らわす密度は $TCP < FAp < CPP$ であり、クエン酸とカルシウム分との相互作用は結晶の充填度に著しく影響されると考える。

2) TCP, FAp, CPP の塩酸への溶解量はほぼ同程度であり、このことはリン酸カルシウム質試料の種類にかかわらず、いずれも H^+ と Ca^{2+} の交換反応によって溶解が進行することの反映である。

3) CPP の溶解の際にはリン酸イオンの鎖長変化は認められ

ず、ピロリン酸根のまま溶解する。

4) 溶解量と電導度変化との対応については、塩酸への溶解の際、CPP をやや濃い溶液に加える場合を除き、簡単な相関がみられるが、クエン酸溶解時などの可溶性錯体が生成する場合は、あまり明確ではない。

(昭和 45 年 4 月 4 日、日本化学会第 23 年会講演)

シュウ酸カルシウムの熱分解反応に対する塩素酸カリウム添加の効果

(昭和 45 年 11 月 9 日 受理)

石井 忠雄^{*1}・鎌田 邦次^{*2}・古市 隆三郎^{*1}

$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ の熱分解反応に対する $KClO_3$ 添加 (0~15 wt%) の効果を示差熱分析 (DTA), X 線回折, IR 分析を使用して研究した。DTA 装置は標準室と試料室を 0 ml/min (静的雰囲気) から 400 ml/min (流動層) の範囲にわたってガスが流れるようにしてあり、窒素、酸素、空気の 3 種のガスを用いた。さらに、高温 X 線回折装置により分解反応過程の中間生成物 M の挙動を研究した。次のような結果が得られた。

1) 脱水反応 ($CaC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow CaC_2O_4 + H_2O$): DTA の吸熱ピークはガスの流速の増大にともなって大きく低温側にずれた。 $KClO_3$ を添加することや、雰囲気ガスの種類によっては影響されなかった。2) 分解反応 ($CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$): 純粋な CaC_2O_4 では、460~480°C で現われる分解反応の DTA 吸熱ピークは、雰囲気ガスの種類により大きく影響されるが、ガスの流速にはほとんど影響されない。試料に $KClO_3$ を添加すると、350°C 付近に異常な発熱ピークが現われ、同じ温度で中間生成物 M と $CaCO_3$ が生成する。 CaC_2O_4 - $KClO_3$ 系の反応に対し次の反応機構が推論できた。

(a) $KClO_3 \rightarrow KCl + 3O^*$, $5KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3KClO_4 + 3O^*$, (b) $xCaC_2O_4 + yO^* \rightarrow [xCaC_2O_4 \cdot yO^*] \rightarrow xCaCO_3 + yCO_2 + (x-y)CO$, (c) $2(x-y)CO + (x-y)O_2 \rightarrow 2(x-y)CO_2$
ここで $[xCaC_2O_4 \cdot yO^*]$ は中間生成物 M, O^* は活性酸素である。

1 緒 言

近年、種々の金属のシュウ酸塩の熱分解反応の研究が報告され、とくにシュウ酸カルシウムは熱分析装置の精度試験用¹⁾とか、熱分析結果の確認に対する標準試薬として多くの研究者に用いられている。しかしながら試薬の調製方法、不純物、反応時の雰囲気、装置、実験条件などにより²⁾得られた結果は必ずしも一致していない。

また熱分析から活性化エネルギー (E), 反応次数 (n) などの数値も多く算出されている³⁻⁹⁾。これらの結果を総括すると $CaC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow CaC_2O_4 + H_2O$ に対して $n=1.0$, $E=20\sim27$ kcal/mol, ピーク温度 (T_m) は 210~240°C (昇温速度 $\phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$) であ

る。また $CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$ に対しては $n=0.7\sim1.0$, $E=62\sim85$ kcal/mol で、 T_m は 500°C 付近に現われるが、この反応は不純物とか試料の調整条件によりピークが単一でない場合も生じ、また CO が雰囲気ガスの酸素、 H_2O などにより酸化される反応も同時に起こるため、雰囲気ガスの種類、流速などにより、ピークの形状、温度が変化する。

試料層表面だけでなく層内の雰囲気を任意に調整する目的で、Lodding^{10,11)}, Stone¹²⁾ などは気体が試料層内を強制的に流れるような装置を作り、最近次第にこの種の装置が利用されるようになった。著者の一人も¹³⁾、すでに静的雰囲気より流動層にいたるまで気体の流速を広い範囲に変化させる簡単な DTA 装置を作製し、空気中における $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ の脱水反応、 UO_2 の空気酸化反応について気体の流速が DTA 曲線にいかに関与するかを詳細に検討し、この結果にもとづいて反応機構の考察を行ってきた。

本報告はこの装置により、空気、酸素、窒素の三種類のガス雰囲気中で流速を広い範囲に変化させたときの DTA 曲線の変化と、X 線回折, IR 分析などを併用して、シュウ酸カルシウムの分解温度、反応機構などを再検討するとともに、試料の種類、不純物の影響をしらべたものである。たまたま研究の過程で、市販試料 C では他の試料では見られない発熱ピークが 350°C 付近に現われ、

*1 Tadao ISHII, Ryusaburo FURUICHI 北海道大学工学部 応用化学科: 札幌市北 12 条西 8 丁目。

*2 Kunitsugu KAMADA 旭硝子株式会社鶴見工場: 横浜市 鶴見区末広町。

1) C. Duval, *Anal. Chem.*, 23, 1271 (1951).

2) E. L. Simons, A. E. Newkirk, *Talanta*, 11, 549 (1964).

3) E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).

4) W. W. Wendlandt, *J. Chem. Educ.*, 38, 571 (1961).

5) F. E. Freeberg, K. O. Hiartman, I. C. Hisatsune, J. M. Schempf, *J. Phys. Chem.*, 71, 397 (1967).

6) D. Fătu, *J. Thermal Anal.*, 1, 285 (1969).

7) G. Berggren, *J. Thermal Anal.*, 1, 265 (1969).

8) A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature*, 201, 68 (1964).

9) G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov, O. S. Novikova, *Nature*, 212, 1229 (1966).

10) W. Lodding, L. Hammell, *Anal. Chem.*, 32, 657 (1960).

11) W. Lodding "Gas Effluent Analysis", Marcell Dekker, Inc. (1967).

12) R. L. Stone, *Anal. Chem.*, 32, 1582 (1960).

13) 石井忠雄, 古米武治, 武谷 恵, 工化, 70, 1652 (1967).

X線回折と IR 分析によるとこの温度で相当量の CaC_2O_4 の分解と、従来の研究では見出されていない中間化合物が認められた¹⁴⁾。この異常に分解が促進される現象を不純物によるものと考え、別に調製した試料 A、および市販試料 B などに KClO_3 を添加したところ、さきの市販試料 C の異常現象を再現することができたので、この報告では不純物として、とくに KClO_3 添加による分解促進機構を追求し、中間生成物の挙動を昇温 X 線回折装置により明らかにしたものである。

2 実験装置および方法

2.1 実験装置

DTA 装置は内径 0.9 cm の石英製ガラス管 2 本を電気炉に挿入し、それぞれ標準室、試料室として使用した。熱電対はアルメル・クロメル熱電対を用い、各種のガスを任意の流量で流しつつ DTA 分析が可能である。この装置の感度など詳細はすでに報告したものと同じである¹⁵⁾。標準物質はメルク社製の液相クロマトグラフに使用するアルミナを 1290°C、2 時間焼成したもので、試料は一般に 150 メッシュ以下に粉碎したもの 0.2 g を標準物質 0.8 g と混合して使用した。分解過程の試料の構造変化をしらべるため、反応の途中でとり出して X 線回折するような場合にはアルミナを混合せず試料のみ約 1 g を用いた。昇温速度は 4~5 °C/min を標準とし、特にことわらない場合にはこの条件によった。X 線回折装置、昇温 X 線回折装置はともに理学電機(株)製で、赤外分光光度計は日本分光工業(株)製 IR-E 型である。

2.2 試料

試料は実験室で調製した調製試料 A および市販品 B (特級試薬)、C (一級試薬) の三種を用いた。A の調製方法は Ingols ら¹⁵⁾ の方法に準じた。市販のシュウ酸アンモニウム 50 g を 1 l の水にとかし、この溶液に 20 g の尿素を溶かす。次にメチルレッド数滴を入れた水溶液に 60 g の無水塩化カルシウムと 3 ml の塩酸を入れる。この液に前に作ったシュウ酸アンモニウム溶液をかきまぜながら徐々に加え、生成する沈殿物を 90°C、2 時間熟成する。沈殿物を吸引口過し、蒸留水で十分に洗浄した後、真空乾燥器中で 20 時間乾燥した。この試料を 150 メッシュ以下に粉碎して用いた。

不純物として添加する KClO_3 は市販品特級であり、添加方法は試薬の $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10 g を塩素酸カリウム水溶液に入れ、100°C で蒸発乾固し、150 メッシュ以下に粉碎して使用した。

3 実験結果と考察

3.1 気体流通系 DTA による結果

図 1 は試料 A, B, C について、代表的な実験条件 (昇温速度 4~5 °C/min, 試料 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2 g + Al_2O_3 0.8 g) において窒素、空気、酸素の各雰囲気下で測定した DTA 曲線の 1 例である。図 1-c の A' のみは酸素を 80 ml/min で流通させているが、その他はすべてガスを流通しない静的雰囲気での結果である。図 1-a は窒素雰囲気下で測定したもので、試料 A, B においては従来の研究と同様に、240°C 付近に $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ に対応する吸熱ピークが、480°C 付近に $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3$ に対応する

図 1 シュウ酸カルシウムの DTA 曲線 ($\phi=5^\circ\text{C}/\text{min}$)

- a { A: 試料 A, 窒素雰囲気 (静止系)
B: " B, " " "
C: " C, " " " }
- b { A: 試料 A, 空気雰囲気 (静止系)
B: " B, " " "
C: " C, " " " }
- c { A: 試料 A, 酸素雰囲気 (静止系)
A': " A', " (流通系 80 ml/min) }
- d { C: 試料 C を水洗、口液を分離、空気雰囲気 (静止系)
C': 水洗した試料 C に口液を添加、" " "
B: 試料 B に試料 C の水洗口液を添加、" " " }

吸熱ピークが現われている。これに対して試料 C は、この外に 340°C 付近に異常な発熱ピークが現われる。このピークの終了点の 400°C における試料の X 線回折結果は CaCO_3 の存在が明らかに認められ、一部の CaC_2O_4 がすでにこの温度で分解していることがわかるが、このピークが 480°C 付近のピークと異なって窒素雰囲気でも発熱であることが特異な点である。図 1-b は窒素の代りに空気雰囲気を用いた場合であり、脱水ピークには変化が見られないが、480°C 付近の吸熱ピークの初期が発熱となっている。これは CaC_2O_4 の分解により生成する CO が空気中の酸素と反応し、分解の吸熱に打ち勝って発熱としてピークが出はじめ、その後空気中の酸素の消費にともなって、吸熱ピークに移っていくと考えれば理解できる*3。図 1-c は試料 A について酸素雰囲気下で測定したものであり、空気の場合より酸素が多いため 480°C 付近の分解ピークは発熱ピークとなる。酸素を流通しつつ測定した結果は発熱がさらに大きくなり、窒素雰囲気での吸熱ピークとは対称的に発熱となっている点から、酸素が充分に供給された場合、生成される CO はこの温度で迅速に CO_2 になることがわかる。240°C 付近の脱水の吸熱ピークは酸素分圧によって変化しないが、流通系では著しく低温につれることにより、総括脱水速度に対して分解して生成する H_2O が粒子表面より外部へ拡散する抵抗の影響が大きいことを示している。これに対し CaC_2O_4 の分解ピーク温度は雰囲気の流れによりほとんど影響されない。この関係を図 2 に示した。図 1-d は試料 C が異常に低温で CaCO_3 に分解する原因を考察するために行ったもので、試料 C を水洗すると図

14) 石井忠雄, 鎌田 邦次, 武原 愿, 日本化学会第 21 年会 (1968)。

15) R. S. Ingols, P. E. Murray, *Anal. Chem.*, 21, 525 (1949)。

*3 E. A. Simons, A. E. Newkirk, *Talanta*, 11, 549 (1964).
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} -15.5 \text{ kcal/mol}$
 $\text{CO} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 +67.7 \text{ kcal/mol}$

図 2 流通系 DTA 曲線のピーク温度と雰囲気ガスの流量

○: 試料 C, 窒素雰囲気, ●: 試料 C, 空気雰囲気, △: 試料 A, 酸素雰囲気

1-b の試料 A, B と同様な曲線が得られる (d-C)。さらに水洗したときの口液を、水洗した試料 C に添加するとはじめの試料 C と同一となり (d-C'), またこの口液を試料 B に添加すると図 1-b に示した試料 C と同一結果が得られる (d-B)。このことは試料 C 中に水に可溶な不純物があって、これが分解を促進しているものと考えざるを得ない。試料 C を蛍光 X 線分析装置により分析するとカリウムの存在が認められ、化学分析により Cl^- が定性され、さらに X 線回折によると KCl に対応する小さな回折ピークが現われる。しかしながら水洗した試料 C に KCl を添加しても DTA 曲線にまったく変化がない。そこでこの異常点を再現するために試料 A, B に KCl 以外に KClO_3 *4 など種々の物質を添加して DTA 曲線がどのように影響されるかを検討した。

3.2 分解反応に対する種々の添加物の影響

図 3 は市販試料 B に KCl , KClO_3 , CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などを添加した場合、分解反応に及ぼす影響を、空気の静的雰囲気での DTA 曲線から検討したものである。 KClO_3 を添加した場合のみ 350°C 付近に発熱ピークが認められ、試料 C の状態を再現している。 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 添加による $150, 390^\circ\text{C}$ 付近の吸熱ピークは $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 自身の熱変化である。いずれの場合も 240°C 付近の脱水による吸熱ピークはほとんど影響されていない。

3.3 KClO_3 添加の影響

図 4, 5 は調製試料 A に対し、 KClO_3 の添加割合を 0~15% で変化させ、窒素、空気、酸素雰囲気中で測定した DTA 曲線である。図 4-a は窒素の静的雰囲気における結果で 350°C 付近の発熱ピークは KClO_3 の添加量とともに大きくなり、この傾向は空

図 3 種々の物質を添加したシュウ酸カルシウムの DTA 曲線 (試料 B, 空気雰囲気 (静止系), $\phi=5^\circ\text{C}/\text{min}$)

1: 試料 B のみ, 2: 試料 B + KClO_3 (5% wt), 3: 試料 B + KClO_3 (20%), 4: 試料 B + KClO_3 (5%) + KCl (10%), 5: 試料 B + $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 6: 試料 B + $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%), 7: 試料 B + KClO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + CaCl_2 , 8: 試料 B + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

図 4 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$, KClO_3 , KClO_4 の DTA 曲線 (試料 A, 静止系雰囲気, $\phi=5^\circ\text{C}/\text{min}$)

a { 1: 試料 A + KClO_3 (0%), 窒素雰囲気
2: " + " (3%), "
3: " + " (5%), "
4: " + " (10%), "
5: " + " (15%), "
b { 1: 試料 A + KClO_3 (0%), 空気雰囲気
2: " + " (5%), "
3: " + " (10%), "
4: " + " (15%), "
c { 1: KClO_3 0.05 g, 空気雰囲気
2: KClO_3 0.2 g, "
3: KClO_4 "
4: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_4$ "

*4 市販試料 C の製造方法は不明であるが、Liebig 法により KClO_3 を製造する際に副生する CaCl_2 を利用する場合には KCl , KClO_3 がシュウ酸カルシウム中に混在する可能性は大きい。千谷利三, “無機化学”, 産業図書 (昭 26) p. 1035.

図5 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$ の DTA 曲線 (試料A, 5°C/min)

a	1:	試料A + KClO_3 (0%),	酸素雰囲気 (静止系)
	2:	" + " (5%),	" (")
	3:	" + " (10%),	" (")
	4:	" + " (15%),	" (")
b	1:	試料A + KClO_3 (0%),	酸素雰囲気 (流通系, 80 ml/min)
	2:	" + " (3%),	" (")
	3:	" + " (5%),	" (")
	4:	" + " (10%),	" (")
	5:	" + " (15%),	" (")

気雰囲気 (図 4-b) および 酸素雰囲気 (図 5-a) でも同様である。このピークは雰囲気中の酸素の分圧には影響されないが (図 4-a, 4-b, 5-a), 図 5-b に示したように流通系の雰囲気では小さくなる傾向がある。また 酸素流通系の場合には 450°C 付近の分解ピークがきれいな発熱ピークに変わり, 240°C 付近の脱水ピークが著しく低温にずれる現象はすでにのべた理由により説明できる。

350°C 付近の発熱ピークがどのような反応に対応するかは以上の熱分析の結果からのみでは明らかでないが, KClO_3 の 355°C の融解ピークとはほぼ同一の温度にあることより, これと何らかの相互関係があることが推定できる。

KClO_3 の熱分解反応は文献¹⁶⁻¹⁹⁾によると, KCl と O_2 に分解する過程で KClO_2 , KClO_4 などが生成され, 必ずしも単純でない上, 分解反応に対し共存物の触媒作用も観察されている。著者らの KClO_3 の熱分解曲線を図 4-c に示した。試料が 0.05 g の場合は融解ピークのみ現われているが, 0.2 g 使用した場合にはさらに 460, 480, 510°C 付近にそれぞれ発熱ピークが見られ, 山本らの結果¹⁷⁾ と類似している。この図には KClO_4 の分解曲線も示した。これによると 300°C に相転位による吸熱ピークが現われ, それ以後 500°C 付近まで変化がない。 KClO_4 をシュウ酸カルシウムに添加しても 350°C 付近には変化がなく, またすでにのべたように KCl も影響しない。これらのことを考慮すると KClO_3 を添加した場合の 350°C 付近に発生する異常な発熱ピークは, この温度で KClO_3 の融解と分解がほとんど同時に起こり, 生成する発生期の酸素による CaC_2O_4 の酸化作用と考えるのが妥

当のようである。

3.4 X線回折, IR 分析による熱分解過程の定性的研究

これまでの DTA による研究で, KClO_3 を添加したシュウ酸カルシウムは雰囲気に関係なく KClO_3 の融点付近で発熱ピークがあらわれ, 分解反応を促進していることが推論された。そこで X線回折, IR 分析により分解過程を, とくに 350°C 付近を重点的に検討した。

3.4.1 実験方法 150 メッシュ以下の粒度のシュウ酸カルシウム, およびこれに KClO_3 を 10% (重量) 添加したものそれぞれ 1 g を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で希釈せずに前述の DTA 装置の試料室に入れ, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準物質として, 窒素の静的雰囲気中, 5°C/min の昇温速度により DTA 曲線を測定した。この DTA 曲線を見ながら適当な温度まで加熱した試料をとり出し急冷して, X線回折, IR 分析を行なった。IR 分析は KBr 錠剤法により, 錠剤 200 mg 中に 10 mg の試料を入れてある。

3.4.2 結果と考察 図 6 は試料 A の各温度における X線回折結果で, 試料を採取した点を DTA 曲線上に矢印で示してある。これによると CaC_2O_4 の分解による吸熱ピークが開始する付近の 437°C の試料では若干の CaCO_3 に対応する回折線があらわれ, この終了した 525°C では CaCO_3 の回折線のみとなり, 従来報告されている結果と同一である。

図 7 は図 6 の試料に KClO_3 を 10% (重量) 添加した場合の結果である。25°C と 300°C ではシュウ酸カルシウムの外に KClO_3 に対応する回折線が認められる。340°C の発熱ピークの終了点, 360°C では CaCO_3 の強い回折線があらわれ, ここですでに相当量の CaC_2O_4 が CaCO_3 に分解していることを意味している。さらにここでは KClO_3 が消滅し, KCl が現われていることから, KClO_3 単独の熱分解過程と異なって, 融解とはほぼ同時に KCl と

図6 シュウ酸カルシウム (試料A) の DTA 曲線と熱分解過程における X線回折線図 ($\text{CuK}\alpha$)

DTA 曲線: 窒素雰囲気 (静止系), $\phi=5^\circ\text{C/min}$, X線回折線図: ○: CaCO_3

16) J. M. Gaidis, E. G. Rochow, *J. Chem. Educ.*, 40, 78 (1963).

17) 山本大生, 星野 孝, 日化, 87, 128 (1966).

18) W. K. Rudloff, E. S. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 73, 1209 (1969).

図 7 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (試料 A) + KClO_3 (10%) の DTA 曲線と熱分解過程における X 線回折線図 ($\text{CuK}\alpha$)

DTA 曲線: 空素雰囲気(静止系), $\phi=5^\circ/\text{min}$

X 線回折線図 ○: CaCO_3 , ●: 中間生成物 M, △: KClO_3 , ×: KCl

酸素に分解していることがわかる。なお $2\theta=20.7^\circ$, 27.8° は帰属不明の回折線である(図中●印)。390, 437, 461°C と温度が上昇するにつれ, CaC_2O_4 は減少し, CaCO_3 は増大し, 分解ピークが終了した 509°C ではほとんどすべてが CaCO_3 となっている。360°C で現われた帰属不明の回折線は 461°C まで少しずつ減少し, 509°C では消滅している。 KCl に対応する回折線は最後まで残っている。以上のことから $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に KClO_3 が添加された場合の分解過程は次のように推論できる。脱水反応が終了してから, KClO_3 は融解とほとんど同時に分解が起こり, KCl と酸化力の強い酸素となる。 CaC_2O_4 はこの酸素により酸化され, 中間生成物 M を経て CaCO_3 へ分解する。

この分解過程を IR 分析により追跡したのが図 8, 9 である。試料は X 線回折に使用したものの一部を用いた。スペクトルより物質の同定には表 1 の数値を参考にした。図 8 は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単独の熱分解で, 390, 437°C では CaC_2O_4 が同定できる*5。525°C では CaCO_3 が同定され, X 線回折の結果を裏付けている。図 9

表 1 吸収帯の位置 ($700\sim 2800\text{cm}^{-1}$)

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{a)}	CaC_2O_4 ^{b)}	CaCO_3 ^{c)}	ClO_3^- ^{d)}	ClO_4^- ^{d)}
1615vs	1705w	2500w	980~930	1140~1060
1380w	1638s	1790m		
1312vs	1362sh	1440vs		
945w	1313s	875s		
880w		846w		
778s		711m		

vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, sh: shoulder

a), b) 文献 5), CaC_2O_4 は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加熱したもの。

c) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.*, **69**, 583 (1965), $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ の分解生成物。

d) A. D. Cross 著, 名取信策, 千原昌郎訳, “赤外吸収スペクトル入門”, 東京化学同人 (1968)。

図 8 シュウ酸カルシウム(試料 A)の熱分解過程における赤外吸収スペクトル

図 9 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (試料 A) + KClO_3 (10%) の熱分解過程における赤外吸収スペクトル

○: CaCO_3 , ●: 中間生成物 M, △: KClO_3 , ×: KClO_4

は KClO_3 を 10% 添加したときの結果である。温度の上昇とともに CaC_2O_4 は次第に減少し, 525°C では消滅している。 CaCO_3 は 360°C より大きな吸収ピークとして現われてくる。300°C には ClO_3^- に対応するピークがあり, これは 360°C で消滅し代りに 1120cm^{-1} に ClO_4^- と思われるピークが現われ, 509°C では消滅している。さらに, 360°C から 760cm^{-1} に帰属不明な吸収帯

*5 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に対応するピークも認められる。これは錠剤を成型する際に吸湿したものと思われる。

表 2 DTA, X線回折, IR 分析による $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および KClO_3 添加の場合の分解過程

試料	温 度 (°C)									
	25	300	360	390	437	461	480	509	525	
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaC_2O_4		CaC_2O_4	CaC_2O_4	CaC_2O_4	CaC_2O_4			
					CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3			CaCO_3
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3 (10\%)$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaC_2O_4	CaC_2O_4	CaC_2O_4	CaC_2O_4	CaC_2O_4		CaC_2O_4		
			CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3		CaCO_3	CaCO_3	
	KClO_3	KClO_3	KCl	KCl	KCl	KCl		KCl	KCl	
			(KClO_4) M	(KClO_4) M	(KClO_4) M	(KClO_4) M				

() : IR スペクトルのみに認められたもの。

M : 中間生成物 (X線回折 : $2\theta = 20.7^\circ, 27.8^\circ$, IR : 760 cm^{-1})

が現われ、 525°C で消滅しているところから、前述の中間生成物によるものと思われる。

市販試薬 B についても、X線回折, IR 分析により分解過程を検討したが、まったく同一の結果が得られた。

以上の結果をまとめると表 2 となる。

3.5 熱分解過程の定量的研究

熱分解過程における試料の変化を X 線回折, IR 分析により定量的に追跡した。X 線回折による定量分析は内部標準試料法¹⁹⁾によった。標準試料は 150 メッシュ以下の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は調製試料 A, CaCO_3 はこれを 525°C まで昇温し、X 線回折の結果 CaCO_3 のみと考えられるものを 150 メッシュ以下に粉砕して用いた。これらを所定の比率で乳鉢でよく混合し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaC_2O_4 , CaCO_3 に対しそれぞれ $2\theta = 35.1^\circ, 24.3^\circ, 29.3^\circ$ の回折線を用いて検量線を作った。

調製試料 A と、これに KClO_3 10% を添加したものをそれぞれ 0.5 g に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.2 g をよく混合し、3.4 章と同一の方法で昇温し、種々の温度で試料を取り出し、 CaC_2O_4 , CaCO_3 の変化を検

量線にもとづいて算出し、図 10, 11 に示した。

つぎに IR 分析により、熱分解過程における CaCO_3 の変化を base-line 法²⁰⁾によって定量的に分析した。図 10, 11 には 1440 cm^{-1} , 875 cm^{-1} に対応する吸収スペクトルにより作製した検量線をもとにして算出した CaCO_3 の変化曲線も示してある。

図 10 は調製試料 A のみの場合の結果

で CaC_2O_4 の減少と、 CaCO_3 の増加が DTA 曲線と対比して得られている。ここで IR 分析より求めた各温度における CaCO_3 が X 線回折による値より大きいことから、分解により生成する CaCO_3 の結晶化におくれがあることが想像される。図 11 は KClO_3 を 10% 添加したときの結果であり、図 10 と異なって IR 分析より求めた CaCO_3 の曲線は X 線回折による結果とよく一致し、 KClO_3 を添加し、中間化合物を経て CaCO_3 となる場合は、 CaCO_3 の結晶化速度が早いと考えることができる。また、これらの結果は DTA 曲線とよく対応し、 $340, 460^\circ\text{C}$ 付近の DTA ピークで分解が進行する状態がよく示されている。

3.6 結晶子の大きさ

前述のように、 KClO_3 を添加すると生成する CaCO_3 の結晶化速度が変化することが推論された。そこで分解に応じて生成する CaCO_3 の結晶子の大きさの相対的な変化の傾向を各温度に対応する試料について検討した。結晶子の大きさの決定方法は次の Scherrer の式によった²¹⁾。

図 10 X線回折, IR 分析より求めたシュウ酸カルシウム (試料 A) の熱分解過程における組成変化

X線回折 ○ : CaC_2O_4 , $2\theta = 24.3^\circ$, ○ : CaCO_3 , $2\theta = 29.3^\circ$

IR 分析 × : CaCO_3 , 1440 cm^{-1} , 875 cm^{-1}

図 11 X線回折, IR 分析より求めた CaC_2O_4 (試料 A) + KClO_3 (10%) の熱分解過程における組成変化

X線回折 ○ : CaC_2O_4 , $2\theta = 24.3^\circ$, ○ : CaCO_3 , $2\theta = 29.3^\circ$

IR 分析 × : CaCO_3 , 1440 cm^{-1} , 875 cm^{-1}

19) 日本分析化学会近畿支部編, 機器分析実験法(下), 化学同人 (1965) p. 711.

20) 日本化学会編, 実験化学講座 1, 基礎技術 (I) 上, 丸善 (1957) p. 397.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D_{hkl} : 反射面 (hkl) に垂直な方向における結晶子の厚み (Å)

K : 形状係数=0.9

λ : X線の波長=1.54 Å ($\text{CuK}\alpha$)

2θ : 29.3° (CaCO_3)

β : 純粋に結晶子の大きさに基づく回折線の広がり

β は次の方法により求めた。実験条件に基づく幅 b は、混合した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $2\theta=35.1^\circ\text{C}$ の半値幅を使用し、Alexander²²⁾ による補正曲線から β を求めた。結果を図 12 に示した。

図 12 熱分解過程における CaCO_3 の結晶子の大きさの変化

○: 試料Aより生成した CaCO_3 , ⊙: 試料A+ KClO_3 (10%) より生成した CaCO_3 , Δ: 試料B+ KClO_3 (10%) より生成した CaCO_3

試料A単独の場合は 500°C 付近より CaCO_3 の結晶の生長が急速になり、図 10 の DTA 曲線と対比すると、分解による吸熱ピークの終了点近くで生成物の結晶化速度が早くなるという結果になる。これはまた図 10 において X線回折より求めた CaCO_3 が DTA の吸熱ピークとずれている現象の解釈にもなる。

一方、 KClO_3 を添加した場合を図 11 と比較すると、340°C 付近の発熱ピークが終了する温度に達するまでに第一段の結晶の成長が起こり、続いて 440°C 付近の分解ピークが始まる点付近より再び成長しはじめる。このように KClO_3 を添加すると結晶子の成長は著しく速くなり、X線回折、IR 分析より得た CaCO_3 の生成曲線の一致する現象をうまく説明できる。

3.7 昇温 X 線回折装置による中間生成物の挙動

これまでのべてきたように、シュウ酸カルシウムの分解反応に対して KClO_3 は興味深い結果を示すことがわかった。その原因は中間生成物を経て分解が進行するためであるが、上述の研究では、分解過程にある試料を一度常温まで急冷して分析している。したがって、この間に中間生成物に変化する恐れが十分に考えられるので、中間生成物が生成している温度で、その挙動を刻々分析することが望ましい。この目的で昇温 X 線装置 (理学電機) に

より、中間生成物を中心に分解反応を追跡した。この装置は種々の昇温速度で試料を加熱しつつ、特定の回折角度における回折強度の変化を分析できる。実験条件は 40 kV, 20 mA, $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、チャート速度は 2 cm/sec, 雰囲気は常圧空気である。変化の追跡に用いた回折角度は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に対し $2\theta=24.3^{\circ*6}$, 30.1° , CaC_2O_4 に対し 24.3° , 30.8° , CaCO_3 に対し 29.3° , 中間生成物 M に対し 27.8° , KClO_3 に対し 25.6° である。これらの角度は実験により $\pm 0.2^\circ$ 程度のずれが起こった。また装置的に回折強度の低い部分の正確な測定は困難であった。

図 13 は試料 A を室温より標準昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱しながら、構造の変化を反応している温度で X 線回折した結果である。

図 13 昇温 X 線回折装置によるシュウ酸カルシウムの熱分解過程における組成変化 ($\text{CuK}\alpha$)

(a): 試料 A, (b): 試料 A+ KClO_3 (10%)

$\phi=5^\circ\text{C}/\text{min}$, 走査角度: $2\theta=23\sim 32^\circ$, 雰囲気: 空気, 常圧

図 13 (a) は KClO_3 を添加しない試料 A のみの場合で、走査角度は $2\theta=23\sim 32^\circ$ である。この図でわかるように、温度の上昇にともない CaC_2O_4 が生成し、つづいて分解すると共に CaCO_3 が生成するが、中間生成物 M は測定できない。これに対して図 13 (b) では KClO_3 を 10% 添加したときの結果である。この場合では 320°C 付近より M が生成しはじめ、380°C 付近で最大となり再び減少し、これと共に CaCO_3 が増加し、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{k_1} \text{M} \xrightarrow{k_2} \text{CaCO}_3$ の反応経過がよく示されている。図 14, 15 は温度上昇過程を変化させたときの M 物質の挙動を示したものである。図 14 は M 物質が生成する 320°C 付近の昇温速度を $8.8^\circ\text{C}/\text{min}$ にした場合で、M 物質の曲線は低くゆるやかである。一方、 CaCO_3 は急激に発生している。これは k_2 の温度依存性が k_1 のそれより大きいと考えることで理解できる。図 15 はこの 320°C 付近の昇温速度が $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ と低い場合であり、M が急激に生成しているが、M の分解による CaCO_3 の生成は比較的ゆるやかである。図 16 は昇温経過は図 15 と類似して曲線の傾向は同じであるが、添加した KClO_3 の量が 1/2 の 5% であって、曲線は全体的に低い。さきに図 4 で M の生成する点での発熱ピー

21) E. F. Kaelble, "Handbook of X-Rays", McGraw-Hill (1967) p. 17-2.

22) L. E. Alexander, J. Appl. Phys., 25(2), 155 (1954).

*6 CaC_2O_4 に対する $2\theta=24.3^\circ$ の回折線とほとんど区別がつかない。

図 14 昇温 X 線回折装置による $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (試料 A) + KClO_3 (10%) の熱分解過程における組成変化
320°C 付近の昇温速度: 8.8°C/min, 走査角度: $2\theta = 23 \sim 33^\circ$,
雰囲気: 空気, 常圧

図 15 昇温 X 線回折装置による $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (試料 A) + KClO_3 (10%) の熱分解過程における組成変化
320°C 付近の昇温速度: 1.2°C/min, 走査角度: $2\theta = 26 \sim 32^\circ$,
雰囲気: 空気, 常圧

クは添加する KClO_3 の量に比例して大きくなったことと関係づけ、この発生熱量が M の生成量と密接な関係があることが推定できる。さらにこれら昇温 X 線回折の結果では、400°C 付近では M と CaCO_3 のみが存在するが、一度冷却して X 線回折した図 7, 11 ではここで相当量の CaC_2O_4 の存在が認められる。このことは M 物質が冷却過程で始めの CaC_2O_4 にもどり、両者は可逆的な関係にあると想像できる。

図 16 昇温 X 線回折装置による $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (試料 A) + KClO_3 (10%) の熱分解過程における組成変化
320°C 付近の昇温速度: 1.0°C/min, 走査角度: $2\theta = 23 \sim 32^\circ$,
雰囲気: 空気, 常圧

3.8 活性化エネルギー

Kissinger の方法²³⁾を用いて脱水反応、分解反応の活性化エネルギーの算出を試みた。この方法は熱的性質の等しい標準室、試料室の温度分布の一般式より、熱の発生速度が反応速度に比例するという考えから、ピーク頂点が反応速度最大であるという仮定^{*7)}のもとに (1) 式を導き、 $n(1-x)_m^{n-1}$ が一般にほとんど 1 に近いという条件のもとに (2) 式から ϕ を変化させたときの T_m を測定して $\ln(\phi/T_m^2)$ 対 $1/T_m$ 図の勾配より E を計算する。

$$\frac{E\phi}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1}e^{-E/RT_m} \quad (1)$$

$$\frac{d\left(\ln \frac{\phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (2)$$

ここで、 E : 活性化エネルギー、 ϕ : 昇温速度、 T_m : ピーク頂点温度 (試料室温度)、 A : 頻度因子、 n : 反応次数、 x : 反応率である。この方法を適用するには上述の仮定、条件をできるだけ満足するように実験条件をきめて解析する必要がある、また Rogers ら²⁴⁾も指摘しているようにどのような反応にもすべて適用できるわけではない。

まず反応は

$$dx/dt = k(1-x)^n \quad (3)$$

で現わされ、しかも n が 1 または 1 に近い単純な反応でなければならない。一般に熱分解反応により気体が発生する場合は、この気体が固体粒子の表面から外部に放散する場合の表面における拡散抵抗が反応速度に多かれ少なかれ影響を与える。図 2 の脱水反

23) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, 1702 (1957).

*7) Reed らの批判がある。R. L. Reed, L. Weber, B. S. Gottfried, I. E. C. *Fundamentals*, 4, 38 (1965).

24) R. N. Rogers, L. C. Smith, *Thermochim. Acta*, 1, 1 (1970).

底の吸熱ピークが雰囲気ガスの流速の増加にともなって著しく低温にずれる現象はこの影響が大きいことを示している。したがってこのようなときはガス流速の大きい雰囲気中で、表面の拡散抵抗が反応抵抗に対して無視できる状態下のピークにもとづいて解析する必要がある。これに対し図2の分解反応のピーク温度はガスの流速でほとんど影響されていない。この時は粒子表面からのガスの拡散抵抗に対する考慮は特別にはらわなくても差支えない。

つぎに熱分解反応速度は²⁵⁾一般に反応の初期において核の生成と成長が律速と考えられ、この場合必ずしも単純な一次式で説明できない。しかしながら反応物が微細な粉末粒子であれば、個々の粒子内では等しい確率で核生成が行なわれ、結局分解反応が単分子反応と同じく一次反応式に従う例も種々観測されている。著者らの実験条件は 150 メッシュ以下の粉末を用いているので、簡単な (3) 式の適用の可能性が考えられる。ただし解析に先だって n が 1 に近いことを確かめる必要がある。標準室と試料室の熱的性質を等しく近づけるためには試料に熱的に安定な標準物質を混合する方法をとることができる。著者らの実験では試料 0.2 g に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.8 g を混合した。

ピーク頂点と反応速度最大の点が一致しないという Reed らの指摘している問題点は、実験上における試料層内の熱抵抗に帰因するところが大きい、著者らの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応、 UO_2 の空気酸化反応¹⁹⁾の研究において得られた活性化エネルギーは文献値と近いことや、等温実験との値ともよく一致した²⁶⁾ことなどから、一般に用いられている DTA 装置ではこの誤差はそれ程大きくないという Thompson²⁷⁾の結果と同じ考えをもっている。雰囲気ガスの流速を大きくして層を流動層にすることは、この問題に対しても一つの解決策になる。

また T_m は試料側の温度であるが、ピークの ΔT が大きいと一定速度で昇温するという仮定に合わせる実験技術がかなり困難である。 ΔT をできるだけ小さくすることが望ましいが、著者らの場合、脱水反応のピークでは 10°C 近くになる場合もあって、この点からは必ずしも解析に適したピークとはいえない*8。

以上のような考慮のもとに Kissinger プロットをしたのが図 17 である。脱水反応は試料 C について雰囲気ガスを 400 ml/min 流し、流動層にした場合の結果で、 $E=18\text{ kcal/mol}$ となる。 n はピークの形状係数から算出すると 0.9 であった。分解反応は試料 A について静的雰囲気下で測定した結果で、 KClO_3 を添加しない試料 A のみでは $E=60\text{ kcal/mol}$, $n=1$ であるが、 KClO_3 を 10% 添加すると $E=35\text{ kcal/mol}$, $n=0.9$ で、添加することにより E は約 1/2 に減少した。

4 結 言

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に KClO_3 を添加したときの熱分解反応過程を DTA, X線回折, IR 分析, 昇温 X線回折などを使用して検討した結果、 KClO_3 の熱分解により発生する活性酸素と CaC_2O_4 との

図 17 Kissinger 法による活性化エネルギー

○: 試料 A, $E=60\text{ kcal/mol}$, $n=1$, ●: 試料 A + KClO_3 (10%), $E=35\text{ kcal/mol}$, $n=0.9$, ⊙: 試料 C (流動層), $E=18\text{ kcal/mol}$, $n=0.9$

反応により生成する中間生成物を経て熱分解が異常に促進されることが推論できた。

4.1 脱水反応 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$)

脱水反応に対する DTA 吸熱ピークは添加物、雰囲気ガスの種類により影響されないが、雰囲気ガスの流速を増大すると著しく低温にずれる。これは分解生成した水分の粒子表面より拡散する速度が脱水反応速度を支配していると考えられる。

4.2 分解反応 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$)

分解反応に対する DTA 吸熱ピークは雰囲気ガスの流速によりほとんど影響されないが、雰囲気ガスの種類により大きく変化する。これは発生する CO と雰囲気中の酸素との二次的反応による。試料に KClO_3 を添加すると、 350°C 付近に大きな発熱ピークが現われ、同時に CaCO_3 が生成しはじめる。このような低温で CaC_2O_4 が分解しはじめる現象は KClO_3 を添加しない場合には認められない。この温度は KClO_3 の融点に相当するが、同時に KCl , KClO_4 が生成されることから分解も起こり活性酸素が発生することが容易に推定できる。この発熱ピークは窒素、酸素の雰囲気によって変化せず、また KClO_3 の分解によって発生する熱は、この実験におけるような少量の添加量では DTA ピークとして認められなかった点を考慮すると、活性酸素と CaC_2O_4 の酸化反応による中間生成物 M の生成に際して発生する熱に大きく依存していると考えられる。この温度で現われる帰属不明の $2\theta=20.7^\circ$, 27.8° の X 線回折ピーク、および 760 cm^{-1} の IR 吸収スペクトルはこの M 物質によるもので、X 線回折, IR 分析, 昇温 X 線回折により M 物質の変化を追跡した結果、M 物質が CaC_2O_4 の分解反応の中間生成物として特色ある挙動を示すことが観察できた。これらの関係を整理すると次のようになる。

$[\text{xCaC}_2\text{O}_4 \cdot y\text{O}^*]$: 中間生成物 M, O^* : 活性酸素

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会, 昭和 44 年 11 月, 第 5 回熱測定討論会講演)

本研究に昭和 43 年度文部省科学研究費および財団法人武田科学振興財団研究助成金を使用した。付記して謝意を表わす。

25) A. K. Galwey, "Chemistry of Solids", Butler & Tanner Ltd., Frome and London (1967) p. 163.

26) 石井忠雄, 矢幡悌三郎, 武谷 愿, 化学工学, 31, 896 (1967).

27) D. S. Thompson, Ind. Eng. Chem., Fundam., 5, 286 (1966).

*8 この目的に対しては DSC が合理的である。