

自生雰囲気下での硫酸マグネシウム 水和物の熱分解

伊佐公男*, 野川正弘*

(昭和57年8月9日受理)

Thermal Decomposition of Magnesium Sulfate heptahydrate under Self-generated Atmosphere

Kimio Isa* and Masahiro Nogawa*

Thermal decomposition of magnesium sulfate heptahydrate was studied by TG-DTG-DTA under various sealed atmospheres (open, quasi-sealed, and completely sealed). In the case of open system, stable hexahydrate was obtained, and in the case of quasi-sealed system (29.8 $\mu\text{m}\phi$ and 130 $\mu\text{m}\phi$ tungsten wires), stable tri-, di-, and mono-hydrate were obtained. However in the case of completely sealed system, mono-hydrate was only obtained. Concerning the condition of completely sealed system, there is some relation between the results of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In the case of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the hemihydrate was obtained under completely sealed system. The results explain directly that self-generated atmosphere plays an important role of dehydration reaction. The intermediate stages of dehydration were easily obtained by this method.

1. 緒 言

気体の放出を伴う熱分解反応は、雰囲気中のその気体の分圧が影響すると考えられる¹⁾。脱水反応の起こる硫酸カルシウム・2水和物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の室温から360℃までの熱分解反応を、熱重量・示差熱同時測定法(TG-DTA)により静止雰囲気中で測定し、さらに、Q-デリバトグラフ法(擬等温・等圧熱重量法)や、自製の擬密封TG法によって検討し、熱分解反応の反応メカニズムの追求の可能性および追求の限界について議論した²⁾。この方法で反応中間体を取り出す事ができるという結果を得た。

そこで今回、上述の方法が他の物質においても適用できるかを調べるため、硫酸カルシウム・2水和物同様、室温から420℃までの温度領域で脱水反応の起こる硫酸マグネシウム・7水和物($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)³⁾を選び、実験

・議論を行った。

2. 実 験

試料：硫酸マグネシウム・7水和物は和光純薬製、試薬特級をそのまま使い、試料量は、0.4 mg から、10.5 mg まで適宜用いた。DTAの参照物質としては理学電機製 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。

装置：TG-DTA測定には、理学電機製 Thermoflex 8002 を一部改造して用いた。昇温は約420℃まで行い、通常1℃/毎分の昇温速度を用いた。

高温X線測定には、日本電子製 JEOL, ROTEX, JRX-12の回転対陰極線源⁴⁾を用い、真空理工製, HPC-5000 温度プログラム調節器で温度制御を行った。

擬密封作成法：理学電機製アルミニウム小パンと上ふたを同社製液体サンプルシャーで完全密封した(Fig. 1)。擬密封作成の為の小穴はタングステン細線(12.3 $\mu\text{m}\phi$, 18.7 $\mu\text{m}\phi$, 29.8 $\mu\text{m}\phi$, 130 $\mu\text{m}\phi$)をさしわたし、完全密封と同様の方法で密封して作成した。完全密封の場合、アルミニウムの圧差で3気圧までは爆発しない事が確認されている⁵⁾。

* 福井大学教育学部化学教室：福井市文京3丁目9の1 〒910

Department of Chemistry, Faculty of Education,
Fukui University, Bunkyo 3-9-1, Fukui, 910.

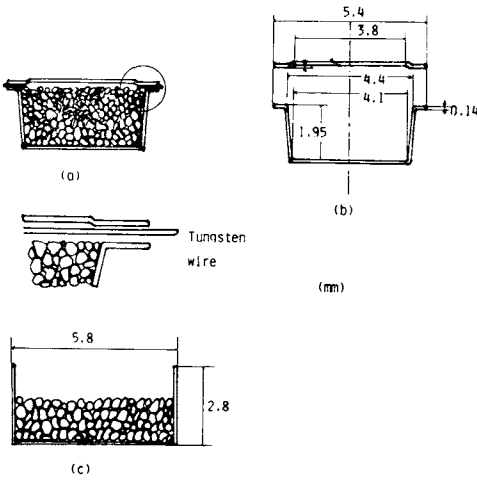


Fig. 1. a) Schematic diagram of a sample cell.
 b) Dimension of sample cell.
 c) Schematic diagram of a sample cell, platinum cell.

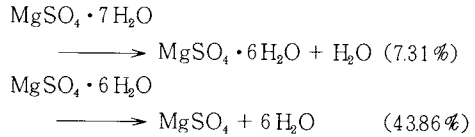
3. 結果と考察

開放系: 白金セルを用いて、硫酸マグネシウム・7水和物の試料量を 10.5 mg とし、1°C/毎分の昇温速度(平均昇温速度 1.005°C/毎分)、記録紙送り速度 12 cm/毎時に統一して、TG-DTG-DTA測定を行った。TGのfull scaleは 10 mgで、DTAの感度は full scaleで ±100 μV(上側は発熱)である。Fig.2に硫酸マグネシウム・7水和物の 10.51 mgの場合の結果について示す。

TGの結果は、2種の違った減量傾向を示し、さらにDTGの結果にも二つのピークの存在が認められた。始点・終点の決定には任意性があり、反応速度の解析を行

う場合の減量開始および終了の決定に任意性が入ってくるため、この系における解析は今後検討を行う。

DTAの吸熱ピークは、50°C、56°C、86°Cと3種出現した為、3段階反応が起こっている事が考えられたが、TG、DTGの結果では、2種類の減量傾向しか認められず、3段階に分離する事は、不可能であった。そこでDTAの3段階の中で、50°Cと56°Cと2種に分れたピークは、ピークの形の異常性や、TGの減量後の温度が、2種のピークの重なり温度より低温度で現われた事などより、発熱ピークが、吸熱ピークに重なって、みかけ上二つのピークと認められたと考えた。吸熱DTAは結晶水和物の解離によるのか、蒸発によるためであろうと考えられる。一方発熱ピークは、7水和物が6水和物への構造転移に基づくものではなかろうかと考えている。さらに、6水和物から無水和物への脱水過程に比較的溫度範圍の大きい漸次減量が認められ、中間に反応生成物段階は現われなかった。よって次の反応式を考えた。



完全密封系: 試料をアルミニウムセルに入れ、完全密封し、他の条件を開放系とはほぼ同様にして、TG-DTG-DTA測定を行ったところ、開放系とは異なる結果を得た。Fig.3に試料量 10.53 mgの場合について示す。TGでは第I s段階に急激な減量傾向(これは 6H₂Oに相当し、生成物はMgSO₄・H₂O)がみられ、次に第II s段階の漸減する新たな減量が認められた。第II s段階後の減量%から無水物MgSO₄が生成している事が判明した。又、第I s段階終了後の試料を取り出し、新しいアルミニウ

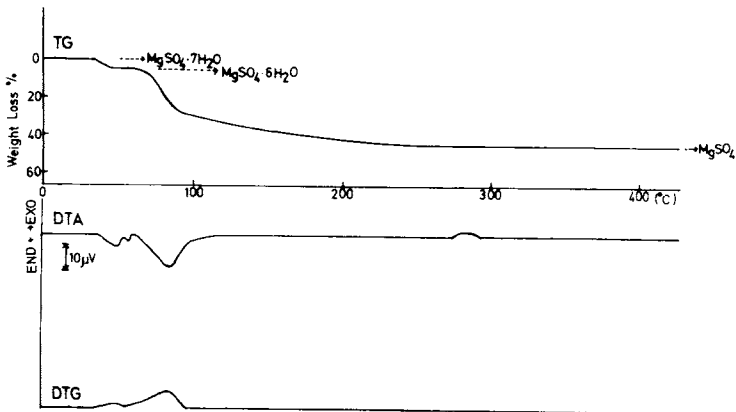


Fig. 2. TG-DTG-DTA of magnesium sulfate heptahydrate under open system. Sample amount is 10.51 mg. Reference material is α-Al₂O₃. Cell is platinum made. Heating rate is 1°C/min.

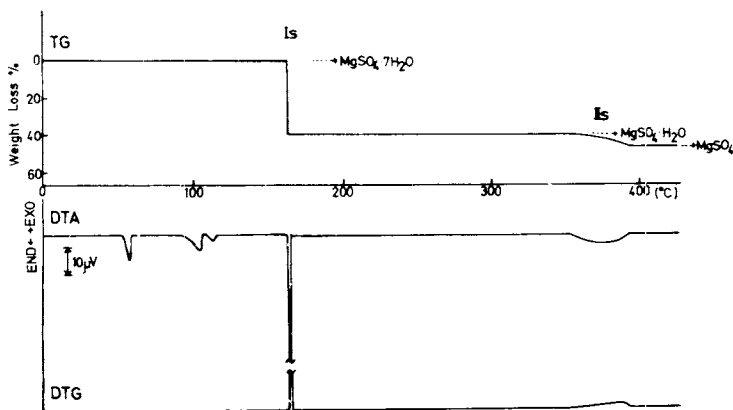
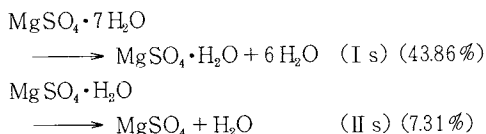


Fig. 3. TG-DTG-DTA of magnesium sulfate heptahydrate under completely sealed system. Sample amount is 10.53 mg. Reference material is α -Al₂O₃. Cell is aluminum made.

セルに入れ再度完全密封して、TG-DTG-DTA測定を行ったところ、第II s段階周辺の温度で急激な減量が起こった(Fig.4)。この減量は次式に示す脱水の減量%に一致し、6H₂Oが脱水した後、200°C以上も安定に存在しているため、MgSO₄・H₂Oを取り出す事ができたと考えた。



DTAの結果では、第I s、第II s段階に伴う吸熱ピークが167°C、387°Cに現われている。それらの温度より低温側にTGの減量を伴わない吸熱ピークが57°C、106°C、112°Cに現われている。この現象は、57°C、106°C、112°C付近にそれぞれ脱水反応が起こっているが、密封セル内で、爆発する圧力に達していないため、吸熱反応のみ現われ、減量を示さないのであろうと考えられる²⁾。ただし、各温度で何水和物が生成しているのかは現在のところ決め難い。又、TGやDTAにおいて試料量が熱分解反応に影響を及ぼすと考えられているため⁶⁾、試料量を、

10.50 mg, 2.10 mg, 0.42 mgと約1/5, 1/25倍にして、TG-DTG-DTA測定を行った。Table 1, Fig.5に第I s段階のみの結果を示す。容器の体積、0.029 cm³として、脱水したH₂Oが、理想気体のふるまいをすると仮定すると、約2 mgの試料量を10 mgにしても、第1吸熱DTAピーク温度でも爆発せず、さらに100°Cで、再度吸熱ピークが出現している事から、容器内の圧力は比較的低いものと考えられる。すなわち、分解生成物の水は、“気体”としてよりも、固体に付着した状態で存在しているのではないかと考えた。試料量が少なくなると、DTAピークはわずかずつではあるが、低温側に移っている。これは試料量が多くなると粒子が層状に厚くなるために、表面近傍の分解ガスの粒子表面からの離脱が遅くなり、これが分解に影響したのと、試料量が多いとサンプル全体が反応温度に達するのと、吸熱現象が検出器に到達するのに要する時間が長くなり、DTAピークが高温側にずれたと考えた。

生化学、天然物等貴重な試料等の熱分析の要請から、試料のマイクロ化が進められている現状で、試料量が少ない方が温度分布が均一になり考察が容易になる事は当然

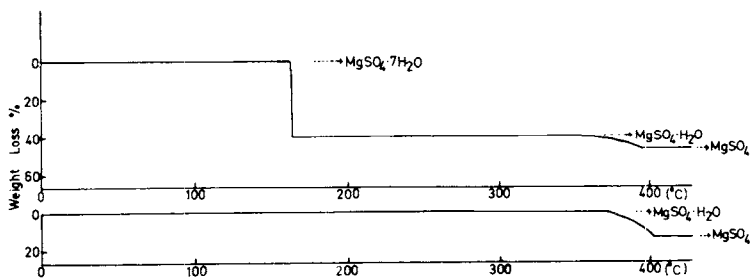


Fig. 4. TGs of magnesium sulfate heptahydrate and monohydrate under completely sealed system. Cell is aluminum made.

Table 1 Temperature changes of onsets of TG and peak temperatures of DTA with various sample weights. TG-DTG-DTA was measured under completely sealed system.

Sample weight (mg)	date	Initial temperature of TG decreasing (°C)	endo I	endo II	exo	endo III	endo IV
10.50	3.16	165	58	107	109	113	167
2.10	5.04	160	56	104	106	108	161
0.42	5.05	157	55	105	107	113	158

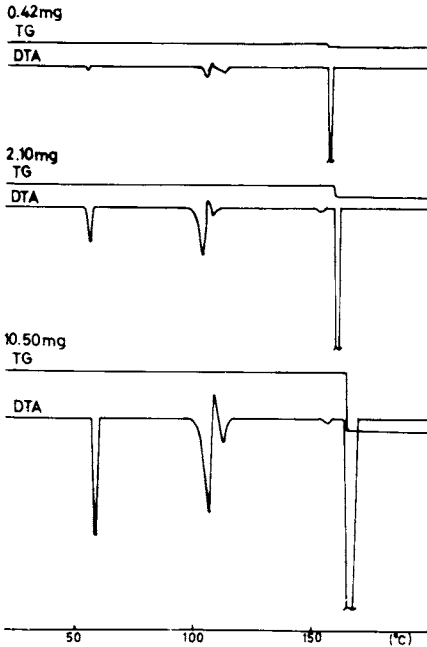


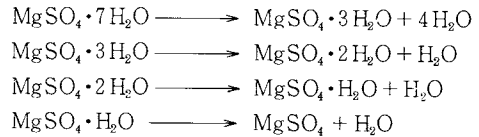
Fig. 5. TG-DTA of magnesium sulfate under completely sealed system with various sample weights. Reference material is $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cell is aluminum made.

である。現在所有の装置では、試料量が 0.40 mg 位が測定限界であり、これ以下の試料量を用いると、TG の減量の感度が不十分になる。TG の感度を犠牲にすることなく、DTA のデータをいかにしたら有効に得る事ができるかが、今後の課題である。

擬似密封系：擬似密封系の実験をタングステン細線 (123 $\mu\text{m}\phi$, 187 $\mu\text{m}\phi$, 298 $\mu\text{m}\phi$, 130 $\mu\text{m}\phi$) をアルミニウムパンと土ふたの間にはさんで圧着密封し、小さいリークを作成し、TG-DTG-DTA 測定を行った²⁾。Fig. 6, Fig. 7 に 298 $\mu\text{m}\phi$ と 130 $\mu\text{m}\phi$ のそれぞれのタングステン細線をそれぞれはさんだ場合の結果を示す。昇温速度は 1°C/毎分、記録紙送り速度は 12 cm/毎時、試料量 10.45~10.55 mg とした。はさみ込むタングステン細線が 123 $\mu\text{m}\phi$, 187 $\mu\text{m}\phi$ の時には、完全密封系と似た結果を示した事より、リークが非常に小さいと考えられる。小さいリークのため、解離した水の蒸発速度が、セ

ルのすきまからの水蒸気の流出速度よりも大きくなったため、セル内の内圧が上がり、爆発するという、完全密封系の場合と同様の減量傾向を示したものと考えられる。

一方、298 $\mu\text{m}\phi$ や 130 $\mu\text{m}\phi$ のタングステン細線をはさんだ系では、3 水和物、2 水和物、1 水和物と考えられる硫酸マグネシウムの水和物の中間生成物の存在が認められた。又、130 $\mu\text{m}\phi$ の系では 5 段階の DTA ピーク、すなわち 57°C, 102°C, 126°C, 156°C, 312°C が現われた。ただし、57°C のピークは、TG の減量を伴わないため、擬似密封の効果による吸熱ピークであろうと考えられる。これにより、130 $\mu\text{m}\phi$ では、TG, DTA とともに 4 段階に分離できると考えられる。



又、開放系のみの実験であるが、強力な X 線源を用いた高温 X 線回折の測定の結果を Fig. 8 に示す。信号が大きくなったため、S/N 比が向上し、相転移温度の決定が容易になった。2°C/毎分の昇温速度では、転移温度が 48°C, 84°C, 270°C にあらわれ、前 2 者は開放系の DTA の吸熱ピーク温度にはほぼ対応しており、270°C の転移は、TG-DTG-DTA の、開放系の発熱ピークに対応している。高温 X 線回折の自生雰囲気の検討は今後の課題である。

硫酸マグネシウム・7 水和物の各脱水段階を分離するという目的で取り組んだが、開放系では 6 水和物が、擬似密封系では、3, 2, 1 の各水和物が、完全密封系では 1 水和物が、それぞれ存在する事が判明した。完全密封系、擬似密封系共に、1 水和物が、安定に存在する事は、その段階で中間生成物を装置より、す早く取り出し新しいセルに移して再度完全密封して測定する事より、減量%、減量開始温度、DTA ピーク温度等で確認できた。開放系で、1 水和物が存在しないのは、既報²⁾の硫酸カルシウム・2 水和物の同様の実験の結果が、半水和物を中間生成物として示さずに、直接無水和物になる現象と類似していると考えられる。硫酸マグネシウム・7 水和物の静的蒸気圧データがこの温度、蒸気圧領域にわたって存在していない現状では⁷⁾、今回のデータは、物性的に

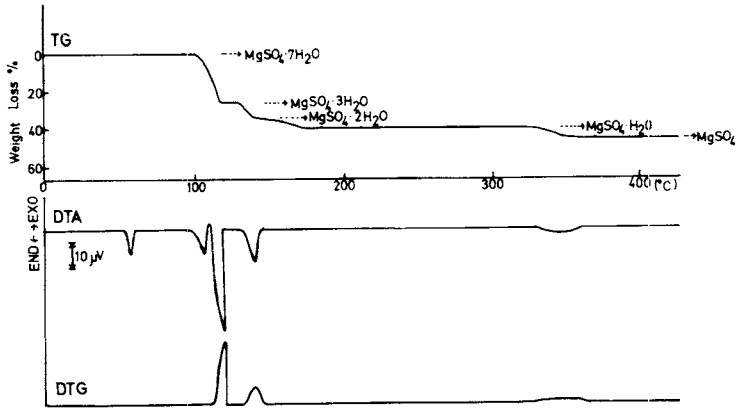


Fig. 6. TG-DTG-DTA of magnesium sulfate heptahydrate under quasi-sealed system (using tungsten $29.7 \mu m\phi$). Reference material is $\alpha-Al_2O_3$. Cell is aluminum made.

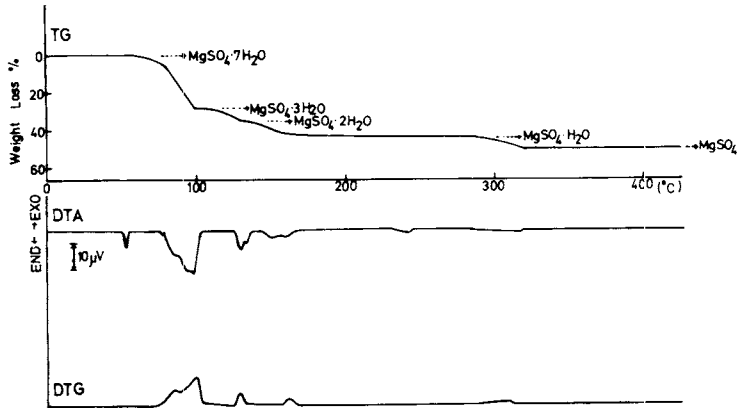


Fig. 7. TG-DTG-DTA of magnesium sulfate heptahydrate under quasi-sealed system (using tungsten $130 \mu m\phi$ wire). Reference material is $\alpha-Al_2O_3$. Cell is aluminum made.

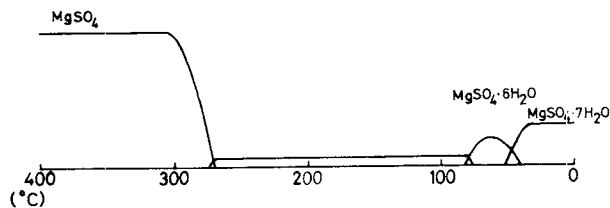


Fig. 8. High temperature oscillating X-ray diffraction pattern of magnesium sulfate heptahydrate. Heating rate is $2^\circ C/min$. Range of oscillation angle, $23.37^\circ < 2\theta < 27.40^\circ$. Oscillation speed is $8^\circ/min$. X-ray source is $Cu-K\alpha$, 120 mA and 40 KV. Counting rate is $1 \cdot 10^4$ cps. Time constant is 0.2 sec.

も考察に値する結果であると考え。今後は、静的蒸気圧の測定、密封・擬密封セル内での H_2O の状態分析、さらに種々の含水硫酸塩への適用から、熱重量示差熱天秤での脱水反応の詳細のメカニズムを解明するつもりである。

従来開放系では、分離不可能とされてきたものに対して、蒸気圧・雰囲気をコントロールする事によって、反応中間体を比較的容易にとり出せる場合が判明し、無機・有機含水塩への適用を考慮している。

最後に、硫酸マグネシウム・水和物の静的蒸気圧の議論をしていただいた、東工大、谷口雅男教授、共立薬科大学、藤江忠雄教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 藤江忠雄, 化学の領域増刊106「水の物性と構造」, 中垣正幸編, p.55~81, 南江堂(1973).
- 2) K. Isa and H. Okuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) No. 12 to be published.
- 3) Atlas of Thermoanalytical Curves 3, 138. Ed. by G. Liptay, Heyden & Son Ltd. (1974).
- 4) K. Isa and H. Ishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3628-3634.
- 5) 私信.
- 6) 三田 達, 熱測定, **9**(1), 18-26(1982).
- 7) Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 4, 321-335 (1960) Longmans.