が重要な因子であると推定される。(3) 間隔法は爆薬の使用量が少なく、しかも大量の試料を処理するのに適し、かつ、その実施技術は爆発加工の進歩に伴い、長足の発展を遂げている。したが

って本報で述べた衝撃前処理の採用は金属炭化物の製造分野において一つの有利な中間工程に発展し得ると思われる。

酸化鉄のヒドラジン分解量に対する沈殿熟成および焼成の効果^{*1}

(昭和40年10月19日受理)

古市 隆三郎・佐藤 教男・岡本 剛^{*2}

硝酸鉄(Ⅲ)溶液とアンモニアを用いて生成した沈殿酸化鉄は、沈殿熟成の時間が長いほど吸着水量が減少する。吸着水量と酸化鉄によるヒドラジン分解量との関係を、熟成時間および焼成温度のことなる各種試料について検討した。その結果、ヒドラジン分解量は熟成時間が長いほど小さく、また焼成温度が200~250°Cにおいて最大になること、さらに110°Cで焼成した熟成時間のことなる試料では、吸着水量(mol/g-Fe₂O₃)と分解量(mol/g-Fe₂O₃)との間に比例関係があることを見出した。

これらのことから、吸着水は酸化鉄中の活性点を形成すること、吸着水量は活性点の数(N)に対応することを推定した。さらに、 $2 \times (\text{ヒドラジン分解量}) [\text{mol/g-Fe}_2\text{O}_3] / \text{吸着水量} [\text{mol/g-Fe}_2\text{O}_3]$ なる量(R)を導入すると、酸化鉄の単位表面積当りのヒドラジン分解量が(N) $\times$ (R)の関係を満足することを示した。

1 緒言

沈殿法によって生成した酸化鉄は長時間熟成すると、無定形から結晶酸化鉄に構造が変化する。さらに酸化鉄中の吸着水量は熟成時間とともに減少し、結晶水は増加することが見出された¹⁾。このような沈殿酸化鉄の熟成による構造ならびに含水量の変化が、酸化鉄の酸溶解性に対して大きな影響を与える²⁾。すなわち、熟成時間が長いほど酸化鉄の酸溶性は減少し、また、熟成酸化鉄では200~250°Cの温度で焼成した時に、酸溶性は最大となり、さらに溶解速度は放物線則にしたがう。前報³⁾においては上述の酸溶解反応は溶液中のプロトンと酸化鉄中の酸素との反応であることを指摘した。しかし酸化鉄の熟成時間と焼成温度の相違とによって溶解速度が変化することから、酸化鉄中にある個々の酸素はプロトンとの反応性において同等ではないと考えられる。

本報では、沈殿酸化鉄の熟成と焼成とによる化学反応性の変化の内容を検討するために、酸化鉄中の反応性に富む、いわゆる活性酸素の量を求めることを目的とした。

金属炭化物の活性酸素量を評価するために各種の方法が提案されているが^{3,4)}、乾電池の減極剤としての二酸化マンガン⁵⁾の活性酸素を評価する方法として福田⁴⁾が提案した、ヒドラジン分解法を採用した。

一方、ヒドラジン塩は缶水中の酸素を除去して、缶壁鉄材の腐食を防止するための脱酸素剤の一つとして近年広く用いられている。しかし Tikkanen⁵⁾は通常、腐食に対して抑制剤と考えられているヒドラジンがある場合には促進剤となることの実例を示し

た。この場合には何らかの原因で生じた缶壁上の3価の鉄炭化物が缶水中のヒドラジンによってマグネタイトに還元される。このマグネタイトが缶壁に綿状に点在していて、カソードとなり、一方、缶の金属鉄がアノードとなって腐食が進行するとした。そこでどのような条件下で生成した酸化鉄がもっとも還元されやすいかを推定するために、Tikkanenは沈殿法で生成した水酸化鉄(Ⅲ)を100°Cから1000°Cまでの各種温度で焼成し、これを缶壁に生成する酸化鉄のモデル物質とみなして、ヒドラジンとの反応性を研究した。

その結果、200~250°Cで焼成した場合に最も多くのマグネタイトが生成されることをX線の実験によって示した。このことは本実験の結果と一致する。

2 実験方法

2.1 試料

試料の生成法および熟成、焼成の方法は前報¹⁾と同様である。

2.2 ヒドラジン分解セル

使用したヒドラジン分解用のセルは図1に示した。試料0.5g

をAに入れ、Bにはアルカリ性硫酸ヒドラジン溶液20mlを入れる。セル全体を真空デシケーター内で減圧にすると、水封管bを通してセル内の空気が除去される。次にコック1を通して脱酸素した純窒素ガスを流して残留空気を窒素で完全に置換する。その後Bの溶液をAの試料室に押し流して反応を行なわせる。反応は攪拌せ

図1 ヒドラジン分解用ガラスセル

*1 本報を「酸化鉄の物理化学的性質に対する沈殿熟成の影響に関する研究(第3報)」とする。

*2 Ryusaburo FURUICHI, Norio SATO, Go OKAMOTO 北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北12条西8丁目。

1) 古市, 佐藤, 岡本, 工化, 68, 1175 (1965).

2) 古市, 佐藤, 岡本, 工化, 68, 1178 (1965).

3) 小林, 柴田, 旭硝子工業技術奨励会報, 5, No. 1 (1959).

4) 福田, 電気化学, 27, 204 (1959).

5) M. H. Tikkanen, *Werkstoffe und Korrosion*, 13, 351 (1962).

ずに 35°C の恒温槽内で行なった。反応後、すり合せ C にとりつけた 15 G-4 のガラスフィルターで溶液と試料をロ別し、ロ液を分析に供する。

2.3 ヒドラジン溶液の調製および分析法

ヒドラジン溶液の組成は福田の方法⁴⁾に従って、0.5 N の NaOH 溶液 15 ml と 0.1 mol の $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液 5 ml の混合溶液である。ヒドラジン溶液の分析は次のように Kolthoff⁶⁾の方法によったものである。 $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{SO}_4$ と NaOH 混合溶液 10 ml を採り、当量の硫酸で中和した後に約 1 g の NaHCO_3 を加えて pH を調整する。この溶液を 0.1 N のヨウ素溶液で滴定してヒドラジンの濃度を求める。

酸化鉄とヒドラジンとの反応量は反応前後の溶液の濃度差から計算した。

3 実験結果

3.1 ヒドラジン分解量の時間的变化

まず、ヒドラジン分解反応の最終到達分解量を知るために、反応量の時間的な変化を測定した。試料は非熟成で 110°C 焼成の酸化鉄である。その結果を図 2 に示した。縦軸は 1 g の試料によって分解されたヒドラジンのモル数、横軸は反応時間である。

図 2 分解量と反応時間との関係

試料：非熟成，110°C 焼成 反応温度：35°C

分解量は 24 時間から 72 時間まで徐々に増加しているが、72 時間の分解量は 24 時間のそれと比べて 10% 程度大きいのみである。従って以後の測定はすべて 24 時間後の分解量で比較することにした。なお、再現性を確かめるために、24 時間の分解反応を 2 回行なった結果は図に示したように 5% 以内で一致する。

3.2 ヒドラジン分解量に対する酸化鉄の熟成および焼成の影響

次に、熟成時間と焼成温度のことなる各試料を用いて、24 時間後の分解量を測定した結果が図 3 である。図 3 から、試料酸化鉄の熟成時間が長いほど分解量は減少すること、また、焼成温度に対しては、56 日間熟成した場合を除いては 200°C で最大値を示し、以後は焼成温度の上昇とともに分解量は減少し、400°C では熟成時間によらずほぼ同じ値となることがわかる。

図 3 における分解量は試料 1 g に対する値であるが、前報¹⁾で示したように、酸化鉄の比表面積は熟成時間と焼成温度とによって変化するので、図 4 には単位表面積当りの分解量として表わした。この結果から、56 日間熟成した試料を除いては、焼成温度が

図 3 分解量に対する熟成と焼成の効果

○：非熟成 ●：15 日熟成 □：28 日熟成 ●：56 日熟成

図 4 分解量に対する熟成と焼成の効果

記号は図 3 と同じ

200~250°C で分解量は最大となることがわかる。

4 考 察

Feitknecht⁷⁾、福田⁸⁾はアルカリ性ヒドラジン溶液中において、二酸化マンガンは、還元されて MnOOH になるが、この反応は

であることを示した。Tikkanen⁵⁾は酸化鉄の場合には、マグネタイトに還元されることを X 線的に確認した。従って、酸化鉄とヒドラジンとの反応を (1) 式と同様であると仮定するならば、反応は次の (2) 式であると推定できる。

(1)、(2) 式において電子とプロトンはヒドラジンによって供給される。

福田⁸⁾は pH が 5 の溶液中では $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{SO}_4$ と NaOH は次の反応を行なうとした。

7) W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, XLIII 1947 (1960).

8) 福田, *National Technical Report* (松下) 3, 1 (1957).

6) I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 2009 (1924).

(3) 式において生じた $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ は水溶液中では次のように解離平衡にある。

ここで水溶液中では解離定数 (K_1, K_2) の値が小さいために、ほとんど分子として存在するが、しかし NaOH 濃度が高い場合には (4) 式の解離平衡は右へ移行するとしている。

従って、酸化鉄の硫酸ヒドラジン溶液中における反応は、主として $N_2H_5^+$ イオンと酸化鉄との反応と考えられる。また、さらに酸化鉄とヒドラジン溶液を接触させると明らかにガス発生が見られることから、この反応は次式に従うものと思われる。すなわち

である。総括反応としては、(2) と (5) 式を組合せると、

である。従ってヒドラジン 1 分子の分解量は酸化鉄中の活性酸素原子の 2 個に対応することになる。

図 3, 図 4 から、活性酸素量は熟成時間が長いほど減少し、また 200~250°C で焼成した場合に最大となる、さらに 400°C で焼成すると熟成時間の相違によらずほぼ同じ値となることがわかる。

このような活性酸素量に相違をもたらす原因として、酸化鉄の結晶性と、含まれる不純物、特に含水量の相違が考えられる。乾電池用の二酸化マンガンの場合にも、含有水分の多いものが、その減極能が良好であるという事実は見出されている⁹⁾。

前報¹⁾ で示したように、沈殿酸化鉄の結晶化反応は熟成時間および焼成温度の上昇とともに進行するので、ヒドラジン分解量は熟成時間が長いほど小さいこと、また 400°C で焼成すると、この分解量がほぼ同じになることから、酸化鉄の結晶化が進行するほど、ヒドラジン分解量は小さくなると考えられる。しかし、酸化鉄の結晶化は焼成温度の上昇とともに進行するにもかかわらず、200~250°C で焼成した場合に分解量が最大になっている。従って、酸化鉄の結晶性のみで分解量の変化を説明することはできない。

次に、酸化鉄の含水量と分解量との関係について考察する。前報¹⁾ で示したように含水量は表 1 のように熟成時間によって変化する。しかも、その中の結晶水は熟成時間とともに増加するが、吸着水^{*3}は逆に減少する。このことから、もし酸化鉄中の水分とヒドラジン分解量との間に何らかの相関があるとするならば^{*4}、酸化鉄の熟成時間が長いほど分解量が減少することから、結晶水はヒドラジン分解反応に対して不活性であり、吸着水が活性な水分と考えられる。そこで 110°C で焼成し、熟成時間のことなる各種酸化鉄の吸着水量とヒドラジン分解量との関係を図示すると図

表 1 酸化鉄の熟成時間と含水量との関係

熟成時間 (day)	0	15	28	56
含水量 (%)				
全含水量	12.2	9.9	9.3	9.4
結晶水量		1.7	2.8	3.0
吸着水量	5.3	4.0	3.1	2.9

図 5 吸着水量とヒドラジン分解量の関係

100°C 焼成、記号は図 3 と同じ

5 の結果となる。横軸の吸着水量は $\text{mol/g-Fe}_2\text{O}_3$ で示した。この図から吸着水量とヒドラジン分解量の間には比例関係があることがわかる。しかし 56 日間熟成した試料では、先にヒドラジン分解反応に対して活性であると仮定した吸着水を含有するにもかかわらず分解量は 0 である。このことから、吸着水が活性を与えるという仮定が妥当であるとしても含まれる吸着水のうちの一部がヒドラジンとの反応に関与するものと考えられる。

一方、試料を 200~250°C の温度で焼成すると、ヒドラジン分解反応に対して活性と考えられる吸着水は脱離し、不活性と考えられる結晶水のみが酸化鉄中に残ることになる。それにもかかわらず、図 3 に示したように分解量は焼成温度が 200°C で最大になっている。このことから、酸化鉄に含まれている吸着水そのものがヒドラジン分解反応に対して活性ではなく、水が結合している所に存在する酸素が活性を有するものと考えられる。

Glemser¹⁰⁾ は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 系の IR スペクトルを測定した結

図 6 Mulay¹¹⁾ によって提案された含水酸化鉄 (III) の構造

- 10) G. O. Glemser, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 297, 174 (1958).
 11) L. N. Mulay, "Advances in the Chemistry of Coordination Compound", (1961), p. 520.

9) 佐々木, 小沢, 電気化学, 25, 115 (1957).

*3 吸着水は前報¹⁾ で示した DTA 曲線において, 170°C の吸熱ピークに対応する水分であり, 結晶水は 300°C の吸熱ピークに対応する水分と定義した。(S. K. Bhattacharyya, *Advances in Catalysis*, IX (1957))

*4 乾電池用二酸化マンガンの場合は, 含水量とヒドラジン分解量ならびに減極能との間に相関性が認められている。(福田, 電化, 28, 67 (1960) および佐々木, 小沢, 電化, 25, 115 (1957))

果, Fe_2O_3 中の吸着水は OH の形で存在することを示している。また, Mulay¹¹⁾ は含水酸化鉄の構造を図6のように推定している。

これらのことから, 焼成による水の脱離反応は, 前報においても推定したが¹⁾

のように考えられるので, この場合に水の脱離にともなって $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ となる酸素がヒドラジン分解反応に対して活性であると仮定する。そうすると酸化鉄 1g 中の活性酸素の数は焼成の前後で変化しないことになり, また焼成前の酸化鉄中の吸着水量は潜在的な活性点の数に相当することになる。しかし, 同一時間熟成した試料については焼成温度を変化させても, 1g の酸化鉄中の活性点の数は変化しないはずであるにもかかわらず, 200°C で焼成するとヒドラジン分解量は最大になる(図3)。このことは吸着水にもとづく活性酸素のうちで, ヒドラジンを分解しうる, 試料 1g 中の活性酸素数が焼成温度の相違によって変化することを示していると思われる。活性酸素がヒドラジンを分解しうるか否かは, 酸素とその周囲にある鉄原子との結合の強さに依存し, ある値以上に結合力が大きいと, ヒドラジンを分解しえなくなると推定される。このことは, 前述のように吸着水を含む酸化鉄でもヒドラジン分解量が0になる場合(図3)があることから, 酸化鉄に含まれる各吸着水は $\text{Fe}-\text{O}$ 結合の強さに対する寄与が異なり, 吸着水のうちの一部がヒドラジンとの反応に関与する活性酸素を与えるということを示しているものと考えられる。一方, 吸着水量が活性酸素の数に対応するとしたが, 酸化鉄中に含まれる吸着水のうち, 活性酸素を与える吸着水が, 酸化鉄中において, 結合の強さという意味で, どのような結合状態にある吸着水に対応するか^{*5}, 本実験においては明らかでないので, 1 個の吸着水(活性点)が分解するヒドラジンの分子数を全吸着水に割りつけた平均値(R)をもって以後の考察を進めることにする。ここで R は吸着水量が活性点の数に等しいとした時に, 活性点 1 個が分解するヒドラジン分子数の平均値を与えることになる。 R は以下のようにして推定した。

(7)式から酸化鉄中の吸着水 1 分子は 1 原子の活性酸素に対応することになる。もし, この酸素の活性度が高く, (6)式に従ってヒドラジン分解反応を行なうならば, 1/2 分子のヒドラジン分解量に対応するから, 従って吸着水 1 分子は 1/2 分子のヒドラジンに相当する。そこで吸着水は酸化鉄の粒子全体に均一に分布しているものと仮定し, 次式で R を示すことにする。

$$R = \frac{2 \times (\text{ヒドラジン分解量}) [\text{mol/g-Fe}_2\text{O}_3]}{\text{吸着水量} [\text{mol/g-Fe}_2\text{O}_3]}$$

表2には各試料酸化鉄の R の値を示したが, R は熟成時間とともに減少し, さらに焼成温度が 200~250°C で最大値となる。

次に図4では, 単位表面積当りのヒドラジン分解量^{*6}として示したが, 上の議論から反応量は活性点の数(N)と活性点 1 個当

*5 吸着水の結合状態については, さらに検討を要する。

*6 図4から, 分解ヒドラジン数は表面積当り, ほぼ $1 \sim 4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の範囲にある。また酸化鉄表面の酸素数は $10^{14} \sim 10^{15}/\text{cm}^2$ 程度である。吸着水量から算定すると吸着水が結合している酸素数(活性点)は全酸素数の 1/10 くらいであるので, 活性酸素数と, 分解ヒドラジン数が, 単位表面積当りでほぼ等しくなる。このことから分解量は酸化鉄表面で行なわれる分解反応の量に比例していると推定した。

焼成温度 (°C) 熟成時間 (day)	R				
	110	200	250	300	400
0	6.51×10^{-2}	6.73×10^{-2}	7.00×10^{-2}	3.94×10^{-2}	0.92×10^{-2}
15	4.27×10^{-2}	4.52×10^{-2}	3.75×10^{-2}	1.91×10^{-2}	0.95×10^{-2}
28	2.33×10^{-2}	4.44×10^{-2}	4.12×10^{-2}	2.55×10^{-2}	1.45×10^{-2}
56	0	1.04×10^{-2}	1.65×10^{-2}	1.41×10^{-2}	1.53×10^{-2}

図7 表面積に対する熟成および焼成の効果
図中の数字は熟成時間(day)を示す
記号は図3と同じ

りの分解ヒドラジン数(R)の積として表わされるので, 積の値が図4の傾向を示すものといえる。

前述のように, 活性点の数(N)は吸着水量によって表わされるとしたが, 吸着水量は熟成時間とともに減少している(表1)。一方, 350°C 以下の温度で焼成した試料の比表面積の値も同様の傾向¹⁾を示している(図7), 同一温度で焼成した各試料については単位表面積当りの活性点の数(N)は熟成時間の相違によらず, ほぼ等しいと仮定する。次に前述のように同一時間熟成した酸化鉄は焼成しても試料 1g 中の(N)は変化しないとした。従って, 比表面積の値は焼成温度の上昇とともに減少¹⁾するから(図7), 単位表面積内の N は焼成温度と共に増加する事になる。

ここで表2の R , 図4の単位表面積当りの分解量および活性点数 A および N を用いると, $A=R \cdot N$ の関係が成立するはずであ

図8 分解量と活性度との関係
図中の数字は焼成温度を示す
記号は図3と同じ

るから、また N の値を等しいと仮定したので、同一温度で焼成し熟成時間のことなる試料についての各 R と A をプロットすれば直線関係が得られるはずで、直線の勾配が N の値を示すことになる。また N の値は前述のように、焼成温度の上昇とともに大きくなるから、直線の勾配も焼成温度の上昇とともに大きくなることが予想される。図 8 には R と A の関係を示したが、上記の関係がほぼ満足されている。

表 2 に示した R の変化については次のように考えられる。酸化鉄の重合度は熟成時間が長いほど進行していると予想されるから、図 6 のような構造において、橋渡しの結合をしている水の割

合が重合体構造の中に組み入れられている水の割合に比べて少なくなり、その結果、酸素が吸着水と結合していても、Fe-O の結合力が大きいために、 R が小さくなるものと推定される。次に焼成した場合には、(7) 式の脱水反応によって活性酸素を生ずるが、200~250°C といった酸化鉄が結晶化しはじめる温度範囲では活性酸素と周囲の鉄原子との結合力が弱くなり、さらに焼成温度を高くすると、活性酸素は酸化鉄の結晶化が進行するとともに、鉄原子との結合力が強まり、 R が低下するものと推定した。

(本報の一部は日本化学会第 17 年会 (1964) にて発表した)

酸化鉄のヒドラジン分解速度に対する沈殿熟成および焼成の効果^{*1}

(昭和 40 年 10 月 19 日 受理)

古市 隆三郎・佐藤 教男・岡本 剛^{*2}

硝酸鉄 (Ⅲ) とアンモニアを用いて生成した沈殿酸化鉄を 0, 15, 28, 56 日間 25°C の水中で熟成し、100°C で乾燥後に 110, 200, 250, 300°C の各温度で 10°C/min の加熱速度で焼成した。これらの各種酸化鉄試料を用いて硫酸ヒドラジンの NaOH 性溶液中における分解速度を測定した。分解反応は $N_2H_5^+ + 2[O]_{\text{oxide}} = N_2 + 2H_2O + H^+$ であるとし、生成する N_2 の量を測定して分解速度を求めた。

分解速度は放物線則に従い、見掛けの活性化エネルギーは、多くの場合 10~13 kcal/mol の値となった。分解速度定数 (k) とヒドラジン濃度 (c) との関係はほぼ $k = 5c/1 + 30c$ となる。

これらの結果から、律速過程は、 $N_2H_5^+$ または H^+ の酸化鉄粒子内への体積拡散であると結論し、 $M_t/M_\infty = 6(Dt/a^2\pi)^{1/2}$ (M : 時間 t および ∞ における分解量, D : 拡散定数, a : 酸化鉄粒子の半径) の関係を用いて、 D の値を計算した。 D は試料の熟成時間が長いほど小さく、200~250°C で焼成した場合に最大値となるが、ほぼ $10^{-21} \sim 10^{-22} \text{cm}^2/\text{sec}$ (35~45°C) の範囲内にある。

1 緒 言

金属酸化物の酸化還元反応は触媒反応、乾電池の電極活物質としての減極能、金属の乾式および湿式の腐食皮膜の物性、磁気材料の製造などと関係した重要な問題である。酸化鉄 (Ⅲ) の気相還元反応については鉄系触媒という立場から井本らの一連の研究が報告されている。一方、水ないしはプロトンの存在する系における金属酸化物の酸化還元反応について Feitknecht¹⁾ らは以下の機構を提出した。 $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ などの水酸化物の酸化反応は、固体内のプロトンが表面に拡散し $MeO_x(OH)_{2-x}$ なる化合物になることによって行なわれる。また $\gamma\text{-MnO}_2$ の還元反応は、表面からプロトンが固体内に拡散し $MnO_{2-x}(OH)_x$ を生成する反応であるとしている。従って水ないしはプロトンの存在する系における酸化還元反応は、プロトンの固体内拡散の速度によって支配されることになる。

著者らは前報²⁾ において、熟成時間および焼成温度のことなる各種酸化鉄についてヒドラジン分解量の測定を行ない、その結果、酸化鉄中に存在する水が活性点を形成することを推定した。

一方、Tikkanen³⁾ は、酸化鉄がヒドラジンにより還元されて、

マグネタイトになることを X 線の研究の結果示した。先に述べた Feitknecht の還元機構がこの場合にも正しいとするならば、酸化鉄によるヒドラジンの分解反応の速度は放物線則に従うことが予想される。しかし Tikkanen はヒドラジン分解速度は測定していない。また二酸化マンガンについて、福田⁴⁾ はヒドラジン分解率と反応時間との関係を測定しているが、分解速度の表式化は行っていない。

ラネーニッケルによる高濃度ヒドラジンの分解速度については Audrieth⁵⁾ らが測定し、分解率は時間に対して直線になることを報告している。さらに最近、Фролов⁶⁾ はゲルマニウム半導体上でのヒドラジン蒸気の分解反応速度について報告している。

本報ではヒドラジンの分解量を、分解反応によって生成するガス量で測定し、分解反応の速度を熟成時間と焼成温度を変化させて作った各種酸化鉄について測定した結果について報告する。

2 実験方法

2.1 試料

試料の生成法および熟成、焼成の方法は前報²⁾ と同様である。

2.2 実験方法

*1 本報を「酸化鉄の物理化学的性質に対する沈殿熟成の影響に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Ryusaburo FURUICHI, Norio SATO, Go OKAMOTO 北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) W. Feitknecht, "Reactivity of Solid" (1961), p. 234.

2) 古市, 佐藤, 岡本, 工化, 69, 1010 (1966).

3) M. H. Tikkanen, *Werkstoff und Korrosion*, 13, 351 (1962).

4) 福田, *National Technical Report* (松下), 3, (1957).

5) L. F. Audrieth, W. L. Jally, *J. Phys. Chem.*, 55, 524 (1951).

6) 触媒, 7, 214 (1965).