



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	塩素酸カリウムの存在下におけるシュウ酸塩 (MC204, M=Fe, Ni, Cu, Zn) の熱分解挙動
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, 71, 163-177
Issue Date	1974-06-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41212">https://hdl.handle.net/2115/41212</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	71_163-178.pdf



# 塩素酸カリウムの存在下におけるシュウ酸塩 ( $MC_2O_4$ , $M=Fe, Ni, Cu, Zn$ ) の熱分解挙動

石井 忠雄\* 古市隆三郎\* 大川千代一\*\*  
(昭和48年10月25日受理)

## The Thermal Decomposition Behavior of Oxalates ( $MC_2O_4$ , $M=Fe, Ni, Cu, Zn$ ) in the Presence of Potassium Chlorate

Tadao ISHII, Ryusaburo FURUICHI and Chiyokazu OKAWA  
(Received October 25, 1973)

### Abstract

The thermal decomposition of oxalates ( $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ ,  $M=Fe, Ni, Cu, Zn$ ) and their mixtures with  $KClO_3$  were investigated by means of gas-flow DTA, x-ray diffraction, IR analysis, and gas-analysis. In flowing  $N_2$  (60 ml/min) and static air, the oxalates decompose to show an endothermic DTA peak arising from the dehydration of crystallization water and another endothermic peak was seen arising from the decomposition of  $FeC_2O_4=FeO+CO_2+CO$ ,  $NiC_2O_4=Ni+2CO_2$ ,  $CuC_2O_4=Cu+2CO_2$  and  $ZnC_2O_4=ZnO+CO_2+CO$ . Gas-analysis revealed that a small amount of CO and/or  $CO_2$  were evolved near the end of the dehydration process by partial decomposition of oxalates. In the flowing  $O_2$  (60 ml/min), all DTA curves of oxalates except for Zn-salt show an explosive exothermic peak immediately after the dehydration peak. This exothermic peak results from the oxidation of FeO, Ni and Cu, and the heat of oxidation led to the acceleration of subsequent decomposition.

All oxalates containing  $KClO_3$  (10–15mol%) show a sharp exothermic peak ( $P_M$ ) in flowing  $N_2$  over a temperature range of 330–360°C. Since pure  $KClO_3$  does not show any DTA peaks in this temperature range,  $P_M$  was assumed to be attributable to the mutual interactions of oxalate and  $KClO_3$ .

FeO obtained by rapid cooling after the decomposition of  $FeC_2O_4$  in flowing  $N_2$  is ignitable in air, but not when it was cooled slowly over a period of 4–5 hours.

### 1. 緒 言

既に著者らは、ガス流通系示差熱分析 (DTA) 装置により、種々のシュウ酸塩、 $M_2C_2O_4$  ( $M=Na, K$ ),  $MC_2O_4$  ( $M=Ca, Mg$ ) および  $KClO_3$  の共存下におけるこれらのシュウ酸塩の熱分解挙動について報告した<sup>1,2)</sup>。本報告は遷移金属のシュウ酸塩 ( $MC_2O_4$ ,  $M=Fe, Ni, Cu, Zn$ ) の場合についての結果である。

\* 応用化学第六講座

\*\* 現在 栗田工業株式会社

## 2. 実験方法

使用したガス流通系 DTA 装置は既に報告<sup>1)</sup>したものと同一であり、標準物質はメルク社製  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $1290^\circ\text{C}$ , 2 hr 焼成したもので、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 試料は総量として 1 g を標準的測定条件とした。本実験においては分解生成ガス中の  $\text{CO}$  と  $\text{CO}_2$  の分析も行なった。即ち試料室から出たガスを先ず  $\text{PdCl}_2$  試験紙と触れさせ、続いて  $\text{BaCl}_2$  溶液を通してから系外に放出するようにした。 $\text{PdCl}_2$  試験紙は  $\text{PdCl}_2$  0.4 g を 1 N-HCl 5 ml に溶解した後蒸留水を加えて 50 ml にした溶液を濾紙に浸みこませて作製した。この試験紙は  $\text{CO}$  と接触すると黒色を呈し、 $\text{CO}$  の検出に対して非常に鋭敏である。試験紙を入れたガラス管の中を分解ガスが通るようにし、外部から色の変化を観察した。 $\text{PdCl}_2$  は空気中に含まれる程度の酸素分圧では反応しないが、酸素雰囲気の場合には酸素と反応するので試験紙による  $\text{CO}$  検出はできなかった。

$\text{BaCl}_2$  溶液は、 $\text{BaCl}_2$  25 g を蒸留水に溶解し、アンモニアを少量加え 1 l とした。この液の白濁により  $\text{CO}_2$  の存在を確認した。

X 線回折は Ni, Cu, Zn 塩の場合は 2114 型回折計 (理学電機製) を用い、対陰極 Cu, 電圧 25 kv, 電流 10 mA, フィルター Cu, 走査速度  $2^\circ/\text{min}$ , SC 計数管を、Fe 塩の場合は 2171 B 型回折計 (理学電機製) を用い、対電極 Co, 電圧 35 kv, 電流 10 mA, フィルター Fe, 走査速度  $1^\circ/\text{min}$ , PC 計数管をそれぞれ測定条件として用いた。

IR 分析は日立赤外分光度計 EPI-G2 型を用い、KBr 錠剤法 (KBr 120 mg 中の試量は 0.2~0.6 mg) により行なった。

シュウ酸塩と  $\text{KClO}_3$  との混合は乳鉢による機械的混合によった。分解反応に用いた試薬はいずれも関東化学製で、 $\text{KClO}_3$ , Fe, Ni のシュウ酸塩は特級品, Cu, Zn 塩は 1 級品である。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{KClO}_3$ 系

Fig. 1 は種々の雰囲気における  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の DTA 曲線と、窒素流通系 (60 ml/min) における  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{KClO}_3$  系の DTA 曲線である。Fig. 2, 3 は DTA 曲線上の矢印で示した各温度で取出した試料の X 線回折および IR 分析の結果である。

a)  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1, 曲線 a~d) 曲線 a は  $\text{N}_2$  流通系 (60 ml/min) の結果である。試料 ① の X 線回折結果 (Fig. 2, ①) は  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  の生成を示しているので、 $230^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークは  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  に対応する。ただこのピークの終了点付近で  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  の発生が認められるので、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$  の分解が一部生じているものと考えられる。試料 ② は黒い色相を示すが、これを冷却して反応管から空気中に取出すと発火し、色相は褐色に変化して、X 線回折結果から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であることがわかる。試料 ③ は冷却せずに空気中に直ちに取出した場合も、 $\text{N}_2$  気流中で冷却して取出した場合も、いずれも生成物の X 線回折結果は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と一部  $\alpha\text{-Fe}$  の存在を示し、試料 ② のような発火現象は認められなかった。久保ら<sup>2)</sup>によれば、 $\text{FeO}$  は黒色粉末で、その性質は製法やその条件によって著しく変化する。低温で得られたものは極端に酸化されやすい状態にあり空気中では自然性であるが、空気を断って強熱したものは不働態となる、さらに  $570^\circ\text{C}$  以下では  $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$  の不均化反応が起こることを述べている。

以上のことにもとづいて DTA 曲線を考察すると、 $435^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークは  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$  の反応に対応するものと考えられる。試料 ② が空気中で発火したのは、上記の反

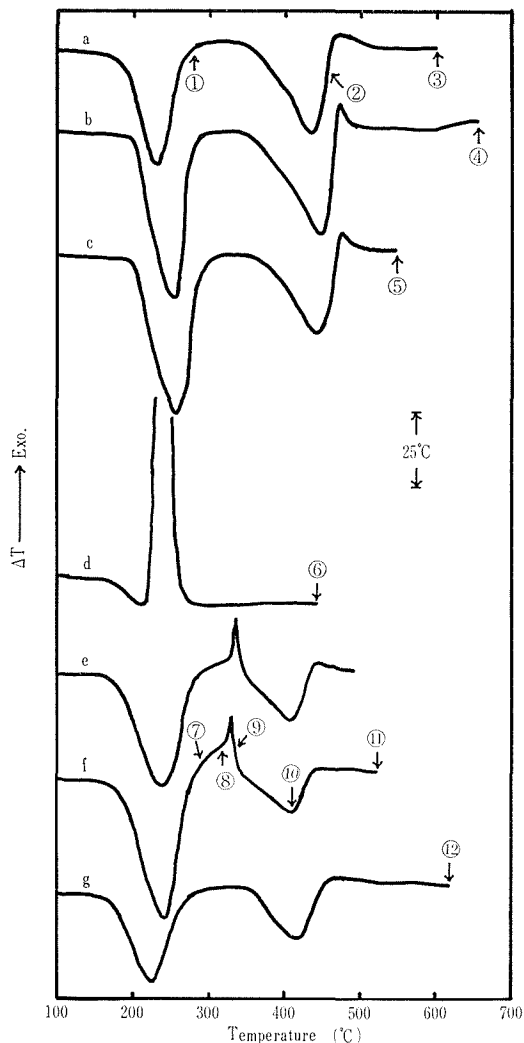


Fig. 1 DTA curves of  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  and  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O-KClO_3$  systems.

- a:  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $N_2$  flow (60 ml/min)
- b:  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , static air
- c:  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , static  $O_2$
- d:  $FeC_2O_4 \cdot 2O_2O$ ,  $O_2$  flow (60 ml/min)
- e:  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O + KClO_3$  5 mol %,  $N_2$  flow (60 ml/min)
- f:  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O + KClO_3$  10 mol %,  $N_2$  flow (60 ml/min)
- g:  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O + KCl$  10 mol %,  $N_2$  flow (60 ml/min)

Heating rate:  $5^\circ C/min$ , Reference material:  $\alpha-Al_2O_3$  (1 g) Total sample weight: 1 g.

Number in circle shows the temperature at which the sample for X-ray or IR analysis was taken out of DTA cell.

応で生成した  $FeO$  の活性が著しく高いためと思われる。ガス分析によると、このピークにおいて  $CO$ ,  $CO_2$  が認められる。続いて起こる  $470^\circ C$  付近の発熱ピークは  $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$  ( $\Delta H^\circ = -122 \text{ kcal/mol}$ )<sup>4)</sup> に対応すると考えられる。

なお、試料②を  $N_2$  流下中で4~5時間かけて徐冷した後に空気中に取り出しても発火せず、X線回折によると  $FeC_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $\alpha-Fe$  が同定された。このことは徐冷過程において  $FeO$  の不均化反応が生じ  $Fe_3O_4$  と  $\alpha-Fe$  を生成したためと思われる。

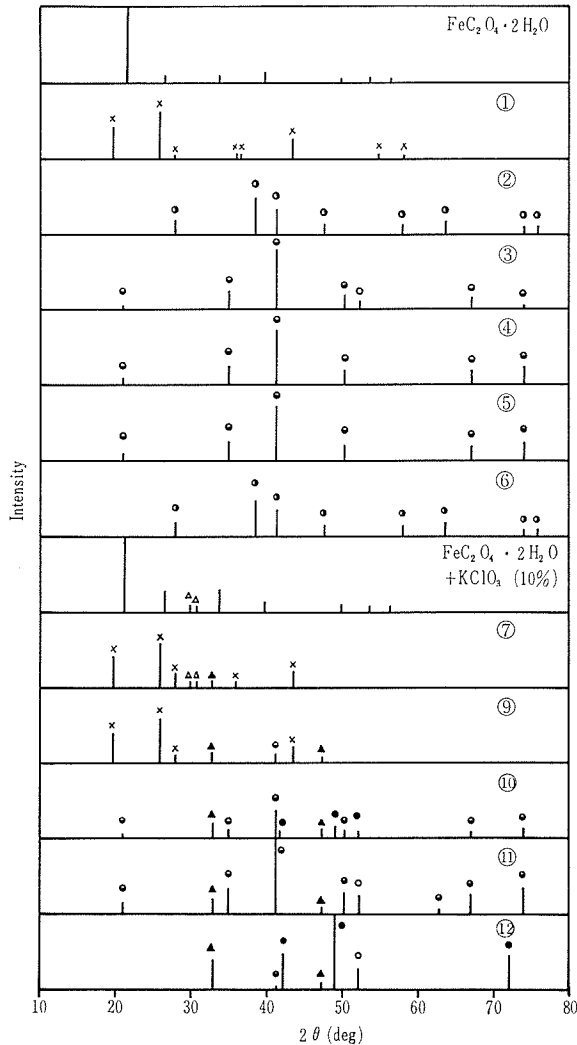


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  and  $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$  systems  
 no mark:  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , x:  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , ○:  $\alpha\text{-Fe}$ , ●:  $\text{FeO}$ , ○:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 ⊙:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , △:  $\text{KClO}_3$ , ▲:  $\text{KCl}$   
 Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 1.

Fig. 1, 曲線 b は空気静止系, 曲線 c は酸素静止系で測定した DTA 曲線であるが, 両曲線の形状は同一であり, また最終試料 ④, ⑤ の X 線図も共に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であることを示している。このように窒素流通雰囲気 (曲線 a) の場合の結果とほとんど変化しないのは, 静止系であるため試料層内は分解生成物である  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  などで満たされ酸素分圧が低くなっていることによると考えられる。

Fig. 1, 曲線 d は酸素流通系 (60 ml/min) における結果で, この場合は曲線 a~c と著しく異なる。200°C 付近に小さな吸熱ピークが現われ, 引き続き 230°C 付近に爆発性の発熱ピークが認められる。このピークの途中で  $\text{CO}_2$  の発生が検出された。これは, 曲線 a での脱水ピーク時に  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  の発生が一部みられることから, 曲線 d の 200°C 付近でも脱水にともなって, 一部  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$  の反応が起こるが, 酸素流通系であるから, 活性の高い  $\text{FeO}$  が

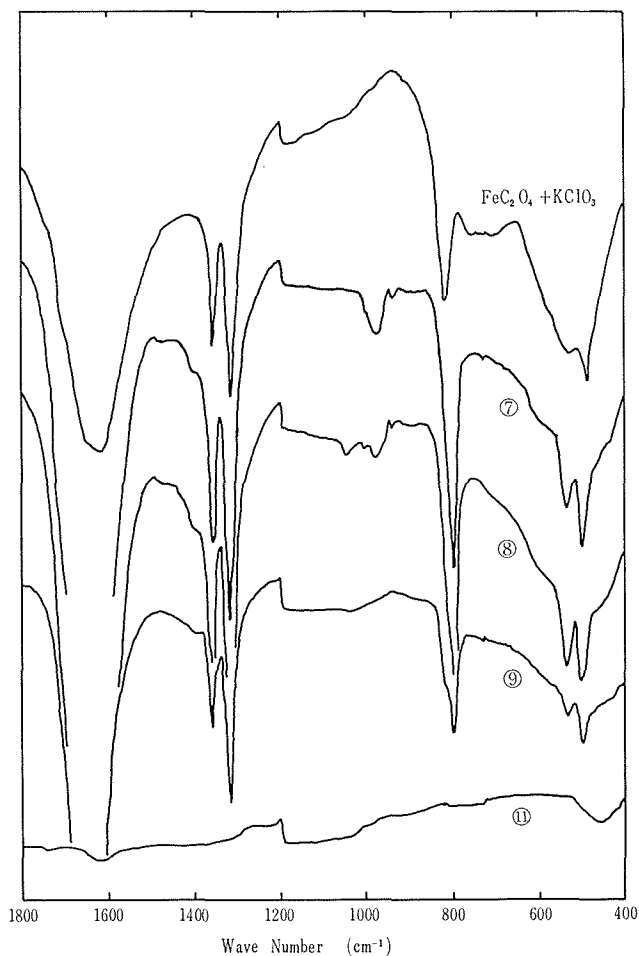


Fig. 3 IR spectra of  $FeC_2O_4$ - $KClO_3$  systems

Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 1.

急激に酸化され ( $2FeO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ ,  $\Delta H_f^\circ = -69.1 \text{ kcal/mol}$ )<sup>4)</sup>, このときの急激な発熱により  $FeC_2O_4$  の分解も促進され, 連鎖的に反応が進行したと思われる。この爆発的発熱ピークが終了した後は  $440^\circ\text{C}$  まで DTA 曲線にピークは認められず, この温度の試料 ⑥ の X 線回折は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であった。

b)  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O + KClO_3$  (Fig. 1, 曲線 e, f) 曲線 e, f は  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  に対してそれぞれ 5, 10 mol % の  $KClO_3$  を添加して  $N_2$  気流中で測定した DTA 結果である。いずれも  $KClO_3$  を添加しない場合 (Fig. 1, 曲線 a) と比較すると,  $330^\circ\text{C}$  付近に鋭い発熱ピーク ( $P_M$ ) が生じ, 無添加の場合には  $435^\circ\text{C}$  付近に現われた  $FeC_2O_4$  の分解吸熱ピークは小さくなり, ピーク温度も  $25^\circ\text{C}$  程度低下している。 $KClO_3$  を 15 mol % 添加した場合は, この  $P_M$  に対応する発熱ピークは爆発現象を起し, DTA 曲線の測定は不可能であった。

既に Ca, Na, K Mg のシュウ酸塩の場合に考察したように<sup>1,2)</sup>, この  $P_M$  は  $KClO_3$  自身の熱変化とは全く異質のものであること, またこのピーク付近においてシュウ酸塩と  $KClO_3$  の分解が相互に促進し合っていることが推定される。

曲線 f 上の矢印の各点に相当する温度で試料を取り出し, X 線回折, IR 分析を行なった結果

を Fig. 2, 3 に示す。試料 ⑦ の X 線回折結果から  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}$  が同定され、一部の  $\text{KClO}_3$  が分解していること、試料 ⑧ の X 線図には  $\text{KClO}_3$  は認められず、ほとんど全部の  $\text{KClO}_3$  が分解して  $\text{KCl}$  になっていることを示している。試料 ⑧ の IR 曲線には  $980\text{-}^{-1}\text{cm}$  付近に吸収があり一部の  $\text{KClO}_3$  の存在が認められる。

試料 ⑨ では、X 線、IR とともに  $\text{KClO}_3$  は認められず、完全に  $\text{KClO}_3$  は分解して  $\text{KCl}$  になったことを示している。さらにこの試料の X 線図には  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の弱い回折線が認められるので  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  の一部の分解が起っていることがわかる。この  $P_M$  ピークにおけるガス分析でも  $\text{CO}$  が認められた。

試料 ⑩ の X 線回折結果は、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  の存在を示すが、DTA 曲線 a におけるように試料を室内に取り出した場合発火現象は認められなかった。試料 ⑪ では  $\text{FeO}$  は認められず、 $\text{KCl}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  であることを示している。試料 ⑪ の  $\alpha\text{-Fe}$  の X 線回折線の強度が試料 ⑩ の  $\alpha\text{-Fe}$  の強度に比べ増大しているので、 $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}$  の反応が起ったものと思われる。

Fig. 1, 曲線 g は  $\text{KClO}_3$  の代りに  $\text{KCl}$  を 10 mol % 添加し  $\text{N}_2$  気流中で測定した DTA の結果である。この場合も  $\text{KClO}_3$  添加の場合と同様に  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  の分解による吸熱ピークは、曲線 a, b, c の場合に比べて小さくなり、ピーク温度も低下している。しかし曲線 e, f に見られたピーク  $P_M$  は現われない。さらに興味あることは、最終生成物(試料 ⑫)は  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  であり、曲線 a の試料 ③ の場合とは全く異なっていることである。すなわち  $\text{KCl}$  を添加することにより  $\text{FeO}$  から  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  への不均化反応が抑制された結果になっている。また曲線 a にみられる  $470^\circ\text{C}$  付近の発熱ピークは認められず、得られた試料 ⑫ は発火性はない。このことは  $\text{KClO}_3$  を添加した場合の試料 ⑩ (曲線 f) の  $\text{FeO}$  が  $\text{KClO}_3$  無添加の試料 ② (曲線 a) の  $\text{FeO}$  と比較して安定(発火性がない)であることと類似している。しかしながら、このように  $\text{KCl}$  が共存すると分解生成物である  $\text{FeO}$  が安定に存在する理由は今後の検討を必要とする。なお  $\text{KCl}$  を添加した試料 ⑫ の IR 分析からは X 線回折により得られた事実以外の特に新しい事実は見出せなかった。

### 3.2 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{KClO}_3$ 系

$\text{Fe}$ -塩の場合と全く同様な方法で  $\text{Ni}$ -塩について実験を行なった。Fig. 4 は DTA の結果であり、Fig. 5, 6 は DTA 曲線上の矢印の各温度まで加熱した後に取り出した試料の X 線回折および IR 分析の結果である。

a)  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 4, 曲線 a~c) 曲線 a は  $\text{N}_2$  流通下 (60 ml/min) での結果である。出発物質と試料 ① の X 線回折結果はほとんど変化が認められないので、 $100^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークは付着水の脱水によると考えられる。試料 ② の X 線図は無水  $\text{Ni}$ -塩の存在を示しているので、 $300^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークは  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  に対応する。このピークの途中で  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  の発生が認められたので、一部分解が起っていると思われる。試料 ③ には  $\text{Ni}$  と極少量の  $\text{NiO}$  が同定された。この少量の  $\text{NiO}$  は試料を取り出し分析をする際に試料中の  $\text{Ni}$  が空気に触れた結果酸化されたものと考えられる。このことから  $380^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークは  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{CO}_2$  に対応すると考えられるが、一部は  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$  の反応が起ることも推定できる。

曲線 b は空気静止系における DTA の結果である。静止系であるため、 $400^\circ\text{C}$  までの 3 ヶの吸熱ピークは曲線 a と比較して高温側に<sup>5,6)</sup>ずれるが、両曲線 a, b はほぼ同一の傾向を持っている。 $390^\circ\text{C}$  付近の分解ピークの終了に引続いて現われる幅広い発熱ピークは、空气中に存在す

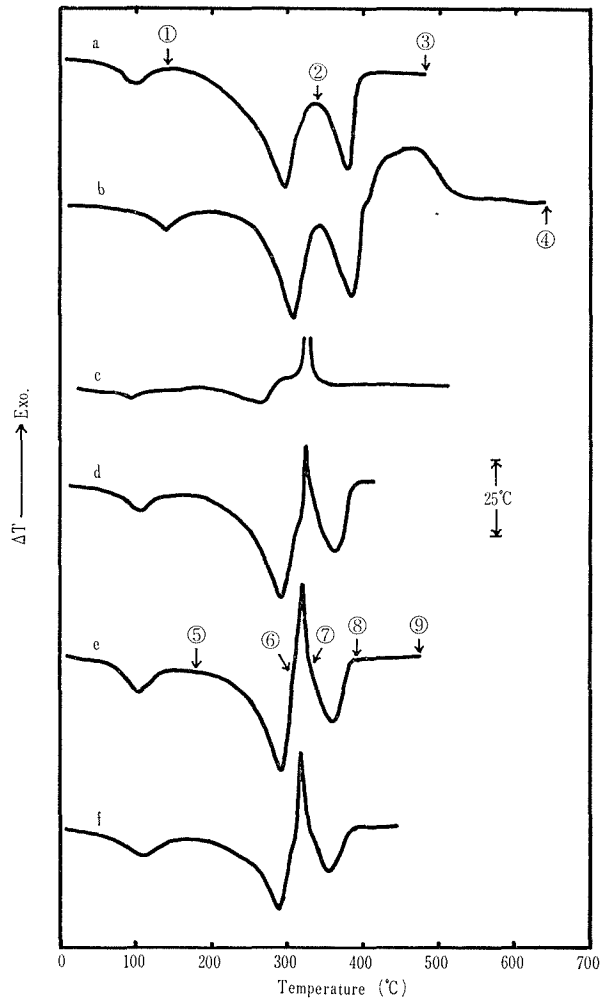


Fig. 4 DTA curves of  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$  and  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O-KClO_3$  systems.

- a:  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $N_2$  flow (60 ml/min)
- b:  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , static air
- c:  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $O_2$  flow (60 ml/min)
- d:  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O + KClO_3$  5 mol %,  $N_2$  flow (60 ml/min)
- e:  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O + KClO_3$  10 mol %,  $N_2$  flow (60 ml/min)
- f:  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O + KClO_3$  15 mol %,  $N_2$  flow (60 ml/min)

Heating rate:  $5^\circ C/min$ , Reference material:  $\alpha-Al_2O_3$  (1 g), Total sample weight: 1 g.

Number in circle shows the temperature at which the sample for x-ray or IR analysis was taken out of DTA cell.

$O_2$  による  $Ni + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiO_2$  の酸化反応に対応すると考えられる。試料 ④ の X 線回折結果は  $NiO_2$  であり上のことを裏付けている。

曲線 c は  $O_2$  流通系 (60 ml/min) での結果であるが、 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$  200 mg と 800 mg の  $\alpha-Al_2O_3$  を稀釈剤として混合した場合である。Ni-塩の量が曲線 a, b の場合の約 1/4 であるためピークは全体的に小さくなる。260°C 付近のピークは脱水に対応し、 $CO_2$  の発生が認められることから一部分解も同時に起っている。続いて起ると考えられる分解の吸熱ピークは現われず、300°C 付近に爆発的な発熱反応が起っている。これは脱水と共に生ずる分解反応によって生

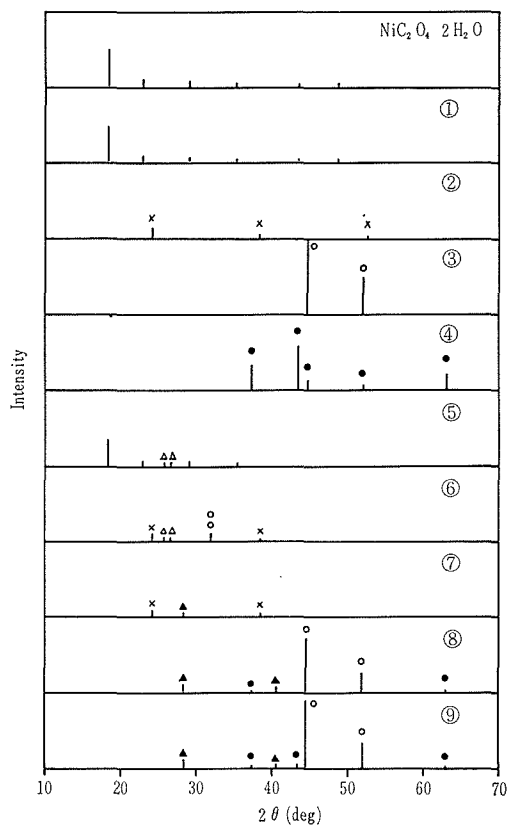


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$  systems.  
 no mark:  $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\times$ :  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ ,  $\circ$ : Ni,  $\bullet$ : NiO,  $\triangle$ :  $\text{KClO}_3$ ,  
 $\blacktriangle$ : KCl,  $\emptyset$ : unknown  
 Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 4.

成する Ni が酸化されるためと考えられ、Fe-塩における爆発的発熱ピーク (Fig. 1, 曲線 d) に類似している。

b)  $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-KClO}_3$  (Fig. 4, 曲線 d~f) 曲線 d, e, f は  $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に  $\text{KClO}_3$  をそれぞれ 5, 10, 5 mol % 添加し,  $\text{N}_2$  気流中 (60 ml/min) で測定した結果である。Fe-塩の場合と同じように,  $320^\circ\text{C}$  付近に鋭い発熱ピーク  $P_M$  が現われるが, その前後の脱水, 分解のピークの形状, 頂点温度には著しい変化は認められない。曲線 e の矢印の各温度で試料を取り出し X 線回折を行なった結果から, 試料 ⑦ には  $\text{KClO}_3$  が存在せず KCl となっているのでピーク  $P_M$  は  $\text{KClO}_3$  の分解に伴う何らかの反応と関係のあるピークであると推定できるが, 前述のように  $\text{KClO}_3$  単独の熱分解に対応する変化ではない。試料 ⑧, ⑨ に少量の NiO が存在することは, 分解で生成した Ni が,  $\text{KClO}_3$  の分解により発生する酸素と反応したためか, 又は試料取出時における空気中の酸素との反応によるものであろう。

試料 ⑥ の X 線回折图中的  $2\theta=32.0^\circ$ , IR 分析图中的  $540\text{ cm}^{-1}$  の吸収はどちらも帰属不明のものであるが, 既に報告<sup>1)</sup>した  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  の場合のような中間化合物に対応するものかどうかは現在のところは判断はできない。

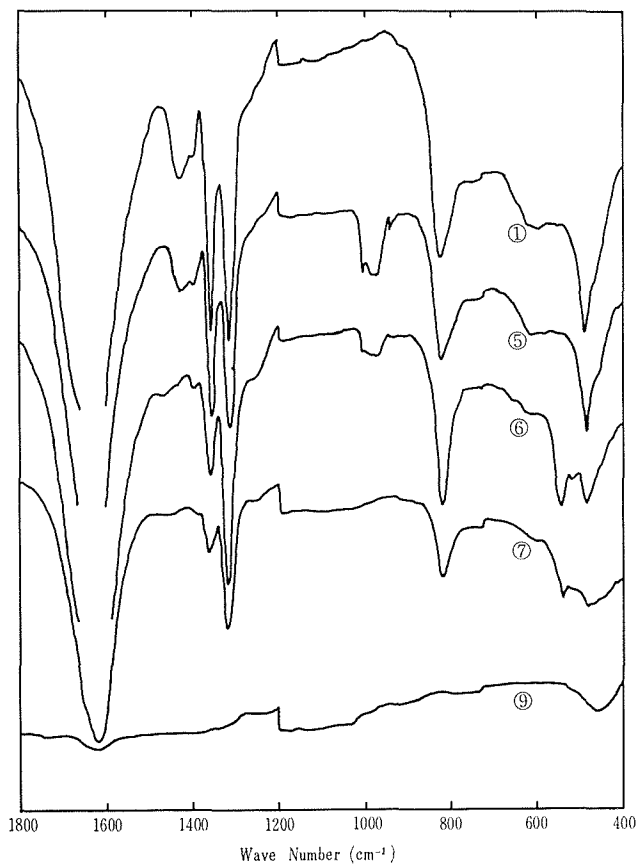


Fig. 6 IR spectra of  $NiC_2O_4-KClO_3$  systems.  
Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 4.

### 3.3 $CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ および $CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O-KClO_3$ 系

前述と同様の方法でCu-塩について実験を行なった。Fig. 7 は DTA の結果であり, Figs. 8, 9 は DTA 曲線上に示した矢印の各点で取り出した試料の X 線回折および IR 分析の結果である。

a)  $CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (Fig. 7, 曲線 a~c) 曲線 a は  $N_2$  流通系 (60 ml/min) での結果である。290°C 付近の吸熱ピークでは  $CO_2$  が発生すること, 試料 ② の X 線回折結果は Cu のみの存在を示すことなどから,  $CuC_2O_4 \rightarrow Cu + 2CO_2$  の分解に対応する。なおこのピーク付近で少量の CO の発生も検知されたので, 一部は  $CuC_2O_4 \rightarrow CuO + CO_2 + CO$  の反応が起っていることも予想される。

曲線 b は空気静止系での結果である。脱水, 分解に対応する吸熱ピークは曲線 a と類似しているが, 分解が起った直後より発熱がはじまり, 幅広いピークが発生している。試料 ③ の X 線分析結果は CuO であることから, このピークは空気中の  $O_2$  による  $Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO$  の反応に対応する。

曲線 c は酸素流通系 (60 ml/min) における結果である。脱水の吸熱ピークに引続き, 爆発的な発熱ピークが現われる。このピークが現われるとともに  $CO_2$  が検出されること, 試料 ④ は X 線分析結果から CuO,  $Cu_2O$ , Cu などであることから, この爆発的な発熱ピークは脱水と共

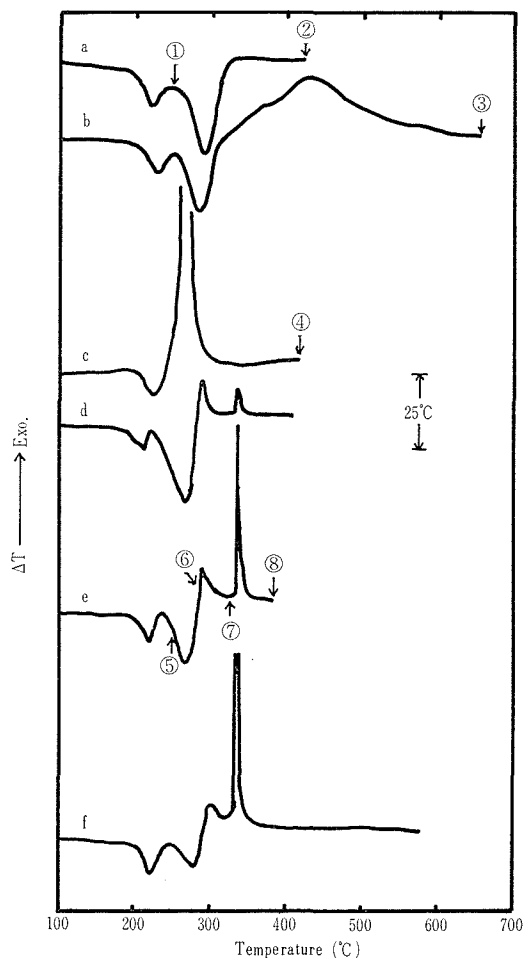


Fig. 7 DTA curves of  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}-\text{KClO}_3$  systems.

- a:  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  flow (90 ml/min)
- b:  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , static air
- c:  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  flow (60 ml/min)
- d:  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$  5 mol %,  $\text{N}_2$  flow (60 ml/min)
- e:  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$  15 mol %,  $\text{N}_2$  flow (60 ml/min)
- f:  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$  10 mol %,  $\text{N}_2$  flow (60 ml/min)

Heating rate:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Reference material:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Total sample weight: 1 g.

Number in circle shows the temperature at which the sample for x-ray or IR analysis was taken out of DTA cell.

に一部  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  から  $\text{Cu}$  への分解が起り、この  $\text{Cu}$  が  $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ ,  $2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  などの反応で酸化され、発熱によって分解が促進されて連鎖的に急激に反応が進行したものと考えられる。

b)  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}-\text{KClO}_3$  (Fig. 7, 曲線 d~f) 曲線 d, e, f は  $\text{Cu}$ -塩に  $\text{KClO}_3$  をそれぞれ 5, 10, 15 mol % 添加し、 $\text{N}_2$  気流中 (60~90 ml/min) で測定した結果である。無添加の場合 (曲線 a~c) と著しく異なる点は  $270^\circ\text{C}$  付近の分解ピークの直後に発熱ピークが現われること、および  $340^\circ\text{C}$  付近に鋭い発熱ピーク  $P_M$  (このピークは前述の場合と同様に  $\text{KClO}_3$  そのものの

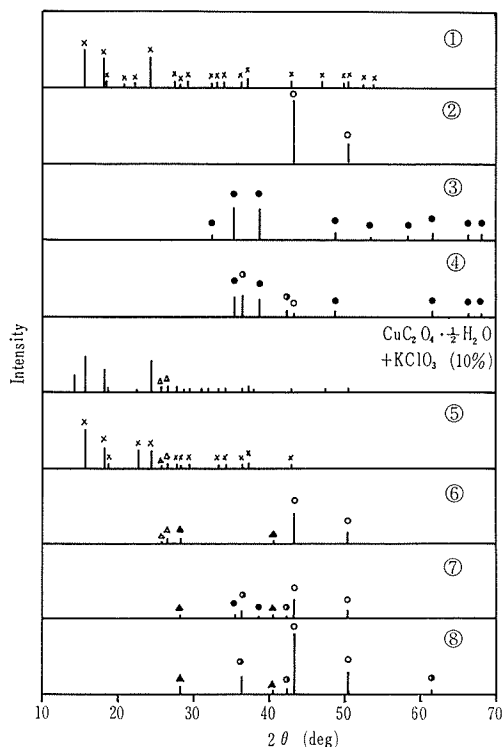


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of  $CuC_2O_4$  and  $CuC_2O_4-KClO_3$  systems.

no mark:  $CuC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . x:  $CuC_2O_4$ ,  
○: Cu, ●: CuO, ○●:  $Cu_2O$ , Δ:  
 $KClO_3$ , ▲: KCl

Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 7.

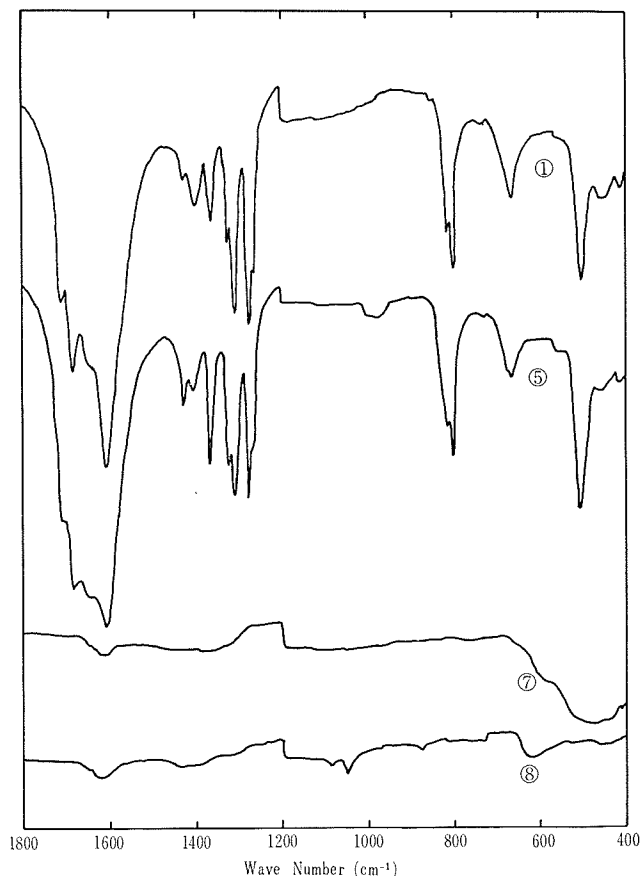


Fig. 9 IR spectra of  $CuC_2O_4-KClO_3$  systems.

Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 7.

熱変化とは関係はない)が生ずることである。試料⑥のX線回折結果にはCuが同定されることから、曲線eの270°C付近の吸熱ピークは $CuC_2O_4 \rightarrow Cu + 2CO_2$ に対応する。この吸熱ピークが現われはじめるとともに $CO_2$ の発生が観察された。試料⑦には、 $KClO_3$ の分解生成物であるKCl、またCuO、 $Cu_2O$ 、Cuなどが同定される。これは370°C付近で分解して生成したCuが、 $KClO_3$ の分解により発生する酸素により酸化され、CuO、 $Cu_2O$ となったものと考えられ、290°C付近の発熱はこの酸化反応に対応する。しかし試料⑧のX線回折結果は試料⑦と同一の組成であることを示しているが、Cu、 $Cu_2O$ の回折強度は増大し、CuOは減少していることを示している。またピーク $P_M$ の前において(試料⑦)すでに $CuC_2O_4$ は分解してなくなっているので、 $P_M$ がどのような反応に対応するかは不明である。試料⑦、⑧のIR分析結果からもピーク $P_M$ で生ずる反応の内容を推定できるような吸収帯は見出されない。

### 3.4 $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ および $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O-KClO_3$ 系

前述と同様な方法でZn-塩について実験を行なった。Fig. 10はDTAの結果であり、Fig. 11, 12はDTA曲線上に矢印で示した各温度で取り出した試料のX線回折およびIR分析の結果である。

a)  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Fig. 10, 曲線a~d) 曲線aは $N_2$ 流通系(60 ml/min)での結果である。

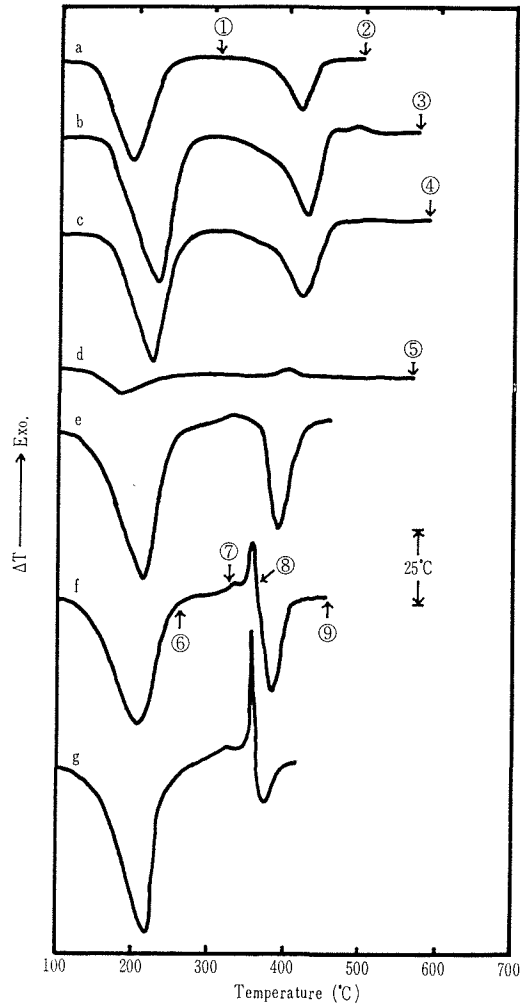


Fig. 10 DTA curves of  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-KClO}_3$  systems.

- a:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  flow (60 ml/min)
- b:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , static air
- c:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , static  $\text{O}_2$
- d:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  flow (60 ml/min)
- e:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$  5 mol %,  $\text{N}_2$  flow (60 ml/min)
- f:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$  15 mol %,  $\text{N}_2$  flow (60 ml/min)
- g:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KClO}_3$  10 mol %,  $\text{N}_2$  flow (60 ml/min)

Heating rate:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Reference material:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1 g), Total sample weight: 1 g.

Number in circle shows the temperature at which the sample for x-ray or IR analysis was taken out of DTA cell.

試料 ① の X 線回折の結果から  $200^\circ\text{C}$  の吸熱ピークは脱水に対応することがわかる。試料 ② の X 線回折結果は  $\text{ZnO}$  の存在を示すので  $420^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークは  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$  の反応に対応する。しかしこの分解ピークが現われる以前の  $230\sim 330^\circ\text{C}$  の範囲でも  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  の発生が認められるので、分解ピークの前から少量の分解が起ることが推定できる。

曲線 b は空気静止系での結果で、試料 ③ は ② と同様に  $\text{ZnO}$  が同定された。

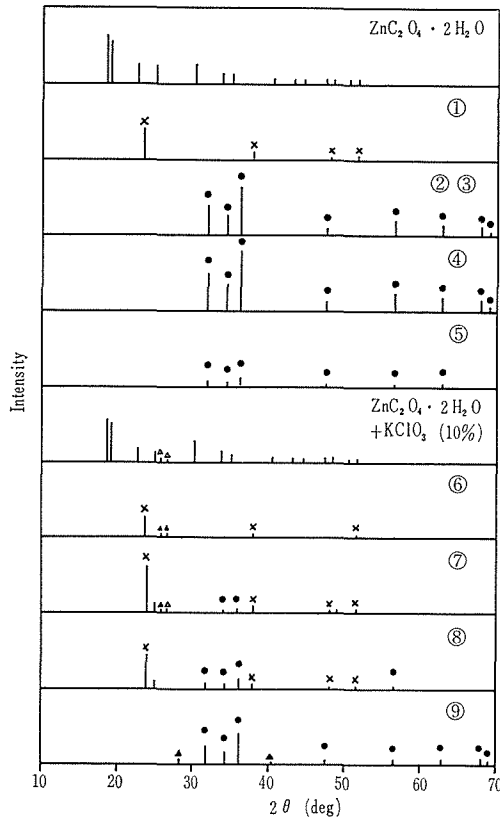


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnC}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$  systems.  
 no mark:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\times$ :  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ ,  $\bullet$ :  $\text{ZnO}$ ,  $\triangle$ :  $\text{KClO}_3$ ,  $\blacktriangle$ :  $\text{KCl}$   
 Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 10.

曲線 c は酸素静止系の結果で試料 ④ も同様に  $\text{ZnO}$  である。曲線 d は酸素流通系 (60 ml/min) の結果であるが、この場合、稀釈剤として 80% の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に添加されている。したがって  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の量は曲線 a~c の約 1/4 であるため、ピークは一般に小さい。試料 ⑤ は X 線的には  $\text{ZnO}$  であり分解により生成した  $\text{ZnO}$  は酸素気流中でも特に変化しないことがわかる。400°C 付近の分解ピークが他の場合とは逆に発熱になっているのは、分解により発生する  $\text{CO}$  が酸化されるためと考えられる。

b)  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-KClO}_3$  系 (Fig. 10, 曲線 e~g) 曲線 e, f, g は  $\text{KClO}_3$  を  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に対しそれぞれ 5, 10, 15 mol % 添加し,  $\text{N}_2$  気流中 (60 ml/min) で測定した結果である。 $\text{KClO}_3$  を添加しない場合と比較して, 330°C 付近に小さな発熱ピーク, 360°C 付近に鋭く大きな発熱ピーク  $P_M$  が現われる点が特徴的である。

曲線 f の試料 ⑦ の X 線回折結果からは  $\text{KClO}_3$  の分解は認められないが  $\text{ZnO}$  少量同定されるので, すでに一部の  $\text{Zn}$  塩の分解が起っていることが推定される。試料 ⑧ の X 線図では  $\text{KClO}_3$  の回折線がなくなり ( $\text{KCl}$  の回折線は認められない),  $\text{ZnO}$  の強度が試料 ⑦ の場合に比べて増大している。試料 ⑨ では  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  は完全に分解して,  $\text{ZnO}$  のみとなっている。また  $\text{KClO}_3$  の分解生成物である  $\text{KCl}$  も認められる。一方  $P_M$  は  $\text{KClO}_3$  の添加量が増大するほど鋭く大きなものとなっている。しかし, これらの実験結果からはピーク  $P_M$  がどのような反

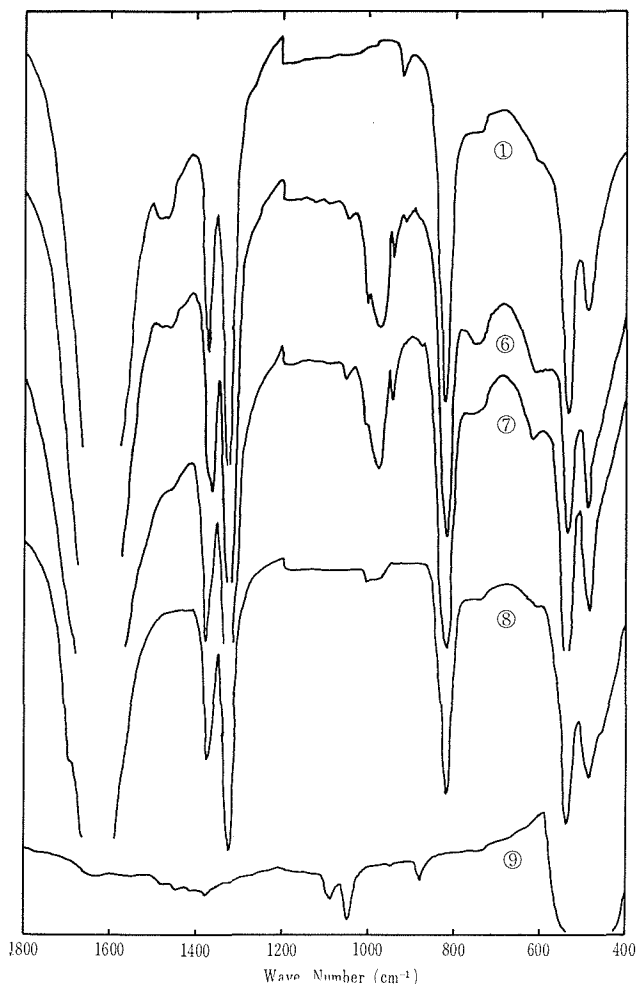


Fig. 12 IR spectra of  $\text{ZnC}_2\text{O}_4\text{-KClO}_3$  systems.  
Number in circle corresponds to the sample number shown in Fig. 10.

応に起因するかは現在のところ不明である。

#### 4. 結 言

1) シュウ酸塩,  $\text{MC}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) の熱分解挙動は, 雰囲気の種類, 流速により著しく変化する。この意味から静的雰囲気, または試料層の表面をガスが流れるようになっている従来の熱分析装置を用いた実験結果から直ちに一般的な結論を出すことは危険である。

2) シュウ酸塩と  $\text{KClO}_3$  が共存する場合, それぞれの熱分解が互いに影響し合い複雑な DTA 曲線となる。最も特徴的な点は,  $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  のいずれの場合も  $330\sim 360^\circ\text{C}$  の同じような温度において爆発的な鋭い発熱ピークが発生する。このピーク ( $P_M$ ) に対応する発熱現象は  $\text{KClO}_3$  単独の場合の DTA 曲線には現われないので,  $\text{KClO}_3$  がシュウ酸塩との共存の下で分解する際に起る反応によると考えられる。

3) ピーク  $P_M$  は, シュウ酸塩が既に分解が終了した後も現れる ( $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  の場合) ので, 必ずしもシュウ酸塩の分解と直接に関係しているとは考え難い。

4) ピーク  $P_M$  の前後の試料の X 線回折結果から,  $\text{KClO}_3$  の熱分解により発生する活性酸素 ( $\text{O}^*$ ) との反応と簡単に結論できない。ある試料 ( $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) では, 同定できない回折ピークが認められるので,  $\text{O}^*$  との反応による中間生成物が生成する反応に対応することも考えられるが, 別の試料では必ずしも同様な帰属不明の回折ピークは得られない。この  $P_M$  の意味については, さらに今後の検討が必要である。

5)  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  の場合, 生成する  $\text{FeO}$  の活性が  $\text{KClO}_3$  または  $\text{KCl}$  の共存下においては著しく異なるという興味ある現象が見られた。

#### 参 考 文 献

- 1) 石井忠雄, 鎌田邦次, 古市隆三郎, 工化誌, 74, (1971) No. 5, p. 854.
- 2) 石井忠雄, 古市隆三郎, 川崎敏博, 鎌田邦次, 北海道大学工学部研究報告, (1973), 67号, p. 137.
- 3) 日本化学会編, 実験化学講座 9, 無機化合物の合成と精製, 丸善 (1958), p. 336.
- 4) 永廻 登, 佐藤一雄, 清浦雷作, 工業化学計算, 広川書店 (昭和46年) p. 191-202.
- 5) 武谷 愿, 石井忠雄, 旭硝子工業技術奨励会研究報告 (1967) Vol. 13, p. 69.
- 6) 島田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄, 工化誌, 74, (1971) No. 10, p. 2006.