.1274	-0.0458	→	
	29	50.3	49.7	0.99	23.55	0.9122	0.0873	0.1156	-0.0044	←	
	33	37.5	62.5	1.67	23.90	0.8815	0.1185	0.1750	0.2227	←	
	36	36.6	63.4	1.73	23.85	0.8861	0.1139	0.1637	0.2381	→	
	34	30.1	69.9	2.32	24.24	0.8182	0.1518	0.2488	0.3655	→	
	37	40.4	59.6	1.48	23.94	0.8778	0.1222	0.1806	0.1703	←	
	FeO-Fe (R. Schenck) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO (R. Schenck)	65.2 27.5	34.8 72.5	0.53 2.64	22.95 24.35	0.9575 0.8367	0.0425 0.1633	0.0481 0.2788	-0.2757 0.4216		
900	2	67.4	32.6	0.48	22.98	0.9555	0.0445	0.051	-0.3188	←	
	4	66.6	33.4	0.50	23.00	0.9541	0.0459	0.053	-0.3019	→	
	5	60.5	39.5	0.65	23.38	0.9254	0.0741	0.093	-0.1871	←	
	6	50.6	49.4	0.98	23.55	0.9133	0.0887	0.117	-0.0088	→	
	13	45.7	54.3	1.19	23.74	0.8963	0.1037	0.143	+0.0756	→	
	7	34.7	65.3	1.88	24.09	0.8624	0.1376	0.214	0.2742	←	
	15	34.6	65.4	1.89	24.02	0.8702	0.1298	0.196	0.2765	←	
	12	31.1	68.9	2.22	24.23	0.8493	0.1507	0.246	0.3464	←	
	9	24.3	75.7	3.12	24.37	0.8344	0.1656	0.285	0.4942	→	
	FeO-Fe (R. Schenck) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO (R. Schenck)	68.7 22.1	31.3 77.9	0.45 1.09	22.84 24.51	0.9679 0.8325	0.0321 0.1675	0.0354 0.290	-0.3468 0.5465		
1000	17	39.5	60.5	1.53	24.13	0.8594	0.1405	0.2213	0.1817	←	
	22	69.0	31.0	0.45	23.07	0.9491	0.0509	0.0595	-0.3468	←	
	25	47.9	52.1	1.09	23.77	0.8933	0.1067	0.1496	-0.0374	←	
	54	65.6	34.4	0.52	23.52	0.9146	0.0854	0.1116	-0.2807	←	
	55	67.5	32.5	0.61	23.32	0.9305	0.0695	0.0885	-0.2170	←	
	56	54.0	46.0	0.85	23.58	0.9097	0.0903	0.1199	-0.0716	→	
	57	55.1	44.9	0.82	23.64	0.9045	0.0955	0.1290	-0.0894	→	
	58	41.1	58.9	1.43	23.95	0.8708	0.1232	0.1837	0.1562	→	
	59	30.0	70.0	2.33	24.11	0.8513	0.1397	0.2183	0.3180	→	
	77	30.1	69.9	2.32	24.16	0.8564	0.1436	0.2283	0.3655	→	
	78	31.2	68.8	2.21	24.29	0.8446	0.1554	0.2579	0.3444	←	
	FeO-Fe (R. Schenck) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO (R. Schenck)	72.0 16.7	28.0 83.3	0.39 4.95	22.79 24.62	0.9083 0.8062	0.0317 0.1938	0.0348 0.3668	-0.4089 0.6972		



Table 3 Results of Experiments. — continued.

Temp. (°C)	No. of Experiments	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Wüstite O <sub>2</sub> (%)	N <sub>FeO</sub>	N <sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>	N <sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO</sub>	Log CO <sub>2</sub> /CO	Note
1100	60	70.6	29.4	0.416	22.92	0.9596	0.0404	0.0457	-0.3809	←
	62	70.3	29.7	0.422	23.15	0.9433	0.0562	0.0670	-0.3747	←
	64	61.5	38.5	0.626	23.30	0.9320	0.0680	0.0810	-0.2034	→
	65	52.5	47.5	0.905	23.63	0.9078	0.0922	0.1232	-0.0434	→
	67	58.3	41.7	0.715	23.49	0.9170	0.0830	0.1076	-0.1457	←
	68	44.0	56.0	1.273	24.10	0.8624	0.1376	0.2145	0.1048	←
	71	40.1	59.9	1.494	24.07	0.8653	0.1347	0.2079	0.1744	→
	69	15.1	84.9	5.622	24.71	0.7953	0.2047	0.1670	0.7499	→
	72	29.9	71.1	2.378	24.24	0.8482	0.1518	0.2488	0.3762	→
	74	29.2	71.8	2.459	24.33	0.8387	0.1613	0.2734	0.3908	←
	76	30.9	69.1	2.236	24.30	0.8420	0.1580	0.2647	0.3495	←
	FeO-Fe (R. Schenck)	74.5	25.5	0.342	22.67	0.9786	0.0214	0.0228	-0.4600	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO (R. Schenck)	13.4	86.6	6.462	24.78	0.7866	0.2134	0.4867	0.8104	
1200	85	72.6	27.4	0.377	22.90	0.9013	0.0387	0.0436	-0.4237	←
	92	64.0	38.0	0.612	23.07	0.9491	0.0509	0.0595	-0.2136	←
	94	70.9	29.1	0.410	23.10	0.9469	0.0531	0.0625	-0.5872	←
	95	46.4	53.6	1.157	24.01	0.8712	0.1288	0.1947	0.0633	←
	98	52.2	47.8	0.915	23.46	0.9194	0.0806	0.1037	-0.0386	→
	102	43.9	56.1	1.210	23.99	0.8731	0.1269	0.1907	0.1071	→
	105	30.7	69.3	2.255	24.50	0.8201	0.1799	0.3261	0.3532	←
		FeO-Fe (R. Schenck)	75.4	24.6	0.33	22.63	0.9787	0.0213	0.0227	-0.4815
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO (R. Schenck)	11.2	88.3	7.89	24.80	0.7842	0.2158	0.4474	0.8571	

ま、酸素定量装置に移し残留酸素を定量した。

### 5. 実験結果

実験は 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C にて行ひその結果は Table 3 に示す。参考のため R. Schenck & Dingman<sup>14)</sup> に依り提出された Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO, FeO-Fe の平衡に於ける瓦斯組成及びそれと平衡する Wüstite 相の O<sub>2</sub>% をも記入した。この結果より各温度に於て Wüstite 相の O<sub>2</sub>% と平衡する瓦斯相の CO% を両軸に取り圖示すると Fig. 4 の 800°C の一例の如く何れも上方に彎曲した曲線となる。上下の水平線は R. Schenck and Dingman<sup>14)</sup> の提出した FeO-Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO 平衡に於ける瓦斯中の CO% の點はこれ等の平衡の起る固相の O<sub>2</sub>% の限界値を示す。従つて上下の點間に於て著者の測定した平衡關係が成立する。

(i) 平衡恒數の決定: Wüstite 相が FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の濃度に無關係に理想溶液の性質を示

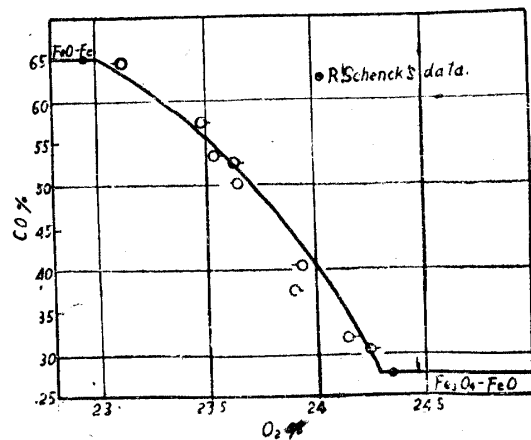


Fig. 4 Relation between O<sub>2</sub>% in Wüstite and CO% in Gas at 800°C.

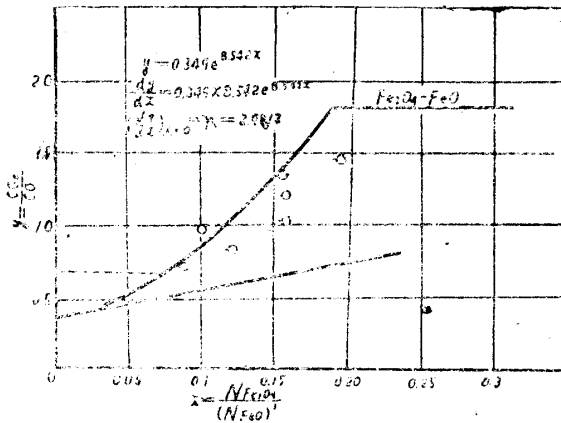


Fig. 5 Relation between  $\text{CO}_2/\text{CO}$  and  $\text{NFe}_3\text{O}_4/(\text{NFeO})^3$  at  $700^\circ\text{C}$ .

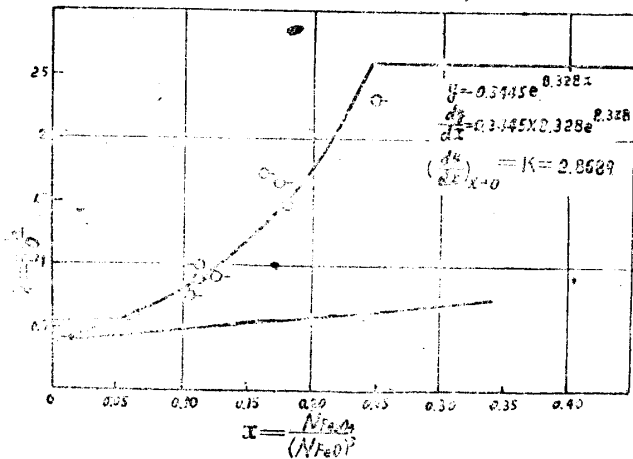


Fig. 6 Relation between  $\text{CO}_2/\text{CO}$  and  $\text{NFe}_3\text{O}_4/(\text{NFeO})^3$  at  $800^\circ\text{C}$ .

めすとすれば一定温度に於て  $\text{CO}_2/\text{CO}$  と  $\text{NFe}_3\text{O}_4/(\text{NFeO})^3$  を兩軸にとれば、直線關係が成立すべき筈である。但し  $\text{NFeO}$ ,  $\text{NFe}_3\text{O}_4$  はそれぞれ  $\text{Wüstit}$  中に於ける  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の分子分率である。Table 3 に於て  $\text{Wüstit}$  の  $\text{O}_2\%$  より  $\text{NFeO}$ ,  $\text{NFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NFe}_3\text{O}_4/(\text{NFeO})^3$  を算出し  $\text{CO}_2/\text{CO}$  と  $\text{NFe}_3\text{O}_4/(\text{NFeO})^3$  を兩軸に取り圖示すると Fig. 5, 6 の如く下方に彎曲する曲線となり  $\text{Wüstit}$  相は理想溶液の性質を示めさず平衡恒數の決定には

$\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の活動濃度を考慮しなければならぬ。Fig. 5, 6 に於ける  $\text{CO}_2/\text{CO}$  と  $\text{NFe}_3\text{O}_4/(\text{NFeO})^3$  の關係は次の如き指數曲線と豫想される

$$y = ae^{bx} \dots\dots\dots (11)$$

但し  $y = \text{CO}_2/\text{CO}$   $x = \text{NFe}_3\text{O}_4/(\text{NFeO})^3$  を示めす。

(11) 式の對數を取れば

$$\text{Log } y = \text{Log } a + bx \text{ Log } e \dots\dots\dots (11')$$

即ち  $\text{Log } y$  と  $x$  を兩軸に取れば直線關係となる。各温度に於ける測定結果より  $\text{Log } y$  を縦軸に  $x$  を横軸に取り圖示すれば、何れも直線となり、上記の推定の妥當なことを知り得る。今 Table 3 の結果より (11) の實驗式を求めると次のやうになる。

Temp ( $^\circ\text{C}$ )	實驗式	Temp ( $^\circ\text{C}$ )	實驗式
700 $^\circ\text{C}$	$y = 0.3490 e^{8.5420 x}$	1000 $^\circ\text{C}$	$y = 0.3351 e^{7.4971 x}$
800 $^\circ\text{C}$	$y = 0.3445 e^{8.3280 x}$	1100 $^\circ\text{C}$	$y = 0.3325 e^{7.2797 x}$
900 $^\circ\text{C}$	$y = 0.3432 e^{7.7511 x}$	1200 $^\circ\text{C}$	$y = 0.3152 e^{7.2069 x}$

次に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の活動濃度をそれぞれ  $a_{\text{FeO}}$ ,  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  とし、活動係數をそれぞれ  $\gamma_{\text{FeO}} = a_{\text{FeO}}/\text{NFeO}$ ,  $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/\text{NFe}_3\text{O}_4$  とする。  $a_{\text{FeO}}$ ,  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  の決定には基準状態を定めねばならぬが、今  $\text{FeO}$  に対しては  $\text{NFeO} = 1$  の時  $\gamma_{\text{FeO}} = 1$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に対しては、 $\text{NFe}_3\text{O}_4 = 0$  の時  $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$  なるやうに基準状態を取ると、 $\text{NFe}_3\text{O}_4$  の無限小のところでは  $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$ ,  $\gamma_{\text{FeO}} = 1$  とな

り、分子分率と活動濃度は一致する。故に平衡恒数  $K$  は (11) 式の  $x=0$  の時の切線の傾斜となる。

(11) 式を微分し 
$$\frac{dy}{dx} = a \times b e^{bx}$$

$$\therefore K = \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=0} = a \times b$$

又  $CO_2/CO$  と  $a_{Fe_3O_4}/(a_{FeO})^3$  の関係式は (11) 式の  $x=0$  の時の切線の方程式にて示され

$$CO_2/CO = a + K \cdot a_{Fe_3O_4}/(a_{FeO})^3 \dots\dots\dots (12)$$

故に平衡恒数  $K$  は 
$$K = (CO_2/CO - a) \cdot (a_{FeO})^3 / a_{Fe_3O_4}$$

今測定結果より各温度に於け  $K$  を算出すると Table 4 如くなる。

Table 4 Values of  $K$  Calculated from Table 3.

t (°C)	T (°K)	K	Log K
700	973	2.9812	0.4742
800	1073	2.8789	0.4578
900	1173	2.6601	0.4249
1000	1273	2.5123	0.4000
1100	1373	2.4205	0.3838
1200	1473	2.2716	0.3564

比較のため R. Schenck & Dingman<sup>14)</sup> の報告中比較的測定値多い 900°C, 1000°C, 1100°C につき同様に (11) 式の関係,  $K$  Log  $K$  を算出すると Table 5 の如く傾向同じなるも数値には多少の相違がある。

Table 5 Values of  $K$  Calculated from R. Schenck's Data.

t (°C)	$y = a e^{bx}$	K	Log K
900	$y = 0.3292 e^{8.3179x}$	2.7380	0.4375
1000	$y = 0.3066 e^{8.5694x}$	2.6273	0.4194
1100	$y = 0.2945 e^{7.3285x}$	2.1782	0.3340

Table 6 Values of  $K$  Calculated from Eq. 13.

t (°C)	T (°K)	Log K	K
700	973	0.4401	3.091
800	1073	0.4533	2.840
900	1173	0.4278	2.654
1000	1273	0.3995	2.509
1100	1373	0.3794	2.398
1200	1473	0.3626	2.305

(ii) 平衡恒数の温度函数の決定: Table 4 に於ける Log  $K$  の値と  $T$  を兩軸に取り圖示すると Fig. 7 の如し。比較のために R. Schenck<sup>14)</sup> の報告よりの計算値をも記入した。これか

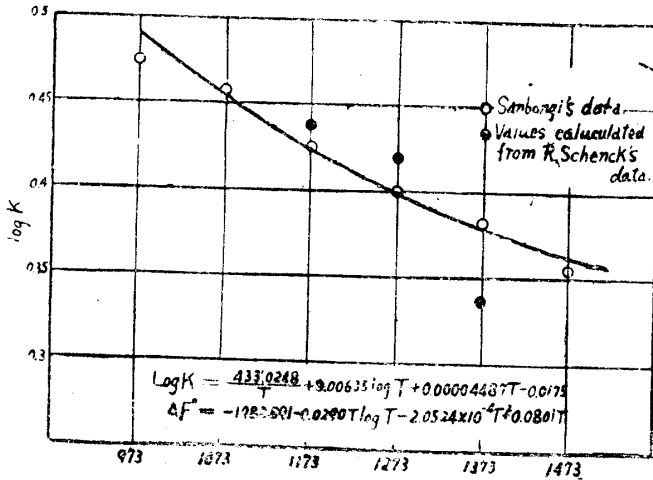


Fig. 7 Relation between Log K and T.

ら Log K と T の關係式を求めると次式で示めされる。

$$\begin{aligned} \text{Log } K &= 433.0248/T + 0.00635 \\ &\text{Log } T + 0.00004487 T \\ &\quad - 0.0175 \dots\dots (13) \end{aligned}$$

標準遊離エネルギー變化の  $\Delta F^\circ$  の溫度函數を求めると

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= -1982.691 \\ &- 0.0290 T \text{ Log } T - 2.0524 \\ &\times 10^{-4} T^2 + 0.0801 T \\ &\dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

(13) 式より各溫度に於ける Log K の値を算出すれば Table 6 の如く Table 4 と比較し (13) 式の満足し得ることを知り得る。

6. Wüstite 相の存在範圍

Wüstite 相の左限及び右限即ち Fig. 1 Fe-O<sub>2</sub> 系状態圖の IL, HL 線の位置に就ては R. Schenck und Dingman<sup>14)</sup> は還元平衡の測定に依り Jette und Foote<sup>20)</sup> は X線分析に依り H. Schenck und Hengler<sup>21)</sup>, Pfeil<sup>22)</sup>, Vogel und Martin<sup>23)</sup> は熱分析と顯微鏡組織に依り決定した。IL 線の位置に就いては Jette und Foote<sup>20)</sup> Pfeil<sup>22)</sup> R. Vogel und Martin<sup>23)</sup> の結果は大體一致し 23.1~23.25% O<sub>2</sub> の範圍にあり特に Pfeil<sup>22)</sup> R. Vogel und Martin<sup>23)</sup> に依れば

Table 7 O<sub>2</sub> Concentration on Left Limit of Wüstite.

Temp. (°C)	Empirical Formula $y = ac^bx$	$K_3 = \text{CO}_2/\text{CO}$ (H. Schenck)	$x = \text{NFe}_3\text{O}_4 / (\text{NFeO})^3$	$\text{NFe}_3\text{O}_4$	Wüstite O <sub>2</sub> (%)	
					Calculated Value	R. Schenck's Data.
600						23.41
700	$y = 0.3490 e^{8.5420x}$	0.678	0.0718	0.0632	23.24	22.06
800	$y = 0.3115 e^{8.3280x}$	0.551	0.0564	0.0487	23.03	22.95
900	$y = 0.3432 e^{7.7511x}$	0.467	0.0397	0.0356	22.85	22.84
1000	$y = 0.3351 e^{7.4971x}$	0.405	0.0253	0.0236	22.61	22.79
1100	$y = 0.3325 e^{7.2737x}$	0.367	0.0136	0.0131	22.50	22.67
1200	$y = 0.3152 e^{7.2069x}$	0.329	0.0059	0.0057	22.38	

20) Jette and Foote: Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. Iron and Steel. Div. 105 (1933).  
 21) Schenck, H. and Hengler: Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/32), 209.  
 22) Pfeil: J. Iron Steel Inst. 117 (1931), No. 1. 237.  
 23) Vogel and Martin: Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1932/33), 109.

O<sub>2</sub> 濃度は温度に依り變らぬ. R. Schenck und Dingman<sup>14)</sup> に依ればこれ等の結果よりも幾分 O<sub>2</sub> 濃度少く高温になる程 FeO 組成に近づく. IL 線の O<sub>2</sub> 濃度に就いては著者の實驗結果よりも検討し得る. 即ち (11) 式の y に FeO-Fe の平衡恒數 K<sub>3</sub> の値を代入し NFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を算出し更に O<sub>2</sub>% を求めると Table 7 の如し. この計算に於て K<sub>3</sub> の値は H. Schenck の提出した値を採用した. 又比較のため R. Schenck und Dingman<sup>14)</sup> の報告値をも記入した. 著者の計算値は R. Schenck の報告値に近似し温度上昇するにつれ FeO 組成に近づくも R. Schenck の値より稍々酸素濃度大なる結果となる.

Wüstite 相の右限即ち Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の溶解度曲線の位置については各研究者の結果がまちまちで一致しない. 著者の實驗式と H. Schenck の FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の平衡恒數 K<sub>2</sub> より各温度に於ける O<sub>2</sub> 濃度を求めると Table 8 の如し. 尚ほ比較のために R. Schenck and Dingman<sup>14)</sup> の報告値をも記入した. 著者の計算値は R. Schenck & Dingman の値より稍々 O<sub>2</sub> 濃度が少い.

Table 8 O<sub>2</sub> Concentration on Right Limit of Wüstite.

Temp. (°C)	Empirical Formula y=ae <sup>bx</sup>	K <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> /CO	x=NFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / (NFeO) <sup>3</sup>	NFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Wüstite O <sub>2</sub> (%)	
					Calculated Value	R. Schenck's Data.
600						24.24
700	y=0.3490 e <sup>8.5420x</sup>	1.88	0.1918	0.1271	23.99	24.35
800	y=0.3445 e <sup>8.3280x</sup>	2.71	0.2541	0.1537	24.26	24.35
900	y=0.3432 e <sup>7.7511x</sup>	3.72	0.3074	0.1735	24.44	24.51
1000	y=0.3351 e <sup>7.4971x</sup>	4.91	0.3578	0.1903	24.59	24.62
1100	y=0.3325 e <sup>7.2797x</sup>	6.33	0.4047	0.2042	24.70	24.48
1200	y=0.3152 e <sup>7.2069x</sup>	7.89	0.4408	0.2154	24.80	

### 7. Wüstite 相の酸素濃度と瓦斯組成の關係

一定温度は於て或る O<sub>2</sub> 濃度の Wüstite 相と平衡する瓦斯相の CO 濃度は (11) 式より求める事が出来る. 今 Wüstite 相の O<sub>2</sub> 濃度 23% 23.5% 24% 24.5% の場合これと平衡すべき瓦斯相の CO 濃度を各温度につき計算すると Table 9 の如し. これと比較するため R. Schenck & Dingman<sup>14)</sup> A. Matsubara<sup>12)</sup> の測定値より Fig. 8 の如き (R. Schenck の測定値 1000°C の例) 等温還元曲線を FeO-Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO 平衡間の測定値を用ひて書き O<sub>2</sub>% 23% 23.5% 24% 24.5% のところより垂直線をひき曲線と交る點に於ける CO 濃度を求めた.

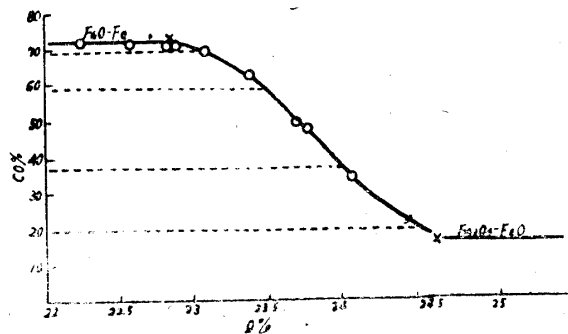


Fig. 8 Isothermal Reduction Equilibrium Diagram of Iron Oxides at 1000°C. (R. Schenck)

Table 9 Relation between O<sub>2</sub>% in Wüstite and CO% in Gas at Several Temperatures.

Temp.(°C)	O <sub>2</sub> (%) in Wüstite	$x = \frac{N_{Fe_3O_4}}{N_{FeO}}$	$y = \frac{CO_2}{CO}$	CO (%)
700	23	0.0528	0.5479	64.6
	23.5	0.1090	0.8856	53.0
	24	0.1928	1.811	35.6
800	23	0.0528	0.5349	65.2
	23.5	0.1090	0.8540	53.9
	24	0.1928	1.716	36.8
900	23	0.0528	0.5168	65.9
	23.5	0.1090	0.7990	55.6
	24	0.1928	1.530	39.5
1000	23	0.0528	0.4977	66.8
	23.5	0.1090	0.7585	56.9
	24	0.1928	1.422	41.3
	24.5	0.3261	3.833	20.6
1100	23	0.0528	0.4882	67.2
	23.5	0.1090	0.7352	57.6
	24	0.1928	1.353	42.5
	24.5	0.3261	3.570	21.9
1200	23	0.0528	0.4612	68.4
	23.5	0.1090	0.6915	59.1
	24	0.1928	1.265	44.2
	24.5	0.3261	3.206	22.2

元來兩者の實驗は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO, FeO-Fe の平衡關係の測定を目的としているため兩平衡の中間に於ては非常に測定點少く正確な曲線をひき得なかつたが兩者の測定結果より圖表的に求めた結果は Table 10 の如し。これ等の結果を用ひて CO-Temp. 圖上に Wüstite 相の等酸素線を畫

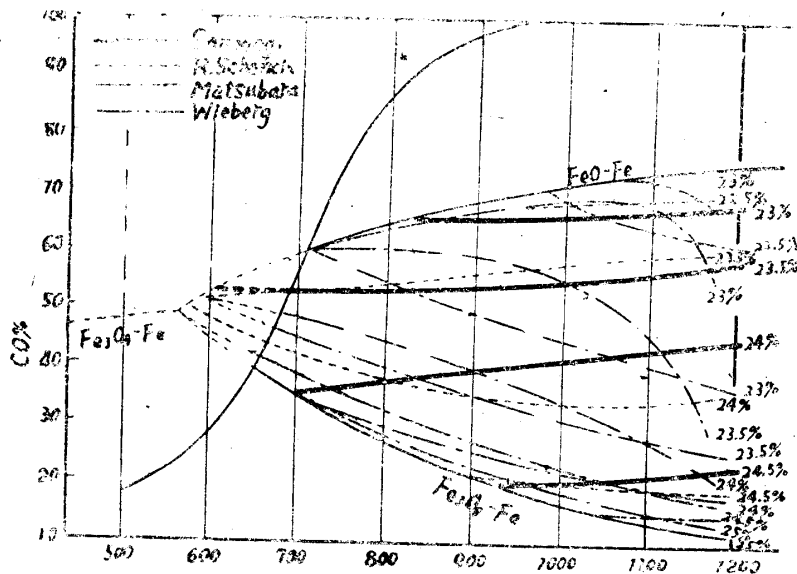


Fig. 9 Relation between O<sub>2</sub>% in Wüstite and CO% in Gas on Relation-Equilibrium Diagram of Iron Oxides.

くと Fig. 9 の如く各研究者の結果は可成の相違を示めす。R Schenck<sup>14)</sup>の結果は O<sub>2</sub> 濃度 23% 23.5% にては著者の値とよく一致するが 24% 24.5% にては傾向反對となる。A Matsubara<sup>12)</sup> Wieberg<sup>19)</sup>の結果は著者及び R. Schenck<sup>14)</sup>の結果と等酸素線の位置及び傾向も可成相違する。

Table 10 Relation between O<sub>2</sub>% in Wüstite and CO% in Gas at Several Temperatures. (Graphical Calculations from Results of R. Schenck and Matsubara)

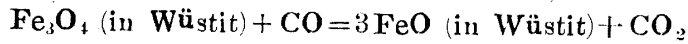
O <sub>2</sub> (%) in Wüstite	CO (%) in Gas							
	R. Schenck and Dingman					Matsubara		
	650	800	900	1000	1100	853	10737	1175
22.5								69.5
23.0		64.6	67.0	69.7	70.1	67.0	70.0	56.0
23.5	52.0	54.4	56.7	58.1	59.1	60.0	50.5	29.5
24.0	44.0	37.9	35.4	37.3	35.0	40.5	29.5	21.0
24.5			21.4	19.7	19.0	27.5	20.0	17.0
25.0							15.0	15.0

8. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (in Wüstite) + H<sub>2</sub> = 3 FeO (in Wüstite) + H<sub>2</sub>O 反應の平衡

(i) 平衡恒數 K 及び標準遊離エネルギー變化 ΔF° の溫度函數の決定: 本反應の平衡恒數は次式にて示めされる.

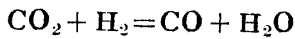
$$K = (P_{H_2O} / P_{H_2} - a) \cdot (a_{FeO})^3 / a_{Fe_3O_4}$$

従つて次の如くして計算することが出来る.



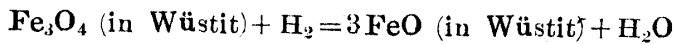
$$\begin{aligned} \text{Log } K &= (P_{CO_2} / P_{CO} - a) \cdot (a_{FeO})^3 / (a_{Fe_3O_4}) = 433.0248 / T \\ &+ 0.0063 \text{ Log } T + 0.00004487 T - 0.0175 \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

又水性瓦斯反應の平衡恒數は Neumann and Köhler<sup>24)</sup> により次式が與へられている.



$$\begin{aligned} \text{Log } K &= P_{CO} \cdot P_{H_2O} / P_{CO_2} \cdot P_{H_2} = -2190 / T - 0.201 \text{ Log } T \\ &- 0.000393 T + 5.46 \times 10^{-8} T^2 + 2.979 \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

兩式を組合はせて



$$\begin{aligned} \text{Log } K &= (P_{H_2O} / P_{H_2} - a) \cdot (a_{FeO})^3 / a_{Fe_3O_4} = -1756.975 / T \\ &- 0.19465 \text{ Log } T - 0.000348 T + 5.46 \times 10^{-8} T^2 + 2.9615 \dots\dots (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= 8044.66 + 0.8912 T \text{ Log } T + 0.001593 T^2 \\ &- 24.9795 \times 10^{-8} T^3 - 13.5479 T \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

(17) 式より各溫度に於ける K 及び Log K を算出すると次の如し.

24) Neumann and Köhler: Z. Elektrochem. 34 (1928), 218.

Table 11 Values of K and Log K at Several Temperatures.

t (°C)	T (°K)	Log K	K
700	973	0.2832	1.9200
800	1073	0.4270	2.6730
900	1173	0.5376	3.4480
1000	1273	0.6146	4.1180
1100	1373	0.6932	4.9340
1200	1473	0.7500	5.7010

(ii) 各温度に於ける  $H_2O/H_2$  と  $NFe_3O_4/(NFeO)^3$  の関係式: Wüstit 相と  $CO-CO_2$  混合瓦斯は平衡状態に於て (11) 式の関係がある. 即ち

$$CO_2/CO = a e^{bNFe_3O_4/(NFeO)^3} \dots\dots\dots (11)$$

ここに  $a$  は Fig. 5, 6 に於て曲線が  $CO_2/CO$  の座標軸と交る點の座標にして  $b$  は理 状態よりの偏移の度合を示めす恒數と考へられる 従つて Wüstit 相と  $H_2-H_2O$  混合瓦斯との平衡に於ては次の関係が成立する筈である.

$$H_2O/H_2 = a' e^{b'NFe_3O_4/(NFeO)^3} \dots\dots\dots (18)$$

但し  $a'$  は曲線が  $H_2O/H_2$  の座標軸と交る點の値にして (11) 式の  $a$  と水性瓦斯反應の平衡恒數より算出される. 又  $b'$  の値は  $K = a' \times b'$  ならば  $b' = \frac{K}{a'}$  となる. 今各温度にて  $a'$   $b'$  を求め實驗式を求めると次の如し.

Temp. (°C)	實 驗 式	Temp (°C)	實 驗 式
700°C	$y=0.2192 e^{8.7591 x}$	1000°C	$y=0.5560 e^{7.4064 x}$
800°C	$y=0.3213 e^{8.3193 x}$	1100°C	$y=0.6880 e^{7.3202 x}$
900°C	$y=0.4410 e^{7.8185 x}$	1200°C	$y=0.7817 e^{7.2930 x}$

但し  $y=H_2O/H_2$ ,  $x=NFe_3O_4/(NFeO)^3$  とする.

(iii) Wüstit 相の酸素濃度と瓦斯相の水素濃度の關係: 或る酸素濃度の Wüstit と平衡すべき瓦斯相の  $H_2\%$  は上記實驗式より求め得る. Wüstit 相の酸素濃度 23% 23.5% 24% 24.5% の場合これと平衡すべき瓦斯相の水素濃度を求めると Table 12 の如し.

Table 12 Relation between  $O_2\%$  in Wüstit and  $H_2\%$  in Gas at Several Temperatures.

Temp. (°C)	$O_2$ (%) in Wüstit	$x=NFe_3O_4/(NFeO)^3$	$y=H_2O/H_2$	$H_2$ (%)
700	23	0.0528	0.3479	71.2
	23.5	0.1030	0.5091	63.7
	24	0.1928	1.186	45.7
800	23	0.0528	0.4969	66.8
	23.5	0.1030	0.7930	55.8
	24	0.1928	1.593	38.6

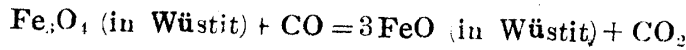


Table 12 Relation between O<sub>2</sub>% in Wüstite and H<sub>2</sub>% in Gas at Several Temperatures. — continued.

Temp. (°C)	O <sub>2</sub> (%) in Wüstite	$x = N_{Fe_3O_4} / (N_{FeO})^3$	$y = H_2O / H_2$	H <sub>2</sub> (%)
900	23	0.0528	0.6661	60.0
	23.5	0.1090	0.034	49.2
	24	0.1928	1.991	33.4
1000	23	0.0528	0.822	54.9
	23.5	0.1090	1.247	44.5
	24	0.1928	2.319	30.1
	24.5	0.3261	6.223	13.8
1100	23	0.0528	1.0013	50.0
	23.5	0.1090	1.529	39.5
	24	0.1928	2.822	26.2
	24.5	0.3261	7.483	11.8
1200	23	0.0528	1.141	46.7
	23.5	0.1090	1.731	36.6
	24	0.1928	3.190	23.8
	24.5	0.3261	8.430	10.6

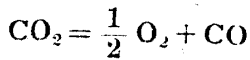
9. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (in Wüstite) = 3FeO (in Wüstite) + 1/2 O<sub>2</sub> 反應の解離平衡

(i) 平衡恒数 K 及び標準遊離エネルギー變化 ΔF° の溫度函數の決定: 著者の測定値 (13) 式即ち



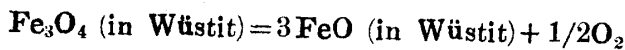
$$\begin{aligned} \text{Log } K = & 433.0248/T + 0.00635 \text{ Log } T + 0.4487 \times 10^{-4} T \\ & - 0.0175 \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

と Wartenberg<sup>25)</sup> の CO<sub>2</sub> の解離平衡式



$$\begin{aligned} \text{Log } D_{CO_2} = & \frac{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}} = -1.4750/T + 1.375 \text{ Log } T \\ & - 0.6075 \times 10^{-3} T + 0.675 \cdot 10^{-7} T^2 + 1.10 \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

を組合はせて



$$\begin{aligned} \text{Log } K = & (P_{O_2}^{1/2} - P_{O_2}^{1/2}) (a_{FeO})^3 / a_{Fe_3O_4} = -14317/T \\ & + 1.3814 \text{ Log } T - 0.000563 T + 0.675 \cdot 10^{-7} T^2 + 1.0825 \dots\dots (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ = & 65553.25 - 6.3248 \text{ Log } T + 0.002576 T \\ & - 3.0906 \times 10^{-7} T^2 - 4.9564 \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

25) Wartenberg: Z. Physik. Chem. 58 (1906), 548.

(ii) 各温度に於ける解離壓と  $NFe_3O_4/(NFeO)^3$  の關係:  $P_{O_2}$  と  $NFe_3O_4/(NFeO)^3$  の間には次の關係が成立する.

$$P_{O_2}^{1/2} = P_{O_2}^{1/2} e^{bNFe_3O_4/(NFeO)^3} \dots\dots\dots (22)$$

こゝに  $P_{O_2}^{1/2}$  は純粹の FeO の解離壓を示めし b は理想状態よりの偏移を示めす恒數である。  
 $P_{O_2}^{1/2}$  は (11) 式の a と  $CO_2$  の解離恒數より算出され b は  $b=K/p_{O_2}^{1/2}$  に依り計算される。今各温度に於て (22) 式の實驗式を求めると次の如し.

Temp. (°C)	實 驗 式	Temp. (°C)	實 驗 式
700°C	$y=0.1162 \times 10^{-10} e^{8.8592x}$	1000°C	$y=0.4409 \times 10^{-7} e^{7.4288x}$
800°C	$y=0.3045 \times 10^{-9} e^{8.2463x}$	1100°C	$y=0.3066 \times 10^{-6} e^{7.2055x}$
900°C	$y=0.4588 \times 10^{-8} e^{7.7300x}$	1200°C	$y=0.1560 \times 10^{-5} e^{7.3067x}$

但し  $x=NFe_3O_4/(NFeO)^3$   $y=P_{O_2}^{1/2}$  とする.

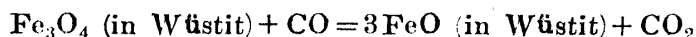
(iii) Wüstite 相の酸素濃度と解離壓の關係: 或る酸素濃度の Wüstite の解離壓は上記實驗式より求め得る. Wüstite 相の  $O_2$  濃度 23% 23.5% 24% 24.5% とし各温度に於ける酸素壓を計算すれば Table 13 の如し.

Table 13 Relation between  $O_2\%$  in Wüstite and  $O_2$  Pressure at Several Temperatures.

Temp. (°C)	$O_2$ (%) in Wüstite	$x=NFe_3O_4/(NFeO)^3$	$P_{O_2}$ (atm.)
700	23	0.0528	$3.457 \times 10^{-22}$
	23.5	0.1090	$9.303 \times 10^{-22}$
	24	0.1928	$4.105 \times 10^{-21}$
800	23	0.0528	$2.216 \times 10^{-19}$
	23.5	0.1090	$5.598 \times 10^{-19}$
	24	0.1928	$2.230 \times 10^{-18}$
900	23	0.0528	$4.765 \times 10^{-17}$
	23.5	0.1090	$1.136 \times 10^{-16}$
	24	0.1928	$4.149 \times 10^{-16}$
1000	23	0.0528	$4.242 \times 10^{-15}$
	23.5	0.1090	$9.781 \times 10^{-15}$
	24	0.1928	$3.397 \times 10^{-14}$
	24.5	0.3261	$2.461 \times 10^{-13}$
1100	23	0.0528	$2.012 \times 10^{-13}$
	23.5	0.1090	$4.521 \times 10^{-13}$
	24	0.1928	$1.513 \times 10^{-12}$
	24.5	0.3361	$1.033 \times 10^{-11}$
1200	23	0.0528	$5.267 \times 10^{-12}$
	23.5	0.1090	$1.197 \times 10^{-11}$
	24	0.1928	$4.072 \times 10^{-11}$
	24.5	0.3261	$2.856 \times 10^{-10}$

10. 結 言

本報に於ては流動法に依り 700~1200°C の温度範囲にて



反應の平衡關係を實測した結果一定溫度に於ては瓦斯組成と Wüstit 相の  $\text{O}_2$  濃度の間には次の關係があることを確めた。

$$\text{CO}_2/\text{CO} = a e^{bN_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/(N_{\text{FeO}})^3} \dots\dots\dots (11)$$

次に  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の活動濃度を考慮し各溫度に於て平衡恒數の溫度函數を算出し次式を得た。

$$\begin{aligned} \text{Log } K = (\text{P}_{\text{CO}_2}/\text{P}_{\text{CO}} - a) (a_{\text{FeO}})^3/a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = & 4.33.0248/T + 0.00635 \text{ Log } T \\ & + 0.00004487 T - 0.0175 \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

(13) 式と水性瓦斯反應の平衡恒數を組合せて Wüstit と  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  瓦斯の平衡に對しては次式を得た。

$$\begin{aligned} \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (in Wüstit)} + \text{H}_2 = & 3\text{FeO (in Wüstit)} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Log } K = (\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2} - a) \cdot (a_{\text{FeO}})^3/a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = & -1756.975/T - 0.19465 \text{ Log } T \\ & - 0.000348 T + 5.46 \times 10^{-8} T^2 + 2.9615 \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

又 (13) 式と  $\text{CO}_2$  の解離平衡式を組合せて Wüstit の解離恒數として次式を得た。

$$\begin{aligned} \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (in Wüstit)} = & 3\text{FeO (in Wüstit)} + 1/2\text{O}_2 \\ \text{Log } K = (\text{P}_{\text{O}_2}^{1/2} - \text{pO}_2^{1/2}) (a_{\text{FeO}})^3/a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = & -14317/T + 1.3814 \text{ Log } T \\ & - 0.000563 T + 0.675 \times 10^{-7} T^2 + 1.0825 \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$