

# 2 CuO(s) + Cl<sub>2</sub>(g) = 2CuCl(l) + O<sub>2</sub>(g) 反応の平衡, ならびに CuO の塩化反応速度に関する測定\*

硫酸燒鉍の乾式脱銅法に関する基礎的研究—I

佐野幸吉\*\*・岡嶋和久\*\*\*

## THE MEASUREMENTS FOR THE EQUILIBRIUM OF REACTION 2CuO(s) + Cl<sub>2</sub>(g) = 2CuCl(l) + O<sub>2</sub>(g) AND FOR THE CHLORINATION RATE OF CuO

(The fundamental study for the dry decopperizing process of pyrite cinder-I)

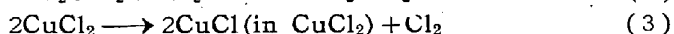
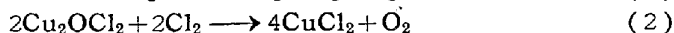
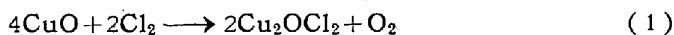
Kokichi Sano, Dr. Sci., Kazuhisa Okajima

### Synopsis:

The equilibrium of reaction  $2\text{CuO}(s) + \text{Cl}_2(g) = 2\text{CuCl}(l) + \text{O}_2(g)$  was measured by flow method. The equilibrium was approached from the two directions of the forward and the reverse. The results obtained for the temperature ranges 488°C and 529°C was as follows:

$$\log K_p = \frac{-2738.9}{T} + 5.3601$$

It was observed that in the above reaction, the reaction rate of the forward direction was very large. It was found that the mechanism of the chlorination of CuO followed the under-mentioned stages:

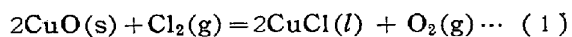


and the reason for large reaction rate was due to the fact that the second and the third stages occurred simultaneously.

## I. 結 言

製鉄原料として硫酸燒鉍を利用するためには、その中に含有している有害な銅を出来るだけ除去しなければならない。硫酸燒鉍の脱銅に関しては、すでに湿式法が採用されているが、著者等は酸化鉄と酸化銅の塩化反応の親和力の差を利用する方法、すなわち硫酸燒鉍に O<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> の混合ガスを作用させることにより乾式的に脱銅する方法を研究しつつある。森棟氏<sup>1)</sup>の研究によつて硫酸燒鉍中の銅はつぎに示すような化合物として存在することが明らかにされた。同氏の研究結果より数種の硫酸燒鉍中の銅化合物含有量の平均を取り、その含有量の多いものより順次に示せば、CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>3</sub>FeS<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CuS, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であつて、この中で CuO の含量有 (21.05%) がもつとも多いが、硫酸燒鉍を焙焼するとその他の成分の中で Cu<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>S, CuS の各成分はそれぞれ、約 640°, 710°, 800°, 710°C で CuO に変化するから硫酸燒鉍の脱銅に当つては CuO の塩化反応がもつとも主要な役割をなすことになる。

したがつて、本研究では流動法を用いてつぎの反応の平衡恒数を測定した。



測定は CuO に O<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> の混合ガスを作用させる塩化反応と CuCl に O<sub>2</sub> ガスを作用させる酸化反応の両方向よりおこなつた。

測定結果によれば、CuO の塩化反応はきわめて早い反応速度によつて起る興味ある特徴があるので、本研究ではさらに CuO の塩化反応速度に関しても詳細に調べた。

## II. 実験試料

実験に用いた試料 CuO はつぎのようにして作製した。先づ純 Cu を硝酸に溶解し硝酸銅の結晶を作り、これを白金坩堝に入れて加熱分解する。ついで分解生成した CuO を電気炉中で約 850°C, 2 時間半加熱した。

\* 昭和30年3月本会東海支部講演会に発表

\*\* 名古屋大学工学部教授, 理博

\*\*\* 名古屋大学工学部

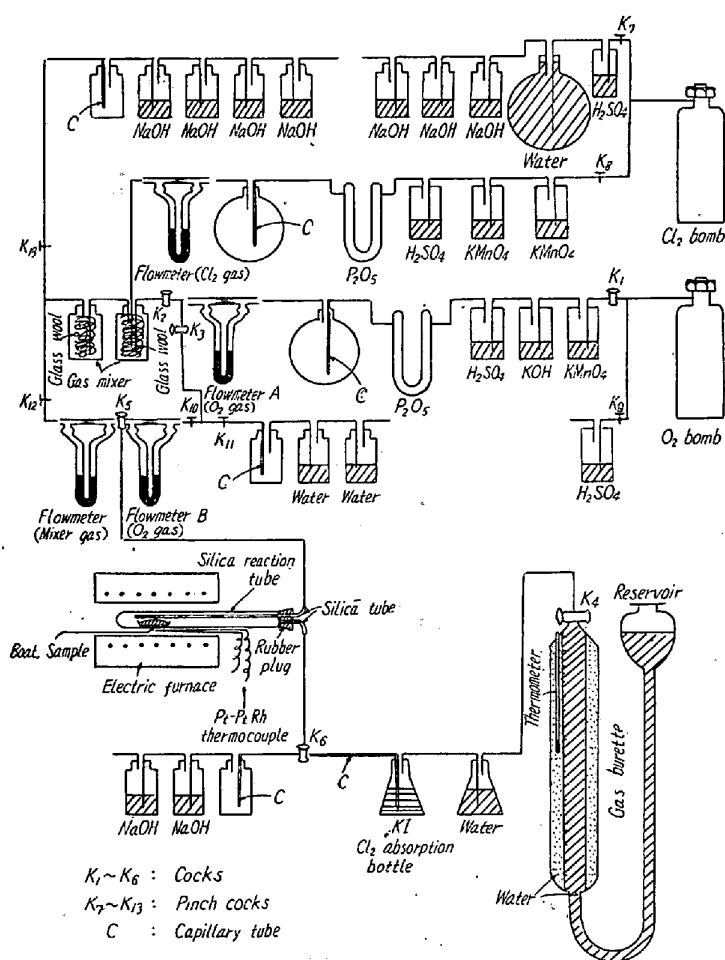


Fig. 1. Experimental apparatus.

CuCl の酸化反応の場合においても初めの試料は CuO であつて、この場合には CuO を 2g 採り、Fig. 1 の装置で 11% Cl<sub>2</sub> 混合ガスを 57cc/mn で 1 時間作用させて熔融状の CuCl とする。

### III. 実験装置

実験装置を Fig. 1 に図示した。装置を大別すると、Cl<sub>2</sub> ガス流通装置、O<sub>2</sub> ガス流通装置、電気炉ならびに試料、Cl<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 混合ガスの分析装置よりなる。

Cl<sub>2</sub> ガスは KMnO<sub>4</sub> 溶液、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で、O<sub>2</sub> ガスは KMnO<sub>4</sub> 溶液、KOH 溶液、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で洗滌ならびに乾燥し流通させる。混合ガスを用いる時は Cl<sub>2</sub> ガス、O<sub>2</sub> ガスをそれぞれの流速計により一定組成に調整して混合壺で混合させる。CuO の塩化反応に用いる混合ガスの流量は実験上の便宜から多くし、混合ガス組成に関係なく約 60cc/mn とした。この混合ガスの一部はピンチコック K<sub>12</sub> を通して混合ガス用流速計により一定流速に調整して実験に用い、他の大部分はピンチコック K<sub>13</sub> を通して外へ流す。CuCl の酸化反応の場合の

O<sub>2</sub> ガスはコック K<sub>2</sub> を閉じ、コック K<sub>3</sub> を開いて流通させ、一部をピンチコック K<sub>11</sub> を通して外へ流しておき、他の一部をピンチコック K<sub>10</sub> を通して流速計 B により一定流速に調整して実験に用う。CuO の塩化反応の時は混合ガス用流速計は 9cc/mn まで測定出来るものを、CuCl の酸化反応の実験で CuO から CuCl 試料を作る時は混合ガス流速計は 70cc/mn まで測定出来るものを使用する。また、O<sub>2</sub> ガス用流速計 A、B はそれぞれ 150cc/mn、9cc/mn まで測定出来るものである。

電気炉はニクロム線捲電気炉で、温度は Pt-Pt-Rh 熱電対で測定した。石英製反応管 (内径 2.4cm、長さ 50cm) の中に試料を盛つた磁製ボートを入れる。

反応後の混合ガスは初めはコック K<sub>6</sub> を通して外へ流し、適当な時間後 K<sub>6</sub> を混合ガス分析装置の方へ切換える。混合ガス中の Cl<sub>2</sub> ガスは KI 溶液に吸収させ、O<sub>2</sub> ガスはビュレット (容量 200cc) に一定量採る。KI 溶液をチオ硫酸ソーダ標準溶液で滴定し Cl<sub>2</sub> ガス量を求める。

毛細管の入った空壺は流速計の読みの変動を防ぐために入れてある。廃ガス中の Cl<sub>2</sub> ガスは NaOH 溶液または水で吸収させる。

### IV. 実験方法

1.  $2\text{CuO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CuCl}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$  反応の平衡恒数の測定

CuO の塩化反応の場合には、試料 CuO を 1.5g 秤取り、実験装置の電気炉へ入れた後測定温度にし、5% Cl<sub>2</sub> 混合ガスを一定流速の下で試料上に流通させて反応させる。反応後の混合ガスは上述の方法で分析する。分析は数回続いて行い、反応混合ガス組成の分析値がほぼ一定になつた時の値を取る。この一定値を得るに要する時間は石英反応管中の空気が反応混合ガスで置換する時間であつて、この時間は温度によつても異なるが、主に流速に関係し、流速 1.87~8.65cc/mn で約 1.5~6 時間を要した。測定温度は 489°~700°C の間で変化させた。

CuCl の酸化反応の場合には、CuO を 2g 秤取り 488°C で 11% Cl<sub>2</sub> 混合ガスにより熔融状の CuCl を作りつぎに測定温度に調節して一定温度に保ち、O<sub>2</sub> ガスを一定流速で試料上に流通させて反応後の混合ガス組成を上述のごとく分析する。

2. CuO の塩化反応速度に関する実験

上述した平衡恒数の測定結果によれば、CuO の塩化反応はきわめて早い反応速度で起る興味ある事実がある

ので, 反応する混合ガス中の Cl<sub>2</sub> 圧が CuCl<sub>2</sub> 解離圧にひとしくなる温度の上下の実験から CuO → CuCl 反応の反応機構を推察する目的で 11% Cl<sub>2</sub> 混合ガスによるつぎの実験をおこなった。

実験方法は上述の 5% Cl<sub>2</sub> 混合ガスの場合とほとんど同様であるが, この場合は混合ガス中の Cl<sub>2</sub> 量が多いから試料は 3g とした。測定は流速を 8.65cc/mn に一定にして, 温度を 417°~513°C 間に变化させた場合と, 温度を 417°C に一定にして流速を 1.87~8.65cc/mn に变化させた場合について行つた。測定結果の詳細は後に述べるが, その結果によれば約 460°C 以上では CuO → CuCl 反応が, この温度以下では CuO → Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> → CuCl<sub>2</sub> 反応が起る。11% Cl<sub>2</sub> 混合ガスを使用した理由はつぎのごとくである。反応する混合ガス中の Cl<sub>2</sub> 圧が CuCl<sub>2</sub> の解離圧にひとしくなる温度, 今説明の便宜上この温度を  $T_e$  で表わすと Fig. 5 から判るごとく  $T_e = 460^\circ\text{C}$  で反応量の大きな変化を生ずるが, 11% Cl<sub>2</sub> 混合ガスより Cl<sub>2</sub> 量を少くすればこの反応量の変化が小さくなるので, 測定に適した組成の混合ガスを用いた。

## V. 実験結果

### 1. CuO の塩化反応による平衡恒数の測定結果

5% Cl<sub>2</sub> 混合ガスによる 489~700°C 間の CuO の塩化反応の測定結果を Fig. 2 に図示した。PO<sub>2</sub>/PCl<sub>2</sub> の値は一定温度では流速  $V$  にほとんど無関係に一定となっている。

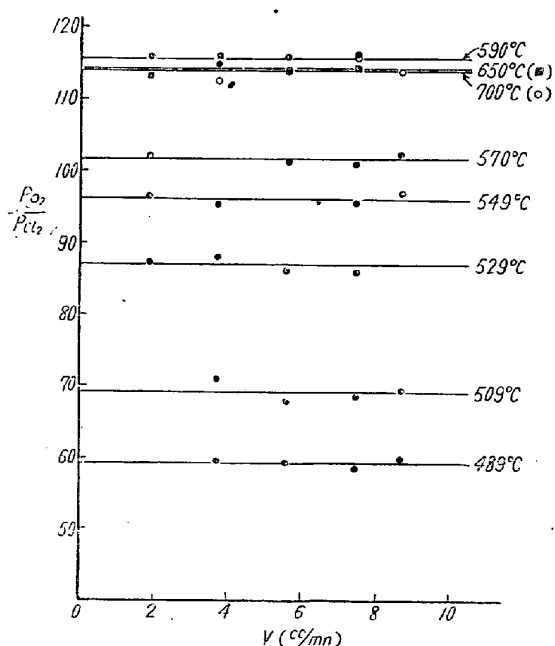


Fig. 2. Relation between  $PO_2/PCl_2$  and the rate of flow in the chlorination of CuO.

反応式は (1) 式で表わされるから平衡恒数は  $K_p = PO_2/PCl_2$  である。この平衡恒数值としては各流速の値を平均して求めた。

測定温度が高くなると CuCl(l) の蒸発量が多くなり反応管内の低温部分, すなわち測定温度から約 380°C までの部分では CuCl(g) → CuO(s) の方向に反応が起り得る。これは (1) 式の反応が吸熱反応であるからである。この影響により真の反応ガス組成より Cl<sub>2</sub> 量は多くなる。しかし, 約 380°C 以下の部分には CuCl<sub>2</sub>(s) を含む CuCl(s) が凝固して来る。この約 380°C なる温度は実験中に石英反応管内の温度分布を測ることにより測定したもので CuCl-CuCl<sub>2</sub> 系状態図<sup>3)</sup>の共晶温度 (状態図では 378°C) に相当している。これは恐らく 380°C 以上で真の反応ガス組成より Cl<sub>2</sub> 量が多くなつた混合ガスがこの温度で CuCl<sub>2</sub> の解離圧<sup>3)~7)</sup>にひとしくなろうとして CuCl<sub>2</sub> を含む CuCl が凝固するものと思われる。このような現象からして, 測定温度が高くなると PO<sub>2</sub>/PCl<sub>2</sub> の測定値は真の平衡値から偏差して来るから見掛け上の値しか得られない。すなわち, 測定温度が高くなると測定した反応混合ガス中の Cl<sub>2</sub> 圧は次第に CuCl-CuCl<sub>2</sub> 系の共晶温度における CuCl<sub>2</sub> の解離圧にひとしくなるものと思われる。Fig. 4 には破線によつてこれを示したが, 高温になるにつれ PO<sub>2</sub>/PCl<sub>2</sub> の測定値はほぼ一定の値に近づいてゆくのが明らかにみられる。

CuO の塩化反応機構の詳細は後述するが, その機構から考えて低温程生成物 CuCl 中に CuCl<sub>2</sub> の存在量が多くなる。しかしながら, CuCl の酸化反応では CuCl(g) の影響も CuCl<sub>2</sub> の存在による影響も少ないものと考えられ, この測定値と CuO の塩化反応の測定値が 489~529°C 間でほぼ一致していることから, この温度範囲の測定値をもつて (1) 式反応の平衡恒数とした。

### 2. CuCl の酸化反応による平衡恒数の測定結果

Fig. 3 に測定結果を示した。この場合には CuO → CuCl 反応の場合と異り, 一定温度では流速  $V$  が大きくなると  $PCl_2/PO_2$  の値は小さくなる。すなわち, それだけ反応速度が遅いことになる。従つて,  $V=0$  に外挿した  $PCl_2/PO_2$  の値をもつて平衡恒数とする。

本実験の温度範囲内でも多少は CuCl(l) が蒸発する。しかし, つぎに述べる理由により測定結果に対する CuCl(g) の影響はきわめて小さいものと考えられる。Bagdasarjian<sup>8)</sup> は流動法を用いて CuCl(l) の H<sub>2</sub> ガスによる還元平衡の測定をおこなつたが, その報文によれば, ボート上で蒸発した CuCl(g) は流通させる H<sub>2</sub> ガスと反応するから CuCl(g) の存在量はきわめて少く,

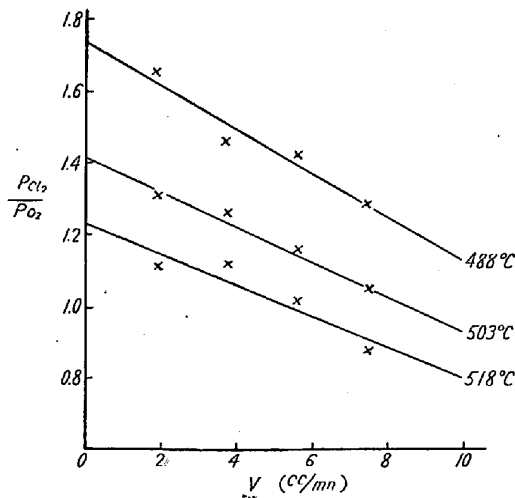


Fig. 3. Relation between  $PCl_2/PO_2$  and the rate of flow in the oxidation of  $CuCl$ .

その影響を無視しても差支えないと述べている。本実験においても全く同様に、 $CuCl$  の酸化反応の場合にはポート上で  $CuCl(g)$  が生ずると直ちに流通している  $O_2$  ガスと反応するから  $CuCl(g)$  の存在量は少くなりその影響は小さいであろう。

またこの実験に用うる試料  $CuCl$  を作る時に少量の  $CuCl_2$  の生成が考えられ、 $CuCl$  の活動度が1より小さくなる恐れがあるが、しかし、その後  $O_2$  ガスを流通させれば、 $CuCl_2$  は次第に分解するものと考えられるし、さらに  $CuCl_2$  の酸化反応も起り得るから、 $CuCl_2$  の存在による影響も小さいであろう。なお、 $CuCl_2$  の存在は  $CuO$  の塩化反応機構に関係するが、この機構については後に詳述する。

3.  $2CuO(s) + Cl_2(g) = 2CuCl(l) + O_2(g)$  反応の平衡恒数について

Fig. 4 には  $CuO \rightarrow CuCl$  反応と共に  $CuCl \rightarrow CuO$  反応の測定結果を  $\log PO_2/PCl_2$  と絶対温度  $T$  の逆数に関し図示した。反応式として (1) 式の表現をすれば平衡恒数は  $K_p = PO_2/PCl_2$  である。低温においては、反応生成物  $CuCl$  中に少量の  $CuCl_2$  を含有するが、その量が少ないから近似的に  $CuCl$  で表現出来る。

両方向から測定した 488~529°C 間の測定値を用いて最小自乗法により  $\log K_p$  と絶対温度  $T$  の逆数に関し直線式を計算すれば次のごとくなる。

$$\log K_p = \frac{-2738 \cdot 9}{T} + 5 \cdot 3601 \dots \dots \dots (2)$$

4.  $CuO$  の塩化反応速度に関する測定結果

測定結果を Fig. 5 と Fig. 6 に図示した。Fig. 5 は 11%  $Cl_2$  混合ガスを流速  $V=8 \cdot 65cc/mn$  に一定にして各温度で測定した結果であるが、約 460°C 付近で

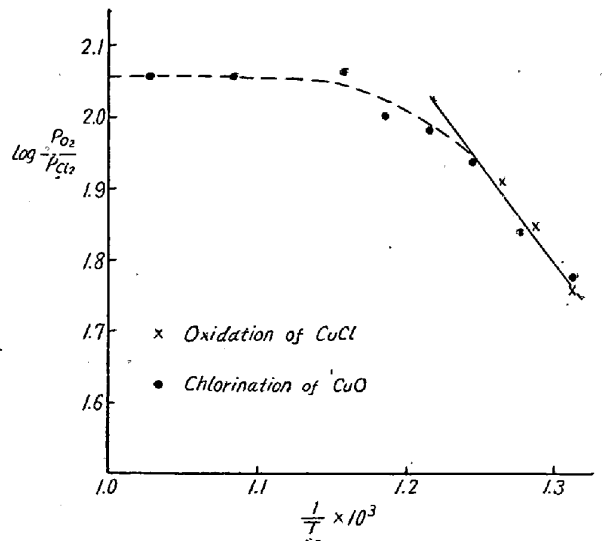


Fig. 4. Relation between  $\log PO_2/PCl_2$  and  $1/T$ .

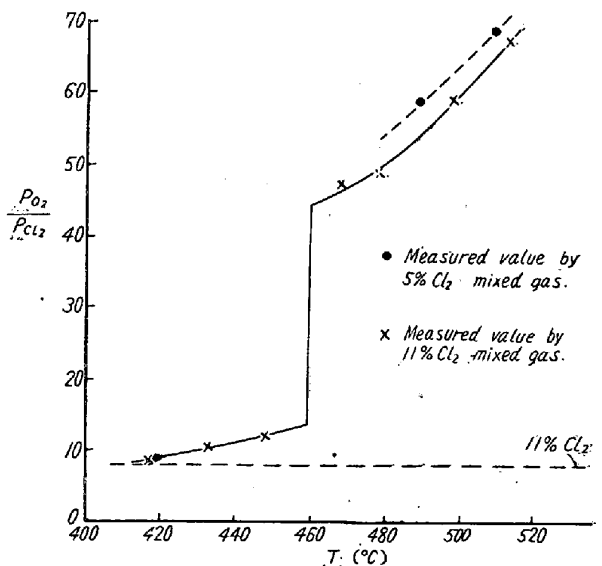


Fig. 5. Values of  $PO_2/PCl_2$  in the chlorination of  $CuO$  at various temperatures. ( $V=8 \cdot 65cc/mn$ )

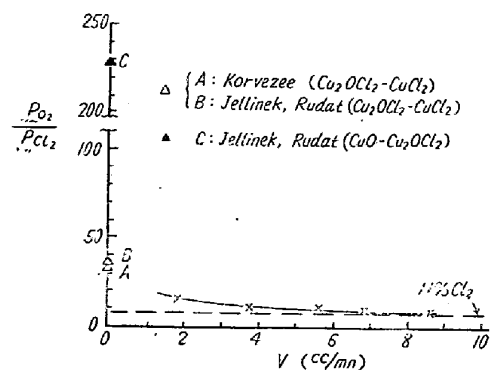


Fig. 6. Relation between  $PO_2/PCl_2$  and the rate of flow in the chlorination of  $CuO$  at 417°C.

反応量が相当に異つてくる。温度 417°C で流速を変化させて測定した結果を Fig. 6 に示したが、この結果から判るごとく、この温度では反応速度が相当に遅いことも 460°C 以上の場合と対照的な特徴である。

417°C の実験においては、 $V=5.60\sim 8.65\text{cc/mn}$  で少量の褐色生成物を生ずるがその量は  $5.60\text{cc/mn}$  の時最も多い。 $5.60\text{cc/mn}$  より流速が小さくなると、この褐色生成物は消失して結晶性の生成物になる。これは流速が大きいか程反応時間が短く、流速が小さい程反応時間が長いから、前者では  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  の生成量が多く、後者はそれが少なくて  $\text{CuCl}_2$  の生成量が多くなるものと考えられる。しかし、いずれも生成量は少なく、その上、褐色生成物はきわめて不安定で空気中で速やかに変化するから定量的に調べることは容易ではない。この事実からして、460°C 以下では  $\text{CuO}$  が塩化して  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  が生ずる反応と  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  がさらに塩化して  $\text{CuCl}_2$  になる反応の両反応が重なって起つているものと思われる。

厳密にいえば、460°C 付近では 11%  $\text{Cl}_2$  混合ガスが  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$  の反応を起し  $\text{Cl}_2$  量を減じ、 $\text{CuCl}_2$  の解離圧にひとしくなつて  $\text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}$  反応が起る可能性があるから、この反応量の大きな変化を生ずる温度は 11%  $\text{Cl}_2$  混合ガス中の  $\text{Cl}_2$  圧が  $\text{CuCl}_2$  の解離圧にひとしくなる温度に近似はするが同一ではない。

## VI. 平衡恒数測定結果の検討, ならびに $\text{CuO}$ の塩化反応の機構と速度について

### 1. 平衡恒数測定におよぼす $\text{CuCl}(g)$ の影響

上述したごとく、測定温度が高くなると  $\text{CuCl}(l)$  の蒸気圧が大きくなり反応管から出て来る混合ガス組成は真の反応ガス組成と相違する結果となる。

$\text{CuCl}(l)$  の蒸気圧の測定は Maier<sup>4)</sup> (780.6°C 以上), Wartenburg と Bosse<sup>9)</sup> (878°C 以上), Tarasenkov と Kozhmyakov<sup>10)</sup> (632°C 以上) によつておこなわれた。その結果は 815°C 以上ではいずれもよく一致しているが、それより低温では測定値が少ない上、必ずしもよく一致しているとはいえない。Brewer と Lofgren<sup>11)</sup> はこれらの測定値を用いて  $\text{CuCl}(l)$  の蒸発の自由エネルギー変化の式を導出しているのだから、この式から蒸気圧を計算すれば、500°C :  $6.51 \times 10^{-4} \text{ atm}$ . 550°C :  $1.75 \times 10^{-3} \text{ atm}$  となる。この計算値は高温の測定値からの外挿値である点を考えると、500°C では多少影響があるような値ではあるが、どの程度の割合であるかについて論ずる程の信頼性はない。

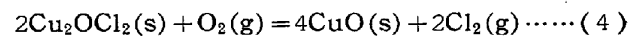
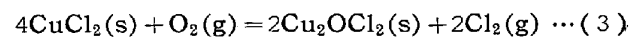
実験的にその影響を調べてみるに、 $\text{CuCl} \rightarrow \text{CuO}$  反応

では上述したごとく  $\text{CuCl}(g)$  の影響は少ないが、この測定値と  $\text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}$  反応の値が 488~529°C 間で大略一致していることから、この温度範囲では  $\text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}$  反応の場合においても  $\text{CuCl}(g)$  の影響は少ないものと見做してよい。

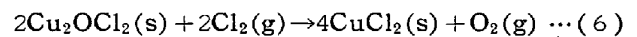
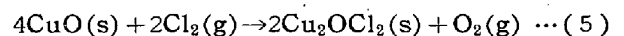
### 2. $\text{CuO}$ の塩化反応の機構と速度について

$\text{CuO}$  の塩化反応速度に関する測定結果から明らかのように、 $V=8.65\text{cc/mn}$  の実験では  $T_e=460^\circ\text{C}$  以下では反応速度が遅くて平衡には達しないが、 $T_e$  以上では反応速度がきわめて早く平衡値となる。つぎには先づ  $T_e$  以下の温度ではどのような反応が起るかについて考察してみる。

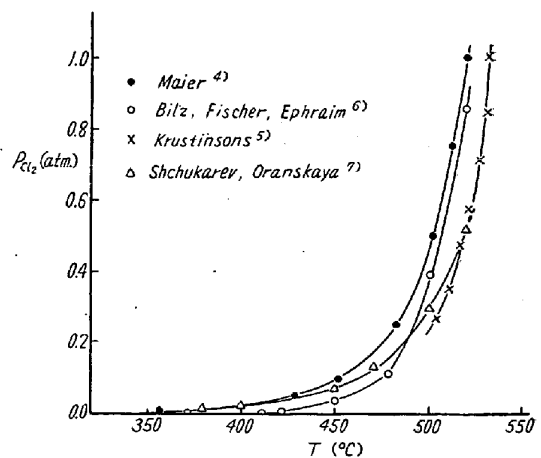
Jellinek と Rudat<sup>12)</sup> は  $\text{CuCl}_2$  の酸化反応の測定よりつぎの2つの反応の平衡恒数を測定した。



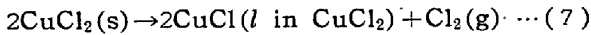
Korveze<sup>13)</sup> もまた、(3) 式反応の平衡恒数を測定した。これらの測定値を用いて 417°C で計算した  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Cl}_2}$  の値を Fig. 6 に図示した。本実験の測定値は  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2$  反応と  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$  反応の両反応が重なって起つている結果であることはすでに述べたが、Fig. 6 から判るごとく、本実験の測定値は (3) 式反応の平衡値 A, B へ向つてゆく傾向を示している。このことからして  $T_e$  以下の温度ではつぎの反応機構によつて  $\text{CuO}$  が塩化されることになる。



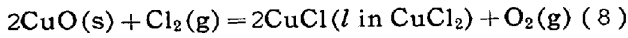
また、 $T_e$  以上の温度では  $\text{CuCl}_2$  が存在出来ないが、仮に存在するとすれば当然つぎの反応により分解する。(Fig. 7 参照)



図中: ○ Bilz, Fischer は Bilz, Fischer<sup>3)</sup> の誤りにつき訂正す  
Fig. 7. Dissociation pressures of  $\text{CuCl}_2$  at various temperatures.



本実験結果によれば、実際は  $T_e$  以上ではつぎの反応が起る。



$\text{CuCl}_2$  の解離圧が大気圧にひとしくなる温度以上では (7), (8) 両反応の反応生成物は  $\text{CuCl}(\text{l})$  であつて  $\text{CuCl}_2$  は存在しない。

測定結果からあきらかなように、(8) 式反応は流速に無関係な程早い反応速度で起るが、この原因についてはつぎのように考えるのが妥当ではなからうか。

$\text{CuO}$  の塩化反応は (5), (6), (7) 反応の順に進行するのであるが、 $T_e$  以上の温度になると  $\text{CuCl}_2$  は存在出来ないから (6), (7) 反応の両反応が同時に起る。つぎに (5) 反応を考えてみるに、(5) 反応の平衡値の  $\text{Cl}_2$  圧は高温程大きく低温程小さい。(8) 式反応の平衡値の  $\text{Cl}_2$  圧と (5) 反応の平衡値の  $\text{Cl}_2$  圧とを比較すれば、低温 (例えば  $460^\circ\text{C}$ ) では前者より後者的の方が小さい。しかるに (5) 反応のみの反応速度は遅いから、測定流速の下ではこの反応は平衡値には達しない。今、仮に (5) 反応によつて  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  が生成したとすれば、(6), (7) 反応が同時に起ることにより  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  が直ちに反応する。すなわち (8) 式反応が起り得るだけの  $\text{Cl}_2$  圧が存在すれば  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  もまた存在出来ないであろう。従つて、(5) 反応も (6), (7) 反応と同時に起るのである。このような考え方をもちてすれば、(8) 式反応は無限大の反応速度によつて起らねばならない。

以上述べた反応機構ならびに速度に関する考え方は本実験結果に立脚したものであるが、このような実験方法のみでは確定的なことがい得ない点もあるから、この考え方をさらに完全ならしめるためには他の実験方法による詳細な研究が必要であるように思う。

### VII. $2\text{CuO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CuCl}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 反応の熱力学的数値の計算

488~529°C 間の実測値を用いて熱力学的数値を計算すればつぎのごとくなる。

反応成分の比熱の値<sup>14)</sup>は

$$\text{CuCl}(\text{l}): C_p = 15 \cdot 80 \dots (9)$$

$$\text{CuO}(\text{s}): C_p = 9 \cdot 27 + 4 \cdot 80 \times 10^{-3} T \dots (10)$$

$$\text{Cl}_2(\text{g}): C_p = 8 \cdot 82 + 0 \cdot 06 \times 10^{-3} T - 0 \cdot 68 \times 10^5 T^{-2} \dots (11)$$

$$\text{O}_2(\text{g}): C_p = 7 \cdot 16 + 1 \cdot 00 \times 10^{-3} T - 0 \cdot 40 \times 10^5 T^{-2} \dots (12)$$

$$\Delta C_p = 11 \cdot 40 - 8 \cdot 66 \times 10^{-3} T + 0 \cdot 28 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + 11 \cdot 40 T - 4 \cdot 33 \times 10^{-3} T^2 - 0 \cdot 28 \times 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta F^0 = \Delta H_0 - 11 \cdot 40 T \ln T + 4 \cdot 33 \times 10^{-3} T^2$$

$$- 0 \cdot 14 \times 10^5 T^{-1} + IT$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_p \text{ より}$$

$$-R \ln K_p + 11 \cdot 40 \ln T - 4 \cdot 33 \times 10^{-3} T$$

$$+ 0 \cdot 14 \times 10^5 T^{-2} = \Delta H_0 / T + I$$

488~529°C 間の実測値を用いて最小自乗法により  $\Delta H_0, I$  を計算すれば、 $\Delta H_0 = 6256 \cdot 2, I = 56 \cdot 0964$  となる。従つて、

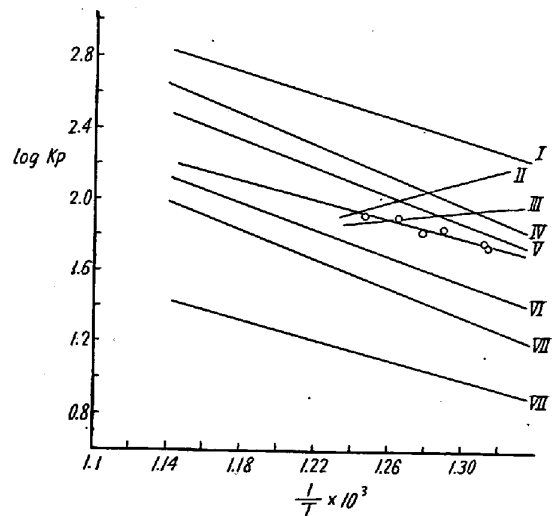
$$\Delta H = 6256 \cdot 2 - 11 \cdot 40 T - 4 \cdot 33 \times 10^{-3} T^2 - 0 \cdot 28 \times 10^5 T^{-1} \dots (13)$$

$$\Delta F^0 = 6256 \cdot 2 - 11 \cdot 40 T \ln T + 4 \cdot 33 \times 10^{-3} T^2 - 0 \cdot 14 \times 10^5 T^{-1} + 56 \cdot 0964 T \dots (14)$$

### VIII. 平衡恒数に関する測定値と計算値との比較

(1) 式反応の測定値は今までにその報告がない。しかし、 $\text{CuO}(\text{s})$  と  $\text{CuCl}(\text{l})$  の生成自由エネルギーの値を組合せて計算することが出来る。 $\text{CuO}(\text{s})$  の生成自由エネルギーの値としては Randall 等<sup>15)</sup> の値があるのみで、つぎに述べる  $\text{CuCl}(\text{l})$  の値との組合せによる計算はすべてこの値を用いた。 $\text{CuCl}(\text{l})$  の生成自由エネルギーの値としては、渡辺氏<sup>16)</sup>, Bagdasarian<sup>8)</sup>, 佐野と坂尾氏<sup>17)</sup>, Jellinek と Uloth<sup>18)</sup>, Parravano と Malquori<sup>19)</sup> によつておこなわれた  $2\text{CuCl}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) + 2\text{Cu}(\text{s})$  反応の反応自由エネルギー値と  $\text{HCl}(\text{g})$  のその値<sup>14)</sup> とを組合せて計算出来る。

また、Kellogg<sup>20)</sup>, Osborn<sup>21)</sup> は多くの塩化物につき、



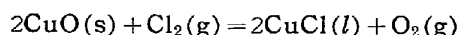
○ Observed value  
 I Bagdasarian V Watanabe  
 II Jellinek et al. VI Osborn  
 III Parravano et al. VII Hirschwald  
 IV Sano, Sakao VIII Kellogg

Fig. 8. Relation between  $\log K_p$  and  $1/T$ .

その生成自由エネルギーを計算しているが, これらの値をも用いた. Fig. 8 はこれらの計算値と測定値とを比較したものである. Hirschwald 等<sup>22)</sup>は反応に与かる各成分の値を組合せることにより直ちに平衡恒数が計算出来る表を提出している. この表を用いて計算した値をも同図に図示した. この図からわかるごとく, 本実験の測定値は渡辺氏の値を用いた計算値に近い.

## IX. 結 論

1. 流動法を用いてつぎの反応の平衡恒数を測定した.



CuO の塩化反応, ならびに CuCl の酸化反応の 488 ~ 529°C 間の測定値よりつぎの関係を得た.

$$\log K_p = \frac{-2738 \cdot 9}{T} + 5 \cdot 3601$$

また, この反応の熱力学的数値としてつぎの値を得た.

$$\Delta H = 6256 \cdot 2 + 11 \cdot 40T - 4 \cdot 33 \times 10^{-3}T^2 - 0 \cdot 28 \times 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta F^0 = 6256 \cdot 2 - 11 \cdot 40T \ln T + 4 \cdot 33 \times 10^{-3}T^2 - 0 \cdot 14 \times 10^5 T^{-1} + 56 \cdot 0964T$$

2. CuO の塩化反応において, 反応する混合ガス中の Cl<sub>2</sub> 圧が CuCl の解離圧にひとしくなる温度の上下の測定より, その温度以下では比較的遅い反応速度の下に CuO → Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> → CuCl<sub>2</sub> の順に CuO は塩化されるが, この温度以上では, 純 CuCl<sub>2</sub> が存在出来ないがために Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> → CuCl<sub>2</sub> 反応と CuCl<sub>2</sub> の分解反応が同時に起こることにより CuO → CuCl 反応がきわめて早い反応速度の下に起こるとい興味ある事実を知った.

CuO の塩化反応がきわめて早い反応速度によつて起こることは硫酸焼鉍の脱銅に当りきわめて好都合である.

終りに臨み, 本実験遂行に当り熱心に協力された岩田依功, 大橋章両君に対し感謝の意を表する.

(昭和 33 年 5 月寄稿)

### 文 献

- 1) 森棟: 鉄と鋼, **29** (1943), 581
- 2) 森棟: 鉄と鋼, **29** (1943), 883
- 3) W. Bilß, W. Fischer: Z. Anorg. Allg. Chem., **166** (1927), 290
- 4) C. G. Maier: Bureau of Mines, T. P. (1925) No. 360
- 5) J. Krustinsons: Z. Elektrochem., **44** (1938), 537
- 6) F. Ephraim: Ber., **50** (1917), 1069
- 7) S. A. Shchukarev, M. A. Oranskaya: Zhur. Obshechi Khim., **24** (1954), 1926
- 8) A. B. Bagdasarian: Trans. Amer. Electrochem. Soc., **51** (1927), 449
- 9) H. V. Wartenburg, O. Bosse: Z. Elektrochem., **28** (1922), 384
- 10) P. N. Tarasenkov, P. A. Kozhmyakov: J. Gen. Chem. (U.S.S.R), **5** (1935), 830
- 11) L. Brewer, N. L. Lofgren: J. Amer. Chem. Soc., **72** (1950), 3038
- 12) K. Jellinek, A. Rudat: Z. Anorg. Allg. Chem., **155** (1926), 73
- 13) A. E. Korvezee: Rec. Trav. Chem., **50** (1931), 1085
- 14) O. Kubaschewski, E. LL. Evans: *Metallurgical Thermochemistry* 1956
- 15) M. Randall, R. F. Nielsen, G. H. West: Ind. Eng. Chem., **23** (1931), 388
- 16) M. Watanabe: Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., First Ser. **22** (1933), 423
- 17) 佐野, 坂尾: 日本金属学会昭和 30 年秋期講演大会講演
- 18) K. Jellinek, R. Uloth: Z. Phys. Chem., **119** (1926), 161
- 19) N. Parravano, G. Malquori: Gaz. Chim. Ital., **56** (1926), 3
- 20) H. H. Kellogg: Transactions AIME, **188** (1950), 862
- 21) C. J. Osborn: Transactions AIME, **188** (1950), 599
- 22) W. Hirschwald, O. Knacke, P. Reinißer: Erzmetall., **10** (1957), 123