

氏 名	朴 一 鉉 パク イル ヒョン
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 411 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Thermal Decomposition of Ammonium Salts of Transition Metal Oxyacids (遷移金属酸素酸のアモンニウム塩の熱分解)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小寺熊三郎 教 授 可知祐次 教 授 高田利夫

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は4部から成り、内2部はパラモリブデン酸アンモニウム-4水和物の熱分解を、他の2部はクロム酸アンモニウムの熱分解を取り扱ったものである。これらの論文では昇温分解による重量変化、示差熱測定、中間生成物のX線回析による同定、発生気体の質量分析計による分析などの方法を駆使して検討している。

主論文1ではパラモリブデン酸アンモニウム4水和物を1気圧より 10^{-3} Torr までの7段階の雰囲気圧の下に昇温分解してその重量変化を測定している。その結果分解の段階が大気圧下では4段階、真空中では5段階であって、最終生成物は MoO_3 であることを明らかにした。重量減少率およびX線回析により中間段階の生成物を同定するとともに、各段階の分解の活性化エネルギーを求めている。さらに主論文2では真空中での昇温分解の際の発生気体の全圧を測るとともに、その組成をオメガトロン質量分析計で分析した結果、水、アンモニア、窒素および少量の窒素酸化物を確認し、不純物炭素による二酸化炭素および一酸化炭素の生成を認めている。これを熱重量変化の結果と対応して、真空中での第1段階は結晶水の一部の脱離であり、それに続く過程ではアンモニアと水とが 2:1 の割合で脱離するが、最終段階である 300°C 付近からはアンモニアの発生が急激に減少し、代って窒素が生成することを認めている。これは生成したアンモニアが6価の Mo によって酸化される結果と考えられ、従って最終生成物は酸素不足の MoO_3 であることを示している。

主論文3ではクロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムの熱重量分析、示差熱分析および生成物のX線回析による研究を行っている。その結果、クロム酸アンモニウムは4段階を経て分解し、分解の第1段階の生成物は重クロム酸アンモニウムである。従って重クロム酸アンモニウムは3段階を経て分解し、最終生成物 Cr_2O_3 になる。また示差熱分析によると第1段階は吸熱、第2段階以下は発熱である。さらに重量減少およびX線回析を対応させると第2段階の生成物は CrO_3 であるが、第3段階では重量減少ではほぼ CrO_2 に対応しているが、X線では Cr_2O_3 と CrO_3 とに対応する回析線が見られ、単一化合

物であるかどうかは疑問であるとしている。主論文4は生成気体の分析を主としたものである。クロム酸はモリブデン酸とちがって酸化力が強く、最終生成物がCr(III) 酸化物であるため酸化反応が強く関与し、生成気体が複雑である。第1段階はほぼ2:1のアノモニアと水の脱離であるが、詳細に見ると最初は大部分がアノモニアであって、温度の上昇とともに水が増加する。アノモニアの生成はほぼ200°Cで終り、アノモニアが酸化されて生じた窒素および、さらに酸化が進んだ亜酸化窒素の生成が約100°Cから始まる。またCrO₃の分解の過程ではO₂の発生が予想されるが、測定によれば結晶中にNH₃、NH₂、またはN₂が残っている間はこれらの酸化が起り、N₂Oが生成する。また不純物炭素もO₂を消費するため、その生成物の二酸化炭素や一酸化炭素および上述のN₂Oの生成が減少した段階で初めてO₂の発生が見られる。以上の気体の生成と、主論文3の熱重量分析および示差熱分析を対応させて分解機構を論じている。

参考論文1および2は、主論文と同様の方法による酸化チタンおよびメタバナジン酸アンモニウムの熱分解の研究であり、3はプロモペンタアンミンCo(III) 錯イオンの酸化、4はNi(II) シアン錯イオンの水銀滴下電極による還元の研究である。

論文審査の結果の要旨

主論文は4部からなり、内1と2とはパラモリブデン酸アンモニウム4水化物の熱分解、3と4とはクロム酸アンモニウムと重クロム酸アンモニウムの熱分解に関するものである。それぞれ固体の組成および構造の変化、放出される気体の種類および組成の変化を種々の雰囲気圧の下で昇温法で測定し、分解の機構を論じたものである。固相の変化は熱重量分析、微分熱重量分析、示差熱分析によって追跡し、各分解段階の生成物はX線回析によって同定している。この際生成する気体はオメガトロン質量分析計を用いて同定するとともにその組成を決定した。

酸素酸塩の熱分解の研究は今迄に多数行なわれているが、複雑な遷移元素の酸素酸塩を扱ったものは比較的少ない。しかも研究法としては熱重量分析と示差熱分析とが主であって、生成気体については全圧の測定のみが行なわれるのが常であって、質量分析計を用いて生成気体を分析し、その変化を追跡した例は殆んどない。その結果、分解機構の解明が不十分である例がまま見られる。申請者は以上の点を配慮し、上記の諸方法を有機的に組合せて研究した結果、多くの新しい知見を得ている。

すなわち、パラモリブデン酸アンモニウム4水化物については、従来分解は3段階を経て起り、最終生成物MoO₃を生ずるとされていたが、本研究では大気圧下では4段階、10⁻³ Torrの真空中では5段階で起ることを見出している。各段階の中間生成物の組成は重量変化およびX線回析によって定め、放出気体の種類と量とを関連させて分解機構を明らかにしている。また、高温では不純物に起因する二酸化炭素と一酸化炭素の発生を認めているが、これは真空中での最終生成物MoO₃が酸素不足となる原因の一部をなしているものとしている。

クロム酸アンモニウムについては従来昇温分解による研究は殆んどない。本研究によると分解は重クロム酸アンモニウムを生ずる段階を加えて4段階を経て最終生成物Cr₂O₃になる。したがってCrは6価から3価に還元されるため、それに伴う酸化作用が加わって生成物は複雑になる。一般の化学の教科書

ではアンモニアは酸化されてすべて窒素ガスになるように記載されているが、そのように簡単ではない。低温ではアンモニアが発生し、温度が上るに従って水、窒素、亜酸化窒素、二酸化炭素、酸素などが生ずることを明らかにしている。申請者はこれらの生成気体と分解中間生成物とを関連させて分解機構を論じている。また、真空中での最終生成物 Cr_2O_3 はやはり酸素不足化合物であることを示している。

参考論文1は酸化チタンの熱分解、2はバナジン酸アンモニウムの熱分解に関するものであって、主論文と同じ課題に属するものであり、3は Cr(III) 錯イオンの配位アンモニアの水置換の速度論的研究、4は水銀滴下電極による Ni(II) シアン錯イオンの還元応の研究であって、それぞれ価値あるものと認められる。

以上述べたように申請者の論文は遷移元素の酸素酸のアンモニウム塩の熱分解に関して膨大な測定結果より幾つかの新しい知見を得たものであり、無機化学のこの分野の発展に寄与する所が大きい。また、主論文、参考論文を通じて申請者はこの分野における豊富な知識とすぐれた研究能力があることを示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。