

ボトル法 DTA によるサーモグラム

Study of Differential Thermal Analysis by the Bottle Cell Method

根岸 秀幸, 藤原 努, 倉田 茂昭
木 邑 隆 保*

Hedeyuki Negishi, Tsutomu Fujihara, Shigeaki Kurata
and Takayasu Kimura*

緒 言

示差熱分析 (DTA) では, 同一の試料であってもその量の多少により異なったサーモグラムを得る例が多い。脱水反応や分解反応のように気体が発生する場合にはその例がとくに多くみられ, マクロ DTA (試料量が数十~数百 mg) とマイクロ DTA (試料量が数 mg) のサーモグラムの相違が問題になることがある。すなわち, マイクロ DTA のサーモグラムのピーク数はマクロ DTA に比べ一般的に少なくなる傾向があるので, 分析的な立場から考えるとピーク数の多いマクロ DTA の方が望まれる。しかし, 最近では高感度, 安価, 使い易さ, 小型化等の理由で, DTA 装置のほとんどがマイクロ型となっている。そこで, マイクロ DTA 装置でマクロ DTA 的パターンを得るためには, シール法や大型セルを使用する方法があるが, 使用するセルとの反応 (シール法) や再現性などに問題があり, 必ずしも適当な方法とは言えない。

今回, 我々はマイクロ DTA 装置を使って, 再現性のあるマクロ的パターンを得る一つの試として, 微量試料でビールビン状ガラスセルを用いる DTA (以下, ボトル法 DTA と略す) のサーモグラムと従来のマイクロ DTA のサーモグラムを比較検討した。

実験材料および方法

ボトル法 DTA で使用するボトル状のガラスセルは, 内径 4 mm のパイレックスガラス管を酸素ガ

スパーナーで Fig. 1 の (a) に示すように加工した。測定時には, 数 mg の試料と α -アルミナ (α - Al_2O_3) を順にガラスセル内に入れた後, 中央部を切断してビールビン状 (Fig. 1 の (b)) にして, 熱電対に直接載せた。

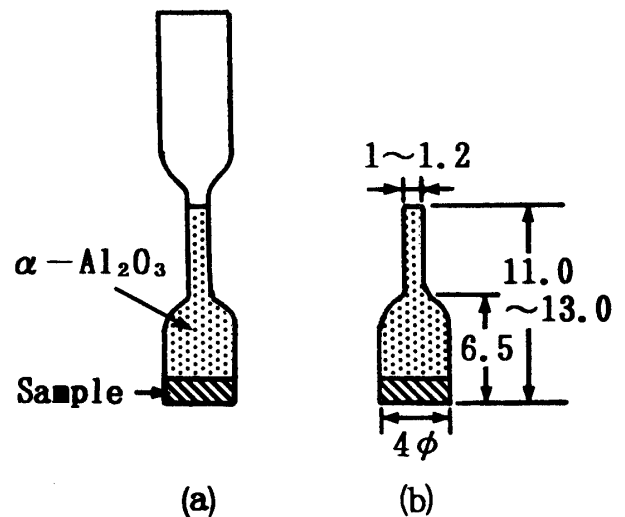


Fig. 1 Plain figures of glass bottle cell

熱分析装置は, 島津 DT1A 型 (マクロ型), 島津マイクロ型 DTA, さらに理学電機サーモフレックス TG-DTA 同時測定装置 (マイクロ型) を使用した。なお, 昇温速度は TG-DTA 同時測定の場合 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, DTA 単独測定の場合 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

分析試料として, 塩化ストロンチウム・六水塩 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 塩化バリウム・二水塩 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 塩基性炭酸マグネシウム ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ギ酸ナトリウム (HCOONa) 等は, 和光純薬製の特級試薬を使用した。ヘキサア

ンミンニッケル(II)塩化物($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$)とヘキサアンミンニッケル(II)臭化物($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$)は常法¹⁾に従って合成し、粉末X線回折により同定を行ったのち使用した。

結果および考察

熱分析では、マイクロDTAとマクロDTAのパターンが顕著に異なる場合とあまり変化しない場合がある。ボトル法DTAにおいて、前者の場合ではマクロDTA的なサーモグラムを示し(以下、A群と略す)、後者の場合ではマクロDTAおよびマイクロDTAとほとんど同一のサーモグラムを示した(以下、B群と略す)。そこで、2群に分けて種々の試料についての熱分析結果を述べる。

A 群: この代表的な化合物としては、塩化ストロンチウム・六水塩、ヘキサアンミンニッケル錯塩(塩化物、臭化物)、塩基性炭酸マグネシウムなどが挙げられる。

塩化ストロンチウム・六水塩の6モルの結晶水の脱水ピークにおいて、Fig. 2に示すようにマクロDTAとマイクロDTAのサーモグラムのパターンは異なった。マクロDTAでは、4つの吸熱ピークが検出された。低温側の第1ピークは、結晶

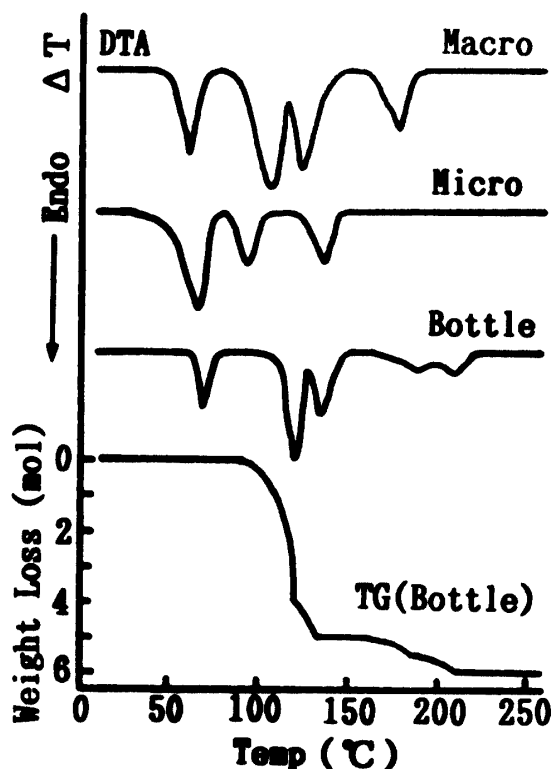


Fig. 2 TG and DTA curves of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

水が結晶から離れるピークである^{2,3)}。第2, 第3, 第4の吸熱ピークでは、4モル-1モル-1モルの割合で結晶水が脱水して重量減少を示す^{2,3)}。マイクロDTAでは、4モル-1モル-1モルの割合で結晶水の脱離と蒸発が同時に起きて、3つの吸熱ピークを検出した。このように、マイクロDTAでは試料から解離した蒸気が試料中およびセル中から瞬時に放出するために、反応過程が簡略化されると考えられる。ボトル法DTAでは、マクロDTAのサーモグラムとほとんど同一のパターンで、さらに最後の1モルの水の脱離を示すピークが2つに分かれ、0.5モルずつになった(Fig.) 2。第2, 3, 4の吸熱ピークは、圧力の影響を受ける吸熱変化であり^{3,4)}、特に第4ピークはセル内の水蒸気圧の上昇により分離したと考えられる。また、この反応過程では、中間体の $\text{SrCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ が生成していると予想されている⁴⁾。さらに加圧DTA法の結果³⁾と一致する。

ヘキサアンミンニッケル(II)塩化物のマクロ、マイクロ、ボトル法DTAとTG(熱重量分析)の結果はFig. 3に示した。マクロDTAでは、4モル-1モル-1モルの順にアンモニアが脱離した(3段分解型)。マイクロDTAでは、4モル-2モルの順にアンモニアが脱離した(2段分解型)。ボトル法DTAでは、マイクロDTAと

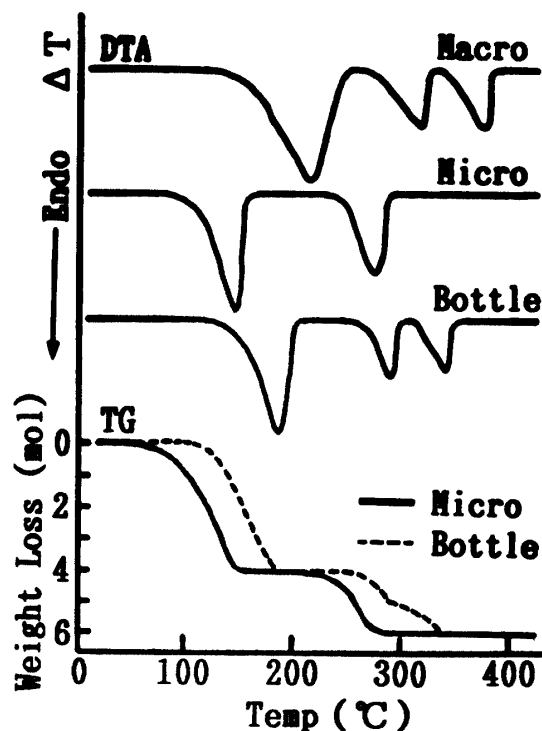


Fig. 3 TG and DTA curves of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

同重量 (3~5 mg) であっても, 100 mg 程度のマクロDTAと同一の3ピーク型の4モル-1モル-1モルのアンモニア脱離のパターンを示した。

Georgeら⁵⁾はヘキサアンミンニッケル(II)塩化物のサーモグラムを2段分解型とし, Kidoら⁶⁾と Evlanov⁷⁾は3段分解型であると報告している。これらの違いは, セル内の雰囲気の違いが原因であると考えられる。すなわち, ミクロDTAでは前述のように発生したガスがすぐにセル内から放出するために, マクロ的パターンを得ることができない。しかし, ボトル法DTAでは, 発生したアンモニアガスがセル内に停滞し, その結果蒸気圧が上昇してマクロ的パターンが得られたと考えられる。

類似のアンミン錯塩であるヘキサアンミンニッケル(II)臭化物においても, Fig. 4に示すよう

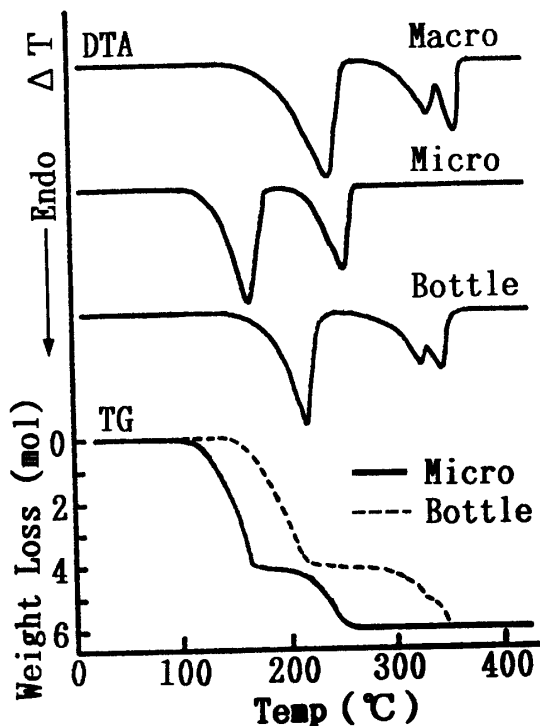


Fig. 4 TG and DTA curves of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2$ に第2ピーク第3ピーク分離が悪い点を除けばヘキサアンミンニッケル(II)塩化物と同じ傾向であった。

さらに, ミクロDTAでは現われにくい塩基性炭酸マグネシウムのシャープな発熱ピークも, ボトル法DTAでは明瞭に検出された (Fig. 5)。第1と第2の吸熱ピークは, 試料から発生する二酸化炭素の放出を表わしている⁸⁾。マクロDTAとボトル法DTAでは, 発生した二酸化炭素によ

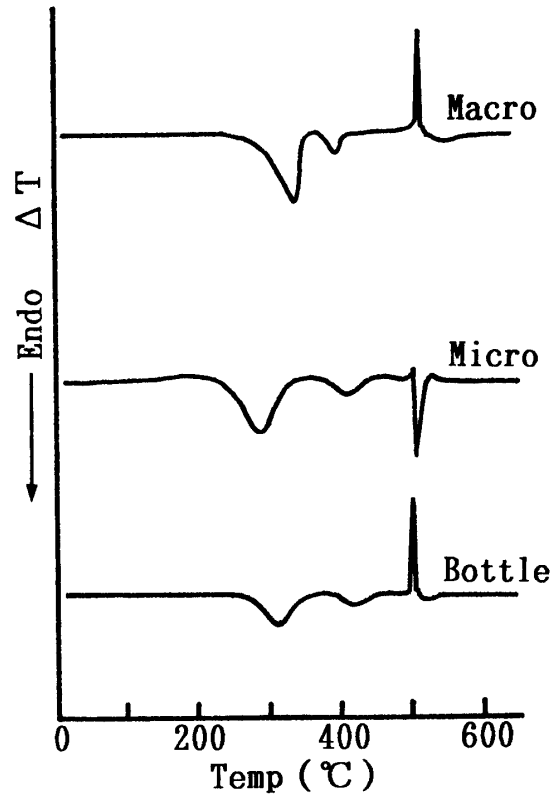


Fig. 5 DTA curves of basic magnesium carbonate

りセル内の二酸化炭素分圧が上昇して, 第1と第2吸熱ピークが高温側にシフトし, さらに約500°C付近で鋭い発熱ピークが検出できたと考えられる⁸⁾。

B 群: この代表的な化合物としては, ギ酸ナトリウムと塩化バリウム・二水塩が挙げられる。

ギ酸ナトリウムの場合 (Fig. 6), 第2ピークは試料の融解に伴う吸熱反応である⁹⁾。試料が融解することにより, セル内で均一状態になるために, どの場合も検出ピークの数と同じになったと考えられる。しかし, ギ酸ナトリウムのような燃焼反応に伴う場合, ボトル法DTAではむしろミクロDTAよりブロードなピークになる欠点がある。これはボトルセル中に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が多量に充填されているため, 燃焼反応により発生したガスがセル内に停滞するためと考えられる。

塩化バリウム・二水塩の場合, 検出ピークの数もマクロ, ミクロ, ボトル法DTAの三者が同じであるが (Fig. 7), マクロとボトル法DTAでは各ピークが高温側にシフトした。第1ピークでは1モルの液状の水の脱離・蒸発が起り^{3,10)}, さらに第2ピークでは残りの1モルの水が水蒸気として脱離する³⁾ ことによりセル内の水蒸気圧が上昇

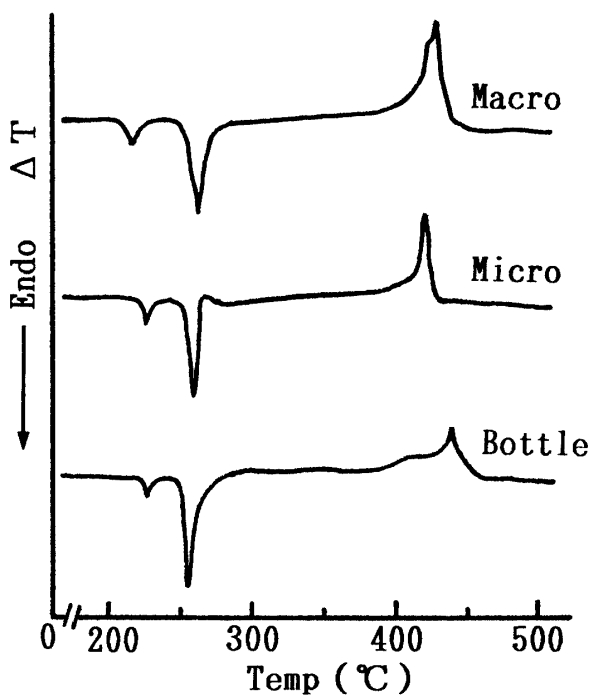
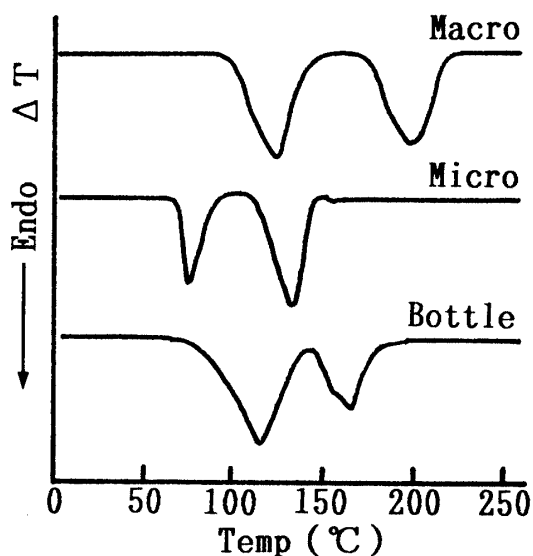


Fig. 6 DTA curves os HCOONa

Fig. 7 DTA curves of BaCl₂·2H₂O

して、各ピーク温度が高温側にシフトしたと考えられる。

まとめ

実際の工業材料および歯科材料の熱的性質を調べるとき、その一部分を使用してマイクロをDTA行っても、実際の雰囲気と異なるために、起こる反応も異なってくる場合が多い。しかし、一度に大量の試料を用いて、熱分析を行うことも不可能

である。そこで、ごく限られた量しかない試料の熱的性質を調べたい場合、マイクロDTA装置でボトル法を併用することにより、マイクロ・マクロ両DTAサーモグラムが得られ、すなわち実際面に則した多くの熱的性質を検討する上で有用な方法であると考えられる。

文 献

- 1) (社)日本化学会編：実験化学講座11，錯塩化学，75，丸善(株)，東京，1956.
- 2) 山本 明，秋山純一，沖野孝之：塩化ストロンチウム結晶水のマイクロ示差熱分析，分析化学，1968，17，1126-1128.
- 3) 本間恒行，山田哲夫：BaCl₂·2H₂O および SrCl₂·6H₂O の脱水反応の加圧熱分析法による検討，日化誌，1978，(7)，991-996.
- 4) W. W. Wendlandt：Thermal properties of inorganic compounds. III. Strontium chloride 6-hydrate, *Thermochim. Acta*, 1975, 12 (4), 359-366.
- 5) T. D. George and W. W. Wendlandt：The thermal decomposition of metal complexes-II. Some ammine and ethylenediamine complexes of nickel (II), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, 25, 395-405.
- 6) K. Kido and T. Watanabe：The magnetic Investigation of Mn⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Cu⁺⁺ ammine and anhydrate salts, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1959, 14(9), 1217-1224.
- 7) G. A. Evlanov：Thermal dissociation of nickel chloride hexaammine and hexaquo compounds, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.*, 1963, 6 (1), 3-7.
- 8) 沢田 豊，植松敬三，水谷惟恭，加藤誠軌：塩基性炭酸マグネシウムの熱分解，日化誌，1979，(1)，57-64.
- 9) 実戸俊助，増田芳男：アルカリ金属ギ酸塩の熱分解反応，日化誌，1976，(1)，66-70.
- 10) P. D. Garn：Differential thermal analysis using self-generated atmospheres at sub-atmospheric pressures, *Analm. Chem.*, 1965, 37(1), 77-78.