

Ⅷ族（鉄族）： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

（白金族）： $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

I b族： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3

II b族： $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

III b族： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, TlNO_3

IV b族： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

V b族： $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

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、乳鉢中で粉碎して実験に供した。

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 mm, 高さ 10 mm）には熱電対に差込むための軸（内径 1 mm, 長さ 10 mm）が容器内で 5 mm 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 mm 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 mm, 高さ 50 mm, 厚さ 1 mm のアルミナ製円筒キャップを被せて、均熱部分を作る。

実験法は粉碎した硝酸塩 100 mg を試料容器に入れ、正確に秤量したのち $100\text{cm}^3/\text{min}$ 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°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 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 $100\text{cm}^3/\text{min}$ の乾燥空气中、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で行い、記録計の条件は重量変化幅 100 mg, 示差熱電対の起電力としては $1000\mu\text{V}$ あるいは $400\mu\text{V}$ を用いた。Pt/Pt-13%Rh 熱電対を用いると、 300°C 以上では $10\mu\text{V}$ がほぼ 1°C に相当する。

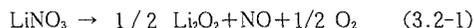
図の横軸は時間の関数としての温度を縦軸の上部には DTA で得られる温度差を、下部には TG による重量変化を重量百分率で示す。分解時挙動の理解を助けるために、TG 曲線の曲がり、あるいは平坦部には、化合物名を化学式で示した。なお、重量減少の内容は、水蒸気、酸化窒素 N_2O , NO , NO_2 , 酸素などであるが、生成物（固相、気相を含めて）の化学分析を行っていないので、分解反応の詳細に立ち入ることはできない。

3.1. 硝酸アンモニウム NH_4NO_3

硝酸アンモニウムには次のように転移する：正方晶 $\leftarrow 18^\circ\text{C} \rightarrow \beta$ -斜方晶 $\leftarrow 32.5^\circ\text{C} \rightarrow \alpha$ -斜方晶 $\leftarrow 84.2^\circ\text{C} \rightarrow$ 正方晶 $\leftarrow 125^\circ\text{C} \rightarrow$ 立方晶 $\leftarrow 169.5^\circ\text{C} \rightarrow$ 液体。DTA ではこれに対応した吸熱ピークが見られる。 142°C に分解開始温度があるが、分解が顕著に進行するのは、液相に変わったのち 200°C 付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 LiNO_3

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°C) 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¹⁾, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の融点は 29.88°C である。無水の LiNO_3 の融点は 261°C である¹²⁾。DTA 曲線の吸熱ピークは 260°C を示した。熱分解は 430°C 以上で起る。亜硝酸塩 LiNO_2 を生成することなく、 Li_2O_2 になる。 900°C 以下では Li_2O にならない。分解は次式で与えられる。



3.3. 硝酸ナトリウム NaNO_3

硝酸ナトリウムの斜方晶 \rightarrow 六方晶の相転移温度は 276.05°C , 融点として 306°C が知られている³⁾。Fig. 3 に見られるように、DTA 曲線には 280°C , 315°C 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°C において分解が始まり、 750°C 付

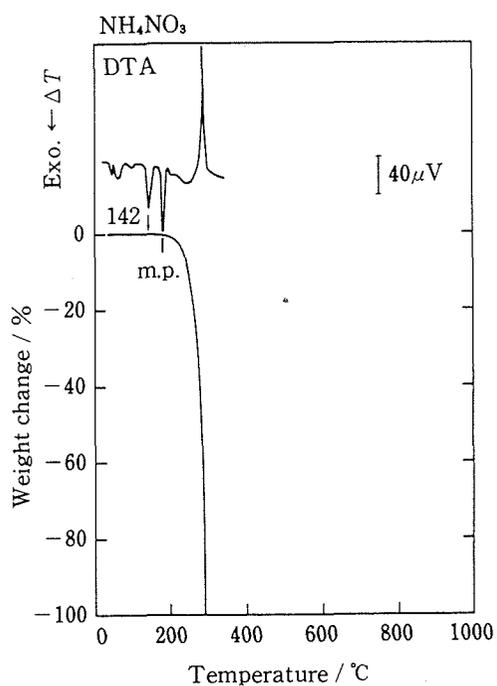


Fig. 1 TG and DTA curves of NH_4NO_3 at $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in a $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ air flow.

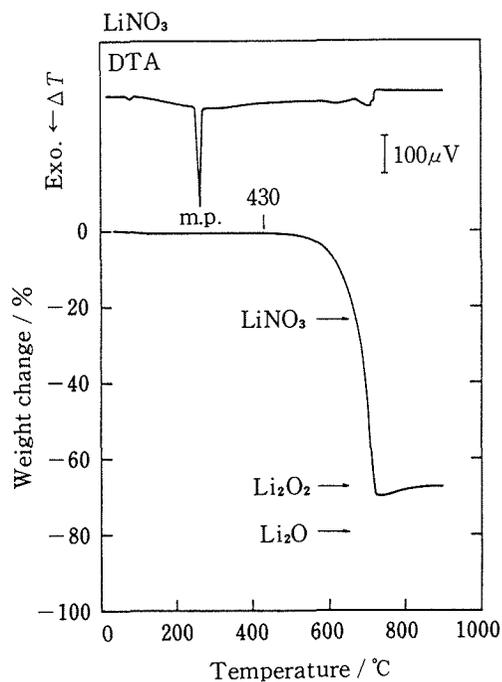


Fig. 2 TG and DTA curves of LiNO_3 at $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in a $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ air flow.

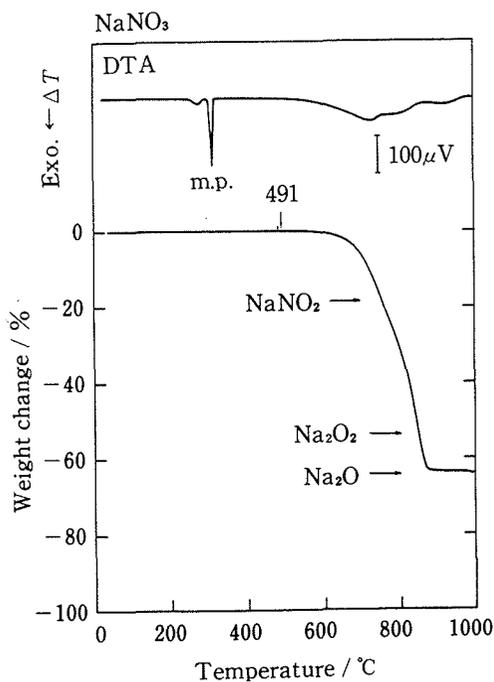


Fig. 3 TG and DTA curves of NaNO_3 at $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in a $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ air flow.

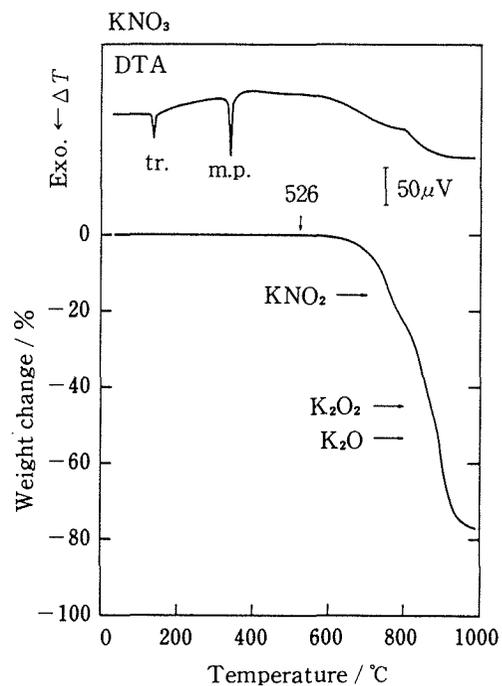


Fig. 4 TG and DTA curves of KNO_3 at $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in a $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ air flow.

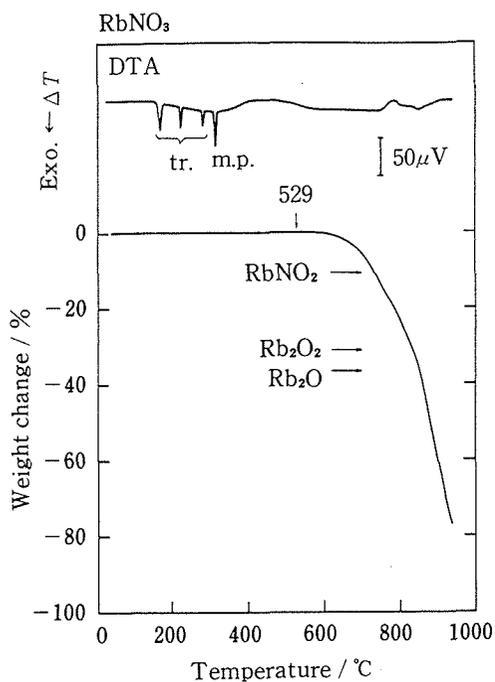


Fig. 5 TG and DTA curves of RbNO₃ at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

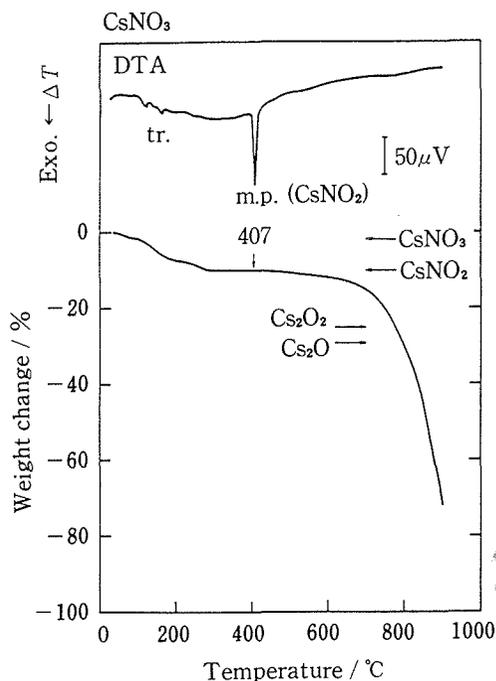


Fig. 6 TG and DTA curves of CsNO₃ at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

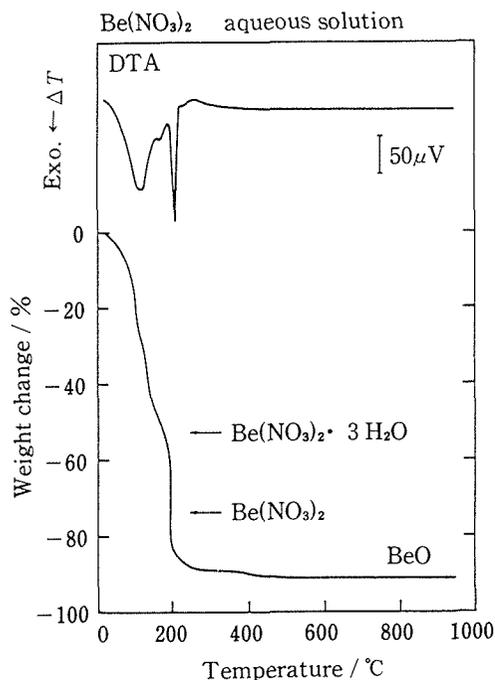


Fig. 7 TG and DTA curves of Be(NO₃)₂ aqueous solution at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

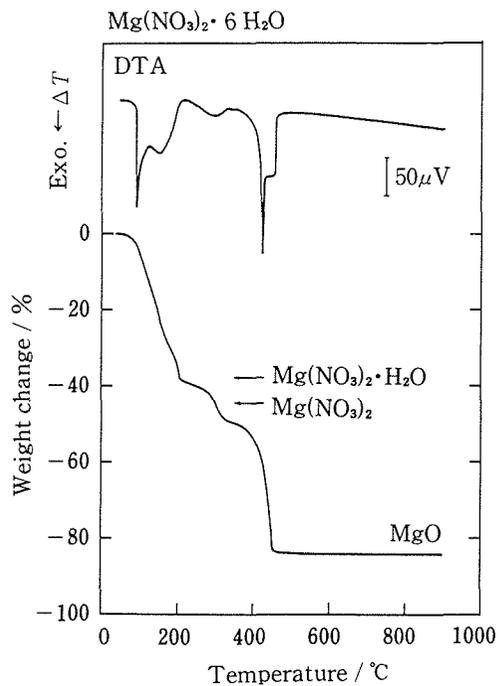


Fig. 8 TG and DTA curves of Mg(NO₃)₂·6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

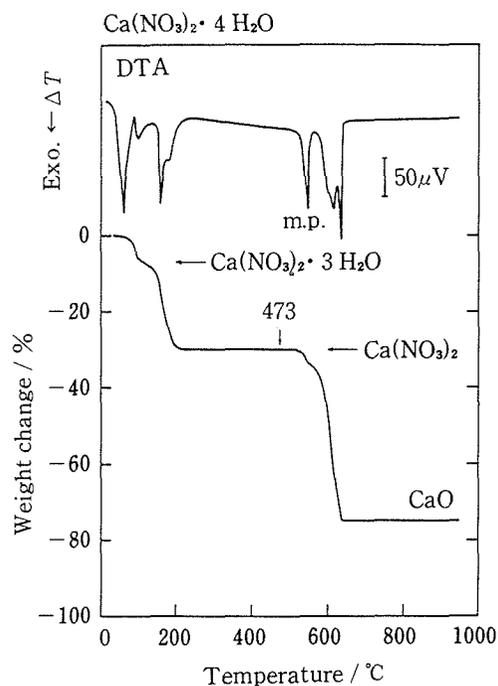


Fig. 9 TG and DTA curves of Ca(NO₃)₂·4H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

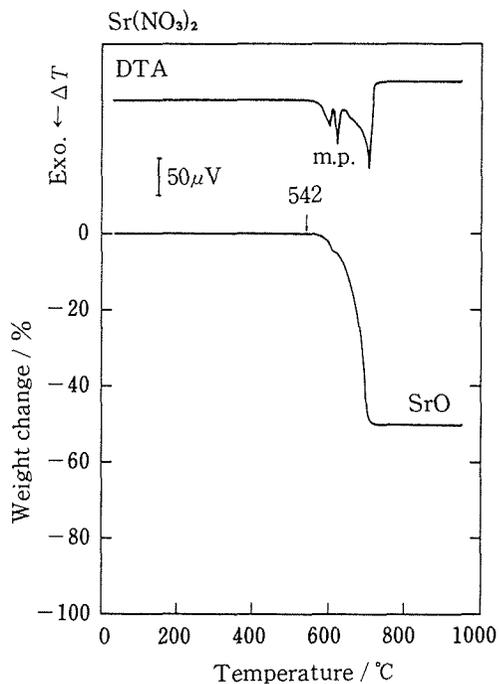


Fig. 10 TG and DTA curves of Sr(NO₃)₂ at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

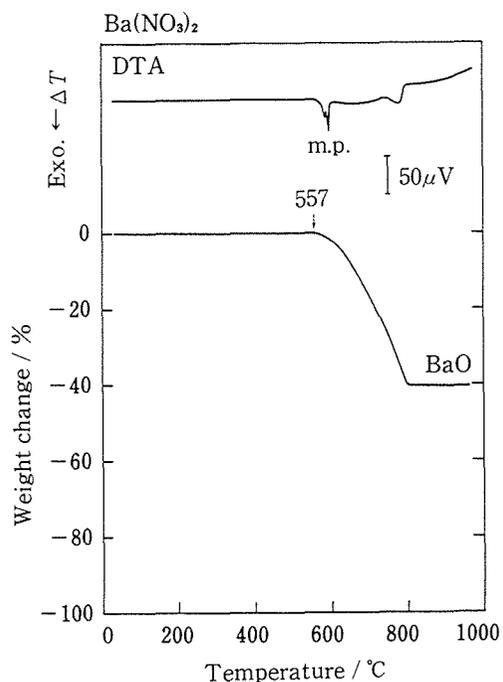


Fig. 11 TG and DTA curves of Ba(NO₃)₂ at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

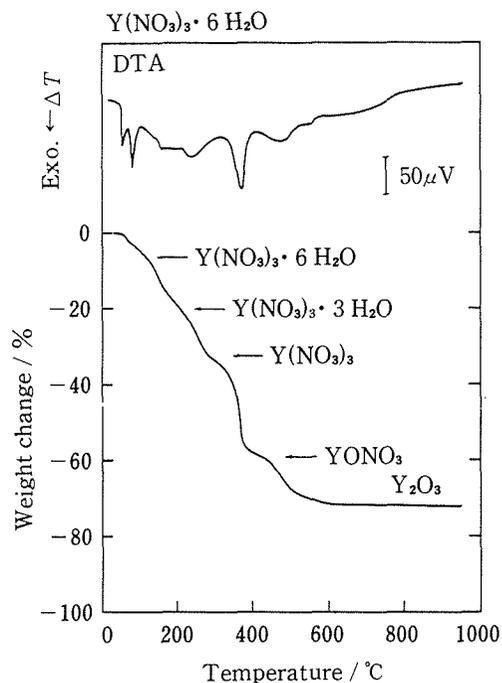


Fig. 12 TG and DTA curves of Y(NO₃)₃·6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

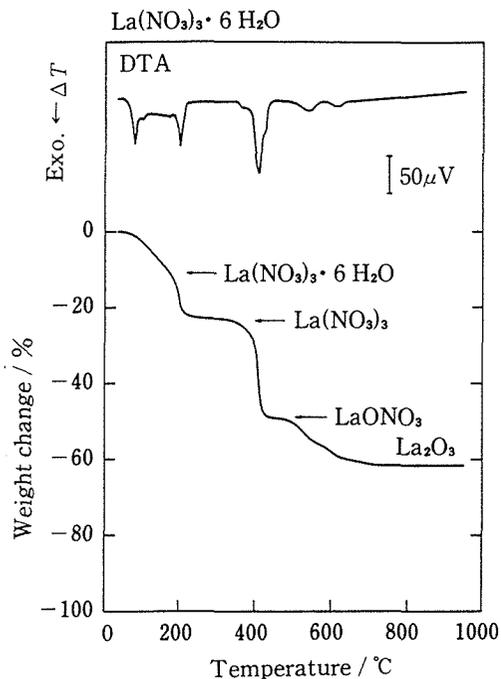


Fig. 13 TG and DTA curves of La(NO₃)₃·6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

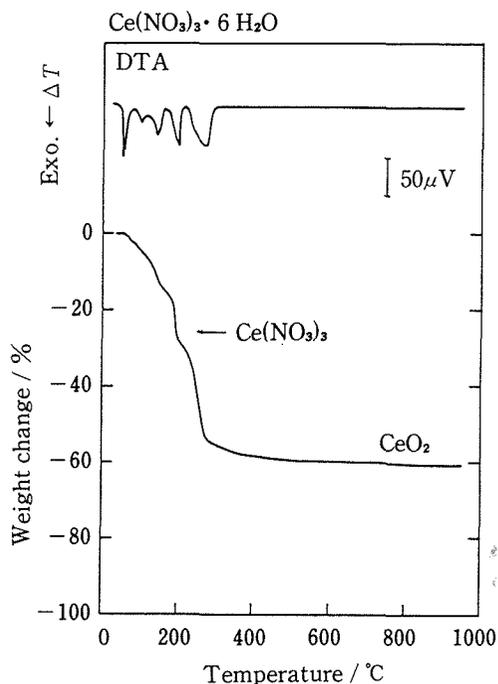


Fig. 14 TG and DTA curves of Ce(NO₃)₃·6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

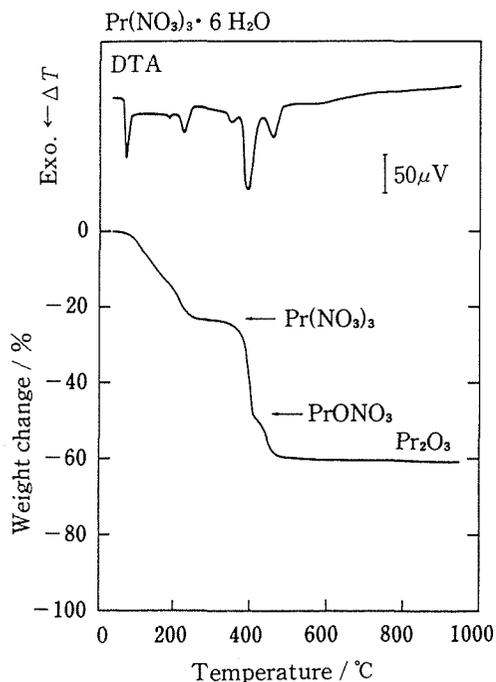


Fig. 15 TG and DTA curves of Pr(NO₃)₃·6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

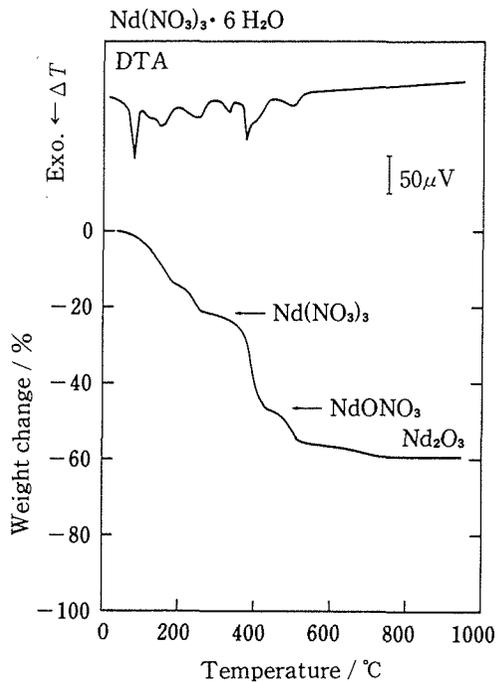


Fig. 16 TG and DTA curves of Nd(NO₃)₃·6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

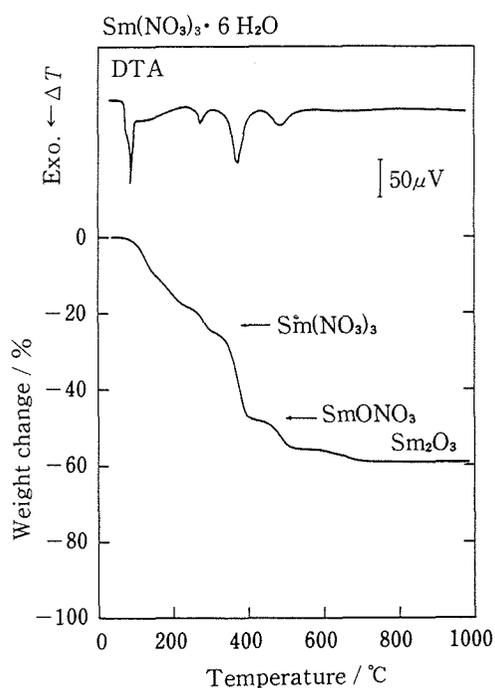


Fig. 17 TG and DTA curves of Sm(NO₃)₃·6H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

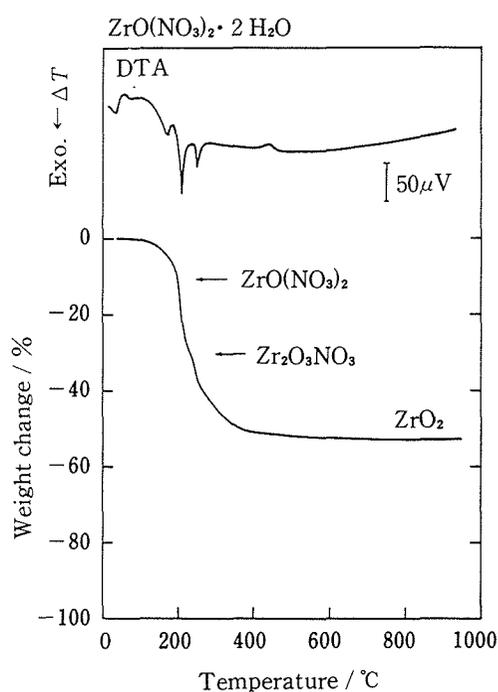


Fig. 18 TG and DTA curves of ZrO(NO₃)₂·2H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

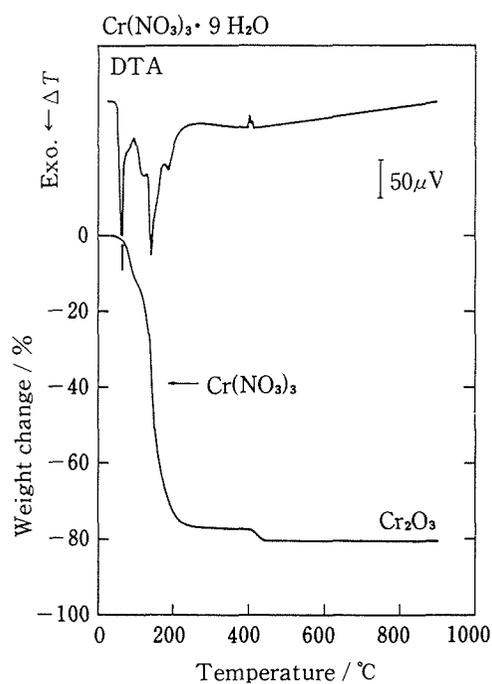


Fig. 19 TG and DTA curves of Cr(NO₃)₃·9H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

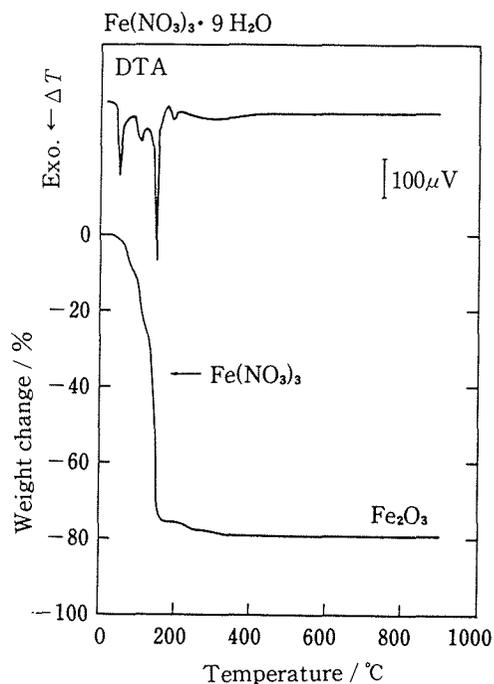


Fig. 20 TG and DTA curves of Fe(NO₃)₃·9H₂O at 5°C·min⁻¹ in a 100 cm³·min⁻¹ air flow.

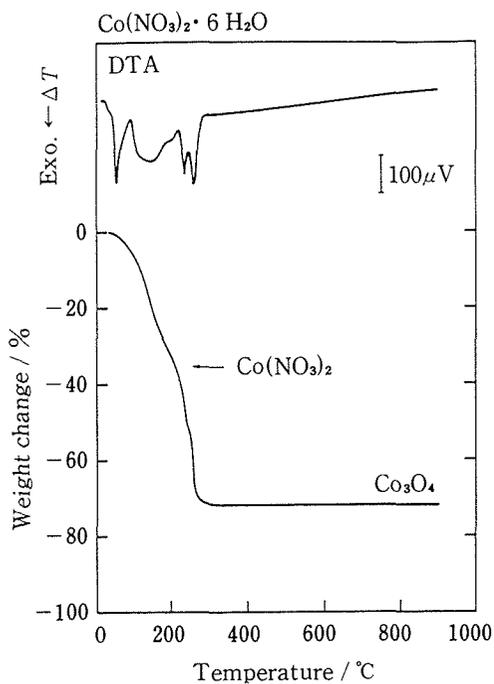


Fig. 21 TG and DTA curves of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

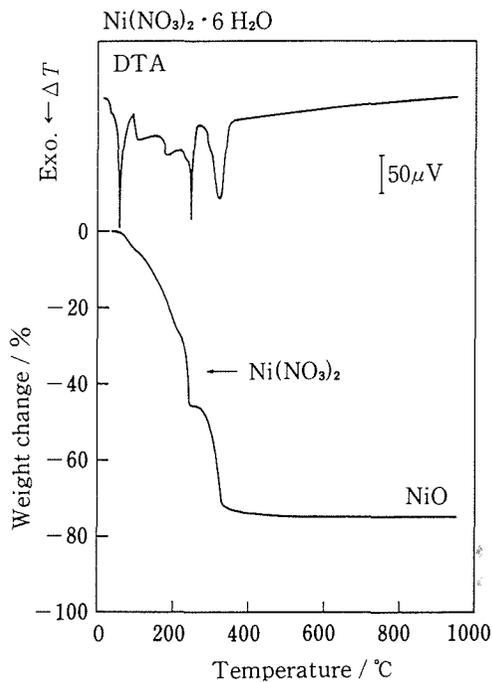


Fig. 22 TG and DTA curves of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

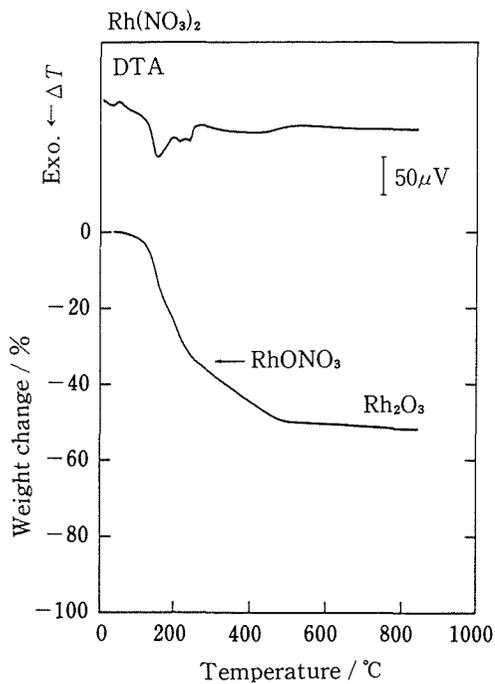


Fig. 23 TG and DTA curves of $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

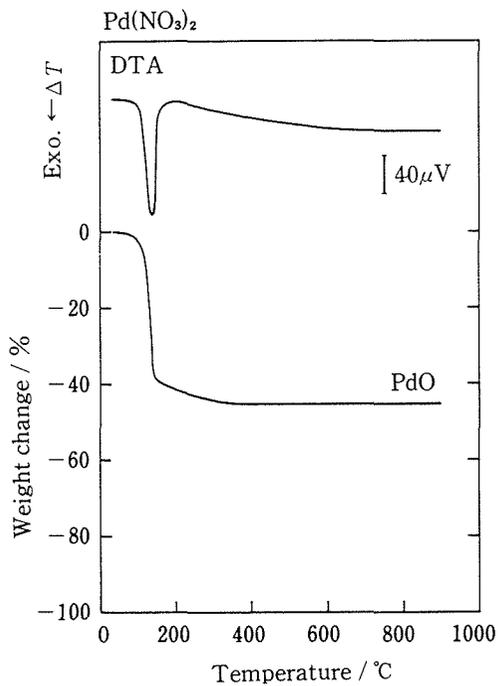


Fig. 24 TG and DTA curves of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

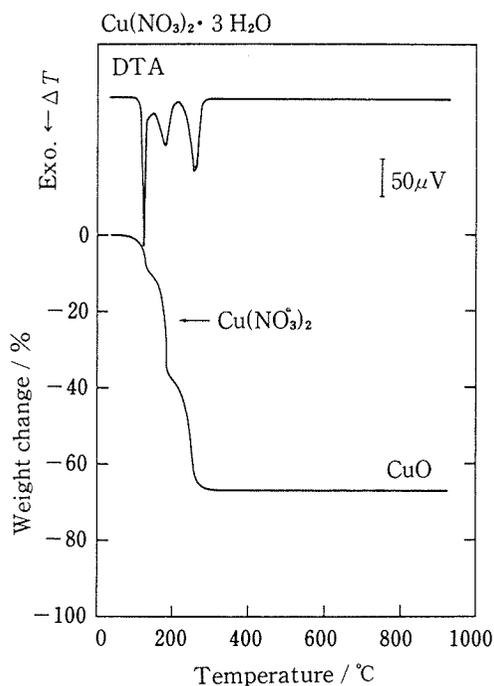


Fig. 25 TG and DTA curves of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

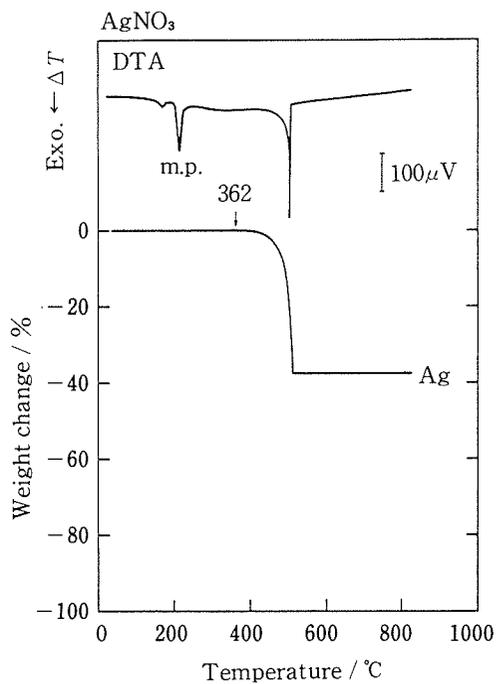


Fig. 26 TG and DTA curves of AgNO_3 at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

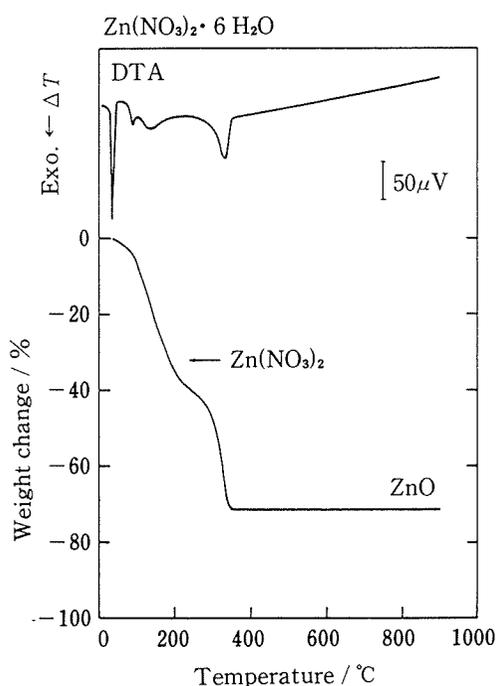


Fig. 27 TG and DTA curves of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

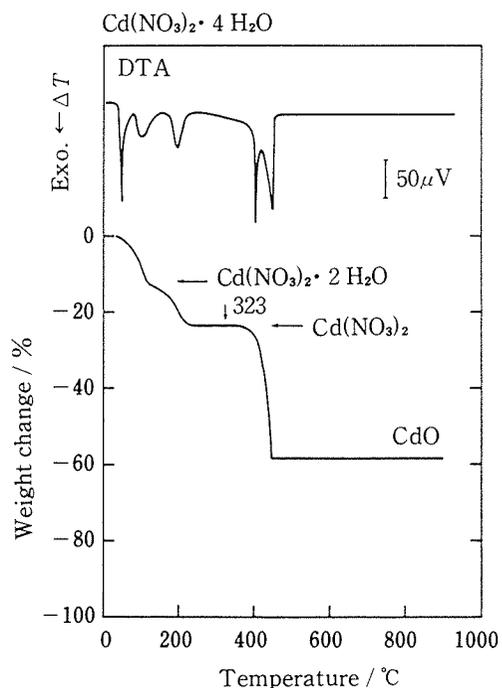


Fig. 28 TG and DTA curves of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

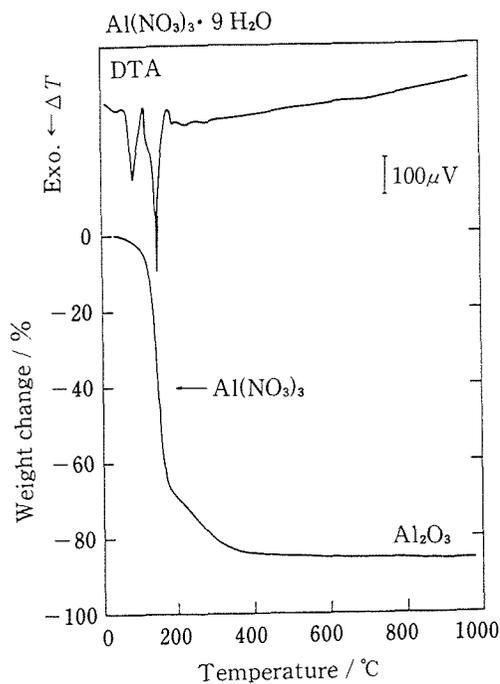


Fig. 29 TG and DTA curves of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

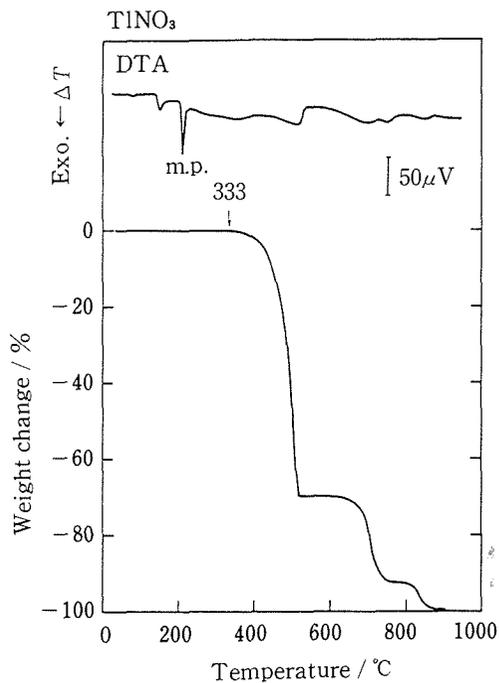


Fig. 30 TG and DTA curves of TiNO_3 at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

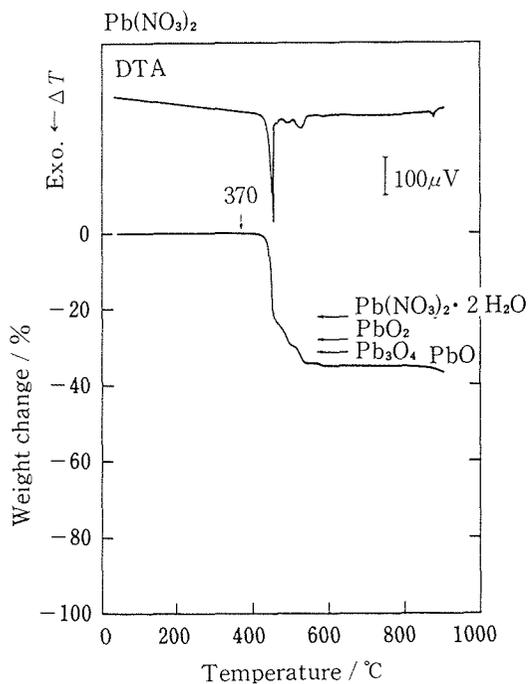


Fig. 31 TG and DTA curves of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

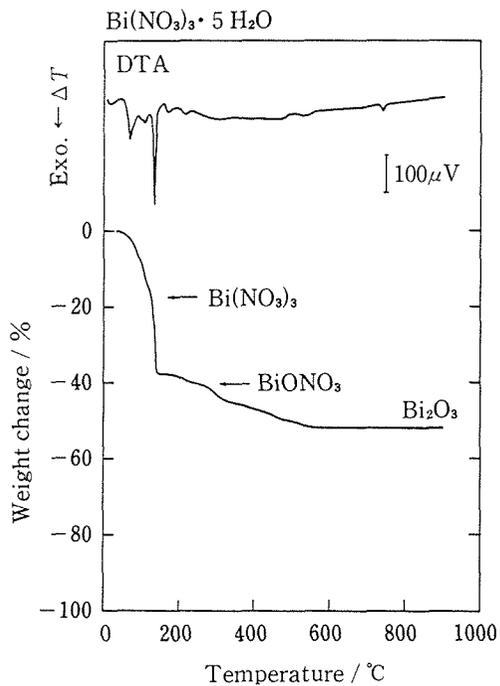
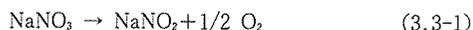


Fig. 32 TG and DTA curves of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in a $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ air flow.

近に NaNO_2 の生成を思わせる折点を經由して Na_2O になる。 Na_2O_2 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。



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 KNO_3

硝酸カリウムの斜方晶→六方晶の相転移は 128°C ²⁾、融点として 370°C が知られている³⁾。DTA曲線では 140°C と 340°C に吸熱ピークがある。分解は 526°C において始まる。 770°C 付近に KNO_2 の分解を示す折点が現れる。さらに加熱すると、 K_2O_2 あるいは K_2O 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 RbNO_3

硝酸ルビジウムの相転移温度と融点として

164°C 六方晶→立方晶

220°C 立方晶→六方晶

283°C (不明)

310°C RbNO_3 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°C にて起り、 RbNO_2 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 CsNO_3

硝酸セシウムを加熱すると、 120 と 160°C 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°C 付近までに CsNO_2 になる。 407°C 付近からさらに CsNO_2 の分解が始まる。同時に 410°C に大きな吸熱ピークが見られる。 CsNO_3 の融点は 414°C であるが¹⁾、この段階では試料のすべては CsNO_2 になっているので、この吸熱ピークは CsNO_2 の融解によると考えられる。 CsNO_2 の融点は 409°C 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 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 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 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18.02\text{H}_2\text{O}$ になる。

3.8. 硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

使用した試料は $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6.528\text{H}_2\text{O}$ であって、吸湿していることがわかる。

加熱すると 90°C 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°C 以上に酸化マグネシウムになる。

3.9. 硝酸カルシウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

加熱すると、 60°C 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°C までに終る。使用した硝酸塩の結晶水は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.799\text{H}_2\text{O}$ であった。

硝酸カルシウムの融点は 561°C である²⁾。これに相当する吸熱ピークは 550°C に見られた。分解は 500°C から始まる。TG曲線の 550°C 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 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

融点は 570°C であって、相転移はない。

Fig. 10にTG/DTA曲線を示す。 542°C に分解開始温度がある。分解開始後に $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ は融解し(吸熱ピークは 620°C ：融点の文献値は 570°C あるいは 645°C)、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 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

融点は 592°C 、相転移はない。

TG/DTA曲線をFig. 11に示す。分解は 550°C 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°C の小さいピークは固相での分解、 592°C 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°C と 592°C 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 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

この硝酸塩は潮解性があり、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、オキソ硝酸塩 $YONO_3$ 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 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

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、 $LaONO_3$ を経由して酸化物になる。

3.14. 硝酸セリウム (III) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

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 $La(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ と $La(NO_3)_3$ の組成に相当する重量の位置に曲がりが見られる。600℃ 以上にて酸化物 CeO_2 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. 硝酸プラセオジウム $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

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ピーク、230℃ にて結晶水喪失の吸熱ピークが見られる。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、 $PrONO_3$ 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_{11} ではなく、 Pr_2O_3 である。

3.16. 硝酸ネオジウム $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

使用した硝酸塩は $Nd(NO_3)_3 \cdot 4.981H_2O$ 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。 $NdONO_3$ を経て酸化物 Nd_2O_3 になる。

3.17. 硝酸サマリウム $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

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。 $SmONO_3$ 組成のところに折点がある。生成物は Sm_2O_3 である。

3.18. 硝酸酸化ジルコニウム $Zr(NO_3)_2O \cdot 2H_2O$

硝酸ジルコニウムは $Zr(NO_3)_4$ であるが、実際に使用した試料はオキソ硝酸塩 $Zr(NO_3)_2O \cdot 1.746H_2O$ 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 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

使用した試料は $Cr(NO_3)_3 \cdot 8.411H_2O$ 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 (VI) 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) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

TG/DTA の試料として用いた硝酸鉄 (III) は $Fe(NO_3)_3 \cdot 7.818H_2O$ 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 Fe_2O_3 である。

3.21. 硝酸コバルト $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

使用した試料は $Co(NO_3)_2 \cdot 5.637H_2O$ 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見れる。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 Co_3O_4 になる。

3.22. 硝酸ニッケル $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$Ni(NO_3)_2 \cdot 5.741H_2O$ 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

の温度での試料は重量変化から計算すると NiO_3 に相当する。加熱を続けると NiO になる。

3.23. 硝酸ロジウム $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$

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。 RhONO_3 の組成付近でTG曲線の重量減少の勾配が変る。酸化物は Rh_2O_3 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わったためと思われる。

3.24. 硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

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 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

使用した試料は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.037\text{H}_2\text{O}$ 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 AgNO_3

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 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

使用した試料は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.988\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の融点として36.4℃が記載されている。DTA曲線からは吸熱ピークは35℃に最大値がある。結晶水は連続的に失われ、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 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

使用した試料は $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.948\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ である。

3.30. 硝酸タリウム TlNO_3

硝酸タリウムには TlNO_3 と $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ がある。使用した TlNO_3 には斜方晶 (γ) → 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、 TlNO_3 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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

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つて、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PbO}$ の組成に相当する重量にてTG曲線に曲がりが見れる。生成物は PbO である。

3.32. 硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

TG/DTAの試料として $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.569\text{H}_2\text{O}$ を使用した。

加熱すると同時に脱水が起り、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ を生成することなく、 BiONO_3 になる。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。

(i) 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(I), 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(III), 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に変わったのち、407℃にて分解が始まり414℃にて融解する。従って熔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。

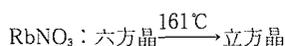
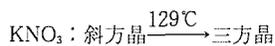
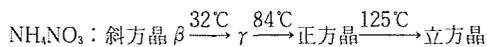
(4) 相転移

硝酸塩の結晶構造は、硝酸イオンNO₃⁻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

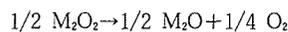
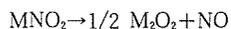
加熱すると炭酸塩と同じように斜方晶→三方晶の転移が起る。DTA曲線には吸熱ピークとして観測される（転移温度は化学便覧による）。



4.2. 硝酸塩の熱分解

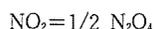
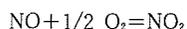
熱分解に関するTG/DTAの結果から、硝酸塩の種類によって分解の経路の異なることがわかる。図式化するとTable 1のようになる。

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なり、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。



III 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ソ硝酸塩を作り、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



のギブスエネルギーの温度依存性はFig. 33に示され

Table 1 Conversion Routes of Nitrate to Oxide

Starting materials	Products	Metals
Nitrate hydrate	→Oxide	Be, Mg, Cr, Fe, Co, Zn, Al
Nitrate anhydrate	→Oxide	NH ₄ ⁺ , Ca, Sr, Ba, Rh, Pd, Ag, Cd, Pb Li, Na, K, Rb, Cs Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, ZrO ²⁺ , Bi
	—Nitrite—→Oxide	
	—Oxynitrate—→Oxide	

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には数多く存在し、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。

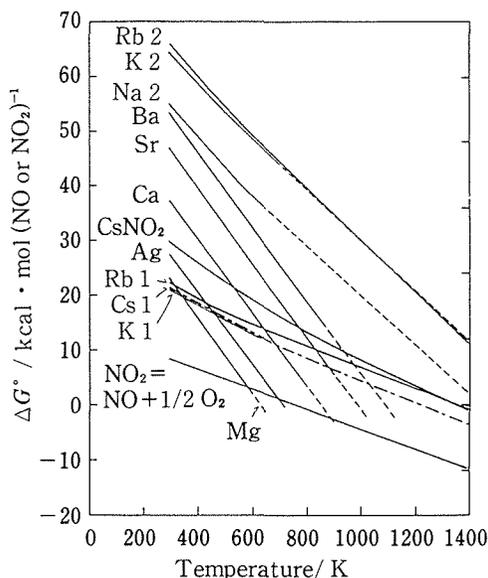
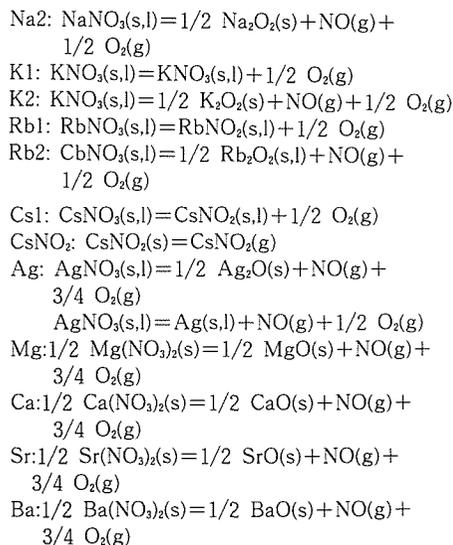


Fig. 33 Gibbs energies of the decomposition for nitrates of alkali metals and alkaline earth metals, where the abbreviations in the figure are as follows:



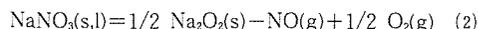
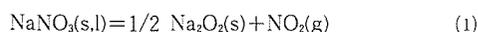
TG/DTA 曲線から得られる硝酸塩の熱分解の結果を理解するために、硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの熱分解過程について考える。他のアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属についても同様な扱い方ができる。

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ギブスエネルギーと温度の関係を Fig. 34 に示す。

1) NaNO_3 の熱分解

反応生成物として Na_2O_2 が得られる場合の反応は



窒素酸化物は、NO あるいは NO_2 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°C

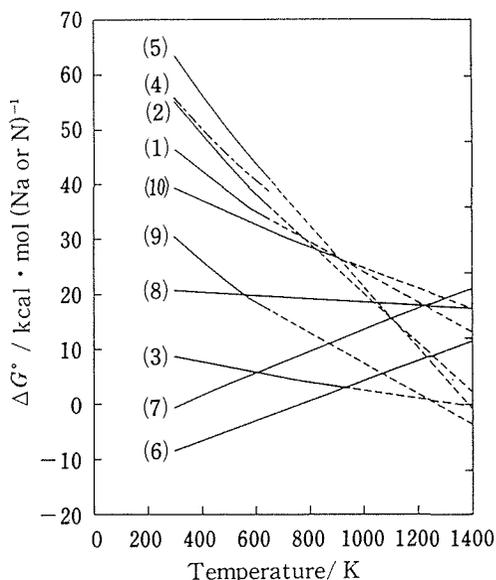
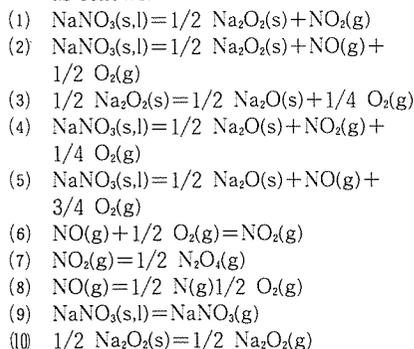


Fig. 34 Gibbs energies of the decomposition for sodium nitrate and of the relevant reactions. The abbreviation in the figure are as follows:



(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。

Na_2O_2 は, 高温では酸素を放出して Na_2O になる。

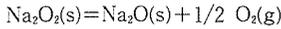
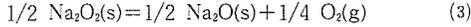
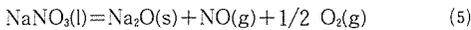
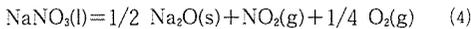


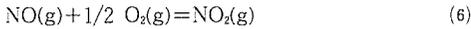
Fig.34 では係数を合わせるために, (3)式に従ってギブスエネルギーが表示してある。



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 ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{atm}$) 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。



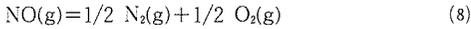
窒素酸化物 NO と NO_2 との間には次の反応がある。



また, NO_2 は室温付近では 2 分子の結合した N_2O_4 になる。

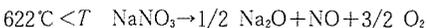
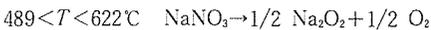
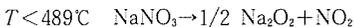


(7)では59℃ (332K) 以上で $\Delta G^\circ > 0$ になり, (6)では489℃ (962K) 以上で $\Delta G^\circ > 0$ になる。NOは安定な化合物であって, Fig. 34に見られるように, NOの分解ギブスエネルギー $-\Delta G^\circ$ は常に20kcal/mol程度の正である。



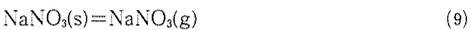
従って硝酸塩の熱分解時に窒素, 酸素への解離は考えられない。

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。

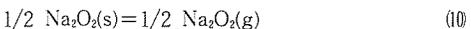


2) 硝酸ナトリウムの蒸発

硝酸ナトリウムは高温で蒸発する。



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^{-4}atm 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 Na_2O_2 が存在するようになる。

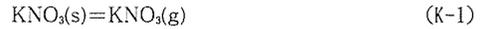


Na_2O_2 は NaNO_3 の蒸発に比べるとギブスエネルギーとして10kcal以上も大きいので, 実際上は生成酸化物の蒸発は問題にならないように思われる。

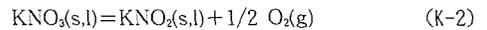
4.3.2. 硝酸カリウムの熱分解

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。

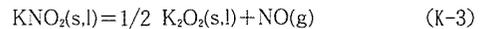
1) KNO_3 の蒸発



2) 亜硝酸塩の生成



3) 亜硝酸塩の熱分解



4) KNO_3 の分解

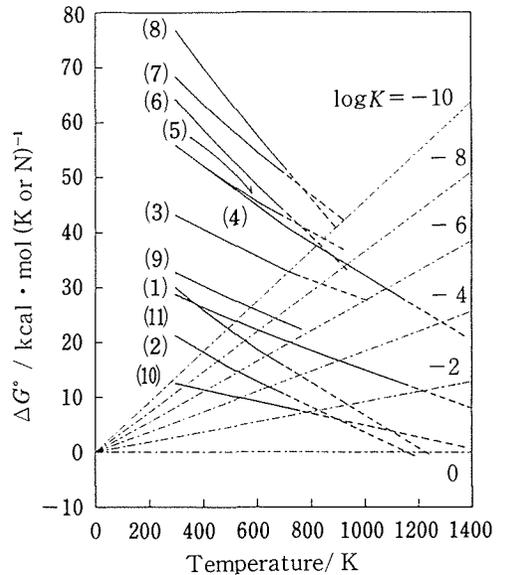
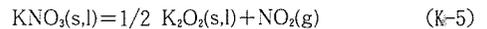
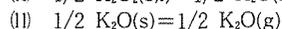
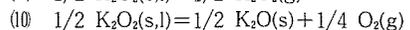
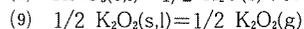
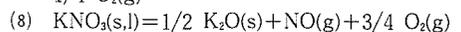
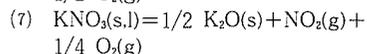
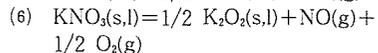
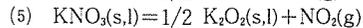
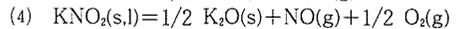
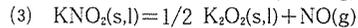
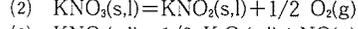
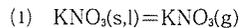
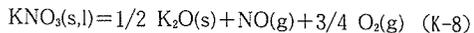
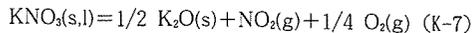
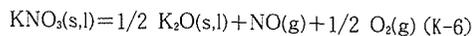
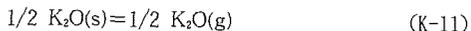
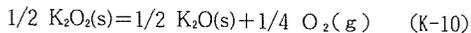
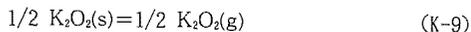


Fig. 35 Gibbs energies of the decomposition for potassium nitrate and of the relevant reactions. The abbreviations in the figure are as follows:





5) 酸化物の蒸発と分解



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、 KNO_3 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^{-4} atm である。この温度を Fig. 35 から求めると反応 (K-1) では $\sim 490^\circ\text{C}$ (760 K) であり、反応 (K-2) では、 $\sim 560^\circ\text{C}$ (830 K) になる。Fig. 4 では重量減少が始まる温度は 526°C (799 K) であるから、

重量変化の初めの部分は KNO_3 の蒸発によるものであり、次いで KNO_3 の KNO_2 への分解が起ったものと考えられる。700°C 以上になると KNO_2 の分解が顕著になり、生成物 K_2O_2 の K_2O への分解、さらには K_2O の蒸発も加わって重量減少が進むものと思われる。

文 献

1. 日本化学会編，化学便覧，基礎編Ⅰ，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)
2. 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Ⅱ，岩波書店 (1975)
4. 柴田雄次，無機化学Ⅲ，岩波書店 (1976)