硝酸塩の熱分解

Thermal Decomposition of Nitrates

田川博章*

Hiroaki TAGAWA*

Synopsis

The thermal decomposition of 32 nitrates was studied in flowing dry air at a heating rate of 5° C/min by use of a TG/DTA apparatus. Following nitrates were used: nitrates of NH₄, Li, Na, K, Rb, Cs as Ia group, Be, Mg, Ca, Sr, Ba as IIa group, Y, La, Ce (III), Pr, Nd, Sm as IIIa group, ZrO as IVa group, Cr as VIa group, Fe, Co, Ni, Rh, Pd as VIII group, Cu, Ag as Ib group, Zn, Cd as IIb group, Al, Tl as IIIb group, Pb as IVb group, Bi as Vb group. From TG and DTA curves, which were simultaneously obtained; the decomposition behavior was discussed.

1. 緒 言

硝酸塩は他の酸素塩,炭酸塩,硫酸塩とともに古く から化学的性質が調べられ,多数の硝酸塩の性質が化 学の便覧等に記載されている。一般的には,水に容易 に溶け,溶解度が大きい,熱分解が他の塩に比べると 低い温度で起る,分解時に酸素を発生するので酸化剤 としての働きがあるなどの特徴がある。

硝酸塩は,熱分解によって酸素のほかに酸化窒素 NO,NO₂を発生する。逆反応としての硝酸塩の生成も 容易であって,木の存在下で酸化窒素は硝酸に変り, 金属あるいは金属塩が共存すると,これと反応して金 属硝酸塩になる。

近年,光化学スモッグ,酸性雨などの環境問題の一 因として,酸化窒素の生成,あるいは存在が取り上げ られるようになり,大気中における存在状態,酸化窒 素を含む反応の反応過程なども研究されている。それ らの研究によると,大気中の酸化窒素は,そのままの 状態で大気中に存在することもあるが,海水の成分で あるナトリウム,カルシウムと結合して硝酸ナトリウ ム,硝酸カルシウムになり,また窒素酸化物が還元さ れて生成するアンモニアと硝酸とが反応して硝酸アン モニウムが生成するほか,海水成分の塩素イオン,硫 酸イオンと結合して塩化アンモニウム,硫酸アンモニ ウムになる。これらの塩はアエロゾルとして大気中に 浮遊するが,時間の経過とともに地表に降下する。

窒素酸化物を含む物質については、大気ー地表の間 の循環、反応を知るために、物理化学的性質、化学的 性質をさらに明らかにする必要がある。その一つに熱 的性質、特に熱的安定性がある。本研究では、入手し た32種類の硝酸塩について、熱分析の手法、特に熱重 量測定 TG と示差熱分析 DTA を用いて、塩の安定性、 熱分解の挙動を調べた。またアルカリ金属、アルカリ 土類金属の硝酸塩については熱力学的性質が知られて いるので、TG/DTA の結果の解釈に利用した。熱的 安定性については、化学便覧¹⁰、電気化学便覧²⁰、無機 化学の成書³⁴⁰ などに記載はあるものの、詳細について は知られていない。

- 2. 実験方法
- 2.1. 試料

使用した硝酸塩は

- I a 族:NH4NO3, NaNO3, KNO3, RbNO3, CsNO3
- I a 族: Be(NO₃)₂水溶液, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂
- II a \underline{k} : Y(NO₃)₃·6H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃· 6H₂O, Pr(NO₃)₃·6H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O, Sm(NO₃)₃·6H₂O
- № a 族:ZrO(NO₃)₂·2H₂O
- VI a 族:Cr(NO₃)₃·9H₂O

 ^{*} 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 Chemodynamics, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, Yokohama 240 (1987年6月30日受領)

W 族 (鉄族): Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₃·6H₂O (白金族): Rh(NO₃)₃, Pd(NO₃)₂
I b族: Cu(NO₃)₂·3H₂O, AgNO₃
I b族: Zn(NO₃)₂·6H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O
II b族: Al(NO₃)₃·9H₂O, TlNO₃
N b族: Pb(NO₃)₂
V b族: Bi(NO₃)₃·5H₂O
これらの硝酸塩は Sm, Rh, Pd (三和化学㈱, 大阪)
を除いて, すべて関東化学㈱の試薬特級品を用いた。

いずれの塩も、乳鉢中で粉砕して実験に供した。

2.2.装置と方法

実験装置は示差熱天秤装置 TG-DTA (真空理工 ㈱, TGD-5000H)を用い,これに流量計,フローコ ントロール・バルブ (大倉電気㈱, CF112)を接続し た。装置の出口側には発生した酸化窒素の吸収瓶 (NaOH 水溶液)を取付けた。TG-DTA 装置は上皿 式電気天秤を基本とし,天秤の棹の一端には試料容器 を頂上部に接合した熱電対が垂直に取付けられている。 白金製試料容器(直径 8 nm,高さ10 nm)には熱電対に 差込むための鞘(内径 1 nm,長さ10 nm)が容器内で5 nmの高さになるように溶接されている。これと同じ大 きさのDTA用標準物質(アルミナを使用した)用の試 料容器を供えた熱電対は,試料用熱電対と12 nmの距離 に熱天秤とは独立して平行に立てられている。これら 2つの容器には外径29.5 nm,高さ50 nm,厚さ1 nmの7 ルミナ製円筒キャップを被せて,均熱部分を作る。

実験法は粉砕した硝酸塩100mgを試料容器に入れ, 正確に秤量したのち100cm³/minの流速で過塩素酸マ グネシウムを通した空気を系内に導いた。次に室温か ら最高1000℃まで5℃/minの昇温速度で加熱し,温 度,重量変化,示差温度を記録した(横河電機㈱, 3066-53)。分解開始温度は,TG曲線が基線から外れ る温度とした。この温度付近においてDTA曲線も多 くの場合基線から曲りを示した。

3. 結 果

硝酸塩の多くは吸湿性が高く,潮解するものも少ない。そこで熱分析の試料として結晶水を有する塩を用いた。有水塩を用いる場合と,無水塩が得られるものについて熱分解する場合には,TG/DTA曲線に相違が生じる場合がある。すなわち,結晶水の放出過程(脱水過程)中に硝酸塩の熱分解が始まると,TG曲線では両者は重畳する。

熱分析の結果を Fig. 1 から32に示す。配列の仕方 は、周期表 I a 族から長周期に従い V b 族までである。 実験条件は、流速100cm³/min の乾燥空気中、5 C/ min の昇 温 速 度 で 行い、記録計の条件は重量変化幅 100mg,示差熱電対の起電力としては1000 μ V あるい は400 μ V を用いた。Pt/Pt·13%Rh 熱電対を用いる と、300℃以上では10 μ V がほぼ 1 ℃に相当する。

図の横軸は時間の関数としての温度を縦軸の上部に はDTAで得られる温度差を,下部にはTGによる重量 変化を重量百分率で示す。分解時挙動の理解を助ける ために,TG曲線の曲がり,あるいは平坦部には,化 合物名を化学式で示した。なお,重量減少の内容は, 水蒸気,酸化窒素 N₂O, NO, NO₂,酸素などである が,生成物(個相,気相を含めて)の化学分析を行っ ていないので,分解反応の詳細に立ち入ることはでき ない。

3.1. 硝酸アンモニウム NH₄NO₃

硝酸アンモニウムには次のように転移する:正方晶 $\leftarrow 18 \ \square \beta - \beta - \beta$ 方晶 $\leftarrow 32.5 \ \square \alpha - \beta$ 方晶 $\leftarrow 84.2 \ \square \alpha$ 正方晶 $\leftarrow 125 \ \square \alpha - \beta$ 方晶 $\leftarrow 169.5 \ \square \alpha - \beta$ 方晶 $\leftarrow 84.2 \ \square \alpha$ 正方晶 $\leftarrow 125 \ \square \alpha - \beta$ 方晶 $\leftarrow 169.5 \ \square \alpha - \beta$ 方晶 $\leftarrow 84.2 \ \square \alpha$ これに対応した吸熱 $\ \square - \rho$ が見られる。142 $\ \square \alpha + \beta$ 開始温度があるが、分解が顕著に進行するのは、液相 に変ったのち200 $\ \square d$ 近より高い温度においてである。 分解時に大きな発熱を伴う。これは恐らくアンモニウ ム基の酸化によるものであろう。

3.2. 硝酸リチウム LiNO₃

硝酸リチウムを空気中にて加熱すると,加熱と同時 に吸熱ピーク(40℃)が見られる(Fig. 2)。これは硝 酸塩中に僅かに含まれている水,すなわち結晶水に自 ら溶ける現象による。化学便覧によると¹¹,LiNO₃・ 3H₂Oの融点は29.88℃である。無水のLiNO₃の融点は 261℃である^{1.2}。DTA曲線の吸熱ピークは260℃を示し た。熱分解は430℃以上で起る。亜硝酸塩LiNO₂を生成 することなく,Li₂O₂になる。900℃以下ではLi₂Oにな らない。分解は次式で与えられる。

 $LiNO_3 \rightarrow 1/2 Li_2O_2 + NO + 1/2 O_2 \qquad (3.2-1)$

3.3. 硝酸ナトリウム NaNO₃

硝酸ナトリウムの斜方晶→六方晶の相転移温度は 276.05℃,融点として306℃が知られている^a。Fig.3 に見られるように,DTA曲線には280℃,315℃に吸熱 ピークがあって,それぞれ上述の2つの温度に対応す る。加熱すると491℃において分解が始まり,750℃付



Fig. 1 TG and DTA curves of NH₄NO₃ at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 2 TG and DTA curves of LiNO₃ at 5℃ · min⁻¹ in a 100 cm³ · min⁻¹ air flow.



Fig. 3 TG and DTA curves of NaNO₃ at 5℃. min⁻¹ in a 100 cm³.min⁻¹ air flow.



Fig. 4 TG and DTA curves of KNO₃ at 5°C · min⁻¹ in a 100 cm³ · min⁻¹ air flow.



Fig. 5 TG and DTA curves of RbNO₃ at 5°C · min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 7 TG and DTA curves of Be(NO₃)₂ aqueous solution at 5[°]C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 6 TG and DTA curves of CsNO₃ at 5℃ · min⁻¹ in a 100 cm³ · min⁻¹ air flow.



Fig. 8 TG and DTA curves of Mg(NO₃)₂.6H₂O at 5°C · min⁻¹ in a 100 cm³ · min⁻¹ air flow.



Fig. 9 TG and DTA curves of Ca(NO₃)₂·4H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 11 TG and DTA curves of Ba(NO₃)₂ at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 10 TG and DTA curves of Sr(NO₃)₂ at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 12 TG and DTA curves of Y(NO₃)₃·6H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 13 TG and DTA curves of La(NO₃)₃·6H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 14 TG and DTA curves of Ce(NO₃)₃.6H₂O at 5°C ·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 15 TG and DTA curves of Pr(NO₃)₃·6H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 16 TG and DTA curves of Nd(NO₃)₃.6H₂O at 5°C ·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 17 TG and DTA curves of Sm(NO₃)₃·6H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 19 TG and DTA curves of Cr(NO₃)₃·9H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 18 TG and DTA curves of ZrO(NO₃)₂·2H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 20 TG and DTA curves of Fe(NO₃)₃·9H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 21 TG and DTA curves of Co(NO₃)₂.6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 22 TG and DTA curves of Ni(NO₃)₂.6H₂O at 5°C · min⁻¹ in a 100 cm³ · min⁻¹ air flow.



Fig. 23 TG and DTA curves of Rh(NO₃)₂ at 5°C ·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 24 TG and DTA curves of Pd(NO₃)₂ at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 25 TG and DTA curves of Cu(NO₃)₂·3H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 27 TG and DTA curves of Zn(NO₃)₂.6H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 26 TG and DTA curves of AgNO₃ at 5°C · min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 28 TG and DTA curves of Cd(NO₃)₂·4H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 29 TG and DTA curves of Al(NO₃)₃·9H₂O at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 31 TG and DTA curves of Pb(NO₃)₂ at 5[°]C · min⁻¹ in a 100 cm³· min⁻¹ air flow.



Fig. 30 TG and DTA curves of TINO₃ at 5℃·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.



Fig. 32 TG and DTA curves of Bi(NO₃)₃·5H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

近にNaNO²の生成を思わせる折点を経由してNa₂Oに なる。Na₂O₂ は生成しない。硝酸ナトリウムの分解 は,TGの結果から判断すると次のように進むと考え られる。

 $NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + 1/2 O_2$ (3.3-1)

NaNO₂ → 1/2 Na₂O+NO+1/4 O₂ (3.3-2) なお,熱分解の過程に関する熱力学的な考察は4.3.1 で行う。

3.4. 硝酸カリウム KNO₃

硝酸カリウムの斜方晶→六方晶の相転移は128℃², 融点として370℃が知られている³。DTA 曲線では140 ℃と340℃に吸熱ピークがある。分解は526℃において 始まる。770℃付近に KNO₂ の分解を示す折点が現れ る。さらに加熱すると,K₂O₂ あるいはK₂Oの組成のと ころで平坦部になることなく,生成した酸化物が蒸 発,逸散する。硝酸ナトリウムの熱分解過程に関して は4.3.2において,熱力学的に考察した。

3.5. 硝酸ルビジウム RbNO₃

硝酸ビジウムの相転移温度と融点として

164℃ 六方晶→立方晶

- 220℃ 立方晶→六方晶
- 283℃ (不明)
- 310℃ RbNO₃の融点

が知られている。DTA曲線には,相転移によるすべて の吸熱ピークが見られる。TGによると,分解は529℃ にて起り, RbNO₂の生成を思わせるTG曲線の曲がり を示したのち,生成物はすべて蒸発・逸散する。

3.6. 硝酸セシウム CsNO₃

硝酸セシウムを加熱すると,120と160℃に弱い吸熱 のピークが見られる。後者のピークは相転移に基づく ものであるが,前者についてははっきりしない。加熱 と同時に分解が起る。300℃付近までにCsNO2になる。 407℃付近からさらにCsNO2の分解が始まる。同時 に410℃に大きな吸熱ピークが見られる。CsNO3の融 点は414℃であるが¹⁰,この段階では試料のすべては CsNO2になっているので,この吸熱ピークはCsNO2の 融解によると考えられる。CsNO2の融点は409℃であ る。重量減少は急激に進み,酸化物に相当するところ では止まらない。生成した酸化物がすべて蒸発逸散す ることがわかる。 3.7. 硝酸ベリリウム Be(NO3)2 水溶液

市販の硝酸ベリリウムは,結晶では得られず,水溶 液でのみ入手可能である。これを加熱すると,まず水 が蒸発するが,無水の硝酸塩にはならないで,水の蒸 発と同時に硝酸塩の熱分解も起り,酸化ベリリウムに なる。水溶液の組成を,生成物の重量から計算すると Be(NO₃)₂.18.02H₂O になる。

3.8. 硝酸マグネシウム Mg(NO₃)₂・6H₂O

使用した試料は Mg(NO₃)₂·6.528H₂O であって, 吸湿 していることがわかる。

加熱すると90℃付近において硝酸塩が結晶水に溶ける。脱水が進むと,無水塩を作ることなく硝酸塩の熱 分解が起り,460℃以上にて酸化物 MgO になる。

3.9. 硝酸カルシウム Ca(NO₃)2·4H2O

加熱すると、60℃付近に大きな吸熱ピークが見られ る。これは硝酸塩が自らの結晶水に溶けることによる。 結晶水の喪失は250℃までに終る。使用した硝酸塩の 結晶水は Ca(NO₃)₂·3.799H₂O であった。

硝酸カルシウムの融点は561℃である²。これに相当 する吸熱ピークは550℃に見られた。分解は500℃から 始まる。TG曲線の550℃付近での折点は,硝酸塩の熱 分解が融解の潜熱の影響を受けるためと思われる。生 成物は酸化カルシウムである。

3.10. 硝酸ストロンチウム Sr(NO₃)₂

融点は570℃であって、相転移はない。

Fig. 10 に TG/DTA 曲線を示す。542℃に分解開始 温度がある。分解開始後に Sr(NO₃)2 は融解し(吸熱 ピークは620℃:融点の文献値は570℃あるいは645 ℃),液相にて反応が進行する。生成物は酸化ストロ ンチウムである。

3.11. 硝酸バリウム Ba(NO₃)₂

融点は592℃,相転移はない。

TG/DTA 曲線を Fig. 11 に示す。分解は550℃にお いて固相で始まり,融点を越えて液相で進行する。 DTA の585℃の小さいピークは固相での分解,592℃ のピークは融解を示す。生成物はBaOである。融点の 文献値として585℃と592℃があるが,前者が正しいよ うに思われる。 3.12. 硝酸イットリウム Y(NO₃)₃·6H₂O

この硝酸塩は潮解性があって,使用した試料の水加 数は硝酸塩1モル当り7.38モルであった。加熱と同時 に硝酸塩は結晶水に溶解する。この吸熱ピークは40℃ にある。溶解後,結晶水の蒸発が始まる。無水塩の組 成ではTG曲線に平坦部分が現れるが,昇温状態では 無水塩の分解が結晶水の喪失に続いて起る。TG曲線 では430℃付近に,オキシ硝酸塩YONO₃の組成のとこ ろに折点が見られる。700℃以上にて酸化物になる。

3.13. 硝酸ランタン La(NO₃)₃·6H₂O

使用した試料の結晶水は5.548モルであった。加熱 により80℃付近にて硝酸塩は自らの結晶水に溶ける。 250-330℃の領域において無水塩になる。330℃を超 えると無水塩の分解が起り、LaONO₃を経由して酸化 物に変る。

3.14. 硝酸セリウム (Ⅲ) Ce(NO₃)₃·6H₂O

使用した試料の水加数は6.230である。55℃に結晶 水に溶解するときの吸熱ピークが見られる。TG 曲線 では La(NO₃) $_3$ ·3H₂O と La(NO₃) $_3$ の組成に相当する重量 の位置に曲がりが現れる。600℃以上にて酸化物 CeO₂ になる。硝酸塩のセリウムの酸化状態は 3 + である が,分解時に酸化されて 4 + になる。

3.15. 硝酸プラセオジム Pr(NO₃)₃·6H₂O

使用した硝酸塩の結晶水の数は5.219モルである。 DTA 曲線では、70℃にて硝酸塩が結晶水に自溶する 吸熱ビーク、230℃にて結晶水喪失の吸熱ビークが見 られる。260-310℃の温度範囲では無水塩に近い組成 の領域が存在する。この部分は厳密には平坦ではない。 この温度を越えると分解が始まり、PrONO₃の組成に 相当する重量のところに折点が見られる。生成酸化物 は Pr_6O_1 ではなく、 Pr_2O_3 である。

3.16. 硝酸ネオジム Nd(NO₃)₃·6H₂O

使用した硝酸塩は Nd(NO₃)₃·4.981H₂O である。

昇温すると、80℃に硝酸塩が結晶水に自溶する吸熱 ピークが見られ、2水塩と無水塩のところにTG曲線 の曲がりが見られる。結晶水の喪失の過程で硝酸塩の 熱分解の始まることがわかる。NdONO₃ を経て酸化 物 Nd₂O₃ になる。

3.17. 硝酸サマリウム Sm(NO₃)₃・6H₂O

使用した硝酸塩の水加数は5.490である。

TG曲線には,90℃付近に硝酸塩が結晶水に自溶す る吸熱ピークが見られる。結晶水の脱水と硝酸塩の熱 分解の両過程が重なるために,無水塩の生成を示す平 坦部分はTG曲線には存在しない。SmONO₃組成のと ころに折点がある。生成物は Sm₂O₃ である。

3.18. 硝酸酸化ジルコニウム Zr(NO₃)₂O·2H₂O

硝酸ジルコニウムは $Zr(NO_3)_t$ であるが,実際に使用 した試料はオキシ硝酸塩 $Zr(NO_3)_2O \cdot 1.746H_2O$ である。 加熱と同時に脱水と熱分解が起る。無水塩は得られな い。生成物は酸化ジルコニウムである。

3.19. 硝酸クロム Cr(NO3)3・9H2O

使用した試料は Cr(NO₃)₃・8.411H₂O である。

加熱とともに65℃付近で吸熱が起り,硝酸塩は結晶 水に溶ける。結晶水の放出と硝酸塩の熱分解が同時に 起り,酸化物 Cr_2O_3 になる。400℃付近に僅かな重量減 少と発熱が見られる。不安定な化合物が一旦生成し, これが分解すると考えれば,発熱を伴う重量減少の現 象を理解することができる。酸化クロム(M) CrO_3 が 生成するとすれば,重量減少は-74.52%になる。ある いは部分的に CrO_3 が生成し,これが400℃付近で分解 して Cr_2O_3 になることも考えられる。

3.20. 硝酸鉄(Ⅲ) Fe(NO₃)₃·9H₂O

TG/DTAの試料として用いた硝酸鉄(II)は Fe(NO₃)₃,7.818H₂Oである。加熱すると50℃付近にお いて吸熱し,結晶水に溶ける。脱水と分解が同時に起 るため,無水塩にはならない。生成物はFe₂O₃である。

3.21. 硝酸コバルト Co(NO₃)₂·6H₂O

使用した試料は Co(NO₃h-5.637H₄O である。50℃/ min の昇温速度で加熱すると、55℃付近で大きな吸熱 のピークが現れる。これは結晶水に硝酸塩が自溶する ときの現象による。脱水と熱分解が同時に進行し、 300℃までに Co₃O₄ になる。

3.22. 硝酸ニッケル Ni(NO₃)₂·6H₂O

Ni(NO₃)₂·5.741H₂Oを試料として用いた。加熱ととも に55℃付近において結晶水に自溶する。結晶水を喪失 する過程で硝酸塩自体の熱分解が起るため,両者の区 別はできない。330℃にて急激な重量減少が終る。こ

52

の温度での試料は重量変化から計算するとNiO₁₅に相当する。加熱を続けるとNiOになる。

3.23. 硝酸ロジウム Rh(NO₃)₂

熱分解温度は50℃であって、加熱すると容易に酸化 物になる。RhONO₃の組成付近で TG 曲線の重量減少 の勾配が変る。酸化物は Rh₂O₃ である。硝酸塩が酸化 物に変る場合の重量減少の計算値は、もとの硝酸塩の 57.6%であるが、実際には600℃において50%であっ た。これは、恐らく試料が使用前に分解していて、硝 酸塩の一部が酸化物に変ったためと思われる。

3.24. 硝酸パラジウム Pd(NO₃)₂

加熱後間もなく分解が起る。分解開始温度は45℃で ある。分解は40℃までに終る。生成物は PdO である。

3.25. 硝酸銅 Cu(NO₃)₂·3H₂O

使用した試料は Cu(NO₃)₂·3.037H₂O である。加熱す ると,重量減少は70℃付近から起る。125℃の大きな 吸熱は硝酸塩が結晶水に自溶し,それと同時に重量も 10%程度減少する。脱水と硝酸塩の熱分解の区別はで きない。熱分解は300℃までに終り,酸化銅 CuO にな る。

3.26. 硝酸銀 AgNO3

硝酸銀の斜方晶→六方晶への転移温度は,それぞれ 159.6,212℃である。これに対応するDTAの吸熱ピー クの温度は171,214℃であった。熱分解は362℃にて 起る。生成物は金属銀である。

3.27. 硝酸亜鉛 Zn(NO₃)2·6H2O

使用した試料は $Zn(NO_3)_2 \cdot 4.988H_2O$ である。加熱す ると,まず硝酸塩は自らの結晶水に溶ける。化学便覧 には $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の融点として36.4℃が記載されて いる。DTA 曲線からは吸熱ビークは35℃に最大値が ある。結晶水は連続的に失なわれ,硝酸塩自身の熱分 解と重なる。無水塩の重量の位置に曲がりが見られる。 生成物は ZnO である。

3.28. 硝酸カドミウム Cd(NO₃)₂·4H₂O

使用した試料は Cd(NO₃)₂·3.948H₂O である。加熱す ると結晶はまず自らの結晶水に溶ける。240℃までに 無水の硝酸塩に変る。さらに加熱されると,323℃に て分解が始まり,450℃付近で終る。生成物は CdO で ある。

3.29. 硝酸アルミニウム Al(NO₃)₃·9H₂O

加熱すると、85℃と150℃に吸熱ピークが現われる。 前者は自らの結晶水に硝酸塩が溶ける現象、後者は水 溶液からの硝酸塩の熱分解になる。TG曲線から結晶 水の喪失と硝酸塩の熱分解は同時に起るように思われ る。分解はほぼ600℃までに終るが、僅かな重量変化 はさらに高温まで続く。生成物は γ -AkO₈である。

3.30. 硝酸タリウム TINO₃

硝酸タリウムには TINO₃ と TI(NO₃)₃ がある。使用した TINO₃ には斜方晶(r) →三方晶(β), 三方晶 (β) →立方晶(α) の転移があり,その温度は,そ れぞれ75,145℃である。融点,沸点はそれぞれ206, 430℃である。DTA 曲線では 2 つの相転移温度と融点 が見られる。333℃から重量減少が始まり,減少量と して70%と93%に平坦部分が現れる。この 2 段の平坦 部の再現性は悪く,第1 段では53~70%の範囲に,第 2 段では85~92%の間にある。硝酸塩が単に熱分解し て金属タリウムになるのであれば,重量減少は23.8% である。Fig.30にも見られるように,第一段の平坦部 は重量減少が初めの70%であるから,TINO₃のかなり の部分が蒸発と分解を起して金属タリウムと共晶を作 ることも考えられる。900℃付近ではすべてが蒸発す る。

3.31. 硝酸鉛 Pb(NO₃)₂

この物質に結晶水はない。5 ℃/minの昇温速度で 加熱すると、熱分解は370℃にて起る。425℃にて急激 な重量減少があって、Pb(NO₃)₂·2PbOの組成に相当す る重量にて TG 曲線に曲がりが現れる。生成物は PbO である。

3.32. 硝酸ビスマス Bi(No₃)₃·5H₂O

TG/DTAの試料としてBi(NO₃)₃・4.569H₂Oを使用した。

加熱すると同時に脱水が起こり、 $Bi(NO_3)_3$ を生成することなく、 $BiONO_3$ に変る。徐々にNOを放出して550℃にて Bi_2O_3 になる。

4. 硝酸塩の熱分解に関する一般的考察

4.1. 硝酸塩の性質

硝酸塩の熱分析の結果から,幾つかの一般的な性質 を知ることができる。

(1) 水との親和性

硝酸塩が水に溶けやすく,潮解性を示すものが多い。 化学便覧を用いて水化数(水和塩の結晶水の数)で分 類・整理すると次のようになる。

- 0 NH4, Na, K, Rb, Cs, Ba, Pd, Ag, Tl(1), Pb
- 2 ZrO, Rh
- 3 Li, Be, Cu, Tl(Ⅲ)
- 4 Ca, Sr, Gd, Yb, Cd
- 5 Dy, Er, Zr, Bi
- 6 Mg, Y, La, Ce(III), Pr, Nd, Sm, Tb, Mn, Co, Ni, (Cu), Zn
- 9 Cr, Fe(Ш), Al
- (2) 融 点

水和塩では,加熱することによって自らの結晶水に 溶けるものが多い。DTAの結果から,次の金属の硝酸 塩が,このカテゴリーに入る:Mg,Ca,Y,La, Ce(Ⅲ), Pr, Nd, Sm, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Bi。

無水塩では、多くのものは融点に達するまでに分解 する。TG/DTAの結果から融点が観測される硝酸塩 としては次のものがある。

融点<分解開始温度 NH4, Li, Na, K, Rb

分解開始温度<融点 Cs, Ca, Sr, Ba

CsNO₃はCsNO₂に変ったのち、407℃にて分解が始ま り414℃にて融解する。従って溶融塩として扱えるも のは、NH₄NO₃、LiNO₃、NaNO₃、KNO₃、RbNO₃にな る。

(3) 亜硝酸塩

熱分解の過程で亜硝酸塩を経由する硝酸塩がある。 TGの結果によれば,次の金属の硝酸塩がこれに該当 する:Na,K,Rb,Cs。

(4) 相転移

硝酸塩の結晶構造は,硝酸イオンNO5がN原子を中 心とする正三角形型をとるため,一般には対称性が悪 い。イオン半径の小さい金属の硝酸塩では単斜晶,斜 方晶,イオン半径の大きいものでは六方晶(三方晶), 立方晶を持つものが多い。温度が高くなると硝酸イオ ンの分子振動が絡んで相転移が観察される。炭酸塩 MCO3と対比される結晶構造として次のものがある。 斜方晶(霰石型): KNO3

三方晶(方解石型):LiNO₃, NaNO₃

加熱すると炭酸塩と同じように斜方晶→三方晶の転移 が起る。DTA 曲線には吸熱ピークとして観測される (転移温度は化学便覧による)。

NH₄NO₃: 斜方晶 $\beta \xrightarrow{32^{\circ}} r \xrightarrow{84^{\circ}} r = 5 = 125^{\circ} \to 5 = 5$

KNO3:斜方晶^{129℃}三方晶

RbNO₄:六方晶 <u>161℃</u> 立方晶

AgNO3:斜方晶^{160℃}六方晶

TINO₃:斜方晶 75℃ 三方晶 145℃ 立方晶

4.2. 硝酸塩の熱分解

熱分解に関する TG/DTA の結果から,硝酸塩の種類によって分解の経路の異なることがわかる。図式化すると Table 1 のようになる。

硝酸塩の中で水化物を作るものは、無水塩を作る化 合物と、脱水過程で分解する化合物に分かれる。さら に分類すると、後者では加熱・脱水による方法では無 水塩を生成しない化合物と、無水塩を生成するが、無 水塩の熱分解温度が低いために脱水反応中に熱分解が 起こり、TG/DTAの方法では両者を区別できない場 合がある。多くの硝酸塩水化物は一旦無水塩に変り、 直接酸化物になる。Na, K, Rb, Csの硝酸塩では、亜硝 酸塩になり、次に酸化物に変る。アルカリ金属硝酸塩 の熱分解を一般化すると、次の反応式になる。

 $MNO_3 \rightarrow MNO_2 + 1/2 O_2$

 $MNO_2 \rightarrow 1/2 M_2O_2 + NO$

 $1/2 M_2O_2 \rightarrow 1/2 M_2O + 1/4 O_2$

■ a 族に属する希土類元素,ジルコニル,ビスマスの 硝酸塩ではオキシ硝酸塩を作り,さらに酸化物に変る。

熱分解によって発生する気体は NO, NO₂, O₂である が, NO と NO₂の組成比の平衡値は熱力学的に計算す ることができる。下記の反応

 $NO+1/2 O_2=NO_2$

 $NO_2 = 1/2 N_2O_4$

のギブスエネルギーの温度依存性は Fig. 33 に示され

Starting materials	Products	Metals
Nitrate hydrate	→Ox i de	Be, Mg, Cr, Fe, Co, Zn, Al
Nitrate anhydrate	Oxide →Oxide →Oxide	NH¼, Ca, Sr, Ba, Rh, Pd, Ag, Cd, Pb Li, Na, K, Rb, Cs Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, ZrO ²⁺ , Bi

Fable 1 Con	version Rou	utes of N	itrate to Oxid	le

ている。

4.3. 硝酸塩の熱分解の熱力学

硝酸塩は無機化合物の中いは数多く存在し,その化 学的性質もよく知られているものも多いが,熱力学関 数については,僅かにアルカリ金属(Na, K, Rb, Cs), アルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba)とMg, Agの硝酸塩に 過ぎない。Fig. 33に生成ギブスエネルギーの温度依存 性を示す。



- Fig. 33 Gibbs energies of the decomposition for nitrates of alkali metals and alkaline earth metals, where the abbreviations in the figure are as follows:
 - Na2: NaNO₃(s,l)=1/2 Na₂O₂(s)+NO(g)+1/2 O₂(g)
 - K1: KNO₃(s,l)=KNO₃(s,l)+1/2 O₂(g)
 - K2: $KNO_3(s,l) = 1/2 K_2O_2(s) + NO(g) + 1/2 O_2(g)$
 - Rb1: RbNO₃(s,l)=RbNO₂(s,l)+1/2 O₂(g)
 - Rb2: CbNO₃(s,l)=1/2 Rb₂O₂(s,l)+NO(g)+1/2 O₂(g)
 - Cs1: CsNO₃(s,l)=CsNO₂(s,l)+1/2 O₂(g)
 - C_{sNO_2} : $C_{sNO_2}(s) = C_{sNO_2}(g)$
 - Ag: AgNO₃(s,l)=1/2 Ag₂O(s)+NO(g)+ 3/4 O₂(g)
 - $AgNO_3(s,l) = Ag(s,l) + NO(g) + 1/2 O_2(g)$ Mg:1/2 Mg(NO₃)₂(s)=1/2 MgO(s) + NO(g) +
 - 3/4 O₂(g)
 - $\begin{array}{c} Ca:1/2 \ Ca(NO_3)_2(s) = 1/2 \ CaO(s) + NO(g) + \\ 3/4 \ O_2(g) \end{array}$
 - $Sr:1/2 Sr(NO_3)_2(s) = 1/2 SrO(s) + NO(g) + 3/4 O_2(g)$
 - Ba:1/2 Ba(NO₃)₂(s)=1/2 BaO(s)+NO(g)+ 3/4 O₂(g)

TG/DTA 曲線から得られる硝酸塩の熱分解の結果 を理解するために,硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの 熱分解過程について考える。他のアルカリ金属,ある いはアルカリ土類金属についても同様な扱い方ができ る。

4.3.1. 硝酸ナトリウムの熱分解

硝酸ナトリウムの熱分解挙動の分解過程として考え られる基本的な反応のキブスエネルギーと温度の関係 を Fig. 34 に示す。

1) NaNO₃の熱分解

反応生成物として Na₂O₂が得られる場合の反応は

 $NaNO_3(s,l) = 1/2 Na_2O_2(s) + NO_2(g)$ (1)

NaNO₃(s,l)=1/2 Na₂O₂(s)−NO(g)+1/2 O₂(g) (2) 窒素酸化物は, NO あるいは NO₂ のいずれかの形で放 出されるとすると, Fig. 34 に見られるように, 489℃



- Fig. 34 Gibbs energies of the decomposition for sodium nitrate and of the relevant reactions. The abbreviation in the figure are as follows:
 - (1) $NaNO_3(s,l) = 1/2 Na_2O_2(s) + NO_2(g)$
 - (2) NaNO₃(s,l)=1/2 Na₂O₂(s)+NO(g)+1/2 O₂(g)
 - (3) $1/2 \text{ Na}_2O_2(s) = 1/2 \text{ Na}_2O(s) + 1/4 O_2(g)$
 - (4) $NaNO_3(s,l) = 1/2 Na_2O(s) + NO_2(g) + 1/4 O_2(g)$
 - (5) $NaNO_3(s,l) = 1/2 Na_2O(s) + NO(g) + 3/4 O_2(g)$
 - (6) $NO(g) + 1/2 O_2(g) = NO_2(g)$
 - (7) $NO_2(g) = 1/2 N_2O_4(g)$
 - (8) $NO(g) = 1/2 N(g)1/2 O_2(g)$
 - (9) $NaNO_3(s,l) = NaNO_3(g)$
 - (10) $1/2 \text{ Na}_2O_2(s) = 1/2 \text{ Na}_2O_2(g)$

(762K)以下では反応(1)が,512℃以上では(2)の反応 式に従って分解が進むことになる。

Na₂O₂は,高温では酸素を放出して Na₂O に変る。

 $Na_2O_2(s) = Na_2O(s) + 1/2 O_2(g)$

Fig.34 では係数を合わせるために, (3)式に従ってギブ スエネルギーが表示してある。

1/2 Na₂O₂(s)=1/2 Na₂O(s)+1/4 O₂(g) (3)
 この反応は高温になるほど進む。平衡酸素圧が空気中の酸素圧 (Po₂=0.21atm)になる温度は622℃(895K)
 である。この温度以上では、反応(1)と(2)は次のようになる。

また,NO₂は室温付近では2分子の結合したN₂O₄になる。

 $NO_2(g) = 1/2 N_2O_4(g)$ (7)

(7)では59℃ (332K) 以上で $\Delta G_{*}^{\circ} > 0$ になり,(6)では 489℃ (962K) 以上で $\Delta G_{*}^{\circ} > 0$ になる。NOは安定な 化合物であって, Fig. 34 に見られるように,NOの分 解ギブスエネルギー ΔG_{*}° は常に20kcal/mol程度の正 である。

NO(g)=1/2 N₂(g)+1/2 O₂(g) (8) 従って硝酸塩の熱分解時に窒素,酸素への解離は考え られない。

以上を要約すると硝酸ナトリウムの熱分解を空気中 で行うと,熱力学的には次のように反応が進行する。

T < 489°C NaNO₃ $\rightarrow 1/2$ Na₂O₂+NO₂

 $489 < T < 622 \degree$ NaNO₃ $\rightarrow 1/2$ Na₂O₂+ 1/2 O₂

622℃<7 NaNO₃→1/2 Na₂O+NO+3/2 O₂ 2) 硝酸ナトリウムの蒸発

硝酸ナトリウムは高温で蒸発する。

NaNO₃(s)=NaNO₃(g)

蒸発が熱天秤などの通常の熱分析の手段によって測定 できるようになるのは,蒸気圧として10⁻⁴atmである。 硝酸ナトリウムの場合には,この蒸気圧になる温度は 460℃(733K)になり,気相の生成物 Na₂O₂が存在す るようになる。

(9)

 1/2 Na₂O₂(s)=1/2 Na₂O₂(g) (0)
 Na₂O₂は NaNO₃の蒸発に比べるとギブスエネルギーとして 10kcal 以上も大きいので,実際上は生成酸化物の 蒸発は問題にならないように思われる。 4.3.2. 硝酸カリウムの熱分解

硝酸カリウムのTG/DTA曲線 (Fig. 4) は, 硝酸ナ トリウムの場合と異なり,酸化物が得られない。硝酸 カリウムの熱分解として考えられる反応のギブスエネ ルギー変化を Fig. 35 に示す。 1) KNO₃の蒸発 (K-1) $KNO_3(s) = KNO_3(g)$
 2) 亜硝酸塩の生成

 $KNO_3(s,l) = KNO_2(s,l) + 1/2 O_2(g)$ (K-2)3) 亜硝酸塩の熱分解 $KNO_2(s,l) = 1/2 K_2O_2(s,l) + NO(g)$ (K-3) $KNO_2(s,l) = 1/2 K_2O(s) + NO(g) + 1/2 O_2(g)$ (K-4) 4) KNO₃の分解 $KNO_3(s,l) = 1/2 K_2O_2(s,l) + NO_2(g)$ (K-5)



- Fig. 35 Gibbs energies of the decomposition for potassium nitrate and of the relevant reactions. The abbreviations in the figure are as follows:
 - (1) $KNO_3(s,l) = KNO_3(g)$
 - (2) $KNO_3(s,l) = KNO_2(s,l) + 1/2 O_2(g)$
 - (3) $KNO_2(s,l) = 1/2 K_2O_2(s,l) + NO(g)$
 - (4) $KNO_2(s,l) = 1/2 K_2O(s) + NO(g) + 1/2 O_2(g)$
 - (5) $KNO_3(s,l) = 1/2 K_2O_2(s,l) + NO_2(g)$
 - (6) $KNO_3(s,l) = 1/2 K_2O_2(s,l) + NO(g) + 1/2 O_2(g)$
 - (7) $\text{KNO}_3(s,l) = 1/2 \text{ K}_2\text{O}(s) + \text{NO}_2(g) + 1/4 \text{ O}_2(g)$
 - (8) $KNO_3(s,l) = 1/2 K_2O(s) + NO(g) + 3/4 O_2(g)$
 - (9) $1/2 K_2O_2(s,l) = 1/2 K_2O_2(g)$
 - (10) 1/2 K₂O₂(s,1)=1/2 K₂O(s)+1/4 O₂(g)
 - (11) $1/2 K_2O(s) = 1/2 K_2O(g)$

$$\begin{split} & \text{KNO}_3(s,l)\!=\!1/2 \ \text{K}_2\text{O}(s,l)\!+\!\text{NO}(g)\!+\!1/2 \ \text{O}_2(g) \ (\texttt{K-6}) \\ & \text{KNO}_3(s,l)\!=\!1/2 \ \text{K}_2\text{O}(s)\!+\!\text{NO}_2(g)\!+\!1/4 \ \text{O}_2(g) \ (\texttt{K-7}) \\ & \text{KNO}_3(s,l)\!=\!1/2 \ \text{K}_2\text{O}(s)\!+\!\text{NO}(g)\!+\!3/4 \ \text{O}_2(g) \ (\texttt{K-8}) \end{split}$$

5) 酸化物の蒸発と分解

- $1/2 K_2O_2(s) = 1/2 K_2O_2(g)$ (K-9)
- $1/2 K_2O_2(s) = 1/2 K_2O(s) + 1/4 O_2(g)$ (K-10)
- $1/2 K_2O(s) = 1/2 K_2O(g)$ (K-11)

上記の各反応の平衡定数を Fig. 35 に一点鎖線にて 示した。Fig. 35 では, KNO₃ が直接酸化物に変る反応 は,反応のギブスエネルギーが正の大きい値になるた めに起り難い。反応 (K-1)の蒸発か,あるいは反応 (K-2)の亜硝酸塩への分解が考えられる。

熱重量分析で分解・蒸発などの重量変化を検知できる 最小の圧力は10⁻⁴atmである。この温度をFig. 35から 求めると反応(K-1)では~490℃(760K)であり,反 応(K-2)では,~560℃(830K)になる。Fig. 4では 重量減少が始まる温度は526℃(799K)であるから, 重量変化の初めの部分は KNO₃ の蒸発によるものであ り、次いで KNO₃ の KNO₂ への分解が起ったものと考 えられる。700℃以上になるとKNO₂の分解が顕著にな り、生成物 K₂O₂ の K₂O への分解、さらには K₂O の蒸 発も加わって重量減少が進むものと思われる。

文 献

- 日本化学会編,化学便覧,基礎編1,元素と無機 化合物の性質,丸善,(1978)
- 1 a. J. A. Dean, ed., Lange's Handbook of Chemistry, 12th Ed, McGraw-Hill (1979)
- 電気化学協会編,電気化学便覧第4版,単体,無 機化合物,有機化合物の熱力学的諸性質,丸善, (1980)
- 3. 柴田雄次, 無機化学 I, 岩波書店 (1975)
- 4. 柴田雄次, 無機化学Ⅱ, 岩波書店 (1976)