Th₃N₄, Th₂N₂O の 分 解

日下部 孝 雄* 井 本 正 介**

Takao Kusakabe and Shosuke Imoto : Decomposition of Th₃N₄ and Th₂N₂O.

Th₃N₄ and Th₂N₂O were thermally decomposed in the temperature range of 1200° to 1350°C in vacuum. In both cases, the lattice parameter of ThN produced by the decomposition showed 5.156~5.161 Å in good agreement with those previously reported, when the decomposition was nearly completed. But, when the product contained a large amount of the undecomposed Th₃N₄ or Th₂N₂O phase, a value as high as 5.180 Å was observed.

The equilibrium nitrogen pressures for the reactions Th₃N₄ ⇌ ThN and Th₂N₂O ⇌ ThN + ThO₂ were determined by heating the specimen in a disk form on a W strip heater up to 1985°C under the predetermined N₂ pressures and by measuring the decomposition temperature from the change of the specific emissivity at the point.

The results are

$$\log P_{N_2}(\text{atm}) = 6.209 - 1.399 \times 10^4/T \text{ for Th}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{ThN}$$

$$\log P_{N_2}(\text{atm}) = 13.544 - 3.095 \times 10^4/T \text{ for Th}_2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThN} + \text{ThO}_2,$$

which give the enthalpy and the entropy of formation of ThN and Th₂N₂O at 298°K as follows :

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{ThN}) = -186.2 \text{ kcal/mol N}_2$$

$$\Delta S_{298^\circ\text{K}}(\text{ThN}) = -50.2 \text{ eu/mol N}_2$$

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}) = -321.7 \text{ kcal/mol N}_2$$

$$\Delta S_{298^\circ\text{K}}(\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}) = -76.2 \text{ eu/mol N}_2.$$

(Received June 5, 1971)

I. 緒 言

トリウムの窒化物として、現在 ThN, Th₃N₄⁽¹⁾, Th₂N₂O⁽¹⁾ が報告されているが、その組成、結晶構造が知られている以外はこれらの化合物に関する研究は非常に少ない。熱分解について言えば、Olson, Mulford⁽²⁾ は V 字形タングステンの発熱体上に ThN 粉末をのせ、窒素雰囲気中で加熱し、分解によって液体トリウムと窒素ガスが生成することから、ThN の分解温度を求め、その結果

$$\log P_{N_2}(\text{atm}) = 8.086 - 33.224/T + 0.958 \times 10^{-17}T^5$$

の関係式を得た。

また、Th₃N₄ の分解については Aronson, Auskern⁽³⁾ は Th₃N₄ を種々の窒素圧中で加熱し、分解による圧力の変化を読み取って Th₃N₄ ⇌ ThN の平衡窒素圧を求めた。その結果、6 ThN + N₂ = Th₃N₄ の反応のエンタルピー、エントロピー変化として、-72.7 ± 2 kcal/mol N₂, -32.7 ± 2 eu/mol N₂ の値を得ている。一方、Th₂N₂O の分解に関する研究はまだない。Th₃N₄ を分解すれば ThN + N₂ が、Th₂N₂O を分解すれば ThN + ThO₂ + N₂ が最終的に生成されることが予想されるにしても、分解の途中の段階においてどのような変化が起こっているかまだ明らかではない。さらに、Th₂N₂O の分解に関するデータもないことから、この化合物の生成熱もまだ求められていない。そこで、

Th₃N₄, Th₂N₂O を生成し、これを分解が急速に進まない 1200°~1350°C の温度範囲に保持しながら分解を行なわせ、その中間分解生成物を X 線回折によって同定し、また、組成を化学分析から決定して、分解の過程を追跡した。次に、タングステン発熱体上に Th₃N₄ あるいは Th₂N₂O を圧縮成形したものをのせて窒素中で直接加熱し、これらの平衡窒素圧を求める実験を行なった。さらにこの平衡窒素圧のデータを用いて Th₂N₂O の生成熱を求めたので、それらの結果をあわせて報告する。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

Th₃N₄, Th₂N₂O の生成に用いたトリウムは、ニュークリア・フュエル・サービス社製の 99.5% トリウム金属粉末であり、主な不純物として Ca : 500 ppm, Ni : 150 ppm, C : 100 ppm, Fe : 75 ppm 等が含まれている。窒素ガスは市販のボンベのものをシリカゲル、カセイセーダ、および 170°C に加熱した還元銅を通して水分、炭酸ガス、酸素を除去して用いた。この精製された窒素ガスを質量分析器で分析したところ、不純物は水分および酸素であり、それは試料容器を真空 (~10⁻⁷ mmHg) とした場合に質量分析器であらわれる水分および酸素と同程度の量であった。

Th₃N₄ は上記のトリウム粉末を 1200°C で 1 気圧の窒素ガス中で 5 時間加熱して生成した。また Th₂N₂O は 3.3 Th

* 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

(1) R. Benz and W. H. Zachariasen : Acta Cryst., 21 (1966), 838.

(2) W. M. Olson and R. N. R. Mulford : J. Phys. Chem., 69 (1965), 1223.

(3) S. Aronson and A. B. Auskern : J. Phys. Chem., 70 (1966), 3937.

+ThO₂ の粉末混合物を 1 気圧窒素中で 1200°C, 5 hr 窒化して得た。X線回折によれば hex. -Th₂N₂O 単相であり、化学分析から得られた組成は ThN_{0.93}O_{0.48} のものと、ThN_{0.96}O_{0.44} のものの 2 種類であった。

2. 真空中における熱分解

(1) Th₃N₄

まずあらかじめ秤量した約 1~2 g のトリウムを環状炉中の反応管内に装入して真空 (10⁻⁵ mmHg) に引いた後、炉を昇温させ、1000°C に達すると精製した窒素ガスを導入してさらに昇温した。1200°C に到達すると 1 気圧窒素中で 1 時間保持した。この条件下では Th はすでに窒化して Th₃N₄ となっているため、1200°C~1350°C の所定の温度に昇温させ、油拡散ポンプを用いて種々の時間真空に引いて Th₃N₄ の分解を行なった。反応後は試料の重量変化を求めて窒素の量を決定し、また、X線回折により生成物の同定および ThN の格子定数の測定を行なった。

(2) Th₂N₂O

Th₂N₂O は比較的安定な化合物であるため、Th₂N₂O の熱分解はあらかじめ生成しておいた Th₂N₂O (化学分析からは ThN_{0.93}O_{0.48}) をそのつど約 0.25 g 反応管中に入れ、真空中で 1200°C に一定時間保持した後、Th₃N₄ の場合と同様にその反応生成物を調べた。

3. 平衡窒素圧の測定

平衡圧の測定に使用した炉の概要を Fig. 1 に示す。水冷した銅電極に接続した長さ 100 mm, 巾 10 mm, 厚さ 0.3 mm のタングステン板ヒーターの中央部はコの字形に曲がっており、この上に Th₃N₄ あるいは Th₂N₂O の粉末約 0.25 g を圧縮成形して得た直径 6 mm, 厚さ約 2 mm のベ

Fig. 1 Apparatus for measurements of equilibrium N₂ pressure of Th nitrides

レット状試料をのせた。ヒーターのほぼ全体はモリブデン製の箱で囲まれており、この箱の試料部上方ののぞき窓を通して試料を観察あるいは測温することができる。試料設置後は常温で真空度が 10⁻⁵ mmHg になった時、1000°C 以下の温度で脱ガスを行ない、真空度が再び 10⁻⁵ mmHg に回復すると還元銅で精製した窒素ガスを所定の圧まで導入した。つづいて 20°C~40°C 間隔に昇温して各温度に 5 分間

保持した後の窒素圧を読み取り、温度に対して圧力の変化の様子を調べた。温度はのぞき窓を通して試料表面を消失フィラメント型光学パイロメータで測定した。窒素圧は水銀マンオメータで測ったが、圧が平衡圧に近づいた時は連結された油マンオメータを用いて圧力変化をくわしく読み取った。しかし、試料の量を大きくすると、試料表面の温度が内部の温度からずれるおそれがあり、逆に試料の量を小さくすると分解の際発生する窒素ガスの容積が炉の容積 (約 4 L) に比べて小さすぎるため窒素圧の変化から分解を知ることは困難となる。そこで実験結果で述べる通り、分解して生成される ThN が母相の Th₃N₄, Th₂N₂O に比べて比放射能が大きく、分解が始まると試料は分解前に比べてより明るくなる事実を利用してその点の温度を求め、比放射能で補正して分解温度とした。また、その時の窒素圧を分解圧として温度-圧力線図を作成した。

4. 化学分析

(1) トリウムと窒素のみから成り立っている Th₃N₄ およびその熱分解による生成物の分析については、あらかじめ反応前のトリウム量をはかっておき、トリウムの窒化反応後の重量増分はすべて N 量として、これから N/Th 比を求めた。

(2) トリウム、窒素、酸素から成り立っている Th₂N₂O およびその熱分解による生成物の分析については、デューマ法により N 量を求め、一方試料を燃焼させて ThO₂ に変化させてその重量からトリウム量を算出し、残量はすべて酸素とした。

5. X線回折

ThN の格子定数の測定には X線ディフラクトメータを使用し、高角度で最も明瞭にあらわれる (206) 面の角度を主として求め、これを 99.999% Si を用いて補正した。

III. 実験結果

1. 真空中における熱分解

(1) Th₃N₄ の熱分解

Fig. 2(a) は Th₃N₄ を真空中で熱分解して得た生成物の N/Th 比を縦軸に、分解温度を横軸にとったものであるが、分解温度を高くするかあるいは分解時間を長くすることによって窒素量が少なくなることを示している。X線回折によれば一般に生成物は ThN と未分解の Th₃N₄ との混合物であったが、1350°C における 30 min, 6 hr の分解で得られた N/Th 比が 0.96, 0.92 のものは ThN 単相であった。Fig. 2(b) には Th₃N₄ と共存あるいは単相で存在している ThN の格子定数を示した。

(2) Th₂N₂O の熱分解

Th₂N₂O の試料約 0.25 g を真空中 1200°C で 1.5, 3, 4.5, 6, 11 hr 保持した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は横軸に化学分析から求めた窒素の重量百分率をとり、縦軸に分解

Fig.2 Thermal decomposition of Th₃N₄

生成物 ThN, ThO₂ および未分解の Th₂N₂O の X 線強度が最も大きい (111) ThN, (111) ThO₂ および (101) Th₂N₂O の相対的強度の割合を示したものであり、各相の量が推移する様子をあらわした。これから各相の量の割合は残留窒素量に対してほぼ直線的に変化していること、またこの熱分解ははじめの数時間はかなり急速に起こっているのに比べ、それ以降は緩慢となっていることがわかる。Th₂N₂O は 3 Th + ThO₂ あるいは 3 ThN + ThO₂ を窒化して得られるが、その際 Th₃N₄ + ThO₂ の中間段階を経て Th₂N₂O が生成さ

Fig.3 Thermal decomposition of Th₂N₂O

れる。しかし熱分解の結果では分解時間にかかわらず、分解生成物は常に ThN + ThO₂ であることから、Th₂N₂O は Th₃N₄ + ThO₂ の中間段階を経ることなく、直接、

に分解が進行しているということが出来る。Fig.3(b)には横軸に窒素の重量百分率を、縦軸に分解してできた ThN の格子定数をとったものである。Th₃N₄ の分解の場合と同様、分解がほぼ完了して母相 Th₂N₂O が少量であれば、ThN の格子定数は 5.160 Å の近傍にあるが、残量 Th₂N₂O の量が多くなるにつれて ThN の格子定数は増大し、最大値は 5.180 Å の近傍にあるのが見られる。

2. 平衡窒素圧

Fig.4 (a), (b) は Th₃N₄ と Th₂N₂O のそれぞれのペレットをタングステン板ヒーター上にのせて直接加熱した時の温度と圧力の変化の様子の一部を示したものである。一定容積の反応系の中でタングステン板ヒータおよび試料を升温すれば窒素圧は上昇するが、試料が A 点に達すると、試料の中央部付近に B 点の温度に見える A 点よりも明るい部分が発生し、ペレットの外縁へ向って成長した。全体が B 点の温度を示すようになって外縁には A 点の温度を示す暗い部分が残る、これは升温することによって消滅した。さらに升温した後、C 点から降温して D 点に達すると E 点の温度に見えるより暗い部分がペレットの外縁に発生成長し、やがて全体が E 点の温度を示すようになった。このような現象が起こる理由として、Th₃N₄ から ThN が、また Th₂N₂O から ThN + ThO₂ が分解して生成するとき、Th₃N₄ よりも ThN が、また Th₂N₂O よりも ThN + ThO₂ の方が比放射能が大きいため、実際は同じ温度でありながら、いずれも前者は暗く、後者は明るく見えるのであろうと考えた。そこで比放射能の知られた表面の清浄なタング

Fig.4 Change of N₂ pressure with temperature on decomposition of Th nitrides

ステン板⁽⁴⁾ ($E_{1700^\circ\text{K}}=0.444$, $E_{1800^\circ\text{K}}=0.442$, $E_{1900^\circ\text{K}}=0.440$, $E_{2000^\circ\text{K}}=0.438$, $E_{2100^\circ\text{K}}=0.436$, ただし $\lambda=0.65\ \mu$) の小片を ThN, $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ のペレットの表面中央部に埋め込み, 昇温してこれらのみかけの各温度がどのように相違するか調べ, ThN, $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ の比輻射能を求める試みを行なった. 比輻射能 E とみかけの温度, 真の温度との関係は次の式に従った.

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{app.}}} = \frac{0.65}{14350} \ln E_{0.65\mu}$$

このようにして求めた結果を Table 1 に示す.

Table 1 Emissivity of ThN and $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ ($\lambda=0.65\ \mu$)

$T(^{\circ}\text{C})$	E_{ThN}	$T(^{\circ}\text{C})$	$E_{\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}}$
1508	0.900	1577	0.331
1566	0.865	1667	0.343
1625	0.814	1725	0.346
1680	0.790	1815	0.348
1740	0.756	1925	0.367
1915	0.699		

Th_3N_4 の分解の場合には B 点と D 点の平均を求め, これを Table 1 の ThN の比輻射能の値で補正して $\text{Th}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{ThN}$ の平衡温度とした. $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ の分解の場合には A 点と E 点の平均を求め, $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ の比輻射能の値で補正して $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThN} + \text{ThO}_2$ の平衡温度とした. 平衡窒素圧は温度と同様 Th_3N_4 については B 点と D 点の平均を $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ については A 点と E 点の平均を求めた. オイルマンメータからは同じ温度でも昇温時と降温時における窒素圧は異なっていたが, 水銀マンメータからは有意な差は見られなかった.

(1) $\text{Th}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{ThN}$

化学分析から $\text{N/Th}=1.30$ の Th_3N_4 を用いてこのようにして求めた $\text{Th}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{ThN}$ の平衡窒素圧の結果を横軸に絶対温度の逆数を取り, 縦軸に圧力の対数でとった Fig. 5 に示す. 実線はこの実験から求めた結果であり, 破線は Aronson ら⁽³⁾ が測定した結果であるが, 両者はよく一致していると言うことができる. 2 相の平衡窒素圧は 1900° , 1790° , 1615° , 1490° , 1450°C の各温度で得られたが, 昇温時と降温時における窒素圧の相違は 1900°C では $4\ \text{mmHg}$, 1790°C 以下の温度ではいずれも $1\ \text{mmHg}$ 以下であった. Fig. 5 から最小二乗法により求めた圧力と温度との関係式は次の通りである.

$$\log P_{\text{N}_2}(\text{atm}) = 6.209 - \frac{1.399 \times 10^4}{T}$$

(2) $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThN} + \text{ThO}_2$

次に化学分析から $\text{ThN}_{0.96}\text{O}_{0.44}$ である $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ を用いて, $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThN} + \text{ThO}_2$ の平衡窒素圧を求めた結果を Fig. 6 に示す. 平衡窒素圧は 1985° , 1920° , 1800° , 1775° ,

Fig. 5 Equilibrium N_2 pressure of $\text{Th}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{ThN}$

1690°C の温度で測定したが, 昇温時と降温時における窒素圧の相違は 1985°C では $3\ \text{mmHg}$, 1920°C では $2\ \text{mmHg}$, それ以下の温度では $1\ \text{mmHg}$ 以下であった. 得られた実験値はほぼ直線的に並び最小二乗法から得られた窒素圧と温度の関係式は次の通りである.

$$\log P_{\text{N}_2}(\text{atm}) = 13.544 - \frac{3.095 \times 10^4}{T}$$

Fig. 6 Equilibrium N_2 pressure of $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThN} + \text{ThO}_2$

IV. 考 察

1. ThN の化学量論性

Olson ら⁽²⁾ は Th を含んだ ThN や, 窒素を含んだ ThN を種々の方法で生成して, ThN の格子定数が $5.158 \sim 5.161\ \text{\AA}$ の狭い範囲内にあることを報告し, それは ThN にはほとんど組成巾がないためであろうと説明しているが, 実際にはこの ThN についての N/Th 比は求められていない. Benz⁽⁵⁾ は $\text{Th} + \text{ThN}$ を $1537^\circ \sim 1930^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱して ThN の格子定数は $5.155 \sim 5.162\ \text{\AA}$ であると報告し,

(4) Handbook of Chemistry and Physics, Ed by R.C. Weast and S.M. Selby, The Chemical Rubber Co., (1966), E-157.

(5) R. Benz, C.G. Hoffman and G.N. Rupert: J. Amer. Chem. Soc., **89** (1967), 191.

格子定数の変化はOやCの不純物によるものと推測している。この際の ThN には Th が析出しているため、顕微鏡による面積比から全体の N/Th 比をたとえば 1576°C では 0.97 (±0.04), 1665°C では 0.96 (±0.04) と得ているが、ThN 自身の N/Th 比は不明である。Fig. 2 に示されている Th₃N₄ の分解の実験結果によれば、得られた生成物の N/Th 比が 0.99 のものでは Th₃N₄ が X 線回折で少量見られている。また、N/Th 比がそれ以下のものは ThN 単相であり、この実験では N/Th 比が 0.92 までのものが ThN 単相として得られているが、N/Th 比が変化しても ThN の格子定数には明瞭な変化は見られず、その値は Olson⁽²⁾, Benz⁽⁵⁾らの値とよく一致している。一方、Fig. 2 における Th₃N₄, Fig. 3 における Th₂N₂O の結果をみると、ThN の格子定数には最大 5.180 Å までの大きなものが見られる。このものは常に Th₃N₄ あるいは Th₂N₂O 等の母相が多量に残留している時に生じ、これら母相が減少すればその格子定数も減少しており、さらに 5.180 Å のものについては試料表面だけにしか見出されていない。したがって、これらは ThN の窒素過剰型 ThN_{1+x} であり、高次窒化物の分解時に過渡的な生成物としてあらわれ、過剰な窒素は容易に離脱、結合するものと考えられる。Th₂N₂O の分解によって生成する ThN の格子定数が大きくなる理由として過剰の窒素が侵入することの他に、酸素が侵入することの可能性がある。しかし Th₂N₂O の分解の度合により、ThN の格子定数が変化する様相は、ThN の格子定数が変化する要因としては窒素以外には考えられない Th₃N₄ の分解の場合とよく似ている。したがって、Th₂N₂O の分解の場合でも大きな格子定数を持つ ThN は過剰の窒素を含んでいるものと考えてよいであろう。

2. ThN の生成熱

ThN-Th₃N₄ の平衡圧のデータから ThN の生成エンタルピー、エントロピーが求められる。ThN, Th₃N₄ は実際は化学量論性からのずれを持つと考えられるが、仮に化学量論的だと仮定すれば、次の反応式

の反応のエンタルピー、エントロピー変化は Fig. 5 の結果から -64.0 kcal/mol N₂, -28.4 eu/mol N₂ が得られる。ここで Aronson ら⁽³⁾の求めた反応のエンタルピー、エントロピー変化は -72.7 ± 2 kcal/mol N₂, -32.7 ± 2 eu/mol N₂ である。Brewer ら⁽⁶⁾によれば、298°K における Th₃N₄ の生成エンタルピー、エントロピーは -77.6 kcal/g-atom N, -22.4 eu/g-atom N であった。一方、Th₃N₄ の生成熱として Neumann⁽⁷⁾ および Olson⁽²⁾ らはいずれも -77.8

kcal/g-atom N の値を得ている。そこで Th₃N₄ の生成エンタルピー、エントロピーを -77.8 kcal/g-atom N, -22.4 eu/g-atom N とおいて ThN の生成エンタルピー、エントロピーを求めると、 $\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{ThN}) = -93.1 \text{ kcal/g-atom N}$, $\Delta S_{298^\circ\text{K}}(\text{ThN}) = -25.1 \text{ eu/g-atom N}$ となる。Aronson ら⁽³⁾の求めた値はそれぞれ -90.6 kcal/g-atom N, -23.5 eu/g-atom N であった。ThN ⇌ Th₃N₄ の平衡窒素圧のデータを用いて、Th₃N₄ の生成熱がわかっておれば ThN の生成熱が、あるいは ThN の生成熱がわかっておれば Th₃N₄ の生成熱が求まる。Olson ら⁽²⁾は ThN_{0.7~0.9} についてその生成熱は -77.1 kcal/g-atom N であると報告しているが、他の研究者のデータがないこと、さらに Th₃N₄ の生成熱については Brewer⁽⁶⁾, Neumann⁽⁷⁾ および Olson⁽²⁾ らの結果がよく一致していることから、ここでは Th₃N₄ の値をもとに、ThN の生成熱を求めた。

3. Th₂N₂O の生成熱

次に Th₂N₂O の生成熱を求めてみる。Fig. 6 の平衡窒素圧から求めた次の関係式の反応のエンタルピー、エントロピー変化は

-141.6 kcal/mol N₂, -61.9 eu/mol N₂ である。

Huber ら⁽⁸⁾は、ThO₂ の生成熱として $\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{ThO}_2) = -293.2 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$ の値を得ており、Roth ら⁽⁹⁾の値もほぼこれと等しい。これらと前述の ThN の生成熱を用いて Th₂N₂O の生成熱を求めると、 $\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}) = -321.7 \text{ kcal/mol N}_2$ となった。次に Th₂N₂O の生成エントロピーについては、まず ThO₂ のエントロピー⁽¹⁰⁾ から Th と O₂ のエントロピー⁽¹¹⁾を差し引いて $\Delta S_{298^\circ\text{K}}(\text{ThO}_2) = -46.2 \text{ eu/mol}$ を得た。これを用いて $\Delta S_{298^\circ\text{K}}(\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}) = -76.2 \text{ eu/mol N}_2$ の値が得られた。

V. 結 論

(1) Th₃N₄, Th₂N₂O を真空中 1200°~1350°C の温度範囲で熱分解した。母相 Th₃N₄, Th₂N₂O が多量に残留している段階では分解生成物 ThN の格子定数は最大 5.180 Å までの大きなものが見られた。分解が進行して Th₃N₄, Th₂N₂O が少量しか残存しなくなれば ThN の格子定数は 5.156~5.161 Å の値を示し、文献値と一致していた。

(2) Th₃N₄ の試料を所定圧の窒素中で加熱して Th₃N₄ ⇌ ThN の平衡窒素圧を求めた結果、次の関係式を得た。

(8) E.J.Huber, C.E.Holley and E.H.Meierkord : J. Amer.Chem.Soc., **74**(1952), 3406.

(9) W.A.Roth and G.Becker : Z.Phys.Chem., **A 159** (1932), 24.

(10) C.J.Smithells : *Metals Reference Book*, Butterworths, London, **2**(1962), 636.

(11) D.R.Stull and G.C.Sinke : *Thermodynamic Properties of the Elements*, Advances in Chemistry Series 18, American Chemical Society, Washington, (1956).

(6) L.Brewer, L.A.Bromley, P.W.Gilles and N.L.Lofgren : *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials : Thermodynamics*, Ed by L.L.Quill, McGraw-Hill, (1950), 42.

(7) B.Neumann, C.Kroger and H.Kunz : Z.anorg.Chem., **218**(1934), 379.

$$\log P_{N_2}(\text{atm}) = 6.209 - \frac{1.399 \times 10^4}{T}$$

(3) $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ を Th_3N_4 と同様の方法で加熱し, $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThN} + \text{ThO}_2$ の平衡窒素圧を求めた結果, 次の関係式を得た.

$$\log P_{N_2}(\text{atm}) = 13.544 - \frac{3.095 \times 10^4}{T}$$

(4) (2) と (3) の結果を用いて, ThN と $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成エンタルピー, エントロピーが次のように得られた.

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{ThN}) = -186.2 \text{ kcal/mol } N_2$$

$$\Delta S_{298^\circ\text{K}}(\text{ThN}) = -50.2 \text{ eu/mol } N_2$$

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}) = -321.7 \text{ kcal/mol } N_2$$

$$\Delta S_{298^\circ\text{K}}(\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}) = -76.2 \text{ eu/mol } N_2$$