アルカリ硝酸塩と硝酸マグネシウムとから成る 二成分混合物の熱重量分析*

門 側 幸 宏** 山 手 有***

Thermogravimetric Analysis of Binary Mixtures Consisting of Alkali Nitrate and Magnesium Nitrate

by

Yukihiro KADOGAWA and Tamotsu YAMATE

(Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

To obtain the glass-forming condition of the binary mixtures consisting of alkali (Li, Na, or K) and magnesium nitrates, the dehydration processes were investigated by means of thermogravimetry.

The reaction rate of initial dehydration and the water content of dehydrated mixture were measured for 18 samples, of which compositions are shown in Table I. The results shown in Table II indicated that the both measured values were not correlated directly to the glass-forming ability.

However, the glass-forming was not observed if the rate constant of dehydration was less than 0.12. On the other hand, the concentration of alkali nitrates had a significant effect to the glass formation. Unless the concentration of alkali nitrates exceeded a certain value in each binary system, the glass-forming did not take place (see Fig. 8-10).

Therefore, it is concluded that the glass-forming may be restricted to the following two conditions; (i) the dehydration rate constant is more than 0.12 and (ii) the concentration of alkali nitrates exceeds a certain value in each binary system.

(Received Apr. 16, 1979)

キー・ワード：アルカリ硝酸塩，硝酸マグネシウム，熱重量分析，ガラス化，反応速度定数

1 緒 言

アルカリ硝酸塩とアルカリ土類硝酸塩とから成る二または三成分系について、それぞれの成分ごとに一定の組成範囲についてガラス化することが知られていて、それらに関する研究は多数報告されている。^{1)~11)}

この種の混合硝酸塩系のガラス化について、Stevens⁹⁾および Dietzel¹⁰⁾らは、ガラス構造論に基づいて、硝酸イオン (NO_3^-) のアルカリ土類イオンに対する配位数が6から4へ変化することによるものと述べているが、Urnes¹³⁾らは、これらの赤外吸収スペクトルによって得た結果から、硝酸イオンは、ガラス化には直接関係がないことを認めている。このように、硝酸塩のガラス構造について種々検討がなされてきたが、現在なお、ガラス化の理論については統一した解釈は得られていない。¹¹⁾

最近 Thilo¹¹⁾らは、アルカリイオンとアルカリ土類イ

オンとの電場の強度差が0.7より大きい場合にガラス化することを認めている。しかし、実際にはアルカリ硝酸塩とアルカリ土類硝酸塩との組合せによってガラス化する組成範囲は異なるので、単に電場の強度差のみでガラス化を説明するのは充分とはいえない。

本研究では、この種の混合硝酸塩系において、ガラス化する原因として混合硝酸塩を構成するアルカリ土類硝酸塩の結晶水の脱水反応過程が関係しているのではないかと考え、その反応速度定数とガラス化との関係を明らかにする目的で、アルカリ硝酸塩と硝酸マグネシウムから成る二成分混合物について、熱重量分析によってガラス化の検討を行った。

2 実験方法

2・1 熱重量分析

試料の組成を Table I に示した。調合原料には、市販の一级試薬の LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した。熱重量分析は、所定の計算量の原料を円筒状の半融アルミナるつぼ ($21 \times 17 \times 26 \text{ mm}$) に入れ、これを $300 \sim 350^\circ\text{C}$ に保持した

* 原稿受理 昭和54年4月16日

** 正 会 員 関西大学工学部 吹田市山手町

*** 関西大学工学部 吹田市山手町

Table I. Compositions of samples studied.

Sample No.	Composition (mol. %)			
	Mg(NO ₃) ₂	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃
1	100	—	—	—
2	60	40	—	—
3	55	45	—	—
4	50	50	—	—
5	75	—	25	—
6	70	—	30	—
7	65	—	35	—
8	60	—	40	—
9	55	—	45	—
10	50	—	50	—
11	45	—	55	—
12	75	—	—	25
13	70	—	—	30
14	65	—	—	35
15	60	—	—	40
16	55	—	—	45
17	50	—	—	50
18	45	—	—	55

Fig. 1. Isothermal dehydration curves of 4RNO₃ · 6Mg(NO₃)₂ mixtures at 350°C.

ニクロム線電気炉中に、直してんびんの皿から白金線(0.3φmm)によって吊り下げ、一定時間ごとに重量変化を測定して行った、ガラス化の判定は、熱重量分析後、るつぼの内容物を常温の鉄板上に流して肉眼観察によって行った。

2・2 解析法

試料の熱重量分析結果の一例を Fig. 1 に示す。この図より、いずれの場合にも、脱水反応過程の初期には、重量損失(%)と加熱時間との間に指数関数的な関係がみられ、一次反応式に従うものと考えられるが、本研究では、E. A. Guggenheim が一分子反応の場合に提案している次の式を適用して動力学的な解析を行った。

$$kt_i + \log_e(V_i' - V_i) = \text{Const.} \quad (1)$$

ここで、 t_i は任意の加熱時間、 V_i は t_i 後の重量損失(%), V_i' は t_i から一定の加熱時間後の重量損失(%), k は反応速度定数 (sec⁻¹) である。

$\log_e(V_i' - V_i)$ を t に対してプロットすると、脱水

Fig. 2. Log_e V_i' - V_i versus time for 4RNO₃ · 6Mg(NO₃)₂ mixtures at 350°C.

反応過程の初期には、だいたい直線関係 (Fig. 2) が得られ、一次反応式の成立することが認められたので、直線のこう配から反応速度定数 k を求めた。

3 実験結果および考察

各試料の熱重量分析の結果を Table II に示した。4W は、Mg(NO₃)₂ · 6H₂O の結晶水が完全に脱水さ

Table II. Water content, rate constant and glass-forming ability for binary [alkali magnesium nitrate] systems.

Sample No.	Temp. (°C)	ΔW (%)	k (sec ⁻¹)	Glass-forming ability
1	350	-2.48	0.167	●
2	300	1.10	0.080	●
	325	-0.23	0.095	●
	350	-1.25	0.094	●
3	300	0.90	0.073	●
	325	0.98	0.098	●
	350	1.55	0.128	○
4	300	0.30	0.075	●
	325	0.05	0.219	○
	350	-0.68	0.222	○
5	325	-0.13	0.212	●
	350	-3.79	0.167	●
6	325	-0.35	0.181	●
	350	-3.41	0.148	○
7	325	-0.09	0.097	●
	350	-2.06	0.173	○
8	325	5.18	0.122	○
	350	-2.66	0.196	○
9	325	0.95	0.123	○
	350	-1.33	0.209	○
10	325	-1.44	0.139	○
	350	0.60	0.220	○
11	325	-0.64	0.160	○
	350	-0.90	0.226	○
12	350	-1.46	0.133	●
13	350	-2.07	0.213	○
14	350	-2.08	0.222	○
15	350	-2.65	0.265	○
16	350	0.77	0.256	○
17	350	1.30	0.333	○
18	350	0.79	0.252	○

Fig. 3. Temperature dependence of water content for sample No. 4.

Fig. 4. Temperature dependence of water content for sample No. 3.

れたときの重量損失%と実測値の重量損失%との差を示し、その符号は、計算値が実測値より大きい場合を正、逆の場合を負で示した。また、○印はガラス化したもの、●印は分解してガラス化しなかったものを表している。

3・1 水分含量と加熱温度との関係

試料 No. 4 の ΔW と加熱温度との関係を Fig. 3 に示す。これより、加熱温度が高くなると、 ΔW の符号が正から負へ変化し、 ΔW の値は小さくなることが認められる。他方、Fig. 4 に示すように、試料 No. 3 の場合には、反対に加熱温度が高くなれば ΔW の値も大きくなることが認められる。しかし、Table II の結果からもわかるように、全体的には、加熱温度が高くなれば、 ΔW の値は小さくなる。したがって、 ΔW と加熱温度との間には、一定の関係はなく、むしろアルカリ硝酸塩の濃度が水分含量に影響するものと思われる。

ΔW の符号が正すなわち水分が残存する場合にガラス化することは、Urnes¹³⁾の同じ結果を確認することができるが、しかし、Table II から明らかなように、 ΔW の符号が負でもガラス化することが認められた。 ΔW が負の符号を示すことが認められたが、これは次のように説明される。すなわち、あらかじめ各原料($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , NaNO_3 , および KNO_3)中に存在すると思われる吸着水の量を測定して、各試料の熱重量分析の場合に、それらの結果(減量%, 4.33~0.17)を補正值として差し引いていることから、それはおそらくアルカリ硝酸塩(LiNO_3 , NaNO_3 , および KNO_3)または $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の一部が蒸発することによるものと考えられる。したがって、ガラス化は

Fig. 5. Temperature dependence of rate constant for sample No. 3.

Fig. 6. Water content versus rate constant for $x\text{NaNO}_3 \cdot (100-x)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mixtures.

アルカリ硝酸塩、または $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の一部が蒸発するような場合でも認められるものと推察される。

3・2 反応速度定数と加熱温度との関係

試料 No. 3 の k と加熱温度との関係を Fig. 5 に示す。これより、加熱温度が高くなると k はより大きな値をとることがわかる。 k の値が 0.12 より大きくなるとガラス化することがわかる。しかし、Table II の結果からわかるように、 k が 0.12 より大きな値をとる場合でもガラス化が認められていない試料 (No. 5, No. 6 および No. 12) があるので、ガラス化は k の大小関係のみで判定することができないと理解される。

また Table II から、試料 No. 3, No. 4, No. 6 および No. 7 の場合、加熱温度によってガラス化が認められたり、あるいは認められなかったりしている。このことは、ガラス化が加熱温度によって左右されることを示すものである。したがって脱水反応の速度定数が加熱温度によって変化することを考え合わせると、ガラス化は速度定数と密接な関係があるといえる。

3・3 水分含量と反応速度定数との関係

$\text{NaNO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2$ 系試料について、 ΔW の値を k の値に対してプロットしたのが Fig. 6 である。これより、ガラス化が認められる ΔW と k との関係は、記号 a, b, c および d を付した 4 点を結ぶ線によって囲まれた斜線部分であることがわかる。また、a 点と d 点を結ぶ線はガラス化する場合の ΔW の上限、b 点と c 点を結ぶ線はその下限を表している。

Fig. 7. Water content versus composition for $x\text{NaNO}_3 \cdot (100-x)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mixtures.

Fig. 8. Rate constant versus composition for $x\text{NaNO}_3 \cdot (100-x)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mixtures.

Fig. 9. Rate constant versus composition for $x\text{LiNO}_3 \cdot (100-x)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mixtures.

Fig. 10. Rate constant versus composition for $x\text{KNO}_3 \cdot (100-x)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mixtures.

したがってこの系の場合には、 k が0.122~0.266の範囲の値をとり、同時に ΔW がこの図 (Fig. 6) において斜線部分の値をとる場合のみガラス化するものと考えられる。

3・4 水分含量と組成との関係

$\text{NaNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 系試料について、 ΔW と NaNO_3 濃度 (x) との関係を Fig. 7 に示す。これより、ガラス化が認められる ΔW と x との関係は、記号 a, b

および c を付した 3 点を結ぶ線によって囲まれた斜線部分であることがわかる。また、 $x \leq 38.0$ および $x \geq 52.0$ の組成範囲では ΔW の符号はすべて負で、計算量よりも多くの水分 (アルカリ硝酸塩または $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の一部の蒸発による損失を含む) が失われた状態でのみガラス化することが認められる。38.0 $\leq x \leq 52.0$ の組成範囲では、 ΔW は正または負の両方の符号を示し、水分が残存してもしなくてもガラス化することが認められる。このように、 ΔW の符号が正でも負でもガラス化し、その符号はアルカリ硝酸塩濃度によって左右されることから、ガラス化はアルカリ硝酸塩濃度と密接な関係があるといえる。

3・5 反応速度定数と組成との関係

$\text{NaNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 系試料について、 k と NaNO_3 濃度 (x) との関係を Fig. 8 に示す。これより 325°C では、 $x=35$ モル%までは、また、350°C では $x=30$ モル%までは x が増加するにつれて k は小さくなる傾向にあるが、 x がこれらの濃度を越えると反対に k は増大し、0.12以上の値を示し、ガラス化することが認められる。このことは、Fig. 9 ($\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 系) および Fig. 10 ($\text{KNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 系) に示した k と x との関係において、 $x=40$ モル% (Fig. 9) および $x=25$ モル% (Fig. 10) 以下の組成について k の値を測定していないが、 $\text{NaNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 系 (325°C) の場合と同様のことが成立するものと考えられる。

つぎに 325°C の場合に、 k と x との関係曲線に認められる k の極小値は、前項 (3・3) の結果からもわかるように、 ΔW が 0 (ゼロ) 付近の値 (Fig. 6 において記号 p を付した点) をとり、ガラス化が認められない場合に対応する。また、350°C における k の極小値はガラス化する場合の ΔW の最小値 (Fig. 6 において記号 s を付した点) に対応している。

したがってこれらのことを考慮すると、ガラス化と分解 (または結晶化) の境界領域において、 k は極小値を示すものと考えられる。

4 総 括

アルカリ硝酸塩と硝酸マグネシウムとから成る二成分混合物の熱重量分析を 300, 325, および 350°C の一定温度において行った。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) 脱水反応後の水分含量は、加熱温度およびアルカリ硝酸塩濃度によって影響を受ける。しかし、水分が残存してもしなくてもガラス化するので、水分含量はガラス化とは直接関係がない。

(2) 脱水反応の速度定数は、加熱温度およびアルカリ硝酸塩濃度によって影響を受け、ガラス化するものはすべてほぼ 0.12 より大きな値をとる。しかし、0.12 より大きな値をとるものでもガラス化しない場合があ

るので、反応速度定数はガラス化と密接な関係があるが、これのみで判定することはできない。

(3) 反応速度定数は、アルカリ硝酸塩濃度との間に一定の関係がある。すなわち、アルカリ硝酸塩濃度の増加によって反応速度定数は低下し、極小点を示した後増大するが、極小点のその濃度以下ではガラス化しないことが認められる。

(4) 以上のことから、硝酸塩混合物のガラス化の条件は、上記の極小点の濃度より高いアルカリ硝酸塩濃度であって、その脱水反応の速度定数が約0.12以上の場合である。

(昭和51年11月19日 第10回溶融塩化学討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Rostkowsky, A. J., J. Phys. Chem., **62**, 2055 (1930).
- 2) Bergman, A. G., Dokl. Akad. Nauk. USSR, **38**, 304 (1943).
- 3) Janecke, E., Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem., **48**, 453 (1942).
- 4) Protsenko, P. I., and A. G. Bergman, J. gen. Chem. USSR, **20**, 1421 (1950).
- 5) Protsenko, P. I., and Z. A. Milovanova, J. gen. Chem. USSR, **20**, 1351 (1952).
- 6) Protsenko, P. I., and N. M. Shevchenko, J. gen. Chem. USSR, **22**, 1357 (1952).
- 7) Stevels, J. M., Philips Tech. Rundschau, **13**, 350 (1952).
- 8) Protsenko, P. I., and V. P. Popovskaya, J. gen. Chem. USSR, **23**, 1313 (1953).
- 9) Dietzel, A., and H. J. Poegel, Atti III Congr. Internat. Vetro, Venice, 484 (1953).
- 10) Protsenko, P. I., and Z. I. Belova, Russ. J. Inorg. Chem., **2**, 220 (1957).
- 11) Thilo, E., C. Wiecker, and W. Wiecker, Silikat-Technik, **15**, 109 (1964).
- 12) Guggenheim, E. A., Phil. Mag. 7th Series, **2**, 538 (1926).
- 13) Borgen, O., K. Grojothem, and S. Urnes, Glastechn. Ber., **33**, 52 (1960).