

# 硫酸銅五水和物の熱分解過程

佐藤隆司\*・近藤一二\*\*

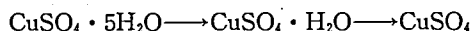
## Thermal Dehydration of Copper(II) Pentahydrate

by Ryuji SATO and Ichiji KONDO

According to the TG method, a common crystal of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  is well known to be dehydrated as the following process:



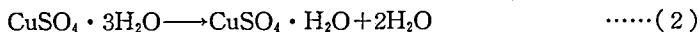
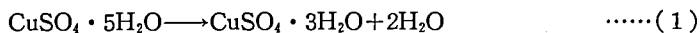
However, the dehydrated steps were changed by the difference of the preparation. The following route, other than the above process, was also found;



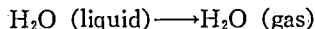
This different process presumably depends on the recrystallization condition of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### 1. はじめに

硫酸銅五水和物の結晶水の熱分解過程は熱分析の標準的なものの一つであり、熱天秤や示差熱分析装置などの熱分析装置の性能を見る目的でしばしば使用されている<sup>(1)</sup>。これまで知られていた熱分解過程は次のような3段階(以下この分解過程を3ステップ型と記す)に分解するものである。



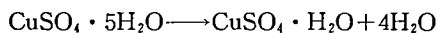
ただし(1)の分解では示差熱分析(DTA)や示差走査熱量計(DSC)の吸熱曲線には2つのピークが見られることがある。これは分解温度が水の沸点より低いために



の吸熱ピークを伴うためである<sup>(2)</sup>。また測定条件によっては熱重量(TG)曲線に(1)と(2)の分解が連続しておこり、見かけ上、4分子が一度に脱水しているように測定されることがある。しかしもし、同時にDTAを測定している場合にはその曲線に上記の(1)、(2)、(3)の分解過程に対応する吸熱ピークが見られ、3ステップ型の分解とわかる<sup>(3)</sup>。ところが硫酸銅を再結晶して熱分析しているあいだに偶然、上記の熱分解過程を有する試料の他に、

\* 理工学部化学科教授 無機化学

\*\* 理工学部化学科教授 無機化学



と  $\text{Cu}^{2+}$  に配位していると思われる結晶水が4分子一挙に分解する試料のあることが明らかになった（以下この分解過程を2ステップ型と記す）。

## 2. 実験方法

試料として用いた硫酸銅五水和物は和光純薬，小宗化学薬品，MERCK のそれぞれ特級試薬を用いた。また水溶液より温度を変えて再結晶したものを用いた。重水和物は無水硫酸銅を MERCK 製の重水に溶解し再結晶した。

TG および DSC の測定は島津製作所製 30 型シリーズを用いた。TG の試料の量は試料の量による TG 曲線の変化を比較したもの以外は全て約 3 mg とした。TG の試料容器は開放型 Pt-Rh セルを用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 試料調整法と分解過程の関係

試薬および再結晶して得た試料は常水和物，重水和物とも，その化学分析値は計算値に一致するが，3ステップ型の方が2ステップ型よりいくぶん水が少なめであった。

3ステップ型の過程は試料の開封時と試薬を比較的湿度の低い状態で保存したとき，室温で過飽和の硫酸銅水溶液に3ステップ型の結晶核を加えたときの結晶，および約 50°C 以上で結晶核が生じたときに見られる。

2ステップ型の過程は試薬が梅雨時のような湿度の高い状態にさらされたとき，約 40°C 以下で自然に結晶が成長したり，室温で過飽和の水溶液に2ステップ型の結晶核を加えて生じる結晶に見られる。室温やこれに近い温度で過飽和水溶液に3ステップ型の結晶核を加えたときは3ステップ型と2ステップ型の両方の結晶が得られることもある。

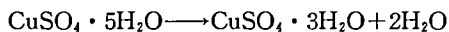
3ステップ型の過程が見られる試料は湿度の高い状態にさらされれば2ステップ型となり，乾燥状態になれば3ステップ型にもどる。これに対し，初めから2ステップ型として得られる試料は3ステップ型とはならない。

実験の試料に用いた市販の試薬がいずれも開封時は3ステップ型を示すのはこれらがいずれも高温で再結晶しているためと考えられる。また再結晶のときの少量の硫酸の存在はどちらの型の結晶が成長するのには関係なさそうである。

重水和物も常水和物とまったく同様であった。

### 3-2 TG および DSC 曲線

図1，図2の(A)，(B)，(C)はいずれも上段が3ステップ型，下段が2ステップ型の  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  までの部分的な TG 曲線である。 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の分解温度は両方とも同じである。図1は 30 mg 程度の試料量であるが，3ステップ型にわずかにかたがが生じる程度で，測定条件によっては TG 曲線からだけでは2ステップ型とほとんど区別できない。そこで試料量約 3 mg を前記の TG 装置の最高感度（フルスケール  $\pm 0.5 \text{ mg}$ ）で測定したのが図2である。(A)は昇温速度が 10°/分であり，(B)は 0.5°/分である。(A)でも3ステップ型と2ステップ型は区別できるが(B)はより明確である。(C)は静止雰囲気窒素ガス中での TG 曲線であるが3ステップ型では見かけ上



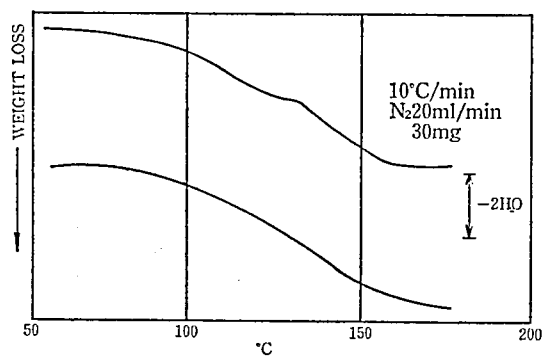


図 1 硫酸銅五水和物の常量 (約 30 mg) の TG 曲線 (上段が 3 ステップ型)

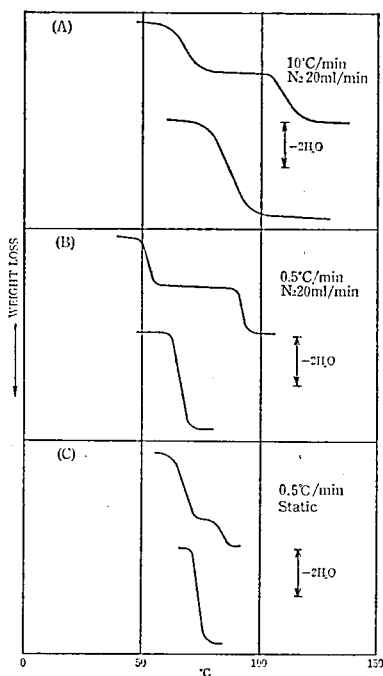
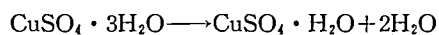


図 2 硫酸銅五水和物の TG 曲線の測定条件による変化(それぞれ上段が 3 ステップ型), 試料量約 3 mg

の分解量が



より多く測定される。これは試料の分解によって雰囲気ガス中の水蒸気分圧が変化するため、静止雰囲気ガス中では正確な熱分解過程が測定できないことを示している。

上記のことからも熱分析、特に TG 測定では次の測定条件に留意する必要があるといえる。

- ① 試料の量はできるだけ少量にすること

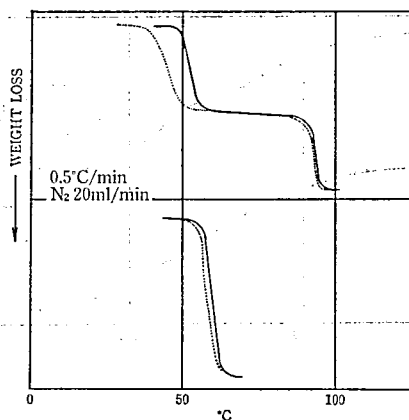


図 3 硫酸銅五水和物と硫酸銅五重水和物の TG 曲線の比較（上段が 3 ステップ型、実線が常水和物、破線が重水和物）

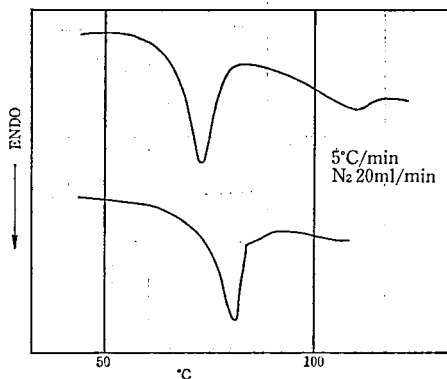


図 4 硫酸銅五水和物の DSC 曲線（上段が 3 ステップ型）

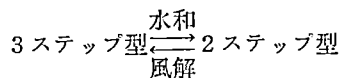
- ② 昇温速度をできるだけ遅くすること
- ③ 不活性ガスを流しながら測定すること

図 3 は  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  との比較であるが重水和物も常水和物と同様 3 ステップ型と 2 ステップ型の存在することを示している。ただ重水和物の方が分解温度がいずれも低い。

図 4 は 3 ステップ型と 2 ステップ型の DSC 曲線である。これは TG と同時測定ではなく、雰囲気条件も異なるので分解温度などの比較はできないが、3 ステップ型に対応する二つの吸熱ピークが見られ、2 ステップ型では一つの吸熱ピークが見られるだけである。

以上のように本研究の 3 ステップ型と 2 ステップ型の存在は、3 ステップ型について従来言われてきたような測定条件の相異によるものではないことは明らかである。これらの熱分解過程の異なる試料の X 線回折パターンは両方とも ASTM カードに一致するようであり、現在のところ結晶構造が異なる多形とはいえない。そこで 3 ステップ型と 2 ステップ型の試料を約 1 : 1 で混合したときの TG を測定してみると 3 ステップ型の TG 曲線

とほとんど同じである。これは上記の TG 曲線に見られるように 3 ステップ型が 2 ステップ型より先に分解し、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の結晶核が生成するために、これらの周囲の 2 ステップ型の試料も  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の形成過程を経るものと考えられる。しかしながら 2 ステップ型の試料に 3 ステップ型を少量混合したときの TG 曲線は 2 ステップ型となる。したがって 3 ステップ型の試料には初めから  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の結晶核が存在し、それが試料が保存雰囲気湿度によって  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の結晶核が増減することによって



の変化が見られると考えられる。このことは約  $50^\circ\text{C}$  以上で再結晶したものが 3 ステップ型であり、これらの再結晶のときに  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の結晶核が生成しやすい  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の結晶が成長しているものと思われる。初めから 2 ステップ型のは 3 ステップ型の試料を混合しないかぎり 3 ステップ型にならないことを考えると  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の結晶核の生成には結晶のゆがみなどが関係しているのかもしれない。

本研究には著者らが指導した昭和 57 年度卒業生、宇都宮真一、大野浩泰両君の実験結果を含んでいる。

#### 参考文献

(1) たとえば

- (a) M.I. Pope and D.I. Sutton, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 188.
- (b) W.W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 26 (1978) 19.
- (2) W.W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 861.
- (3) 中垣正幸編, 化学の領域増刊 106 “水の構造と物性” 南江堂, 東京 (1974), p. 55.