硫砒鉄鉱と黄鉄鉱による As_2S_2 の生成反応について*

正 会 員 植 田 安 昭**

On the Formation of As_2S_2 when heated both Arsenopyrite and Pyrite

Yasuaki UEDA

Since most arsenical ores contain both arsenopyrite and pyrite, the mutual reaction between FeAsS and FeS_2 has been investigated with the use of thermogravimetric method and differential thermal analysis in both vacuum and nitrogen atmosphere.

The reaction temperature was measured by quartz spring balance in both vacuum and nitrogen atmosphere, and weight decrease was found to begin at about 550°C in N_2 and 500°C in vacuo respectively. Further experiments using thermal differential analysis gave the reaction temperature of 560°C in N_2 atmosphere.

The resulted residue was determined to be pyrrhotite (FeS) by X-ray and chemical analysis, and the sublimate product was As_2S_2 with excess As. This arsenic disulfide gave a distinct X-ray-diffraction pattern which was not listed in the A. S. T. M. data file and Hanawalt table.

The reaction velocity was also measured at the temperature range $550^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ using the mixture of mole ratio $\text{FeAsS}/\text{FeS}_2=1.0$. It was found that the reaction velocity showed good agreement with Jander-equation, from which the activation energy of 94.8kcal in N_2 atmosphere and 83.2kcal in vacuum was derived.

1. 緒 言

さきに、硫砒鉄鉱の熱分解について実験を行ない、その分解温度は 725°C 、毒砂 (FeAs_2) を含んでいる場合には、その熱分解による黄色砒素の生成昇華が 488°C から始まることを明らかにした¹⁾。しかるに普通硫砒鉄鉱には、 FeAs_2 を含んだものよりか、含 Co 硫砒鉄鉱²⁾³⁾ のように FeS_2 を多く含んで産出する場合が多い。したがって、このような黄鉄鉱を含んだ硫砒鉄鉱を中性気圈中で加熱すると、硫砒鉄鉱の熱分解による金属砒素の昇華のほかに、次式 (1) に示すような反応式にしたがつて砒素硫化物、たとえば As_2S_2 の形の昇華物が得られるといわれる⁴⁾。

そして反応残渣は、硫砒鉄鉱の場合と同様に FeS の組成を示す。この砒素化合物の生成は、含 Co 硫砒鉄鉱を処理した実験結果からも明らかのように²⁾⁵⁾、硫砒鉄鉱の熱分解温度よりも低い温度で起り、とくに多量の黄鉄鉱が共存する場合には、黄色の砒素硫化物のみが昇華する。したがって、硫砒鉄鉱を脱砒処理する場合、混在する黄鉄鉱による硫化砒素生成反応も一つの処理法と考えられる。

そこで、純粋な硫砒鉄鉱、黄鉄鉱の混合試料を作つて

化学分析、X線回折等より砒素硫化物の確認や反応機構を解明するとともに、熱天秤を用いて N_2 気圈、減圧状態における見掛けの反応速度を求め、その生成過程を検討し、その活性化エネルギーを求めたので、これらの結果について報告する。

2. 熱力学的考察

硫砒鉄鉱と黄鉄鉱が共存する場合、(1) 式にしたがつて As_2S_2 の生成昇華がみられるが、これらが単独に存在するとき、(2)、(3) 式に示すような熱分解が起り金属砒素ならびに硫黄の昇華がみられる。

(2) 式の分解温度は 725°C であり、(3) 式に示した黄鉄鉱の解離は 500°C から始まるといわれている⁶⁾。このことから中沢⁷⁾、B. Strathdee and L. Pidgeon⁸⁾ は As_2S_2 の生成反応について黄鉄鉱の解離 S によるものと推察している。そこで(1)式のほかに(4)式に示すような反応も考え、これら諸反応の標準遊離エネルギー変化 (ΔG°) を計算し、得られた数値を比較することによつて、この種反応の可能性を熱力学的に検討してみた。

昇華物 As_2S_2 は高温では安定した分子状の As_4S_4 といった気体状態で存在することから⁸⁾、この点を考慮して K. Kelley⁹⁾、O. Kubaschewski and E. Evans¹⁰⁾ や、B. Strathdee and L. Pidgeon⁹⁾ 等の熱力学的諸数値

* 昭和38年2月15日受理 昭和36年4月 日本鉱業会春季大会にて一部講演

** 九州工業大学講師 金属工学教室

を組合せて標準遊離エネルギー変化 ΔG° の近似式として

$$\begin{aligned} 4\text{FeAsS} + 4\text{FeS}_2 \\ = 8\text{FeS} + \text{As}_4\text{S}_4(\text{g}) \uparrow \\ \Delta G^\circ = 15050 + 9.20T \log T \\ - 46.80 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 86.73T \\ \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4\text{FeAsS} + 2\text{S}_2(\text{g}) \\ = 4\text{FeS} + \text{As}_4\text{S}_4(\text{g}) \uparrow \\ \Delta G^\circ = -111990 - 34.96T \log T \\ + 5.31 \times 10^{-3} \cdot T^2 + 133.19T \\ \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

(5), (6)式を求めた。

これから、(5)および(6)式の 500°C , 1000°C における ΔG° の値を計算してみると、(5)式のそれは $-59,400\text{cal}$, $-102,000\text{cal}$, (6)式では $-83,900\text{cal}$, $-76,600\text{cal}$ となり、いずれの場合も負の値に

なる。したがって、これらの反応は、熱力学的に十分右側に進行しうることになり、 As_2S_2 を生成昇華することが解る。

3. 重量変化と示差熱分析

硫砒鉄鉱は熱分解の際使用した、鹿児島県コシキ島産の Fe 31.40%, S 17.16%, As 45.56%, Sb 0.53%, 不溶性残渣4.08%のもので、添加剤として使用した黄鉄鉱は Fe 46.08%, S 52.96%, 不溶性残渣は0.73%でその純度は99%以上の高品位のものである。また、その鉱物組成は $\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{2.01}$ となり黄鉄鉱 (FeS_2) の組成とよく一致した値を示す。このような鉱石を用いて、 N_2 気圏、減圧での重量変化や、 N_2 気圏における示差熱分析など、すべて硫砒鉄鉱の熱分解の場合¹⁾と同じ装置、方法を用いて行なった。

3.1 重量変化

硫砒鉄鉱に黄鉄鉱を重量比で $\text{FeAsS}/\text{FeS}_2 = 1/1, 1/2, 1/4, 1/8$ の割合になるよう混合摩砕してその加熱にともなう重量変化を測定した。

N_2 気圏を第1図、減圧の場合を第2図に、硫砒鉄鉱、黄鉄鉱単独処理のものとあわせて示した。これから N_2 気圏加熱では、黄鉄鉱や硫砒鉄鉱にまったくみられない1つの重量減が 550°C 付近に認められる。そして黄鉄鉱の混合比が多くなるにつれて、その重量減も大きくなり、ついに 700°C 前後にみられた硫砒鉄鉱の分解による金属砒素の重量減が消失するようになる。また、減圧の場合には 550°C の分解に引続いて金属砒素の昇華が起るため、黄鉄鉱の増加とともに硫砒鉄鉱の分解による重量減の区別が困難になってくる。また、これと同様な結果

第1図 硫砒鉄鉱と黄鉄鉱混合鉱の重量変化曲線 (N_2 気圏)

第2図 硫砒鉄鉱と黄鉄鉱混合鉱の重量変化曲線 (減圧)

が、 Co を回収するために処理した含 Co 硫砒鉄鉱からも得られたり。したがって、黄鉄鉱混在によつて生ずるこの新しい重量減は、硫砒鉄鉱と黄鉄鉱との相互反応による As_2S_2 の生成昇華によるもので、 N_2 気圏では $430 \sim 440^\circ\text{C}$ から始まり、 $560 \sim 580^\circ\text{C}$ より As_2S_2 の昇華が盛んになるとしている Walke⁹⁾ の結果ともよく一致している。それから N_2 気圏の場合には As_2S_2 の昇華による重量減が明確に区別されるが、減圧状態では、黄鉄鉱の分解による重量減が 350°C 前後から始まるので、混入量が多くなると 500°C 以下の温度でも、 S の昇華による重量減が大きく影響し、 As_2S_2 の生成昇華の開始温度が幾分不明瞭になるものと考察される。このことは使用した硫砒鉄鉱中に FeAs_2 が存在し、その熱分解による黄色砒素の昇華が 500°C 前後にみられるので本実験からは明示できなかった。

3.2 示差熱分析

示差熱分析は重量変化の場合と同様に重量比で Fe

第3図 硫砒鉄鉱と黄鉄鉱の混合鉱の示差熱曲線

AsS/FeS₂=1/1, 3/1, 3/1 となるよう混合調製したものについて行なつた。その結果を示せば第3図ようになる。なお使用した硫砒鉄鉱、黄鉄鉱単独の示差熱分析曲線を第3図にあわせ示した。これから混合比 1:1 のものは(1)式に示した理論反応量より FeS₂ が過剰に存在するため、硫砒鉄鉱の分解を示す 725°C の吸熱ピークはなく、672°C に FeS₂ の吸熱ピークが存在することが解る。反対に硫砒鉄鉱の多い混合比 2:1, 3:1 になると FeS₂ のピークはなくなり、FeAsS の分解のピークが認められるようになる。そしてこれらいずれのものも黄鉄鉱や硫砒鉄鉱にはみられない新しい吸熱ピークの存在が 560°C に見出される。この新しい吸熱ピークは、理論反応量に近い混合比 1:1, 2:1 のほうが、黄鉄鉱の少ない 3:1 よりも大きい。このような傾向は熱天秤による重量変化にも見られたし、また重量減の開始温度が 550°C 前後であるといつた前述の結果ともよく一致している。したがつてこの新しい 560°C の吸熱ピークは硫砒鉄鉱と黄鉄鉱の相互反応による As₂S₂ の生成昇華を示すものと考察される。またこの温度は、含 Co 硫砒鉄鉱から得られた結果や²⁾、蒸留のさいに温度、時間とレトルト内の圧力変化の関係から求めた測定値とよく一致している³⁾。

4. 加熱温度と反応残渣および生成昇華物との関係

4.1 加熱温度と残渣の組成変化

反応残渣は(1)式でも考察したように磁硫鉄鉱(FeS)の組成になる。このことは実際に含 Co 硫砒鉄鉱中の Co の存在状態を確認するさいや²⁾、減圧処理した脱砒鉄の脱砒率を考察するさい、その組成変化からも若干触れたが⁵⁾、ここでは反応残渣の FeS 生成過程から反応機構を考察してみた。試料はコシキ島産の硫砒鉄鉱に、日本磁力選鉱吉原鉱山産の黄鉄鉱(Fe 42.56%, S 48.47%, Cu 0.11%, 不溶性残渣 2.81%)を FeAsS と FeS₂ の分子比で 1:1 になるよう調製混合したものについて検討を進めた。すなわち、混合試料 6.0g を磁製ボートにとり、N₂ 気圏中で 450°C から硫砒鉄鉱の分解による As の影響を受けない温度 650°C までの各温度で 2hr 反応せしめ、残渣の重量変化や、その化学分析、X線回折などか

第4図 加熱温度とAs, S昇華量との関係

第1表 加熱温度と残渣中の Fe, As, S との関係

加熱温度°C	重量減%	Fe %	S %	As %
(混合鉱)		34.76	27.26	22.16
450	8.89	38.78	30.18	18.93
500	10.40	40.70	30.16	19.53
525	16.25	40.73	27.45	18.03
550	27.96	51.07	29.71	8.24
600	32.72	52.44	31.43	4.18
650	34.16	53.57	31.20	2.46

ら加熱温度による組成変化を調べた。得られた結果を表示すると第1表のようになる。

これから急激な重量減が 550°C 前後から始まり、さきに求めた As₂S₂ の昇華温度ともよく一致していることが判る。ついで混合試料中の As%, S% と重量減ならびに反応残渣中の As%, S% から(7)式にしたがつて各温度における As, S の昇華量を推定しこれを図示すると第4図の通りになる。

混合試料 1g 中の As, (S) 量 mg — 各温度での残渣 1g 中の As, (S) 量 mg (1-重量減)

= As, (S) 昇華量 mg (7)

これから求めた As, S の昇華量の和は、重量減の値と若干ことなるが、傾向として 450°C ですでに As が 50mg 程度昇華している。これは硫砒鉄鉱の熱分解で説明したように硫砒鉄鉱中に混在する FeAs₂ の分解によるものである。FeS₂ 単独加熱では 600°C 以下の温度で分解昇華しなかつた S が、硫砒鉄鉱と混合加熱すると 500°C 付近から昇華するようになる。そして、その昇華量も 525°C で 50mg, 550°C で 80mg と温度が高くなるにしたがつて次第に大きくなる。一方 As の昇華は 500°C までほとんど変化しないが、550°C では 225mg と急激な重量減を示し、550°C 前後から As₂S₂ の昇華のおこることが解る。そして 600~650°C においては、加熱初期の FeAs₂ の分解による昇華 As 量を補正して昇華した As と S の重量比を求めてみると As/S=72/28 となりほぼ As₂S₂ の理論

第5図 加熱残渣のX線回折図

Range 333%, T: Const. 4sec, SC SP 1/min
CSP. 1/cm, 1-0.4-1, Target Fe

成分比 70 : 30 に近い値を示すようになる。また 650°C で処理した残渣は Fe 53.57%, S 31.20% を示すことから $\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{1.02}$ なる組成式が得られ反応残渣は磁硫鉄鉱になつてゐることが推察される。

各温度における残渣の化学分析について、組成変化を X 線回折から検討してみることにし、回折線と加熱温度との関係を第 5 図に示した。図から回折線の変化は、さきの分析値からの考察結果とよく一致しており、500°C 加熱のものは、加熱前の混合鉱の回折線と全く差異は認められない。ついで S の昇華が若干みられる 525°C 加熱では、 FeAsS 、 FeS_2 の回折線のほかに弱い FeS のピークが新しく見出されるようになる。そして 550°C に達すると FeS の回折線が強くなり、1 本の FeS_2 $2\theta=68.5^\circ$ ($d=1.72$) の回折線と、非常に弱い FeAsS のみになり、 As_2S_3 の生成反応が起ることが解る。さらに 600°C、650°C 加熱になると FeS の回折線のみを示し、分析値からの推定どおり完全に FeS の組成に変わる。したがって反応残渣は X 線回折結果からも FeS なることが明らかにされた。

4.2 昇華物の組成について

反応残渣は FeS の組成を示すことが解つたので、今度はその際得られる昇華物について種々考察を行なつてみた。実験は多量の昇華物を必要とすることから山口県金ヶ峠産の含 Co 浮選精鉱を用いた。この浮選精鉱の性状については、すでに発表したように²⁾、 FeAsS の理論組成よりも FeS_2 を分子比で 26% 過剰に含むもので、金属砒素の昇華はごく少量であろうと推定される鉱石である。このような性状を示す硫砒鉄鉱を用い、 N_2 気圏中毎回 100 g、温度 520~610°C で 2hr 処理し昇華物を捕集した。この場合 2 つの異なつた凝縮物がえられ、反応管の低温側に粉末状のオレンジ色の析出物が、高温側に赤色溶融状のものが昇華凝縮してくる。これから昇華物の量的関係や分析結果を示すと第 2 表の通りになる。

第 2 表 処理温度と昇華生成物との関係

加熱温度 °C	オレンジ色粉末			赤色溶融状のもの		
	生成量 g	As %	S %	生成量 g	As %	S %
520	1.0	75.97	13.58	0.5	(70.62)	(24.16)
550	1.3	73.56	16.68	8.8	69.50	26.45
580	1.5	74.26	18.06	19.0	68.94	26.25
610	2.2	74.89	19.47	20.0	(69.56)	(24.54)
					68.58	28.50

第 3 表 処理時間と昇華生成物との関係
(580°C 加熱の場合)

加熱時間 (min)	オレンジ色粉末			赤色溶融状のもの		
	生成量 g	As %	S %	生成量 g	As %	S %
15	1.2	71.68	17.82	6.9	70.18	25.19
30	1.5	74.20	16.82	11.8	68.74	25.80
60	1.3	73.80	17.32	14.7	68.12	26.12
120	1.5	74.26	18.06	19.0	68.94	26.25

第 6 図 昇華物の X 線回折図

これからオレンジ色の昇華物は 75% 前後の As を含み、加熱温度の上昇と共に S % が若干増加するが As_2S_3 よりも As に富んだ組成を示すことが解る。一方赤色溶融状のものは加熱温度とともにその生成量が多くなり As_2S_3 の理論成分に近い組成になつてくる。また表中 () で示したものは比較のためにコシキ島産の硫砒鉄鉱に黄鉄鉱を FeAsS と FeS_2 の分子比で 1 : 1 になるよう混合し、同様な処理を行なつたもので、この場合もごく少量のオレンジ色粉末 (20 g 処理で 0.1 g 程度) が析出した。そして赤色溶融状のものは S % が浮選精鉱のものに比べて幾分低い成分的にはかなりよく似た傾向を示している。

つぎに 580°C の一定温度に加熱して、加熱時間を 15 min から 2 hr まで変化し、得られた昇華物の量的関係ならびに分析結果を第 3 表に示した。

表からも判るように、オレンジ色粉末の大部分は、赤色溶融物の生成量とは無関係に加熱初期に昇華生成する。また赤色溶融物は時間とともにその生成量ならびに成分中の S 含有量が次第に増加している。そして得られた昇華物は赤色状のものが大部分をしめ、その成分中の As %, S % は処理条件によつて幾らか異なるが As_2S_3 に近い成分比を示すことが解る。

昇華物について、こういった化学分析からの考察を確認するため、X 線回折からその組成の検討を行なつてみた。その結果ごく少量生成するオレンジ色の粉末は、処理条件によつて As %, S % が幾分異なつてゐるにもかかわらず、いずれも同じ回折線図を示した。このことは赤色溶融状のものも同様で処理条件による差異は全く見出されなかつた。そこでその代表例として 580°C、2 hr 処理したものの回折図を示すと第 6 図のようになる。

さきに示した分析値では、オレンジ色の粉末と赤色溶融物はかなり異なつた結果を示したが X 線回折からは、回折線の相対強度が若干ことなるのみで回折線のあらわ

第7図 混合鉄鉱石 (分子比 $\text{FeAsS}/\text{FeS}_2=1.0$) の加熱重量変化曲線

第8図 一定温度における加熱重量変化曲線 (N_2 気圏)

第9図 一定温度における加熱重量変化曲線 (減圧)

れる位置はほとんど同じである。そしていずれの回折線も As_2S_2 は勿論、 As 、 S や As_2S_3 等の A.S.T.M. カードや、Hanawalt¹¹⁾ の数値に合致しない回折線を示す。これについては Strathdee and Pidgeon⁵⁾ も同様な結果を得ており、その理由として As_2S_2 ガスの冷却凝縮条件によって影響されるとのべている。したがってX線回折からその組成を明示することはできなかったが、化学分析や、上述のような理由から昇華物は As_2S_2 からできているものと推察される。

5. 反 応 速 度

硫砒鉄鉱と黄鉄鉱との固相反応、すなわち As_2S_2 の生成過程を検討するため、熱天秤を用いて N_2 気圏、減圧状態で一定温度に加熱し、時間に対する重量変化を測定した。

これから見掛けの反応速度を算出するとともに混合比を種々変化して生成機構を考察してみた。試料はコシキ島産の硫砒鉄鉱と吉原鉱山産の黄鉄鉱を -200mesh に粉砕し、 FeAsS と FeS_2 の分子比が 1:1 になるよう混合したもので、これを 0.5g 秤量し第3章の場合と同様にその重量変化を測定した。その結果は第7図に示すようになり、第1,2図の結果ともよく一致している。一般に固相反応は粒子相互の接触境界面における反応であるから試料の粒度や、粒子の接触状態によって反応速度は影響されるので、混合試料を径10mmのダイスに入れ油圧器で $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけ圧縮成型したものをを用いた。試料は毎回 0.5g で測定条件ならびに方法は前報の熱分解の場合と同じである⁷⁾。加熱保持温度は N_2 気圏、減圧の場合ともに反応の始まる 550°C より 650°C まで、 25°C ごとに行ない N_2 気圏を第8図に、減圧を第9図に示した。

これから As_2S_2 の生成昇華は 550°C では比較的小さいが 600°C 以上では急速に進行することが解る。そしてこ

第10図 反応速度(N_2 気圏)

第11図 反応速度(減圧)

のような固相反応の多くは、各成分の固相内の拡散速度が反応の律速段階になっていることが多いことから、一般につぎに示すような Jander の速度式¹²⁾が広く利用されている。

$$(1-\sqrt{1-x})^2 = k \cdot t \dots\dots\dots (8)$$

この場合 x は時間 t における反応率。 k は速度恒数で $k=D/R_0^2$ で表わされる。この場合の R_0 は、粒子を球形と考えた場合の半径、 D は成分固相内の拡散恒数

そこで As_2S_2 の生成反応も Jander の式に従うものとして第8,9図の測定結果を整理してみた。この場合も、硫砒鉄鉱の熱分解⁷⁾と同様、加熱初期5min前後までは黄色砒素の昇華による重量減が混入してくるので、これを補正して各温度の時間に対する反応率 x を算出した。この反応率から $(1-\sqrt{1-x})^2$ を求め時間 t との関係を図示すると第10図、第11図のようになる。これから N_2 気圏、減圧の場合ともに10min前後から $(1-\sqrt{1-x})^2$ の値の大きいところまでよく直線上につており、さらに気相拡散を検討する意味で 600°C 加熱の場合を、一次反応速度式 $-\frac{dx}{dt} = k(1-x)$ を用いて $-\log(1-x)$ と t との関係を図示すると第10図、第11図に●印で記入したが、これらの図から明らかに広い x の領域について $-\log(1-x)$ と t とは直線関係が得られない。したがって、この反応は Jander の速度式に一致した固相内の拡散が律速の過程を示すことが解る。

つぎに各温度の直線部分の勾配、すなわち速度恒数 k

第12図 速度恒数と温度との関係

第13図 FeAsS/FeS₂ の混合比を変化した場合の加熱重量変化曲線

第14図 FeAsS/FeS₂ の混合比を変化した場合の加熱重量変化曲線

を求め、これから $\log k$ と加熱温度 $1/T$ との関係を図示すると第12図になる。図から各温度における速度恒数 k は、温度 $1/T$ とほぼ直線関係にあることを示し、この直線の傾斜から、それぞれの活性化エネルギーは N_2 気圏で 94.8 kcal、減圧では 83.2 kcal なる値を示すことが解る。

As_2S_2 の生成反応が Jander の速度式に一致した律速過程を示すにもかかわらず、外部条件、すなわち N_2 気圏、減圧加熱では活性化エネルギーが若干異なることから、これを吟味するため硫砒鉄鉱と黄鉄鉱の混合比を変化してみた。混合比は、FeAsS と FeS_2 の分子比で 1:0.5 から 1:2.0 まで変化し、1:1 の場合と同様に重量減を測定した。加熱温度は 600°C で、得られた結果を第13図、第14図に、これから反応率 x を算出し、 $(1 - \sqrt[3]{1-x})^2$ と t との関係を示した第15図、第16図に示した。

N_2 気圏加熱の場合、混合比 1:1 の重量減が最も大きく、これよりも FeS_2 が多くても少なくとも As_2S_2 の生成量は減少し反応式 (1) に一致した重量減を示す。ところが減圧になると FeS_2 量の多いものの方が混合比 1:1 よりも大きい値を示すようになる。これは第2図でも示したように過剰に存在する FeS_2 の熱分解による S の昇華によるもので、これが As_2S_2 の重量減に加算されたためと考えられる。またこのことは $(1 - \sqrt[3]{1-x})^2$ と時間 t との関係を示した第16図のうち混合比 1:1.5, 1:2.0 では単一の直線にならず 2 つの異なった勾配を示すようになり、図中あとの勾配は、過剰の FeS_2 の分解が律速して得られたものと考えられる。そこで減圧加熱で混合比が 1:1.5, 1:2.0 と FeS_2 量の多いものは加熱初期の k の値を取り速度恒数 k と混合比との関係を求めると第17図のようになる。

これから N_2 気圏、減圧ともに直線上によくのつてお

第15図 反応速度(N_2 気圏600°C)

第16図 反応速度(減圧600°C)

第17図 FeAsS と FeS_2 混合比と速度恒数との関係

り、混合比によつて速度恒数 k の値はほとんど変化しないことが解る。このことは反応速度と温度との関係を定量的に示した Arrhenius の式 $k = C \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ から明らかなように k が同じならば、活性化エネルギーはたがい等しいことを意味する。したがって見掛けの活性化エネルギーは、硫砒鉄鉱と黄鉄鉱との混合比に影響されないことになる。以上のような考察結果から、 N_2 気圏中および減圧下における活性化エネルギーは、ほぼ 83~94 kcal の間にあり、一応両者の活性化エネルギーは誤差の範囲内で差が認めにくいと考えられる。それで As_2S_2 の生成反応は、混合比や、 N_2 気圏、減圧加熱等の外部条件によつて支配されないことになり、反応を律速しているものは FeAsS と FeS_2 の固体間の反応で固相中への拡散が反応を律速しているものと結論される。

6. 結 論

普通硫砒鉄鉱は黄鉄鉱を随伴して産出する場合が多い

ことから、 FeAsS と FeS_2 との相互反応による As_2S_2 の生成について検討を行ない、つぎのような結論を得た。

(1) 鉱物学的に純粋な硫砒鉄鉱と黄鉄鉱を用いて相互反応による As_2S_2 の生成昇華温度を求めたところ、 N_2 気圏では 550°C 前後から重量減が認められ、示差熱分析から反応温度は 560°C であることが解つた。また、減圧加熱では重量減が 500°C 前後からみられるようになり、黄鉄鉱量の多いものでは FeS_2 の分解による S の昇華が As_2S_2 の重量減に影響を及ぼすことを明らかにした。

(2) FeAsS と FeS_2 の分子比が 1:1 になるよう混合した鉱石を N_2 気圏中で処理し、得られた残渣の化学分析や X 線回折から 525°C で FeS_2 の分解による FeS の組成のものが若干みられるが、 550°C から As_2S_2 の生成昇華が始まり加熱温度の上昇とともに残渣は磁硫鉄鉱 (FeS) に近い組成に変化して行くことを示した。

(3) 生成昇華する砒素化合物は大部分が赤色溶融状のもので、その分析値は As_2S_2 の成分組成に近い As 70%~68%、 S 26% 前後の値を示すことから、昇華物は As_2S_2 からできていることをのべた。しかし X 線回折からは、A.S.T.M. カードや Hanawalt の As_2S_2 の数値に合致しない回折線図が得られた。

(4) 熱天秤を用いて N_2 気圏、減圧状態で As_2S_2 生成の見掛けの反応速度を求めたところ、その速度は Jander の式によく一致した結果を示した。そしてこれ

から活性化エネルギーは N_2 気圏で 94.8kcal 、減圧では 83.2kcal になった。

最後に本研究については絶えず激励と温情をもつて御指導戴いた九州工業大学教授、岡元敬蔵先生に深謝するとともに、御批判と御教示を賜つた九州大学教授伊藤尚先生、柳ヶ瀬勉先生に厚く感謝の意を表する。

なお本研究の一部は吉原征四郎君(八幡鋼管株式会社)の協力によって行なわれ、費用の一部は文部省科学機関研究費の補助を受けた。

文 献

- 1) 植田安昭: 硫砒鉄鉱の熱分解について、日本鉱業会誌 79 巻, 905 号, (昭和38年11月) p. 945~949.
- 2) 植田安昭: 九州鉱山学会誌 Vol. 31 (昭和38年2月) p. 76~81.
- 3) Dana: The system of Mineralogy, Vol. (1946) p. 316.
- 4) G. A. Walker: Chem. Eng. and Min. Rev., Vol. 11 (1939) Dec. p. 122~4.
- 5) 植田安昭: 九州鉱山学会誌, Vol.31 (昭和38年3月) p. 124~33.
- 6) G. M. Schwaband, J. Philinis: J. Am. Chem. Soc., Vol. 69 (1947) Nov. p. 2588~96.
- 7) 中沢元一: 資源技術試験所報告47号(選鉱製錬C7) 昭和36年
- 8) B. A. Strathdee and L. M. Pidgeon: The Can. Min. and Met. Bull., Vol. 64 (1961) Dec. p. 883~7.
- 9) K. K. Kelley: Bur. of Mines Bull. 406 (1937), 476 (1948), 383 (1935).
- 10) O. Kubaschewski and E. Evans: Metallurgical Thermochemistry (1959) p. 311.
- 11) 久保輝一郎, 加藤誠航: X線回折による化学分析 (昭和30年) 日刊工業新聞社.
- 12) W. Jander: Z. anorg. all. chem. 163 (1927) H. I. p. 1~30.

新 著 紹 介

金 属 着 色

Metal Colouring

David Eishlock 著

最近、建築材料や車輛部品、日用品など随所に驚くほど多数の金属が使われるようになってきた。それは一つに金属特有の美しさをもつた着色技術の発達によるところが大きい。

本書はクロメート処理その他で著名な英国の David Fishlock によって金属の塗装というよりもむしろ金属固有の美観を増大させるという観点にたつて装飾を主眼とした広範囲の金属の着色法について記されたものである。

通常金属の着色という言葉は、化学的黒染法、鉄鋼、青銅などの熱着色処理、化学浸漬処理などに用いられるが、ここでは着色メッキ、陽極

酸化、ラッカー塗装に至るまで広範囲にわたつての金属の着色法を取扱っている。

構成は読者に理解し易いように前半には一般の工程の説明があり、後半には各種金属の各論が述べられている。また単に着色の方法のみでなく、工業的に必要な装置、前処理、後処理も精しく述べられており、更に各論においては処理工程、各種着色法、処理のキーポイントなど実際に行なうに必要な知識は全て網羅されているので、現在行なわれている方法、或いは話題になつていく種々の着色法に関して一通り理解することが出来る。

本書において興味深いものは sat-

in finish などの研摩法、電解研摩法、メッキに関しては Ni , Rh などの黒色メッキ、アルマイトの染色およびシーリング、銅および銅合金の種々の着色法、 Mg , Fe の陽極酸化、 Zn , Cd のクロメート皮膜の染色、ラッカー塗装などが挙げられ、最近の新しい技術的方向を知る上に非常に参考になる。

本書は理論的考察に重点がおかれているのではなく、むしろ実用的解説書として多くのスペースがとられており、金属の着色にたずさわる者、或いはこの知識を必要とする者には水準の知識を得るにまさに好適書と云えよう。

ただし、この本の目的からしてペイント塗装、エナメル塗装、プラスチック皮膜については割愛されており、熱着色処理、化学着色、普通のメッキ法についてはごく簡単に述べている程度である。(三野英彦)

B 5 判 393 ページ (¥ 5,400)
Robert Draper Ltd. Teddington, Great Britain, 1962