

アルカリ土類金属シュウ酸塩の熱分解反応^{*1}

伝 井 栄^{*2}

Thermal Decomposition of Alkali Earth Metal Oxalates^{*1}

Sakae TSUTAI^{*2}

(昭和51年10月30日受理)

1 緒 言

脂肪族カルボン酸の金属塩の熱分解に関しては、すでに多くの研究が発表されてきており^{1,2)}、ジカルボン酸の金属塩の熱分解^{3,4)}に関しても多く報告されてきている。最近、メチレン基を有するマロン酸塩、コハク酸塩の熱分解⁵⁾や、不飽和ジカルボン酸、たとえばマレイン酸の金属塩の熱安定性に関する報告⁶⁾も見られるが、やはり、シュウ酸塩に関する報告が最も多数ある。しかしながら、シュウ酸塩のうち、マグネシウムからバリウムまでのすべてのアルカリ土類金属塩について、その熱分解を系統的に測定し、アルカリ土類金属の物理的性質とそれら金属によって構成されるシュウ酸塩における物理的性質との関係、とくに熱的性質との関係を言及した報告は見られないようである。

著者はこの点に着目して、アルカリ土類金属シュウ酸塩について、熱分析装置により熱重量分析と示差熱分析を行い、これらの塩の熱分解反応をもとに、塩を構成しているアルカリ土類金属の物理的性質、とくに、原子半径や有効核電荷およびそれらの物性値との関連において変化するイオン化ポテンシャルと、これら金属により構成されるシュウ酸塩の熱的性質、たとえば、結晶水の脱離温度、熱分解温度および分解過程などについて多くの検討を加えた。また一般に、塩において、アニオンを固定してカチオンを変化させるとき、その塩の物理化学的性質はそれを構成しているカチオンの性質に負うところが非常に大きい。この点においてはシュウ酸塩の場合も同様であって、金属の物理化学的性質は核外電子の配置に由来するのであるが、アルカリ土類金属の場合もこれら性質があたかも原子番号の関数であるかのごとく連続的に変化している点で、これら金属をカチオンとするシュウ酸塩の系統的な研究は興味ある問題である。著者

は、これらシュウ酸塩の熱的分析により少なからず知見を得、その構成カチオンの性質と塩の性質との関係を系統的に調べたので報告する。

2 実験方法

2.1 実験試料

測定に用いた、シュウ酸マグネシウム二水和物、シュウ酸カルシウム一水和物、シュウ酸ストロンチウム一水和物およびシュウ酸バリウム半水塩は、得られる市販の最純試薬をそのまま使用した。

2.2 測定装置および条件

熱分解反応の測定には理学電機株式会社製8002型熱分析装置を使用し、熱重量分析(以下TGAと略記する)および示差熱分析(以下DTAと略記する)を行い、試料の熱分解反応の温度および生成物を知り、同時にその反応に伴う熱変化を測定した。

さらに、試料および各熱分解生成物について、日製産業株式会社製EPI-G2型回折格子赤外分光光度計により赤外線吸収スペクトル(以下IRと略記する)を測定し、TGAにより得られた熱分解生成物の同定を行った。

2.2.1 熱重量示差熱分析

メノウ乳鉢により適度に粉末とした試料10mgを石英ガラス製セル(内径4mm、深さ2mm)に秤り、対照標準物質として α -アルミナを用い、静止空気雰囲気中において、毎分約10°Cの昇温速度で、室温から900°C付近まで測定した。また測定は、TGA、DTAフルスケールがそれぞれ20mg、 $\pm 50\mu V$ の感度にて行った。なお、この装置はTGAとDTAが同時に測定できるもので、半微量天秤を内蔵しており、温度の測定には白金-白金ロジウム(13%)熱電対を使用してある。

2.2.2 赤外線吸収スペクトル

熱分解前の試料はそのまま、熱分解生成物については熱分析装置を用いてあらかじめ測定してある各段階の分

^{*1} この報文を“シュウ酸塩の熱分解に関する研究(第1報)”とする。

^{*2} 秋田工業高等専門学校工業化学科, 011 秋田市飯島文京町1番1号。

表1

アルカリ土類金属シュウ酸塩水和物の熱分析結果

シュウ酸塩 水和物	第一段階			第二段階			第三段階		
	分解温度 (°C)	減量 (%) 実測値	減量 (%) 計算値	分解温度 (°C)	減量 (%) 実測値	減量 (%) 計算値	分解温度 (°C)	減量 (%) 実測値	減量 (%) 計算値
MgC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	215~259	24.0	24.3				481~558*	48.0	48.6
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	154~226	11.3	12.3	415~514	18.1	19.2	612~732	29.8	30.1
SrC ₂ O ₄ · H ₂ O	142~184	6.4	9.3	440~514	14.0	14.5	1340**	—	22.7
BaC ₂ O ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	135~174	3.0	3.8	454~542	10.9	12.0	1450**	—	18.8

* MgC₂O₄ · 2H₂O は第二段階と第三段階の分解反応が同時に起こる.

** 装置の関係で測定できなかったため、化学便覧⁷⁾の値を示した.

表2 アルカリ土類金属の物理的性質

	¹² Mg	²⁰ Ca	³⁸ Sr	⁵⁶ Ba
イオン半径 ⁸⁾ (Å)	0.86	1.14	1.30	1.50
共有結合半径 ⁹⁾ (Å)	1.30	1.74	1.92	1.98
金属半径 ⁹⁾ (Å)	1.60	1.97	2.16	2.22
電気陰性度 ⁹⁾	1.2	1.0	1.0	0.9
イオン化ポテンシャル ⁸⁾				
Ⅰ (eV)	7.64	6.11	5.69	5.21
Ⅱ (eV)	15.03	11.87	11.03	10.00

注：イオン半径は配位数6の場合を示してある.

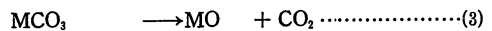
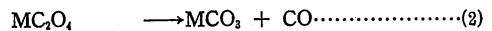
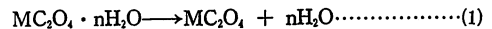
解反応終了温度まで加熱し、その温度にて30分以上保持して反応を完結させ、TGA曲線に変化のないことを確認してつぎの要領でIRを測定した。

試料の脱水過程の解析および吸湿性大なる熱分解生成物の同定の必要上、IRの測定における試料の防湿には特に注意する必要がある。そのため、各熱分解の終了後温度低下をまっていただちにIRを測定した。IRの測定には一部ヌジョール法も試みたが主として臭化カリウム錠剤法にて行った。用いた臭化カリウムは、湿分をほとんど含まない光学用の臭化カリウム結晶を粉末にし、約150°Cに保持した真空乾燥器中で五酸化リンにより充分乾燥したものを使用し、錠剤を作る場合も、素早く試料と混和し錠剤成形器につめて、湿気の影響を最少限にくく止めた。

3 実験結果および考察

アルカリ土類金属シュウ酸塩水和物の熱分解反応は、マグネシウム塩（これについては〔3.1.2〕で言及するが）を除いて、いずれの塩の場合も、つぎの(1)、(2)およ

び(3)式のように分かれて進行する。すなわち、第一段階では含水塩の脱水反応が起こり、ついで第二段階で、無水シュウ酸塩の脱一酸化炭素により炭酸塩となり、さらに第三段階で脱二酸化炭素により金属酸化物となる。



各水和物の熱重量示差熱分析の結果として、TGAおよびDTA曲線を図1に、さらに分解過程について、TGAより得られた各分解反応の温度範囲と減量率を表1に示す。表中、分解温度範囲はTGA曲線における減量開始温度と終了温度を、減量率のうち実測値は秤取試料に対する減量を百分率で、また理論値は(1)、(2)および(3)式（マグネシウム塩の第二段階に関しては(4)式）をもとに計算した値を示してある。さらに、測定したシュウ酸塩の熱的性質とその塩を構成している金属カチオンとの関連を理解する上で必要な、アルカリ土類金属の物理的性質について表2に示す。

3.1 熱重量分析

3.1.1 熱分解第一段階（脱水反応）

測定した各水和物において最初に起こる反応は、(1)式のごとく脱水反応であり、熱重量分析の結果、いずれの塩水和物においてもこの脱水反応では含まれているすべての水分子に相当する減量が見られる。ただし、ストロンチウム塩とバリウム塩の場合、理論減量に比べて大きく下回って、それぞれ31%、22%程度少なくなっているが、これは、試料保存中風化により結晶水の一部が脱離したことによるものと考えられ、このことより推察して、シュウ酸塩に伴う結晶水は多くの場合、塩との結合力が比較的弱い沸石水または沸石水的な水分子であると考えられる。

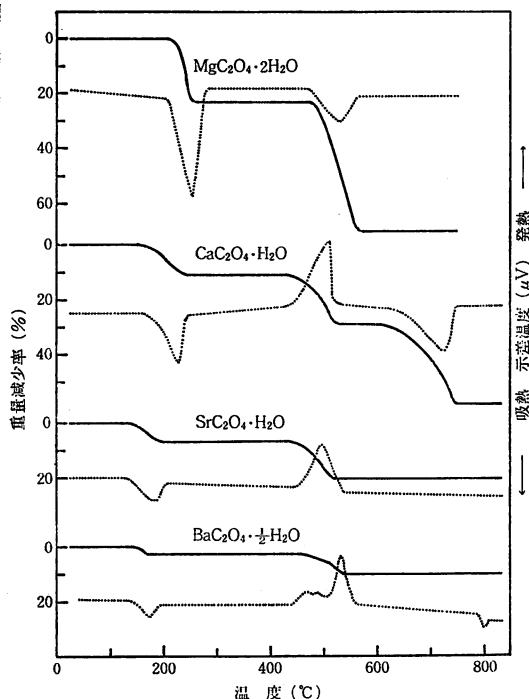


図1 アルカリ土類金属シュウ酸塩水和物の熱重量
示差熱分析
実線：TGA曲線，点線：DTA曲線

脱水反応の開始および終了温度は、マグネシウム塩が最も高く 215°~259°C，ついでカルシウム塩，ストロンチウム塩と続き，バリウム塩では 135°~174°C と最も低くなっている。この分解温度より，シュウ酸塩と結晶水との結合の強さは，マグネシウム，カルシウム，ストロンチウム，バリウム塩の順に弱くなっており，それぞれの金属カチオンのイオン半径の大きさの逆順に一致している。この結合の強さの順序が成立する理由としては，周期表上の同族元素において，原子番号の小さい原子ほど内殻電子の遮蔽効果が弱く，それに伴ってイオン化ポテンシャルが増し，陽性の程度が弱まり，また原子半径，イオン半径ともに小さくなるため，最外殻電子に対する場合と同様に外部に対する核電荷の影響が大きくなり，その結果水分子をより強く引きつけるものと考えられる。また，水溶液中の同族原子のイオンにおいて，イオン半径の小さいものほど，水とイオンが裸のイオンに対して，より安定化され水和熱も大きくなる¹⁰⁾という関係があり，この意味においても先の順序が示されたものと考えられる。

これらの関係をより定量的に示すため，各シュウ酸塩水和物の脱水温度とアルカリ土類金属のイオン化ポテンシャルとの関係を図2に示す。両者の間に直線関係が成

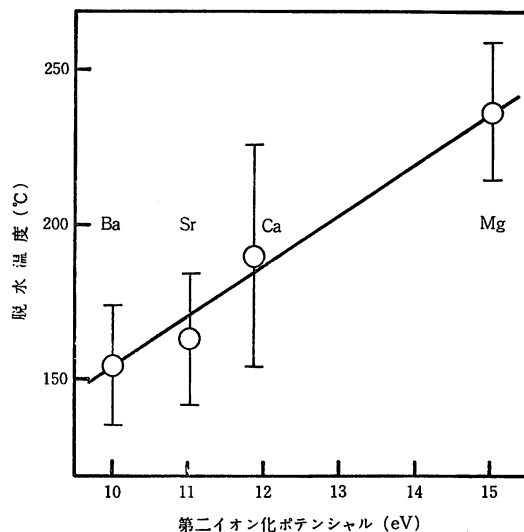


図2 シュウ酸塩水和物の脱水温度とアルカリ土類金属の第二イオン化ポテンシャルとの関係

立することは，原子の物理的性質の一つであるイオン化ポテンシャル——有効核電荷と原子半径との関連により定まる——がその原子により構成される塩の性質に直接影響を及ぼしていることを示すものであろう。

3.1.2 熱分解第二段階 (脱一酸化炭素反応)

熱分解第二段階は(2)式のごとく，無水シュウ酸塩の分解による一酸化炭素の脱離反応である。反応開始および終了温度は，マグネシウム塩を除いて，バリウム塩が最も高く 454°~542°C，ついでストロンチウム塩であり，カルシウム塩が最も低く 415°~514°C で分解している。この耐熱分解性の強さの順はアルカリ土類金属の陽性の高い順序と一致しており，イオン結合性の強さと大いに関係がある。すなわち，金属の陽性が増すほど金属カチオンとシュウ酸アニオンとのイオン結合性が増し，それに伴って塩の安定性が増大され分解しにくくなるためと考えられる。

この分解温度と元素の陽性の程度を表わす性質の一つであるアルカリ土類金属のイオン化ポテンシャルとの関係を，脱水反応の場合にならって図3に示す。プロットの数はいくつか少ないが，両者の間に直線関係が認められた。

バリウム塩の場合，図1の $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の TGA 曲線において，454°C 付近からゆるやかな減量が始まり，途中の 511°C 付近で減量の仕方が変わってそれ以前より早い速度で分解が起っている。今のところ中間体の存在は確認していないが，準安定状態らしき点を境として，その前後で熱分解の仕方が異なっていることは確かであり，

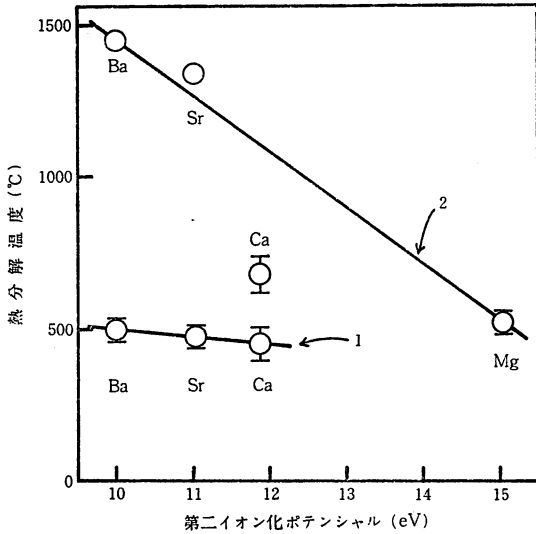
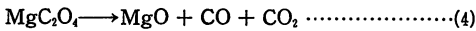


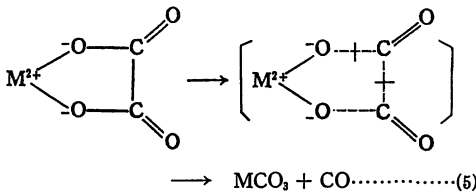
図3 シュウ酸塩の第二、第三熱分解温度とアルカリ土類金属の第二イオン化ポテンシャルとの関係
1：熱分解第二段階(脱一酸化炭素反応)
2：熱分解第三段階(脱二酸化炭素反応)

DTA曲線にもそれが現われていることから、今後さらに検討を要するものと考えられる。

マグネシウム塩に関しては、他のアルカリ土類金属塩の場合と異なり、無水シュウ酸塩は一酸化炭素と二酸化炭素の脱離が同時に起こり、(4)式のように、炭酸塩を経

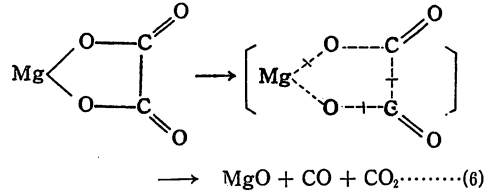


ずに直接金属酸化物まで分解が進行する。カルシウム以下の塩では、マグネシウム塩に比べてカチオンの陽性の程度が強いため、シュウ酸アニオンのカルボキシル基の酸素との分極が大きくなり、そのためそれら二つの酸素原子との相互作用が強く働き、イオン結合性が強くなり、C-C結合とC-O結合が先に切断され、(5)式のように脱



一酸化炭素反応が起こる。それに対してマグネシウム塩では、マグネシウムの陽性の程度が弱く比較的共有結合性の強い化合物を作り易いため、カルボキシル基の酸素との分極の程度は弱くなり、それに伴ってこの酸素とマグネシウムとの結合が、C-C結合やC-O結合に影響を及ぼすことによりそれらの結合を弱めることがないため、Mg-O結合も含めほぼ似た結合エネルギーとなり、

(6)式のように、一酸化炭素と二酸化炭素の脱離が同時に起こるものと考えられる。



なお、ベリリウム塩については測定していないが、ベリリウムはマグネシウム以上に金属の陽性の程度が弱く、かつ共有結合性が強いので、カルシウム塩以下の場合と異なり、マグネシウム塩と同様の熱分解反応を示すものと予想される。

3.1.3 熱分解第三段階(脱二酸化炭素反応)

炭酸塩の熱分解反応が進行するのは、(i)炭酸イオンがきわめて分極しやすいため容易に酸素イオンを失うこと、と(ii)比較的大きい炭酸イオンの代わりに、よりいっそう小さい酸化物イオンO²⁻が入ることによって、電荷の中心が接近するための格子エネルギーの増加すること、との二つの理由による¹¹⁾。このことより、炭酸塩は熱分解により(3)式のごとく、金属酸化物と二酸化炭素に分解すると考えられる。

アルカリ土類金属炭酸塩の分解温度は、バリウム塩が1450°Cと最も高く、ついでストロンチウム塩の1340°C、つぎにカルシウム塩の612°C~732°Cで、最も低いのがマグネシウム塩の481°C~558°C^{*3}であり、炭酸塩の熱安定性がバリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム塩の順に低くなっており、カチオンの陽性の強さの順と一致しており、その理由は〔3.1.2〕のシュウ酸塩の場合と同様に考えられる。

なお、炭酸塩の分解温度と金属原子のイオン化ポテンシャルの関係も図3に示してある。この図より、カルシウム塩のみ著しく相関を乱していることがわかる。

3.2 示差熱分析

各シュウ酸塩のDTAの結果はTGA曲線と一緒に図1に示してある。DTA曲線は各シュウ酸塩について共通して、初めに吸熱ピークが現われており、いずれの場合もTGAによって理解された水和物の脱水反応による

*3 〔3.1.2〕で述べたが、(4)式のごとく(2)、(3)式の反応が同時に起こるため、カルボキシル基の酸素とマグネシウムとの結合を切る反応という観点に立て、マグネシウム塩の第二段階の分解反応を炭酸塩の脱二酸化炭素反応と同列に評価した。その意味で表1においてもこの分解温度を第三段階の項に入れて示した。

ものと考えられる。ついで発熱ピークが現われ、最後に吸熱ピークが認められる。この前者の発熱ピークは第二段階の分解反応である無水シュウ酸塩の脱一酸化炭素反応が起こり、空気雰囲気中における分解反応なるが故に、生成した一酸化炭素がただちに酸化し、この酸化熱が脱一酸化炭素反応の吸熱^{*4}量を凌いでいることによるものである。つぎの吸熱ピークは炭酸塩の脱二酸化炭素反応によるものと考えられる。

マグネシウム塩の場合、(4)式のように、一酸化炭素と二酸化炭素が同時に脱離するため、DTA曲線には一つの吸熱ピークのみ現われている。発熱でなくして吸熱ピークが現われた理由として、(i)脱一酸化炭素反応と脱二酸化炭素反応とに伴う吸熱量の和が分解生成物の一つである一酸化炭素の酸化による発熱量を凌いでいること、(ii)分解反応の開始と同時に、一酸化炭素が自生の二酸化炭素におおわれて、雰囲気中の酸素との接触を抑制され酸化反応が起こりにくい、という二点によるものと考えられる。ストロンチウムとバリウムの炭酸塩の分解温度が非常に高く、装置の昇温可能温度をはるかに越えているため、両金属シュウ酸塩の第三段階の分解反応を測定していない。

バリウム塩において、[3.1.2]で一部言及したが、第二段階におけるDTA曲線がカルシウム塩やストロンチウム塩の場合と異なり、466°Cと485°Cに二つ、532°Cに一つの発熱ピークが測定されており、TGAによる知見では、途中で平坦部は見られず連続的に変化しているものの、中間体らしきものを経て二段階に分解反応が進行するように見うけられた。この点をさらに明確にするために、昇温速度や測定雰囲気など測定条件を種々変化させて熱分析を行い、より詳しく検討を加える必要がある。

また、バリウム塩の場合、800°C付近に吸熱ピークが見られるが、 γ -炭酸バリウムの転移温度^{*5}に近く、TGA曲線においてもこの温度付近にまったく重量変化が見られないことから、転移による吸熱ピークであると考えられる。

3.3 赤外分光分析

TGAおよびDTA曲線より明らかなように、各シュウ酸塩水和物とも、熱分解の各段階における反応終了時に明確な平坦部が示されていることから、分解生成物は不安定な中間体ではなくすべて安定な化合物であることが知られたが、それらをさらに確認するためIRによる

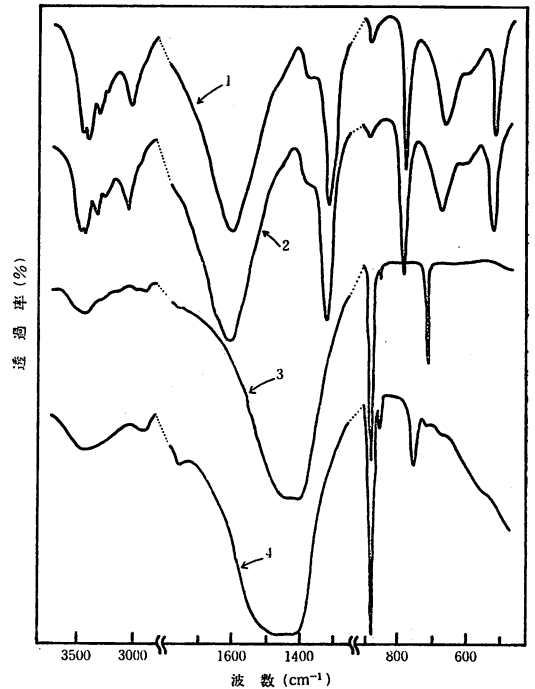


図4 シュウ酸カルシウム水和物とその熱分解生成物の赤外線吸収スペクトル
1: 試料 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 2: 熱分解第一段階 (CaC_2O_4), 3: 熱分解第二段階 (CaCO_3), 4: 熱分解第三段階 (CaO)

同定を試みた。シュウ酸塩の水和物と無水物において、結晶水に関する歴然とした差異は認められなかったが、シュウ酸塩、炭酸塩および金属酸化物のIRにおいてはそれぞれの結合に特有の吸収が明確に現われており、各分解反応における生成物を確認できた。カルシウム塩の場合を例に、試料および各分解生成物のIRを図4に示す。

第一段階の分解に関して、シュウ酸塩の水和物と無水物のIRにおいて、4000~400 cm^{-1} の全波数領域にわたって両者のスペクトルにほとんど差異は見られず、TGAによる脱水反応のIRによる確認はできなかった。結晶水の脱離に関しては、3500~3000 cm^{-1} 付近のO-H伸縮振動と、1600 cm^{-1} 付近のH-O-H変角振動との吸収の有無により知られるが、1600 cm^{-1} 付近の方はC=O伸縮振動の大きな吸収にかくれ明確でなく、また3500~3000 cm^{-1} 付近においても、わずかに3500~3400 cm^{-1} にある二つの吸収の相対強度に差が見られる程度である。これは、無水シュウ酸塩の吸湿性の故に、かなり注意深くIRの測定を行ったにもかかわらず、測定試料に水分が入り込んだためと思われる。

第二段階の熱分解に関して、シュウ酸塩に見られる、

*4 今回の報告においては言及しないが、窒素雰囲気中では第二段階の一酸化炭素の脱離反応は吸熱を示す。

*5 $\gamma\text{-BaCO}_3 \rightarrow \beta\text{-BaCO}_3$ の転移温度: 811°C^[2]。

1600 cm^{-1} のC=O振縮振動, 1370, 1330 cm^{-1} のC-O + O-C=O結合に伴う吸収, 520 cm^{-1} 付近のC-C + M-O結合に伴う吸収が消え, 新たにXY₃型分子に特有な吸収が¹³⁾1450~1410, 890, 710 cm^{-1} に現われており, これがCO₃²⁻によるものと考えられ, 第二段階の分解生成物は炭酸塩であることがIRからも確認できた。

第三段階では1450~1410, 890 cm^{-1} の吸収はそのまま残るが, 710 cm^{-1} の吸収が消え, 760 cm^{-1} 付近にCa-O結合によると思われる新たな吸収が現われており, かつ, 600 cm^{-1} 以下で急激に透過率が低下し遠赤外に大きな吸収があるように見受けられ, 金属酸化物が生成しているものと考えられる。また710 cm^{-1} 付近に小さな吸収が見られるが, おそらくIR測定の際に大気中の二酸化炭素と分解生成物(CaO)の一部が反応し炭酸カルシウムがわずかに生成したのと考えられる。

4 結 言

アルカリ土類金属シュウ酸塩水和物の空気雰囲気中での熱分解反応は, まず脱水反応が起こって無水塩となり, ついで一酸化炭素の脱離により炭酸塩となり, 最後に二酸化炭素の脱離により金属酸化物となり, マグネシウム塩のみ一酸化炭素と二酸化炭素の脱離が同時に起こることが知られた。

脱水反応においてはDTA曲線上に吸熱ピークが現われ, 塩水和物の分解開始温度より, この結晶水と塩との結合の強さは, マグネシウム, カルシウム, ストロニウム, バリウム塩の順に弱くなり, 塩を構成している金属のイオン化ポテンシャルおよび電気陰性度の大きさの順序, およびイオン半径の逆順と一致した。

一酸化炭素の脱離反応においては, カチオンの陽性の低下に伴ない塩のイオン結合性が弱まるため, 脱水反応の場合とは逆に, バリウム, ストロニウム, カルシウム塩の順に耐熱分解性は減少してきている。なお測定雰囲気は空気中のため, 分解により生成した一酸化炭素がただちに酸化され, 酸化熱が分解による吸熱量を凌いでDTA曲線に発熱ピークが現われた。

また, マグネシウム塩の場合に一酸化炭素と二酸化炭素の脱離が同時に起こるのは, マグネシウムがカルシウム以下の金属に比べてかなり共有結合性の大きいシュウ酸塩を形成することに由来するものと考えられる。な

お, この場合には吸熱ピークを示した。

二酸化炭素の脱離は吸熱反応であり, 分解温度は, バリウム, ストロニウム, カルシウム, マグネシウム塩の順に低くなり, この順序は一酸化炭素の脱離の場合と同様, カチオンの電気化学的陽性の大きさの順序と一致している。

現在, 本実験で得られた結果をさらに詳しく解明するために, この熱分解反応をTGAをもとに速度論的観点から, DTAをもとに熱化学的観点から検討をつづけている。

終りに臨み, 本研究を行うに際して御指導賜わった秋田工業高等専門学校工業化学科川原田良治教授, 並びに御討論いただいた秋田大学教育学部化学教室相沢紘講師に心から感謝申し上げる。また実験の一部を援助された餘目哲男氏に感謝する。

文 献

- 1) 真鍋和夫, 久保輝一郎, 工化, 69, 1727 (1966).
- 2) 完戸俊助, 増田芳男, 日化, 1973, 185.
- 3) Freeman, E.S., and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).
- 4) 梅村耕造, 日化, 1975, 968.
- 5) 横林洋子, 長瀬賢三, 村石和夫, 日本化学会第32春季年会講演予稿集第Ⅱ分冊(3T17) p.952 (1975).
- 6) 小西義昭, 西条博, 日化, 1974, 2042.
- 7) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編Ⅰ)”, 丸善(1975) p.103.
- 8) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編Ⅱ)”, 丸善(1975) p.1273, 1288, 1407.
- 9) R.B.Heslop, P.L.Robinson (斎藤喜彦訳), “無機化学(上)”, 東京化学同人(1974) p.339.
- 10) 松浦良平, “溶液の化学”, 技報堂(1971) p.127.
- 11) 文献9)のp.332.
- 12) Robert C.Weast, “Handbook of Chemistry and Physics”, 54th ed., The Chemical Rubber Co. (1973-1974) p. B-70.
- 13) Kazuo Nakamoto, “Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. (1970) p.96.