

遷移金属硫酸塩の熱分解の速度と機構*

Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition
of Some Transition Metal Sulfates

田川 博章**・西條 宏之**

Hiroaki TAGAWA** and Hiroyuki SAIJO**

Synopsis

The thermal decomposition of sulfates of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 , CuSO_4 and ZnSO_4 was kinetically, isothermally studied in flowing high-purity nitrogen by use of a thermobalance. Disk-like pellets compacting the anhydrous sulfate powders were used. The decomposition occurred at the phase boundary between the undecomposed sulfate and the oxide product, and the boundary proceeded uniformly from the surface towards the interior. The thickness, x , of the oxide product layer was proportional to the time, t , for $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 and NiSO_4 ; the rate equation was $x = k_{ct}t$. The x vs t curves for CuSO_4 and ZnSO_4 were shown to become two straight lines with a break point. From the kinetic data and the results of X-ray diffraction, it was known that the break is due to the formation of their oxysulfate as the intermediate. The $\ln k$ vs $1/T$ relationship moves from lower to higher temperatures in the order: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 . The activation energies of the decomposition for sulfates of iron (III), cobalt, nickel, copper and zinc were 212, 217, 257, 211 and 238 kJ mol^{-1} , and those for oxysulfates of copper and zinc at the later stage after the break were 221 and 275 kJ mol^{-1} , respectively. The activation energies were shown to be close to the enthalpies of decomposition for the sulfates, ΔH°_{d298} .

1. 緒 言

金属硫酸塩の熱分解は、化学工業あるいは金属製錬工業において基本的な化学反応として長い間利用されてきた。金属酸化物を製すると同時に硫黄酸化物を捕集するのが目的である。この熱分解は硫酸塩の安定性と裏腹の関係にあって、安定な硫酸塩は硫黄酸化物の回収に使われる。石炭を燃焼する場合には、二酸化炭素の発生と同時に不純物として含まれている硫黄が酸化物として副生するが、これは乾式あるいは湿式にて石灰岩と反応させて硫酸カルシウムの形で回収する。また燃焼時に発生するフライ・アッシュには遷移金属

硫酸塩が含まれているが、煙道ガス中の硫黄酸化物が冷却の過程で硫酸塩に変わったものである。かように硫酸塩の安定性は工業のみならず環境問題とも密接なかかわり合いを持っている。

新エネルギー開発においても金属硫酸塩の熱分解が研究されている。高温ガス炉から発生する熱エネルギーの、あるいは太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換、特に水素への変換の化学媒体として、金属硫酸塩の熱分解と逆反応の合成に関する研究開発が行われている。その方法の一つは水の多段熱化学分解による水素製造法である：ここでは幾つかの化学反応を組合わせた閉サイクルを構成して水の熱分解を行うが、このサイクルの循環物質として硫黄化合物¹⁻³⁾、例えば硫酸マグネシウム⁴⁾、硫酸ニッケル⁵⁾、硫酸ニッケル⁶⁾などが用いられている。

金属硫酸塩の熱分解、あるいは安定性に関する研究は古くから多くの研究者によって行われてきているが、系統的な研究はほとんどなされていない。また同一の硫酸塩について複数の研究が行われていても、そ

* 本研究の一部は文部省科学研究費エネルギー特別研究(課題番号 57045041)の補助による

** 横浜国立大学 環境科学研究センター 汚染拡散学研究室
Department of Environmental Chemodynamics,
Institute of Environmental Science and Technology,
Yokohama National University, 240
Yokohama.

の結果の一致にも乏しい場合が多い。そこで入手し得た 16 種類の金属硫酸塩について熱重量測定法 (TG) を用いて熱分解の挙動、特に熱分解の開始温度と熱力学的性質との関係を調べた⁷⁾。その結果によると、硫酸塩の熱分解の開始温度は分解圧と密接な関係にあり、分解圧が 1.0×10^{-4} atm 付近において熱分解が始まる。ただこの値は使用する装置の構成によっても異なるので、熱力学的特性よりは装置定数的性格を有する。熱分解を熱力学的性質の面からみると、分解のエントロピー、 ΔS°_{d298} は硫酸塩の種類に関係なくほぼ一定の値を有するので、分解のエントロピー、 ΔH°_{d298} が大きい硫酸塩ほど、換言すれば、低い原子価状態の金属の硫酸塩ほど熱分解温度が高くなる。

そこで TG で得られた結果を更に定量化するために、本研究では遷移金属に属する鉄(III)、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の硫酸塩を取り上げ、幾つかの温度を選び、一定の条件下における熱分解の速度を調べ、機構を検討した。本研究では薄い円板状に成型した試料、いわゆるペレットを用いたが、ペレットまたは塊状試料を使って熱分解を調べた研究は極めて少なく、 $\text{MnSO}_4^{(9)}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3^{(9)}$ 、 $\text{NiSO}_4^{(10)}$ 、 $\text{CuSO}_4^{(11)}$ に関する Ingraham らの研究があるに過ぎない。粉体試料では厳密な分解速度の測定ができない。それは粉体の性質に左右されるほか、粉体試料の反応容器への装荷の仕方にも依存するからである。

2. 実験方法

2.1. 試料

使用した硫酸塩は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ であって、いずれも関東化学(株)の試薬特級である。これらの硫酸塩はメノウ乳鉢を用いて細かく粉碎したのち空气中 300°C において電気炉中で加熱し、無水塩とした。これを成型圧 7.8 ton cm^{-2} にて直径 7 mm、厚さ約 1.5 mm の円板試料とした。嵩密度は理論値の 60~80% であった。詳細は 2.3 で述べる。

2.2. 装置と方法

装置は自動電気微量天秤 (アメリカ, Cahn 社, 型式 2000) を熱天秤として使い、これに流量計と発生した酸化硫黄の捕集用吸収瓶を接続した。熱天秤の棹の一端には、ペレット試料を載せるために直径 0.5 mm の白金線を鉤になるように、釣針を二つ合わせた形に曲げたホルダーを直径 0.3 の白金線を用いて作り、これを吊した。反応管には内径、20 mm、長さ 350 mm の透明石英管を用いた。

実験はすべて円板状のペレット試料を使って行った。試料をホルダーに載せたのち、高純度窒素 ($p(\text{O}_2)$

$< 10^{-6}$ atm) を $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の速度にて系に流した。次に $30^\circ\text{C min}^{-1}$ の速度で 300°C に昇温し、この温度に 20 分間保って残余の結晶水を除いたのち、再び $30^\circ\text{C min}^{-1}$ にて所定の温度まで加熱し、反応が終了するまでこの温度に保った。硫酸鉄(III)については空気流中 ($200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) での実験も行った。

生成物、中間生成物を同定するために X 線回折を行った。用いた装置は理学電機製 Rad-1A である。

2.3. 分解速度の計算

石灰石の熱分解^{12,13)}、あるいは硫酸鉄(III)の熱分解⁹⁾でも見出されているように、一般に吸熱反応では生成物と未反応物とが界面を作り、この界面が表面から等方的に内部に進行する。この研究でも、反応率の異なる試料を取出してその断面を実際に調べてみると、石灰石の熱分解の場合と同じように、分解生成物である金属酸化物がほぼ同じ厚さで未分解部分を覆い、生成層の厚さが時間とともに増加するのが見られた。このことから硫酸塩の熱分解では、その機構は相界面が如何に内部に進行するかという問題に帰着する。

実験は金属硫酸塩の熱分解による重量減少を時間の関数として測定した。分解率 α は実験開始時の SO_3 の重量 $W(\text{SO}_3, t=0)$ と時間 t における SO_3 の重量 $W(\text{SO}_3, t)$ の比から求められる。すなわち

$$\alpha = 1 - W(\text{SO}_3, t) / W(\text{SO}_3, t=0) \quad (1)$$

分解率と試料の形状の変化との関係は次のようにして導くことができる。Fig. 1 に示すように円板試料の直径を $2R$ 、厚さを $2H$ 、時間 t における生成物の層の厚さを x' とする。反応前の硫酸塩の形で SO_3 の重量は $8\pi\rho R^2H$ になる、ここで ρ は SO_3 の密度。また時間 t 後の SO_3 の重量は $8\pi\rho(R-x')^2(H-x')$ である。この場合に分解によって体積は変わらないという仮定を置く。これらの関係を式(1)に代入すると式(2)が得られる。

$$1 - \alpha = (1 - x'/R)^2(1 - x'/H) \quad (2)$$

あるいは

$$1 - \alpha = (1/f^2)(f - \xi)^2(1 - \xi) \quad (3)$$

ここで $f = R/H$ 、 $\xi = x'/H$ である。 ξ は一次元分解率あるいは線分解率とでも名付けられる値であって、長さの次元から求められた分解率である。式(3)で f と ξ が与えられると、 ξ はニュートンの方法を用いて数値計算によって求められる。硫酸塩の種類が異なる場合には試料の嵩密度が異なるので、硫酸塩の真の密度当りに補正をして分解速度を比較しなければ、厳密な比較ができない。そこで充填の概念を導入する。見掛けの密度 (これは成型試料をノギスで測定し、この体積で試料重量を割って求めた値) を理論密度で割った

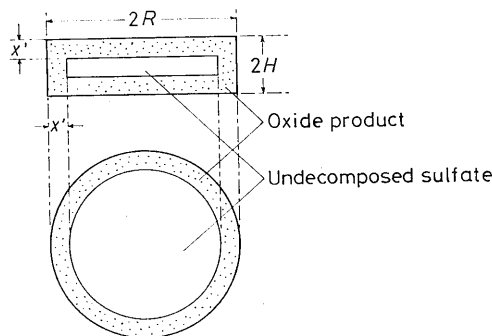


Fig. 1. Schematic diagram of the geometric changes due to the decomposition of a disk-like pellet of the sulfates.

値が充填率 γ になる。分解速度を生成層の厚さの関数として表わすので、体積比から求める充填率の代りに、長さの表現としての充填率の3乗根、仮に線充填率と名付けた $\gamma_L (= \gamma^{1/3})$ という値を用いる。 ξ は無次元の値であるが、1次元の値から求めた分解率になるので、これを用いると生成層の真の厚さ x は次のようになる。

$$x = \gamma_L x' = \gamma_L \xi H \quad (4)$$

γ , γ_L の値を Table 1 に示す。

Table 1 The ratio of the bulk density to the theoretical, γ , and the cubic root of the ratio, $\gamma_L = \gamma^{1/3}$ for the pellets of metal sulfates.

Sulfates	γ	γ_L
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.73	0.90
CoSO_4	0.61	0.85
NiSO_4	0.61	0.85
CuSO_4	0.68	0.88
ZnSO_4	0.76	0.91

3. 結果と考察

3.1. 硫酸塩の分解速度

Fig. 2 は異なる温度における硫酸鉄(III)の分解率と時間との関係を示す。曲線は時間とともに単調に増加するのがわかる。他の四つの硫酸塩についても同様な曲線群が得られた。これら分解速度を求める実験では高純度窒素の流速として $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ を用いた。試料表面での線速度は室温にて 64 cm min^{-1} になる。分解速度は窒素の流速と関係があって、流速が大きくなると分解速度も大きくなるが、 $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ を越えると一定になる。分解速度に与えるもう一つの因子は試料の成型圧である。成型圧を大きくすると分解速度は小さくなり 5 ton cm^{-2} 以上において一定になる。

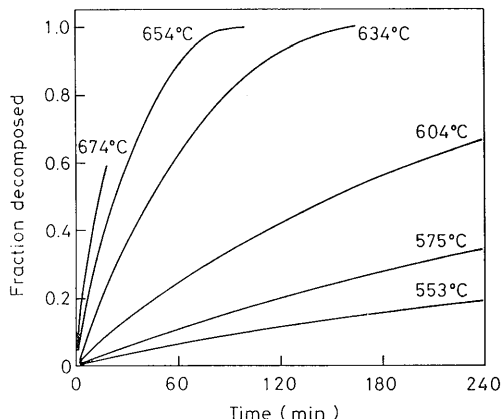


Fig. 2. Relationship between fraction decomposed and time for $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in flowing high-purity nitrogen at the rate of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

成型圧としては 7.8 ton cm^{-2} を用いた。

重量減少の時間的变化から熱分解の機構がどれであるかを導くために、式(3)で計算した酸化物生成層の厚さ x が時間とともにどのように変わるかを調べた。代表的な反応モデルとして次の三つを考える：(1) 反応界面における分解反応が支配的な場合、(2) 生成酸化物層中の SO_3 の拡散抵抗が支配的な場合、(3) 反応機構(1)と(2)の速度が比較し得る大きさにあり、両機構が複合する場合、である。機構(1)では分解速度が試料表面積に比例する。多くの吸熱分解反応はこの機構によることが経験的にわかっている。マンガン⁸⁾、鉄(III)⁹⁾、ニッケル¹⁰⁾、銅¹¹⁾の硫酸塩はこの機構によって熱分解が起るとされているほか、石灰石の熱分解もこの機構によることが観察されている^{12,13)}。この機構は化学反応律速であるが、吸熱反応を維持するための熱の供給が律速段階になるとも云える。機構(2)は単独では、熱分解反応には見出されていない。機構(3)は微細粒子からなる緻密質の石灰石の熱分解に見出されている¹⁴⁾。反応機構(1)から(3)は次のように表式化される。

(1) 相境界における化学反応が律速

$$dx/dt = k_c \quad \text{または} \quad x = k_c t \quad (5)$$

(2) 拡散律速

$$dx/dt = x/k_D \quad \text{または} \quad x^2 = (k_D/2)t \quad (6)$$

(3) 機構(1)と(2)の組合せ

$$2x^2/k_D + x/k_c = t \quad (7)$$

この研究で取り上げた硫酸塩の熱分解の機構は、 x と t 、あるいは x と t/x の関係図を作ることによって決めることができる。

Fig. 3 は硫酸鉄(III)の生成層の厚さ x と時間 t との関係を示す。 x の値は Fig. 2 と Table 1 の値から計算した。いずれの温度においても x と t の関係

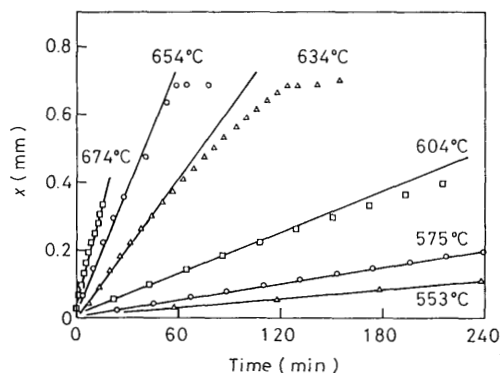


Fig. 3. Relationship between thickness of the product layer and time for $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in high-purity nitrogen at the rate of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

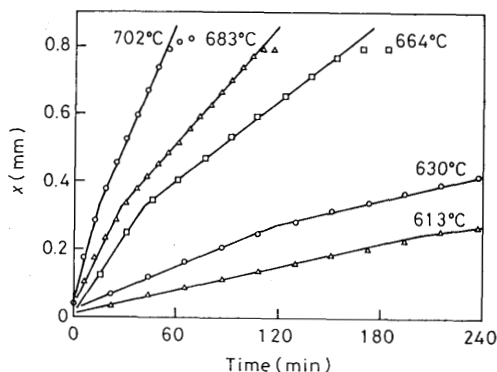


Fig. 4. Relationship between thickness of the product layer and time for CuSO_4 in flowing high-purity nitrogen at the rate of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

はほぼ直線になるのが見られる。これは分解反応が機構(1)によって化学的に決まることを意味する。Fig. 3の直線の勾配は反応速度 k_c を与える。空気気流中の硫酸鉄(III)の分解も x と t の関係は直線になる。窒素気流中における硫酸コバルト、硫酸ニッケルの熱分解も生成層の厚さと時間との関係は直線になったが、硫酸銅と硫酸亜鉛では折点を持つ2本の直線になった。硫酸銅の熱分解の $x-t$ 曲線を Fig. 4 に示す。折点の前後の直線の勾配が異なるので、銅と亜鉛の硫酸塩の熱分解では、二つの速度定数が得られる。これは後に述べるように、中間化合物としてのオキシ硫酸塩の生成と分解によるものと思われる。

3.2. 分解中の生成層の構成

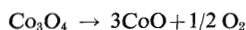
銅と亜鉛の硫酸塩の熱分解では $x-t$ 直線が折れ曲がったが、この理由を明らかにするために、すべての硫酸塩の分解中と分解後の試料の X 線回折を行った。鉄(III)とニッケルの硫酸塩の熱分解では生成物は酸化

物のみで、中間化合物は存在しない。従って分解中の生成層の構成は

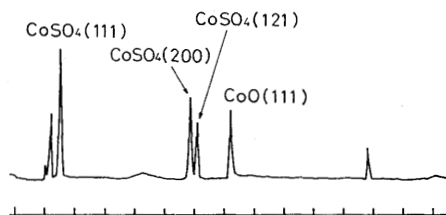
硫酸塩 | 酸化物

になる。

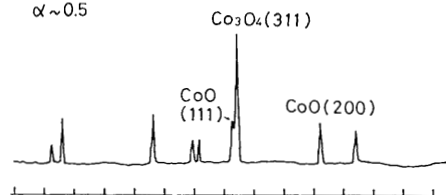
硫酸コバルトも中間生成物は存在しないが、酸化物に2相がある： CoO 、 Co_3O_4 。どちらの酸化物が生成するかは試料の置かれた雰囲気中の酸素圧によって決まる。熱力学表^{15,16)}を使って計算すると、硫酸塩の分解生成物である SO_3 ($\rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$) の雰囲気中では 1100°C 以下において Co_3O_4 が CoO よりも安定である。しかし高純度窒素気流中では 550°C 以上において Co_3O_4 は分解して CoO になる。



$\alpha \sim 0.1$



$\alpha \sim 0.5$



$\alpha \sim 1.0$

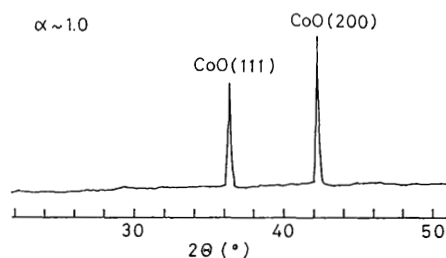
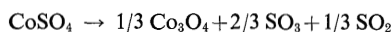


Fig. 5. XRD patterns of the products for the decomposition of CoSO_4 at ~ 0.1 , ~ 0.5 and ~ 1.0 of the fraction decomposed.

Fig. 5 は熱分解中の硫酸コバルトを反応率がおよそ 10, 50, 90% の試料の X 線回折像を示す。実験結果と熱力学的考察から、高純度窒素気流中における硫酸コバルトの熱分解は、 SO_3 を放出しながら Co_3O_4 になる。



次にこの CoO_4 が試料表面から CoO に変わる。生成層は



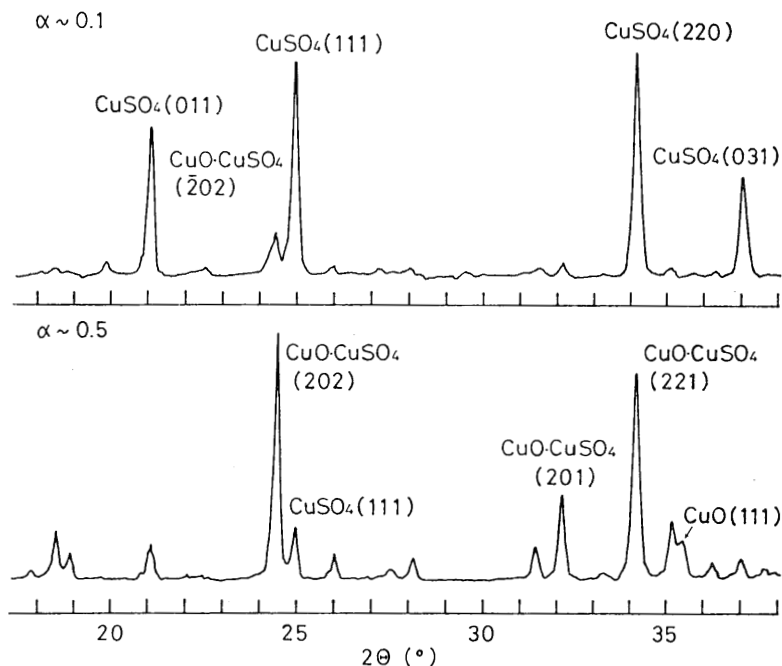


Fig. 6. XRD patterns of the products for the decomposition of CuSO_4 at ~ 0.1 and ~ 0.5 of the fraction decomposed.

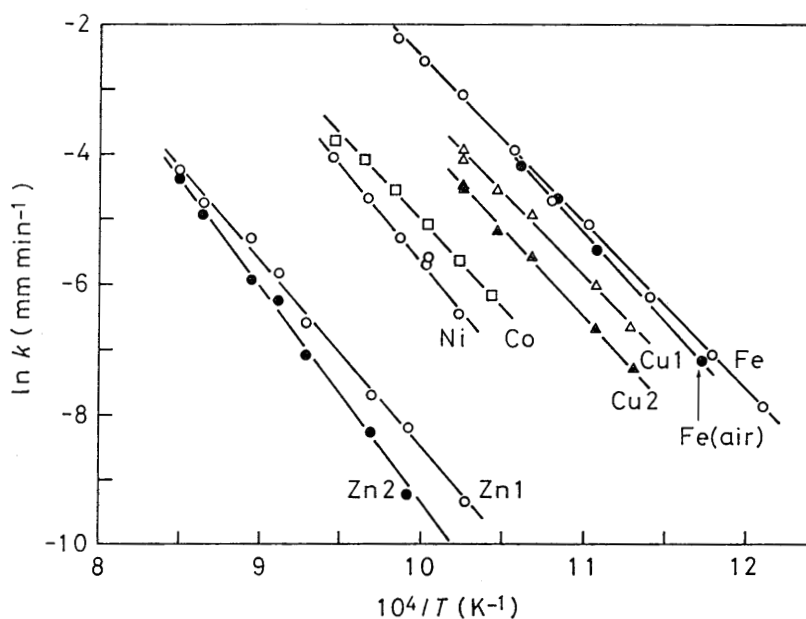
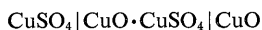


Fig. 7. Relationship between logarithm of the decomposition rate and the reciprocal absolute temperature for sulfates of iron (III), cobalt, nickel, copper and zinc in flowing high-purity nitrogen of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Fe(air) shows the decomposition in flowing air of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. 1 and 2 for Cu and Zn show the earlier and later stages of the x vs t curves for CuSO_4 and ZnSO_4 , respectively.

の構成になる。

銅と亜鉛の硫酸塩の熱分解の場合には、中間化合物としてオキシ硫酸塩を生成する。硫酸銅では肉眼でもオキシ硫酸塩 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (黄褐色)、酸化物 CuO (黒色) が層状になっているのがわかる。すなわち層のならばは



になる。Fig. 6 に反応中の X 線回折像を示す。硫酸亜鉛の熱分解でも、硫酸銅の場合と同じように、中間化合物の生成が X 線回折から認められる。金属硫酸塩の分解圧は一般にオキシ硫酸塩の分解圧よりも高い。もしも硫酸塩とオキシ硫酸塩の分解速度がそれぞれの分解圧に対応するならば、熱分解は硫酸塩 \rightarrow オキシ硫酸塩 \rightarrow 酸化物の順に進む筈である。Fig. 4 に示したように、硫酸銅の $x-t$ 曲線は折点を持った 2 直線で近似できた。折点よりも直線は、従って硫酸銅 \rightarrow オキシ硫酸銅の分解に対応する。オキシ硫酸銅の層が時間とともに厚くなると、表面からこの物質の分解が始まり、全分解反応を支配するようになる。

3.3. 熱分解の活性化エネルギー

この研究で取扱った硫酸塩の分解速度と温度との関係を Fig. 7 に示す。硫酸銅、硫酸亜鉛については、分解の過程に応じて二つの速度が得られる。In k と $1/T$ の関係は、図に見られるように $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 の順に低温側から高温側に移行する。これは分解のしやすさの順を示し、前報の熱重量測定における分解開始温度から求めた分解のしやすさの順⁷⁾ とほぼ一致する。

熱分解の活性化エネルギーは Arrhenius の式から計算される。

$$k = C \exp(-Q/RT) \quad (8)$$

ここで k は分解速度、 C は定数、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数である。Fig. 7 の直線の勾配から計算した活性化エネルギーは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 211.8 ± 0.8 , CoSO_4 216.5 ± 1.5 , NiSO_4 256.6 ± 6.8 , CuSO_4 210.6 ± 3.0 , ZnSO_4 238.1 ± 2.3 kJ mol^{-1} であって、オキシ硫酸塩の熱分解では $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 221.0 ± 2.3 , $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ 274.8 ± 2.1 kJ mol^{-1} であった。なお空気中における $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の熱分解の活性化エネルギーは 225.8 ± 4.0 kJ mol^{-1} であった。

硫酸塩、炭酸塩の熱分解のような大きな吸熱の反応では、分解に必要なエネルギーは環境から生成層を通して反応界面に供給される。多くの場合、吸熱反応は反応機構 (1) で示されるが、実際には熱の供給が反応の進行には重要であって、生成ガスの拡散の効果を上廻るために機構 (1) で表わされるのかもしれない。仮に、この推論が正しいとすれば、吸熱分解反応の活性

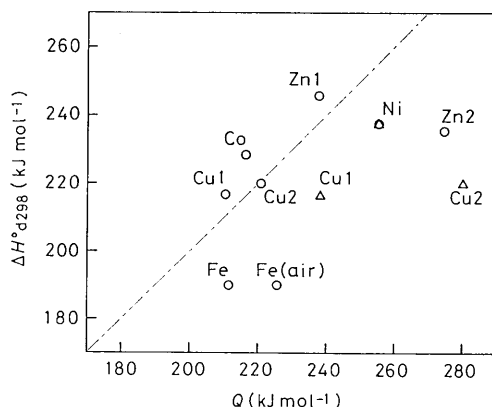


Fig. 8. Relationship between the standard enthalpy for the decomposition at 298.15 K, ΔH_{d298}° , and the activation energy, Q , for sulfates of iron (III), cobalt, nickel, copper and zinc in flowing high-purity nitrogen of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Fe (air) shows the decomposition of flowing air of $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Δ shows the results obtained by Ingraham and Marier. [10, 11].

化エネルギーは 298.15 K における熱分解のエンタルピー ΔH_{d298}° に等しいことになる。Fig. 8 に硫酸塩の熱分解の活性化エネルギーとエンタルピーの関係を示す。図には Ingraham and Marier^{10,11)} によって測定された活性化エネルギーをも示してあるが、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の値は 83 kJ mol^{-1} の値であって⁹⁾、図には示されていない。Fig. 8 は活性化エネルギーが分解のエンタルピーの値に近いことを示す。このことは炭酸塩、特に炭酸カルシウムについて云われていたが、硫酸塩についても確かめることができた。両者の値が一致することから、吸熱反応の活性化エネルギーを反応の進行に必要な熱力学的エネルギーと、反応分子を活性化するための動力学的エネルギーに分けることができるものとすれば、この研究で取上げた硫酸塩の熱分解では、後者のエネルギーは零に近いことを示す。

文 献

- 1) L. A. Booth and J. D. Balcomb, "Nuclear heat and hydrogen in future energy utilization", LA-5456-MS (1973).
- 2) G. E. Eesenbruch, K. H. McCrokley, J. H. Norman, D. R. O'Keefe, J. R. Schster and M. Yoshimoto, "Hydrogen production by the GA sulfur-iodine process", in "Hydrogen Energy Progress, Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. at Tokyo, 1980", p. 243, Pergamon (1980).
- 3) P. W. T. Lu and R. L. Ammon, "Development status of electrolysis technology for the

- sulfur cycle hydrogen production process", in *"Hydrogen Energy Progress, Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. at Tokyo, 1980"*, p. 439, Pergamon (1980).
- 4) S. Mizuta and T. Kumagai, "Thermochemical hydrogen production by the magnesium-sulfur-iodine cycle", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 1939 (1982).
 - 5) S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima and Y. Ikezoe, "Nickel-iodine-sulfur process for hydrogen production", in *Hydrogen Energy Progress, Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. at Tokyo, 1980*, p. 389, Pergamon (1980).
 - 6) K. E. Cox, W. M. Jones and C. L. Peterson, "The LASL bismuth sulfate thermochemical hydrogen cycle", in *"Hydrogen Energy Progress, Proc. 3rd World Hydrogen Conf. at Tokyo, 1980"*, p. 345, Pergamon (1980).
 - 7) H. Tagawa, "Thermal decomposition temperatures of metal sulfates", *Thermochim. Acta*, **80**, 23 (1984).
 - 8) T. R. Ingraham and P. Marier, "Kinetics of MnSO_4 from MnO_2 , Mn_2O_3 , and Mn_3O_4 and its decomposition to Mn_2O_3 or Mn_3O_4 ", *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242**, 2039 (1968).
 - 9) N. A. Warner and T. R. Ingraham, "Kinetic studies of the thermal decomposition of ferric sulfate and aluminium sulfate", *Can. J. Chem. Eng.*, **40**, 263 (1962).
 - 10) T. R. Ingraham and P. Marier, "Kinetics of the formation and decomposition of nickelous sulfate", *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**, 1067 (1966).
 - 11) T. R. Ingraham and P. Marier, "Kinetics of the thermal decomposition of cupric sulfate and cupric oxysulfate", *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233**, 363 (1965).
 - 12) C. C. Furnas, "The rate of calcination of limestone", *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 534 (1931).
 - 13) 田川, 須藤, 「炭酸ガス圧の異なる雰囲気中の石灰石の分解速度」, *工化* **61**, 946 (1931).
 - 14) 田川, 「熱分解の機構に与える石灰石の組織の役割」, *工化*, **64**, 1759 (1961).
 - 15) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall, "*The NBS Table of Chemical Thermodynamic Properties; Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units*", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (Suppl. No. 2) (1982).
 - 16) I. Barin and O. Knacke, "*Thermochemical Properties of Inorganic Substances*", Verlag (1973); and I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski, "*Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*", Verlag (1977).