



Title	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> の水素による還元平衡
Author(s)	鵜野, 達二; Uno, Tatsuji; 宇佐美, 勝敏 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 127-132
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40517">https://hdl.handle.net/2115/40517</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_127-132.pdf



# $Ni_3S_2$ の水素による還元平衡

鵜野 達二

宇佐美 勝敏

(April 22, 1952)

## Reduction Equilibrium of $Ni_3S_2$ by Hydrogen

Tatsuji UNO

Katsutoshi USAMI

The authors determined the reduction equilibrium of  $Ni_3S_2$  by hydrogen with the aid of flow method, because they thought that  $Ni_3S_2$  was the most important compound for the smelting of nickel.

Unfortunately, the thermodynamical data on this compound have not yet been clarified.

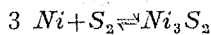
The results obtained by the authors were shown as follows.



$$\log K = \log p_{H_2S}/p_{H_2} = -2934.6/T + 0.676$$

$$\Delta F^\circ = -3.093T + 13425.8$$

Combining the above obtained results with the equilibrium constant of the formation reaction of hydrogen sulphide, they obtained the data on the formation reaction of  $Ni_3S_2$  as follows.



$$\log K' = -\log p_{S_2} = 14873/T - 6.077$$

$$\Delta F^\circ = 27.80T - 68044$$

$p_{S_2}$  shown in this equation expresses the dissociation pressure of  $Ni_3S_2$ .

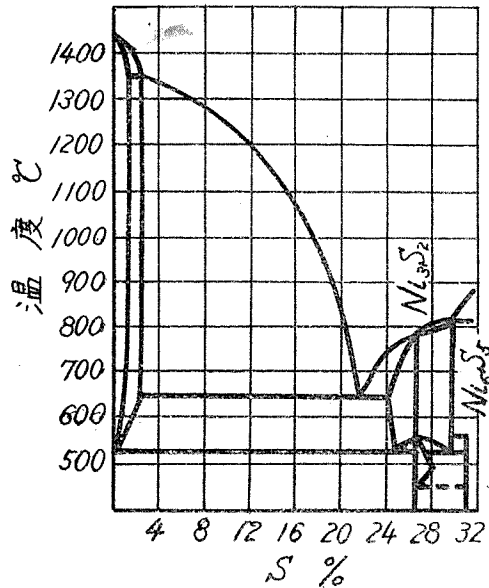
### I. 緒 言

天然に産出するニッケルの鉱石は鉄及び銅の硫化物と共存する硫化鉱とマグネシウムと共に珪酸鹽を形成している珪酸鉱が主なもので他に砒素の入った硫砒鉱や砒化鉱も存在する。

ところでこれ等の鉱石からニッケルを製錬する場合には硫化鉱は勿論のこと珪酸鉱でさへもその中のニッケルを硫化物として鍍の中に集めて、然る後に金属ニッケルを分離する操作をと

つている。従つてニッケル製錬を物理化学的に考察せんとする場合には硫化ニッケルの熱力學的な諸数値を明らかにする必要がある。

然るにこれに關しては従來確立された結果が得られておらず Jellinek 及び Zakowski<sup>1)</sup> の



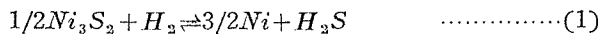
第 1 圖 Ni-S系状態圖 (Bornemann)

結果も満足なものでなく Britzke 及び Kapustinsky<sup>2)</sup> も失敗している。又これ迄の研究はニッケルの硫化物としてNiSを扱つている。しかし Bornemann<sup>3)</sup> による Ni-S 系の状態圖からも考えられる様にニッケル製錬の場合の硫化物としては NiS を考えるのは不適當で最終的にはNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>を對照として扱わねばならない。このNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>に關しては今までに一つも熱力學的な數値が發表されておらないので著者等は著者の一人が嘗てFeSに對して試みたと<sup>4)</sup> 同様の方法を採用してNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の水素による還元平衡の測定を行つたのである。

### II. 實驗裝置及び方法

實驗裝置は著者の一人がFeSに對して用いたものと全く同様であつて33%苛性カリ水溶液を電解して發生せしめた水素を苛性カリ, 五酸化磷, 加熱白金石棉, 鹽化カルシウム, 五酸化磷を通して清淨し透明石英製の反應管内の試料上に導く。反應管の後半は細管として反應後のガスは速かに排出せしめる様にしてある。反應ガスは醋酸亞鉛及び醋酸カドミウムの醋酸々性溶液を通過せしめて反應によつて生成した硫化水素を吸收せしめ, 後にヨード滴定によつて硫化水素を定量する。

この實驗で水素の流量は電解電流によつて精密に調整出来るから一定の温度で水素の流量を變えて實驗を行い各流量の下で次の反應によつて生成するH<sub>2</sub>SとH<sub>2</sub>の比を求める。



而してH<sub>2</sub>SとH<sub>2</sub>の比を流量に對してプロットしその値を流量Oなる點に外挿し平衡恒數を求めるのであつてこの點は屢々用いられている流動法と同様である。

### III. 試料

試料の作製に際しては従來發表せられている文献を参照して次の如く行つた。即ち鹽化ニッ

ケルの水溶液に硫化アンモンを加えて硫化ニッケルを沈澱せしめてこの沈澱を  $500^\circ$  の水素氣中で還元して遊離の硫黄或いは高次の硫化物を除いた。かくして作製した硫化ニッケル中の S は 26.40% であつたから  $Ni_3S_2$  の理論値の  $S=26.69\%$  に殆ど一致し純粹の  $Ni_3S_2$  を得たものと考え。もつとも實驗方法から言つて遊離の Ni の存在は差し支えないから試料の作製に當つては S が 26.69% 以下になる様に心懸け S が 26.69% 以上になることは注意して避けねばならない。

#### IV. 實驗結果

實驗結果をまとめると次の如くなる。

温度 °C	流速 cc/min	$H_2S/H_2 \times 10^3$
600	6.96	2.138
	13.93	1.464
	20.87	1.346
	27.85	1.423
650	6.96	2.949
	13.93	2.732
	20.87	2.511
	27.85	2.244
700	6.96	4.406
	13.93	3.712
	20.87	3.253
	27.85	2.948
750	6.96	5.491
	13.93	4.991
	20.87	4.231
	27.85	3.396

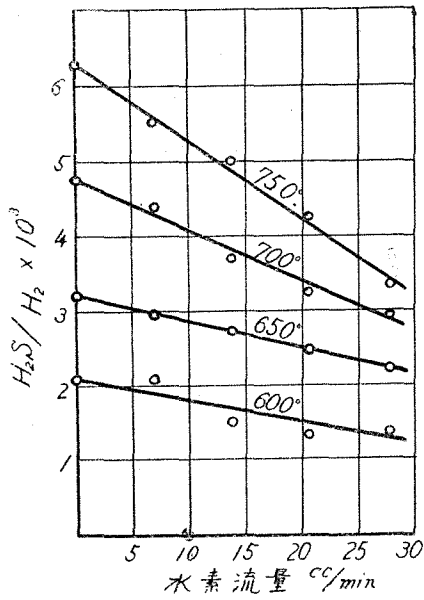
以上の結果を圖示すれば第 2 圖の如くなる。

これらの點は各温度の間で夫々直線と見做すことが出来るのでこれらの直線を最小自乗法によつて決定し流速  $Occ/min$  なる場合の  $H_2S/H_2$  を求めると次の表が得られる。

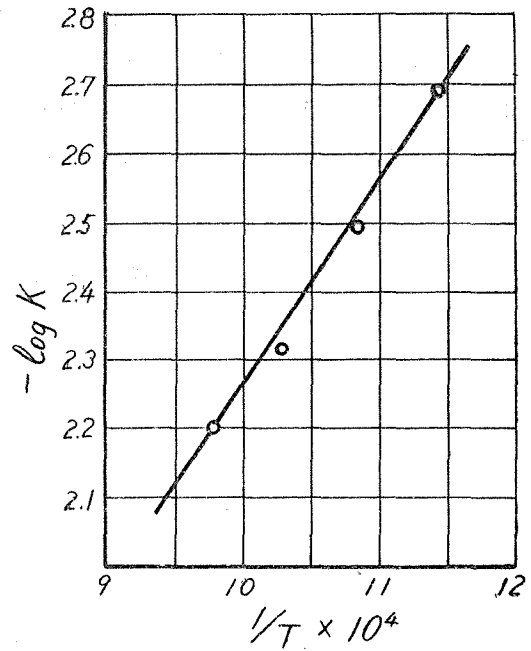
温度 °C	600	650	700	750
$H_2S/H_2 \times 10^3$	2.055	3.194	4.788	6.287

こゝに  $H_2S/H_2$  を以て示した數値はこの場合  $p_{H_2S}/p_{H_2}$  で表わすことが出来上表の値はとりもなほさず (1) 式で示した反應の平衡恒數を表わすことになる。よつてこの平衡恒數を  $K$  とすると

$$K = p_{H_2S}/p_{H_2} \dots\dots\dots(2)$$



第 2 圖



第 3 圖

Kの對數を計算し溫度に絕對溫度をとると次の表の如くなる。

溫 度 °C	600	650	700	750
絕對溫度 T	873	923	973	1023
1/T × 10 <sup>4</sup>	11.454	10.834	10.277	9.775
log K	- 2.688	- 2.497	- 2.320	- 2.202

1/Tとlog Kとの關係は第 3 圖の如くに直線關係で示されこの直線の方程式は最小自乗法によつて次の如くなる。

$$\log K = -2934.6/T + 0.676 \quad \dots\dots\dots(3)$$

これより (1) なる反應に對する遊離エネルギー變化を求めると

$$\Delta F' = -RT \ln K$$

であるから

$$\Delta F' = -3.093T + 13425.8 \quad \dots\dots\dots(4)$$

なる結果が得られる。

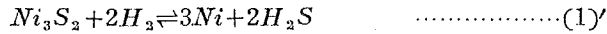
### V. Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の生成反應

Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の生成反應は



で示される。

著者等はこの実験によつて  $Ni_3S_2$  の  $H_2$  による還元反応の平衡恒数を測定したがこの還元反応に硫化水素の生成反応を組み合わせると (5) の式で示した反応が導かれる。即ち



(1)式の平衡恒数は(3)で示されており(6)式の平衡恒数は Lewis 及び Randall によると

$$\begin{aligned} \log D_{H_2S} &= \log p_{H_2}^2 \cdot p_{S_2} / p_{H_2S}^2 \\ &= -8400/T + 0.947 \log T + 0.722 \times 10^{-3} T \\ &\quad - 1.62 \times 10^{-7} T^2 + 0.722 \quad \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

である。

こゝで(5)の反応の平衡恒数を  $K'$  とすると

$$K' = 1/p_{S_2} \quad \dots\dots\dots(8)$$

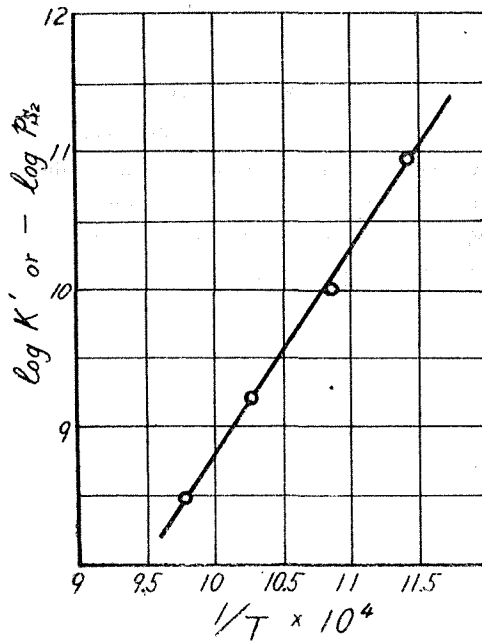
故に

$$\log K' = -\log p_{S_2} = -\log D_{H_2S} - 2 \log K \quad \dots\dots\dots(9)$$

で示される。こゝに  $p_{S_2}$  は  $Ni_3S_2$  の解離圧と考えることが出来る。

(3)及び(7)の兩式より各温度における  $\log K'$  の値を計算すると次の如くなる。

温 度 °C	600	650	700	750
$1/T \times 10^4$	11.454	10.834	10.277	9.775
$\log K'$	10.984	10.085	9.175	8.474



第 4 圖

これを圖示すると第4圖が得られ  $\log K'$  と  $1/T$  の間には直線關係が成立する。この直線の方程式は最小自乗法によつて次の如くなる。

$$\log K' = -\log p_{S_2} = 14873/T - 6.077 \quad \dots\dots\dots(10)$$

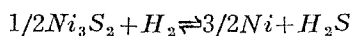
従つて(5)式で示される反應による遊離エネルギー變化は

$$\Delta F^\circ = 27.80T - 68044 \quad \dots\dots\dots(11)$$

として表わされる。

## VI. 緒 言

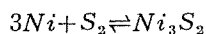
ニッケル製錬反應に於ては  $Ni_3S_2$  なる形のニッケルの硫化物が重要な化合物であらうと考へて  $Ni_3S_2$  の水素による還元平衡を測定した。



$$\log K = \log p_{H_2S}/p_{H_2} = -2934.6/T + 0.676$$

$$\Delta F^\circ = -3.093T + 13425.8$$

この  $Ni_3S_2$  の水素による還元平衡に硫化水素の生成反應を組み合わせて  $Ni_3S_2$  の生成反應或いは  $Ni_3S_2$  の解離壓を計算した。



$$\log K' = -\log p_{S_2} = 14873/T - 6.077$$

$$\Delta F^\circ = 27.80T - 68044$$

なお最近同じ反應に就いて須藤欽吾の發表<sup>5)</sup> が行われたがその中の  $Ni_3S_2$  に関しては著者等の値と極めてよく一致したことを附記する。

## 文 献

- 1) Jellinek, K. and J. Zakowski : Z. anorg. allg. chem. 142 (1925) 1
- 2) Britzke, E. V. and A. F. Kapustinsky : Z. anorg. allg. chem. 205 (1932) 171
- 3) Bornemann, K. : Metallurgie 5 (1908) 13, 7 (1910) 667
- 4) 的場幸雄, 鶴野達二 : 鐵と鋼 28 (1942) 669
- 5) 須藤欽吾 東北大學選研彙報 7 (1951) 79