

二種の窒化鐵の關係に就て

(日本鐵鋼協會 第8回講演大會講演)

佐藤 俊 一

RELATIONSHIP BETWEEN TWO CLASSES OF IRON NITRIDE,

Shun-Ichi Satoh.

SYNOPSIS.:- The writer determined the heat of formation of Fe_4N by means of calorimeter. Then he calculated the molecular heat of Fe_2N and Fe_4N by applying the Neumann and Kopp's law and obtained the equilibrium equations of the system: Fe , Fe_4N , NH_3 , H_2 and Fe_2N , Fe_4N , NH_3 , H_2 from the observed heat of formation of Fe_4N by the use of the Nernst's heat theorem. These equations agree satisfactorily with the equilibrium data obtained at high temperatures. Next he prepared various iron nitrides, the composition of which was accurately determined by the X ray photogram. He studied the electrochemical properties of the iron nitrides and made clear the passive state of them. He also tested the reversible property of the iron nitride cell.

目 次

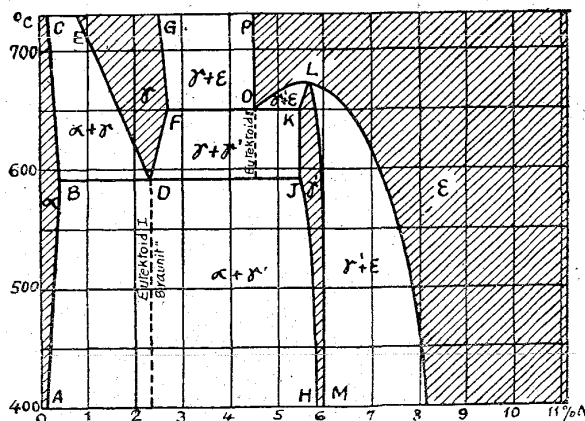
- I. 緒論 II. 試料 III. 生成熱の測定
- IV. 結果 V. 窒化鐵の電氣化學的性質
- VI. 總括

I. 緒 論

鐵と窒素との化合物として文獻に示されたるものは $Fe_{12}N$,¹⁾ Fe_8N ,²⁾ Fe_6N ,²⁾ Fe_4N ,³⁾ Fe_7N_2 ,⁴⁾ Fe_6N_2 ,⁵⁾ Fe_2N ,⁶⁾ Fe_3N_2 ,⁷⁾ FeN ⁸⁾ 等なるも、これらの内にて、 Fe_2N と Fe_4N との二つが確定的にその存在が知られている。 Fe_2N は鐵にアンモニヤ瓦斯を $450^\circ C$ にて作用せしめて得らるゝものにして稠密六方晶形⁹⁾の配置を有し常磁性¹⁰⁾の物質にして、その生成熱は $3,040 cal$ ¹¹⁾なり。 Fe_4N は Fe_2N を $440^\circ \sim 550^\circ C$ の間に真空に加熱して得らるゝものにして面心立方形¹²⁾の配置を有し、強磁性¹⁰⁾の物質にして、その生成熱は未だ測定されざるものなり。鐵窒素の状態圖は熱分析に由り C. B. Sawyer¹³⁾、

磁氣分析に由り村上、岩泉兩氏¹⁴⁾、顯微鏡と磁氣分析に由り A. Fry¹⁰⁾、又磁氣分析と X 線に由り E. Lehrer¹⁵⁾ 等に由り研究され、最も信頼し得る状態圖として Fig. 1 に E. Lehrer¹⁵⁾ の得たるものを示す。

Fig. 1
Equilibrium Diagram of Iron and Nitrogen
According to E. Lehrer.



鐵アンモニヤ系の高溫に於ける平衡に就いては E. Baur und G. L. Voerman¹⁶⁾, A. A. Noyes and L. B. Smith²⁾, E. Lehrer¹⁷⁾, P. H. Emmett, S. B. Hendricks and S.

Brunauer¹⁸⁾, S. Brunauer, M. E. Jefferson, P. H. Emmett and S. B. Hendricks¹⁹⁾ 等の研究ありて、前の二者は固體の組成を明に定めざりしも E. Lehrer¹⁷⁾ は鐵と Fe_4N , Fe_4N と Fe_2N は共存して平衡に參與し得るも、鐵も Fe_2N とは共存して平衡に達することを得ざることを確めたり。

著者は Fe_4N の生成熱を熱量計を用ひて測定し、次に Neumann and Kopp の法則を用ひ Fe_4N , Fe_2N の分子熱を求め、Nernst の熱定理を用ひて實測せる熱量より Fe , Fe_4N , NH_3 , H_2 系及び Fe_4N , Fe_2N , NH_3 , H_2 系の平衡式を作り、その式がよく E. Lehrer¹⁷⁾ の高温に於ける平衡測定の結果に一致することを確めたり。次に窒化鐵の電氣化學的性質を研究し、窒化鐵の不働態を明にし、窒化鐵を用ひたる可逆電池に就て試験せり。

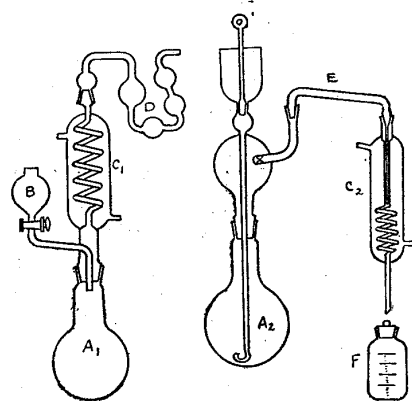
II. 試料

試料としてはカールバウム製の蓆酸鐵を燒きて酸化鐵を作り、それを電解水素にて還元して、それに苛性加里、酸化バリウム、金屬ナトリウムにて乾燥せるアンモニア瓦斯を $450^\circ C$ にて 40 時間作用せしめ、 Fe_2N の組成に近き全く常磁性の $10.65\% N_2$ の窒化鐵を作り、之を ϵ と名づけた。これを Fe_4N の分解温度以下なる $500^\circ C$ にて長時間真空中に加熱して生ずる瓦斯の容積を測定しつゝ、固體の組成が Fe_4N 以下にならざるやうにして Fe_4N に Fe_2N を少し含む $6.15\% N_2$ と $6.53\% N_2$ の二種の窒化鐵を作り、之を $\gamma'+\epsilon$ と名づけた。この方法に由りて Fe_4N と Fe_2N の混合物にして、全く鐵を含まざる試料を得らる。次に更に真空中に Fe_4N の分解温度なる $550^\circ C$

以上にて $\gamma'+\epsilon$ を熱して $5.52\% N_2$ の窒化鐵を得た。これは Fe_4N と鐵の混合物にして、 Fe_2N を含まざるものにして、 $\gamma'+\alpha$ と名づけた。これらの試料の内にて $6.53\% N_2$ の窒化鐵は熱量測定に用ひ、他は窒化鐵の電氣化學的性質を研究するに用ひたり。窒化鐵を作り、或は分解せしめる装置は著者の前論文²⁰⁾ の Fig. 1 及び Fig. 2 に示した装置を用ひたれば、茲には再び示さず。窒化鐵を分析するには F. Wüst und J. Duhr²¹⁾ の方法に由り、此實驗には特に蒸溜管を透明石英管を以て作れる Fig. 2 に示す装置を用ひ硝子より生ずるアルカリを完全に防ぐことゝした。而して

Fig. 2

Apparatus Used for Analysis of Nitrogen in Iron.



- | | |
|--------------------|----------------------------|
| A. Flask | D. Bulb Neck |
| B. Dropping Funnel | E. Transparent Quartz Tube |
| C. Condenser | F. Receiver |

數回昇華せる鹽化アンモニウムに就て信頼し得る結果を得たるものなり。次にこれらの試料を鐵をアンチカソードとして用ひたるジューバン型の X 線管にて $30,000 \text{ volt } 4 \text{ milli ampere}$ にて X 線寫眞をとつた。フィルム直徑の 60.1 mm と 60.4 mm の 2 種を用ひたるとき寫眞を Fig. 3 に示す。これより $\sin^2\theta$ を算出して、 ϵ は稠密六方晶形にして、 $\epsilon+\gamma'$ は稠密六方晶形と面心立方形の配置のみを示し、 Fe_4N と Fe_2N の混合物に

Fig. 3

Powder Photographs of Iron Nitrides. Fe-K-Radiation

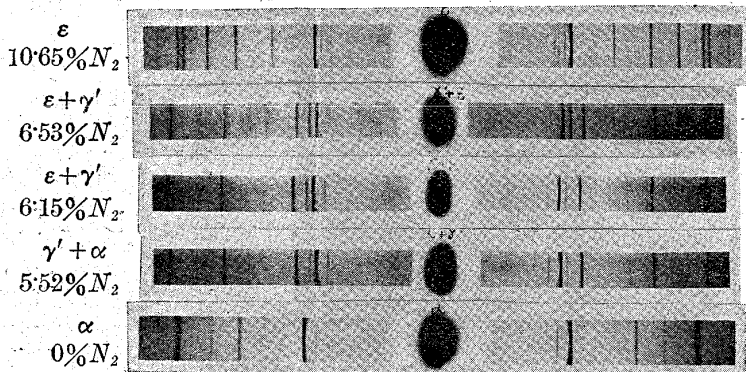


Table. 1

Powder Photographs of Iron Nitride (ϵ)

Fe-K-Radiation (10.65% N_2)

Film Dia. 60.4 mm

Intensity	Radiation	hkl	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	Lattice
st.	α	100	0.1622	0.1626	Hex.
M.	β	101	0.1728	0.1731	"
st.	α	002	0.1908	0.1914	"
st.	α	101	0.2101	0.2105	"
W.	β	102	0.2905	0.2911	"
st.	α	102	0.3527	0.3540	"
W.	β	110	0.4009	0.4011	"
st.	α	110	0.4866	0.4878	"
st.	α	103	0.5917	0.5932	"
W.	α	200	0.6487	0.6504	"
st.	α	112	0.6767	0.6791	"
st.	α	201	0.6967	0.6982	"
W.	α	004	0.7623	0.7655	"

Table. 2

Powder Photographs of Iron Nitride ($\gamma' + \epsilon$)

Fe-K-Radiation (6.53% N_2)

Film Dia. 60.4 mm

Intensity	Radiation	hkl	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	Lattice
W.	β	111	0.1599	0.1606	F.C.C.
v.w.	α	100	0.1689	0.1691	Hex.
v.w.	β	101	0.1817	0.1792	"
st.	α	111	0.1940	0.1952	F.C.C.
st.	β	200	0.2185	0.2141	"
st.	α	200	0.2607	0.2603	"
M.	α	102	0.3644	0.3641	Hex.
W.	β	220	0.4273	0.4282	F.C.C.
W.	α	110	0.5084	0.5073	Hex.
st.	α	220	0.5212	0.5206	F.C.C.
W.	β	311	0.5863	0.5888	"
M.	α	103	0.6094	0.6079	Hex.
W.	α	112	0.7029	0.7023	"
st.	α	311	0.7124	0.7146	F.C.C.
W.	α	201	0.7252	0.7252	Hex.
st.	α	222	0.7796	0.7795	F.C.C.

して、體心立方形の配置に屬する鐵の線を含まざることを知る。又 $\gamma' + \alpha$ は全く面心立方形の配置にして稠密六方晶形の配置を有する Fe_2N の線を含まざることを知る。 α は普通の鐵の體心立方形の配置を示す。これらの結果は Table 1~5 に示す。これらの Table 中の $\sin^2\theta_{obs}$ は Hadding の補正

$$2\gamma_{corr} = 2\gamma_0 - \rho(1 \pm \cos 2\theta)$$

を用ひて算出したるものにして $\sin^2\theta_{calc}$ は $K\alpha$ を 1.932\AA , $K\beta$ を 1.753\AA として、Table 1 にては ϵ の格子常數は $a = 2.767\text{\AA}$, $c = 4.417\text{\AA}$ と

Table. 3

Powder Photographs of Iron Nitride ($\gamma' + \epsilon$)

Fe-K-Radiation (6.15% N_2)

Film Dia. 60.1 mm

Intensity	Radiation	hkl	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	Lattice
W.	β	111	0.1626	0.1606	F.C.C.
st.	α	111	0.1965	0.1952	"
M.	β	200	0.2175	0.2141	"
st.	α	200	0.2624	0.2603	"
W.	α	102	0.3630	0.3641	Hex.
W.	β	220	0.4298	0.4282	F.C.C.
W.	α	110	0.5029	0.5073	Hex.
st.	α	220	0.5224	0.5206	F.C.C.
W.	β	311	0.5885	0.5888	"
W.	α	103	0.6039	0.6079	Hex.
v.w.	β	222	0.6423	0.6424	F.C.C.
W.	α	112	0.6951	0.7023	Hex.
st.	α	311	0.7150	0.7146	F.C.C.

Table. 4

Powder Photographs of Iron Nitride ($\alpha + \gamma'$)

Fe-K-Radiation (5.52% N_2)

Film Dia. 60.1 mm

Intensity	Radiation	hkl	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	Lattice
M.	β	111	0.1605	0.1606	F.C.C.
st.	α	111	0.1910	0.1952	"
W.	β	200	0.2151	0.2141	"
st.	α	200	0.2599	0.2603	"
W.	β	220	0.4281	0.4282	"
st.	α	220	0.5224	0.5206	"
W.	β	311	0.5894	0.5888	"
v.w.	β	222	0.6423	0.6424	"
st.	α	311	0.7142	0.7146	"

Table 5
Powder Photographs of Iron. (α)
Fe-K-Radiation.

Intensity	Radiation	hkl	Film Dia. 60·40 mm		Lattice
			$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	
W.	β	110	0·1876	0·1878	B.C.C.
st.	α	110	0·2272	0·2282	"
W.	β	200	0·3743	0·3756	"
M.	α	200	0·4547	0·4564	"
W.	β	211	0·5598	0·5633	"
st.	α	211	0·6800	0·6846	"
v.w.	β	110	0·7465	0·7511	"

して次の式

$$\sin^2\theta = \lambda^2/4[4/3 \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + l^2/c^2]$$

を用ひて算出せり。Table 2 と Table 3 の $\gamma'+\epsilon$ の ϵ の格子常数は $a=2\cdot713 \text{ \AA}$, $c=4\cdot376 \text{ \AA}$ として上式を用ひ算出し、 γ' の格子常数は $a=3\cdot789 \text{ \AA}$ として次の式

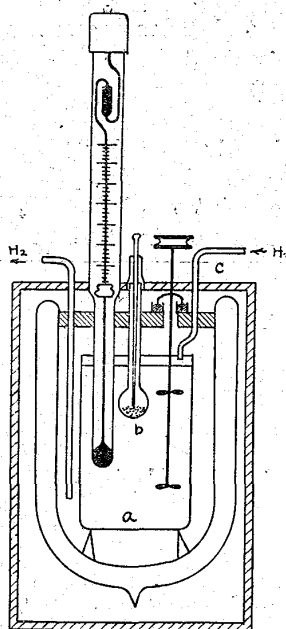
$$\sin^2\theta = \lambda^2/4a^2(h^2+k^2+l^2)$$

にて算出せり。Table 4 の $\gamma'+\alpha$ の γ' の格子常数は上記の γ' のそれと同一の値を用ひ、Table 5 の鐵の格子常数は $a=2\cdot86 \text{ \AA}$ として上記の式にて算出せり。

III. 生成熱の測定

次に熱量の測定は Fig. 4 に示す装置に由りて行ひしものにして、a は反應を起さしめるビーカーにして、600 瓦の硫酸を入れ得る極めて薄き硝子製の容器にして、その目方凡そ 19 瓦なり。b には窒化鐵を入れて、それを上より突き破りて、硫酸中に溶かすことゝせり。a 中の硫酸は 1·022 規定のものを用ひ、硝子の攪伴器にて 1 秒 4 回の割合にて攪伴せり。c よりは純粹の水素を少しづゝ送り生ぜし硫酸鐵の酸化せらるゝことを防いだ。而して測定後の溶液をロダンカリウムにて試験せしも殆んど着色せざる爲に三價の鐵イオン無きことを知る。ベツリマン寒暖計は標準寒暖計に

Fig. 4 Apparatus for Measurement of Heat of Solution of Iron Nitride.

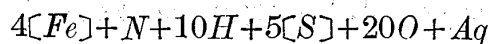


對して補正して用ひ、初めと終りの溫度變化一定となるまで 1 分毎に讀みを取りたり。反應は甚しく遅きものにして、一實驗に四時間位を要す。4 回の測定結果殆んど一致したるものを得たれば、その平均を取りたり。試料は 6·53% N_2 の窒化鐵にして 12·04% Fe_2N と 87·96% Fe_4N の混合物なり。反應後の液の

比熱は初めの硫酸のそれと同一と見做したり。硫酸の比熱は G. Agde und H. Holtmann²²⁾ の測定結果を用ひ

$$c = 0\cdot9598$$

とせり。試料中に含まれたる Fe_2N の溶解熱は G. Fowler, Ph. J. Hartog¹¹⁾ の測定結果を用ひ、 Fe_2N 125·7 瓦に對し 81·56 Cal として計算せり。實驗の詳細は Table 6 に示す、今原系より生成系に行くに二つの道を通るものとし、その全熱量はどの道を通りても同一なりとすると、原系として

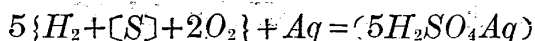
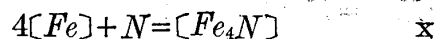


生成系として



第 1 の道

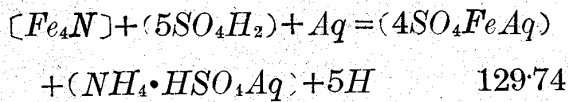
反應の熱量



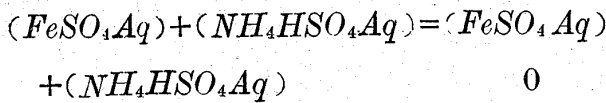
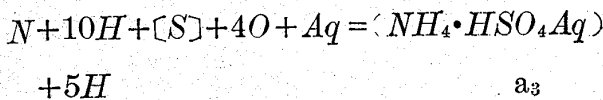
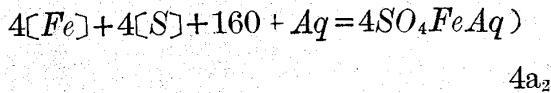
5a₁

Table. 6 Details of the Calorimetric Experiments.

Number of Experiment	60	61	62	63	Mean
Composition of the Nitride % N ₂	6.53	6.53	6.53	6.53	
Water Equivalent of Calorimeter and Contents (including acid, stirrer, part of thermometer immersed etc.)	580.0	580.3	580.3	580.4	
Weight of Substance Dissolved (gm)	1.0005	1.0046	1.0032	1.0023	
Rise of Temperature (°C)	0.930	0.954	0.927	0.937	
Cooling Correction (°C)	0.031	0.034	0.028	0.023	
Total Number of Calories Evolved (Cal)	0.5574	0.5734	0.5542	0.5572	
Calories Evolved by the Solution of Fe ₂ N (Cal)	0.0782	0.0785	0.0784	0.0783	
Calories Evolved by the Solution of 1gm Fe ₄ N (Cal)	0.5446	0.5600	0.5392	0.5432	0.5468
Thermal Value of the Reaction in Calories			129.74		



第 2 の道



故に $x + 5a_1 + 129.74 = 4a_2 + a_3$

Berthelot によるときは

$$a_1 = 210.1 \text{ Cal}, a_2 = 234.9 \text{ Cal}, a_3 = 245.1 \text{ Cal},$$

$$\therefore x = 4.46 \text{ Cal}$$

即 $4[Fe] + N = [Fe_4N] + 4,460 \text{ Cal}$

IV. 結 果

以上の熱量測定の結果より

$$4[Fe] + N = [Fe_4N] + 4,460 \quad (1)$$

G. Fowler, Ph. J. Hartog¹¹⁾ の測定結果より

$$2[Fe] + N = [Fe_2N] + 3,040 \quad (2)$$

$$(1)(2) \text{ より } 2[Fe] + [Fe_2N] = [Fe_4N] + 1,420$$

次にアンモニアの 17°C の生成熱を示せば

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2 - 22,000 \quad (3)$$

$$(1)(3) \text{ より } 8[Fe] + 2NH_3 = 2[Fe_4N] + 3H_2 - 13,080 \quad (4)$$

$$(1)(2)(3) \text{ より } 2[Fe_4N] + 2NH_3 = 4[Fe_2N] + 3H_2 - 18,760 \quad (5)$$

今以上の 17°C に於ける熱量を基礎として Nerst の熱定理を用ひて平衡式を作り E. Lehrer¹⁷⁾ の高温に於ける平衡測定結果を確めんとす。

著者は窒化鐵の分子熱を算出する場合に窒素の原子熱は勿論 6.4 よりも小なるものと考へ、硝酸鹽、鹽化アンモニウムの實測の結果を用ひ、次に示す種々の化合物の分子熱の値より酸素の原子熱を 4, 水素のそれを 2.3 とし、他の元素の原子熱を 6.4 とし、窒素の原子熱を算出し、その平均を以つて窒化鐵の分子熱を算出する場合の窒素の原子熱とせり。

	NaNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	NH ₄ Cl	KNO ₃	平均
窒素の原子熱	3.4	3.75	3.95	4.4	5.7	4.24

即ち窒化鐵の分子熱を算出するには窒素の原子熱を 4.24 と取ることとせり。實測に由るに

$$2[Fe_4N] = 8[Fe] + N_2 - 8,920 \quad (6)$$

今この熱量を W₁ とし、温度の函數として示すときは次の如くなる。 $W_1 = W_{01} + 3.5T + \alpha T^2$

$$dW_1/dT = \sum nC_p = 3.5 + 2\alpha T \quad \sum n = 1$$

今 17°C の鐵の原子熱を 6.0, 窒素瓦斯の分子熱を 6.9 とし、Fe₄N の分子熱を 6 × 4 + 4.24 = 28.24 とせば

$$\alpha = (6.9 + 8 \times 6 - 2 \times 28.24 - 3.5) / 2 \times 290$$

$$= -0.008759$$

故に (6) 式の熱量は次の式にて示さる。

$$W_1 = 8642 + 3.5T - 0.008759T^2$$

(6) 式の平衡式を求むるには窒素の化學恒数は 2.6 なる故に Nerust の熱定理に由りて

$$\Sigma m = 1 \quad \Sigma mI = 2.6$$

$$\log P_{N_2(1)} = -8642 / 4.571T + 1.75 \log T$$

$$- 0.008759 / 4.571 \times T + 2.6 \quad (7)$$

次に F. Haber²³⁾ の實測より得たるアンモニヤの平衡式を示せば

$$\log K_p = -4196/T + 5.0176 \log T$$

$$+ 0.0002012T - 0.372 \times 10^{-6}T^2 - 4.2 \quad (8)$$

となり (8) と (7) を組合せるときは (4) 式の平衡式が得らる。即

$$\log K_{p_1} = -2305/T + 3.2676 \log T$$

$$+ 0.0021174T - 3.72 \times 10^{-7}T^2 - 6.8 \quad (9)$$

次に G. Fowler, Ph. J. Hartog¹¹⁾ の實測の結果を示すときは

$$2[Fe] + N = [Fe_2N] + 3040 \quad (2)$$

これを著者の實測の結果なる (1) 式に組合せるときは

$$4[Fe_2N] = 2[Fe_4N] + N_2 - 3240 \quad (10)$$

前述せると同様の方法に由り、この熱量を W_2 とせば

$$W_2 = 3240 \quad W_2 = W_{O_2} + 3.5T + \alpha T^2$$

$$dW_2/dT = \Sigma n C_p = 3.5 + 2\alpha T \quad \Sigma n = 1$$

Fe_2N の分子熱を $6 \times 2 + 4 \times 24 = 16.24$ とし Fe_4N の分子熱を 28.24 とし窒素瓦斯の分子熱を 6.9 とせば

$$\alpha = (6.9 + 2 \times 28.24 - 4 \times 16.24 - 3.5) / 2$$

$$\times 290 = -0.008759$$

$$\therefore W_2 = 2962 + 3.5T - 0.008759T^2$$

前述せると同様にして $\Sigma m = 1 \quad \Sigma mI = 2.6$ ならば (10) 式の平衡式は

$$\log P_{N_2(2)} = -2962 / 4.571T + 1.75 \log T$$

$$- \frac{0.008759}{4.571} T + 2.6$$

前述の (8) 式と組合せて (5) 式の平衡式を作るときは

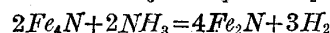
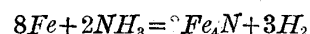
$$\log K_{p_2} = -3.548/T + 3.2676 \log T$$

$$+ 0.0021174T - 3.72 \times 10^{-7}T^2 - 6.8 \quad (12)$$

(9) 及び (12) の平衡式を用ひて算出せる種々の温度の $\log K_{p_1}$, $\log K_{p_2}$ の値を E. Lehrer¹⁷⁾ の高温に於ける實測の平衡恒数と比較するときは Table 7 に示す如くよく一致したる結果を得る、又平衡曲線を絶対温度の逆數に對して圖示するときは Fig. 5 に示す如くよく E. Lehrer¹⁷⁾ の實測に一致す。

Table. 7

Equilibrium Constants of Reactions



at Various Temperatures

T°K	$8Fe + 2NH_3 = 2Fe_4N + 3H_2$		T°K	$2Fe_4N + 2NH_3 = 4Fe_2N + 3H_2$	
	$\log \frac{P^{3H_2}}{P^{2NH_3}}$	$\log K_{p_1}$ (Author)		$\log \frac{P^{3H_2}}{P^{2NH_3}}$	$\log K_{p_2}$ (Author)
618	-0.2431	-0.0637	729	-0.9657	-1.123
623	-0.954	-0.1154	730	-0.9572	-0.968
668	+0.228	+0.346	783	-0.4441	-0.589
734	+0.7786	+0.752	835	+0.0076	-0.060
773	+1.070	+1.107	905	+0.5533	+0.600
827	+1.445	+1.473	940	+0.8023	+0.845
862	+1.669	+1.675			

次に (4) 及び (5) に對して實測の熱量を基礎として次に示す (13) (14) の實驗式を作り高温に於ける E. Lehrer¹⁷⁾ の實測に比較せんとす。

$$\log K'_{p_1} = -13080 / 4.571T + 4.775 \quad (13)$$

$$\log K'_{p_2} = -18760 / 4.571T + 4.775 \quad (14)$$

E. Lehrer¹⁷⁾ の實測に由るに 734°K と 773°K の $\log Kp'_1$ は夫々 +0.752 と +1.107 にして (13) 式に由りて、その温度の $\log Kp'_1$ を算出するときは +0.876 と +1.073 となる。又 730°K と 835°K の實測の値は夫々 -0.968 と -0.06 にして (14) 式を用ひてその温度の $\log Kp'_2$ を算出するときは -0.847 と -0.140 となり満足する結果を與へることを知る。

V. 窒化鐵の電氣化學的性質

著者^{20) 24) 31)} は窒化鐵の研究中に全く空氣に曝されざる一規定硫酸第一鐵液中にて窒化鐵の單極電位差を測定したるに

$$\epsilon_h = -0.448 \text{ volt}$$

なる粉末鐵の電位差に相當する値を得た²⁰⁾。この値は F. Hanaman²⁵⁾ の得たる空氣に曝されたる一規定硫酸第一鐵液中の單極電位差なる

$$\epsilon_h = +0.51 \text{ volt}$$

と 1 volt 近くの差を有す。この原因を確める爲に硫酸第一鐵の一規定溶液に 7% の第二鐵イオンを含む溶液と全く第二鐵イオン無き溶液にて、X 線分析にて全く鐵を含まざることを確めたる ϵ の單

Table 8 Potential Measurement of Iron Nitride in 1-Normal SO_4Fe Solution, with or without Ferric Ion.

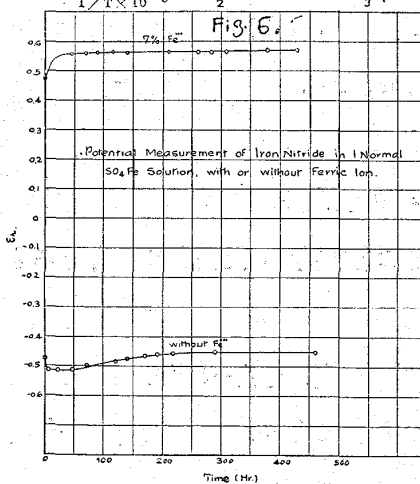
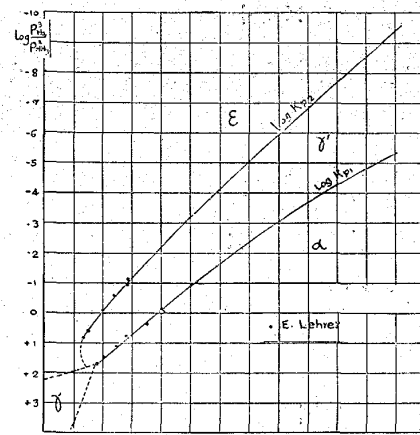
In 1-Normal SO_4Fe Solution Free from Ferric Ion.		In 0.93-Normal SO_4Fe Solution with 7% Ferric Ion.	
Time (Hr)	ϵ_h	Time (Hr)	ϵ_h
3/60	-0.4709	0	+0.4753
40/60	-0.5174	44	+0.5592
5/60	-0.5116	68	+0.5615
21/60	-0.5095	92	+0.5610
46	-0.5040	116	+0.5615
70	-0.4974	140	+0.5613
122	-0.4831	212	+0.5641
141	-0.4752	260	+0.5649
168	-0.4635	284	+0.5649
191	-0.4594	308	+0.5694
216	-0.4556	380	+0.5704
289	-0.4512	428	+0.5708
460	-0.4519		

極電位差を測定せしに Table 8 及び Fig. 6 に示せる如く、第二鐵イオンを含みたる液にては、

$$\epsilon_h = +0.5708 \text{ volt}$$

なる結果を得たり。以上の測定に用ひし装置は著者の前論文²⁰⁾中の Fig. 3 に示したれば、茲には

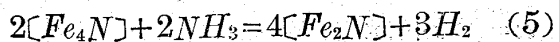
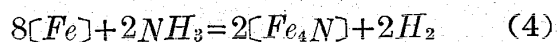
Fig. 5 Variation of Equilibrium Constants of $8Fe + 2NH_3 = 2Fe_4N + 3H_2$ ($\log Kp_1$) $2Fe_4N + 2NH_3 = 4Fe_2N + 3H_2$ ($\log Kp_2$) with Temperature.



略すこととせり。即この實驗に由り少量の第二鐵イオン又は酸素が溶液中に存在するときは、窒化鐵は不動態となることを示す。従つて F. Hanaman²⁵⁾ の測定せる窒化鐵の單極電位差は不動態としての窒化鐵の電位差となる。

今窒化鐵がアンモニヤの

水溶液中にて不動態を示さざるものとせば、窒化鐵を組合せ、アンモニヤ水溶液中にて水素電極を用ひて電池を作り、その電動力を測定することにより常温に於ける。

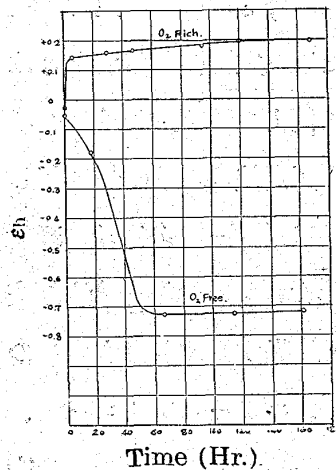


の平衡恒數を直接に測定し得ることになる。アン

モニヤ水溶液中にて窒化鐵の單極電位差を測定せしに、その結果は Fig. 7 に示す如く普通のアンモニヤ溶液中にては $\epsilon_h = +0.199 \text{ volt}$ を示すにかゝはらず、酸素なきアンモニヤ水溶液中にては $\epsilon_h = -0.713 \text{ volt}$

を示す。故に酸素無きアンモニヤ水溶液中にては

Fig. 7
Potential Measurement of Iron Nitride 1-Normal Ammonia Solution which Contained Oxygen or Not.



窒化鐵は不働態を示さざることを確めた

り。今酸素を含まざるアンモニヤ水を電池の溶液として用ひたる場合にその溶液のアンモニヤ瓦斯の分壓を知るときは前記の(9)及(12)式より得たる平衡恒數の

値と組合せて、この電池が理論的に示すべき電壓を算出することを得る。即

$$E_1 = RT/nF(\log Kp_1 - \log P^{3/2}_{H_2}/P^2_{NH_3})$$

$$E_2 = RT/nF(\log Kp_2 - \log P^{3/2}_{H_2}/P^2_{NH_3})$$

(4)及(5)式より明なる通り、 $n=6$ 、今 35°C に於ては(9)式より $\log Kp_1 = -5.534$ となり、(12)式より $\log Kp_2 = -9.57$ となる。次にアンモニヤ瓦斯の分壓は W. Gaus²⁵⁾、R. Abegg、H. Riesenfeld²⁷⁾ の測定結果より曲線を用ひて求めるときは一規定アンモニヤ溶液にては 35°C にて 22.1 mm となる。故に 1.055 規定のアンモニヤ溶液を用ひたる場合の分壓は J. Locke and J. Forssall²⁸⁾ の式に由り n を規定數とせば

$$p = 22.1 \times n + 0.18n^2 = 23.52 \text{ mm.}$$

$$\therefore p_{NH_3} = 23.52/760 = 0.03095 \text{ at.}$$

次に溶液上の水の分壓は E. P. Perman²⁹⁾ に由れば p_0 を溶液上の水の分壓、 P を同温の純水の蒸氣壓、 x を 1 瓦の溶液中のアンモニヤの分數とするとときは 10% アンモニヤまでは次の式にて計算し得る故に。

$$p_0 = P(1-x) = 41.43 \text{ mm}$$

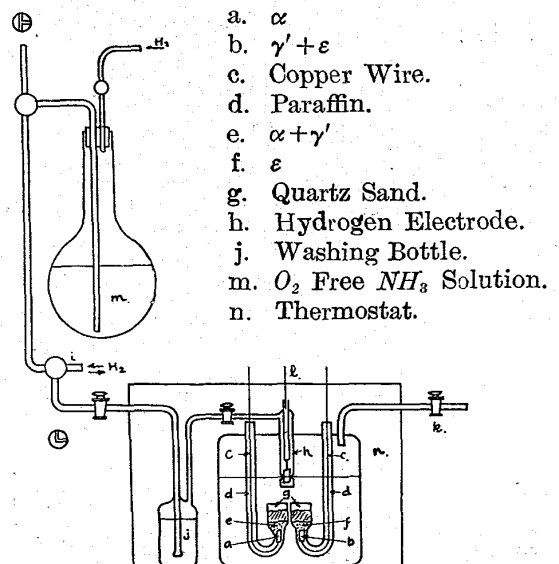
$$\therefore p_{H_2} = (760 - p - p_0)/760 = 695.1/760 = 0.9146 \text{ at}$$

$$\therefore E_1 = (0.0001983 \times 308)/6(-5.534 - 2.90) = -0.08585$$

$$E_2 = 0.0001983 \times 308/6(-9.57 - 2.90) = -0.1295$$

著者はこの結果を實驗的に確めんとして Fig. 8 に示せる装置に由り測定を行つた。窒化鐵は化學分析及び X 線分析にてよくその組成を明にせる ϵ 、 $\epsilon + \gamma'$ 、 $\gamma' + \alpha$ 、 α を用ひ、 a 、 b には夫々圓柱狀に壓縮せる α と $\gamma + \epsilon$ を入れてその一端を c なる銅線に白鐵付けし、硝子管に入れ、 d には固體パラフィンを詰め、液が管中に入ることを防いだ。 e と f には夫々 $\gamma' + \alpha$ と ϵ の粉末を入れ g には王

Fig. 8 Apparatus for Measurement of the E. M. F. of the Iron Nitride Cell.



- a. α
- b. $\gamma' + \epsilon$
- c. Copper Wire.
- d. Paraffin.
- e. $\alpha + \gamma'$
- f. ϵ
- g. Quartz Sand.
- h. Hydrogen Electrode.
- j. Washing Bottle.
- m. O_2 Free NH_3 Solution.
- n. Thermostat.

Table. 9 Potential Measurement of Iron Nitride Cells.

Temp (°C)	Time in NH ₃ Solution (Hr)	$\alpha\{\alpha+\gamma'-1.055N-NH_3-\}$ voltage (-)	$\gamma'+\epsilon\{\epsilon-1.055N-NH_3-\}$ voltage (+)
35	0	- 0.3501	- 0.6693
"	5.5	0.03232	0.08595
"	23	0.04965	0.08447
"	30	0.04564	0.08145
"	47.5	0.04507	0.07974
"	45	0.04911	0.08309
"	77.5	0.04800	0.08270

(A) $\alpha\{\alpha+\gamma'-1.055N-NH_3-\}$ [PtPt]H₂ E₁' = -0.048 35°C

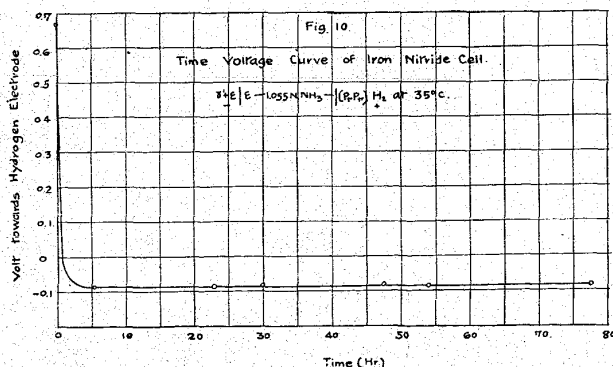
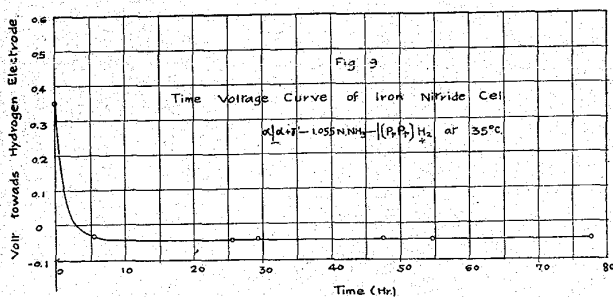
(B) $\gamma'+\epsilon\{\epsilon-1.055N-NH_3-\}$ [PtPt]H₂ E₂' = -0.0827 35°C

水にて処理せる石英砂を入れたり。h は水素電極にして水素瓦斯は i より 1.055 規定アンモニヤ液を入れたる洗蟻 j を通り水素電極に入り、k より外に出るやうに作つた。而して l. c. を Leeds and Northrup のポテンオメーターに繋ぎ電圧を測定した。m より全く酸素なき 1.055 規定アンモニヤ液を空氣に觸れめやうに電池に入れることとせり。溫度は空氣を用ひたる恒溫槽にて 35°C ± 0.2°C に保ち、0°C の場合は水を用ひた。かくして得たる電壓値は Table 9 に示し、時間電壓曲線は Fig. 9 及び Fig. 10 に示した。これらの曲

線を見ると始んど、どの場合も極めて一定せる電壓を示す。かくして得たる一定電壓を示すときはこれらの値は理論の値に對して凡そ 0.04 volt の差を示し、0°C に於ける測定値は理論の値に對して凡そ 0.07 volt の差を示し E₁' - E₂' は凡そ理論の E₁ - E₂ に近き値を示すもこれらの電池を窒化鐵に關する可逆電池と見做すことを得ず。この他メチールアルコール、エチールアルコール、Diver's 溶液液、體アンモニヤを用ひたるも窒化鐵に對する可逆電池としての電壓を得ることを得ず。

VI. 總 括

Fe₄N の生成熱を熱量計を用ひて測定せり。次に Fe₂N, Fe₄N の分子熱を Neumann and Kopp の法測に由りて算出し、Nernst の熱定理を用ひ Fe, Fe₄N, NH₃, H₂ 系及び Fe₂N, Fe₄N, NH₃, H₂ 系の平衡式を實測せる熱量を基礎として導き出し高温に於けるこれらの系の平衡實測結果を確めたるもよく一致したる結果を得たり。次に種々の窒化鐵を作りX線分析に由り各組成を正確に定めたるものにつきその電氣化學的性質を研究し、その不働態を明にし、更に種々の窒化鐵を組合せたる電池を作りその可逆性を試験せり。



終りに實驗中の星、濱田兩君の勞を謝す。

Bibliography.

- 1) N. Tschischewski: J. Iron and Steel Inst., **92** (1915) 77.
- 2) A. A. Noyes and L. B. Smith: J. Am. Chem. Soc., **43** (1921) 480.
- 3) C. Charpy et L. Bonnerot: Compt. rend., **158** (1914) 996.
A. Fry: Stahl und Eisen, **43** (1923) 1272.
- 4) A. W. F. Rogstadius: Dissertation Upsala, (1867).
- 5) H. Braune: Stahl und Eisen, **26** (1906) 1360.
- 6) G. J. Fowler: J. Chem. Soc., **79** (1901) 288.
- 7) A. H. White and L. Kirschbraun: J. Am. Chem. Soc., **28** (1906) 1347.
- 8) A. Guntz: Compt. rend., **135** (1902) 739.
- 9) G. Hägg: Nova acta regiae societates scientiarum Upsaliensis, IV, **7**, No. 1.
A. Osawa and S. Iwaizumi: Z. Krist., **69** (1928) 26.
- 10) A. Fry: Stahl und Eisen, **43** (1923) 1272.
- 11) G. Fowler, Ph. J. Hartog: J. Chem. Soc., **79** (1901) 299.
- 12) R. Brill: Naturw., **16** (1928) 593.
A. Osawa and S. Iwaizumi: l. c.
G. Hägg: l. c.
O. Eisenhut und E. Kaupp: Z. Elektrochem., **36** (1930) 392.
- 13) C. B. Sawyer: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., **69** (1923) 810.
- 14) T. Murakami and S. Iwaizumi: Kinzoku no Kenkyu, **5** (1928) 159.
- 15) E. Lehrer: Z. Elektrochem., **36** (1930) 460.
- 16) E. Baur und G. L. Voerman: Z. phys. Chem., **52** (1905) 471.
- 17) E. Lehrer: Z. Elektrochem., **36** (1930) 388.
- 18) P. H. Emmett and others: J. Am. Chem. Soc., **52** (1930) 1456.
- 19) S. Brunauer and others: J. Am. Chem. Soc., **53** (1931) 1778.
- 20) 佐藤俊一: Bul. Chem. Soc. Jppan, **5** (1930) 291.
- 21) F. Wüst und J. Duhr: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforschung, **2** (1921) 39.
- 22) G. Agde und H. Holtmann: Z. anorg. und allg. Chem., **158** (1926) 316.
- 23) F. Haber: Z. Elektrochem., **20** (1914) 597.
- 24) 佐藤俊一: Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ. No. 447.
- 25) F. Hamaman: Dissertation Berlin (1913).
- 26) W. Gaus: Z. anorg. Chem., **25** (1900) 236.
- 27) R. Abegg, H. Riesenfeld: Z. phys. Chem., **40** (1902) 90.
- 28) J. Locke and J. Forssall: Am. Chem. J., **31** (1904) 268.
- 29) E. P. Perman: Trans. Chem. Soc., **79** (1901) 718; **83** (1903) 1168.
- 30) 佐藤俊一: Rev. Métal., **26** (1929), 248.