

加圧下におけるしゅう酸カルシュームの熱分解*

本 間 恒 行**

山 田 哲 夫**

佐 々 木 満 雄**

(昭和 46 年 9 月 29 日 受理)

The Effect of Pressure on the Thermal Decomposition for Calcium Oxalate Monohydrate

by Tsuneyuki HOMMA, Tetsuo YAMADA
and Mitsuo SASAKI

The effect of pressure on the thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate was examined according to TG and DTG curves by thermobalance for pressure. The pressure was controlled at 1, 5, 25 and 80 atm by using N_2 , CO_2 and air.

The initial temperature of decomposition for $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ and $CaCO_3$ was constant and the velocity of weight decrease of the thermal decomposition of $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ and $CaCO_3$ became smaller with increasing pressure except dissociation of CO_2 from $CaCO_3$ under atmosphere of CO_2 .

The initial temperature of decomposition of $CaCO_3$ became higher with increasing pressure of CO_2 , but the velocity of weight decrease of the thermal decomposition of $CaCO_3$ was constant in spite of increasing pressure of CO_2 .

The initial temperature of decomposition and the velocity of weight decrease for the dissociation of CO from CaC_2O_4 were always constant, when a kind of gas and the gas pressure were changed.

1. 緒 言

固体—気体系の化学反応速度の測定には、熱の移動、ガスの拡散などの諸因子が関係するため、試料の量や形状、雰囲気ガスの種類や流れの状態、測定条件の差異などによる影響が大きく支配する。しゅう酸カルシューム 1 水塩の熱分解は脱水、脱一酸化炭素および脱二酸化炭素反応が適当な温度域で順に起こるので熱重量分析 (以下 TG) や示差熱分析 (以下 DTA) などの解析の際の標準試料として用いられ解析法の検討に応用した研究報告^{1)~5)}が多い。しかし、雰囲気ガスの種類や圧力、実験条件の相違などによる影響について検討した報告は他の無機塩類などに比較して非常に少ない。N. G. Dave ら⁶⁾は昇温速度および試料重量を変えて脱水およ

* 第 3 回熱測定討論会 (1967 年 11 月, 大阪), 日本化学会第 23 年会講演 (1970 年 4 月, 東京)

** 北見工業大学工業化学科

び脱二酸化炭素反応の活性化エネルギーをTGおよび微分熱重量分析(以下DTG)曲線より求め、脱水反応について18~24 kcal/mol, 脱二酸化炭素反応で55~58 kcal/molの値を得ている。また、石井ら⁷⁾は、熱分解時のガス流の状態によるDTA曲線の変化を検討し、流動層による測定結果からKissingerの方法により活性化エネルギーの算定を行ない、脱水および脱一酸化炭素反応について、それぞれ17.2~24.3 kcal/mol, および57.1 kcal/molの値を得て報告している。

本報告では、試作した高圧熱天秤装置を用いて、しゅう酸カルシウム1水塩の熱分解におよぼす雰囲気ガスの種類および圧力の影響について検討し考察した。

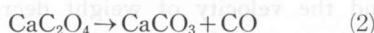
2. 実験

使用した高圧熱天秤の原理および精度などについてはこれまでの報告^{8),9)}と同様である。試料は、酢酸カルシウム水溶液としゅう酸アンモニウム水溶液とから沈殿法により得たものを乾燥し、約200メッシュに粉碎した。雰囲気ガスとして、窒素、二酸化炭素および空気を用い、圧力は、常圧から80気圧まで、昇温速度は5°C/minで行なった。試料容器は、高さ15 mm, 径15 mmの白金製のものを用いた。

試料および生成物の確認は、重量減少値、およびX線解析によって行なった。

3. 実験結果

しゅう酸カルシウムの熱分解では



のように、(1),(2),(3)の順に反応が進行するといわれている。本実験におけるTGおよびDTGの測定結果をFig.1~Fig.3およびTable 1に示した。Table 1によれば、脱水反応における重量減少値は理論値(Table 1のかっこ内の値)とよく一致しているが、脱一酸化炭素および脱二酸化炭素反応については、実測による重量減少値は理論値に比較して、前者が若干小さく、後者は大きい値を示している。この差異は熱分解の結果生成した一酸化炭素の反応性に関係があるものと推定される。しか

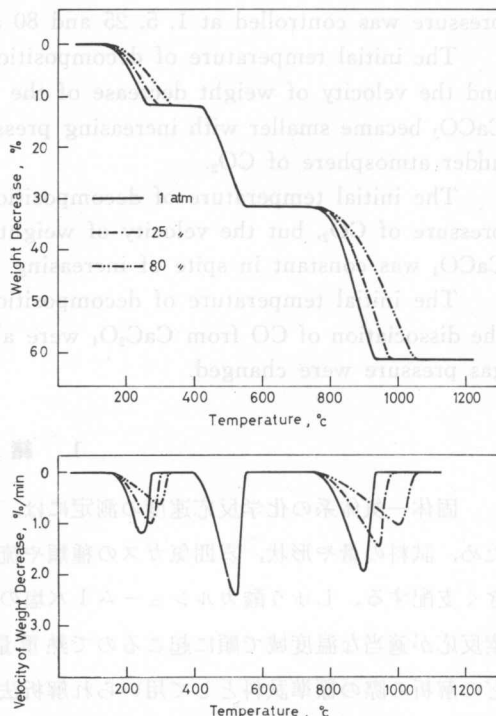


図1 窒素雰囲気下におけるしゅう酸カルシウム1水塩のTGおよびDTG曲線

Fig. 1. TG & DTG Curves for Calcium Oxalate Monohydrate, under Nitrogen.

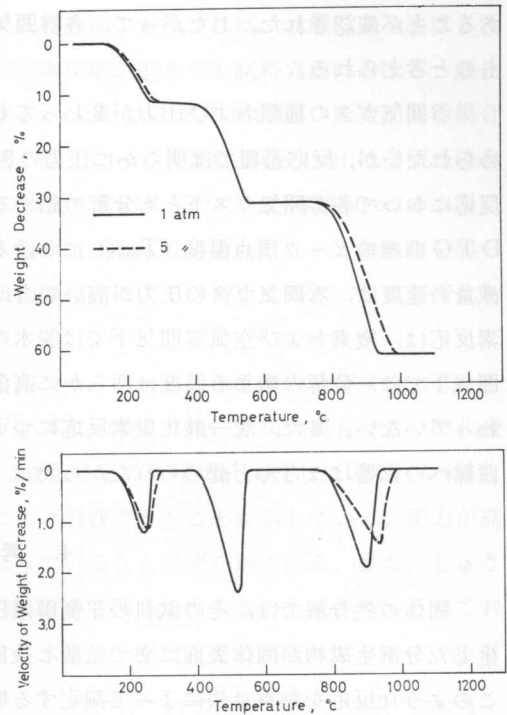
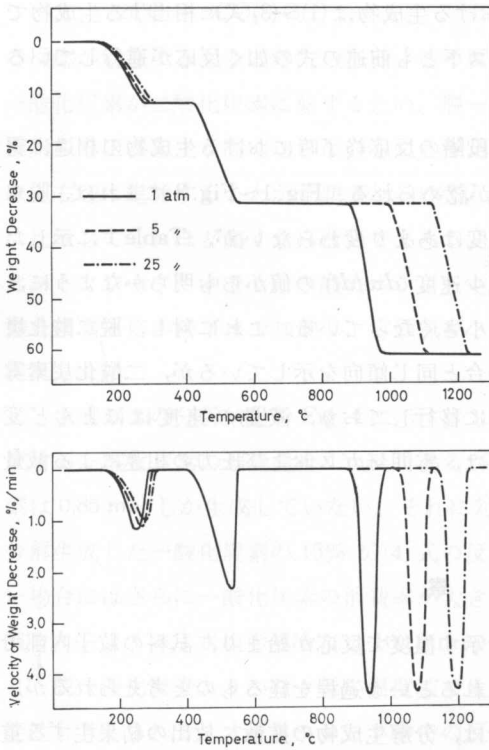


図 2 二酸化炭素雰囲気下におけるしゅう酸カルシウム 1 水塩の TG および DTG 曲線

図 3 空気雰囲気下におけるしゅう酸カルシウム 1 水塩の TG 曲線および DTG 曲線

Fig. 2. TG & DTG Curves for Calcium Oxalate Monohydrate, under Carbon Dioxide.

Fig. 3. TG & DTG Curves for Calcium Oxalate Monohydrate, under Air.

表 1 しゅう酸カルシウム 1 水塩の熱分解における TG および DTG のデータ

Table 1. TG & DTG Data of Thermal Decomposition for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Pressure (atm)	1st Reaction			2nd Reaction			3rd Reaction			
	ΔW (%)	T_{\max} (°C)	dw/dt (%/°C)	ΔW (%)	T_{\max} (°C)	dw/dt (%/°C)	ΔW (%)	T_{\max} (°C)	dw/dt (%/°C)	
Under N_2	1	12.1	240	1.2	18.5	520	2.4	30.5	890	1.9
	5	12.1	260	1.0	18.6	520	2.4	30.3	930	1.7
	25	12.4	270	0.8	18.6	520	2.4	30.2	940	1.6
	80	12.3	300	0.7	18.7	520	2.4	30.3	1010	1.0
Under CO_2	1	12.3	240	1.3	18.6	520	2.5	30.4	930	4.4
	5	12.1	260	1.1	18.7	520	2.5	30.4	1080	4.3
	10	12.2	270	1.0	18.2	520	2.4	30.5	1160	4.2
	25	12.0	280	0.9	18.2	520	2.4	30.5	1190	4.3
Under air	1	12.2	240	1.2	19.0	520	2.4	30.3	890	1.8
	5	12.3	260	1.0	18.8	510	2.5	30.2	920	1.7

1st Reaction $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (12.3%)
 2nd Reaction $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ (19.2%)
 3rd Reaction $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (30.1%)

し、X線解析の結果によると、本実験の各段階における生成物は(1)~(3)式に相当する生成物であることが確認された。したがって、各雰囲気ガス下とも前述の式の如く反応が進行しているものと考えられる。

雰囲気ガスの種類および圧力が変わっても各段階の反応終了時における生成物の相違は認められないが、反応過程では明らかに圧力の影響が認められる。Fig. 1~Fig. 3によれば、脱水反応において各雰囲気ガス下とも分解の始まる温度はあまり変わらないが、Table 1に示したDTG曲線のピーク頂点温度(T_{max})における減少速度(dw/dt)の値からも明らかなように、減量の速度は、雰囲気ガスの圧力が高い場合ほど小さくなっている。これに対し、脱二酸化炭素反応は、窒素および空気雰囲気下では脱水の場合と同じ傾向を示しているが、二酸化炭素雰囲気下では、分解の始まる温度は明らかに高温側に移行しており、減量の速度はほとんど変わっていない。また、脱一酸化炭素反応については、雰囲気ガスおよび圧力の相違による減量曲線への影響はほとんど認められなかった。

4. 考 察

固体の熱分解では、その試料の平衡解離圧を示す温度で反応が始まり、試料の粒子内部で生じた分解生成物が固体表面にまで拡散し放出されるという過程を経るものと考えられるが、このような反応を熱重量法によって測定する場合は、分解生成物の拡散、放出の結果生ずる重量減少を観測することになる。ガス拡散の速度は外圧が高い場合ほど小さくなるので、分解反応の速度が極端に遅くなければ、試料界面における生成ガスの分圧は反応の進むにつれて高くなり、かつ外圧の高い場合ほどその程度も大きくなる筈である。本実験において、脱水および脱二酸化炭素反応(二酸化炭素雰囲気下を除く)では、分解生成ガスと雰囲気ガスとは異なるので試料界面における生成ガスの分圧は、反応の進行に伴って大きくなるであろう。しかし、反応の初期では分解生成ガスの分圧は零であるから反応の始まる温度はほとんど変わらないが、圧力が高い場合には反応の進行するにつれて反応速度の遅くなる度合が大きくなるであろう。これに対して、二酸化炭素雰囲気下では分解生成ガスと同一ガスであらかじめ加圧されているため、分解反応の進行につれて試料界面の分圧の高まる影響よりは、むしろ雰囲気ガスの圧力によって反応の進行が支配されるために加圧による反応開始の温度は高くなるが、反応の速度は変わらないのであろう。なお、二酸化炭素加圧下の脱二酸化炭素反応の実験値よりクラウジウス・クラペイロンのプロットを行なって求めた反応熱は39 kcal/molであり、生成熱(International Critical Tableによる)から計算した値38.0 kcal/molとよい一致を示した。

脱一酸化炭素反応については、Table 1に示すように T_{max} や dw/dt の雰囲気ガスの種類や圧力による影響はほとんど認められない。この結果は一酸化炭素の反応性に密接な関係があるものと考えられる。しゅう酸カルシウムの脱一酸化炭素反応は400~550°Cの温度範囲で認められるが、この温度域は自由エネルギーの値から考えて



の反応が進行するものと考えられる。この反応が試料界面で進行すれば、分解により生成した一酸化炭素が二酸化炭素に転ずるため、脱一酸化炭素反応が進んでも試料界面における一酸化炭素の分圧はあまり高くないものと推定される。しかも(4)式の反応は、圧力が高い場合ほど右辺に進行することが予想されるので、外圧が高くなっても試料界面の分圧は常圧の場合に比較してそれほど高くないであろう。この推定を検討するため、内容積60 ccの小型のオートクレーブ¹⁰⁾中でしゅう酸カルシューム1水塩およびしゅう酸カルシューム無水塩を脱一酸化炭素反応の終了まで加熱し、雰囲気ガスの圧力の相違による分解生成ガスの組成の変化を実測した。

生成ガスの分析結果をFig. 4に示す。しゅう酸カルシューム1 molを熱分解するとき、生成する一酸化炭素の理論量は1 molであるが、Fig. 4に示すように、常圧の場合でも一酸化炭素は0.85 molしか生成していない。それに対し二酸化炭素が0.07 mol生成している。これは、分解生成した一酸化炭素の15%が(4)式の反応により消費されたことを示している。圧力が高い場合にはさらに一酸化炭素の消費率が大きくなっていることが明らかである。また、しゅう酸カルシューム1水塩の場合には100 atmの圧力において明らかに水素の生成が認められており、脱一酸化炭素よりかなり低い温度域で生成する水も、一酸化炭素の消費に参与している可能性も考えられる。オートクレーブ中での反応は、熱天秤の場合とは生成ガスの滞留時間などの条件が若干異なるが、Fig. 4の結果から考えて、脱一酸化炭素反応では熱分解により生成した一酸化炭素は、圧力が高い場合ほど多く消費されるため、雰囲気ガスの圧力が高い場合でも試料界面における一酸化炭素の分圧は必ずしも高くないものと考えられる。このことが脱一酸化炭素反応の減量曲線に対して圧力の影響が認められないことの原因の1つであろう。Table 1に示すように、脱一酸化炭素反応の際の減量が理論値に比較して若干少ないのは、(4)式の反応の結果析出した炭素の一部が、固体生成物(CaCO₃)とともに残されたためであろう。なお、固体生成物は灰黒色を呈しており、かつ、酸や有機溶剤に対して不溶性の黒色の沈殿物が確認されている。これらのことから炭素が析出して

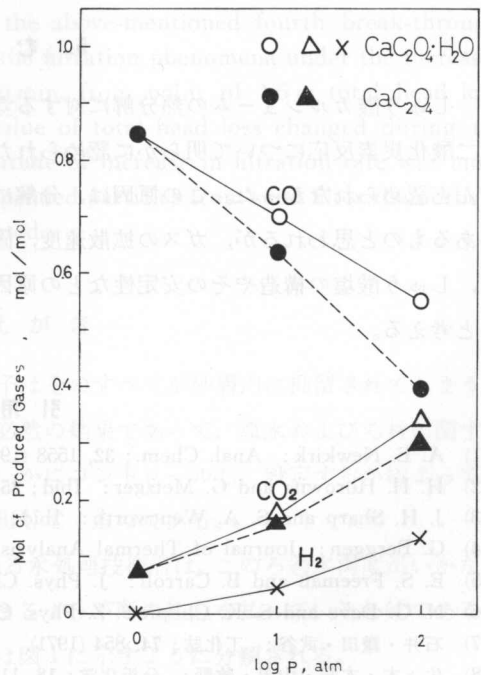


図4 試料1 mol当りの生成ガスの mol 数
Fig. 4. Mol of Produced Gases per Mol of Sample

いると考えてよい。

しゅう酸カルシューム 1 水塩の熱分解について、それぞれの雰囲気下における各反応のみかけの活性化エネルギーの値をアレニウスのプロットにより求め Table 2 に示した。

Table 2 から明らかなように、常圧におけるこれらの値は、前述の N. G. Dave ら⁶⁾、石井ら⁷⁾の得た値とほぼ一致している。脱水および二酸化炭素雰囲気下以外の脱二酸化炭素反応については、各雰囲気下とも圧力が高くなるに伴って若干小さい値が得られている。これに対し、脱二酸化炭素反応では、窒素雰囲気の場合に比較して二酸化炭素雰囲気下で非常に大きな値となり、圧力が高い場合ほど大きい値が得られた。脱一酸化炭素反応については、雰囲気ガスの種類や圧力の相違による値の変化は認められなかった。

表 2 しゅう酸カルシューム 1 水塩の熱分解における活性化エネルギー (kcal/mol)

Table 2. Activation Energies of Thermal Decomposition for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kcal/mol)

Pressure (atm)		1st Reaction	2nd Reaction	3rd Reaction
Under N_2	1	27	55	63
	5	17	53	65
	25	18	51	57
	80	16	57	56
Under CO_2	1	26	58	143
	5	21	59	145
	10	17	56	182
	25	14	56	210
Under air	1	25	57	65
	5	20	60	62

5. む す び

しゅう酸カルシュームの熱分解に対する雰囲気ガスや圧力の影響については、脱水および脱二酸化炭素反応について明らかに認められた。しかし、脱一酸化炭素反応ではその効果はほとんど認められなかった。この原因は、分解により生成した一酸化炭素の反応性に密接な関係があるものと思われるが、ガスの拡散速度、固体粒子の細孔分布やその性質、あるいは触媒作用、しゅう酸塩の構造やその安定性などの原因も考えられ、今後さらに検討する必要があるものとする。

引用文献

- 1) A. E. Newkirk: Anal. Chem.; **32**, 1558 (1960).
- 2) H. H. Horowitz and G. Metzger: Ibid; **35**, 1464 (1963).
- 3) J. H. Sharp and S. A. Wentworth: Ibid; **41**, 2060 (1969).
- 4) G. Berggen: Journal of Thermal Analysis; **1**, 265 (1969).
- 5) E. S. Freeman and B. Carroll: J. Phys. Chem.; **62**, 394 (1958).
- 6) N. G. Dave and S. K. Chopra: Z. Phys. Chem.; **48**, 257 (1966).
- 7) 石井・鎌田・武谷: 工化誌; **74**, 854 (1971).
- 8) 佐々木・本間・山田・牧野: 分析化学; **18**, 1179 (1969).
- 9) 本間・山田・佐々木: 北見工大研報; **2**, 789 (1970).
- 10) 本間・山田・大野: 北見工大研報; **2**, 379 (1969).