全な β 型に転移していることがわかる。これより100°Cトリクロロベンゼン中での銅-, ニッケルフタロシアニンの $\alpha \rightarrow \beta$ 型結晶変換速度を比較すると、銅フタロシアニンの方が著しく速いということがわかる。

また、このことは電子顕微鏡写真によっても観察される。図7は銅-, ニッケルフタロシアニンのトリクロロベンゼン処理による時間ごとの電子顕微鏡写真である。これをみても、最初微細な薄片状の α 型結晶は徐々に成長し、針状の β 型結晶へと変化している。

4.2 湿潤熱の測定

銅フタロシアニンおよびニッケルフタロシアニンの10%エタノール水溶液による湿潤熱測定結果を表2に示す。

これをみると銅-, ニッケルフタロシアニンともその単位面積当りの10%エタノール水溶液による湿潤熱は β 型の方が大きい。また、銅フタロシアニンの α 型とニッケルフタロシアニンの α 型では、単位面積当りの湿潤熱はニッケルフタロシアニ

表2 銅およびニッケルフタロシアニンの10%エタノール水溶液による湿潤熱 (ergs/cm²)

	CuPc	NiPc
α 型	158	308
β 型	204	415

ンの方が大きく、また β 型を比較しても、ニッケルフタロシアニンの方が銅フタロシアニンよりも大きいことがわかる。

安定型で不活性と思われるのに、 β 型の方が不安定型で、活性の大きいと思われる α 型よりも、10%エタノール水溶液による湿潤熱が大きいということは、一見奇異に感じられる。しかし、これと類似の現象はシリカ、アルミナ、チタン白などの湿潤熱の場合にも見出されている¹¹⁾。

すなわちアシッドペースティング法で得た α 型の結晶粒子は、多くの格子不整を含み、全体として amorphous に近い構造をとると考えられる¹²⁾。一方、有機溶媒処理による β 型結晶への転移と成長は、格子不整の減少と結晶度の向上をうながすものと考えられる。したがって、 α 型と β 型の湿潤熱の差は、このような amorphous と結晶性のものとの違いとも考えることができる。しかし、これには未だ多くの問題点が含まれているであろう。

(昭和40年4月、日本化学会第18年会で講演)

- 11) W.H. Wade, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1823 (1962).
- 12) 水渡, 植田, 日化, **86**, 969 (1965).

酢酸ニッケル4水和物の熱分解^{*1 *2}

(昭和41年4月15日受理)

真鍋 和夫^{*3}・久保 輝一郎^{*4}

酢酸ニッケル4水和物の熱分解の過程を、熱重量分析、示差熱分析、X線回折法、赤外分光分析、質量分析、化学分析などの方法で追跡した。

酢酸ニッケル4水和物の示差熱分析図形は、試料充てん層の厚さと共に著しい変動を示す。試料充てん層の厚さ2mmの時は、吸熱ピークおよび発熱ピーク、おのおの1本であるが、試料充てん層の厚さ20mmの場合は、3本の吸熱ピークと1本の発熱ピークに明瞭に分離し、さらに、無水物の熱分解による吸熱ピークの直前にきわめてわずかな発熱ピークが現われる。

4分子の結晶水の脱水は約70°Cから始まるが、脱水の過程には1つの未知水和物が生成する。この水和物は、0.5水和物に相当するものと考えられる。

無水物は、100°C以上の温度では徐々に分解するが、分解の過程に中間化合物を生成し、ついで金属ニッケルに分解する。中間化合物は、10Ni(CH₃COO)₂・3NiOの組成をもつと推定される。

1 緒 言

酢酸ニッケルの熱分解に関連するものとしては、Leicesterらの報文¹⁾があるが、各種雰囲気における最終分解生成物および分解の動力学に関するもので、分解の過程を詳細に追跡した報文はほとんど見当たらない状況である。

本報では、DTAにより試料充てん層の厚さを種々変更して熱

分解の過程を追跡し、試料充てん層の厚さ2mmの薄層の場合には、吸熱ピークおよび発熱ピークの計3本のピークが現われるが、試料充てん層の厚さ20mmの場合には4本のピークに明瞭に分離し、さらに、両ピークの中間にきわめてわずかな熱異常(発熱ピークのみの時と、吸熱ピークが随伴する時もある、以下第3ピークと称する)が現われるが、シュウ酸コバルト²⁾および酢酸コバルト^{3,4)}の熱分解の示差熱分析で、試料充てん層の厚さの増大により分離して現われた新ピークは、いずれもかなり大きく、各単位反応のエンタルピー変化に対応したピーク面積を有するが、酢酸ニッケルの脱水および熱分解反応の中間に現われる第3ピークはきわめて微弱であり、無水物の相転移に相応する程度のエンタルピー変化と考えられたが、5本の各ピークの分解生成物を、X線回折、赤外分析、重量分析、化学分析などにより検討した結

- 2) 久保, 真鍋, 工化, **67**, 1355 (1964).
- 3) 久保, 真鍋, 工化, **68**, 1629 (1965).
- 4) 久保, 真鍋, 工化, **69**, 615 (1966).

*1 この報文を「金属カルボン酸塩の熱分解に関する研究(第5報)」とする。

*2 前報(第4報), 久保輝一郎, 真鍋和夫, 工化, **69**, 615 (1966).

*3 Kazuo MANABE 東京写真大学工学部: 神奈川県厚木市飯山字西登山。

*4 Teruichiro KUBO 東京工業大学合成化学科: 東京都目黒区大岡山。

1) J. Leicester, M. J. Redman, *J. Appl. Chem.*, **12**, 357 (1962).

果、この微少な第3ピークの分解生成物は、予想に反して $m\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{NiO}$ のような組成をもつ新化合物であることが確認され、熱分解の過程および機構が明らかとなったのでここに報告する。

2 実験方法

2.1 試料

酢酸ニッケル4水和物は特級試薬を用いた。一辺1mm程度の緑色の粉末結晶である。これを、メノウ乳鉢で約10 μ 程度の大きさに摺り潰して使用した。中間化合物は、図2のDTA曲線上の点3(約330°C)で試料を取り出してX線分析により純粋と思われるものを原試料として使用した。

2.2 DTA, TGA, X線分析, 赤外分光分析, 発光分光分析, 質量分析

装置はすべて前回^{3,4)}と同じである。DTA, X線分析, 質量分析, 赤外分光分析は、測定条件も前回^{3,4)}と同じである。TGAは、昇温速度5°C/minの場合と、60~500°Cの温度範囲の各温度で定温加熱の場合の加熱減量を測定した。発光分光分析は、酢酸ニッケル4水和物を400°Cで加熱して酸化ニッケルとし、それに1/3量のグラファイト粉末を混入して分析試料とし、励起源DC arc 5A, 電極間隙3mmとし、その他は前回^{3,4)}と同じ測定条件である。

2.3 化学分析

Ni金属の定量は、ニッケルジメチルグリオキシムの赤沈として重量分析で行なう。酢酸根は、前回^{3,4)}と同じく試料を0.1N塩酸に溶解して、イオン交換法によりNi金属と酢酸根の分離を行ない、0.1Nカセイソーダで滴定した。

3 実験結果

3.1 加熱減量

図1に4水和物の加熱減量曲線を示す。図から、4分子の結晶水の離脱は約70°Cから始まり、約150°Cで終了して、150~250°Cの温度範囲は熱的安定領域であり、重量減少より考えて無水物に相当するものが生成していると推定される。無水物の分解は250°Cから開始され、300°Cで反応速度が著しく増大して急激に

図2 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の試料充てん層の厚さによる DTA 図形の変化

(図中の左肩の数字(1), (2), (3), (4)は、それぞれ、試料充てん層の厚さ2, 4, 8, 20mmを表わす。図(4)のDTA曲線上の0, 1, 2, 3, 4, 5の数字はX線回折用試料の採集位置を示す。昇温速度はいずれも10°C/minである。雰囲気は空気中である。)

反応が進行、約350°Cで終了するものと思われる。

3.2 DTA による熱分解曲線

試料充てん層の厚さ2, 4, 8, 20mmの場合のDTA図形を図2に示す。厚さ10mm以下の場合には、容器の底部にアルミナを入れて、試料が熱電対の感度の最も鋭敏な中央部に充てんされるように留意した。

図2の(1)は、70~150°Cに及ぶ1本の吸熱ピークと、300~400°Cにわたる2本の発熱ピークのみである。加熱減量曲線より判断して、この吸熱ピークは脱水反応、発熱ピークは無水物の分解反応に対応するものと考えられる。

試料充てん層の厚さ2mmの薄層の場合には、酢酸コバルト無水物の分解反応のDTA図形は、鋭い発熱ピークを示すが、酢酸ニッケル無水物の分解反応の発熱ピークは、ピーク中央部に大きな凹みをもつ幅広い形を有しきわめて興味のある図形を示す。

試料充てん層の厚さ4mmのときのDTA図形は2mmの場合とほとんど変わらないが、8mm, 20mmと増大するにしたがって、130°Cの吸熱ピークのほかに、250°Cに別個の新しい吸熱ピークが現われ、2本の発熱ピークは、発熱ピークの中央部にある凹みが次第に深く、鋭くなって、1本の鋭い吸熱ピーク(380°C)となり、その両側に、きわめて微弱な発熱ピーク(330°C)と、強大な発熱ピーク(400~550°C)が現われ、合計5本のピークが認められる。

すなわち、酢酸ニッケル4水和物のDTAの図形は、試料充てん層の厚さ4mm以下の場合には3本のピーク(吸熱および発熱)であるが、厚さ8mm以上の場合には5本のピーク(吸熱3本と発熱2本)が現われ、脱水および分解の終了温度は著しく高温側(150~270°Cおよび400~550°C)にずれることがわかる。

図1 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の加熱減量曲線

(昇温速度は5°C/min, 分解率はNiOに至る理論減少量を100%とする。雰囲気は空気中である)

図2-(4)により、酢酸コバルトの分解反応から類推して、脱水は2段階脱水と考えられ、第3ピークにより無水物の相転移が予測され、無水物の分解は、第4吸熱ピークおよび第5発熱ピークのいずれも強大であるから、分解による金属ニッケルの生成と、空気中の酸素による酸化ニッケルへの酸化反応の過程が推測される。

これら、5本の各ピークの熱分解生成物をX線回折によって分析し、分解の過程を追跡する。

3・3 X線回折計による熱分解の追跡

図2-(4)のDTA曲線上の0, 1, 2, 3, 4, 5の各点に相当する原試料、および分解生成物のX線回折図形を図3の(a)および(b)に示す。つぎに、4水和物を200mgとり、150°Cで定温熱分解を行ない、脱水率100%のとき取り出してX線分析を行なったところ、回折角(2θ)6~14°の低角度にブロードな山が認められるのみで、X線的に無定形状態であった。したがって、第2ピーク生成物は無水物と考えられ、図3-(0)は4水和物のX線回折図形であるから、図3-(1)の第1ピーク生成物は4水和物よりも低級な未知水和物と推定される。

第4吸熱ピーク生成物は、Leicesterらの報告¹⁾にあるように、多量の Ni_3C と金属ニッケルであった。この試料は大气中の酸素の拡散し難い試料容器の下部半分の試料を用いたので酸化ニッケルはまったく認められなかった。大气中の酸素の拡散し易い表面の試料には酸化ニッケルの生成が認められる。そして、 Ni_3C とNi金属の相対量は、実験条件により変動するが、試料充てん層の厚さの増大により Ni_3C が増加する傾向は顕著であり、ほとんど Ni_3C の場合もある。

図3-(5)の第5発熱ピーク生成物は多量の酸化ニッケルと少量の金属ニッケルである。多量の窒素ガスを通じつつ、DTAを行なうと第5発熱ピークはきわめて微弱となり最終生成物は多量のニッケル金属と少量の酸化ニッケルおよび

Ni_3C であった。

第3ピーク生成物のX線回折図形は、無水物および Ni_3C 、ニッケル金属(第4吸熱ピーク生成物)とまったく異なるX線回折図形を示し、ASTMカードおよび他の文献にもまったく記載がなく、明らかに新しい相が生成したものと考えられる。

したがって、酢酸ニッケル4水和物の熱分解は、空气中で、4水和物→A水和物(未知)→無水物→中間化合物→ニッケル金属→

3・4 未知水和物の確認

$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405\text{\AA}$)線による回折線の $2\theta(^{\circ})$ は4水和物の場合、強い順に(1)12.8, (2)21.2, 28.4, 31.2, (5)18.7, 22.2, 22.5など、A水和物では(1)8.2, (2)8.7, 10.2, (4)12.2, 12.4, (6)13.5, 13.6など、である。

200mgの4水和物(試料充てん層の厚さ2mm)を、熱天秤で100°Cで定温加熱を行ない、脱水率0.279, 0.431, 0.736, 0.812, 0.902, 1.043のとき試料を取り出してX線分析を行なった結果を図4に示す。試料充てん層の厚さが本例のように2mmの薄層のときは、4水和物の回折線と無水物のブロードな回折線のみでA水和物の特徴回折線はまったく現れない。

すなわち、数mmの薄層のときは、試料充てん層内の水蒸気分圧が低く、A水和物は生成しても不安定で、直ちに分解するために、X線図形に現れないものと考えられる。

そこで、A水和物を得る実験として、試料容器はDTAの際に使用した石英管を用い、270mgの4水和物の一定量を毎回同一石英管の中に入れ、充てん度は軽く机上で叩く程度とし、充てん層の厚さ18mmで、石英管を熱天秤の試料皿の上に静置し、150°Cで定温加熱を行ない、脱水率0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1.0のときに試料を取り出してX線分析を行なった。その結果を図5に示す。

図から、脱水率が増大するに従って、4水和物の特徴回折線の回折強度が減少して、A水和物の特徴回折線の回折強度が増大し、脱水率0.75のときは、4水和物の回折線はA水和物の回折線に比較

図3(a) DTA曲線上の熱分解生成物のX線回折図形

(図中の左肩の0, 1, 2, 3の数字は、それぞれ、DTA曲線上の0, 1, 2, 3の分解生成物を表わす)

図3(b) DTA曲線上の熱分解生成物のX線回折図形

(図中の左肩の4, 5の数字は、それぞれ、DTA曲線上の4, 5の分解生成物を表わす)

図4 定温熱分解生成物のX線回折図形

(図中の左肩の数字1, 2, 3, 4, 5, 6はそれぞれ、脱水率0.279, 0.431, 0.736, 0.812, 0.902, 1.043を表わす)

してきわめて微弱なものとなり、脱水率 0.875 のときは、4 水和物の回折線はほとんど消失して A 水和物の回折線のみとなる。さらに、脱水が進んで脱水率 1.0 のときは、A 水和物の回折線のほかに、中間化合物の回折線が現われてくる。したがって、脱水率から、A 水和物は 0.5 水和物に相当するものであると推定される。

3・5 無水物の熱的安定性と中間化合物の検討

中間化合物*5 が無水物の結晶化であるならば、加熱減量曲線上 150～250°C の温度範囲で結晶化が認められるはずである。もし、無水物の安定温度域である上記の温度範囲で結晶化が認められないとすれば、中間化合物(第3ピーク生成物)は無水物から NiO に至る分解反応の中間生成物と考えられる。

この点に関する検討を行なうために、4 水和物 100mg を 60～500°C の各温度で定温加熱を行ない、重量減少が認められなくなって 10 分後に試料を取り出して減量を実測した。加熱温度と減量との関係を表 1 に示す。ただし、29% 減量で脱水率 100%, 69.9% 減量で NiO に至る分解率 100% となる。

表 1 により、無水物の温度安定域は 100°C までと考えられる。100～200°C の温度範囲では無水物の分解による少量の減量があり、200～250°C ではかなりの減量が認められる

が、分解反応は完結せず、280°C 以上で無水物は NiO に完全に分解すると考えられる。100, 200, 250°C の定温分解生成物の X 線回折図形を図 6 に示す。いずれの分解生成物も、中間化合物の

図 5 定温熱分解生成物の X 線回折図形

(図中の左肩の数字 1, 2, 3, 4, 5 は、それぞれ、脱水率 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1.0 を表す。また、A, B の字はそれぞれ A 水和物、4 水和物、中間化合物の回折線を示す)

図 6 定温熱分解生成物の X 線回折図形

(図中の左肩の数字 1, 2, 3 はそれぞれ、分解温度 100, 200, 250°C を表す)

回折線はまったくなく、250°C の分解生成物に NiO の微弱な回折線が認められるのみで、100°C および 200°C の分解生成物は NiO の回折線もまったくなく、回折角 (2θ) 6～14 の低角度にブロードなピークが認められるのみで X 線的に無定形状態である。

したがって、図 3-(3) の新しい相は、無水物の結晶化ではなく新化合物と考えられる。そして、この中間化合物は、試料充てん層の厚さ 1mm の薄層では生成しても X 線的に無定形状態で存在するか、または不安定で直ちに分解して X 線的に現われないものと考えられる。表 1 に 280～350°C の温度範囲の減量 % と 400～500°C の温度範囲の減量 % に若干の相違が認められるが、低温分解生成物は生成 NiO に空気中の酸素が吸着して結晶構造の変化を伴うことなく、 Ni_2O_3 に近い組成となり、高温分解生成物は NiO の組成をもつという報告¹⁾がある。

3・6 中間化合物の確認

3・6・1 質量分析 酢酸ニッケル 4 水和物の熱分解反応により発生する気体生成物から分解の機構を考察するために、4 水和物 100mg を用いて、真空中 (1mmHg 以下) で 450°C まで加熱し、減量が認められなくなるまで 30 分間 450°C に保って、発生気体を捕集して質量分析を行なった。表 2 に、その質量スペクトルを示す。

表 1 4 水和物の加熱温度と減量

加熱温度 (°C)	減 量 (%)	加熱温度 (°C)	減 量 (%)
60	1.5	250	39.0
70	25.5	280	67.6
80	25.8	300	68.6
100	29.2	350	68.7
120	29.8	400	69.7
150	32.1	450	70.6
200	33.1	500	69.9

*5 中間化合物の特徴回折線は、 $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) 線による回折角 2θ (°), 7.5, 8.35, 11.3 (いずれもきわめて強い), 15.2, 15.6, 20.5, 21.9, 24.2, 24.7, 26.8 (いずれも中程度の強さ), 12.6, 17.0, 17.6, 18.5, 21.5, 26.3, 27.6, 27.9, 28.7, 29.7, 30.0, 31.1, 31.7, 33.6, 33.8, 34.6, 35.4, 36.3, 38.0, 38.8, 39.6, 39.9, 40.5, 41.5, 41.9, 42.7, 44.8, 46.9 (いずれも弱い) のところに現われる。

表 2 質量スペクトル

m/e	第 1 回 パターン係数	第 2 回 パターン係数	m/e	第 1 回 パターン係数	第 2 回 パターン係数
12	22.01	10.67	30	4.47	0.44
13	3.73	2.00	31	25.94	0.57
14	79.85	10.66	32	246.26	17.11
15	37.31	28.26	37	3.73	2.71
16	102.61	27.15	38	3.73	2.71
17	356.34	72.04	39	5.59	4.23
18	1375.00	267.56	40	23.50	3.11
19	4.85	0.88	41	3.73	2.71
20	7.46	0.93	42	8.95	7.51
22	7.46	2.88	43	100.00	100.00
25	2.98	1.37	44	358.58	220.80
26	7.46	5.77	45	5.97	3.22
27	9.32	7.68	46	2.98	1.37
28	766.79	62.00	58	26.11	23.55
29	28.35	5.11	60	0	0

2 回とも、アセトン、炭酸ガス、水がほとんど大部分であり、酢酸は全然なく、水素、一酸化炭素、エチレンなどもほとんど認められなかった。炭酸ガス、アセトン、水の親ピーク（それぞれ $M/l=44, 43, 18$ である）の相対比が (358.58 : 100.00 : 1375.00 および 220.80 : 100.00 : 267.56) 相当異なる値を示すが、水、アセトンのように凝縮しやすい液体は、実験条件により、器壁、ゴム管などの常温部分に凝縮するために、正確に定量的な結果を表わさないものと考えられる。

固体生成物は、第 1 回は、多量のニッケル金属と少量の NiO 、第 2 回はニッケル金属のみであった。第 1 回は管内の残留空気が相当量あったので、ニッケル金属が NiO に酸化されたために NiO が一部混在したものと考えられる。

つぎに、4 水和物と同じ条件で中間化合物の熱分解による発生気体の質量分析を行なったが、炭酸ガス、アセトン、水がほとんど大部分であり、4 水和物の第 2 回目と近似したパターン係数を示し、酢酸はまったくなく、水素、一酸化炭素、エチレンなどの副生ガスもほとんど認められなかった。固体生成物はニッケル金属のみであった。したがって、中間化合物が酢酸根を有することは明らかであり、(1) $mNi(CH_3COO)_2 \cdot nNiCO_3$ 、(2) $mNi(CH_3COO)_2 \cdot nNiO$ のいずれかの組成を有すると推定される。

3・6・2 赤外分光分析 中間化合物が、炭酸根を有するか否かを赤外分光分析で検討する。

酢酸ニッケル 4 水和物、中間化合物、炭酸ニッケル、炭酸ニッケルと酢酸ニッケル 4 水和物の混合試料 (mol 比 1 : 1) の赤外吸収スペクトルを図 7 に示す。

図 7 赤外吸収スペクトル

(図中左肩の 1, 2, 3, 4 の数字は、それぞれ、 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、中間化合物、 $NiCO_3$ 、 $NiCO_3 + Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ の混合試料 (mol 比 1 : 1) を表わす)

遊離の CO_3^{2-} イオンは $1450(cm^{-1}) \sim 1410(cm^{-1})$ に非常に強い吸収と、 $880(cm^{-1})$ に中程度の吸収を示す。遊離の CH_3COO^{-} イオンは $1578(cm^{-1})$ と $1425(cm^{-1})$ に C-O 結合の伸縮振動の強い吸収を示す。そして、この C-O 結合の伸縮振動の波数の分

離は、結合する金属イオンの種類によって、かなり異なることが報告⁵⁾ されている。 CH_3COO^{-} イオンと CO_3^{2-} イオンの最強吸収帯は重複する状態となるが、前者は先端が鋭く分離し、後者は先端の分離はきわめてわずかで幅広い 1 本のピークとなり、識別は容易である。

図から、中間化合物の最強吸収帯の位置および強度は、炭酸ニッケルおよび混合試料のそれと著しく異なる様相を呈し、先端が鋭く分離して、酢酸ニッケル 4 水和物のそれとときわめて近似し、 $1420(cm^{-1})$ と $1560(cm^{-1})$ の付近に最強の吸収を示す。したがって中間化合物は、分子構造中に、酢酸根は包含するが、炭酸根は含まないと考えられる。中間化合物は、質量分析による 2 種類の推定分子式から判断して、 $mNi(CH_3COO)_2 \cdot nNiO$ の組成をもつと推定される。

中間化合物は、 $3200(cm^{-1}) \sim 3600(cm^{-1})$ の波数のところに、O-H 伸縮振動の幅広い吸収帯が認められるので、空気中からの水分の強い吸着が考えられる。

3・6・3 発光分光分析 酢酸ニッケルに含まれる他の金属不純物含有量の概略値を知るために、Al, Sb, Cd, Ca, Co, Cu, Ga, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Si, Ta, Zn, Zr, Ba, Be, Bi, Sn, Cr の 21 種類の元素について検定を行ない、Al, Sb, Cd, Ca, Cu, Fe, Pb, Mg, Si, Zn の 10 種類の元素が検出された。そして、含有量は、Al, Fe, Pb, Si は $0.1 \sim 0.01\%$ 、Sb, Cd, Ca, Cu, Mg, Zn は $0.01 \sim 0.001\%$ であることが検量曲線から推定された。

3・6・4 化学分析 中間化合物は、 $mNi(CH_3COO)_2 \cdot nNiO$ の組成をもつとの予測はついたが、定性的に CH_3COO^{-} イオンと CO_3^{2-} イオンの分析を行なった。

中間化合物を水に溶解すると、緑黒色の沈殿を生じ、溶液は緑色透明となる。この水溶液に 1N 塩酸を加えると沈殿は溶解するが、炭酸ガスの発生はほとんどなく、炭酸根 (CO_3^{2-}) は含まないと考えられる。溶液を中性で $FeCl_3$ を滴下すると、暗赤色の溶液となるが、水で薄めて煮沸すると赤褐色の沈殿 $Fe(OH)_2(CH_3COO)$ を生ずる。したがって、溶液中に CH_3COO^{-} イオンを含むことは明らかである。

さらに、緑黒色の沈殿をろ過して、その X 線分析を行なった。その結果を図 8 に示す。図から、X 線的に無定形状に近い回折図形であるが、回折角 (2θ) 37° および 43° の近辺に微弱な幅広い回折線が認められる。したがって、緑黒色の沈殿は微粉末状の NiO と推定される。

図 8 沈殿生成物の X 線回折図形

つぎに、試料を 0.1N 塩酸に溶解してイオン交換樹脂 Amberlite IR 120 により、Ni 金属と酢酸根の分離を行ない、Ni 金属および酢酸根の定量を行なった結果を表 3 に示す。

- 5) K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, J. Phys. Chem., 79, 4904 (1975).

表 3 中間化合物の定量

原子、酸根および分子	Ni 金属	CH ₃ COO ⁻	0 (NiO として計算により求める)	(空気中よりの吸着水) H ₂ O	計
wt %	34.42	52.75	2.16	10.5	99.83
原子、酸根および分子数の比	1	1.5408	0.23	0.995	

表から、中間化合物は、 $10\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{NiO}$ の組成をもつと推定される。

中間化合物は、かなりの吸湿性を有し、吸湿による水分の含有量は、調製後の大気との接触時間および大気中の湿度により、かなり変動するものと考えられる。

定量分析に用いたものと同じ試料を使用して、重量分析を行ない、 450°C で定温加熱して、50mg の中間化合物から生成 NiO 21.7mg を得た。原試料より水分 10.5% を差し引いて、仮想的な分子量を算出すると 154.03 となり、表 3 の定量分析の誘導式 ($10\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{NiO}/13$) から求めた仮想的な分子量 153.24 と比較すると 1% の範囲内において一致し、矛盾しないものとなる。

4 考 察

酢酸ニッケル 4 水和物を、試料充てん層の厚さ 2mm 程度の薄層で熱分解をすると、(1) 高真空中ではニッケル金属のみ、

(2) 低真空中では多量のニッケル金属と少量の NiO 、(3) 空気中では多量の NiO と少量のニッケル金属、を生成する。いずれの場合も、 Ni_3C の生成は認められない。

酢酸ニッケル 4 水和物を、試料充てん層の厚さ 20mm で、空気中で示差熱分析をすると、第 4 吸熱ピークで、空気中の酸素の拡散し難い下部半分試料には、多量の Ni_3C とニッケル金属が生成する。厚さ 20mm で、真空中で熱分解を行なうと、大量の

Ni_3C とニッケル金属が生成して、 NiO はほとんど認められない。

以上の事実から、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の熱分解の機構として、

の三つの分解反応により、まず、金属ニッケルの生成が考えられる。そして、試料充てん層が厚い場合 (20mm) には、生成アセトンが直ちに系外に拡散できないために、層内におけるアセトンの分圧が増大して、活性な生成ニッケル金属と反応して、副反応として、

の二つの式に示されるように、炭化ニッケルが生成するものと考えられる。したがって、試料充てん層が厚い場合 (20mm) でも、DTA 装置を窒素ボンベに接続して、流速を大きくして多量の窒素ガスを通じて、DTA を行なうと多量のニッケル金属が生成して、 Ni_3C の生成量は著減する。窒素ガスにより生成アセトンが系外に迅速に拡散するので、層内のアセトンの分圧が減少するためと考えられる。

したがって、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の空気中の熱分解は、4 水和物 $\rightarrow$ 0.5 水和物 $\rightarrow$ 無水物 $\rightarrow 10\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{NiO} \rightarrow \text{Ni 金属} \rightarrow$

(昭和 41 年 4 月 2 日、日本化学会第 19 年会で一部講演)

終りに臨み、発光分光分析に東京工大教授佐藤正雄氏、X 線分析に加藤誠軌氏、質量分析に桜井季晴氏、赤外分光分析に前田史朗氏の御協力を頂いたことをこの機会に深く感謝致します。