黒鉛硝酸塩層間化合物の分解

稲垣道夫*

Decomposition of Graphite-Nitrate Lamellar Compound

by

Michio Inagaki

(State University of New York at Buffalo)

The decomposition processes of graphite-nitrate and graphite-bisulfate lamellar compounds were found by the X-ray diffraction method to be different from each other. The first stage lamellar compound of graphite-bisulfate decomposed to the mixed stage of the second and third stages, and the further decomposition was observed as a gradual shift of (001) diffraction lines. On the other hand, the second stage lamellar compound of graphite-nitrate decomposed to the mixed stage of the third and fourth stages, and then decomposed to the residue compound directly. The third stage itself decomposed to the residue compound directly. There were no intermediate stages between the third or fourth stage lamellar compound and the residue compound. The decomposition of the graphite-bisulfate lamellar compound seemed to be caused from the decrease of the concentration of sulfuric acid by the absorption of water vapor, but the decomposition of graphite-nitrate to be caused from the vaporization of nitric acid.

1. 緒 言

前報¹⁾では黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の分解過程が従来いわれているような1, 2, 3, ... ステージと各ステージを追って進む、いわゆる“peculiar step-wise”^{2)3)註)}ではなく、混合ステージを通して進む、たとえば第1ステージから第2と第3ステージの混合ステージ(以下(2+3)混合ステージなどと記す)へと分解が進むこと、さらに層間化合物の分解生成物、すなわち残留化合物⁴⁾から減圧および加熱処理によって層間化合物を得ることができることを報告した。その後、黒鉛酸性硫酸塩層間化合物と同一分類に従来いわれている黒鉛硝酸塩層間化合物について同様の検討を行なった結果、その分解過程は酸性硫酸塩のそれとは異っていることが解った。ここでは酸性硫酸塩と比較しながら硝酸塩層間化合物の分解過

程を記し、さらにその機構について考察した。

2. 実験および結果

高純度化したセイロン産天然黒鉛を発煙硝酸中に浸漬すると、膨潤し、層間化合物を生ずる。これを一昼夜ほど室温に放置した後、X線回折計(ノレルコ)用ガラスホルダー上に取り出して、時間の経過に伴うX線回折図形の変化を測定した。結果の一例をFig. 1に示す。発煙硝酸中で生成する層間化合物はRüdorff⁵⁾の報告した面間隔から第2ステージのものであると同定された。この第2ステージの層間化合物は空气中に放置することによって(3+4)混合ステージに分解する。第2ステージが全て分解し、その回折線が消失した後、この混合ステージは直接残留化合物に分解する。発煙硝酸中でも時には第3ステージの層間化合物の生ずることがあった。第3ステージの層間化合物は空气中に放置することによって、中間のステージを経ることなく直接残留化合物に分解した(Fig. 2)。Fig. 2には第3ステージの層間化合物の(008)および(0010)回折線を同時に示した。第3ステージから残留化合物への分解の途中に中間のステージがもし生成しているのならば残留化合物の(002)と

* State University of New York at Buffalo.

現在は名古屋大学工学部

註) 例えば第2ステージ(2黒鉛層おきに H_2SO_4 と HSO_4^- の層がある)から第3ステージ(3黒鉛層おき)へ分解するためには黒鉛層間にある H_2SO_4 と HSO_4^- とがいったん全部でて、再び3層毎に入り直す必要があり、その意味で“peculiar”と彼等は呼んだ。

Fig. 1 Decomposition Process of Graphite-Nitrate Lamellar Compound (2nd-stage)

Fig. 2 Decomposition Process of Graphite-Nitrate Lamellar Compound (3rd-stage)

第3ステージの(008)回折線および(0010)回折線の間に各々1本の回折線ピークが見られるはずである(たとえば第5ステージが生じているならば $2\theta \approx 25.2^\circ$ および 29.5°)。なお、Fig. 1 および 2 では必ずしも明確に示されていないが、このようにして得た硝酸塩残留化合物は原試料黒鉛よりも高角側に(002)回折線を持っている⁵⁾。この残留化合物の構造など詳細な点は別に報告する予定である。

これに対して黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の場合は、前報¹⁾のように、分解は第1ステージから混合ステージを通りながら順次高次のステージに進み、(2+3)混合ステージ以上では分解は単なる図形のシフトとして観測される。そして最終的に残留化合物となる。Fig. 3に濃硝酸を少量加えた濃硫酸中で作った第1ステージの層間化合物を空气中に放置して分解させた場合の回折図形の変化を示した。¹⁾

Fig. 3 Decomposition Process of Graphite-Bisulphate Lamellar Compound (1st-stage)

酸性硫酸鉛層間化合物の分解はきわめて急速で、第1ステージから(2+3)混合ステージへの分解は10分以内で終わってしまった。そして、高次のステージにゆくほど分解はゆっくりとなるが第1ステージから残留化合物までの分解は数時間以内で終了してしまった。硝酸塩層間化合物の分解はこれに比べればはるかに遅く、第2ステージは発煙硝酸中から取り出しても大約3時間ほど安定で存在した。最終的に残留化合物にまで分解するには1昼夜を要した。

酸性硫酸塩の場合にはなお硫酸を多量に残している残留化合物を減圧または加熱処理することによって層間化

化合物を得ることができた¹⁾。結果を Table 1 にまとめて示す。これに対して硝酸塩の場合には、層間化合物を空气中で分解して得た残留化合物を減圧下に1時間保った時第4ステージの層間化合物が得られた。しかし減圧下加熱処理をした場合には単なる残留化合物しか得られなかった。

Table 1 Formation of Lamellar Compound from Residue Compound

GRAPHITE-BISULPHATE

evacuation 1hr	3rd-stage lamellar compound
100°C, 2 min	2nd-stage "
200°C, 2 min	2nd-stage "
250°C, 2 min	3rd-stage "
>300°C	residue compound

GRAPHITE-NITRATE

evacuation 1hr	4th-stage lamellar compound
>100°C	residue compound

3. 考 察

一般に黒鉛と酸が反応して生成する層間化合物はきわめて分解し易く、充分の量の酸が共存する時にのみ安定で、酸から分離することは不可能である。Rüdorff²⁾は酸性硫酸塩層間化合物をピロ燐酸の懸濁液として濃硫酸から分離し得たと報告している。本実験では濃硫酸または堯煙硝酸から層間化合物を空気中に取り出して、その分解過程をX線的に追跡したが、酸性硫酸塩と硝酸塩では異っていることが明らかとなった。酸性硫酸塩の場合、層間化合物の分解は主として共存濃硫酸が空气中的水分を吸収し、その濃度が下がるために、その濃度と対応したステージの層間化合物に分解するものと考えられる。従って分解は順次段階的(Rüdorff²⁾, Riley³⁾の云うような“peculiar step-wise”ではないにしても)に進む。事実、ガラスホルダー上で分解過程を追跡する途中で硫酸液量が増し、時々濾紙で吸い取ってやる必要があ

った。これに対して硝酸塩の場合、分解は硝酸が蒸発して共存硝酸がなくなっていくことによると考えられ、反応物が無くなるために第3～第4ステージから直接残留化合物に分解するものであろう。分解途中で試料は見掛上乾いた状態で、酸性硫酸塩の場合のように酸液があふれるようなことは全くなかった。

残留化合物から層間化合物が生成する機構も上と全く同様に考えられる。すなわち酸性硫酸塩の場合、減圧、加熱処理によって残留化合物中で粒間などに存在していた硫酸中の水分がうばわれて、その濃度が上り、黒鉛はその濃度に対応するステージの層間化合物に変る。したがって残留化合物中の硫酸の黒鉛に対する量によって生成層間化合物のステージが決まると考えられる。充分水洗し、残存硫酸量が少いと考えられる残留化合物からは同じ処理によっても層間化合物が得られなかったこと¹⁾は上の考えを裏付けるものであろう。そして250°C以上に加熱処理した場合は硫酸自体が蒸発するために、もはや残留化合物しか得られなかったものであろう。これに対して硝酸塩の場合、減圧下加熱処理によっても層間化合物が得られず、これは硝酸が蒸発し去るためであろう。減圧処理によって第4ステージの層間化合物が得られたのはむしろ偶然で、硝酸濃度が上ったためであろう。

本研究について御助言いただいた Prof. S. Mrozowski および野田稻吉教授に感謝の意を表します。

引用文献

- 1) M. Inagaki, Carbon, 4, 137(1966)
- 2) W. Rüdorff, Z. Physik. Chem., B45, 42(1939)
- 3) H. L. Riley, Fuel, 24, 8(1945)
- 4) G. R. Hennig, J. Chem. Phys., 19, 922 (1951)
- 5) M. Inagaki, Carbon (in the press)