

# 加圧下における炭酸マンガンの熱分解\*

本 間 恒 行

山 田 哲 夫

佐 々 木 満 雄

(昭和 45 年 5 月 7 日受理)

## The Effect of Pressure on the Thermal Decomposition for Manganese Carbonate

by Tsuneyuki HOMMA, Tetsuo YAMADA  
and Mitsuo SASAKI

### Abstract

In this paper, we described an experimental study of the effect on the thermal decomposition for manganese carbonate under pressure.

We obtained the T.G.A. curve with the thermobalance for pressure built as a trial. The pressure range in the experiment was 0.1~30 atm under nitrogen, carbon-dioxide, and air.

As the result, the effect of pressure on the thermal decomposition was not found under nitrogen, the initial temperature-of-decomposition became higher and the velocity of weight decreasing became larger with increasing pressure under carbon-dioxide, and the effect of pressure on the oxidation was found under air.

The reaction heat of the thermal decomposition for manganese carbonate is 24.0 kcal/mol, and the activation energies increase gradually with increasing pressures.

### 1. 緒 言

種々の無機塩の熱分解反応についての熱分析に関する研究は、古くから多くの報告があるが、固体—気体系の熱的な反応には化学反応以外の多くの諸因子、例えば固体粒子内のガス拡散、熱移動などが関連して問題が複雑化するために、このような熱的反応についての詳細な説明は未だ充分には行なわれていない。従来、熱分析装置の機能、精度などを検討するための標準物質として用いられている硫酸銅 5 水塩、しゅう酸カルシューム 1 水塩などのような無機塩でさえ、その熱分解機構の詳細は判然としていないのが現状である。

これまでの熱分析の研究では、常圧下または減圧下における化学反応を取扱っているものが多いが、筆者らは、種々雰囲気ガスの加圧下における熱分解を熱重量分析 (T.G.A., D.T.G.)

\* 日本化学会北海道支部大会にて (1969 年 8 月, 室蘭) 講演

による測定結果を主として検討することにより、無機塩の熱分解に対する種々の因子の影響を解明しようと試み、いくつかの無機塩を加圧下で熱分解してそれぞれの熱分解減量曲線を測定した。この報告では、炭酸マンガンの脱二酸化炭素反応について検討を行なった。

炭酸マンガンの熱分解に関する報告としては P. D. Garn<sup>1)</sup> や C. Duval<sup>2)</sup> が熱分解時における空気、特に酸素の動行について検討し脱二酸化炭素と同時に起こる酸化の影響を論じている。炭酸マンガンの熱分解に対する圧力の影響については B. G. Hurd<sup>3)</sup> が 5.5 atm までの加圧下で実験しているが、用いた実験装置から考えて重量変化の応答度がかかなり遅いものと思われる。J. G. Rabatin<sup>4)</sup> は試作した高圧熱天秤を用いて 13 atm の加圧下で実験を行なっているが、1 atm の空気中および 13 atm の二酸化炭素中での実験結果を報告しているのみで、圧力の相違による熱分解の重量変化の比較を検討することは適当ではない。筆者らは、炭酸マンガンの熱分解について 0.1~30 atm の圧力範囲で熱重量曲線を測定し若干の結果が得られたので報告する。

## 2. 実験

使用した高圧熱天秤<sup>5)</sup>は、水で冷却された細い管で連結した2つの耐圧容器内に重量変化測定用の上皿天秤および試料加熱用の環状電気炉をそれぞれ内蔵したもので、重量変化は差動トランス方式により電気的信号に変換して耐圧容器外部にとり出すようになっている。加圧下で、加熱に伴う重量変化を連続的に測定する場合に最も問題になることは、雰囲気ガスの密度変化による浮力変化の影響である。筆者らが用いた装置では、電気的に浮力の値を演算する回路によって、天秤からとり出されたみかけの重量変化信号から浮力変化の影響を補正して真の重量変化を測定している。最終的な秤量精度は、アルゴン雰囲気下 100 atm、温度変化 0~800°C の範囲で ±3 mg であった。実験は昇温速度 5°C/min で所定の一定圧力下で行なった。雰囲気ガスは窒素、二酸化炭素および空気を用い圧力範囲は 0.1~30 atm である。圧力、温度および重量変化（積分値および微分値）は打点式 6 点記録計によって記録した。試料は和光純薬製の特級炭酸マンガン 800 mg を用いた。なお、ポーラログラフによる試料の分析結果は純度 95.5% であったが、X 線解析の結果では他に不純物の存在は認められなかったため、残部は水分と考えられる。

## 3. 実験結果および考察

炭酸マンガンの熱分解減量曲線測定の結果を Fig. 1~3 に示す。Fig. 1 および 2 は窒素および二酸化炭素加圧 1~30 atm、Fig. 3 は空気下 0.1~5 atm の場合である。雰囲気ガスとして空気を用いた場合は、圧縮機の性能および熱天秤内部機構の酸化の問題があるため、最高圧力は 5 atm で行なった。

試料を一定昇温速度で加熱すると約 200°C 近辺までに脱水と考えられる重量減少が認めら

れた後、200°C以上からゆっくりした重量減少が始まる。Fig. 1～2で明らかなように、脱二酸化炭素反応による急激な重量減少は窒素下および空気下では280～290°C、二酸化炭素雰囲気下では約400°Cから認められる。炭酸マンガンの脱二酸化炭素反応における理論減量は38.3%であるが、本実験では窒素下および二酸化炭素下の場合の重量減少は37.3～38.1%となっており理論減量に比べてやや小さい値が得られている。しかし、X線解析の結果では熱分解後の残留物は酸化マンガン ( $MnO$ ) であることが確認されており、脱二酸化炭素反応が進行したことを示している。200～300°Cの温度範囲におけるゆるやかな重量減少の原因についてはいまのところ不明である。

Fig. 1により明らかなように、窒素雰囲気下の場合の炭酸マンガンの熱分解はいずれの圧力の場合もほぼ280°Cで起っている。また、最高減量速度を示す温度は圧力が高くなると僅かに高温側に移行しているのみで圧力の相違による分解減量曲線の異なりはあまり大きくないものと考えられる。これに対して、雰囲気ガスが二酸化炭素の場合には圧力の影響が顕著に認められた。Fig. 2により明らかなように、分解の始まる温度は圧力の高い場合ほど高温側に移行し、減量速度は大きくなっている。炭酸マンガンの熱分解によって生成するガスは二酸化炭素であるから、炭酸マンガンの平衡解離圧が試料界面の二酸化炭素分圧と等しくなる温度で分解反応が始まると考えてよ

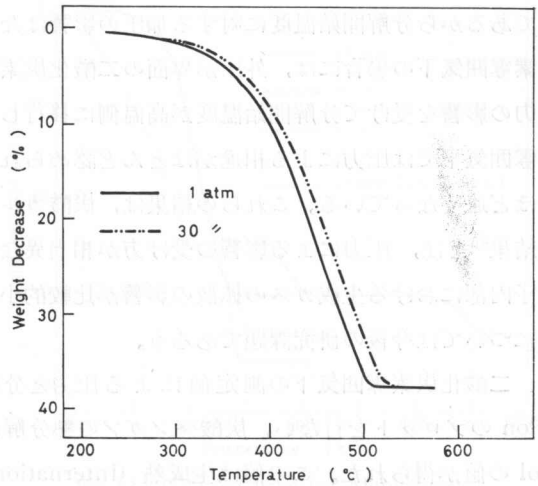


Fig. 1. T.G.A Curve for Manganese Carbonate, under Nitrogen

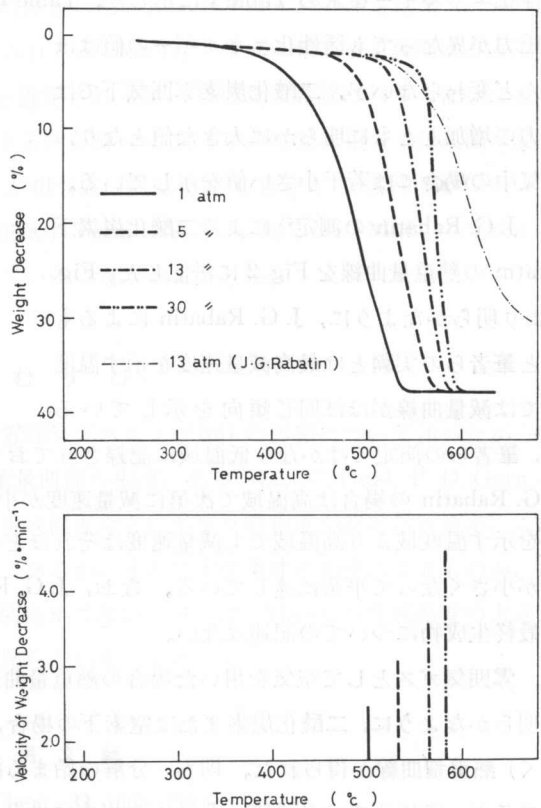


Fig. 2. T.G.A, Curve & D.T.G for Manganese Carbonate, under Carbon Dioxide

いが、窒素雰囲気下では外圧が異なっても反応初期における二酸化炭素の界面分圧はほとんど零であるから分解開始温度に対する加圧の影響はないものと考えられる。これに対して二酸化炭素雰囲気下の場合には、外圧が界面の二酸化炭素分圧とほとんど同じと考えてよいから直接圧力の影響を受けて分解開始温度が高温側に移行して当然であろう。熱分解の減量速度は、窒素雰囲気下では圧力による相違がほとんど認められず、二酸化炭素雰囲気下では圧力の高い場合ほど速くなっている。これらの結果は、炭酸カルシュームや炭酸鉛などを試料に用いた場合の結果<sup>6)</sup>とは、圧力による影響の受け方が相当異なっており、炭酸マンガンの熱分解では固体粒子内部における生成ガスの拡散の影響が比較的小さいのではないかと考えられるが、この原因については今後の研究課題であろう。

二酸化炭素雰囲気下の測定値による圧力と分解開始温度の関係をを用いて Clausius Clapaylon のプロットを行ない、炭酸マンガンの熱分解における反応熱を求めたところ 240 kcal/mol の値が得られた。この値は生成熱 (International Critical Table による) による計算値 23.2 kcal/mol に比べて若干大きな値となっている。なお、B. G. Hurd<sup>9)</sup> の実験値によって求めた反応熱の値は約 21 kcal/mol であった。Arrhenius のプロットにより各反応条件下における活性化エネルギーを求め Table 1 に示した。Table 1 によって明らかなように、窒素雰囲気下では圧力が異なっても活性化エネルギーの値はほとんど変わらないが、二酸化炭素雰囲気下では圧力の増加とともに明らかに大きな値となり、空気中の場合には若干小さい値を示している。

J. G. Rabatin の測定<sup>4)</sup>による二酸化炭素下 13 atm の熱重量曲線を Fig. 2 に併記した。Fig. 2 より明らかなように、J. G. Rabatin によるものと筆者らの実験とは最高減量速度を示す温度域では減量曲線がほぼ同じ傾向を示している

が、筆者らの測定ではかなり低温域に記録されており、また、減量速度はかなり速い。さらに、J. G. Rabatin の場合は高温域で次第に減量速度が小さくなるが、筆者らの場合では最高減量速度を示す温度域より高温域でも減量速度はそれほど小さくならず、反応終了直前で急に減量速度が小さくなって平衡に達している。なお、J. G. Rabatin の報告では 700°C 以上の減量曲線と最終生成物についての記述はない。

雰囲気ガスとして空気を用いた場合の熱重量曲線測定の結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 より明らかなように、二酸化炭素または窒素下の場合と比べてかなり異なった (0.1 atm の場合を除く) 熱重量曲線が得られた。即ち、分解の始まる温度は約 290°C で窒素下の場合とほぼ同じであるが、常圧下では 2 段階、5 atm の場合には 3 段階の反応として認められ、最終段までの重量減少は 33.1% にしかすぎない。これは脱二酸化炭素反応と同時に酸化反応が起って中間

Table 1. Activation Energies of the Thermal Decomposition for Manganese Carbonate (kcal/mol)

Pressure (atm)	Atmosphere		
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Air
0.1	—	—	35
1	34	15	28
5	55	14	26
13	61	—	—
30	83	14	—

生成物としてマンガンの過酸化物が生成し、さらにその過酸化物が熱分解をするという過程を経たためであろう。空気下 5 atm の場合の各段階における生成物は、熱重量曲線による重量減少量および X 線解析の結果から、第 1 段では  $MnO_2$ 、第 2 段が  $Mn_2O_3$ 、最終段では  $Mn_3O_4$  であることがそれぞれ推定された。常圧の空気中での熱分解による最終生成物として P. D. Garn ら<sup>1)</sup> は約 500°C、C. Duval<sup>2)</sup> は 580°C で  $Mn_3O_4$  が生成すると報告しているが、本実験の結果によれば 500°C 近辺の温度域では  $Mn_2O_3$  が生成したのみで 820°C 以上でなければ  $Mn_3O_4$  の生成は認められなかった。J. G. Rabatin ら<sup>4)</sup> の測定による空気下 1 atm の熱分解重量曲線を Fig. 3 に併記した。J. G. Rabatin らの測定結果では  $MnO_2$  の生成と考えられる段階が約 400°C で認められるが、 $Mn_2O_3$  の生成に相当する段階は存在せず

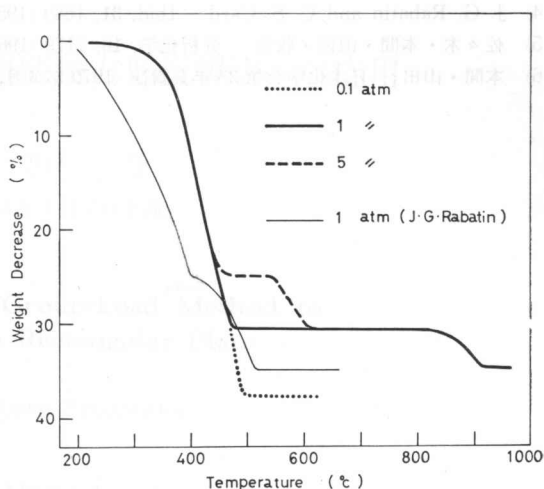


Fig. 3. T.G.A Curve for Manganese Carbonate, under Air

に約 500°C で  $Mn_3O_4$  が生成しているものと推定されるが、生成物の確認に対する記述がないので不明である。本実験の場合、常圧における熱分解では  $MnO_2$  の生成に相当する段階は認められず、480°C 付近まで生成した  $Mn_2O_3$  が相当広い温度範囲で存在した後約 800°C 以上で  $Mn_3O_4$  の生成が認められている。また、空気中 5 atm の場合は、明らかに  $MnO_2$  の生成が認められ、相当広い温度範囲で安定に存在していることが注目される。

#### 4. む す び

以上、炭酸マンガン熱分解に対する雰囲気ガスおよび加圧の影響について述べたが、筆者らの実験と J. G. Rabatin の実験との熱重量曲線の相違、あるいは、C. Duval, P. D. Garn らの報告している熱分解生成物の組成および生成温度などにかかなりの相違が認められるが、これら実験結果の相違が試料の違いによるものであるか、または実条件の相違によるものか、あるいは装置の構造の違いが原因であるかは明らかでない。とくに、 $Mn_3O_4$  の生成温度の大きな違いについては今後の検討にまたなければならないものとする。

#### 引用文献

- 1) P. D. Garn and J. E. Kessler: Anal. Chem., **32**, 1563 (1960).
- 2) C. Duval: Thermogravimetric Analysis, pp. 191-2, Elsevier, New York (1953).
- 3) B. G. Hurd: Anal. Chem., **35**, 1469 (1963).

- 4) J. G. Rabatin and C. S. Card: *Ibid*, **31**, 1689 (1959).
- 5) 佐々木・本間・山田・牧野: *分析化学*, **18**, 1179 (1969).
- 6) 本間・山田: *日本化学会第23年会講演* (1970年3月, 東京).

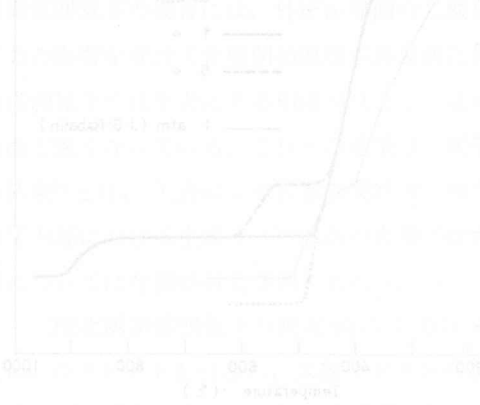


Fig. 1. TGA of  $MnO_2$  prepared by the present method.

Fig. 1. TGA of  $MnO_2$  prepared by the present method. The weight residue (%) is plotted against temperature (°C). The curve shows a stepwise decrease in weight residue as temperature increases, with significant weight loss occurring between 300°C and 500°C.

参考文献

1) J. G. Rabatin and C. S. Card: *J. Appl. Chem.*, **31**, 1689 (1959).  
 2) 佐々木・本間・山田・牧野: *分析化学*, **18**, 1179 (1969).  
 3) 本間・山田: *日本化学会第23年会講演* (1970年3月, 東京).  
 4) J. G. Rabatin and C. S. Card: *J. Appl. Chem.*, **31**, 1689 (1959).  
 5) 佐々木・本間・山田・牧野: *分析化学*, **18**, 1179 (1969).  
 6) 本間・山田: *日本化学会第23年会講演* (1970年3月, 東京).