

# CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> および空気雰囲気下における Cd(OH)<sub>2</sub> の DTA 曲線

土井 章\*<sup>1</sup>, 河田 幹夫\*<sup>1</sup>, 加藤 忠蔵\*<sup>2</sup>

## 1 緒 言

Cd(OH)<sub>2</sub> の熱分解については DTA, TG, 比表面積の測定等により研究されている。Enright (1952)<sup>1)</sup>, Low ら (1965)<sup>2)</sup> は 200~500°C の間に 3 個の吸熱ピークを報告している。しかし Chalyi ら (1961)<sup>3)</sup> は 216°C にピーク温度をもつ 1 段階の分解としている。また Srivastava ら (1967)<sup>4)</sup> は DTA, TG 曲線から Cd(OH)<sub>2</sub> の分解を Cd(OH)<sub>2</sub>→CdO+H<sub>2</sub>O(170~230°C) の形で示している。しかし CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 雰囲気下における DTA 曲線, TG 曲線はまだえられていない。本報告では雰囲気をかえて DTA を行なった場合の変化を調べるため, Cd(OH)<sub>2</sub> の熱分解を CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 空気雰囲気下における DTA, TG 曲線より研究した。

## 2 実験方法

使用した水酸化カドミウムは次のようにして作成した。

Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及び NaOH の各 1N 溶液を煮沸した後, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液に NaOH 溶液を徐々に滴下した。生じた Cd(OH)<sub>2</sub> の沈澱を10日間室温にて熟成した後洗浄, ろ過し 70°C にて乾燥した。TG 曲線から求めた脱水量は 11.9% (理論値 12.3%) であった。

炭酸カドミウムは次のようにして作成した。

Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の 1N 溶液を煮沸しながら10%過剰の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の 1N 溶液を徐々に滴下した。生成した沈澱を熱水にて洗浄し, ウォーターバス上にて乾燥して CdCO<sub>3</sub> を作成した。TG による脱炭酸量は 24.4% (理論値 25.5%) であった。

DTA 装置は島津製マルチサーマノグラフで昇温速度 10°C/min, 感度±100μV/±12.5cm, 標準物質として α-アルミナ, 熱電対は白金-白金ロジウム10%を使用し, 試料ホルダーには常に 300mg 採取した。マイクロ DTA 装置は島津製 DT-20B を使用した。昇温速度は 10°C/min, 感度±100μV/±12.5cm, 標準物質として α-アルミナ, 試料ホルダーには 6mg 採取した。X線回折装置は理学電気製 Geigerflex D, 3F を使用した。

\*1 Akira DOI, Mikio KAWADA 岡山理科大学応用化学科:岡山市宿

\*2 Chuzo KATO 早稲田大学理工学部応用化学科:東京都新宿区西大久保

1) D. P. Enright *O. N. R* No. 13 (1952)

2) M. J. D. Low, A. M. Kamel *J. Phys. Chem* 69 450 (1965)

3) V. P. Chalyi, O. Shor, C. P. Rozhenko *Ukr. Khim. Zh.* 27 3 (1961)

4) O. K. Srivastava, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* 45 579 (1967), *ibid* 45 585 (1967), *ibid* 1375 (1967)

### 3 実験結果および考察

水酸化カドミウムの空気雰囲気下における DTA 曲線は Enright<sup>1)</sup>, Chalyi ら<sup>3)</sup>, Srivastava ら<sup>4)</sup> により与えられているが,  $N_2$ ,  $CO_2$  雰囲気下における DTA 曲線はまだ報告されていない。

$N_2$ ,  $CO_2$ , 空気雰囲気下における DTA 曲線を図 1 に示した。  $N_2$  及び空気雰囲気下における DTA 曲線には各々  $274^\circ$ ,  $269^\circ C$  に  $m_1$  吸熱ピークだけが観察され,  $CO_2$  雰囲気下においては発熱ピークが吸熱ピークの直前にみとめられた。なお, DTA 曲線のピークの重なりのため開始温度が求められない場合があるので, ピーク温度からピークの高さを温度に換算した値を引いて示した。  $N_2$ , 空気雰囲気下における TG 曲線(図 2) では DTA 曲線の吸熱ピークと並行して減量が始まっているが,  $CO_2$  雰囲気下ではかなり高温に移行し,  $m_1$  吸熱ピーク中ではわずかな減量しかみとめられない。DTA 曲線上の各点 a, b, c 点まで加熱した試料の X 線回析の結果, a 点にて  $CdCO_3$  の回折線が現われ b, c 点に行くに従いパターン強度が増大した。c 点における X 線分析の結果を表 1 に示した。これらのことから  $m_1$  吸熱ピーク中にて  $Cd(OH)_2$  の分解反応と並

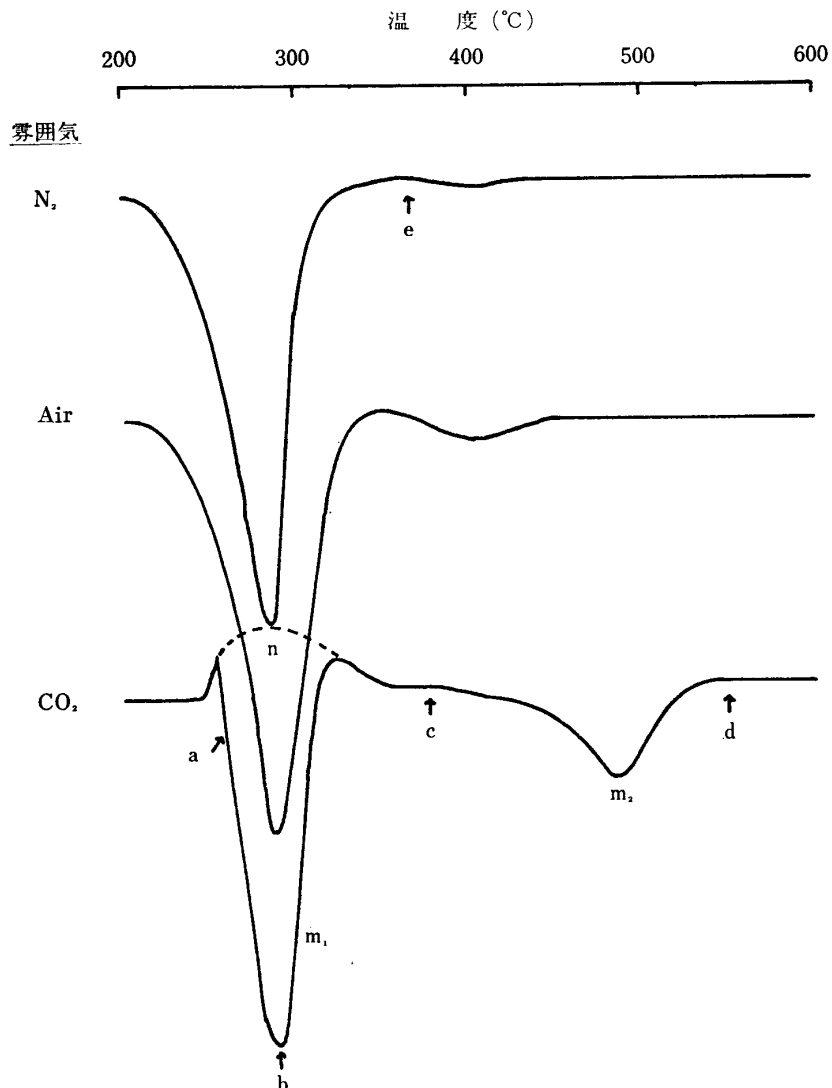


図 1 各雰囲気下における  $Cd(OH)_2$  の DTA 曲線

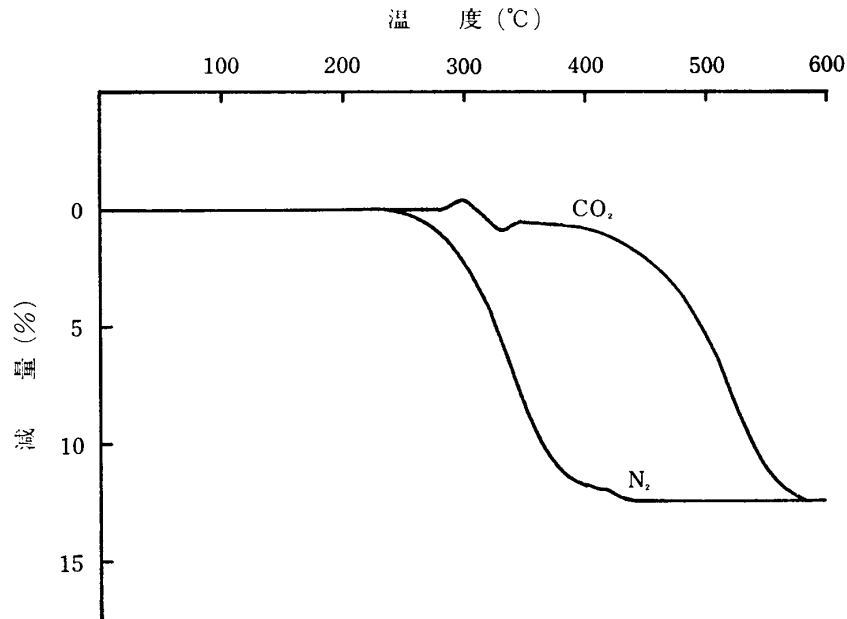
図2 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 雰囲気下における Cd(OH)<sub>2</sub> の TG 曲線

表1 DTA 曲線の c 点 (図1) まで加熱した試料の X 線粉末回折線

d(Å)	I/I	
3.77	30	CdCO <sub>3</sub> (012)
2.94	42	CdCO <sub>3</sub> (104)
2.71	100	CdO (111)
2.46	12	CdCO <sub>3</sub> (110)
2.34	62	CdO (200)
2.06	14	CdCO <sub>3</sub> (202)
1.82	11	CdCO <sub>3</sub> (116)
1.66	58	CdO (220)
1.58	<5	CdCO <sub>3</sub> (122)
1.50	<5	CdCO <sub>3</sub> (214)
1.47	<5	CdCO <sub>3</sub> (208)
1.41	45	CdO (311)
1.36	46	CdO (222)
1.26	<5	CdCO <sub>3</sub> ( <sup>128</sup> / <sub>306</sub> )
1.17	<5	CdO (400)
1.08	23	CdO (331)
1.05	<5	CdO (420)
0.958	<5	CdO (422)
0.902	<5	CdO (511)

行して CO<sub>2</sub> 付加反応が生じているものと考えられる。即ち脱水反応により生成した CdO が雰囲気中の CO<sub>2</sub> と反応して CdCO<sub>3</sub> が形成されるものと思われた。故に n 発熱ピークは CdO + CO<sub>2</sub> → CdCO<sub>3</sub> に基因するものと考えられ、発熱と吸熱が競合している結果として一部発熱が残ったものと思われる。従って CO<sub>2</sub> 雰囲気中での m<sub>1</sub> 吸熱ピークは N<sub>2</sub>、空気中のものより弱まったものと思われた。d 点における X 線回折結果では CdO だけの回折線が現われ、m<sub>2</sub> 吸熱ピークは n 発熱ピークにより形成された CdCO<sub>3</sub> の分解によるものと思われた。TG 曲線にも CO<sub>2</sub> 放出による減量が観察される。e 点と c 点の X 線回折による CdO の (200) 反射のピーク面積を比較すると、CO<sub>2</sub> 中のピーク面積は N<sub>2</sub> 中のものの 47% であった。CO<sub>2</sub> 中の TG 曲線 (図2) では脱水が生じて減量し、生じた CdO が脱水と並行しながら CdCO<sub>3</sub> に変わり始め、この際 H<sub>2</sub>O より CO<sub>2</sub> が重いため増量している。しかし CdO の全てが CdCO<sub>3</sub> に変わるわけではなく、TG 曲線から変化割合を求めてみると 46.7% となり、これは X 線回折の結果と一致する。これらのことは CO<sub>2</sub> ガスを試料の上部で流しているため、試料ホルダーの上部では CO<sub>2</sub> と十分に接触して CdO が CdCO<sub>3</sub> に変わり得るが下部では CO<sub>2</sub> が侵入しにくく CdCO<sub>3</sub> の形成が困難になるのではないかと考えられた。それ故 CO<sub>2</sub> 付加が脱水反応より遅れるため減量し、次に脱水反応が終りに近づくため

行して CO<sub>2</sub> 付加反応が生じているものと考えられる。即ち脱水反応により生成した CdO が雰囲気中の CO<sub>2</sub> と反応して CdCO<sub>3</sub> が形成されるものと思われた。故に n 発熱ピークは CdO + CO<sub>2</sub> → CdCO<sub>3</sub> に基因するものと考えられ、発熱と吸熱が競合している結果として一部発熱が残ったものと思われる。従って CO<sub>2</sub> 雰囲気中での m<sub>1</sub> 吸熱ピークは N<sub>2</sub>、空気中のものより弱まったものと思われた。d 点における X 線回折結果では CdO だけの回折線が現われ、m<sub>2</sub> 吸熱ピークは n 発熱ピークにより形成された CdCO<sub>3</sub> の分解によるものと思われた。TG 曲線にも CO<sub>2</sub> 放出による減量が観察される。e 点と c 点の X 線回折による CdO の (200) 反射のピーク面積を比較すると、CO<sub>2</sub> 中のピーク面積は N<sub>2</sub> 中のものの 47% であった。CO<sub>2</sub> 中の TG 曲線 (図2) では脱水が生じて減量し、生じた CdO が脱水と並行しながら CdCO<sub>3</sub> に変わり始め、この際 H<sub>2</sub>O より CO<sub>2</sub> が重いため増量している。しかし CdO の全てが CdCO<sub>3</sub> に変わるわけではなく、TG 曲線から変化割合を求めてみると 46.7% となり、これは X 線回折の結果と一致する。これらのことは CO<sub>2</sub> ガスを試料の上部で流しているため、試料ホルダーの上部では CO<sub>2</sub> と十分に接触して CdO が CdCO<sub>3</sub> に変わり得るが下部では CO<sub>2</sub> が侵入しにくく CdCO<sub>3</sub> の形成が困難になるのではないかと考えられた。それ故 CO<sub>2</sub> 付加が脱水反応より遅れるため減量し、次に脱水反応が終りに近づくため

再び増量している。さらに高温になると  $\text{CdCO}_3$  の分解による減量が始まっている。

図1に示した DTA 曲線は試料を 300mg 採取し、試料と雰囲気との接触が不十分になると思われたので採取量を 6mg にしたマイクロ DTA を行なった。

$\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  雰囲気下における  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  のマイクロ DTA 曲線を図3に示した。 $\text{CO}_2$  雰囲気下におけるマイクロ DTA 曲線には図1の場合と異なり発熱ピークが現われていない。しかし  $\text{N}_2$  雰囲気

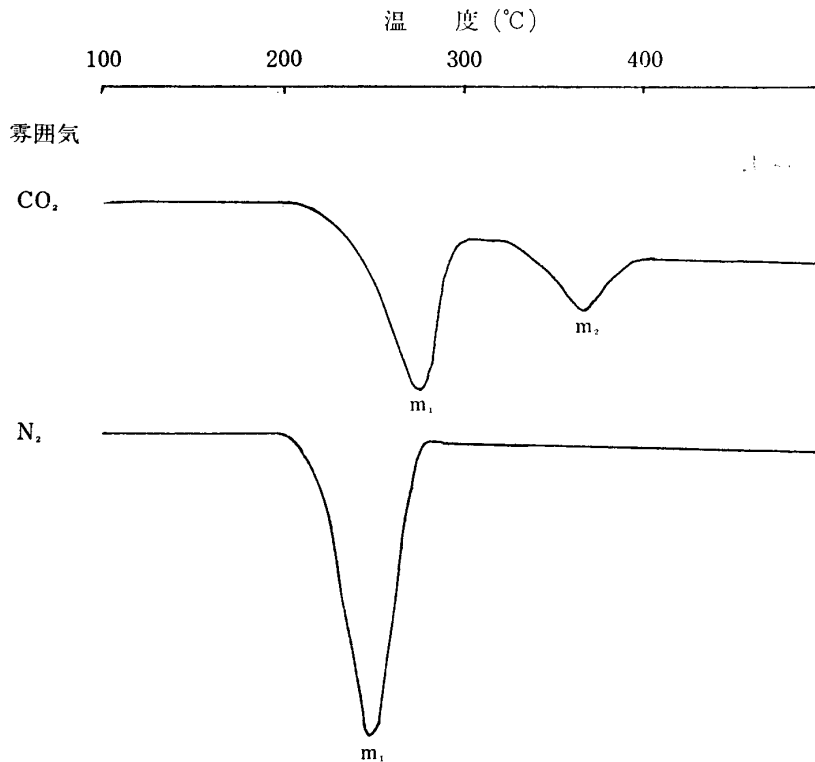


図3  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  雰囲気下における  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  のマイクロ DTA 曲線

下のマイクロ DTA 曲線の場合に比べ  $\text{CO}_2$  雰囲気下では  $m_1$  吸熱ピークがかなり弱まっている。図1の場合と同様に  $\text{N}_2$  雰囲気下では観察されない  $m_2$  吸熱ピークが  $\text{CO}_2$  雰囲気下で現われている。これらのことから発熱と吸熱が競合している結果発熱ピークが消失したものと思われた。

$\text{Cd}(\text{OH})_2$  を  $\text{N}_2$  雰囲気中で  $270^\circ\text{C}$  の一定温度にて減量が終了するまで保ち (3時間), すみやかに  $\text{CO}_2$  雰囲気に変え  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度にて加熱した。しかし  $\text{CO}_2$  付加は全く観察されなかった。この場合  $\text{CO}_2$  付加反応が生じなかった理由として次の2つの事が考えられる。(1)  $\text{N}_2$  中にて調製した  $\text{CdO}$  の X線分析の結果結晶度のよい  $\text{CdO}$  が形成されたため  $\text{CO}_2$  の付加反応が生じにくくなった。(2)  $\text{N}_2$  中にて完全に分解した  $\text{CdO}$  を別にとり出し  $\text{CO}_2$  中にて加熱した。この場合水蒸気は存在しないため  $\text{CO}_2$  付加反応が生じなかったものと考えられる。(1)の効果を調べるため瞬間圧変化装置<sup>5)</sup> (分解温度にて試料を加圧下より瞬間的に真空中に飛散せしめる装置) を用いて  $270^\circ\text{C}$  にて瞬間的圧変化を行ない瞬間的に脱水反応を終了させた試料を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  にて  $\text{CO}_2$  中で加熱した場合の TG 曲線を図4に示した。この瞬間的圧変化を行なった試料の非

5) 加藤忠蔵・土井 章・藤取 靖早大理工研報, 42, 43 (1968)

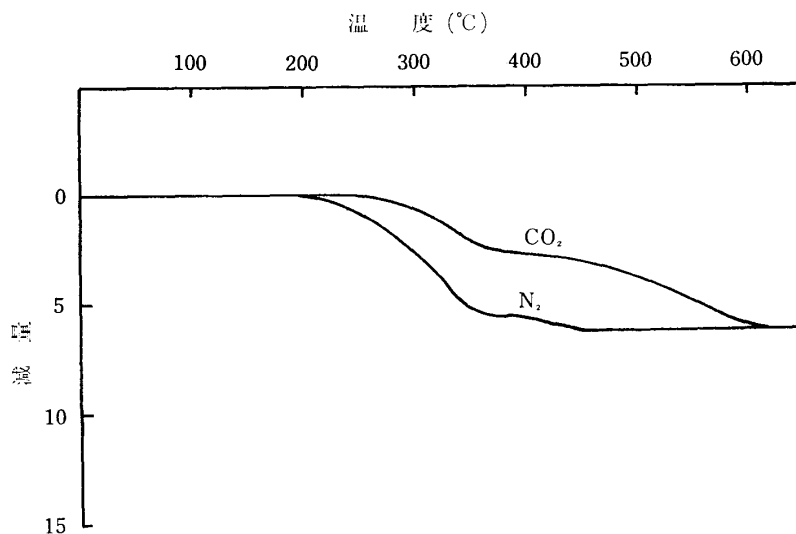


図4 瞬間的圧変化を行なった試料の各雰囲気下における TG 曲線

分解率は 41.4 %, CO<sub>2</sub> 付加率は 27.4 %であった. 残存 Cd(OH)<sub>2</sub> に対する付加率に換算してみると 65.7%となり, 原試料 Cd(OH)<sub>2</sub> の場合の付加率 46.7%よりかなり大きな値となった. 従っ

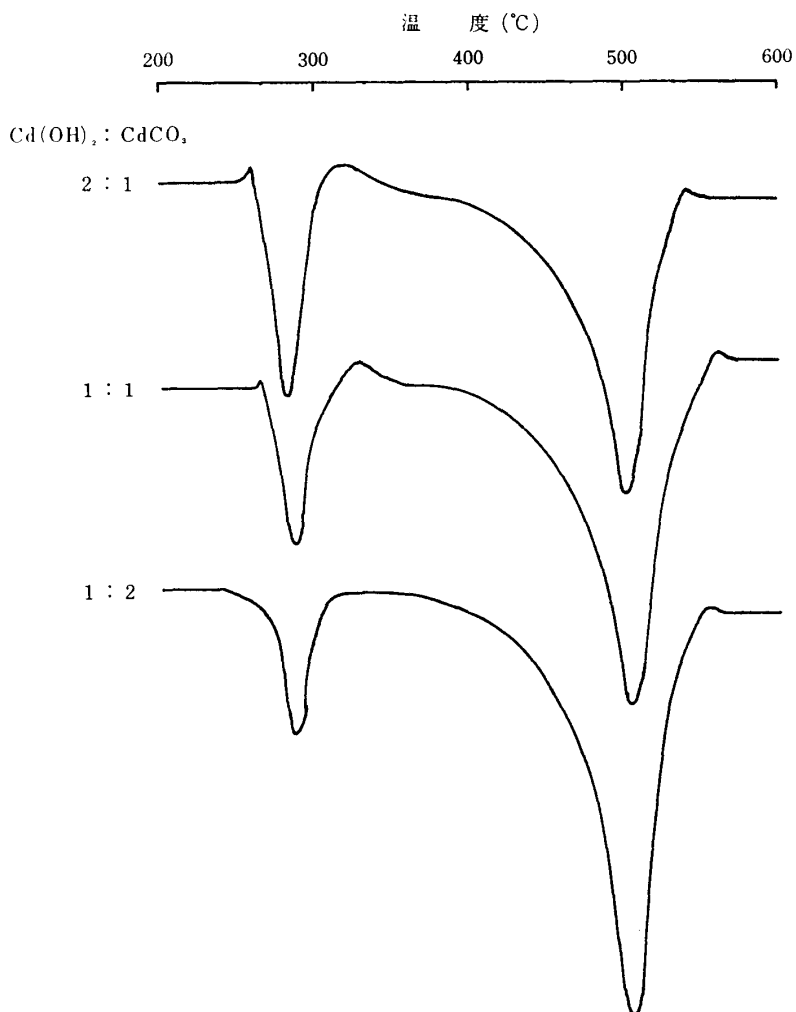


図5 CO<sub>2</sub> 雰囲気中における Cd(OH)<sub>2</sub>, CdCO<sub>3</sub> 混合試料の DTA 曲線

て瞬時的圧変化により分解した生成物  $\text{CdO}$  にも  $\text{CO}_2$  付加反応が生じたものと考えられた。これらの事から  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の分解の際無定形  $\text{CdO}$  が形成され、これが  $\text{CO}_2$  と反応して  $\text{CdCO}_3$  を形成するものと思われた。

$\text{N}_2$  雰囲気下における DTA 曲線 (図 1) には  $400^\circ\text{C}$  付近にわずかな吸熱ピークがみとめられる。TG 曲線 (図 2) にも  $400\sim 450^\circ\text{C}$  間にわずかな減量がみとめられる。空気雰囲気下における DTA 曲線ではこの吸熱ピークは増大しており、この事から  $\text{N}_2$  で置換してもわずかな  $\text{CO}_2$  が雰囲気中に残存し、この  $\text{CO}_2$  が  $\text{CdO}$  と反応して  $\text{CdCO}_3$  を形成したと考えられる。 $400^\circ\text{C}$  までの減量が 11.8% であり、 $450^\circ\text{C}$  までの全減量は 12.25% となり  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の理論値 12.3% に近づいている事は上の事を裏付けている。しかし原試料に X 線分析にもかからないほどの少量の  $\text{CdCO}_3$  が形成されている可能性もある。従って  $\text{CdCO}_3$  の存在が  $\text{CdO}$  と  $\text{CO}_2$  の反応に及ぼす影響を調べるため  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  と  $\text{CdCO}_3$  の混合試料を作成した。

各混合試料の DTA, TG 曲線を図 5, 6 に示した。2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 の各混合試料中

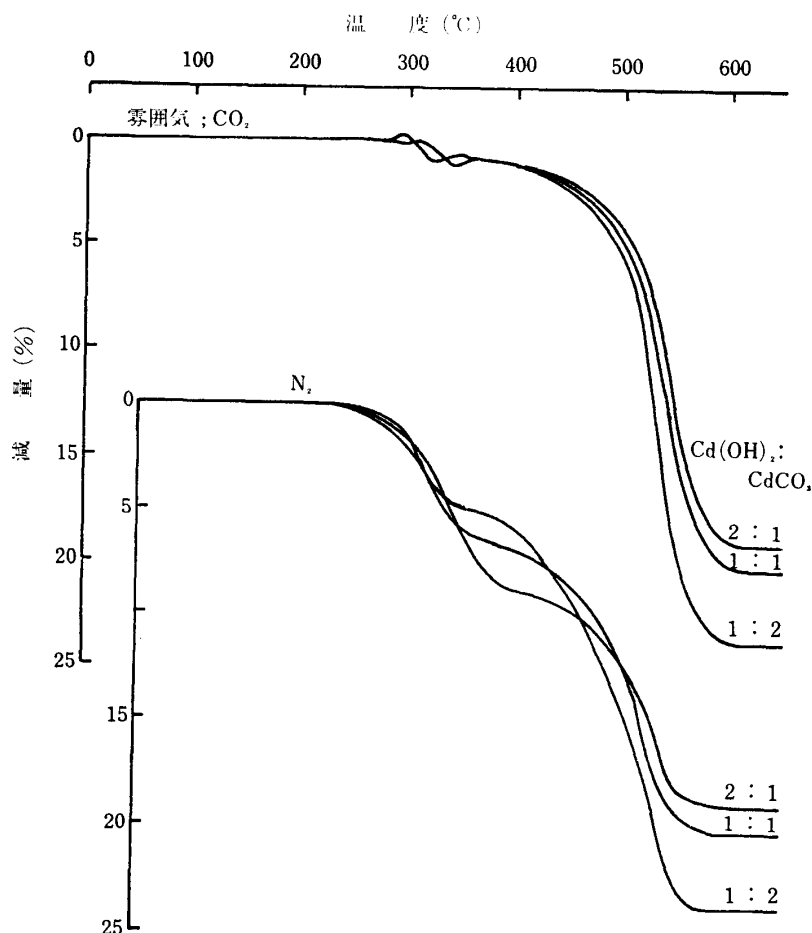


図 6  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  及び  $\text{CdCO}_3$  の混合試料の TG 曲線 (雰囲気;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ )

の  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  に対する  $\text{CO}_2$  付加率はそれぞれ 38.0, 39.0, 39.0% と同程度の割合となり  $\text{CdCO}_3$  の存在は  $\text{CO}_2$  付加には影響しないように思われた。 $\text{CdCO}_3$  量が多い 1 : 2 の試料の DTA 曲線では n 発熱ピークは消失した。

Cd(OH)<sub>2</sub> の分解と CO<sub>2</sub> 付加の関係を図7に示した。Cd(OH)<sub>2</sub> の分解開始と同時に CO<sub>2</sub> 付加も始まっており、脱水と並行して CO<sub>2</sub> 付加反応も進行している。脱水反応が終了すると付加も終了している。

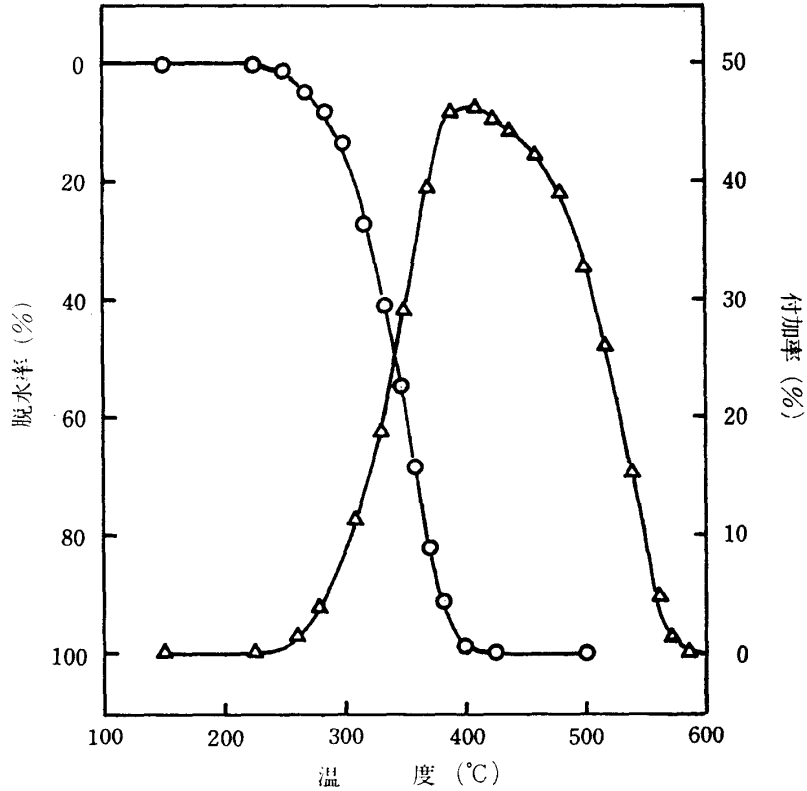


図7 Cd(OH)<sub>2</sub> の脱水と CO<sub>2</sub> 付加の関係

—○— 脱水率 —△— 付加率

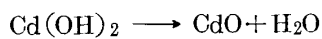
#### 4 総 括

CO<sub>2</sub> 雰囲気下における Cd(OH)<sub>2</sub> の DTA 曲線には発熱ピーク及び2個の吸熱ピークが現われた。この発熱ピークは CdCO<sub>3</sub> の形成に基因するものと思われ、また2個の吸熱ピークは Cd(OH)<sub>2</sub> の分解及び発熱ピーク中に形成された CdCO<sub>3</sub> の分解によるものと思われた。なお Cd(OH)<sub>2</sub> の分解反応と並行して CdCO<sub>3</sub> の形成反応も進行し、分解反応が終了すると CdCO<sub>3</sub> の分解反応が始まった。

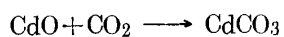
以上の反応をまとめると次のようになる。

雰囲気； CO<sub>2</sub>

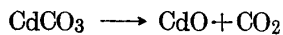
m<sub>1</sub> 吸熱ピーク (265°C)



n 発熱ピーク (240~340°C)

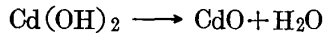


m<sub>2</sub> 吸熱ピーク



雰囲気 ; N<sub>2</sub>

m 吸熱ピーク (274°C)



## The DTA Curves of Cd(OH)<sub>2</sub> under Atmosphere CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Air

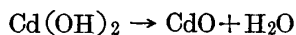
Akira DOI\*<sup>1</sup>, Mikio KAWADA\*<sup>1</sup> and Chuzo KATO\*<sup>2</sup>

The so far obtained reports have shown that three endothermic peaks at 200~500°C or the one endothermic peak at 216°C appeared on the DTA curve of Cd(OH)<sub>2</sub> under the atmosphere air. In this report the thermal decomposition process of Cd(OH)<sub>2</sub> was studied by means of DTA and TG under atmosphere CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and air. The DTA and TG curves under the atmosphere CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> have not been reported.

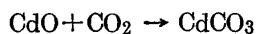
The one exothermic peak and two endothermic peaks appeared on the DTA curve under the atmosphere CO<sub>2</sub>. This exothermic peak was considered to be due to the formation of CdCO<sub>3</sub> and also the two endothermic peaks due to the decomposition of Cd(OH)<sub>2</sub> and CdCO<sub>3</sub>. The formation reaction of CdCO<sub>3</sub> occurred during the decomposition of Cd(OH)<sub>2</sub>, and then the decomposition of CdCO<sub>3</sub> took place when the decomposition of Cd(OH)<sub>2</sub> was completed.

It was considered from the results obtained that the following reactions occurred during the thermal decomposition of Cd(OH)<sub>2</sub> under atmosphere CO<sub>2</sub> :

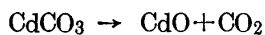
endothermic peak at 265°C



exothermic peak at 240~340°C



endothermic peak at 468°C



\* 1 Akira DOI, Mikio KAWADA, Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science: Shuku Okayama.

\* 2 Chuzo KATO, Department of Applied Chemistry, Waseda University: Shinokubo Shinjuku-ku Tokyo.