

# オストワルト法について

哲猫

2006年10月30日

オストワルト法 (Ostwald process) は、硝酸の工業的製法であり、次の3つのプロセスからなる。

① 先ず、アンモニア  $\text{NH}_3$  を燃焼させる。この際に、アンモニアは酸化されにくいので、白金 (Pt) などの触媒を使って酸化する。この反応は高温で行わせることになるので、窒素の酸化物は一酸化窒素  $\text{NO}$  となる。これを化学反応式で記すと、次のようになる。



② 次に、生成した一酸化窒素と酸素を混合して常温に戻す。常温では、一酸化窒素は直ちに酸素と反応して赤褐色の二酸化窒素  $\text{NO}_2$  となる。これを化学反応式で記すと、次のようになる。



③ 最後に、上の反応で得た二酸化窒素を水に通すと、不均一な反応

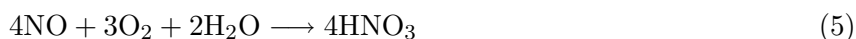


が起こり、硝酸  $\text{HNO}_3$  が得られる。尚、この反応で得られる一酸化窒素は回収され、(2) 式の反応に再利用される。従って、アンモニアの窒素は、最終的には全て硝酸の窒素に酸化されることになる。

結局、オストワルト法は、(1) 式～(3) 式の反応を1つにまとめて、化学反応式



で記述できるが、当然のことながらこの反応を直接実行させることは困難である。尚、(4) 式を導くには、次のようにすればよい。即ち、(2)×3 + (3)×2 で、 $\text{NO}_2$  を消去する。これを実行すると



が得られる。(5) + (1) の処理をすれば



が得られるので、(6) の両辺を4で割れば、(4) 式が得られることになる。

ところで、オストワルト法での第3段めの反応 (3) は、どのような理由で起こるのであろうか。この反応は酸化還元反応であり、酸化剤も還元剤も二酸化窒素である不均一な反応である。即ち、3分子の二酸化窒素の内、2分子が硝酸になり、窒素の酸化数は +4 から +5 に変化し (酸化され)、残りの1分子が一酸化窒素になり、こちらは窒素の酸化数が +4 から +2 に還元される反応である。このことは、どのように考えれば良いのだろうか。

先ず、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  はラジカルであり、従って2分子結合して四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  になれる。即ち



であるが、この平衡は高校の教科書に登場するような有名な反応である。ところで、四酸化二窒素は次のように分解して、安定なニトロニウムイオン  $\text{NO}^+$  と硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に変化できる。



ここで、 $\text{NO}^+$  は窒素と同じ三重結合でできる安定な構造を持つ化学種であり、 $\text{NO}_3^-$  はこの構造が安定であるので、硝酸  $\text{HNO}_3$  は強酸であるような化学種であることは容易に理解できることである。そし

て、当然 (8) 式のような分解は、水の中では促進され、そして水分子が  $H^+$  と  $OH^-$  に電離できる分子であることを考えれば



の反応が起こることも理解できる。ここで、 $HNO_2$  は亜硝酸であり、希薄な水溶液の中だけに存在し、加熱すると、次のように一酸化窒素と硝酸に分解される物質である。

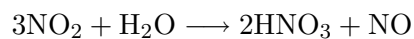


よって、(9)×3 + (10) により、オストワルト法の 3 段目の (3) 式が得られる。

しかし、(10) 式自体が不均一の反応であるので、この反応が起こる理由を説明しなければならないことになる。そこで、亜硝酸自体は酸化剤にも還元剤にもなる化学種であり、二酸化窒素は電子を放出する (即ち、還元剤として働く) とニトロニウムイオン  $NO_2^+$  (二酸化炭素と同じ構造の分子である) になる化学種であるから



が起こるとして、(9) + (11) で



が得られることになる。