

熱容量熱量計の小型化

熱測定は他の実験手段に比べて一般に多量の試料を必要とする。とくに断熱型の熱容量熱量計では20-100cm³もの試料が使われる。試料の回収が可能であるとは云え、これはたとえばX線回折に必要な(0.1mm)³の単結晶に比較していかにも大きい。このハンディキャップは高い精度に払う当然の代価として考えられ、たしかにそのメリットは十分にある。しかし試料の純度に対する要求が厳しくなる一方で、大量合成の難しい化合物、稀元素化合物、同位体的純物質、超高圧下で生成する結晶相、さらには生物学的に興味深い物質が扱われつつある現在、熱量計の小型化は多くの研究者が関心を寄せるであろう。

最近ノヴォシビルスクの無機化学研究所から小型熱量計が相次いで報告された。^{1,2)} 文献2)の装置は試料容器が0.3cm³という小型でありながら従来の熱量計と同程度の性能をもつとのことであり、文献1)の改良型であると思われるので2)を中心に紹介する。

この装置は12-320Kの温度領域で熱容量を測定するものである。第1図に示されるように、2重断熱ジャケットをもつ真空式の熱量計であって、原理的に新しい点はないから図に付した各部の説明ですでに多くのことが明らかであろう。

試料容器1は長さ25mm、径5mm、肉厚0.2mmの白金円筒で、有効容積は0.3cm³である。円筒の中心軸に沿って径0.04mmのコンスタンタン・ヒーター3(～80Ω)をおさめた銅キャピラー5が固定されている。温度計2は焼鈍した径0.05mmの白金線であり容器の外側に巻かれ樹脂で固定されている(0℃における抵抗値51.563Ω)。ジャケット11と試料容器1の間には金・コバルト対クロメルの熱電対が、また、その他の断熱ジャケット類には銅対コンスタンタンの熱電対が使われている。

小型化にともなってとくに注意が払われたのは導線の材料と径である。第1ジャケット11と試料容器の間には径0.06mmのマンガニンと径0.025mmの銅線が使用されている。

温度計は0.001K以下の平滑さで較正され、1年間にわたる3回の較正は0.01K以内で一致した。温度計の抵抗値はポテンショメトリックに測定された。エネルギー測定精度は0.02%であるが、導線内で発生するジュール熱が加えたエネルギーの1%に達する。全体としての

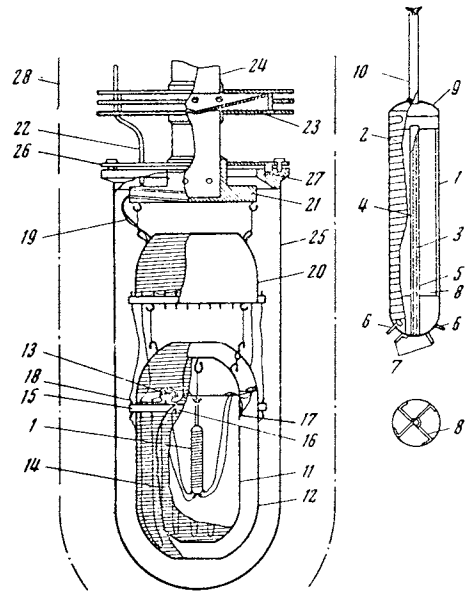


図1 小型熱量計の構造

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1. 試料容器 | 15. 端子絶縁台 |
| 2. 白金抵抗温度計 | 16. 銅端子 |
| 3. 熱量計ヒーター | 17. 銅端子 |
| 4. 同ヒーター用芯線 | 18. 導線の束 |
| 5. 同ヒーター用さや | 19. 遮熱板 |
| 6. 温度計用端子 | 20. リング |
| 7. ヒーター用端子 | 21. 導線保護用パイプ |
| 8. 均温用銅羽根 | 22. 放射線トラップ |
| 9. 試料容器ふた | 23. 排気管 |
| 10. 銅キャピラー(熱交換用Heガス導入) | 24. 真空容器 |
| 11. 第1ジャケット | 25. フランジ |
| 12. 第2ジャケット | 26. フッ素樹脂パッキング |
| 13. 留金(ジャケットの銅とふたを固定) | 27. フッ素樹脂パッキング |
| 14. ジャケットヒーター | 28. ヘリウム(もしくは窒素)デューワー |

誤差は0.2-0.3%と推定される。

第2図に標準物質安息香酸のモル熱容量の測定結果を示す。これは文献3)のデータを基準にした値である。測定に用いられた安息香酸が0.268gという少量であることを考えれば極めて満足すべき結果である。原著者らの考えでは、この装置は僅少の試料で足りることの他に、試料内部の温度分布が必然的に小さいことから異常熱容量の研究に積極的な意義を持つと期待される。なお、文献1)の装置は試料容器が2.5cm³程度であって本装置より大きい。また標準型白金温度計を使用している点と断熱制御法が特異である点を除いてここに紹介した装置と類似している。1)による実験結果はすでに幾つか見られるが^{4,5,6)}、2)による結果は未だ報告されていないと思われる。

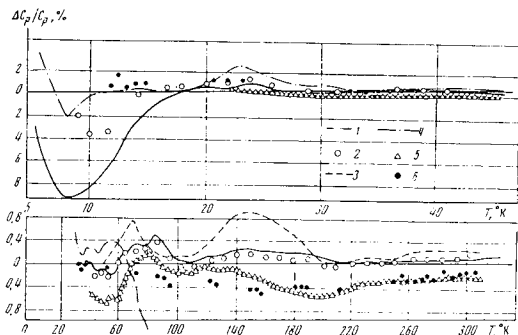


図2 標準物質安息香酸のモル熱容量 (Sklyankinら³⁾のデータからの差を示す)

- 1: G.T. Furukawa, R.E. McCoskey and G.J. King, J. Res. Nat. Bur. Standards **47**, 256 (1951).
- 2: D.W. Osborne, E.F. Westrum, Jr. and H.R. Lohr, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2737 (1955).
- 3: T. Davis and L.A.K. Staveley, Trans. Faraday Soc. **53**, 19 (1957).
- 4: R.M. Clay and L.A.K. Staveley, Trans. Faraday Soc. **62**, 3065 (1966).
- 5: V.P. Kolesov, E.A. Seregin and S.M. Skuratov, Zh. Fiz. Khim. **36**, 647 (1962).
- 6: 今回の測定.

参考文献

- 1) I.E. Paukov, V.F. Anishin and M.P. Anisimov, Zh. Fiz. Khim. **46**, 778 (1972).
- 2) K.S. Sukhovei, V.F. Anishin and I.E. Paukov, Zh. Fiz. Khim. **48**, 1589 (1974).
- 3) A.A. Sklyankin and P.G. Strelkov, Zh. Prikl. Mekhaniki i Tekhn. Fiziki **2**, 100 (1960).
- 4) I.E. Pankov, M.P. Anisimov and I.G. Luk'yanov, Zh. Fiz. Khim. **48**, 1602 (1974).
- 5) M.P. Anisimov, N.N. Zhamskaya and I.E. Paukov, Zh. Fiz. Khim. **48**, 1878 (1974).
- 6) M.P. Anisimov, Yu. G. Stenin and I.E. Paukov, Zh. Fiz. Khim. **48**, 1879 (1974).

(松尾隆祐)

ダトー石 $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ の
ボロン-オウチョウ石への熱的变化

J. Tarney, A.W. Nicol, and G.F. Marriner, The thermal transformation of datolite, $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, to boron-melilite, Mineralog. Mag. vol. **39**, (1973) 158 - 175.

ダトー石 $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ は塩基性火成岩中の二次鉱物として沸石などを伴って産出するが、ふつうの二次鉱物に比べて高い温度(約700°C)まで水が保たれるので珍

らしい鉱物である。この論文は有名な Massachusetts Westfield 産のダトー石の良結晶を用いて、動力学的研究とX線回折法による実験結果からダトー石の脱水の機構を論じたものである。

反応速度を求める実験にはニクロム線巻の Stanton HT-D Recording thermobalance が用いられた。実験は空気中で行なわれ、等温実験の場合には±1.5°C 以内にその温度が保たれた。試料の重量は等温実験の場合は0.10g 以下、4°C/min の定速昇温実験では0.20g 以下であった。3本の白金線の突き出した“くまで”のような支持棒の上に白金箔をのせ、試料はその上に薄く広げられた。これは水蒸気の逸散による試料の self-cooling の影響と反応の進行を妨げる粒子間の水蒸気の back-pressure 効果を出るだけ小さくするためである。図1, 2, 3の熱分析に関する実験結果に見られるように、ダトー石の分解は200 kcal/mol 程度の活性化エネルギーによって、700°C 以上で急速に起ることが示された。

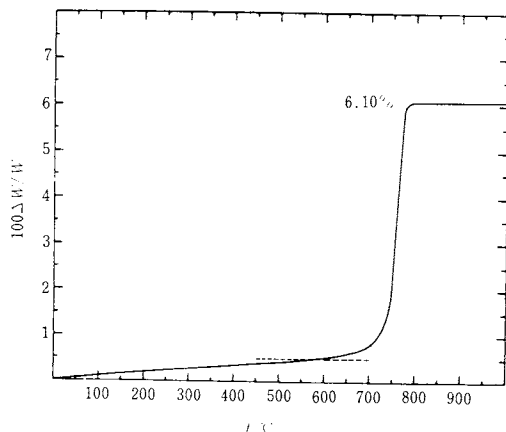


図1 Westfield, Mass.産ダトー石の減量(ΔW)-温度曲線。点線より下の部分は構造水ではないと考えられる。(図の縦軸は、水分減少量を重量パーセントで示したもの)

ダトー石の加熱による分解に伴って形成される新しい相の組成と構造、およびもとのダトー石に対する方位を決定する目的で、粉末回折法と単結晶法によるX線の研究が行なわれた。ダトー石の分解に伴う相変化はトポクティックであり、脱水相は $a: 7.14 \text{ \AA}$, $c: 4.82 \text{ \AA}^*$ の正方晶である。また、この新しく形成された相の結晶構造はホウ素含有のオウチョウ石のそれに類似したものであり、その成分は $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で準安定相である。

さらに本論文には反応機構についての詳細な論述があり、ダトー石の脱水反応の活性化エネルギーが高いのは、

* $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$

新しい相の domain から Si が除去されるのに必要なエネルギーによるか、或は比較的密につまった構造を通して

大きな Ca イオン が移動する際の困難さによると説明されている。(堤 貞夫)

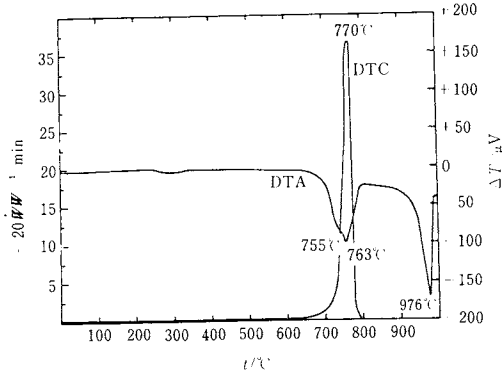


図2 ダトー石のDTG, DTA 曲線

(図縦軸の記号は、本誌執筆要領に従って示した。左側は水分減少速度を毎5分ごとのパーセントで示した値、右側はμVで示した“ふれ(Deflection)”である。)

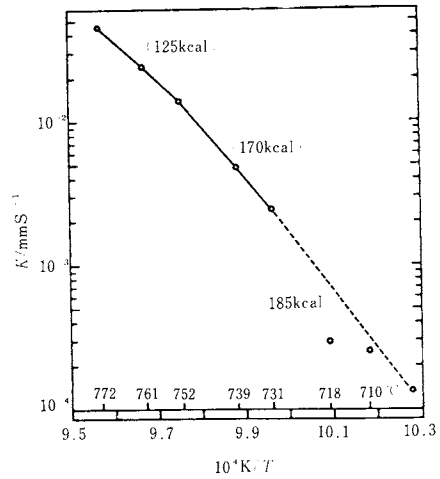


図3 ダトー石の脱水率のArrhenius プロット

内外情報

★ 第30回カロリーメトリー会議 (アメリカ)

(30th Annual Calorimetry Conference)
1975年7月16日～19日, Battelle Seattle Research Center (Seattle, U. S. A)にて。

連絡先: Dr. H. E. Flotow, ANL, Argonne, Illinois 60439, U. S. A.

詳細は本誌 2, 66(1975) 参照。

★ 第4回スカンジナビア熱分析シンポジウム

1975年8月21日～22日, ストックホルム大学 (Sweden)において。

主題: 熱分析に関する(1)装置・技術, (2)物理化学, 無機, 有機, 高分子科学, (3)熱的方法の応用。

用語: 英語(スカンジナビア語でも可), 展示会あり。

連絡先: Mr. Tommy Wadsten, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, Fack, S-104 05 Stockholm, Sweden.

★ 第4回化学熱力学国際会議

(4th International Conference on Chemical thermodynamics)

1975年8月26日～30日, Montpellier, Franceにて。詳細は本誌 1, 90(1974) および 2, 66(1975)参照。

今回より, Rossini 教授の業績を記念して, 「ロッシニ=記念講演」が行なわれることとなり, その最初の講演者として, ロッシニ=教授(米国ライズ大学)自身が「Fifty years of Thermodynamics and Thermochemistry」と題して講演される予定である。

★ 第11回熱測定討論会

1975年11月19日～21日, 福岡市電気ビルにて。本誌「会告」参照。

★ 第1回熱分析に関するヨーロッパシンポジウム

1976年9月20日～24日, Salford 大学 (Salford, England)にて。詳細は本誌 2, 32(1975) 参照。