白鉛鑛の熱化學的研究

齋 藤 光 惠^{*)}

(昭和 23 年 8 月 30 日受理)

1. 序言 炭酸鉛の熱化學的研究は從來 COLSON,¹⁾ BRILL,²⁾ DEBRAY,³⁾ JOULIN,⁴⁾ CSZENTNERSZWER⁵⁾ 等により行はれ、一方天然產白鉛鑛に就ては FRIEDLICH⁶⁾、CSZENTNERSZWER⁷⁾ 等の報告がある。併しその何れも CSZENTNERSZWER の研究を除いてはすべて甚だ不完全であり、殊に天然產白鉛鑛に關しては、CSZENTNERSZWER の報文にも餘り詳細でない。筆者はかねてより沸石類中の水分に關する研究を續行中、偶々該試料中に濁沸石と誤記された白鉛鑛の存在を發見し、諸種の實驗を行つてその熱化學的性質を檢討する機會を得た。その結果は満足し得るものではないが、些か將來への參考資料ともなるかと考えこゝに報告するものである。本研究に際し種々御指導を賜つた田久保實太郎教授に深甚の謝意を表する。

2. 供試々料 白鉛鑛の試料は、栃木縣足尾鑛山及秋田縣龜山盛鑛^{キサンモリ}山に產出したもので、共に島津製作所から購入したものである。このうち足尾產の試料は化學分析を行ひ、右の様な結果を得て白鉛鑛なることを確認した。龜山盛產試料の化學分析は未了であるが諸性質の觀察からそれが白鉛鑛であることは確實である。

SiO ₂	0.33%
(Fe, Al) ₂ O ₃	0.48 "
CaO	0.14 "
PbO	81.03 "
Ig. Loss	17.05 "
計	99.03%

3. 足尾產及龜山盛產白鉛鑛の加熱減量と示差熱分析 加熱減量の測定には、大島・福田式熱天秤⁸⁾を使用した。試料の加熱方法は、普通には各溫度に於て一定時間(筆者は便宜上2分間とした)重量變化を示さないことを確かめ、20°C おきに次の溫度に上昇させることにした。示差熱分析は、アルメル・クロメル示差熱電對を使用した普通の方法⁹⁾に従ひ、昇溫速度はその目的に應じ毎分3°C 強と2°C 弱の2様を採つた。試料は何れの場合も100目篩以下の粉末である。

a) 足尾產白鉛鑛の空氣中に於る加熱減量。普通の加熱方法によるその結果は第1圖(1)に示す。^{**)}更に後述の示差熱分析の結果と比較のために、毎分2°C 弱といふ一定速度で昇溫させた時の加熱減量は第1圖(2)である。

b) 龜山盛產白鉛鑛の空氣中に於る加熱減量。普通の加熱方法によるその結果は足尾產のものと殆ど一致した。

c) 足尾產白鉛鑛の CO₂ ガス中に於る加熱減量。略1氣壓の CO₂ ガス中に於る反應を觀察する爲に、熱天秤に乾燥した CO₂ ガスを極めて緩い速度で送入し、空氣中に於ると同様な方法で測定した。2度行つたその結果は第1圖(3)及(4)で、或る部分を除いて殆ど完全に一致した。

d) 足尾產白鉛鑛の空氣中に於る示差熱分析。加熱減量に於て示された白鉛鑛の熱分解過程を更に別な方法で検討する爲、同一試料に就き熱分析を行つた。先づ試料5gr をとり、毎分3°C 強の速さで昇溫せしめて測定し、第3圖(1)の曲線を得た。この曲線に認められる2つの顯著な吸熱反應が、加熱減量の260°C 及340°C 附近に於る著しい増加に相當する事は確實であるが、410°C 附近の微弱な吸熱反應が何を意味するものか判然としないので、更に試料2gr をとり、毎分2°C 弱の昇溫速度で測定し、第3圖(2)に示す曲線を得た。^{***)}之をこの測定と略同一條件で行つて得た第1圖

^{*)} 京都大學理學部地質學鑛物學教室。

^{**)} 各測定溫度に於る減量百分比の數値は紙數の都合により省略した。以下同様である。

^{***)} 同一試料の同一反應の發現溫度が加熱減量曲線と熱分析曲線とで差があるのは、全く試料の加熱方法の差異による。故に加熱の際、昇溫速度を等しくすれば大體その差異を無くすることが出来る。

(2) の加熱減量曲線と比較すれば、 345°C の微弱な吸熱反応は、減量曲線に於る第1段の熱分解反応に包含され、従つて減量上1段階の變化に見える第1段の熱分解は、嚴密にはその反應速度が2段に變化すると考へられる。

e) 龜山盛産白鉛礦の空氣中に於る示差熱分析。試料 4gr をとり、毎分 3.5°C の速さで昇温させた測定の結果は第3圖(3)である。足尾産の試料と殆ど一致した結果を得た。

4. 足尾産白鉛礦の解離壓 以上加熱減量及示差熱分析の結果から白鉛礦が熱分解して一酸化鉛

第 1 圖

第 2 圖

第 3 圖

を生ずる際には少くとも2つ以上の中間生成物を生ずることが判明した。併し之のみでは存在可能な中間生成物即ち化學平衡系に於る固相の數を確認するのに尙不充分である爲に尙又各解離反應に於る熱力學的諸恒數を求め爲に、白鉛礦の解離壓を測定した。

a) 測定装置及方法。測定装置として、JACKSON の硝子發條壓力計の改良型である薄膜壓力計を使用した。この装置に關しては從來既に多くの記載があり¹⁰⁾、筆者の使用したものも概ねそれらに準じてゐるのでこゝには装置の詳細な記載は略する。唯薄膜壓力計は普通硬質硝子で製作されてゐるが、資材の都合上止むなく並硝子を

使用した結果、測定溫度範圍は 400°C 以下に制限された。試料は 100 目篩以下の粉末 2-3 gr を使用し、之を薄膜壓力計の反應管中に入れた後排氣し、測定を開始した。測定は各種の溫度に於て夫々一定時間溫度を一定に保持し、壓力の變化が殆どなくなるのを待つて、その時の壓力をその溫度に於る解離壓とした。この一定時間として、筆者は5分間をとつたが勿論之ではその溫度に於る眞の平衡状態を得ることは不可能である。併し實驗上止むを得ない。先づ最初白鉛礦の原試料を加熱して上記の方法による第1回測定を行ひ、この際解離状態にある CO_2 ガスを排除し、その結果得た $\text{PbO}/\text{CO}_2 > 1$ なるものに就て第2回の測定を行つた。以下同様に毎測定後、その際の解離 CO_2 ガスを除去して更

に次の測定を行ふといふ方法で、前後 11 回の測定を行つた。その結果は第 4 圖に示す。*) この圖に明かな様に測定結果は結局 4 個の曲線で代表される。各曲線を左から、I, II, III, IV と命名すると、I は第 1 回乃至第 3 回、II は第 4 回及第 5 回、III は第 6 回、IV は第 7 回乃至第 10 回の各測定値により求められたものである。但し IV に表現した 4 回の測定の結果は餘り良く一致しないのであるが、比較的近似してゐるので一應一括して IV なる曲線で表現した。温度の制約を受けた現在の装置ではこの部分の詳細な解明は困難である。而して CO_2 ガスの反復除去は終に炭酸鹽の完全分解を結果し、第 11 回の測定では殆ど蒸氣壓の増加を示さなかつた。以上 4 個の曲線として表はされる温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 及壓力 $p(\text{mmHg})$ の數値に就て、 $\log p$ と $1/T$ ($T: t$ の絶對溫度) の關係を圖に移すと第 5 圖を得る。即ち之は直線を示し CLAUSIUS-CLAPEYRON の式から誘導される直線の式 $\log p = A - \frac{B}{T}$ と同一の形で表されることになる。今各直線の式を求め、且その式から解離壓が 1 氣壓に達する溫度 ($t_{\text{a.p.}}^{\circ}\text{C}$) 及解離熱 (Q cal/mol) を計算すると夫々次の通りである。

I $\log p = 15.52 - 7200/T$, $Q = -32930$ cal/mol, $t_{\text{a.p.}} = 296.5^{\circ}\text{C}$

II $\log p = 13.69 - 7152/T$, $Q = -32710$ cal/mol, $t_{\text{a.p.}} = 388.5^{\circ}\text{C}$

III $\log p = 12.36 - 6636/T$, $Q = -30350$ cal/mol, $t_{\text{a.p.}} = 426.9^{\circ}\text{C}$

IV $\log p = 10.50 - 5500/T$, $Q = -25160$ cal/mol, $t_{\text{a.p.}} = 448.7^{\circ}\text{C}$

5. 天然産白鉛礦の熱化學 上記の實驗結果を詳細に検討し、之を總括して天然産白鉛礦の熱解離を考察すると、先づ第 1 に加熱減量曲線から、天然産白鉛礦は空氣中で加熱する際、次の様な解離經過を辿つて、最終生成物である PbO を生ずることが判る。(括弧内は生成溫度を示す)

第 4 圖

第 5 圖

唯こゝに注意をすべきこととして、上の過程に於て中間生成物が存在するといふことは、上に示した様な組成を有する新しい分子が生成されるのか、又は PbO と CO_2 の比が、かゝる値をとつた時に安定な状態にあるのか、その何れであるかは今の所判断出来ない。従つて、便宜上、鹽基性炭酸鹽の中間生成物として、その組成を表示することにした。**) 又上記以外に中間生成物の存在する可能性はあるが、之は曲線上に明瞭に出ないので無視するの他ない。次に略 1 氣壓の CO_2 ガス中での反應を見ると、次の様な經過を辿つて PbO を生ずる。

之を空氣中に於る變化に比較すると、新に $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ 又は $3\text{PbO} \cdot 2\text{PbCO}_3$ なる中間生成物の存在すること、高次鹽基性鹽の存在が明瞭でない代りに之に相當する部分の減量曲線は緩かな傾斜をもつてゐること、變化の發現溫度が 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温部にずれてゐること等が異つてゐる。次に第 3

*) 數値は紙數の都合により省略した。 **) この點についてはその後實驗的に検討中である。

圖(1)の示差熱分析曲線に於る 367°C, 409°C, 469°C の3つの吸熱反應、及第3圖(2)に於る 314°C, 345°C, 397°C の3吸熱反應は、夫々その第1反應が $\text{PbCO}_3 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ に、第3反應が $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow 11\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow 19\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO}$ に相當すると考えられる。第1反應を示す曲線の偏れの戻りが急激であること、及第3反應の偏れの進行及戻りが緩慢であることは、前者が極めて安定な中間生成物の存在を意味し、後者が數種の中間生成物の連続的出現を意味すると考へてよく、この事實は減量曲線に表示された事實と甚だよく合致してゐる。次に第2の微弱な吸熱反應が減量曲線に於る第1段の解離に包含されることは前に述べたが、 CO_2 ガス中に於る反應に於て始めてその存在を認めた $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ 又は $3\text{PbO} \cdot 2\text{PbCO}_3$ の生成が、この吸熱反應に相當するのではないかと考へられる。

白鉛礦の熱解離は不均一系平衡の1種と考へられ、從つて一定の溫度に對して一定の CO_2 ガスの壓力が定まる。この際絕對溫度の逆數と蒸氣壓の對數値とは $\log p = A - \frac{B}{T}$ なる直線關係を有し、而も反應系に於る固相の組合せが同一であれば A, B は一定する。即ち測點は同一直線上にある。之に反し固相の組合せに變化があれば A, B は前と異つた値をとり、こゝに別な直線が得られる。從つて白鉛礦を加熱して蒸氣壓を測定する際、次第に CO_2 成分を排除してゆけば新しい中間生成物の生ずるに應じ、新しい直線が得られる筈である。前章の實驗結果はこの推論に全く一致してゐる。即ち第5圖に於る直線 I は $3\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons 2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 + 2\text{CO}_2$ の平衡關係を、II は $4[2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3] \rightleftharpoons 11\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 + 3\text{CO}_2$ の關係を示すと考へられる。残る2本の直線が何れの中間生成物間の平衡關係を示すかは、I, II の場合程容易に斷定し難いが、恐らく次の解離平衡に相當するのであらう。
 $5[11\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3] \rightleftharpoons 3[19\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3] + 2\text{CO}_2$, $19\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightleftharpoons 20\text{PbO} + \text{CO}_2$ 。但し前述の如く IV は更にいくつかの直線に分れるべきものかもしれない、從つて固相 $11\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ と固相 PbO の間には、固相 $19\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ 以外に更にいくつかの固相の存在する可能性がある。以上の考察に従へば、白鉛礦の熱解離は次の式で表はされ、各反應の解離壓と溫度の關係式及熱力學的諸恒數は次の様に示される。

以上、白鉛礦の熱解離は少くとも4階段を経て進行し、その過程に於て少くとも3種の異つた組成をもつた中間生成物が存在することが立證されたわけである。

6. 人工炭酸鉛の作製 天然產白鉛礦と比較するため次の方法により炭酸鉛を作製して同様の實驗を行つた。即ち、醋酸鉛 73 gr を蒸溜水 500 c.c. に溶解し、中性乃至弱アルカリ性とし、 CO_2 ガスを4時間通ずる。生成した沈澱を稀アンモニア水で洗滌し、 Pb^{++} の反應の無くなるまで繼續し乾燥する。かくて外觀非晶質の白色粉末が得られる。

7. 人工炭酸鉛の加熱減量と示差熱分析 a) 空氣中に於る加熱減量。普通の加熱方法によるその結果は第2圖(1)である。

b) CO_2 ガス中に於る加熱減量。同一試料に就き2回行つた所、白鉛礦の場合と同様1部稍異つた結果を得た。第2圖(2)及(3)である。

c) 空氣中に於る示差熱分析。先づ試料 4 gr をとり、毎分 3°C 強昇溫させて測定し、第3圖(4)の曲線を得た。次に減量曲線との間の變化の發現溫度の差異をなくするために、試料を 2gr に減じ、昇溫速度を 2°C 弱に緩めて再び測定した結果は第3圖(5)である。

8. 人工炭酸鉛の熱解離 先づ加熱減量曲線から、炭酸鉛は空氣中では次の様に解離する。

但し $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ 及 $17\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ の生成温度より夫々稍低い温度部分の減量曲線は、何れも緩慢な減量を示し、この部分に不安定な中間生成物の存在が豫想されるが、この存在が示差熱分析曲線に明瞭に立證された。即ち、第3圖(4)に於る 233°C , 270°C , 379°C , 454°C , 第3圖(5)に於る 222°C , 243°C , 379°C , 410°C の夫々4同宛の吸熱反應のうち、夫々の第2反應は $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ の生成に相當するから、その直前に起る第1反應は PbCO_3 と $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ との中間組成をもつた中間生成物の存在を表はすものである。次に第3圖(4)に於る第4反應は第3圖(5)では第3, 第4反應の2つに分れて表れてゐる。第3圖(4)の第3反應が第3圖(5)では認められぬのは、元來この吸熱反應の規模が小さいためであらう。第3圖(1)の第4反應は、 $17\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ の生成に相當するのであらうが、その前に第3反應の存在することは、矢張り $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ と $17\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ の中間に更に1つの中間生成物の存在を立證するものである。以上炭酸鉛の熱解離は少くとも4階段に分れて、次に示す様に進行することが判る。

次に CO_2 ガス中では炭酸鉛は次の様に解離する。

空氣中に於る反應ではその存在が豫想されたに拘らず、その組成を明白にし得なかつた $\text{PbO} \cdot 2\text{PbCO}_3$ 又は $\text{PbO} \cdot 3\text{PbCO}_3$ の存在が明白にされたこと、 $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ なる新しい中間生成物の存在すること、その反面空氣中で認められた $17\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ の存在しないこと等が注目される。

9. 總論 以上天然産白鉛礦と人工炭酸鉛の個々に就き、考察し來つた事を總括し、更に從來既に知られてゐる事實と比較しよう。

(1) 白鉛礦天然結晶と人工炭酸鉛との間には、解離の際の中間生成物の組成及その生成温度に就て甚しい差異がある。その原因の多くは、結晶質と非晶質の差異に歸し得るかも知れず、従つて白鉛礦の人工結晶を得ることが該問題解決の鍵であらう。この點今後更に研究を續行したい。

(2) 白鉛礦に就ても、炭酸鉛に就ても、空氣中に於る解離反應と CO_2 ガス中に於るそれとでは多少の差異がある。又一方、同一試料の CO_2 ガス中に於る反應のみに就てみても測定をくりかへす度に異つた解離を示すものがある。白鉛礦及炭酸鉛の第1中間生成物の組成がその例である。之らの事實は中間生成物の安定度の大小如何に由來し、従つて炭酸鉛及白鉛礦の中間生成物には、 CO_2 ガス中、空氣中の如何を問はず安定なもの、 CO_2 中のみで安定なもの、空氣中のみで安定なものがあることになるのであらう。

(3) CSZENTNERSZWER¹¹⁾ の實驗結果と筆者のそれを比較すると、筆者の人工炭酸鉛の CO_2 ガス中に於る反應の中間生成物が、略彼の示した中間生成物に一致してゐるが、他の場合は必ず彼の示した中間生成物の何れかを缺き、その反面高次鹽基性鹽を生じてゐる。筆者がその存在を認めた高次鹽基性鹽に就ては、彼は全く觸れてゐない。筆者の實驗に於て、白鉛礦が炭酸鉛とかなりの差異を示し、彼が白鉛礦に就て記載してゐる所と著しく異なるのも注目に値する。又炭酸鉛の熱力學的諸恒數に就ては、解離壓の1氣壓に達する温度が、COLSON¹²⁾ によれば實驗的に 302°C , BRILL¹³⁾ によれば理論的に 337°C と記載されてゐるが、之は何れも第1段の解離反應に就ての値であつて、第2段以後の

解離については、未だ嘗て報告されたものが見當らない。筆者の求め得た第 1 段解離の解離温度は 296.5°C であつて、COLSON の求めた實驗値に近似してゐる。（於京都大學理學部地質學礦物學教室）

参 考 文 獻

- 1) A. COLSON : Compt. Rend. 140, 865 (1905) ; 148 (1907). 2) O. BRILL : Zeit. Phys. Chem. 57, 736 (1907). 3) H. DEBRAY : Compt. Rend. 86, 513 (1878). 4) L. JOULIN : Compt. Rend. 76, 1588 (1873). 5) M. CSZENTNERSZWER, G. FALKA & A. AWERBUCH : zeit. Phys. Chem. 115, 29(1925). 6) K. FRIEDRICH & L. G. SMITH : Chem. Zentralblatt 83, II, 7407(1912), Metallurgie 9, 409 (1912). 7) M. CSZENTNERSZWER, G. FALKA & A. AWERBUCH : 前出. 8) 浅田彌平 : 理研彙報 16, 1099 (昭. 12). 9) 浅田彌平 : 理研彙報 19, 976 (昭. 15) 等を参照せられたい. 10) 堀場信吉 : 物理化學の進歩 1. 269 (大. 15). K. SANO : Sci. Rep. Tohoku University 24, 219 (1935). T. SAWAMURA : 京大地質教室卒論 (1932) 等. 11) M. CSZENTNERSZWER, G. FALKA & A. AWERBUCH : 前出. 12) A. COLSON : 前出. 13) O. BRILL : 前出.

Thermochemical Study of Cerussite

(Abstract)

By

Mitsue SAITO

By using thermobalance to dissociate cerussite into lead monoxide in the air, it is shown that the following intermediate basic carbonates were produced : $\text{PbCO}_3 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow 11\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow 19\text{PbO}_3 \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO}$. As the procedure was undertaken in CO_2 gas, however, the following salts were produced by dissociation : $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ (or $3\text{PbO} \cdot 2\text{PbCO}_3$) $\rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO}$. This fact was quite true with the differential thermal analysis. By using the filament manometer, dissociation pressures of cerussite were measured. From the results thus obtained, the relations between the dissociation pressure and the temperature were expressed by the following equations, and the heats of dissociation (Q) and the dissociation temperatures (t) were calculated as follows.

$$(I) \log p = 15.52 - 7200/T, \quad Q = -32930 \text{ cal/mol}, \quad t = 296.5^{\circ}\text{C}$$

$$(II) \log p = 13.69 - 7152/T, \quad Q = -32710 \text{ cal/mol}, \quad t = 388.5^{\circ}\text{C}$$

$$(III) \log p = 12.36 - 6636/T, \quad Q = -30350 \text{ cal/mol}, \quad t = 426.9^{\circ}\text{C}$$

$$(IV) \log p = 10.50 - 5500/T, \quad Q = -25160 \text{ cal/mol}, \quad t = 448.7^{\circ}\text{C}$$

In these equations, it will probably be said that (I) corresponds to the dissociation of PbCO_3 , (II) to that of $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$, (III) to that of $11\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$, and (IV) to that of $19\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$. The same experiments were taken with artificial lead carbonate. The process of dissociation is shown as : $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow 17\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO}$ in the air, and shown as : $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ (or $\text{PbO} \cdot 3\text{PbCO}_3$) $\rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO}$ in the CO_2 gas. In conclusion, the following two facts are remarkable. (1) With the intermediate basic salts, there are remarkable differences in the chemical composition and existing temperatures between the natural and artificial lead carbonate. (2) Even in the case of the same specimen, the intermediate basic salts differ somewhat in their chemical composition and their existing temperature according to the atmospheric conditions whether the dissociation is taken in the air or in CO_2 gas.