五 酸 化 タ ン タ ル の 塩 素 化

(昭 和 42 年 9 月 26 日 受 理)

佐伯雄造^{*1}・松崎綱子^{*2}・箭内正孝^{*2}・舟木好右衛門^{*1}

五酸化タンタルと塩素ガスとの反応の詳細を調べた。無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 590°C より開始する。しかし、この反応はこのうち見掛け上停止し、約 850°C より再び進行する。これは無定形五酸化タンタルが β 型五酸化タンタルに転移するためである。 β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 850°C より開始する。炭素質が存在する場合の無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 300°C より開始し、約 320°C 以上の温度で反応は顕著に進行する。炭素質が存在する場合の β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 360°C より開始し、約 370°C 以上の温度で顕著に進行する。炭素質がモル比で 5 倍量以上、塩素ガス流量が 100 ml/min 以上の場合の五酸化タンタルの塩素化生成物はすべて五塩化タンタルである。

1 緒 言

五酸化タンタルと塩素ガスとの反応については、炭素質が存在しない場合には五酸化タンタルと塩素ガスとは反応しないが^{1,2)}、炭素質が存在する場合には五酸化タンタルと塩素ガスとは反応して五塩化タンタルを生成することが報告されている³⁻⁵⁾。これに対し、Fairbrother ら⁵⁾は重量比で 1:2 の五酸化タンタルと炭素質との混合物の 400°C での塩素化生成物は五塩化タンタルに少量のオキシ三塩化タンタルとこれの分解により生じた五酸化タンタルが混合したものであると推定している。このように、五酸化タンタルと塩素ガスとの反応の詳細についてはいまだ不明な点が多い。

そこで、著者らは純粋に合成した X 線的に無定形の五酸化タンタルおよび β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応過程を i) 炭素質が存在しない場合、ii) 炭素質が存在する場合のそれぞれについて詳細に調べた。つぎに、炭素質の存在のもとでの五酸化タンタルの塩素化におよぼす炭素混合比および塩素ガス流量の影響、ならびに塩素化生成物と塩素化条件との関係について調べた。

2 実験と結果

実験に用いた X 線的に無定形の五酸化タンタルは、著者らがさきに報告した研究^{6,7)}の結果にもとづいて、0.1% 硫酸アンモニウム溶液 30 ml に対し五塩化タンタル 0.3 g の割合で添加し、

沸点で 1 時間加水分解することにより得られる含水五酸化タンタルを十分に洗浄し、これを 400°C で 3 時間加熱して得られたものである。 β 型五酸化タンタルは上述の含水五酸化タンタルを 1000°C で 3 時間加熱して得られたものである。

2.1 五酸化タンタルの塩素化過程

2.1.1 炭素質が存在しない場合 無定形五酸化タンタル約 0.9 g を石英製のつぼにとり、アルゴンガスふん囲気のもとでスプリングバランス装置にセットする。さらにこのアルゴンガスを乾燥塩素ガスで十分に置換したのち、乾燥塩素ガスを 30 ml/min の割合で絶えず通じながら約 1°C/min の割合で昇温させ、各温度ごとに反応による重量変化を測定した。その結果を図 1 に示した。

図 1 無定形五酸化タンタルおよび β 型五酸化タンタルの塩素化過程

これより、無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 590°C より開始するが、そのうちこの反応は見掛け上停止し、約 850°C より再び反応は進行することがわかる。このさいの無定形五酸化タンタルの重量減少率は小さい。

つぎに、 β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応過程を同様に調べた。その結果を図 1 に示した。

これより、 β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 850°C より開始することがわかる。このさいの β 型五酸化タンタルの重量減少率はきわめて小さい。

上述のように、無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 590°C より開始するが、そのうちこの反応は見掛け上停止し、約 850°C より再び反応は進行する。この点について調べるために、約 700°C まで加熱した試料について X 線分析を行なったところ無定形五酸化タンタルが β 型五酸化タンタルに転移⁷⁾していることがわかった。この結果と β 型五酸化タンタルの塩素化過程とをあ

*1 Yuzo SAEKI, Koemon FUNAKI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

*2 Ryoko MATSUZAKI, Masataka YANAI 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒。

1) E. F. Smith, D. Maas, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 7, 96 (1897); J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry IX", Longmans, Green and Co. Ltd., London (1935) p. 920.

2) G. G. Urazov, I. S. Morozov, M. P. Shmanster, *J. Applied Chem. (U. S. S. R.)*, 10, 6 (1937); *Chem. Abst.*, 31, 4460 (1937).

3) W. Biltz, A. Voigt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 120, 71 (1921).

4) K. A. Srinivasan, S. Z. Hussain, P. K. Jena, *Trans. Indian Inst. Metals*, 16, 137 (1963); *Chem. Abst.*, 61, 10291 (1964).

5) F. Fairbrother, A. H. Cowly, N. Scott, *J. Less-Common Metals*, 1, 206 (1959).

6) 佐伯雄造, 松崎綱子, 工化, 67, 874 (1964).

7) 佐伯雄造, 松崎綱子, 工化, 68, 172 (1965).

わせ考察すると、無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 590°C より開始するが、無定形五酸化タンタルが β 型五酸化タンタルに転移するため、この反応はそののち見掛け上停止し、約 850°C より再び進行することがわかった。

さらに、上述の結果を確かめるために、小型塩素化炉を用いて、五酸化タンタルと塩素ガスとの反応過程を調べた。

実験装置はさきに著者ら⁸⁾が三酸化モリブデンの塩素化に関する研究に使用したものと同様である。

無定形五酸化タンタル 10 g をとり、いろいろの温度で十分な塩素ガス流量 (200 ml/min) のもとで 30 分塩素化し、無定形五酸化タンタルの重量減少率を求めた結果を表 1 に示した。

表 1 無定形五酸化タンタルおよび β 型五酸化タンタルの塩素化実験の結果

温度 (°C)	Amorphous-Ta ₂ O ₅ の重量減少量 (g)	β -Ta ₂ O ₅ の重量減少量 (g)
580	0	—
600	0.083	—
620	0.083	—
650	0.084	—
700	0.083	—
800	0.084	0
850	0.087	0.003
900	0.097	0.009

これより、無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 600°C より開始するが、そののちこの反応は見掛け上停止し、約 850°C より再びわずかに進行することがわかる。また、この場合も、700°C で加熱した試料は β 型五酸化タンタルに転移していることがわかった。

つぎに、 β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応について同様に調べた。その結果を表 1 に示した。

これより、反応は約 850°C よりわずかに進行することがわかった。

これらの結果はさきのスプリングバランスを用いての実験結果とよく一致している。

従来、五酸化タンタルと塩素ガスとは反応しないと報告^{1,2)}されているが、著者らの研究によれば、無定形五酸化タンタルは約 590°C より塩素ガスと反応し、 β 型五酸化タンタルは約 850°C より塩素ガスと反応することがわかった。

2.1.2 炭素質が存在する場合 十分な炭素質、すなわち 2・2・1 で述べることからわかるようにモル比で 6 倍量の活性炭を無定形五酸化タンタルに混合した場合の塩素化過程をスプリングバランスを用いて 2・1・1 の場合と同様に調べた。その結果を図 2 に示した。

室温で塩素ガスを通じると重量が増加し、一定値に達する。そののち加熱を始めると重量は徐々に減少し、約 170°C で変化は認められなくなりほとんどもとにもどる。約 300°C より重量の増加が認められ³⁾、さらに約 320°C より重量は急激に減少し、その後は減量を続けて一定値となる。室温での重量増加現象は酸化物と活性炭との混合物を用いてこのような実験を行なうさいにしばし

8) 佐伯雄造, 松崎綱子, 松島忠久, 電化, 33, 659 (1965).

*3 著者らの別の実験では、300°C に保持した活性炭のベツト中に気状五塩化タンタルを送り込むと、五塩化タンタル流入後しばらくの間は活性炭に吸着されて五塩化タンタルの通過が認められなかった。このことより、反応により生成した五塩化タンタルが活性炭に吸着されて試料の重量が増加するものと考えられる。

図 2 炭素質が存在する場合の無定形五酸化タンタルおよび β 型五酸化タンタルの塩素化過程

ば認められ⁹⁾、試料に塩素ガスが吸着すること起因するものと考えられる。なお、重量減少率は 100% になっていないが、これは活性炭が残存しているためである。このさいの無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応開始温度は約 300°C と考えられ、約 320°C 以上の温度で反応は顕著に進行することがわかる。

つぎに、 β 型五酸化タンタルの塩素化過程も無定形五酸化タンタルの場合と同様に調べた。その結果を図 2 に示した。

これより、このさいの反応開始温度は約 360°C と考えられ、約 370°C 以上の温度で反応は顕著に進行することがわかる。

上述の結果を確かめるために、さらに進んで、2・1・1 の場合と同様に小型塩素化炉を用いて、炭素質が存在する場合の五酸化タンタルと塩素ガスとの反応過程を調べた。

さきのスプリングバランスを用いての実験結果にもとづき、290°C 以上の温度において無定形五酸化タンタル 10 g に十分な活性炭、すなわちモル比で 6 倍量を混合した試料を十分な塩素ガ

図 3 炭素質が存在する場合の無定形五酸化タンタルの塩素化におよぼす温度の影響

9) たとえば、佐伯雄造, 松崎綱子, 松島忠久, 電化, 33, 151 (1965).

ス流量, すなわち 2・2・2 で述べることからわかるように 200 ml/min で所定時間塩素化を行ない, 残存活性炭を酸化除去し, 無定形五酸化タンタルの重量減少率を求めた。その結果を図 3 に示した。なお, 290°C では反応は認められなかった。

つぎに, β 型五酸化タンタルについてもほぼ同様に調べた。その結果を図 4 に示した。なお, 350°C では反応は認められなかった。

図 4 炭素質が存在する場合の β 型五酸化タンタルの塩素化におよぼす温度の影響

図 3 および 4 に示した結果はさきのスプリングバランスを用いての実験とよく一致している。

従来, 炭素質が存在する場合の五酸化タンタルと塩素ガスとの反応については Urazov ら²⁾は 300~350°C で反応すると報告しているが, その実験の詳細については明らかでない。著者らの研究の結果によれば, 無定形五酸化タンタルは約 300°C より, β 型五酸化タンタルは約 360°C より塩素ガスと反応することがわかった。

従来の五酸化タンタルと塩素ガスとの反応についての報告では結晶形の相違による影響についてなんら考慮が払われていないが, 炭素質が存在しない場合および炭素質が存在する場合のいずれの場合も結晶形の相違により塩素化過程に大きな違いがあることが明らかとなった。

2・2 五酸化タンタルの塩素化におよぼす炭素混合比および塩素ガス流量の影響

つぎに, 五酸化タンタルの塩素化におよぼす炭素混合比および塩素ガス流量の影響について小型塩素化炉を用いて調べた。

2・2・1 炭素混合比の影響 無定形五酸化タンタルおよび β 型五酸化タンタルにいろいろのモル比の活性炭を混合した試料について, 十分な塩素ガス流量, 200 ml/min で, 温度 500°C で所定時間塩素化を行ない五酸化タンタルの重量減少率を求めた。無定形五酸化タンタルの場合の結果は図 5 に, また, β 型五酸化タンタルの場合のそれは図 6 に示した。

いずれの場合も, モル比で 2 倍量以下の活性炭を混合した場合は最終測定点において試料中に活性炭が残存せず炭素質が不足していることがわかった。3 および 4 倍量混合した場合は最終測定点において試料中に活性炭がわずかに残存しているが, 五酸化タ

図 5 無定形五酸化タンタルの塩素化におよぼす炭素混合比の影響

図 6 β 型五酸化タンタルの塩素化におよぼす炭素混合比の影響

ンタルの減少が認められなくなり, 塩素化反応を進める上において炭素質が不足していることがわかった。5 倍量以上混合した場合は, 反応は完全に進行するが, 7 倍量以上の活性炭を混合した場合は炭素質が多すぎ, 五酸化タンタルの重量減少率は 6 倍量の場合のそれと比べやや小さくなっている。

以上の結果より, 無定形五酸化タンタルおよび β 型五酸化タンタルの塩素化のさいの好適炭素混合比はいずれの場合もモル比で 6 倍量混合した場合であることがわかった。

2・2・2 塩素ガス流量の影響 無定形五酸化タンタルおよび β 型五酸化タンタルに十分な炭素質, すなわちモル比で 6 倍量を混合した試料について, 温度 500°C で, いろいろの塩素ガス流量で所定時間塩素化を行ない, 五酸化タンタルの重量減少率を求めた。無定形五酸化タンタルの場合の結果は図 7 に, また, β 型五酸化タンタルの場合のそれは図 8 に示した。

いずれの場合も塩素ガス流量が 200 ml/min までは, 塩素ガス流量が多くなるにつれて単位時間当りの五酸化タンタルの重量減

図 7 炭素質が存在する場合の無定形五酸化タンタルの塩素化におよぼす塩素ガス流量の影響
図中の数字は塩素ガス流量 (ml/min) を示す

図 8 炭素質が存在する場合のβ型五酸化タンタルの塩素化におよぼす塩素ガス流量の影響
図中の数字は塩素ガス流量 (ml/min) を示す

少率は大きくなり、塩素ガス流量 200 ml/min 以上では重量減少率は変わらないことがわかった。

2.3 五酸化タンタルの塩素化生成物

さらに、炭素質が存在する場合の五酸化タンタルの塩素化生成物を知るために、ここではβ型五酸化タンタルを用いて実験を行った。なお、塩素化生成物は空气中で不安定であるので、その取り扱いにはつねにアルゴングローブボックス中で行なった。

まず、塩素化生成物におよぼす温度の影響を調べた。十分な炭素質、すなわちモル比で6倍量を混合した試料について、十分な塩素ガス流量、すなわち 200 ml/min でいろいろな温度で 60 分塩素化して得られた生成物を化学分析で調べた結果を表2に示した。

これより、十分な炭素質および十分な塩素ガス流量のもとでのβ型五酸化タンタルの塩素化生成物はすべて五塩化タンタルであることがわかった。

表 2 塩素化生成物におよぼす温度の影響

温度 (°C)	分 析 値	
	Ta (%)	Cl (%)
360	50.5	49.4
400	50.5	49.4
500	50.5	49.4

注) 五塩化タンタルのタンタルおよび塩素含有率の計算値はそれぞれ 50.51% および 49.49% である。

つぎに、塩素化生成物におよぼす炭素質混合比の影響を調べた。いろいろの量比で炭素質を混合した試料について、温度 500°C、十分な塩素ガス流量、すなわち 200 ml/min で 60 分塩素化して得られた生成物を化学分析で調べた結果を表3に示した。

表 3 塩素化生成物におよぼす炭素質混合比の影響

β-Ta ₂ O ₅ : C (モル比)	分 析 値	
	Ta (%)	Cl (%)
1 : 1	50.8	48.8
1 : 2	50.7	49.0
1 : 3	50.6	49.2
1 : 4	50.6	49.3
1 : 5	50.5	49.4
1 : 6	50.5	49.4

これより、モル比で5倍量以上の炭素質を混合した場合の生成物はすべて五塩化タンタルであることがわかる。また、4倍量以下の場合の塩素化生成物の分析値は五塩化タンタルのそれに比べわずかにタンタル量が増加し、塩素量が減少している。

さらに、塩素化生成物におよぼす塩素ガス流量の影響を調べた。十分な炭素質、すなわちモル比で6倍量を混合した試料について、温度 500°C で、いろいろの塩素ガス流量で 60 分塩素化して得られた生成物について化学分析で調べた結果を表4に示した。

表 4 塩素化生成物におよぼす塩素ガス流量の影響

塩素ガス流量 (ml/min)	分 析 値	
	Ta (%)	Cl (%)
50	50.6	49.1
100	50.5	49.4
150	50.5	49.4
200	50.5	49.4

これより、塩素ガス流量 100 ml/min 以上の場合の生成物はすべて五塩化タンタルであることがわかる。また、50 ml/min 以下の場合の塩素化生成物の分析値は五塩化タンタルのそれに比べわずかにタンタル量が増加し、塩素量が減少している。

従来、炭素質の存在のもとでの五酸化タンタルと塩素ガスとの反応生成物については Biltz ら³⁾、Urazov ら⁴⁾および Srinivasan ら⁵⁾は五塩化タンタルであるとしており、Fairbrother ら⁶⁾は五塩化タンタルに少量のオキシ三塩化タンタルとこれの分解により生じた五酸化タンタルの混合したものであるとしている。著者らの研究の結果によれば、五酸化タンタルと塩素ガスとの反応生成物は十分な炭素質および十分な塩素ガス流量のもとではすべて五塩化タンタルである。炭素質が不足の場合(モル比で4倍量以下の炭素質を混合した場合)および塩素ガス流量が不足の場合(塩素ガス流量 50 ml/min 以下の場合)の塩素化生成物の分析値は五塩化タンタルのそれに比べわずかにタンタル量が増加し、塩素量が減少していて、タンタル分と塩素分の和は五塩化タンタルを化学分析した場合のそれぞれの和に比べ小さくなっている。この結果および上述の Fairbrother らの報告とを合せ考えると、このさいの塩素化生成物は五塩化タンタルに、五酸化タンタルと五塩

化タンタルとの反応により生成した少量のオキシ三塩化タンタルと、これの分解¹⁰⁾により生じた五酸化タンタルが混合したものであることを示しているものと推定される。この点については、今後別の手法によって詳細に究明したいと考えている。

3 総 括

ここで述べたことをまとめるとつぎのようである。

1) 無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 590°C より開始するが、 β 型五酸化タンタルに転移するため、この反応はそののち見掛け上停止し、約 850°C より再び進行する。

2) β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 850°C より開始する。

3) 炭素質が存在する場合の無定形五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 300°C より開始し、約 320°C 以上の温度で顕著に

進行する。

4) 炭素質が存在する場合の β 型五酸化タンタルと塩素ガスとの反応は約 360°C より開始し、約 370°C 以上の温度で顕著に進行する。

5) 上述の結果より、結晶形の相違により五酸化タンタルの塩素化過程に大きな違いがあることがわかった。

6) 五酸化タンタルの塩素化生成物は十分な炭素質および十分な塩素ガス流量のもとではすべて五塩化タンタルである。また、炭素質が不足の場合（モル比で4倍量以下の炭素質を混合した場合）および塩素ガス流量が不足の場合（塩素ガス流量 50 ml/min 以下の場合）の塩素化生成物は五塩化タンタルに少量のオキシ三塩化タンタルとこれの分解により生じた五酸化タンタルの混合したものであると推定した。

10) 佐伯雄造, 松島忠久, 電化, 32, 667 (1964).

(日本化学会第 20 年會にて発表, 昭和 42 年 4 月, 東京)

五 塩 化 タ ン タ ル の 二, 三 の 熱 化 学 的 性 質

(昭和 42 年 9 月 26 日 受理)

佐伯雄造^{*1}・松崎綱子^{*2}・簡内正孝^{*2}・舟木好右衛門^{*1}

タンタルと塩素ガスとの反応により生成した五塩化タンタルをさらに精製することにより得られた純粋な五塩化タンタルについて、その昇華圧および蒸発圧をスプリングマンメーター（ブルドン型マンメーター）を用いて測定した。さらにこの結果にもとづいて五塩化タンタルの昇華および蒸発に対する熱力学的諸数値を算出した。

五塩化タンタルの昇華圧および蒸発圧はそれぞれ $\log P_{\text{sub}}(\text{mmHg}) = -4729/T + 12.323$ および $\log P_{\text{evap}}(\text{mmHg}) = -2997/T + 8.793$ で表わされる。融点は 217°C である。五塩化タンタルの昇華に対する熱力学的諸数値は $\Delta G_{\text{sub}}^{\circ} = 21.63 \times 10^3 - 43.19 T$ cal/mol, $\Delta H_{\text{sub}} = 21.63$ kcal/mol および $\Delta S_{\text{sub}} = 43.19$ cal/deg·mol であり、蒸発に対する熱力学的諸数値は $\Delta G_{\text{evap}}^{\circ} = 13.71 \times 10^3 - 27.04 T$ cal/mol, $\Delta H_{\text{evap}} = 13.71$ kcal/mol および $\Delta S_{\text{evap}} = 27.04$ cal/deg·mol である。

1 緒 言

五塩化タンタルの熱化学的性質に関しては、1937 年に Opykhtina ら¹⁾が流動法によりその昇華圧、蒸発圧を測定し、1949 年に Alexander ら²⁾が静止法によりその昇華圧、蒸発圧を測定しているが、両者の測定結果は大きく相違している。1957 年に Ainscough ら³⁾が沸点法によりその蒸発圧を測定し、蒸発に対する ΔH および ΔS を与えている。Ainscough らの求めた蒸発圧は Opykhtina らのそれとはほぼ一致している。1960 年に Schäfer ら⁴⁾は前述の Opykhtina らの昇華圧の測定値をもとにして五塩化タンタルの昇華圧を $\log P \sim 1/T$ 関係で表わし、昇華に対する

ΔH および ΔS を算出している。最近、Shchukarev ら⁵⁾は静止法によりその昇華圧、蒸発圧を測定し、昇華、蒸発に対する ΔH および ΔS を与えている。Shchukarev らの求めた昇華圧は Opykhtina らのそれと Alexander らのそれのほぼ中間にあり、また、その蒸発圧は Opykhtina らおよび Ainscough らのそれと Alexander らのそれのほぼ中間にあるが、それぞれの測定結果の間にはかなりの相違がある。なお、このほかに Tarasenkova ら⁶⁾が五塩化タンタルの昇華圧および蒸発圧を測定しているが、その詳細はわからない。

このように、五塩化タンタルの熱化学的性質については、いまだかならずしも明確ではない。

そこで、著者らは純粋に合成した五塩化タンタルについてスプリングマンメーター（ブルドン型マンメーター）を用いてその蒸気圧を正確に測定し、その昇華圧および蒸発圧を求め、さらに昇華および蒸発に対する熱力学的諸数値を算出した。

*1 Yuzo SAEKI, Koemon FUNAKI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

*2 Ryoko MATSUZAKI, Masataka YANAI 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒。

1) M. A. Opykhtina, N. A. Fleisher, *Zh. Obshch. Khim.*, 7, 2016 (1937); *Chem. Abst.*, 32, 13 (1938).

2) K. M. Alexander, F. Fairbrother, *J. Chem. Soc. (London)*, 1949, 223.

3) J. B. Ainscough, R. J. W. Holt, F. W. Trowse, *ibid.*, 1957, 1034.

4) H. Schäfer, F. Kahlenberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 305, 178 (1960).

5) S. A. Shchukarev, A. P. Kurbatov, *Vestn. Leningr. Univ.*, 17, No. 10, *Ser. Fiz. i Khim.*, No. 2, 144 (1962); A. P. Kurbatov, A. V. Suvorov, S. A. Shchukarev, G. I. Novikov, *Zhur. Neorgan. Khim.*, 9, 520 (1964).

6) D. N. Tarasenkova, A. W. Komandin, *Zh. Obshch. Khim.*, 10, 1319 (1940); *Chem. Abst.*, 35, 2381 (1941).