$$\tau_{av} = -\frac{1}{3} \cdot (0.724 \times 0.028 + 0.638 \times 0.093 + 0.3645$$

$$\times 0.872 + 0.1639 \times 0.007) \text{ MeV} = 0.1326 \text{ MeV} \quad (16)$$

ここで β 線は荷電粒子であることより、その放出エネルギーは、100% 吸収されると仮定し、また γ 線は電磁波であることにより、その吸収量は約 1% 程度と推定されるから、 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ 分子 1 個の壊変によって系内に吸収されるエネルギーは、

$$E_{av} = (0.1912 + 0.0013) \text{ MeV} = 0.1925 \times 10^6 \text{ eV} \quad (17)$$

したがって、熱分解反応中の系内での吸収エネルギーの総量は、近似的には式 (14), (17) より

$$(0.1925 \times 10^6) (2.593 \times 10^5) (68) = 3.394 \times 10^{12} \text{ eV} \quad (18)$$

ここで 100 eV のエネルギーの吸収による分子の崩壊の割合、すなわち G 値については、従来 Williams ら¹⁰⁾および Schindler¹¹⁾の研究報告があり、それによると C_2H_4 生成に関する値はそれぞれ 2.20 および 2.38 である。著者らは後者の値をもちいて系内の崩壊量を推算した。式 (18) よりその崩壊量は次のように求められる。

$$2.38 \times (3.394 \times 10^{12}) \text{ eV} / 100 \text{ eV} = 8.078 \times 10^{10} \text{ 個} \quad (19)$$

よってこの際の全反応系に対する割合は次のとおりである。

10) H. A. Gills, R. R. Williams, Jr., W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 17 (1961).

11) R. N. Schindler, *Radiochim. Acta*, 2, 69 (1963).

$$\{8.078 \times 10^{10} / (5.709 \times 10^{-6}) (6.025 \times 10^{23})\} \times 100 = 2.346 \times 10^{-6} \% \quad (20)$$

すなわち、放出エネルギーの反応系への影響も、ほとんど無視し得る量であることが認められた。

以上の検討結果から明らかなように、本実験条件下においては、放射性物質の使用によって反応速度は、ほとんど影響を受けないことがわかった。

5 結 語

本報は、ヨウ化エチルの熱分解反応の特徴を低圧領域においてその反応速度の圧力依存性を観測する目的のもとにおこなわれたものである。本報の特徴は低圧での反応速度の測定を可能にするために放射性物質をもちいることにより、かなりの精度で観測し得たことにある。なお、得られた結果に対する理論的な考察においても、著者らは興味ある結果を得ているが、その詳細は次報に譲ることにしたい。

(1965 年 10 月、日本化学会東北支部大会講演)

終りに臨み、本研究遂行にあたって放射性 ^{131}I を提供していただき、 $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ の合成および分析に御指導、御協力いただいた、東北大学金属材料研究所鈴木 進教授および反応系内での放射物質の挙動の考察にあたり、いろいろ御議論願った東北大学理学部塩川孝信教授に謝意を表する。また実験にあたっては、芳賀宏文氏の御協力を得た。付記して謝意を表する。

溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応における生石灰の反応性

(昭和 41 年 2 月 3 日 受理)

鳥 飼 直 親^{*1}・笹 本 忠^{*1}・首 藤 昭 郎^{*2}

溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応における、生石灰の反応性について研究を行なった。

反応装置は、試料を急熱、急冷できるように工夫された堅型タンマン炉を用い、アルゴン気流中、2000°C で、生石灰ブリックと黒鉛粒子 (10~20 メッシュ) との間で、反応を行なった。

生石灰試料は、産地の異なる 3 種類の石灰石から、15×15×25 mm の大きさに切り出したブリックを、1000°C と 1300°C で焼成して調製した。

カルシウム・カーバイド生成反応の結果では、同種の石灰石を 1000°C と 1300°C で焼成した生石灰試料の間には、その反応性に、ほとんど明確な差異は認められなかった。

また、異種の石灰石を 1000°C で焼成した生石灰試料を用いた場合にも、ほとんど似たような結果を得た。

しかし、後者の場合、カルシウム・カーバイドが溶融する段階において、その速度に多少の遅速の相違が認められた。

この現象は、生石灰試料中に含まれた不純物が、反応において融剤として働くために起こるものと思われる。

以上の結果について、解析と検討を行なった。

1 緒 言

一般に生石灰は、焼成温度によってその性質が異なり、高温で焼成されたものと、低温で焼成されたものとは、著しくその物理的、化学的性質が異なる。

また、石灰石を構成している、炭酸カルシウムの結晶状態、不純物の種類、量などによっても、生石灰の性質が影響されること

は、多くの研究によって明らかにされている。

したがって、このような生石灰の性状の相違が、高温におけるカーバイド生成反応に、いかなる影響を与えるかを知ることは、カーバイド工業で原料生石灰を製造するに当たって、重要な課題となっている。

このような見地から、著者の一人である鳥飼は、反応温度 1800°C の、固相のカルシウム・カーバイド生成反応における、生石灰の反応性について既に報告¹⁾しているが、この種の研究には、

*1 Naochika TORIKAI, Tadashi SASAMOTO 横浜国立大学工学部：横浜市南区大岡町。

*2 Akio SHUDO チッソ株式会社水俣工場：水俣市。

1) 鳥飼, 工化, 67, 780 (1964).

この他、向坊ら²⁾、田川ら³⁾、蓮見ら⁴⁾の報告がある。

しかし、これらはいずれも、焼成温度の異なる生石灰を用いて、1800°C 以下の固相で、カルシウム・カーバイド生成反応を行なったものか、あるいは、1400°C 位で起こる $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{Ca} + \text{CO}$ なる反応について、研究を行なったものである。

一方、カルシウム・カーバイドは、工業的には 2000°C 以上の溶融相で製造されているが、この溶融相の生成反応に関する研究は、技術的に困難だったため、従来ほとんど研究が行なわれていなかった。

ごく最近、鳥飼がこの種の問題について研究を行ない、溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応は、いわゆる固相反応とは、全く異なった形態で、反応が進行することを明らかにした^{5,6)}。

しかし、いまのところ、溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応における、生石灰の反応性そのものについては、いまだ全く研究は行なわれていないようである。

そこで著者らは、焼成温度の異なる生石灰や、産地の異なる石灰石より製造した生石灰を用いて、2000°C の高温における、溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応を行ない、固相から溶融相へと移行する反応の過程を追究し、これら生石灰の挙動を明らかにするとともに、カルシウム・カーバイド生成反応の機構に関する知見を得る目的で、本研究を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 生石灰試料 産地、外観、結晶状態の異なる、姫戸(天草島)、鶴木山(熊本県)、秋吉台(山口県)の3種類の石灰石を、それぞれダイヤモンドカッターで、15×15×25 mm のブリックに切り出し、焼成温度の影響をみるための実験では、姫戸産石灰石を 1000°C と 1300°C で3時間焼成して生石灰として使用し、また、石灰石の産地別の比較では、姫戸、鶴木山、秋吉台の3種類の石灰石を 1000°C で同じく3時間焼成して使用した。

試料生石灰1個の重量は約 8.5 g である。

表1に石灰石の分析値を示す。

表1 石灰石の分析値

	姫 戸	鶴 木 山	秋 吉 台
強熱減量	43.82	43.32	43.98
SiO ₂	0.15	0.58	0.11
Fe ₂ O ₃	0.002	0.03	0.04
Al ₂ O ₃	0.001	0.04	0.02
MgO	0.53	0.13	0.03
P ₂ O ₅		0.04	

つぎに、姫戸石灰石の焼成温度とカサ密度、収縮率の関係を図1に示す。これらの図は、従来報告されていた事実と同様な傾向を示しており、焼成温度が高くなるにしたがって、とくに1000°C から1300°C にかけてカサ密度、収縮率が著しい増加を示している。

なお、収縮率は石灰石の15×15×25 mm の一面に、インクで線を描き、焼成前後の2交点間の距離をコンパレータで測定し

図1 姫戸生石灰の焼成温度とカサ密度、収縮率との関係

—○—：カサ密度，—●—：収縮率

て求めた。

2.1.2 炭素材試料 生石灰と反応させる炭素質としては、日本カーボン(株)製の人造黒鉛 SEG-R より切り出したルツボと、同じ材質の電極棒を10~20 メッシュに粉碎して調製した黒鉛粒子の両者を、十分乾燥して水分を除去してから使用した。

黒鉛ルツボは既報⁵⁾で図示したように、内径 30 mm、外径 36 mm、深さ 60 mm、高さ 71 mm の円筒形で、重量は約 42 g である。

実際に反応を行なわせる場合は、図2に示すとおり、黒鉛ルツボ内に生石灰ブリックを立て、その周囲を黒鉛粒子で埋め、生石灰ブリックの上部が約 5 mm の厚さで、黒鉛粒子に覆われるようにして、炉内で反応させた。黒鉛粒子の重量は1回の実験に約 13.3 g を必要とした。

なお、ルツボ底には特級試薬炭酸カルシウムを 1000°C で焼成して得た生石灰の粉末を、0.1 g 平に敷きつめ、ルツボと生石灰ブリックとの接触が均一になるようにした。

図2 反応前のルツボ断面図
A：黒鉛ルツボ、B：生石灰ブリック、C：生石灰粉末、D：黒鉛粒子

この粉末生石灰は、反応を促進させる働きをすることは確かであり、著者らの実験では、粉末生石灰なしで 2000°C で 45 分間反応させても、ほとんどカーバイドは生成されない結果を得ている。

2.2 実験の概要

反応装置の主要部分は、タンマン炉とその上部に取りつけられた操作室からなっており、反応試料を炉内に急速に降下させて急熱し、また急速に炉外に引上げて急冷することができるよう工夫されている。

また、温度の測定は、光高温計と W/W-50% Mo 熱電対を併用して行なった。

反応はまず、アルゴンガスを炉内に 9.6 l/min の速さで流した

2) 向坊, 山中, 工化, 56, 232 (1953).

3) 田川, 菅原, 中島, 工化, 64, 1751 (1961).

4) 蓮見, 金井, 笠木, 電化協北陸支部大会講演集 (1961 年 10 月 6 日).

5) 鳥飼, 工化, 67, 1347 (1964).

6) 鳥飼, 工化, 68, 174 (1965).

から昇温させ、光高温計で測定したルツボ受台の温度が 2000°C を保つように操作する。

つぎに、生石灰試料と黒鉛粒子を入れた黒鉛ルツボを、上部の操作室から炉内に急速に降下させ、一定時間反応させた後、反応の進行に応じて、試料ルツボを急速に炉外に引上げて、急冷させるようにした。

反応後の試料については、重量減少、アセチレン発生量を測定し、反応率、収率、分解率を算出して解析を行なった。

反応装置の概要、反応温度の測定、実験操作および結果の解析方法等は、既報⁹⁾で詳細に述べたのと全く同じであり、重複するので、本報ではこれを省略する。

3 結 果

3.1 炉内のカルシウム・カーバイド生成反応の経過

図3に示す曲線は、図2に示した試料黒鉛ルツボを、2000°C の炉内に降下させた時、ルツボ台の中に包蔵されている熱電対が検出した起電力と、反応温度と反応時間との関係を示す曲線である。これは、電気炉に供給されている電圧、電流に変化がない限り、反応毎に毎回これとほとんど同じ曲線を描くべき、いわば標準起電力曲線であり、試料黒鉛ルツボは、このような温度変化を経過して、反応することを示している。

曲線上に記した反応温度は、黒鉛ルツボ内で、生石灰ブリックの代りに黒鉛ブリックを用いたほかは、図2と全く同じものを、2000°C の炉内に

図3 反応温度 2000°C における標準起電力曲線
(曲線上の数字は反応温度を示す)

降下させ、既報⁹⁾で詳述した方法により求めたものである。

なお、この場合起電力が、ルツボ降下前の値(この時のルツボ受台表面温度は 2000°C)に回復すると、光高温計で測定したルツボ内の黒鉛粒子表面の温度は、2025°C を示していたが、これは、ルツボ受台表面と、ルツボ内の黒鉛粒子とでは、アルゴンガスによる冷却効果や、光の反射などの条件が異なるため、このような結果が生じたものと思われる。

つぎに、炉内にルツボを降下させ、上部の視窓より反応の進行状態を観察した結果を述べる。

ルツボが受台に定着した後、約2分弱でルツボ内の黒鉛粒子は表面が均一な温度になり、各粒子の識別はできなくなる。そして3分を経過すると、ルツボ中央の径 10 mm 位の部分が、やや黒味をおびはじめ、約5分経過すると、この黒味をおびた部分の一部に、小さな穴が数個できるのが観察された。穴であるという確証はないが、多分、内部のガスが抜け出るために生じた穴であろうと思われる。

6分を経過すると、薄い煙が出始め、時間の経過とともに量を増し、10分から11分にかけて最高となる。

また、反応時間8分から9分にかけて、上記のルツボ中央の黒ずんだ部分は陥没し、径 10 mm 位の穴が生じ、周囲の黒鉛粒子がこの穴の中に転がり落ちるのが、明らかに認められた。

本実験では、生石灰ブリックを直接観察することはできないが、反応時間8分を経過して穴ができる時、生石灰ブリックの融解が始まるものと考えられる。

3.2 反応過程の試料断面図

反応の進行状態を観察するため、反応後の試料から、融着していない未反応黒鉛粒子を除去して、試料をルツボとともに縦半分にて切断した写真を図4に示す。

AからEまでの記号は、ルツボを炉内から引上げた点を示し、反応時間の短い順からつけた記号である。

A, B 点では、試料生石灰ブリックはルツボと融着していないので、ルツボのみを半切して、試料は切断しない外面をそのまま写真に示してある。

また、この図4は、姫戸産の石灰石を 1300°C で焼成した生石灰試料を用いて、一連の反応を行なった経過を示したものであるが、石灰石の産地および生石灰の焼成温度が異なっても、反応経過にはほとんど差がないので、他の石灰石については省略した。

この図4をみると、反応時間3分のA点では、生石灰ブリック

図4 反応過程の試料断面

は原形を保っており、若干の黒鉛粒子が表面に付着しているのが見られる。これらの黒鉛粒子はドライバーの先などで刮り落すことができるが、黒鉛粒子の付着していた跡は黒くなっている。

また、生石灰ブリックを割って内部を観察したところ、表面からブリックの内部に向かって、約 1 mm 位の部分が赤褐色に変色していた。そして、このような生石灰ブリックの変色は、反応時間の経過に対応して、順次ブリックの内部深く進行し、反応時間 7 分では、ブリック全体が赤茶褐色に変色していた。

これら変色した部分は、水と反応して若干のアセチレンを発生するところからみて、カルシウム・カーバイドの存在は間違いない。

また黒鉛粒子は反応時間の経過とともに、黒鉛粒子が互いに融着した状態で、生石灰ブリックへ付着する量が増加するが、反応時間 7 分頃までは、ほとんどブリックの融解は認められない。この黒鉛粒子の塊は、水と反応してアセチレンを発生する。しかし、粒子と粒子の接触面からのみガスは発生し、黒い粒子それ自体からは、アセチレンの発生は見られなかった。

さらに反応が進んで、反応時間 8 分の C 点に達すると、試料ブリックは融解を始め、その形が崩れ始めるのが認められる。

そして、反応時間 10 分から 12 分にかけて、急激に融解が進行して、試料ブリックはその形を消滅し、とけた CaC_2 - CaO 系物質は、ブリックの周囲を埋めていた黒鉛粒子と反応して、反応時間 15 分の E 点でみられるとおり、生石灰ブリックの存在していた場所には、空洞のみが残るという現象が、明らかに認められた。

以上のことから、本実験で行なったカルシウム・カーバイド生成反応では、反応は、はじめ、外見上固相の反応で生石灰ブリックの四隅から内部へ向って進行し、生石灰ブリック全体に一定量のカルシウム・カーバイドが生成されると、ブリックは急激に融解し、ついで CaC_2 - CaO 系の溶融物と炭素（黒鉛粒子とルツボ）との反応に移ることが判明した。

なお、既報⁶⁾で指摘したとおり、今回の実験でも、ルツボ黒鉛中への CaC_2 - CaO 系溶融物の浸みこみは、全く認められなかった。

3.3 反応の解析結果

反応後の試料について、既報⁵⁾で述べた方法で解析を行ない、反応率、収率、分解率を算出して求めた結果を、図 5 から図 10 までに示す。

図 5 から図 7 までに示した結果は、姫戸産の石灰石を 1000°C と 1300°C で焼成した生石灰を用いて、反応温度 2000°C でカルシウム・カーバイド生成反応を行なった結果である。

反応初期の外見上固相にみえる反応においては、1300°C で焼成した生石灰の反応性が、1000°C で焼成した生石灰より多少劣るように見えるが、反応がさらに進んで溶融相反応に移れば、両者の反応性に差はほとんど認められない。この反応初期の現象については、さらに、考察の項で述べる。

なお、これらの図と、図 4 に示した写真とを対照させてみると、反応の初期では、外見上固相にみえる反応で、反応はゆるやかに進み、溶融相反応に移行するにつれて急速に CaC_2 の反応率、収率ともに増大する関係が明確に認められる。

ただ、既報^{5,6)}と異なる点は、今回の実験では、生石灰ブリックの周囲を黒鉛粒子で埋めてあるため、反応初期の外見上固相と

みなされる時期においても、反応はかなり進んでいる。

また、図 7 の分解率と反応時間の関係において、測定値のパラッキが大きいくみえるが、これは縦軸のスケールを、図 5、6 にくらべて相当大きくとったためである。

つぎに、図 8 から図 10 までに示した結果は、産地の異なる姫

図 5 姫戸生石灰の焼成温度と CaC_2 反応率と反応時間の関係

—○—: 1000°C, --●--: 1300°C

図 6 姫戸生石灰の焼成温度と CaC_2 収率と反応時間の関係

—○—: 1000°C, --●--: 1300°C

図 7 姫戸生石灰の焼成温度と CaC_2 分解率と反応時間の関係

—○—: 1000°C, --●--: 1300°C

図8 CaC_2 反応率と反応時間の関係

—○—: 姫戸, ---△---: 鶴木山, ---●---: 秋吉台

図9 CaC_2 収率と反応時間の関係

—○—: 姫戸, ---△---: 鶴木山, ---●---: 秋吉台

図10 CaC_2 分解率と反応時間の関係

—○—: 姫戸, ---△---: 鶴木山, ---●---: 秋吉台

戸、鶴木山、秋吉台の3種類の石灰石を、 1000°C で焼成した生石灰を用いて、それぞれ反応温度 2000°C で、カルシウム・カーバイド生成反応を行なった結果である。

ある程度の実験誤差を考えに入れば、これら3種の生石灰の間には、融解速度に多少の遅速の差があるほかは、反応性にほと

んど差異が認められないといって、差しつかえないように思えるが、この問題はさらに、考察の項で検討したい。

4 考 察

以上述べた実験結果から、カルシウム・カーバイド生成反応における生石灰の反応性と、反応機構について考察してみたい。

4.1 焼成温度の異なる生石灰の反応性

生石灰は、焼成温度が異なるとその性質が著しく異なることは、1. 緒言の項で述べ、既報りにも文献をあげて詳述し、また図1にも示したとおりである。

本研究では、このような生石灰の性質の相違が、カルシウム・カーバイド生成反応に及ぼす影響について研究を行ない、図5から図7に示した結果を得た。

この図5の CaC_2 反応率と反応時間の関係、および図6の CaC_2 収率と反応時間の関係をみると、反応の初期段階では、 1300°C で焼成した生石灰は、 1000°C で焼成した生石灰よりも、反応性が劣るように見える。しかし、反応が進んで熔融相の反応に移行してからは、両者の間にほとんど差異は認められない。

この反応初期の、外見上固相とみなされる反応において、 1300°C で焼成した生石灰の反応性が、 1000°C で焼成した生石灰より劣る理由は次のように考えられる。

すなわち、本研究で使用した生石灰ブリックは、すべて $15 \times 15 \times 25 \text{ mm}$ の大きさに規格をそろえた石灰石を、 1000°C あるいは 1300°C で焼成したものであり、焼成温度の高いものほど収縮率が大きく、かさ密度もまた大きくなっている。

したがって、 1300°C で焼成した生石灰は、 1000°C で焼成した生石灰よりも表面積が小さく、黒鉛との接触面積、すなわち、反応にあずかる有効面積も少なく、このため反応初期の外見上固相に見える反応において、反応率、収率ともに劣る結果になっていると思われる。

そこで、反応率は生石灰と黒鉛との接触面積に比例すると仮定して、この 1300°C 焼成の生石灰が、もし 1000°C 焼成の生石灰と同じ表面積を持った場合の反応率を計算して補正してみた。

その方法はつぎのとおりである。

図1の結果からみて、 1000°C で焼成した生石灰の収縮率は約1%、 1300°C 焼成のそれは約17%であり、 1300°C 焼成の生石灰は約16%余分に収縮している。

ここでいう収縮率は、本報告の2.1.1の項で述べたように、線収縮率である。したがって、反応に関係ある面の収縮率は、この線収縮率の平方に比例するとみて、 1000°C 焼成の生石灰の表面積を1とした場合の 1300°C 焼成の生石灰の表面積を求めると、0.7 という値になる。

そこで、図5に示した結果の内、反応時間7分頃までの固相反応とみなされる範囲について、それぞれ黒点で示された値に1.43を乗じて補正すると、だいたい白点と一致する結果が得られる。

以上のことから、もし接触表面積が等しければ、 1300°C 焼成の生石灰と、 1000°C 焼成の生石灰とでは、反応性そのものには全く差異、優劣はないとみて差しつかえないように思われる。

4.2 産地の異なる石灰石より製造した生石灰の反応性

図8、9の結果からみて、石灰石の産地、外観、結晶状態が異なっても、それらを焼成して作った生石灰を用いて、カルシウム・カーバイド生成反応を行なった場合、これら生石灰の間には、

その反応性に大きな優劣の差は認められない。

ただ、反応時間 10 分から 12 分にかけて、若干の差異が認められるのは、このところで試料ブリックの融解が急激に起こり、この融解現象が反応に大きく影響するためである。

このため、ある程度の測定値のバラツキは、やむを得ないところでもあるが、しかし、図 8, 9 よりみて、鶴木山の生石灰は、秋吉台、姫戸の生石灰よりも、この反応段階において、反応率、収率ともに優れているようにみえる。

このような現象が生じる原因としては、生石灰ブリック中に含まれる不純物のうちの何かが、生石灰、カルシウム・カーバイドあるいは炭素と化合物をつくって融点を低下させ、その結果、試料ブリックの融解速度が速くなるのではないかと考えられる。

表 1 に示したように、鶴木山の生石灰には、シリカが他に比べて比較的多く含まれているが、青野の総説⁷⁾によれば、シリカは石灰の溶融にたいし融剤的作用を持つといわれているので、あるいは、秋吉台の石灰石中に含まれるシリカが、本実験においても、融剤として作用したのかも知れない。

4.3 カルシウム・カーバイド生成反応の機構

既報の実験⁶⁾で、黒鉛ルツボ中に生石灰ブリックのみを立てて、2000°C で反応させたところ、反応初期においては、反応は外見上固相にみえる反応で、生石灰ブリックと黒鉛ルツボとの接触面から始まり、時間とともに順次、ブリックの上部に向かって広がってゆく現象がみられた。そして、反応時間 7 分では、大体生石灰ブリックの下から 1/2 位までがカーバイド化されるが、ブリックの上部は未反応の白色のまま、残されていた。

一方、本研究においては、生石灰ブリックの周囲を黒鉛粒子で覆っているため、反応は生石灰ブリックの下面からのみでなく、黒鉛粒子との接触面、すなわち、生石灰ブリックの四囲から反応が始まり、時間とともに内部に向かって広がってゆく現象が、反応後の試料ブリックの観察から明らかに認められた。

したがって、生石灰ブリック内には、生石灰ブリックと黒鉛ルツボとの接触面で生成されたカルシウム・カーバイドと、黒鉛粒子と生石灰ブリックとの接触面で生成されたカルシウム・カーバイドとが混在しているはずである。

そして、反応時間 7 分頃までは、試料生石灰ブリックは未だ原形を保っているが、既に全体が茶褐色に変化して、カーバイド化されていた。

このような、外見上固相反応で進む反応の機構については、既

報で述べた推測^{5,6)}以外、今のところ全く不明である。

さらに、本報告の実験の項でも述べたように、ルツボ底に 0.1 g の粉末生石灰を敷かないで、生石灰ブリックの周囲を黒鉛粒子で埋めたのみで、2000°C で 45 分間反応させても、生石灰ブリックにはほとんど変化なく、カルシウム・カーバイドの生成も認められなかったところからみて、このわずか 0.1 g の粉末生石灰が反応を促進させる鍵を持っていることは確かである。この点を追求して、いろいろと実験をやってみたが、確かなことは、これも全くわからない状態である。

しかし、反応がさらに進んで、反応時間 8 分に達すると、試料ブリックは急激に融解し始めるが、この融解時の試料ブリック中に存在する $\text{CaC}_2\%$ を、姫戸生石灰を用いて実測したところ、表 2 に示すような結果を得た。参考のため、反応率、収率、分解率も記載しておく。

表 2 試料生石灰ブリックが融解する時、その中に存在する $\text{CaC}_2\%$

反応時間 (min)	試料生石灰ブリック中の $\text{CaC}_2\%$		反 応 率 (%)	収 率 (%)	分 解 率 (%)
	上部 1/2 の $\text{CaC}_2\%$	下部 1/2 の $\text{CaC}_2\%$			
7	15.72	19.02	27.3	22.9	4.5
8.5	19.40	21.99	41.7	36.4	5.3
9	17.34	27.99	54.6	48.0	6.7
10	21.14	33.16	67.0	59.6	7.3

この表 2 の結果と、図 4 に示した反応過程の試料断面図を対照させると、融解時のいろいろの現象を推測することができる。

しかし、いずれにしても、反応温度 2000°C では、 CaC_2 が大体 20% 位試料ブリック内に生成されると、ブリックは急激に融解して、いわゆる溶融相の反応に移行することは確かであり、これは既報⁶⁾において計算で求めた値と大体一致している。

CaC_2 -CaO 系の融点や軟化点の測定に関しては、いくつかの研究⁸⁻¹¹⁾が古くから行なわれているが、しかし、カーバイド生成反応の機構を解明する観点から、この問題については、さらに研究が必要と考えられる。

(昭和 40 年 4 月 3 日、日本化学会第 18 年会講演)

- 8) O. Ruff, E. Foerster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 131, 321 (1923).
- 9) G. Flusin, C. Aall, *Compt. rend.*, 201, 451 (1935).
- 10) 亀山, 井上, 工化, 46, 1 (1943); 亀山, 井野, 井上, 工化, 47, 862 (1944).
- 11) 十川, 横浜国大工学部カーバイド研報告第 1 号, 10(1962).

7) 青野, “カーバイド製造法”, 東洋経済 (1950) p. 7.