硫酸ランタンおよび炭酸ランタンの熱分解過程について*

井 野 英 二** 門 側 幸 宏**
清 水 憲 一*** 山 手 有***

Thermal Decomposition Processes of Lanthanum Sulfate and Lanthanum Carbonate

by

Eiji INO, Yukihiro KADOGAWA, Kenichi SHIMIZU and Tamotsu YAMATE

(Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

As a part of the study of sintering behaviors of oxides, the thermal decomposition processes of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ were investigated by using T. G. A. and X-ray diffraction. From the results obtained, the detailed mechanisms of their decomposition were inferred.

(1) The thermo-gravimetric curves of the specimens were obtained in air, N_2 , and CO_2 gas. The thermal decomposition curves showed three stages for $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and two stages for $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. The chemical reaction of each stage was determined as follows.

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$:

(2) These reactions were interpreted to be the first order reaction in all atmospheres. The rate constants for three decomposition stages in air of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were represented by

$$k_1 = 10^{5.4} \exp\left(-\frac{13\,000}{RT}\right) \quad (\text{the first stage})$$

$$k_2 = 10^{12} \exp\left(-\frac{65\,000}{RT}\right) \quad (\text{the second stage})$$

$$k_3 = 10^{17} \exp\left(-\frac{134\,000}{RT}\right) \quad (\text{the third stage})$$

and those for the two decomposition stages in air of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ were

$$k_1 = 10^{13} \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) \quad (\text{the first stage})$$

$$k_2 = 10^{12} \exp\left(-\frac{67\,000}{RT}\right) \quad (\text{the second stage})$$

(3) The lattice constants of La_2O_3 obtained were $a=3.89 \text{ \AA}$ and $c=6.08 \text{ \AA}$. Lanthanum sulfate and carbonate decomposed to La_2O_3 at about $1\,500^\circ\text{C}$ and $1\,000^\circ\text{C}$, respectively.

(Received Aug. 20, 1975)

1 緒 言

焼結の研究を行なう際には、まず、用いる原試料の

製造法や性質などを充分に知っておく必要がある。酸化ランタンを含む焼結体を研究するときも同様で原試料であるランタン化合物の性質、とくに熱分解過程をよく知る必要がある。ランタン化合物の熱分解に関する研究としては、硫酸ランタンを用い熱分解率の熱処理時間による変化より動力学的解析を行なった Nathans および Wendlandt の報告および炭酸ランタン

* 本報を「酸化ランタンを含む二成分系焼結体に関する基礎的研究(第1報)」(The Fundamental Studies on the Binary Sintered Bodies Containing Lanthanum Oxide, I) とする

原稿受理 昭和50年8月20日

** 正 会 員 関西大学工学部 吹田市千里山

*** 関西大学工学部 吹田市千里山

の熱分解過程を追求した Saraiya および Sundaram²⁾の報告などがある。そのほか、様々なものについて行^{3)~5)}なわれている。

本研究は、酸化ランタンを含む二成分系焼結体に関する研究の一部として、焼結体の性質にも関係する原料である硫酸ランタン、および炭酸ランタンの熱分解過程を追求したものである。すなわち、硫酸ランタンおよび炭酸ランタンの熱分解の化学反応式の確立、および Freeman と Carroll の方法⁶⁾を用いて、熱分解の反応速度論的解析を行なったものである。

2 実験方法

試料には市販の硫酸ランタン、および炭酸ランタン（いずれも三徳金属工業 K. K 製、純度 99.9%）を使用した。後述するがこれらの試料を X 線回折法によって同定した結果、硫酸ランタンは六方晶系に属する九水塩 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、炭酸ランタンは斜方晶系に属する一水塩 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。しかし、これらの試料は物理的吸着水を含むため、それらを取り除くためにシリカゲル入りのデシケータで乾燥したところ、炭酸ランタンは $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ が出発物質となった。また、これらの試料を化学分析したところ、いずれも不純物として CaO 0.0001%, CeO_2 0.0006%, Pr_2O_{11} 0.0003% および Nd_2O_3 0.004% 含まれていることがわかったが、これらは無視できる程度の微量である。

加熱による試料の重量変化は、熱てんびん（長計量器 K. K 製, TRDA₃-L 型）を用い、空気、窒素ガス、および二酸化炭素ガスのふん囲気中で測定した。試料はいずれも 2.000 gr を正確に秤量し、加熱昇温速度は 5℃/min とし、空気を除くそれぞれのガスの流入量は 100 ml/min と一定とした。

加熱による熱分解過程の変化を追求するために、X 線回折装置（理学電機製、2011 B 型）を用い、粉末法によって変化した試料を同定した。X 線回折の条件は、いずれも $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、加速電圧 30 kV、管球電流 10 mA、スリット幅 1° と一定にした。なお、格子定数を求めるために、標準試料としてシリコン（和光純薬製、純度 99.99%）を用いた。

3 実験結果

3・1 硫酸ランタンの空気中での熱分解反応

硫酸ランタン ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を空気中で 5℃/min の加熱速度で 1550℃ まで加熱した場合の重量減少曲線を Fig.1 に示す。この Fig.1 から、熱分解は第一段階 130~400℃、第二段階 760~970℃、および第三段階 1290~1470℃ の三段階を経て進行することがわかる。これらの熱分解過程における重量減少量をくわしく知る目的で、硫酸ランタンを約 2.0 gr ずつ採取し、電気炉を用いて 5℃/min の加熱速度で 400℃、

Fig. 1. T.G.A. curves of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ heated in air.

970℃、および 1470℃ まで加熱し、それぞれの温度で 5 分間熱処理を行なった後室温まで冷却して重量を正確に秤量した。その結果、重量減少量は出発試料に対してそれぞれ 22.26%, 44.25%, および 55.26% であることがわかった。

また、それぞれの熱分解過程で生成する物質を同定するために、同じく電気炉を用い、5℃/min の加熱速度で、それぞれ 600℃、1000℃、1400℃、および 1450℃ まで加熱した試料を用いて X 線回折を行なった結果を Fig.2 に模式的に示す。Fig.2 から、600℃

Δ: $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ □: $\text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ○: La_2O_3

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ heated at various temperatures in air.

に加熱した試料からは $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ がほとんど検出されず未知の物質が存在し、1000℃に加熱した試料からは一部 $\text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ が検出され、また、1400℃に加熱した試料からは $\text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ 以外に La_2O_3 が一部検出され、1450℃に加熱した試料からは La_2O_3 のみが検出された。なお、得られた La_2O_3 は六方晶系で格子定数は $a=3.945 \text{ \AA}$, $c=6.151 \text{ \AA}$ であった。

3・2 硫酸ランタンの窒素、二酸化炭素ガスふん囲気中での熱分解反応

硫酸ランタンを窒素ガスふん囲気中で 1550℃ まで加熱した場合の重量減少曲線を求めた。その結果は、Fig. 1 の空气中で加熱した場合とほぼ同じであったが、熱分解は、第一段階 120～340℃、第二段階 760～940℃、および第三段階 1280～1460℃を経て進行することがわかった。また、それぞれの重量減少量は 22.25%、44.25%、および 55.25% で空气中で加熱した場合とほぼ同じであることがわかった。

硫酸ランタンを二酸化炭素ガスふん囲気中で 1550℃ まで加熱した場合の重量減少曲線も空气中で加熱した場合とほぼ同じであった。ただし、熱分解は、第一段階、140～380℃、第二段階 840～1010℃、第三段階 1330℃～1500℃であったが、第二段階、および第三段階の熱分解温度は、空气中、および窒素ガスふん囲気中で加熱した場合に比べて、やや高温であることがわかる。また、それぞれの重量減少量は、22.24%、44.24%、および 55.25% で、空气中および窒素ガスふん囲気中で加熱した場合とほぼ同じであった。

3・3 炭酸ランタンの空气中での熱分解反応

炭酸ランタン ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) を空气中で 5℃/min の加熱速度で約 1200℃ まで加熱した場合の重量減少曲線を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、第一段階 480～640℃、および第二段階 810～980℃の各段階を経て熱分解が進行することがわかる。なお、第一段階、第二段階での重量減少量は 19.05%、28.81% であった。

それぞれの熱分解過程で生成する物質を同定するために、出発試料をそれぞれ 570℃、700℃、920℃、および 1000℃ まで加熱した試料を用いて X 線回折を行なった結果を Fig. 4 に模式的に示す。Fig. 4 から出発試料と 570℃ に加熱した試料とはその回折図は一致し、いずれも $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ である。普通炭酸ランタンは常温においては無水塩は不安定で、八水塩 ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Fig. 3. T.G.A. curves of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ heated at rate of 5°C/min. in air.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ heated at various temperatures in air.

が存在し、100℃に乾燥すると無水塩 ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) が安定であるといわれている。700℃に加熱した試料からは $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ と思われる回折図が検出され、920℃に加熱した試料からは、 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ と La_2O_3 とが検出された。また、1000℃に加熱した試料からは、 La_2O_3 のみが検出され、格子定数は $a=3.88 \text{ \AA}$ 、 $c=6.08 \text{ \AA}$ と、硫酸ランタンを熱処理して得られた酸化ランタンとほぼ一致した。

3・4 炭酸ランタンの窒素、二酸化炭素ガスふん囲気中の熱分解反応

炭酸ランタンを窒素ガスふん囲気中で加熱した場合の熱分解は、第一段階 390℃～550℃、第二段階 710℃～880℃であった。この温度範囲は空气中での熱分解に比較して約 100℃低く、空气中より窒素ガスふん囲気中の方が熱分解が容易であることを示している。

炭酸ランタンを二酸化炭素ガスふん囲気中で加熱した場合の熱分解は、第一段階 480℃～600℃、第三段階 880℃～1000℃であった。第二段階の熱分解の温度範囲は、空气中で加熱した場合と比較して、やや高いことがわかった。また、炭酸ランタンを二酸化炭素ガスふん囲気中で熱分解させる場合、最終減量値に達するのに相当時間がかかることから、熱分解反応が阻害されることがわかった。しかし、熱分解後の試料を X 線回折で同定したところ、酸化ランタンのみが検出された。

4 考 察

4・1 熱分解過程の検討

空気、窒素ガス、および二酸化炭素ガスふん囲気中の硫酸ランタンの熱分解は、三段階を経て進行することがわかった。すなわち、約 120℃～400℃での脱水反応と考えられる第一段階、約 750℃～1000℃での脱

SO₃ガス反応と考えられる第二段階, および約1300℃～1500℃での酸化物生成反応と考えられる第三段階とが観察された. 一方, これらの熱分解終了後の生成物質をX線回折した結果から, 第一段階の熱分解終了後の試料からは, 出発物質である La₂(SO₄)₃・9H₂O が検出されなかったこと, 第二段階の熱分解終了後の試料からは, おそらく La₂O₂(SO₄) が検出されたこと, および第三段階の熱分解終了後の試料からは La₂O₃ のみが検出されたことより, 各熱分解過程での化学反応は次のように起こると推定できる.

第一段階 (脱水反応)

第二段階 (脱ガス反応)

第三段階 (酸化物生成反応)

このような化学反応が起こると仮定して, 各段階における重量減少量の理論値と実験値とを比較した. その結果を Table I に示すが, 重量減少の理論値と計算値がほぼ一致することがわかる. この結果より, 硫酸ランタンを空气中, 窒素ガス, および二酸化炭素ガスふん囲気中で加熱した場合, いずれも前記の三段階を経て約1300℃～1500℃で酸化ランタンになることがわかった.

Table I. Weight loss of specimen by the thermal decomposition.

Chemical reaction	Weight loss (%)			
	Theoretical value	Experimental value		
		Air	N ₂	CO ₂
La ₂ (SO ₄) ₃ ・9H ₂ O →La ₂ (SO ₄) ₃	22.27	22.26	22.25	22.24
La ₂ (SO ₄) ₃ ・9H ₂ O →La ₂ O ₂ (SO ₄)	44.26	44.25	44.25	44.24
La ₂ (SO ₄) ₃ ・9H ₂ O →La ₂ O ₃	55.26	55.26	55.25	55.25

同じように, 空気, 窒素ガス, および二酸化炭素ガスふん囲気中で炭酸ランタンを加熱した場合, 約400～600℃での脱ガス反応と考えられる第一段階, および約700～1000℃での酸化物生成反応と考えられる第二段階の熱分解が観察された. これらの熱分解終了後の生成物質をX線回折した結果から, 各熱分解は次のような化学反応によって起こると推定できる.

第一段階 (脱ガス反応)

第二段階 (酸化物生成反応)

このような化学反応が起こると仮定して, 硫酸ラン

Table II. Weight loss of specimen by the thermal decomposition.

Chemical reaction	Weight loss (%)			
	Theoretical value	Experimental value		
		Air	N ₂	CO ₂
La ₂ (CO ₃) ₃ →La ₂ O ₃ CO ₂	19.22	19.05	19.10	19.10
La ₂ (CO ₃) ₃ →La ₂ O ₃	28.83	28.81	28.82	28.81

タンの場合と同じように各段階における重量減少量の理論値と計算値を比較したところ, Table II のようにほぼ一致した. この結果より炭酸ランタンを加熱すると, 約700～1000℃で酸化ランタンが生成することがわかった.

このような結果を総合して, 出発試料として硫酸ランタンより炭酸ランタンを用いたときは, 約500℃低い熱処理温度で酸化ランタンが得られること, および酸素分圧の低いふん囲気, たとえば, 窒素ガスふん囲気中で加熱した方がさらに低い熱処理温度で酸化ランタンが得られることなどがわかった.

4・2 熱分解過程の解析

前節において, 硫酸ランタン, および炭酸ランタンの熱処理によって酸化ランタンを得る熱分解反応は三あるいは二段階であった.

このような熱分解に対する反応速度的解析は Freeman および Carroll の方法が一般に広く用いられている. この解析方法を簡単に示すと次のようになる. すなわち固相が熱分解により固相と気相になる場合, 一般に

と表わすことができ, 反応物質 A(S) の消滅する速度式は次式で表わされる.

$$-dx/dt = Ze^{-E/RT} \cdot X^n \quad (2)$$

ただし, Xは反応物質 A(S) の未反応物質の割合, Zは頻度因子, Eは見掛けの活性化エネルギー, Rは気体定数, Tは絶対温度, nは反応次数, tは熱処理時間である.

また, 反応物質の未反応の割合Xは次式で表わされる.

$$X = W_r/W_c = 1 - W/W_c \quad (3)$$

ただし, Wは熱処理時間 t における重量減少量, W_cは反応終了時の重量減少量で, W_rは W_c - W である. この(3)式を微分して(2)式を代入すると

$$dw/dt = Z/W^{n-1} \cdot e^{-E/RT} \cdot W_r^n \quad (4)$$

となる. 両辺の対数を取り整理すると,

$$\frac{\Delta \ln(dw/dt)}{\Delta \ln W_r} - n = \frac{-E/R \cdot \Delta(1/T)}{\Delta \ln W_r} \quad (5)$$

が得られる。したがって $[4 \log(dw/dt)]/[4 \log Wr]$ と $4(T^{-1})/[4 \log Wr]$ との関係とを求めると、そのこう配より $-E/2.3R$ 、すなわち活性化エネルギーが求められ、切片より n 、すなわち反応次数が求められる。

硫酸ランタンについて空気中で加熱した場合、Fig. 1 の熱てんびん曲線の結果より、5℃の間隔で重量減少を読み熱分解速度を求め、その結果を Fig. 5 に示した。図から明かなように、三段階の変曲点が存在することを表わしている。この結果を用いて、 $4 \log(dw/dt)/(4 \log Wr)$ 対 $4(T^{-1})/(4 \log Wr)$ を Fig. 6 にプロットした。得られた直線のこう配と切片から熱分解反応の見掛けの活性化エネルギーと反応次数を算出した。また、窒素ガスおよび二酸化炭素ガスふん囲気でも同様に行ない、Table III にまとめた。そして、各段階での熱分解反応は一次反応であることがわかつ

Fig. 5. D.T.G. curves of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ heated at rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 6. Kinetics of thermal decomposition of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Table III. Summary of values calculated from T.G.A. curves of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ heated at rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in various atmospheres.

Chemical reaction	Apparent activation energy (kcal/mol)			Reaction order
	Air	N ₂	CO ₂	
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	13	13	13	1
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)$	65	76	80	1
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$	134	134	137	1

たので、次の一次反応式を用いて反応速度定数を求めた。特に脱水過程の初期には重量減少割合と保持時間との間に指数関数的な関係がある。

$$dx/dt = -k(1-x) \quad (6)$$

dx/dt は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度での各脱ガス段階における温度 T 、時間 t における接線のこう配、 x はそのときの熱分解率である。(5)式で求めた反応次数 n と X とから速度定数 k を求めると、活性化エネルギーを検討することができる。そして、さらに速度定数の反応温度による変化を検討するために、速度定数と反応温度の逆数との間をアレニウスプロットしたものが Fig. 7 である。これらの関係はほぼ直線関係が成り立っていることがわかる。これより、熱分解反応の見掛けの活性化エネルギーを求めたところ、第一段階 13 kcal/mol、第二段階 65 kcal/mol、第三段階 134 kcal/mol が得られ、Table III の結果とよく一致した。また、(6)式より得た k の値をアレニウスの式に代入し頻度因子 z を求めると、第一段階は $z = 10^{5.4}$ 、第二段階は $z = 10^{12}$ 、第三段階

Fig. 7. The thermal decomposition rate constant in each stage.

Table IV. The rate constant of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ heated in various atmospheres.

Atmosphere	Stage	Rate constant	log Z
Air	Initial	$k = 10^5 \exp\left(-\frac{13000}{RT}\right)$	5.4
	Second	$k = 10^{12} \exp\left(-\frac{65000}{RT}\right)$	12
	Third	$k = 10^{17} \exp\left(-\frac{134000}{RT}\right)$	17
N ₂	Initial	$k = 10^{5.4} \exp\left(-\frac{12000}{RT}\right)$	5.4
	Second	$k = 10^{18} \exp\left(-\frac{78000}{RT}\right)$	13
	Third	$k = 10^{18} \exp\left(-\frac{134000}{RT}\right)$	18
CO ₂	Initial	$k = 10^5 \exp\left(-\frac{13000}{RT}\right)$	5.4
	Second	$k = 10^{14} \exp\left(-\frac{80000}{RT}\right)$	14
	Third	$k = 10^{18} \exp\left(-\frac{148000}{RT}\right)$	18

は $\approx 10^{17}$ となり, 各段階の反応速度定数 k は Table IV のように表わすことができる. また, 他のふん囲気下の場合も同様にまとめた. 硫酸ランタンの熱分解反応の場合, 熱分解過程で最終減量値に達する温度は, 空気中では 1470℃, 窒素ふん囲気では 1460℃, 二酸化炭素ガスふん囲気では 1500℃であり, 少なくとも最終減量値に達する温度は酸素分圧に関係し, 酸素分圧が大なるほど, 高温度側に移動するようである.

Nathans と Wedlandt¹⁾ は Pront-Tompkins の式⁸⁾によらない等温的研究の中で, 硫酸ランタンの熱分解を調べた. その場合の反応式は次のとおりである. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4) + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ これにより, 重量変化と時間の直線部分に対して, 74 kcal/mol の熱分解の見掛けの活性化エネルギー⁶⁾を算出しているが, Freeman と Carroll の非等温的方法を用いた場合の硫酸ランタンの第二段階反応の見掛けの活性化エネルギーは 65 kcal/mol であり, 良い一致を示している.

つぎに炭酸ランタンについて各種のふん囲気で行なったところ, 硫酸ランタンの場合と同じように, 熱てんびんの結果より Freeman と Carroll らの方法によって, 熱分解反応の見掛けの活性化エネルギーを求め, Table V に示した. また, この場合も一次反応であったので, アレニウスプロットにより求めた見掛けの

Table V. Summary of values calculated from T. G. A. curves of $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ heated at rate of 5°C/min. in various atmospheres.

Chemical reaction	Apparent activation energy (kcal/mol)			Reaction order
	Air	N ₂	CO ₂	
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$	50	45	61	1
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{CO}_3$	67	60	86	1

Table VI. The rate constant of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ heated in air.

Atmosphere	Stage	Rate constant	log Z
Air	Initial	$k = 10^{13} \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right)$	13
	Second	$k = 10^{12} \exp\left(-\frac{67\,000}{RT}\right)$	12
N ₂	Initial	$k = 10^{13} \exp\left(-\frac{45\,000}{RT}\right)$	13
	Second	$k = 10^{12} \exp\left(-\frac{61\,000}{RT}\right)$	12
CO ₂	Initial	$k = 10^{16} \exp\left(-\frac{61\,000}{RT}\right)$	16
	Second	$k = 10^{16} \exp\left(-\frac{87\,000}{RT}\right)$	16

活性化エネルギーは, 第一段階 50 kcal/mol, 第二段階 63 kcal/mol であった. これは Table V の結果とよく一致した. さらに, 各段階における反応速度定数を Table VI に示した. 炭酸ランタンの第一, 第二段階はそれぞれ硫酸ランタンの熱分解の第二, 第三段階に相当するが, 硫酸ランタンの第三段階の活性化エネルギーの値, 134 kcal/mol が, 非常に大きい値であることが認められる. そこで, 酸化ランタンを製造する際には, 炭酸ランタンを用いる方が良いと考えられる.

ふん囲気の相違による熱分解過程は, 空気中より窒素ガス中の方が熱分解は容易である. このことは, 硫酸ランタンの場合と同じように酸素分圧に大いに影響をうけるものと考えられる. ただし, 二酸化炭素ガスふん囲気中で熱分解を行なわせる場合, 他のふん囲気と比較して熱分解が充分に進行しない. このふん囲気では熱分解反応が妨害され, 最終減量値に達するのに時間がかかり, 熱分解反応を抑制し熱分解を遅らせるようである.

5 結 論

硫酸ランタン ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) と炭酸ランタン ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) の熱分解過程について検討した. その結果を要約すると次のようである.

(1) 硫酸ランタンを空気, 窒素, および二酸化炭素ふん囲気で加熱した場合, 熱分解は三段階で起こることが認められた. それぞれの重量減少率は, 第一段階約22%, 第二段階約44%, 第三段階約55%であり, 理論値と良く一致した. したがって, 熱分解反応は次のようであると考えられる.

炭酸ランタンを同じように加熱した場合, 熱分解は二段階で起こることが認められた. それぞれの重量減少率は, 第一段階約19%, 第二段階約29%であり, 理論値とよく一致した. 熱分解反応は次のようである.

$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ なお, 反応はすべて一次反応であることを確認した.

(2) 硫酸ランタン, 炭酸ランタンの空気中での各熱分解段階における反応速度定数 k は次のような値になった.

硫酸ランタン

第一段階: $k = 10^{13} \exp(-13\,000/RT)$

第二段階: $k = 10^{12} \exp(-65\,000/RT)$

第三段階: $k = 10^{17} \exp(-134\,000/RT)$

炭酸ランタン

第一段階: $k = 10^{13} \exp(-5\,000/RT)$

第二段階: $k = 10^{12} \exp(-67\,000/RT)$

(3) ふん囲気の相違による各熱分解反応の見掛けの活性化エネルギーの大きさは次のようである.

二酸化炭素ガス > 空気 > 窒素, また, ふん囲気によ

る酸素分圧の違いが熱分解に影響を与えていることが認められた。ただし、硫酸ランタンの第一段階の反応、すなわち、脱水反応ではふん囲気の相違による変化はみられなかった。

(4) 硫酸ランタンは約 1500℃付近で酸化ランタンになり、炭酸ランタンは約 1000℃で酸化ランタンになることが認められ、得られた酸化ランタンの格子定数はいずれも $a=3.89 \text{ \AA}$, $c=6.08 \text{ \AA}$ であった。

(昭和49年4月1日 日本化学会第30年会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Nathans, M.W., and W.W. Wendlandt, J. Inorg. Nucl. Chemi., **24**, 869 (1962).

- 2) Padmanabham, V. M., S. C. Saraiya, and A. K. Sundaram, J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 356 (1960).
- 3) Jacobs, T., Nature, **182**, 1086 (1958).
- 4) Lukaszewski, G. M., and J. P. Redfern, Nature, **190**, 805 (1961).
- 5) Van Tassel, J.H., and W.W. Wendlandt, J. Am. Chem. Soc., **81**, 813 (1959).
- 6) Freeman, E.S., and B. Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
- 7) Haman, K., J. Ceram. Assoc. Japan, **71**, [4], 61 (1963).
- 8) Prout, E.G., and F.C. Tompkins., Trans. Faraday. Soc., **40**, 488 (1944).

書 評

Corrosion Data Survey—Nonmetals Section 第5版

(発行 : National Association of Corrosion Engineers (NACE), 2400 West Loop South, Houston, Texas 77001, U.S.A. 編集 : N.E. Hamer スタイル : 8.5×11 in. (大略A4判) 528ページ 価額 会員 \$60, 非会員 \$65, 送料 \$3)

Corrosion Data Survey (CDS) の金属材料編は最初英国 ICI の研究開発グループが永年に亘って集取した金属材料／腐食環境の組合せからなる系の腐食データを基に編集され、その後、幾度か改訂されて今は NACE の発行する貴重な資料で広く利用されている。この背景があつて今日、金属材料と共に重要な構造材料となっている非金属材料の耐食性が調査され、CDS の一部として編集された。ただこれらの材料は日進月歩に研究開発され、環境も変わるために常時データを集積し、改訂増補されている。CDS 第5版の編集作業は1968年から1974年4月まで続けられ、1975年10月に発行された。

環境をアルファベット順に整理し、その環境における各種材料の耐食性を濃度と温度の函数として、使用可能、要注意、および使用不可の3つに区分し、図示している。腐食試験条件は引用文献によって内容、表示方法とも様々なため、例えば、暴露期間を4段階に分けて整理するなど細かい注意と努力が払われている。このように、限られたチャート内に多くの内容を盛り込んでいるため、記号表示が多く、その説明文や凡例を参照しつつ読み取らねばならないが、これもなればよいであろう。

内容は、腐食環境(溶液、ガス)803、プラスチック、セラミックス、木材など非金属材料36種の組合せによる7258図からなっている。

ただ腐食問題は大同小異の材料と環境の組合せにおいて、その小異が重要な役割を果たす場合が多いためにこのデータ集は専ら参考として利用されるべきで、例えば商取引などの目的に使用された場合の責任は NACE および関係者に一切ないことを明記している。

(名古屋工業大学 日根文男)