



Title	シュウ酸塩の熱分解に対する塩素酸カリウムの添加効果
Author(s)	石井, 忠雄; Ishii, Tadao; 古市, 隆三郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 67, 137-146
Issue Date	1973-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41123
Type	departmental bulletin paper
File Information	67_137-146.pdf



シュウ酸塩の熱分解に対する塩素酸カリウムの添加効果

石井 忠雄* 古市隆三郎** 川崎 敏博*** 鎌田 邦次****

(昭和47年11月30日受理)

Effects of Addition of Potassium Chlorate on Thermal Decomposition of Oxalates

Tadao ISHII, Ryusaburo FURUICHI, Toshihiro KAWASAKI, Kunitsugu KAMADA

(Received November 30, 1972)

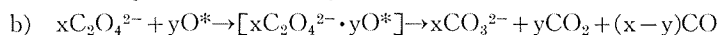
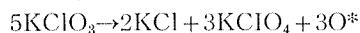
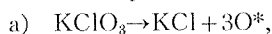
Abstract

The effects of adding KClO_3 (0~30 mol %) on the thermal decomposition of alkali and alkaline earth oxalates, MC_2O_4 ($M=\text{Na, K, Mg and Ca}$), have been studied by using gas-flow DTA, X-ray powder diffraction and infrared disk techniques.

KClO_3 additive was introduced by evaporating aqueous KClO_3 solutions containing solid $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MgC_2O_4 and CaC_2O_4 , and by mechanical mixing of the powders for $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Gas-flow DTA apparatus consists of two quartz tubes (id.=9 mm) placed vertically in a furnace, in which gas flows through the reference and sample powders during tests.

The characteristic feature of the decomposition of all MC_2O_4 with KClO_3 was that a singular large exothermic peak, P_M , appeared at around 350°C on DTA curve. And, at peak P_M , the decomposition of KClO_3 and MC_2O_4 was promoted.

It was suggested that the effects of the additive may be related to the oxidation properties of active oxygen generated by the decomposition of KClO_3 . On the basis of the hypothesis that the first stage in the thermal decomposition of all oxalates is the rupture of C-C bond in the oxalate ion, the following reaction mechanisms were suggested to be $\text{MeC}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$ systems at the peak P_M ;



where O^* and $[x\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \cdot y\text{O}^*]$ is active oxygen and intermediate M, respectively.

1. 緒 言

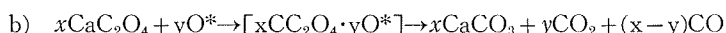
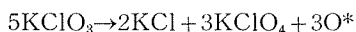
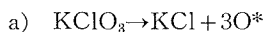
多くのシュウ酸塩の熱分解反応が研究され、最近の報告では金属の種類を変えた場合、および雰囲気を変化させたときの影響などの系統的な研究に基づく分解機構の考察が行なわれている^{1,2)}。一方、塩素酸塩、過塩素酸塩の熱分解反応の研究も次第に多くなり、分解機構の考察と共に分解反応に対する触媒の系統的な研究などが実施されている³⁾。

* 応用化学科第六講座

** 現在、日本アビオトロニクス株式会社

*** 現在、旭硝子株式会社

著者らは⁴⁾、すでに $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に KClO_3 を 0~15 wt % 添加したときの熱分解挙動を、ガスフロー DTA により研究し、 KClO_3 の融点 (368°C) 付近に新しい発熱ピークが現われることを見出し、この温度で KClO_3 と CaC_2O_4 の分解が互に促進し合っていることを確めた。この特異な挙動に対し著者らは次のように考察した。すなわち、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{KClO}_3$ 系においては、(a) KClO_3 が融解と同時に分解が促進され、(b) 発生する活性酸素 O^* と CaC_2O_4 との作用により中間生成物 $\text{M} = [\text{xCaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{yO}^*]$ を生成し、引続いて CaCO_3 への分解が促進される。



さらに X 線回折装置により、この M の挙動を追跡することができたが、M は不安定で、昇温速度などの実験条件により著しく挙動が変化することがわかった。

そこで本報告では、シュウ酸塩の金属を Ca の他に Na, K, Mg に変えた場合に対して KClO_3 を添加し、 CaC_2O_4 で観察された現象が他のシュウ酸塩ではどのようになるかを研究した。

2. 実験方法

使用したガスフロー DTA 装置は内径 0.9 cm の石英ガラス管 2 本を電気炉に挿入し、それぞれ標準室、試料室とした。アルメル・クロメル熱電対を使用し、腐食性ガスを含めて各種のガスを任意の流量で試料層内を流しながら DTA 実験が可能である。この装置の感度、精度などの詳細はすでに報告したものと同一である⁵⁾。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ある。昇温速度は 5°C/min、試料の量は約 1g を基準とした。

静的雰囲気中で測定する場合には、実験を開始する前に、まず所定の気体を流して装置内を置換し、その後装置の入口と出口を閉じてから昇温する。出口は水封にしてあり、昇温、熱分解などにより装置内の雰囲気の圧力が増大した場合には外部に気体が逃げようになっている。

熱分解過程における試料の変化をしらべる意味で、DTA 曲線上の各温度で試料管を電気炉から抜き取り、水をかけて急冷したのち試料を取り出し、室温にて X 線回折、IR 分析を行なった。このように雰囲気の調節、試料の分解過程における取り出しなど極めて容易にできることがこの装置の一特色である。

X 線回折装置は理学電機製 2141 型回折計であり、対陰極 Cu、電圧 30 KV、電流 10 mA、フィルター Ni、走査速度 2°C/min の条件を用いた。赤外分光光度計は日本分光工業製 IR-E 型であり、試料 2 mg を 500 mg の KBr で稀釈し、錠剤を成型して測定した。

実験に供した試料は次のように調製した。

a) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 市販特級試薬

b) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 市販特級試薬

c) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 市販特級試薬

d) $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: YanKwich らの方法⁶⁾ により調製した。すなわち、加熱沸騰させた 0.5 M- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液と、0.55 M- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を等量混合し、かきまぜながら室温まで放冷する。沈澱を口過洗浄し、110°C で 2~3 時間乾燥する。

e) KClO_3 の添加方法: 所定の量を含む KClO_3 (市販特級試薬) 溶液に上記の各塩を所定量入れ、よく混合した後 100°C で蒸発乾固、粉碎 (150 メッシュ以下) して、一定組成比のシュウ

酸塩— KClO_3 系の混合物を調製した。この中、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のみは、 KClO_3 溶液浸漬法によると $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の X 線回折図が変化したので機械的混合法によった。

3. 実験結果と考察

3-1 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{KClO}_3$ 系

この系についての詳細は既に報告してある⁴⁾。ここでは比較のため代表的な DTA 結果を Fig. 1 に示した。

曲線 a は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1g) の窒素静的雰囲気における結果である。ピーク温度 237°C , 485°C の吸熱はそれぞれ脱水と CaCO_3 への分解に対応する。以下ピーク温度はすべて標準室温度で示す。

曲線 b は a と同一条件で雰囲気のみを酸素流通系 (80ml/min) にした場合である。脱水の吸熱ピークは 185°C であり約 50°C 低下している。すでに報告したように窒素および空気雰囲気中で実験した結果、このピーク温度低下現象は雰囲気中の酸素分圧には影響されず、流速のみに大きく支配される。このことは雰囲気を流通系にすることにより粒子表面よりの H_2O の拡散抵抗が減少し総括脱水速度が増大したことを意味している。一方 CaC_2O_4 の分解ピーク (455°C) は発熱側に移行しピーク温度も若干低下している。発熱側への移行は、分解時に発生する CO が CO_2 に酸化されるためと考えられる。したがって曲線 a の分解の吸熱ピークとは反応の内容が本質的に異なるために、両者のピーク温度を直接的に比較することはできない。しかしながら、既報⁴⁾で窒素雰囲気における流速と分解ピーク温度との関係を検討した結果では、脱水ピークにおけるような著しい変化がみられないことから、分解反応においては粒子表面での気体の拡散抵抗は、総括反応速度に対して大きな影響を示さないことが確かめられている。

曲線 c は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1g に対し KClO_3 を 10 wt % 添加した系の窒素静的雰囲気での DTA 結果である。脱水ピーク (232°C) にはほとんど変化が認められない。しかしながら 340°C 付近に爆発的な大きい発熱ピーク P_M が発生する。このピークの前後で試料を取り出して X 線、IR 分析を行なうと、この P_M の直後で KClO_3 はすべて KCl に分解し、また CaC_2O_4 の一部は CaCO_3 に分解していることが確かめられた。すなわち、この温度で KClO_3 , CaC_2O_4 両者の分解が互に促進されたことを示している。さらに X 線、IR 分析結果には帰属不明のピーク ($2\theta = 20.7^\circ$, 27.8° , および 760 cm^{-1}) があり、中間生成物

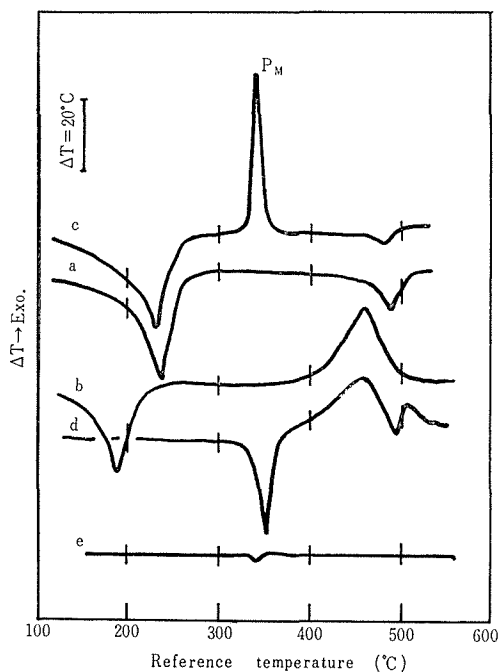


Fig. 1 DTA curves for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{KClO}_3$ systems.
 a: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1000 mg) in N_2 static atmosphere.
 b: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1000 mg) in O_2 flowing atmosphere. (80ml- O_2 /min)
 c: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (900mg)+ KClO_3 (100mg) in N_2 static.
 d: KClO_3 (200mg)+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800mg) in N_2 static.
 ΔT scale enlarged 3 times.
 e: KClO_3 (69mg)+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (940mg) in N_2 static.
 Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$

M の生成による CaC_2O_4 の分解促進機構を考察することができる。さらに昇温 X 線回折装置により、昇温させつつ $2\theta=27.8^\circ$ のピーク強度の変化を追跡すると、ピーク P_M の発生と共に急激増加し、続いて昇温と共に徐々に減少すると共に CaCO_3 の回折強度が増加していく現象が観測された。このことから P_M が中間生成物 M の生成に帰因するものであることがわかる。ただし、この M 物質は不安定であって、昇温条件などによってもその挙動は著しい変化する。つぎに分解ピーク (475°C) は曲線 a と比較して小さくなり、若干低温側にずれる。ピークの小さいことは P_M で CaC_2O_4 の一部が分解したためであり、その後の残存している CaC_2O_4 は P_M 点で構造上影響を受けて分解温度が低下したものと考えられる。尚この系を酸素雰囲気中で測定した結果では P_M の挙動は曲線 c と同一であり、雰囲気中の酸素分圧に依存しない。

曲線 d は KClO_3 単独の場合の窒素静的雰囲気での結果であり、 350°C 付近に融解による吸熱ピークと、 $400\sim 520^\circ\text{C}$ にわたって複雑な分解ピークが示されている。ここで使用した試料は KClO_3 : 200 mg と、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 800 mg の混合物であり、さらに ΔT のスケールを他の場合の 3 倍に拡大してある。

曲線 e は C で使用したとほぼ同量の KClO_3 (KClO_3 : 69 mg, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 940 mg) を試料とし、スケールも同じ条件で測定した結果であり、融解ピークのみわずかに認められるのみである。すなわち曲線 c における P_M などの DTA ピークは、添加した KClO_3 そのものの熱変化とは無関係であることを示している。

3-2 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$ 系

Fig 2 は $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 単み、および $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ に KClO_3 を 3~30% 添加したときの窒素静的雰囲気での DTA 曲線である。使用した $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の量はすべて 759 mg である。曲線上の数字は、この各点で試料を取り出し X 線回折を行なった点で、Fig 3, 4 に結果を示す。

Fig 2 の曲線 a は $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 単みの場合である。 584°C の吸熱ピークは Na_2CO_3 への分解に対応する。①では $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ であり、

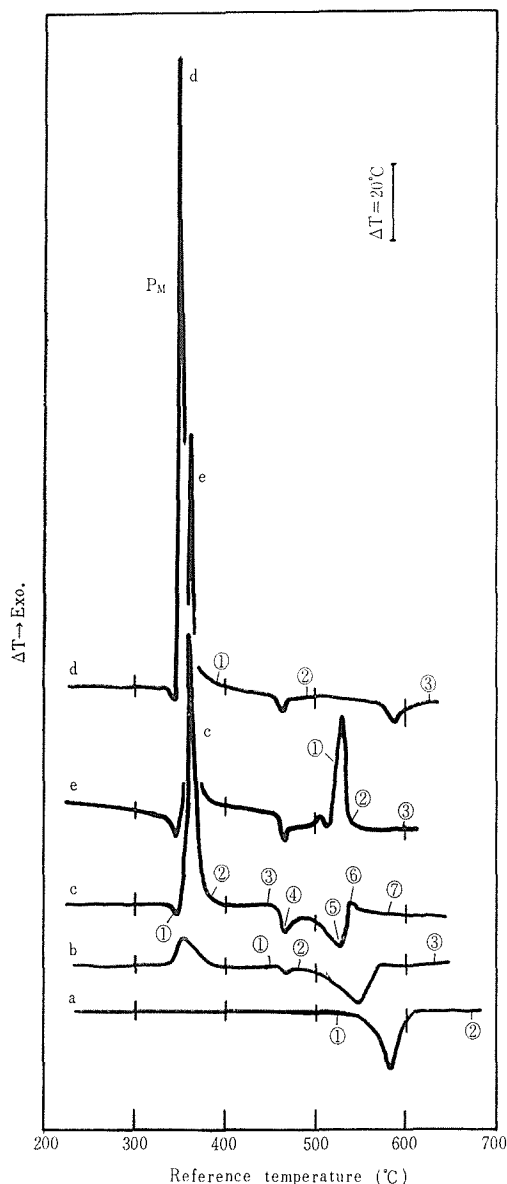


Fig. 2. DTA curves for $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$ systems.
 a: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (759 mg) in N_2 static atmosphere.
 b: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (759 mg)+ KClO_3 (21 mg) in N_2 static.
 c: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (759 mg)+ KClO_3 (69 mg) in N_2 static.
 d: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (759 mg)+ KClO_3 (208 mg) in N_2 static.
 e: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (759 mg) + KClO_3 (69 mg) in O_2 flowing atmosphere (120 ml- O_2 /min)
 Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$

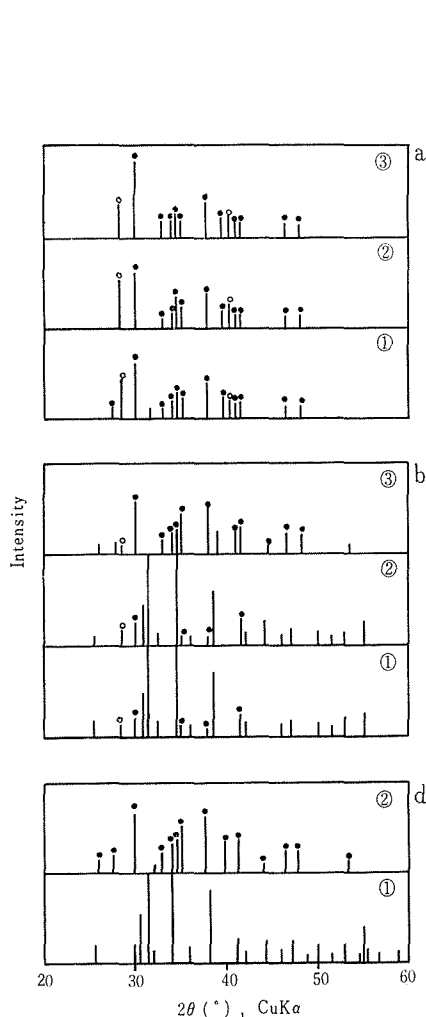


Fig. 3. X-ray diffraction patterns at various temperature (①~③) on DTA curves (a, b and d) in Fig. 2, for decomposition of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ containing KClO_3 .
 ●: Na_2CO_3 , ○: KCl , no mark: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

②では Na_2CO_3 になっている。

曲線 b は KClO_3 を 21 mg 添加 (3 mol %) したものである。 CaC_2O_4 の時と同様に 350°C 付近に発熱の P_M ピークが現われる。 つづいて 460°C 付近に小さな吸熱ピークが現われるが、その前後の X 線分析 (①, ②) 結果はほぼ同一であり、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の外に少量の Na_2CO_3 および KCl が同定される。 Na_2CO_3 , KCl は P_M において生成したものであるが、 460°C の吸熱ピークの意味は明らかでない。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - Na_2CO_3 - KCl 系の共融点とも考えられる。 ③では完全に Na_2CO_3 であり 547°C の吸熱ピークは $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の分解ピークであり、曲線 a に比べて約 40°C 低下している。

曲線 c は KClO_3 を 69 mg 添加 (10 mol %) したときの結果である。 344°C の小さい吸熱ピ

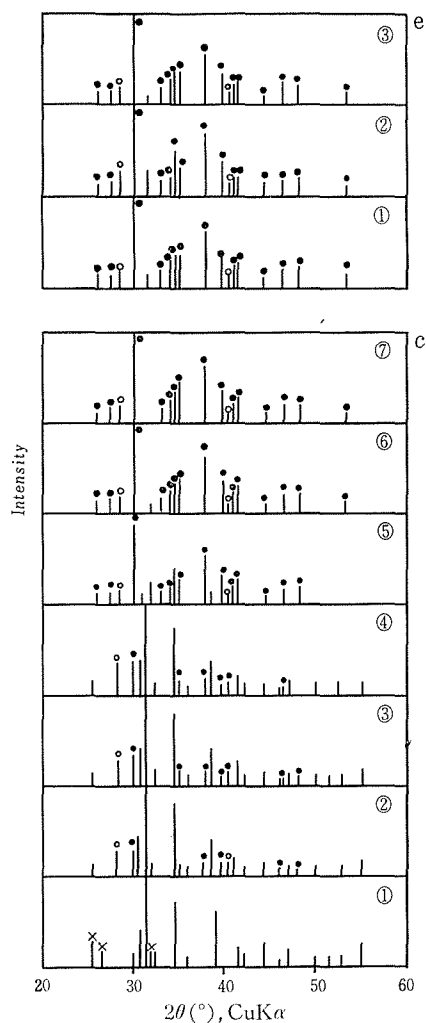


Fig. 4. X-ray diffraction patterns at various temperature (①~⑦) on DTA curves (c and e) in Fig. 2, for decomposition of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ containing KClO_3 .
 ●: Na_2CO_3 , ○: KCl , ×: KClO_3 no mark: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

ークは KClO_3 の融解に対応し、つづいて発熱ピーク P_M (341°C) が爆発的に発生する。①では $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と KClO_3 、②では KClO_3 は分解して KCl となり、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の一部は分解して Na_2CO_3 になっている。このときの Na_2CO_3 の回折強度は曲線 b の①より強く、 KClO_3 の添加量が多いと、 P_M での $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の分解量も多くなる。②～④ではほとんど変化なく④における吸熱ピーク (466°C) は b よりやや大きい温度はよく一致している。⑤では大部分の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は分解し Na_2CO_3 になっている。この分解ピーク (527°C) は KClO_3 の添加量と共に低温に移行している。⑥、⑦では完全に Na_2CO_3 である。

曲線 d は KClO_3 を 208 mg (30 mol %) 添加したときの結果で、ピーク P_M は c に比べてさらに大きい。この場合には P_M 直後の①で $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ のほとんど全部が Na_2CO_3 に分解していて、③では Na_2CO_3 の強度がわずかに増大するのみである。 587°C の小さい吸熱ピークは、残存する少量の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の分解に対応するが、その温度は b, c のように低温にずれないで、a の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 単みの分解ピークと同じである。したがって、添加 KClO_3 により構造的に影響を受けていない少量の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が a と同じ温度で分解したものと考えることができる。 463°C には他と同様に吸熱ピークが現われ、②は①とほとんど同じである。

曲線 e は c と同一条件で、雰囲気のみを酸素 (120 ml/min) 流通系にした場合である。c の 527°C の分解ピークが発熱に変化している他は両者は全く等しく、X 線回折結果も c と比較して特に変化を示さない。

尚、上述の各 X 線回折試料の一部を用いて IR 分析を行なったが、X 線回折と同一の分解過程を示した。

3-3 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$ 系

Fig 5 は $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ に KClO_3 を 3～10 mol % 添加したときの、窒素静的雰囲気での DTA 曲線である。使用した $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ の量は 1042 mg である。曲線上の数字は X 線回折のために試料を取り出した点を示す。X 線回折の結果を Fig. 6, 7 に示す。

曲線 a は $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 単みの結果である。 162°C 、 393°C の吸熱ピークはそれぞれ脱水と転移に対応する。 570°C の吸熱ピークは K_2CO_3 への分解ピークに対応する。

曲線 b は KClO_3 を 21 mg 添加 (3 mol %) した場合である。脱水 (166°C)、転移 (401°C) の吸熱ピークは a と同一である。 328°C には比較的小さい発熱ピーク P_M が現われ、このピーク終了点①の X 線回折では $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ のみが同定され、②、③でも $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の強度が幾分弱くなるが K_2CO_3 のピークは認められない。④ではすべて K_2CO_3 になっていることを示し、したがっ

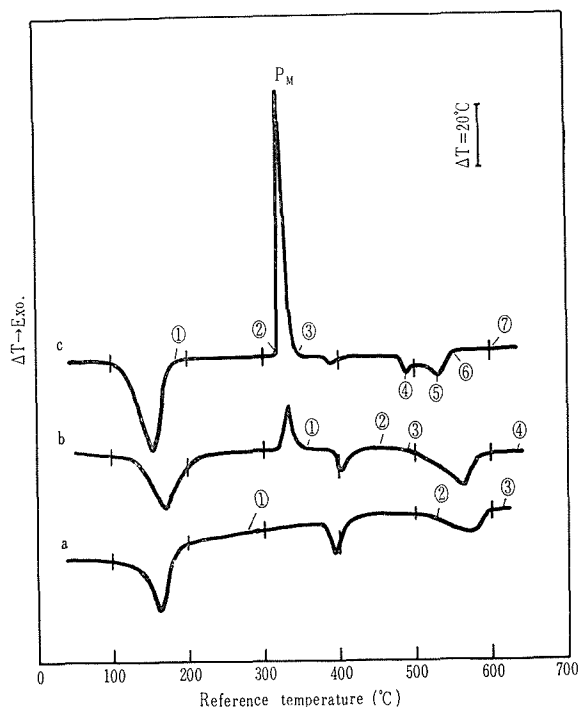


Fig. 5 DTA curves for $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$ systems in N_2 static atmosphere. Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
 a: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1042mg)
 b: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1042mg)+ KClO_3 (21mg)
 c: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1042mg)+ KClO_3 (69mg)

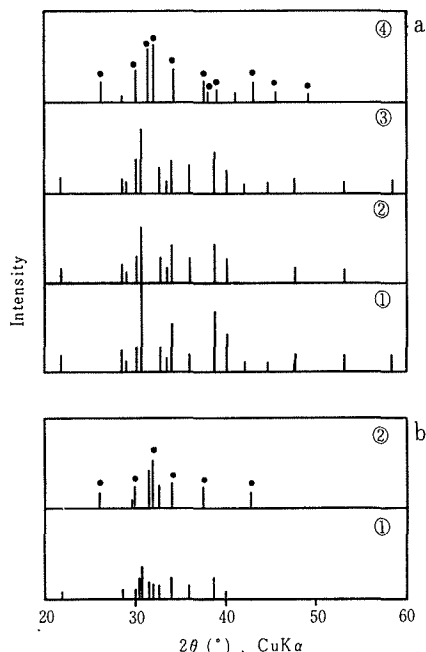


Fig. 6 X-ray diffraction patterns at various temperatures (①~④) on DTA curves (a and b) in Fig. 5, for decomposition of $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ and $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ containing $KClO_3$.

● : K_2CO_3 , no mark : $K_2C_2O_4$

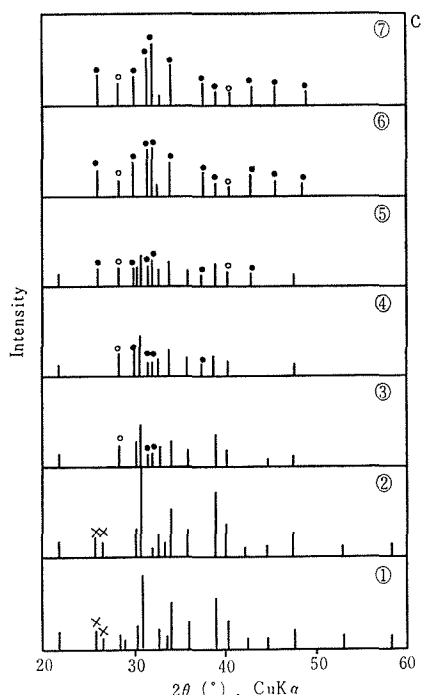


Fig. 7 X-ray diffraction patterns at various temperatures (①~⑦) on DTA curve (c) in Fig. 5, for decomposition of $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ containing $KClO_3$.

● : $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, ○ : KCl
× : $KClO_3$, no mark : $K_2C_2O_4$

て $563^\circ C$ の吸熱ピークは K_2CO_3 への分解に対応する。

曲線 c は $KClO_3$ を 69 mg 添加 (10 mol %) した場合で、脱水ピーク ($155^\circ C$) には変化がないが、 P_M ピークは著るしく大きくなり、③での X 線回折結果は $KClO_3$ の分解と、 $K_2C_2O_4$ の一部の分解を示している。したがって $388^\circ C$ の転移ピークは小さくなっている。④は③とほぼ同じであり、⑤、⑥と移るにつれて K_2CO_3 の回折強度は強くなり、⑦では完全に K_2CO_3 となっている。したがって $531^\circ C$ の吸熱ピークは、残存している $K_2C_2O_4$ の分解ピークに対応するが、a に比して低温にずれ、その大きさも小さい。 $488^\circ C$ の吸熱ピークの意味は明かでないが、これらの変化は前述の $Na_2C_2O_4 \cdot KClO_3$ 系に極めてよく類似している。

3-4 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O \cdot KClO_3$ 系

Fig. 8 は $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ の場合の DTA 曲線、Fig. 9 はその各点の試料の X 線回折結果である。 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ は 840 mg 用いた。

曲線 a は $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 単みを窒素静的雰囲気中で測定した結果である。 $250^\circ C$ の吸熱ピークは脱水、 $513^\circ C$ の吸熱ピークは MgO への分解ピークである。③で少量 MgO が同定され、④では MgO のみである。

曲線 b は $KClO_3$ を 69 mg 添加 (10 mol %) したときの結果で、10 ml/min 程度のガス流通雰囲気では脱水ピーク ($254^\circ C$) には全く変化が見られない。この場合も P_M ピークが発生し、②の X 線回折結果は MgC_2O_4 の回折強度が若干弱くなり、 KCl と少量の MgO の存在が認められる。③では完全に MgO であり、 $480^\circ C$ の吸熱ピークは分解ピークに対応し、a と比較し

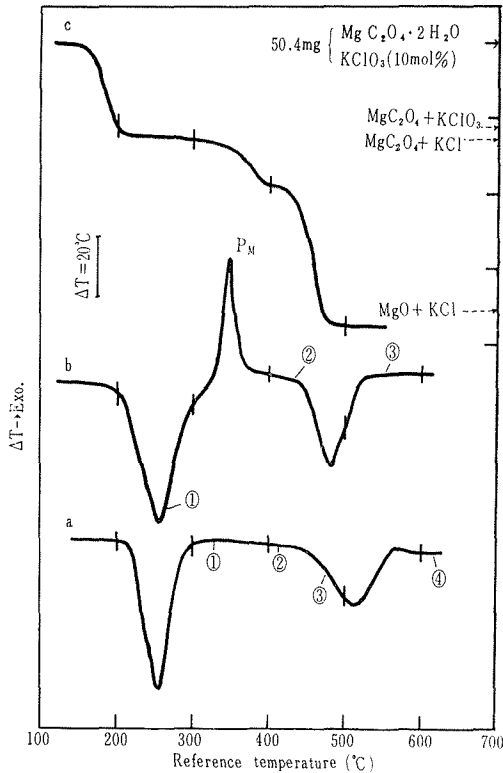


Fig. 8 DTA curves for $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KClO}_3$ (a and b) and TG curve for $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KClO}_3$ (c).
 a: $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (840 mg) in N_2 static atmosphere.
 b: $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (840 mg) + KClO_3 (69 mg) in N_2 flowing atmosphere (10 ml- N_2 /min)
 c: $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (46.6 mg) + KClO_3 (3.8 mg) in 3.3 mmHg- N_2 atmosphere.
 Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$ for a and c
 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ for b

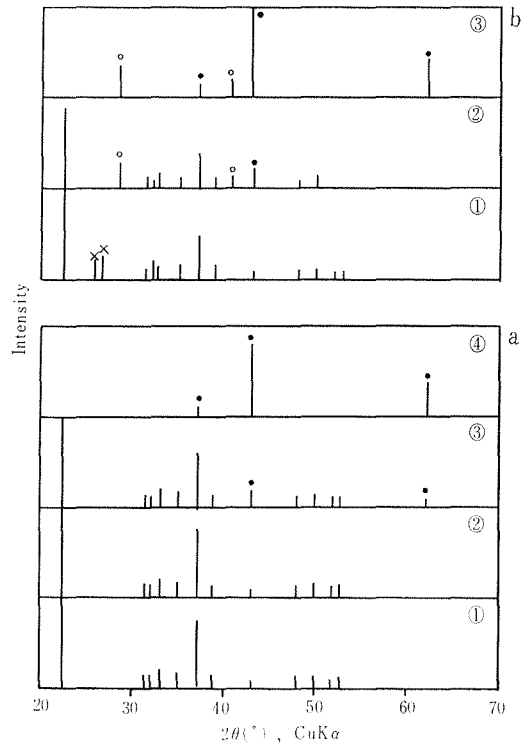


Fig. 9 X-ray diffraction patterns at various temperatures (①~④) on DTA curves (a and b) in Fig. 8, for decomposition of $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ containing KClO_3 .
 ●: MgO , ○: KCl , ×: KClO_3 ,
 no mark: MgC_2O_4

て低温にずれる。この場合、炭酸塩が生成しないのは、 MgCO_3 が比較的不安定であるためと考えられる。

IR 分析結果では X 線回折から得られたものとはほぼ同一の考察ができるが、曲線 b の②、③で少量の CO_3^{2-} 、②で少量の KCl_4 が検出されることから、 MgO へ分解する途中で MgCO_3 の生成、 KCl へ分解する過程で KClO_4 が生成することが推察できる。

曲線 c は b と同一組成比 ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 46.6 mg, KClO_3 : 3.8 mg) をもった試料の TG 実験の結果である。TG 装置は石英製スプリング天秤で、反応管の直径は 40 mm, 感度 $3.25 \times 10^{-3}\text{g}/\text{mm}$ である。実験条件は 3.3 mmHg に減圧した窒素雰囲気、昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

第 1 段目の脱水に対応する減量は理論値と一致するが、曲線 b と比較して温度範囲が低温にずれている。これは TG 実験の雰囲気が減圧であるため脱水速度が増大し、DTA において、気

体流通系で吸熱ピークが低温に移行する現象に対応する。第2段目の減量 (7.2 mg) は曲線 b の P_M ピークに対応するが、 $KClO_3 \rightarrow KCl$ の理論減量値 (1.5 mg) よりはるかに大きく、 MgC_2O_4 の一部 (約 23%) もここで MgO に分解すると考えれば説明でき、DTA 実験の考察を裏付けることになる。さらに第2段の温度範囲は DTA ピークの結果とよく一致していて、前述のように DTA の P_M ピークが雰囲気の流れに依存しない結果と一致する。第3段目の重量減少 (18.4 mg) は DTA 曲線 b の $480^\circ C$ の分解ピークに対応するが、第2段で一部が MgO に分解しているため、 $MgC_2O_4 \rightarrow MgO$ の理論減量 (22.6 mg) より小さい。また3段目の温度範囲は曲線 b の分解ピークよりやや低温にずれ、これは第1段目の場合と同じ現象である。

3-5 ピーク P_M

以上4種のアルカリおよびアルカリ土類金属のシュウ酸塩に $KClO_3$ を添加した場合の熱分解挙動を検討したが、金属が異なってもほぼ同様な挙動を示し、シュウ酸塩単独では熱的に全く変化のない $350^\circ C$ 付近で、 $KClO_3$ の融解と共に爆発的な発熱ピーク P_M が現われることが最も特徴的であった。X線、RI分析によると、ここで $KClO_3$ は分解して KCl になり、一方シュウ酸塩の一部は分解して炭酸塩又は酸化物になっていて、シュウ酸塩と $KClO_3$ が互に分解を促進し合っていることが明らかになった。

Fig. 10 はピーク P_M の面積と $KClO_3$ の添加量との関係を示したものである。この図から添加量が 10 mol % 程度までは P_M の面積は直線的に増大し、この温度領域で起っている発熱反応の量は添加 $KClO_3$ の量に比例していることがわかる。しかし、30 mol % のように多量に添加しても P_M の面積はそのまま直線的には増加せず一定値に収斂する。また図中の \times 印は $KClO_3$ 単み (分解に先だって $KClO_3$ が融解して実験が困難になるため、 $\alpha-Al_2O_3$ と混合してある) のときの $KClO_3$ の分解の発熱量である。すなわち、 P_M の発熱量は $KClO_3$ そのものの分解による発熱とは全く異質であることがわかる。

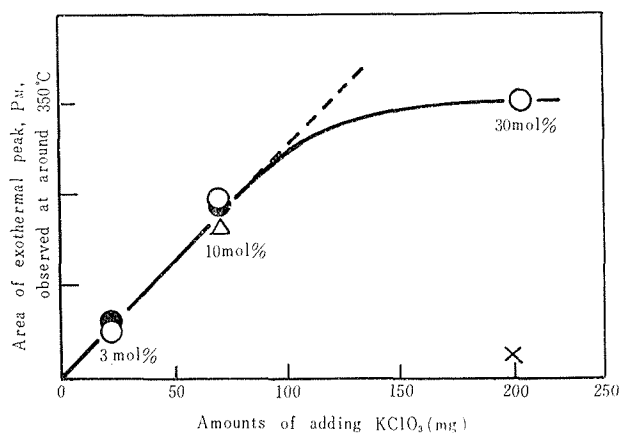


Fig. 10 Area of exothermal peak, P_M , observed at around $350^\circ C$ vs. amounts of adding $KClO_3$ for thermal decomposition of $MC_2O_4-KClO_3$ systems ($M=Na, K$ and Mg), and area of exothermal peak for thermal decomposition of $KClO_3$ to KCl
 \circ : $Na_2C_2O_4-KClO_3$, \bullet : $K_2C_2O_4-KClO_3$
 \triangle : $MgC_2O_4-KClO_3$, \times : $KClO_3$

Boldyrev¹⁾ らによると、シュウ酸塩の分解機構は、金属の種類に関係なく、すべてシュウ酸イオンの C-C 結合の切断を第1段階として進行する。

Freeberg²⁾ らによるとこの反応は1次で活性化エネルギーは 60~70 Kcal/mol 程度であることを示している。

著者らの Kissing 法で算出した CaC_2O_4 の分解の活性化エネルギーは 60 Kcal/mol³⁾ であり、また $KClO_3$ 添加の影響が金属の種類に無関係に同じであることなど考慮して、Boldyrev らの分解機構に基づいてピーク P_M の意味を考えると、 $KClO_3$ の分解にともなう活性酸素がシュウ酸イオンに作用して、C-C 結合の切断を促進することが推定できる。

$CaC_2O_4-KClO_3$ 系では、すでに報告したようにこの過程で生成する中間生成物 M の挙動を昇

温 X 線回折により追跡できたが、この M は不安定で、実験条件により著るしく挙動が変化する。CaC₂O₄ 以外のシュウ酸塩についての M は現在未確認である。

(日本化学会北海道支部 1972 年夏季研究発表会—旭川にて講演)

文 献

- 1) Boldyrev, V. V., Nev' yantsev, I. S., Mikhailov, Yu. I. and Khairtdinov, È. E. F., *Kinetics and Catalysis*, **11** (1970) No. 2, P. 306.
- 2) Dollimore, D. and Griffiths, D. L., *J. Thermal Anal.*, **2**, (1970) No. 3, P. 229.
- 3) Rudloff, W. K. and Freeman, E. S., *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) No. 5, P. 1209; **74** (1970) No. 18, P. 3317.
- 4) 石井忠雄, 鎌田邦次, 古市隆三郎, *工業化学雑誌*, **74**(1971) No. 5 P. 854.
- 5) 石井忠雄, 古米武治, 武谷 愿, *工業化学雑誌*, **70**, (1967) No. 10, P. 1652.
- 6) Yankwich, P. E. and Zavitsanos, P. D. J, *Phys. Chem.*, **69** (1965) P. 442.
- 7) Freeberg, F. E., Hartman, K. O., Hisatsune, I. C. and Schempf, J. M., *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) P. 397.