

VOSO₄ の熱分解

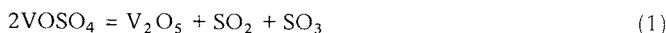
谷口雅男*, 咸 鎔 黙**, 脇原将孝*

(昭和 55 年 8 月 8 日受理)

Thermal Decomposition of VOSO₄

Masao Taniguchi*, Yong Mook Ham** and Masataka Wakihara*

The equilibrium decomposition pressures of vanadium (IV) oxide sulfate (VOSO₄) and the related thermodynamic data of thermal decompositions have been determined by a transpiration method and an electrochemical method using a ZrO₂-CaO solid electrolyte. The Gibbs energies for the reaction:



can be expressed by

$$\Delta G^\circ = 329.1 + 0.36 T \text{ (kJ) (680-863K)}.$$

Also the Gibbs energies for the reaction:



can be expressed by

$$\Delta G^\circ = 204.2 - 0.21 T \text{ (kJ) (843-863K)}.$$

Further, based upon the equilibrium decomposition pressure data for the thermal decompositions as mentioned above, SO₂, SO₃ and O₂ partial pressure dependence on the decomposition reaction rate have been investigated by an isothermal weight-change determination method varying the atmosphere. The reaction (1) in 1 atm N₂ and SO₂-SO₃-N₂ (490-520°C), and O₂-N₂ (450-500°C) atmospheres was explained by a contracting cube model kinetic equation and both SO₂-SO₃ and O₂ partial pressure dependence were clearly obtained. The reaction (2) in 1 atm SO₂ atmosphere (570-591°C) was explained by Avrami-Erofeev kinetic equation. The activation energies were also discussed.

1. ま え が き

酸化硫酸バナジウム VOSO₄ を 400~500°C, 空気中,

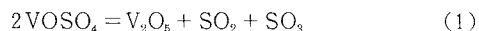
* 東京工業大学工学部化学工学科: 〒152 東京都目黒区大岡山 2

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan.

** 韓国国立工業試験院無機化学科: 韓国ソウル特別市鍾路区東崇洞 199

Inorganic Chemistry Division, National Industrial Research Institute, Dongsoongdong Chonro-ku, Seoul, Korea.

N₂ 気流中または低真空中で加熱すると、自己酸化により酸化数の変化を伴って次式のように熱分解する。

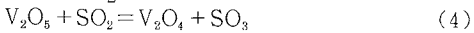
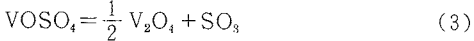


V₂O₅ の安定領域からはずれた温度と酸素分圧を有する雰囲気気相が生成すると、V₂O₅ は中間酸化物相(Wadsley 相, V_{2n}O_{5n-1}¹⁾) V₃O₇ → V₄O₉ → V₆O₁₃ → V₂O₄ などまで還元されることもある^{1,2)}。本報では 2 固相 VOSO₄-V₂O₅ 系または VOSO₄-V₂O₄ 系と気相による一変系としてそれぞれとらえた。気相では次式の平衡が成立している。



これまでの平衡論的研究としては、最初に Neumann,

Sonntag³⁾らが静止法により反応(1)の分解圧を704 Kから826 Kまで測定し、21点の温度における平衡定数と分解熱を求めている。その後 Flood, Kleppaらは動的方法⁴⁾(VOSO₄-V₂O₅混合粉末プラグ中へSO₂を流通させ、出口でSO₃濃度をガス分析により決める方式)により反応(1)および関連する次式の反応の平衡圧と平衡定数の温度関数式を求めている。反応(1)については、854 Kから872 Kまで、反応(3)については、796 Kから843



Kの温度範囲でそれぞれ測定している。後年にいたり、Kellogg⁵⁾はMSO₄=MO+SO₃型の金属硫酸塩の熱分解平衡反応を36種類とりあげ、従来のデータに基づいて総説し、必要によっては平衡定数の温度関数式を改算し、ギブズエネルギー関数式として一覧表にまとめている。その中で反応(1)と(3)の熱分解をとりあげ、NeumannらおよびFloodらのデータによって後述(3.2.1節, 3.2.2節に比較のため本報の結果と併記した)のような関数式を示している。彼は静止法によるNeumannらのデータは正反応、逆反応の両方向から平衡達成を確認しており信頼性が高いが、動的方法によるFloodらのそれは正反応方向のみで可逆性の検討がなく信頼性に乏しいと批判している。また後述のように2.2生成酸化物の一部はV₂O₄でなくV₆O₁₃ではないかと指摘している。

また動力学的研究の立場からみると、酸化状態の変わらない金属硫酸塩の熱分解速度の研究⁶⁾は少なくないが、熱分解と酸化反応が併発する分解速度は複雑で、特にVOSO₄のような酸化硫酸塩の熱分解速度が雰囲気中のSO₂分圧、SO₃分圧およびO₂分圧の変化によりどのような影響を受けるかについての熱分析的、動力学的研究は無い。

本報では、上記の二つの研究結果の不一致とデータ不足が著しいので(Fig.4)、これらの測定方法と異なる新しいトランスパイレーション法⁷⁾と固体電解質電池法⁸⁾との併用により、平衡圧⁹⁾と関連する熱力学数値を求めた。更にこれらの平衡圧との関連において、雰囲気中のSO₂分圧、SO₃分圧およびO₂分圧の熱分解速度への影響を検討した。

2. 種々の雰囲気中のVOSO₄のTG曲線

2.1 実験

2.1.1 試料

本報の研究で用いた試料の調製法はつきのようなである。試薬級VOSO₄・3H₂Oを110℃、10h乾燥器中で脱水して得た一水塩を更に乾燥N₂ガス(五酸化リン乾燥)を流したトランスパイレーション管中で300℃、10h加熱脱水して無水VOSO₄を調製した。別途にトランスパイレ

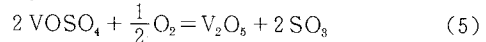
ーション法により、VOSO₄・H₂O-VOSO₄系の平衡水蒸気圧は、2.45×10⁻² atm(419 K)~1.58×10⁻¹ atm(459 K)であることを確かめた。得られた無水塩はCuK_α線粉末X線回折により斜方晶系に属す(ASTM X-Rデータカード19-1400)結晶であり、含水塩その他は全く存在しないことを確認した。なおVOSO₄のO₂中のTG曲線は378℃(648 K)以下では分解を示さない(Fig.1)。

2.1.2 TG測定

石英スプリング型の自記式熱天秤(自作、常用21 mgで10 mVの感度、偏差±0.2 mg)により、約60 mgの試料について、N₂気流、O₂気流およびSO₂気流中(各200 cm³/min)においてTG曲線(3℃/min昇温)を求めた。

2.2 結果

化学量論的検討とX線分析の結果から、Fig.1に示したようにN₂中では反応(1)が約410℃で開始し、O₂中では次式の反応が375℃で開始しそれぞれ中間物を終ずにV₂O₅を与えた。



SO₂中では反応(3)が520℃で開始しV₂O₄を与えた。反応(1)は600℃、反応(5)は535℃でそれぞれ終了し、重量減少率44.2%(理論値44.2%)であった。反応(3)は600℃で終了し、重量減少率49.2%(理論値49.1%)であった。なお本報では精密な酸素分圧制御により種々の中間酸化物相(前述)が生成することは無視している。ちなみにFloodらは当時(1947)、論文中に従来のルチル型のV₂O₄相の他に未知のV₂O₄相の粉末X線回折写真を示し、これはSO₂還元雰囲気中で反応(4)が起こる際、低温側の試料中に認められることをのべている。翌1948年にAbei¹⁰⁾がV₂O₅のSO₂還元により、V₂O₄よりわずかに高酸化段階の新中間酸化物V₆O₁₃を発見しており¹⁾、恐らくFloodらの実験ではこの中間酸化物とV₂O₄相の混合状態が現われたと思われる。V₂O₅のSO₂還元のみク

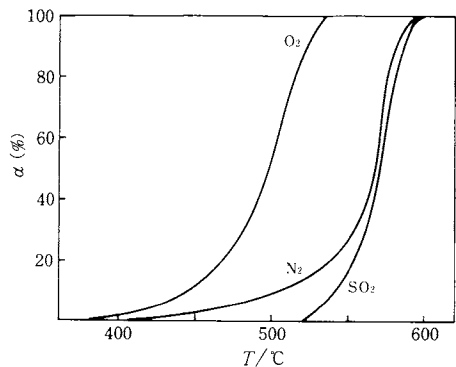


Fig. 1 TG curves of VOSO₄ in various atmosphere. (Heating rate 3℃/min)

ロTG曲線については別著¹⁾および前報²⁾を参照されたい。

3. VOSO₄の分解圧

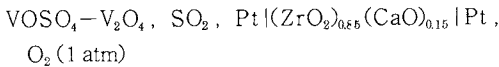
3.1 実験

3.1.1 トランспイレーション法による測定^{7,11)}

前報^{11,12,13)}と同型寸法(下流側に2 cm×0.4 φの毛細管を付す)の模型トランспイレーション管に約15 gの試料を野積に敷き、乾燥N₂キャリアーガス($P_{O_2}=10^{-3.7}$ atm)を流し(20 cm³/min~60 cm³/min)、平衡組成が流速に依存しない領域を常法により求めた(Fig.3後述)。ついで、理想気体を仮定し、反応管内の全圧を1 atmとして反応(1)の平衡分解圧を算出した。試料温度は±2°C以内で一定に保った。N₂キャリアーガス流速は、気泡式定流速装置により±0.5%以内で一定に保った。出口N₂キャリアーガス中のSO₂濃度はヨウ素滴定法、SO₃濃度は3% H₂O₂-BaCl₂標準液吸収法によってそれぞれ決定した。即ち前者では、30 cm³のN/10ヨウ素溶液吸収管を下流に2段付し、20~25分間吸収後、25 cm³~29 cm³のN/10チオ硫酸ナトリウム標準液で逆滴定した。また後者では、2段の吸収管を用い、BaSO₄の白沈を得た後に吸収液に残ったBa²⁺を5 cm³~24 cm³のM/100 EDTAにより逆滴定(指示薬:オルトクレゾールフタレイン液)した。なお、この場合は同時に吸収されたSO₂もH₂O₂により酸化されてSO₄²⁻となっており、N₂気流中の正味のSO₃のモル数は逆滴定から求められた全SO₃モル数から上記のSO₂モル数を差し引いたものとなる。

3.1.2 固体電解質電池を用いる超電力法(EMF法)による測定

反応(3)のように還元系において酸化反応が起こらず、V₂O₄が生成する反応の分解圧は、前報¹⁴⁾においてV₂O₄の安定領域を確認するために用いたのと同型のカルシア安定化ジルコニア固体電解質管を用い、つぎのように1 atm O₂を標準極とした固体電池を構成して決定した。



即ち、Fig.2に示したような60 cm×1 cmφの一端封じのジルコニア管(Deggza製)にmol比1:1のVOSO₄-V₂O₄混合粉末0.5 gを充填層状につめ、中心部にSO₂気体流通用に70 cm×0.8 cmφの石英管をさし込んだ。ジルコニア管表面に塩化白金酸-アルコール-ラベンダオイル液を塗付し、800°Cで焼き付けて白金膜をつくり、その面に両白金電極線を密着させた。24 h SO₂を通じて層内の空気を追い出してから徐々に昇温し、所定の温度に保ち約3 h以上EMFの値が定常的な一定値を示す

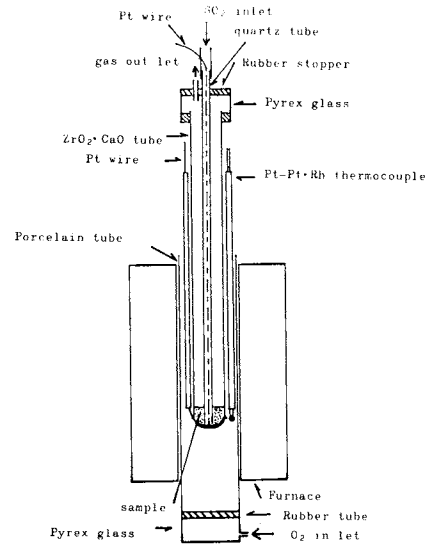


Fig. 2 Apparatus for EMF measurements.

ことを確かめて測定値とした。温度偏差は±1°C、EMFのそれは±1 mVであった。得られたEMFの値を用いてネルnst式から充填層内のO₂分圧を決定し、更に反応(2)の気体反応平衡が成立しているとして、Evans-Wagman¹⁵⁾の平衡定数の値と組み合わせて系内のSO₃分圧を算出した^{8,9)}。

3.2 結果と考察

3.2.1 トランспイレーション法によるN₂気流中の分解圧

N₂キャリアーガス中の $P_{O_2}=10^{-3.7}$ atmであり、測定温度範囲680 K~750 KではV₂O₅は安定で^{1,16,17)}、反応(1)が進行する。Fig.3に示したSO₂蒸気密度対流速線図の平坦部の外挿値から求めたSO₂およびSO₃分圧と

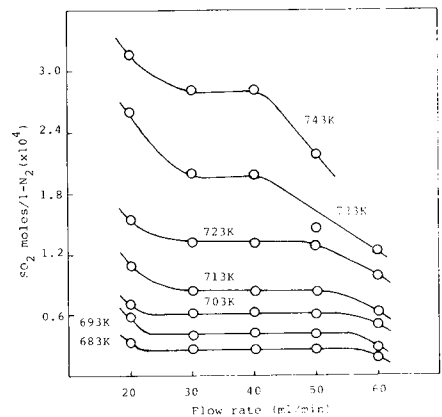


Fig. 3 Flow rate dependence on the SO₂ vapor density in transpiration experiments.

温度の関係ならびに $K_{P(1)} (= P_{SO_2} \cdot P_{SO_3})$ の値を Table 1 に示した。Fig. 4 に示したように、van't Hoff 点綴は高温側の Flood, Kleppa らの値とはほぼ接続し、静止法による Neumann, Sonntag らの値とは見かけ上勾配はほぼ同様であるが、 $\log K_P$ の値で約 -0.8 程低値を示すことがわかる。最少二乗法により求めた反応 (1) のギブズエネルギー-温度関数式を (5) 式に示す。比較のため Neumann らと Flood らによる関数式⁶⁾も併記した。

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 329.1 (\pm 23.7) - 0.36 (\pm 0.03) T \quad (\text{kJ})$$

(680~750 K) (5)

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 357.6 + 0.077 T \log T - 0.63 T \quad (\text{kJ})$$

(700~900 K) (Neumann ら) (6)

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 356.1 - 0.38 T \quad (\text{kJ})$$

(854~872 K) (Flood ら) (7)

本研究と Flood らの研究は動的方法のため逆反応からの平衡達成確認に問題があるろうが、平衡圧は相互に接続

Table 1 Decomposition pressures over the system VOSO₄-V₂O₅ and equilibrium constants.

T(K)	P _{SO₂} (atm)	P _{SO₃} (atm)	K _{P(1)}
683	6.00 × 10 ⁻⁴	5.95 × 10 ⁻⁴	3.57 × 10 ⁻⁷
693	9.30 × 10 ⁻⁴	9.39 × 10 ⁻⁴	8.73 × 10 ⁻⁷
703	1.29 × 10 ⁻³	1.39 × 10 ⁻³	1.93 × 10 ⁻⁶
713	1.91 × 10 ⁻³	1.90 × 10 ⁻³	3.63 × 10 ⁻⁶
723	2.98 × 10 ⁻³	2.94 × 10 ⁻³	8.76 × 10 ⁻⁶
733	4.44 × 10 ⁻³	4.40 × 10 ⁻³	1.95 × 10 ⁻⁵
743	6.23 × 10 ⁻³	6.26 × 10 ⁻³	3.95 × 10 ⁻⁵

1 atm (101.325 kPa)

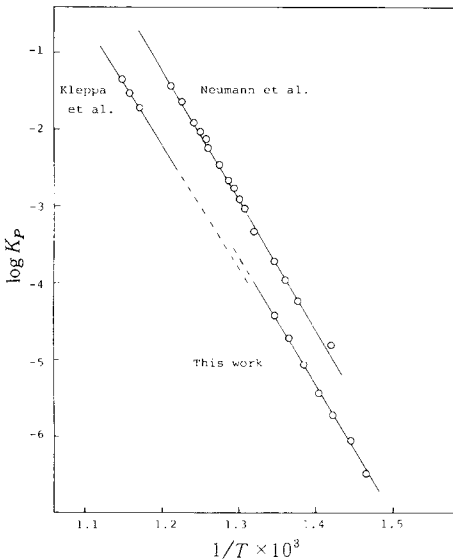


Fig. 4 van't Hoff plots for the thermal decomposition of VOSO₄ in N₂ atmosphere.

し、共に Neumann らの静止法の値より低値を与えていることは興味深い。今後、ブルドンゲージ⁷⁾などによる静止法全圧測定 (Neumann らも同様であるが、彼らは硫酸封液マノメータ使用) を行い、比較検討をする予定である。

3.2.2 EMF法による SO₂ 気流中の分解圧

ジルコニア管内で反応 (3) の平衡が成立しているとして (反応前後の X 線分析により固相の種類は変化しないことを確認)、843~863 K の温度範囲で分解圧を求めた。

EMF 値から決定した O₂ 分圧と反応 (3) の平衡定数とを組み合わせ算出した SO₃ 分圧および $K_{P(2)} (= P_{SO_3})$ の値を Table 2 に、van't Hoff 点綴を Fig. 5 にそれぞれ示した。Flood, Kleppa らの値とはほぼ接続することがわかる。反応 (3) のギブズエネルギー-関数式を Flood らのそれと共に次に示す。

$$\Delta G_{(3)}^\circ = 204.2 - 0.21 T \quad (\text{kJ}) \quad (843 \sim 863 \text{ K}) \quad (8)$$

$$\Delta G_{(3)}^\circ = 189.5 - 0.19 T \quad (\text{kJ}) \quad (796 \sim 843 \text{ K})$$

(Flood ら) (9)

Table 2 Electromotive force measurements, partial pressure calculations and equilibrium constants in the system VOSO₄-V₂O₄.

T(K)	emf (mV)	log (P _{O₂} /atm)	P _{SO₃} (atm)	log K _{P(3)}
843	92.9	-2.221	1.42 × 10 ⁻²	-1.847
848	90.4	-2.149	1.69 × 10 ⁻²	-1.773
852	88.3	-2.089	1.94 × 10 ⁻²	-1.712
859	84.5	-1.983	2.51 × 10 ⁻²	-1.600
863	83.0	-1.938	2.75 × 10 ⁻²	-1.561

1 atm (101.325 kPa)

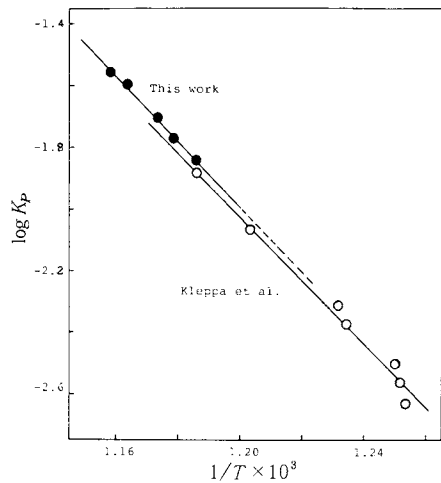


Fig. 5 van't Hoff plots for the thermal decomposition of VOSO₄ in SO₂ atmosphere.

4. VOSO₄の熱分解速度に及ぼすSO₂-SO₃分圧およびO₂分圧の影響

4.1 実験

試料、等温熱重量変化測定方法および気泡式流速装置などは前節でのべたのと同様である。所定のSO₂-SO₃分圧をもつ雰囲気への調整には、前述したトランスポート管の出口と熱天秤系の気体入口とを接続し、平衡圧データに基づいて制御した分解反応による平衡組成の気体を直接流通して用いた。約60 mgの試料を石英バスケット(1.8 cmφ×0.5 cm深さ)に薄層状態で入れ、所定の雰囲気中で等温加熱し、分解率(α)対時間(t)曲線を得た。試料が所定温度に達する時間は最高5分間で、分解速度(時間)との関連からα-t曲線の初期反応部分への影響は無視できた。なお、流速依存性のない流速を設定した。

4.2 結果と考察

4.2.1 N₂気流中およびSO₂-SO₃-N₂混合気流中の熱分解速度

反応(1)について、P_{N₂}=760 Torr、および平衡圧の組成に近く調整した分圧P_{SO₂}-P_{SO₃}=1.04-1.04, 2.27-2.27, 4.75-4.75 Torrの各分圧下でα-t曲線を求めた。N₂気流は200 cm³/min, SO₂-SO₃-N₂気流は40 cm³/minにそれぞれ調節した。F(α)=kt関数の分解率α=0.5にいたる時間t_{0.5}によるSharpらのF(α)=F(0.5)×(t/t_{0.5})の関係式^{18,19})を用い、界面減少反応モデル(三次元)¹⁹)についてα対t/t_{0.5}点線を行った。即ち

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{2/3} \quad (\text{積分型 } 1-(1-\alpha)^{1/3} = kt/r_0) \quad (10)$$

によりほぼ整理された。その結果をFig.6の曲線1に、また1-(1-α)^{1/3}対t点線の一部をFig.7にそれぞれ示した。α=0.5~0.66付近に折点を示すが、折点の位置は雰囲気の種類や分圧に依存しない。α=0.5~0.66において反応の前後期に分けて得た速度定数k₁とk₂によるアレニウス点線から求めた見掛けの活性化エネルギーと頻度因子をTable 3に示した。反応の前期においては活性化エネルギーはSO₂-SO₃分圧が増すとわずかに低下し、後期においてやや増加する傾向が認められるが、総合的にこの程度の分圧変動によっては明確な傾向を議論することは難しい。活性化エネルギーと3.2.1節に示した分解熱329 kJの値を比較すると34~74 kJの

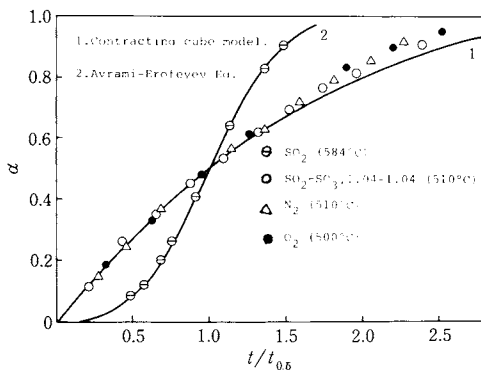


Fig. 6 Plots of α vs. reduced time.

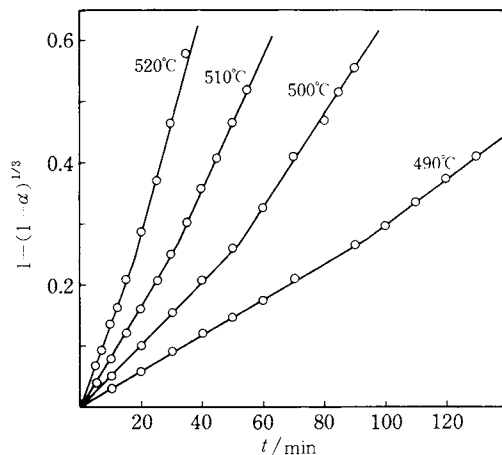


Fig. 7 Kinetic plots of 1-(1-α)^{1/3} vs. t for the thermal decomposition of VOSO₄ in SO₂-SO₃ atmosphere (1.04-1.04 Torr).

幅ですべて10~23%の低値を示している。少なくともE≧ΔHの一般概念が成立する系とすると、この差は誤差と見なしたいがやや問題が残る。また頻度因子は10¹⁶前後のオーダーであり分圧による有意差はない。Cordes^{19,20})が界面進行反応モデルを考慮して、絶対反応速度論から計算した値は約10⁸前後のオーダーであり、バルクモデルのそれは約10¹⁶のオーダーである。またGarner^{19,21})は通

Table 3 Activation energies and pre-exponential factors for decomposition of VOSO₄ in SO₂-SO₃ atmosphere (490°C-520°C).

partial pressure of SO ₂ -SO ₃ in N ₂ (Torr)	α < 0.50~0.66		α > 0.50~0.66	
	activation energy (kJ/mol)	pre-exponential factor (min ⁻¹)	activation energy (kJ/mol)	pre-exponential factor (min ⁻¹)
0 (P _{N₂} =760)	268.6	8.01×10 ¹⁵	265.3	7.33×10 ¹⁶
1.04-1.04	267.8	6.71×10 ¹⁵	274.5	2.42×10 ¹⁶
2.27-2.27	254.4	7.66×10 ¹⁴	295.4	6.10×10 ¹⁷
4.75-4.75	255.2	8.37×10 ¹⁴	283.3	7.66×10 ¹⁶

常の格子振動数 $\nu \sim 10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ と頻度因子 (定数 $\times \nu$) のオーダーの比較から、このオーダーと一致するものは界面反応律速型であるとしている。本実験で得られた頻度因子のオーダーの妥当性については今後の検討にまつ。 α が 0.5 ~ 0.66 以下における反応前期の k_1 対 P_{SO_2} 点綴は Fig. 8 に示したように偽双曲線型となり、 $k_1=0$ への外挿値は反応 (1) について 3. 2. 1 節で示した分解圧の温度依存性から算出した値、18.6 Torr (510°C)、25.6 Torr (520°C) とよく一致した。雰気中の SO₂ ガスが可逆的に反応を抑制する傾向²²⁾が認められる。

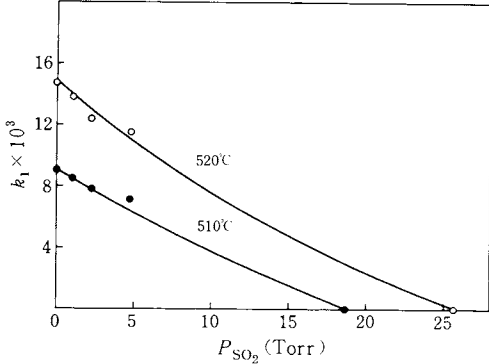


Fig. 8 Sulfur dioxide partial pressure dependence on the rate constant k_1 for the thermal decomposition of VOSO₄.

4. 2. 2 O₂-N₂ 気流中の熱分解速度

O₂ ガスと N₂ ガスをそれぞれ気泡式定流速装置を通して所定の容積比で混合し、全体として 200 cm³/min の混合気流として種々の酸素分圧を設定した。O₂ 中、450°C ~ 500°C の範囲で、N₂ 中や SO₂-SO₂-N₂ 中の結果と同じ速度式により整理され (Fig. 6 曲線 1)、 $\alpha = 0.58$ において折点が認められた。反応の前後期に分けて得た速度定数 k_1 と k_2 による活性化エネルギーと頻度因子を Table 4 に示した。諸数値の酸素分圧依存性は特に認められない。

頻度因子のオーダーは 10⁷ 前後であり、上述の Cordes

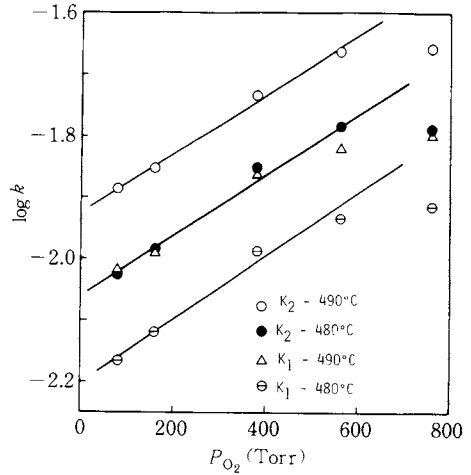


Fig. 9 Plots of $\log k$ vs. oxygen partial pressure.

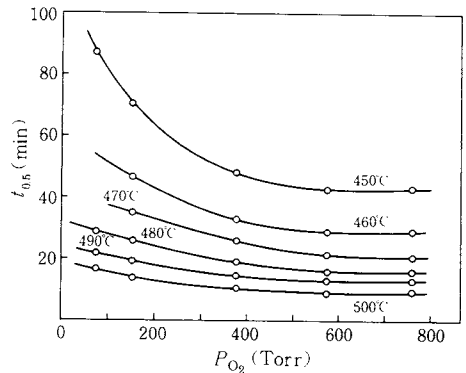


Fig. 10 Oxygen partial pressure dependence on $t_{0.5}$.

の計算による界面進行反応モデルの値とよい一致をしている。速度定数の P_{O_2} 依存性は $\log k$ 対 P_{O_2} 点綴で直線性を示し (Fig. 9)、 $k = AP_{\text{O}_2}^n$ の $n = 0.27 \sim 0.28$ であった。また $t_{0.5}$ 対 P_{O_2} 点綴を Fig. 10 に示したが、分解温度が低いと O₂ 分圧の影響が著しく、568 Torr 以上ではその影響がなくなる。

4. 2. 3 SO₂ 気流中の熱分解速度

反応 (3) について、 $P_{\text{SO}_2} = 760$ Torr、570°C ~ 591°C の範囲で α 対 t 分解曲線は誘導期をもつ典型的なシグモイド形を示し (Fig. 11)、核発生と生長を考慮した Avrami-Erofeev 式^{19,23,24)}

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^n \quad (11)$$

により整理され良好な直線関係が得られた。 n 値は Fig. 12 の

Table 4 Activation energies and pre-exponential factors for decomposition of VOSO₄ in O₂ atmosphere (450°C-500°C).

oxygen partial pressure (Torr)	$\alpha < 0.58$		$\alpha > 0.58$	
	activation energy (kJ/mol)	pre-exponential factor (min ⁻¹)	activation energy (kJ/mol)	pre-exponential factor (min ⁻¹)
80	130.9	8.59×10^6	141.0	5.81×10^7
160	137.7	2.93×10^7	133.9	1.88×10^7
380	137.2	3.76×10^7	143.0	1.11×10^8
568	141.8	8.19×10^7	142.7	1.20×10^8
760	135.6	3.16×10^7	145.6	2.00×10^8

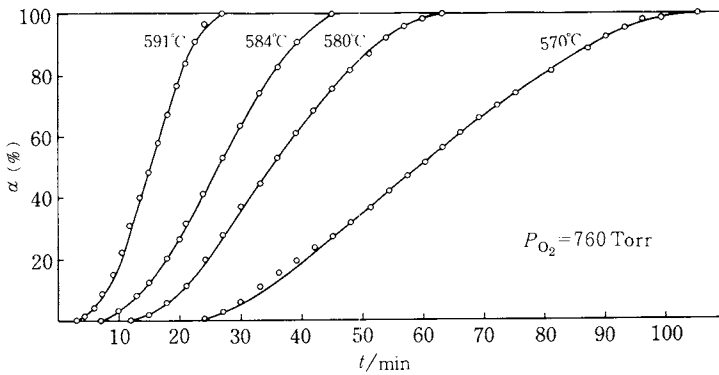


Fig. 11 Thermal decomposition curves of $VOSO_4$ in SO_2 atmosphere.

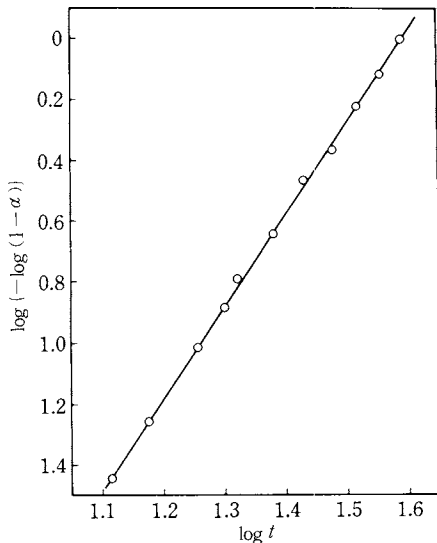


Fig. 12 Plots of $\log \{-\log(1-\alpha)\}$ vs. $\log t$.

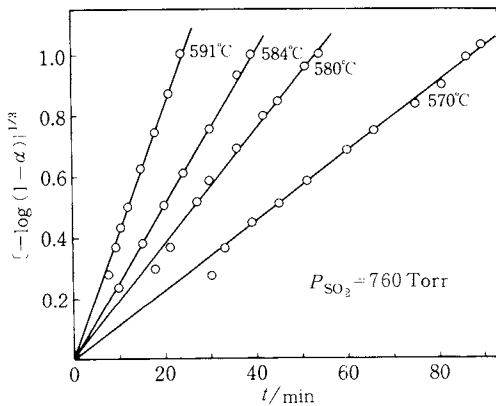


Fig. 13 Plots of $\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/3}$ vs. time for the thermal decomposition of $VOSO_4$ in SO_2 atmosphere (760 Torr).

$\log \{-\log(1-\alpha)\}$ 対 $\log t$ 点綴による最少二乗法計算から、 $n=3$ と定められた。 $-\log(1-\alpha)^{1/3}$ 対 t 点綴を Fig.13 に示したが良好な直線性を示す。活性化エネルギーは 407.5 kJ であった。ちなみに反応 (3) の分解熱は 204.2 kJ (3.2.2) で、活性化エネルギーが約 2 倍高い値を示す。これは、1 気圧の SO_2 雰囲気中であるが反応 (2) の平衡に支配され、見かけ上は、平衡分解圧 (10^{-2} atm オーダ) より 2 桁高い圧力の 1 atm SO_3 外圧が気-固界面からの SO_3 の脱離

を著しく抑制すると同様の効果をもち(あるいは Hyatt²⁵⁾ が $CaCO_3$ の熱分解速度に対する外圧 CO_2 分圧の抑制効果を活性な CaO 中間体の存在を仮定して説明したように、直接 SO_2 が反応界面に吸着して活性中間体層を形成し、 SO_3 の脱離を著しく抑制し)、ひいては V_2O_4 の核生長を抑制し高い活性化エネルギーを必要とするのであろう。前報²²⁾において、バナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 の熱分解の活性化エネルギーが雰囲気中の NH_3 分圧が平衡圧程度の場合、分解熱の約 2 倍程度に高まることを報告したが、それと類似の現象と思われる。

文 献

- 1) 谷口雅男, 金属酸化物と複合酸化物(清山, 田部, 笹木編), p.151, 講談社サイエンティフィック(1978).
- 2) M. Taniguchi, *Proc. of 4th ICTA (1974)*, Vol. 1, p. 727, Akademia Kiado, Budapest (1975).
- 3) B. Neumann, A. Sonntag, *Z. Elektrochem.* **39**, 799 (1933).
- 4) H. Flood, O. J. Kleppa, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 998 (1947).
- 5) H. H. Kellogg, *Trans. Metall. Soc. of AIME* **230**, 1622 (1964).
- 6) 例えば, T. R. Ingraham, P. Marier, *Trans. Metall. Soc. of AIME* **233**, 363 (1965).
- 7) 谷口雅男, 新実験化学講座, 基礎技術 1, 熱・圧力(日化編), p.333, 丸善(1977).
- 8) 例えば, A. W. Espelund, S. N. Flengas, *Can. J. Chem.* **49**, 1545 (1971).
- 9) 谷口雅男, "熱・温度測定と熱分析 1979", p-51, 科学技術社(1979).
- 10) F. Aebi, *Helv. Chem. Acta* **31**, 8 (1948).
- 11) 谷口雅男, 化学と工業, **10**, 645(1965).
- 12) M. Taniguchi, T. R. Ingraham, *Can. J. Chem.* **42**, 2467 (1964).
- 13) 清水尚二, 谷口雅男, 日化誌, **1977**(7), 953.
- 14) 谷口雅男, 遠藤穂積, 矢島明政, 第 11 回熱測定討

- 論会講演要旨集, p.109(1975).
- 15) W. H. Evans, D. D. Wagman, *J. Research NBS* **49** (3), 141 (1952).
 - 16) H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi, *Chem. Lett.* **1974**, 905.
 - 17) M. Taniguchi, M. Wakihara, *Proc. 1st U.S.-Japan Joint Seminar on Defects and Diffusion in Solids* p. 59, Tokyo, Oct 4-6 (1976).
 - 18) J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. N. Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 379 (1966).
 - 19) 橋本栄久, 化学総説No.9, 固体の関与する無機反応(日化編), p.209, 東大出版会(1975).
 - 20) W. E. Cordes, *J. Phys. Chem.* **72**, 2185 (1968).
 - 21) W. E. Garner (ed.), *Chemistry of the Solid States*, p. 221, Butterworths, London (1955).
 - 22) M. Taniguchi, Y. Yamamoto, *Proc. of 5th ICTA (1977)*, p. 497, Kagaku Gijutsu-Sha (1977).
 - 23) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1937); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
 - 24) B. Y. Erofeev, *Dokl Akad. Nauk. SSSR*, **52**, 511 (1946).
 - 25) E. P. Hyatt, I. B. Cutler, M. E. Wadsworth, *J. Amer. Ceram. Soc.* **41**, 70 (1958).

【会員の頁】

★ハンガリー熱分析シンポジウム

(Hungarian Symposium on Thermal Analysis)

1981年6月11~13日, ハンガリーのBudapestで開催。

連絡先: Dr. J. Simon

Institute for General and Analytical Chemistry of the Technical University of Budapest
H-1521, Budapest, Hungary

★ICTA便り

- ICTA命名法委員会により提案された熱分析用語の第2および第3報告が, IUPACの分析化学部会で採択され, 印刷公表された。

Pure & Appl. Chem. **52**, 2385 (1979)

• 第7回国際熱分析会議(7th ICTA)

1982年8月22~28日, カナダのOntarioで開催。

連絡先: Dr. D. W. Brazier

Dunlop Res. Centre
Mississauga, Ontario, L5K, 1Z8,
Canada

- ICTAの日本代表が大塚良平氏(早大)から斎藤安俊氏(東工大材研)に交替しました。

(以上 東工大・斎藤安俊)

★Sunner Memorial Lecture

スウェーデンのルンド大学化学センターでは昨年6月に死去された Stig Sunner 教授(もと本会会員)の熱化学研究発展への寄与を記念して, Sunner Memorial Lecture の制度を設け, 毎年1人づつ外国から講演者を招いて講演会を実施することになった。本年4月22日(または23日)に開催される予定の第1回講演会の講演者には G. Pimentel 教授(Univ. of California, Berkeley)が選ばれた。

また, 本年4月24日には故Sunner教授が創立者である熱化学研究室の創設25周年を迎えることになるので, 上記の講演会にひきつづき, 同研究室に関係の深い外国の研究者も参加する記念行事の開催が予定されている。

(阪大理・崎山 稔)

(18頁につづく)