

Q-デリバトグラフの 利点と適用例

土屋亮吉*, 上原 章*

昇温条件下で固体物質の熱化学的挙動を追跡する場合、熱重量分析 (TG: Thermogravimetry)、示差熱分析 (DTA: Differential Thermal Analysis)、示差走査カロリメトリー (DSC: Differential Scanning Calorimetry) および微分熱重量分析 (DTG: Derivative Thermogravimetry) などが個別的によく利用される¹⁻³⁾。TG、DTA および DTG を相互に関連づけて総合的な知見を得るため、同一試料で上記 3 者を同時に測定するものの一つとしてハンガリー製のデリバトグラフがあり、これについてはすでに土屋が紹介した⁴⁾。

昇温条件下での測定は、一般に開放系でおこなうが、それにはいろいろの問題がある。すなわち測定するサンプルの量、粒度、充填状態、容器の形と大きさ、雰囲気の種類と圧および昇温速度などによって、サンプル全体に亘って温度を均一に保つことが困難であり、反応を複雑にし、生成物を不純にするおそれがある。

これらの難点を救うものとして、最近 F. Paulik と J. Paulik 教授は擬等温・等圧条件下における熱重量分析法 (Quasi-isothermal and -isobaric Thermogravimetry) を報告し⁵⁾、MOM社 (Hungarian Optical Works) との協同でQ-デリバトグラフを開発した。一昨年開催された第5回 ICTAの折り両教授にお逢いし、さらにMOM社および久保田商事の方々の御好意で1年間我々の研究室で同装置を使用する機会に恵まれた。目下短期間の使用ではあるが、いくつかのメリットを見出したので、この機会にその特質など若干紹介したいと思う。

1. Q-デリバトグラフの原理と構成

Q-デリバトグラフの接頭語である“Q”とは Quasi-isothermal and -isobaric condition (Quasi-equilibrium) を意味し、擬等温・等圧条件下で熱重量分析をおこなうところにこの装置の特徴がある。この装置には、従来のD-プログラム (昇温加熱するサンプルのTG、DTA および DTG 曲線を記録する) ほかに Q-プログラム

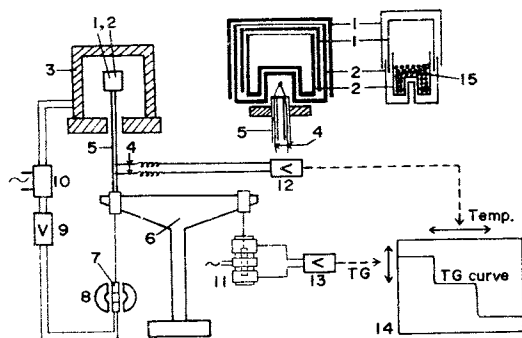


Fig. 1. Outlined diagram of thermogravimetry under the isothermal and isobar conditions with Q-program.

1. ラブリンスのつばの蓋 2. ラブリンスのつば 3. 電気炉 4. 熱電対 5. セラミックチューブ 6. 天秤 7. コイル 8. マグネット 9. センサースイッチ 10. ヒーティングコントローラー 11. 差動変圧器 12, 13. 増幅器 14. レコーダー 15. サンプル

(擬等温・等圧条件下でTG曲線を記録する) が組込まれている。測定結果の記録はレコーダー方式によっている。

Q-プログラムの概念図は図1に示してあるが、これには二つの工夫がなされている。その一つはヒーティングコントローラー(10)であり、サンプル(15)に重量変化のないときは温度は一定速度で上昇するが、重量変化が生じたときには温度上昇が抑えられ擬等温状態が得られるように作動するものである。もう一つは特殊な形状をしたラブリンス(Labyrinth: 迷宮, 迷路)のつばと名付けられるサンプルホルダーを使用することである。これは大きさのほんの少しずつ異なる3個のつば(2)と3個の蓋(1)を、図1右上のように交互に重ね合わせたものからなり、加熱によってつば内に発生した気体が外圧を超えるまで逸散せずに擬等圧状態が得られるものである。

実際の作動はダブルフォトセルからなるセンサスイッチ(9)により重量減(あるいは増)が感知されると、ヒーティングコントローラー(10)によって炉(3)に流れる電流を切り重量変化がある間は温度上昇が止まるようになってい。言うまでもなく、電気炉(3)自体の容量のため、電流のON-OFFだけではすみやかに定温とはなりえない。しかし、サンプルの分解が始まり、つば内が発生気体で充満すると見掛け上外界とほぼ同圧を保ちながら、過剰の気体が外界へ逃散していき、つば内はいわゆる自生雰囲気となる。このつばによる擬等圧効果とさきの電流のON-OFF操作との協奏的作用により、相律的に一変系となりみごとに定温状態が得られる。重量変化が無くなると再び電流が炉に流れ、温度は上昇する。かくして図1右下にみられるような明瞭な段

* 金沢大学理学部: 920 金沢市丸の内1の1
Ryokichi Tsuchiya and Akira Uehara: Faculty of Science, Kanazawa University, Marunouchi 1-1, Kanazawa 920

落のあるTG-T曲線がレコーダー(14)にあらわれることになる。

2. Q-デリバトグラフによる測定例

2.1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Q-デリバトグラフの利点が最もよく発揮される典型的な例としてはじめに $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ について説明しよう。

図2はQ-デリバトグラフで測定したときのTG曲線(実線)と従来の開放系昇温条件(1°C min^{-1})下で測定したときのTG曲線(点線)を示す。従来の開放系昇温法の場合には一般に点線のようなパターンが得られるが、これは実験条件(たとえば加熱速度、サンプル量、用いる機器および雰囲気)が変わると若干様相が異なってくる。これに対し、Q-プログラムの場合は実線のように、実にはっきりと段階的な脱水過程が現われる。しかもこのパターンは外圧に変動のない限り常に一定であり、実際数回の実験結果でも第I($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$), 第II($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$)および第III($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$)の各解離段階の温度 103°C 、 114°C および 230°C の誤差はそれぞれ $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲を超えることはなかった。

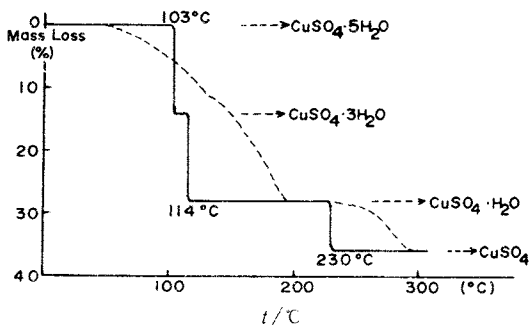


Fig. 2. TG-curves of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

— : Obtained with Q-derivatograph
 - - - : Obtained in open-system under the heating rate of 1°C min^{-1}

ところでこの各解離段階の温度は何に相当するものであろうか。図3に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の解離圧(p)と温度(T)との関係を示す。これから第I, 第IIおよび第III解離段階の 760 mmHg における解離温度はそれぞれ 102°C 、 108°C および 227°C と与えられるが、これらはさきのQ-デリバトグラム(図2)における各解離段階の温度に極めて近い。このことはQ-デリバトグラフにおけるその解離が一変系の等圧下で進むことを物語るものといえよう。

Q-プログラムのもう一つの利点は、上のように解離

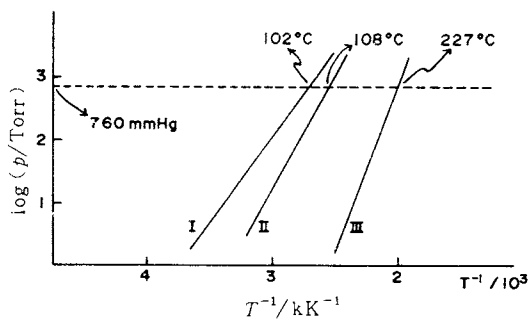
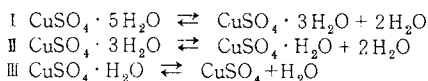


Fig. 3. Relation between dissociation pressure (p) and temperature (T) in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



が一変系で進むため生成物が極めて純粋に得られることである。すなわち、たとえば $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は開放系昇温法ではどうしても加熱が不均一になるため純粋なものは得難いが、Q-プログラムではその加熱生成段階がはっきりしているのでその $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に相当するプラトーの時点でのサンプルを取り出せば均一な所望の3水和物が得られる。このような利点を活用すれば、久しく出現が期待されながらも合成し得なかった新規な特性を有する興味ある新化合物の合成も可能となるであろう。

2.2 $\text{cis} - [\text{CrBr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$

Q-デリバトグラフィの威力が発揮された金属錯体の一つを例にとろう。この化合物をとくに取上げたのは、従来暗黙裡の常識と考えられていたことが、Q-プログラムの使用によって覆されたからである。すなわち、一般にハロゲンアクリル錯体 trans -および $\text{cis} - [\text{CrX}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{Y}_2$ (XおよびYはClあるいはBrを意味する)を固体状態で加熱すると配位水の離脱と同時に外圏アニオンが配位するいわゆる“Deaquation-anation”がおこって、ジハロゲン錯体 trans -および $\text{cis} - [\text{CrXY}(\text{NH}_3)_4]\text{Y}$ が生成するとこれまで考えられてきた。しかし、Q-プログラムを使用することにより、配位水の離脱がアンモニアの離脱につねに先行するとはかぎらず、アンモニアの離脱が先行することもあることがこの錯体で示されたのである。

図4に $\text{cis} - [\text{CrBr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ のTG曲線を示す。点線は昇温加熱(1°C min^{-1})で開放系で測定した結果であるが、分解は連続的におこってしまいプラトーが得られることはない。これに対し、Q-プログラム(実線)では二つのプラトーが明瞭に得られ、そこで取り出した各サンプルの元素分析、IRおよびUVスペクトルなどの測定結果から配位水の残存が確認された。表1に二つの中間体の元素分析値を示してある。計算値と実測値との間には非常に良い一致がみられ、生成物が

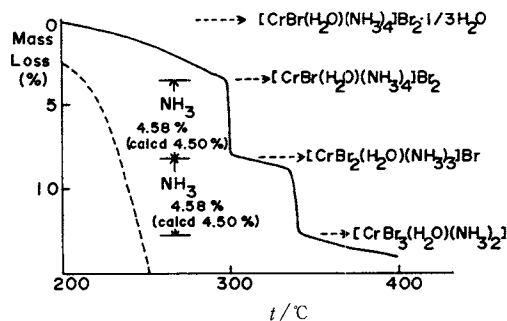


Fig. 4. TG-curves of *cis*-[CrBr(H₂O)(NH₃)₄]Br₂ · 1/3H₂O

— : Obtained with Q-derivatograph
 ---- : Obtained in open-system under the heating rate of 1°C min⁻¹

Table 1. Elemental analyses of the intermediates obtained from *cis*-[CrBr(H₂O)(NH₃)₄]Br₂ · 1/3H₂O in the course of Q-derivatography.

Complexes	()は計算値		
	N, %	H, %	Cr, %
[CrBr ₂ (H ₂ O)(NH ₃) ₃]Br	11.70 (11.63)	2.82 (2.77)	14.41 (14.40)
[CrBr ₃ (H ₂ O)(NH ₃) ₂]	8.16 (8.14)	1.79 (1.74)	14.95 (15.12)

純粋であることもうかがわれる。なお、ここで得られた中間体[CrBr₂(H₂O)(NH₃)₃]Brおよび[CrBr₃(H₂O)(NH₃)₂]は溶液内合成あるいは開放系固相合成で得ることは極めて困難であり、Q-プログラムによる産物といえよう。

ここで得られた知見は、無機錯体化学分野の研究にいくつか有益な示唆を与えている。第1にアンモニアと水とを含む混合配位子錯体では水の離脱がつねにアンモニアのそれに先行するであろうという直観に警告を発していることであり、もう一つは従来合成が困難視されていた混合ジハロゲノおよび混合トリハロゲノ錯体の合成の可能性を暗示していることである。

ここでは限られた例だけに触れることしかできなかったが、今後Q-デリバトグラフの活用は種々の化合物における固相熱化学反応の新しい知見を我々に与えてくれることであろうし、また従来望まれながらも溶液内合成および開放系固相合成では作り得なかった新規な特性をもつ無機化合物の出現にも一役かうことであろう。

文 献

- 1) 神戸博太郎編, "熱分析" 講談社サイエンティフィック, (1975).
- 2) W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1974) [笹木和雄, 高橋洋一, 柳田博明訳, "熱的分析法" 産業図書(1967)(初版)].
- 3) 小沢丈夫, "新実験化学講座" **2**, 87 (1977); 土屋亮吉, "新実験化学講座" **9-II**, 509 (1977).
- 4) 土屋亮吉, 化学と工業 **21**, 183 (1968).
- 5) F. Paulik and J. Paulik, *J. Therm. Anal.* **5**, 253 (1973).