

1. アクチニド化合物のショットキー熱容量の解析

アクチニド化合物においては、スピン軌道カップリングの強さと結晶場の強さとがほぼ同程度であるため、アクチニドイオンの電子状態は、遷移元素イオン、ランタニドイオンに比べて複雑になるが、結晶場理論による計算も進み、最近では、イオン結合性の強い化合物における電子の熱励起によるショットキー熱容量の解析が行えるようになった。

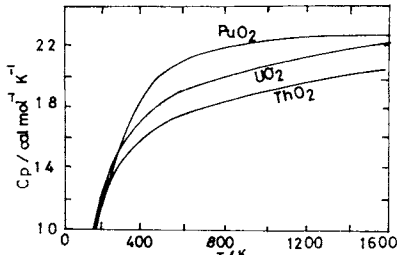


図1 ThO₂、UO₂及びPuO₂熱容量測定曲線 (文献2)より引用)

酸化物の高温熱容量曲線を図1に示す。ThO₂の挙動は、ほぼ格子振動項と膨脹項によって説明されるが、ThO₂と同一結晶構造を有し、格子定数も同程度であるUO₂及びPuO₂は、それぞれ特異な挙動を示す。この格子振動項以外の過剰熱容量は、それぞれ、U(IV)イオン(5f⁴)、Pu(IV)イオン(5f⁴)の電子準位の分裂によるショットキー熱容量であることが、Grønvdalら¹⁾及びManes²⁾の解析によって明らかにされた。(UO₂の解析結果及び意義についての詳細は内藤による総説³⁾を参照されたい。)

PuO₂の格子振動項を評価するために、ManesとBarisichは赤外吸収の測定⁴⁾から各光学的分枝の特性温度を求め、音響学的分枝に対する特性温度は低温熱容量から求め、膨脹項を考慮して、過剰熱容量を導出した(図2)。

Pu(IV)イオンの電子配置は5f⁴であり、自由イオンの基底状態は9重に縮重した⁵I₄をとる。立方対称場中ではJ=4多重項は、一重項(Γ₁)、二重項(Γ₃)及び2つの三重項(Γ₄, Γ₅)に分離する。Manesは、過剰熱容量、過剰エントロピーの解析から次のようなエネルギー準位

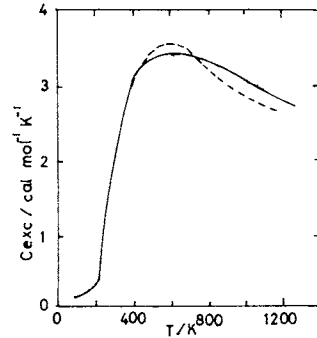


図2 PuO₂の過剰熱容量

$C_{\text{Ex}} = C_{\text{Meas}} - (C_{\text{Vib}} + C_{\text{Th}})$
(点線はManesの解析によるショットキー熱容量)
(文献2)より引用)

を求めている。

Levels	Ei/K	gi	interpretation	
0	0	1	Γ ₁	
1	1,340	3	Γ ₅	
2	2,500	2,600	3	Γ ₄
3	2,750	2,000	2	Γ ₃
4	2,800	3,400	3	first excited state

この解析結果から、結晶中では自由イオンの各電子状態間の混合が生じ、この温度領域では、第一励起状態より生ずる準位も電子項に関与していることが知れる。

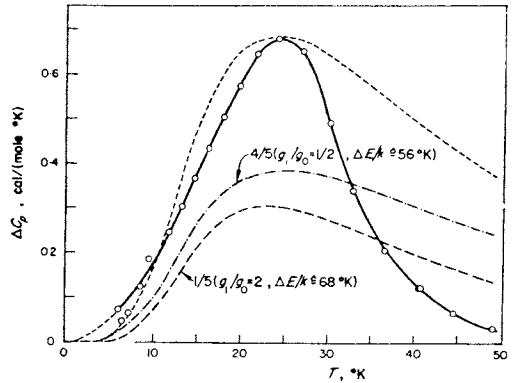


図3 US₂のショットキー過剰熱容量の解析

— ΔE/K 68Kの1/5原子からの寄与
- · - 残りの4/5からの寄与

····· 合計

実線はデバイ温度を適当に評価して得られた過剰熱容量 (文献6)からの引用)

酸化物以外では、WestrumとGrønvdalによって、US₂⁵⁾、US_{2.9}⁶⁾の熱容量が、10-50Kで異常を示すことが観測されている。US₂は正方称であるため、準位の分

裂が更に起り、ショットキー異常が低温で出現し、不定比US₁₉では、二種類のウランイオンが存在するため、図3のように、二つのショットキー熱容量の和として現われる。但し、格子振動項が正確に評価されておらず、準位の計算もなされていないので、高準位からの寄与の解析は行われていない。

- 1) F. Grønvd, et al., J. Chem. Thermodynamics 42, 665 (1970)
- 2) L. Manes, "Plutonium 1970 and Other Actinides (Proc. 4th Int. Symp. Plutonium and Other actinides, Santa Fe, New Mexico, ed. W. N. Miner (New York: The Metallurgical Society of AIME) Part 1, P 254.
- 3) 内藤全爾, 熱・温度測定のための熱分析 科学技術社 1973, P 1.
- 4) L. Manes and A. Barisich, Phys. Stat. Sol. (a) 3 971 (1970).
- 5) F. Grønvd and E. F. Westrum Jr., J. inorg. nucl. Chem. 30, 2127 (1968).
- 6) E. F. Westrum Jr. and F. Grønvd, J. inorg. nucl. Chem. 32, 2169 (1970). (横川晴美)

2. トリディマイトの熱的性質 25℃～300℃

K. A. Shahid and F. P. Glasser, Thermal Properties of Tridymite: 25℃-300℃, Jour. of Thermal Analysis Vol. 2 (1970) 181-190

トリディマイト(SiO₂)は300℃以下に2つの転移点の存在することはよく知られているが、本論文はこの点について詳細な検討を加えている。

合成: 出発物質として石英(天然産水産)と硫酸を用い、Na₂WO₄をフラックスとし、処理温度1,100～1,300℃, 期間48～504時間で、温度と時間を種々に変化させて、トリディマイトを合成した。合成物の確認はX線粉末回折と顕微鏡観察によった。さらに天然産試料1種も測定に供した。

転移点: 25～300℃の転移をDTA (Du Pont 900 DTA)によって観察した。この場合、昇温、降温の両方向について、加熱(冷却)速度を数段階に変えて測定した。図1に結果の1例を示す。これで判るように、昇温の場合、転移温度は、加熱速度の影響を全くうけなが、冷却の場合、転移温度は速度によって非常に変わる。また昇温(冷却)速度を、それぞれ0に外挿すると、160℃附近の中温-高温転移の場合は、転移温度が完全に一致するが、117℃附近の低温-中温転移の場合は約20°の大

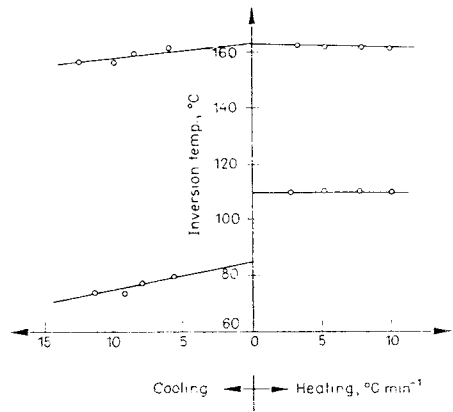


図1 フラックスにNa₂WO₄を用い、1,440℃で合成したトリディマイトの転移温度 (DTAによる測定)

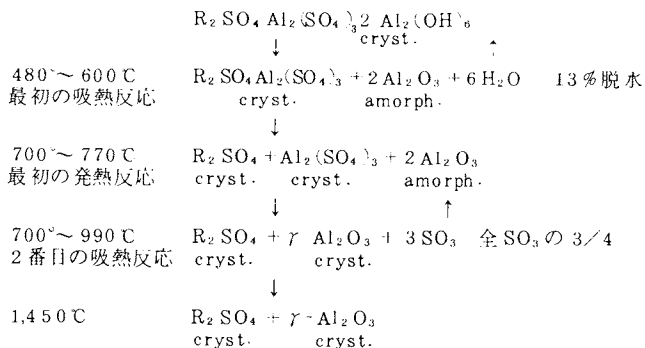
きいヒステリシスがある。この傾向は、他の合成試料および天然産試料にも同様に認められる。

転移熱: 上記の2つの転移の転移熱(ΔH)をDu Pont ダイナミックカロリメータによって測定した。この結果、転移温度はほとんど一定であるのにΔHが試料ごとに非常に変わることが判った。低温-中温転移の場合、4.00・4～8.30・6 cal・mol⁻¹。さらに転移温度やΔH値と、試料の合成に要した時間なり温度との間に相関性は認められなかった。以上のことから上記の相違はトリディマイトに認められる多形と disorder に起因しているとして、なお、数種の試料に認められる230～250℃の2次転移についても考察を行なっている。(大塚良平)

3. メヨウバン石とその石英および ディッカイトとの混合物の熱的研究

M. A. Kashkai and I. A. Babaev, Thermal Investigations on Alunite and its Mixtures with Quartz and Dickite, Mineralog. Mag. Vol. 37, (1969) 128-134.

メヨウバン石 (alunite, R₂SO₄・Al₂(SO₄)₃・2Al₂(OH)₆)は非常に貴重な原材料であるが、本論文はこの鉱物の熱分解過程を明確にしたものである。メヨウバン石のDTA曲線は480～600℃と770～900℃の2つの大きい吸熱ピークと700～770℃の顕著な発熱ピークによって特徴づけられている(図2)。また、1,200～1,400℃にかなり顕著な発熱ピークが認められることがある。これを解釈するために、各温度で加熱処理した試料のX線の研究を行ない、次のような結果を得ている。



また、この鉱物は天然では石英やデイカイトと伴って産出することが多いので、これらを人工的に混入して、それらのDTA曲線を測定し、検討を行なっている。
(大塚良平)

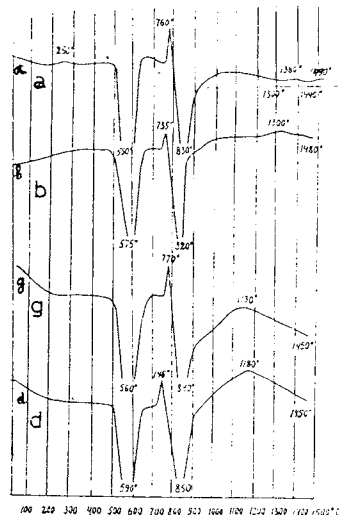


図2 数種のメヨウバン石のDTA曲線
a : Kurile 島, Ebeco 火山産試料
b, g, d : Azerdaidzahn, Zaglik 産試料

<新刊紹介>

Atlas of Thermoanalytical Curves 2

G. Liptay 編, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973
24 × 19 cm, ルースリーフ版, 161 頁

先に(熱測定研究会ニューズレター, Vol. 3, №1)紹介した本の第2巻が出版された。TG, DTG, DTAの同時測定チャートを収集したもので、無機化合物を中心として75種類の物質のデータが示されている。何れもDerivatographによる測定結果で、試料量の違う場合が、黒線

と赤線で重ねて印刷してあり、比較できる。

編者のLiptay氏は、異なる装置で測定した結果も含めたい希望があり、わが国にも協力を求めて来たが、未だ実現していない。この種の測定に興味がある方は、お申し出いただきたい。

(神戸博太郎)