マグネシウムと、五塩化タンタルとの反応がおもなもので、ここでタンタルが生成し、しだいに反応管の中心部に向かって反応が進行し、ついにタンタルのブリッジを形成し、塩化マグネシウムのみが沈降する。その後の反応はこのタンタル層を通過して表面に現われるマグネシウムと、五塩化タンタルとの反応によらなければならないことが明らかである。このことは、還元剤としてのマグネシウムは理論量よりもやや過剰に使用する必要があることを示している。

ナトリウム還元生成物の状態と、マグネシウム還元生成物のそれとの間に顕著な相違があることは学術的に興味あるばかりでなく、製造の連続化、収率および純度などに関連してきわめて重要であると考えられる。

6 む す び

以上述べたことを要約すればつぎのようである。

1) 五塩化タンタルとナトリウムとの顕著な反応は約 400°C より開始するが、反応系の温度が塩化ナトリウムの mp 801°C 以下の場合には、その一部が反応するのみで、その後の反応は見掛け上中止してしまう。801°C 以上の場合には反応は連続的に進行し完結する。

2) 五塩化タンタルとマグネシウムとの顕著な反応は 650°C より起こるが、反応系の温度が塩化マグネシウムの mp 712°C 以下の場合にはその一部が反応するのみで、その後の反応は見掛け上中止してしまう。712°C 以上の場合には反応は連続的に進行し完結する。

3) 五塩化タンタルのナトリウム還元生成物の状態とマグネシウム還元生成物のそれとの間にはいちじるしい相違がある。

(昭和 37 年 4 月、電気化学協会学術講演会において発表)

この研究にあたり、熱心に実験に助力された中村康二氏(現在、(株)日軽総合研究所勤務)に厚くお礼申し上げる。

種々の金属の電極による電解フッ素化反応

(昭和 38 年 4 月 15 日 受理)

長瀬 俊治*・馬場 甫*・小島 林平**

ニッケルおよび数種の金属について、電解フッ素化反応における電極としての挙動を検討した。試料はプロピオン酸プロピルを用いた。ニッケルを陽極とし、鉄、ニッケル、モネル、ステンレス、銅などを陰極とした場合、フッ素化反応は正常に進み、試料から主としてペルフルオロプロピオン酸フルオリドが生成した。モネルを陽極とした場合もフッ素化反応は行なわれた。しかし電圧はニッケルの場合よりも高くなり、反応はやや激しく進んだ。一方、アルミニウム、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、あるいは鉛を陽極とした場合、電流はほとんど流れないか、あるいは、流れてもフッ素化反応は起こらず、または、はなはだしく腐食された。ステンレスの場合、ニッケルを陰極とすればフッ素化反応が起こることが観察されるが、腐食がはなはだしく、使用に耐えないことがわかった。

1 緒 言

無水フッ化水素酸中に無機あるいは有機化合物を溶解し、その溶液を電解することにより、溶解した化合物にフッ素を導入するいわゆる電解フッ素化反応では、陽極材料として従来ニッケルが用いられており、他の金属についてはほとんど明らかにされていない¹⁾。

著者らはさらに、アルコール、エステル、ケトンなどの一連の含酸素有機化合物を電解フッ素化したが^{2,3)}、そのさい、いずれも電極として陽極、陰極ともにニッケル板を用いた。他種の金属の電解フッ素化反応における電極としての挙動を知ることが重要であり、また一方、いまだ明らかにされていない電解によるフ

ッ素化反応の機構を解明する手がかりを得るためにも、必要なことと考えられる。そのためニッケルをも含めて数種の金属を電極として、電解フッ素化を行なったところ、興味ある結果が得られた。

2 実 験

2.1 試料および実験装置

無水フッ化水素酸は純度約 99.4% のものを用いた。フッ素化される試料としてはすでにそのフッ素化反応の様子が明らかになっている²⁾、プロピオン酸プロピルを使用した。これは常法により合成したものを、精留によって精製した。

電極材料はアルミニウム、鉄(軟鉄)、コバルト、ニッケル(約 99.5%)、モネル(ニッケル分、約 65.8%)、ステンレス(ニッケル分、約 9.8%)、銅、亜鉛、銀、鉛であり、このうちコバルト、銀を除き、いずれも厚さ 0.5 mm の板である。コバルトおよび銀の場合は、銅板上にそれぞれの金属を約 0.013 mm および 0.012 mm の厚さにメッキしたものをを用いた。また比較のため、銅板上にニッケルを約 0.01 mm の厚さにメッキしたのもを使用した。

電極は既報²⁾に示したものと同一ように陽極 8 枚、陰極 9 枚からなり、陽、陰極の有効面積はともに 9.2 dm² である。

* 名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町。

** 信州大学工学部工業化学科：長野市若里。

1) J. Burdon, J. C. Tatlow, "Advances in Fluorine Chemistry", M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe Ed. Vol. 1, Butterworths Scientific Publications, London (1960), p. 133.

2) 長瀬, 小島, 工化 64, 1397 (1961); S. Nagase, R. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 1468 (1961).

3) 長瀬, 馬場, 小島, 工化 64, 2126 (1961); 65, 38 (1962); 65, 1183 (1962); S. Nagase, H. Baba, R. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 1907 (1962); 36, 29 (1963).

表1 ニッケルおよびモネル以外の金属を陽極とした場合

実験 番号	極 板		浴 電 圧, 電 流 な ど
	陽 極	陰 極	
1	アルミニウム	アルミニウム	電流は全く流れない。
2	鉄	鉄	8~9 V で 2~6 A の電流が流れる。しかしフッ素化反応は行なわれない。すなわち二フッ化酸素の生成は認められない。
3	コバルト	ニッケル	5~6 V で 4~5 A の電流が流れる。二フッ化酸素は生成しない。陽極は侵される。
4	ステンレス	ステンレス	4~6 V で 25~30 A の電流が流れる。二フッ化酸素は生成しない。陽極がいちじるしく腐食され影響する。陰極も侵される。
5	ステンレス	ニッケル	7~8 V で 0.3 A の電流が流れる。二フッ化酸素の生成が認められる。陽極が(4)と同じく侵される。
6	銅	銅	最初 6~8 V で 1~2 A の電流が流れるが、ただちに止まる。
7	亜鉛	亜鉛	最初 5~8 V で 0.5 A の電流が流れるが、ただちに止まる。
8	銀	ニッケル	0.1~0.2 V で 22~30 A の電流が流れる。二フッ化酸素の生成は認められない。陽極はいちじるしく侵される。
9	鉛	ニッケル	0.1~0.3 V で 20~30 A の電流が流れる。二フッ化酸素は生成しない。陽極はもっともいちじるしく侵され、電解槽中に多量の白色フッ化鉛の沈殿が生成する。

表2 ニッケルおよびモネルを陽極とした場合*1

実験 番号	極板		浴電圧 (V)	R _F COONa						
	陽極	陰極		収量 (g)	存在比 (wt%)		収率 (mol%)			電流 効率 (%)
					CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	CF ₃ COONa	C ₂ F ₅ COONa	合計	
1	ニッケル	ニッケル	4.8→5.6	7.3	7.3	93	4.5	42.4	46.9	18.9
2	ニッケル*2	ニッケル	4.9→5.5	7.0	7.1	93	4.2	40.7	44.9	18.0
3	ニッケル	ステンレス	4.7→5.5	7.8	5.8	94	3.9	45.7	49.6	20.2
4	ニッケル	鉄	4.9→5.7	7.5	7.4	93	4.7	43.5	48.2	19.5
5	ニッケル	銅	4.8→5.7	7.2	7.6	93	4.7	41.8	46.5	18.7
6	ニッケル	モネ	4.9→5.5	7.8	5.7	94	3.8	45.8	49.6	20.2
7	モネ	モネ	7.5→9.0	6.0	10	90	5.1	33.7	38.8	15.5
8	モネ	ニッケル	7.1→8.5	5.7	9.8	90	4.8	32.0	36.8	14.8
9	ニッケル	アルミニウム	5.8→6.5	0.6	17	83	0.9	3.1	4.0	1.6
10	ニッケル	亜鉛	5.0→7.0	1.4	14	86	1.7	7.5	9.2	3.6
11	ニッケル	鉛	5.5→6.0	0.2	28	72	0.5	0.9	1.4	0.5

*1 材料採取量・10g

*2 陽極は銅板

*1 試料採取量: 10 g

*2 陽極は銅板にニッケルをメッキしたものである。

実験装置は既報²⁾のそれと同じであり、ニッケル製電解槽、還流冷却器、フッ化ナトリウム管などからなりたっている。

2.2 実験方法

まず無水フッ化水素酸約 1 l を電解槽に導入したのち、室素気流下で電流を通じ、電流、電圧の関係を調べた。このとき、もしフッ素化反応が進めば、無水フッ化水素酸中に混在す微量の水がフッ素化され、二フッ化酸素が発生する。これをヨウ化カリウム試験紙片の変色により観察した。フッ素化反応がさらに進めば、一例としてニッケル極の場合、25 A の電流を通じながら、槽電圧が 5.7 V になるまで電解し、水分を除去したのち、室素ガスを通ずるのをやめ、ついでプロピオン酸プロピル 10 g を加え、陽極電流密度 2.2 A/dm²、浴温 5~6°C で 67 A・hr 電解した。生成したペルフルオルカルボン酸フルオリドは既報²⁾に述べたと同じような方法で、ペルフルオルカルボン酸とし、さらにナトリウム塩として採取し、その組成は赤外吸収スペクトルにより分析した。

3 実験結果および考察

陽極がニッケル、あるいはモネルの場合のみフッ素化反応は正常に進んだ。他の金属の場合は電流がほとんど流れないか、または流れてもフッ素化反応は起こらず、あるいは、はなはだしく腐食され、実際の使用には耐えないなどのことが明らかになった。一方、陰極としては鉄、ステンレス、銅なども有用であることがわかった。これらの結果を表 1, 2 に示した。

表 1 において、ニッケルを含んだ合金であるステンレスのみが、二フッ化酸素を生成していることは興味のあることである。

表 2 においては、実験 (9), (10) を除き、いずれも陽極電流密度 2.2 A/dm²、浴温 5~6°C で 67 A・hr 電解を行なった。浴 A/dm²、通電量は 34 A・hr であり、また実験 (10) では陽極電流密度 1.6 A/dm²、通電量は 60 A・hr であった。表中に示した

電圧が高くなりすぎたため、実験 (9) では、陽極電流密度 0.8 電流効率は、試料中の水素がフッ素で置換されるのと、置換された水素がフッ素と結合してフッ化水素となるに必要なフッ素を、F⁻ の放電によって生成するに要する理論電気量をもとにして計算した。すなわち、1 mol のプロピオン酸プロピルをフッ素化して、2 mol のペルフルオルプロピオン酸ナトリウムをうるためには、12 mol のフッ素が必要となるわけである。

電解フッ素化反応は陽極反応であり、表 2 より明らかなように、ニッケルを陽極とした場合は、ステンレス(侵される)、鉄、銅、モネルなどの陰極は、ニッケル陰極の場合と同じように有用であることがわかる。また、ニッケル分の多いニッケル合金のモネルは、ニッケル極と同じように、フッ素化反応を進めていることは注目される。しかしながら、モネル陽極の場合は浴電圧がいちじるしく高く、かつペルフルオルカルボン酸ナトリウムの収率は、ニッケル極の場合にくらべやや低く、またトリフルオル酢酸ナトリウムの存在比が増加している。このことより、モネル陽極の場合は反応がやや激しく進み、試料の炭素-炭素結合の断裂がより多く起こったことが推察される。

表 2 の実験 (9), (10), (11) において、陰極のアルミニウム、亜鉛、鉛はかなり侵される。またペルフルオルカルボン酸ナトリウムをわずかに与えたのみであり、一方、トリフルオル酢酸ナトリウムの存在比が増大している。これらの金属のフッ化物の無水フッ化水素酸に対する溶解度は低く⁴⁾、これらがフッ素化反応をとくに接触したとも考えられない。このような結果を与えた理由は明らかではないが、陰極の材質も電解フッ素化反応で重要な役割りを果たしていることがわかる。

以上の結果から明らかであるが、本実験で試みた金属陽極のうち、ニッケルおよびニッケル合金のみが、フッ素化能を示した。

4) A. W. Jache, G. H. Cady, J. Phys. Chem. 56, 1106 (1952).

このことより、電解によるフッ素化反応の機構を推論してみたい。

さて、フッ化カリウムと無水フッ化水素酸の混合浴から、フッ素ガスを発生させるさいの陽極としては、上記電極材質のうちではニッケルのみが有用であることをここで注目すべきであろう。また、電解フッ素化反応の様式は、フッ素ガスによる直接フッ素化反応のそれと多くの類似点が見られる。たとえば、両者とも反応生成物として大部分ペルフルオル化合物を与え、また重合あるいは裂断などの反応を伴う。一方、直接フッ素化反応とくらべて、電解フッ素化反応は非常に穏やかに進む。これは、後者の場合、試料がフッ素に対してきわめて不活性な無水フッ化水素酸中に低濃度で溶解した状態で、かつ電解による生成ガスにより、かなりかきまぜられながら、比較的低温でフッ素化をうけ、また反応熱の除去も十分すみやかに行なわれるためと思われる。これらのことから考えて、電解フッ素化反応では、ニッケル陽極によりフッ素原子、あるいは分子が生成し、これが非常に穏やかな条件下で、直接フッ素化反応と同じような、フリーラジカル機構で反応が進むものと推察される。陽極より生成したフッ素は、無水フッ化水素酸中の微量の水、あるいは試料とただちに反応するた

め、これらの反応体が存在する間は、電解槽外へのフッ素ガスの発生は観察されないであろう。

コバルト、銀などは電解フッ素化反応で陽極となった場合、それぞれ最高次のフッ化物を生成するものと考えられる⁷⁾。これら高原子価金属フッ化物は、フッ素化剤として非常に有用なものであるが、電解フッ素化反応のような条件下では、なんらのフッ素化能も示さない。このことから、ニッケルの場合も単なるニッケルのフッ化物が、フッ素化反応を行なっているとは考えられない。

しかし他方、ニッケル陽極の表面にフッ素を放ちやすい不安定な多価ニッケルのフッ化物が生成し、これがフッ素化作用をするという議論など⁸⁾については、以上の実験結果のみからは否定することはできない。

(昭和 38 年 3 月 31 日、日本化学会第 16 年会講演)

無水フッ化水素酸は大阪金属工業株式会社から寄贈をうけた。記して謝意を表する。

5) 1) の p. 160.

酸化鉄小粒の水素による還元反応†

(昭和 38 年 1 月 16 日 受理)

森 山 昭*

酸化鉄(Ⅲ)の 3~12 mm 粒径試料を 265~315°C の低温で還元した。この反応は適当な条件で、(イ) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 、(ロ) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ と段階的に進行しうが、上述の低い反応温度域では少なくとも(イ)の過程の進行後期に(ロ)の過程が出発すると考えられた。

著者らはこの現象を平衡関係から考察し、反応の 2 段階進行を説明した。また、第 1 段(イ)の過程について、適当な条件では一応、(イ)の過程が単独に進行しているとの仮定にたつて、その速度式を検討した。その結果、誘導期は(1)式、反応主期は(2)式であらわされる自己触媒反応で、還元相/未還元相間の界面化学過程によって律速されることを知った。

$$\frac{dx}{dt} = kx^n, \quad n = 0.571 \quad (1)$$

反応の活性化エネルギーは 33 kcal/mol である。

$$\frac{kt}{r_0(1-\epsilon)} = 1 - (1-x)^{1/3} \quad (2)$$

1 緒 言

酸化鉄(Ⅲ)を水素で還元するさい、いったん、ヘマタイトからマグネタイトへのほぼ定量的な反応の進行完結をまわって、金属鉄生成反応が進行する現象は、Taylor¹⁾以来、反応温度が 350°C ていど以下、かつ、普通、粉末状酸化鉄をもちいたばあいは、多くの研究者²⁾によって、認められるところである。

すなわち

† 本報を「酸化鉄の還元に関する工学的研究(第 6 報)」とする。

* 大阪市立大学工学部応用化学科：大阪市北区南扇町。

1) G. B. Taylor, H. W. Starkweather, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2314 (1930).

2) たとえば、(イ) F. Olmer, *J. Phys. Chem.* 47, 317 (1943); (ロ) W. A. Lloyd, N. R. Amundson, *Ind. Eng. Chem.* 53, 19 (1961).

3) 矢野、森山、井本、*工化* 65, 485 (1962).

著者らも粉末状酸化鉄³⁾および、空孔率 50% ていどの小球状酸化鉄⁴⁾の水素による還元反応において、同様の事実をみとめた。

(イ)式でしめされる第 1 段の反応過程は Fe_2O_3 中の O 原子が 9 分の 1 だけ失われるのであるから、還元率は 11.1% で終了すべき過程である。このため、還元反応の全過程からみて、(イ)の反応は短時間に終了する。じっさい、そのとおりである。

従来、第 1 段(イ)の過程の速度論については、第 2 段(ロ)のそれにくらべて報告されるところが少ないのであるが、発表されたものにおいても、述べるところがこたっている。Rostovtsev ら⁵⁾は(イ)の過程は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 変態をへて Fe_3O_4 にいたる自己触媒過程であることを膨張率の測定からしめし、反応の活性化エネルギーの値が 17.70 kcal/mol であることをのべている。

4) 井本、森山、*工化* 65, 1324 (1962).

5) S. T. Rostovtsev, A. P. Em. *Chem. Abst.* 49, 11521 (1955); 50, 3171 (1956); S. T. Rostovtsev, *Chem. Abst.* 52, 11688 (1958); 53, 1018 (1959).