

## 高圧 DTA

上田 成\*

## 1. はじめに

高圧DTA (High Pressure Differential Thermal Analysis: 高圧示差熱分析法)とは“大気圧以上の圧力下で測定するDTA”と定義することができるので、通常の常圧下、減圧下におけるDTAと理論的な取扱いは同様であって、単に高圧下でDTAを測定する場合を表わす言葉である。しかしながら、圧力は化学反応、相転移、物性変化に関与する因子の中で温度とともに重要なものの一つであるので、高圧下でDTAを測定することによって、常圧下では測定できない有用な知見を得ることができる。

高圧の化学反応に与える効果としては、まず体積が減少する方向に進む反応の場合には化学平衡を生成系に移動させることができる。次に気体の大きな圧縮率による濃度の増加によって反応速度を高めることができる。次に副反応の抑制に対する効果、つまりほぼ同じ温度で二つの反応が競争的に進行する場合に、圧力依存性の差によって反応を分離することができる。また、立体障害などで常圧で起こり得なかった新しい反応が高圧下では期待できるわけである。

高圧の相転移に与える効果としては、常圧では起こらない相転移が高圧下で起こり、また圧力の増加とともに相転移の温度すなわち融解、昇華、蒸発、転移などの温度が上昇することである。この関係はClausius-Clapeyronの式 $\ln P = -\Delta H/RT + C$ によって表わされる。ここで $P$ は圧力、 $\Delta H$ は相転移熱、 $T$ は温度、 $R$ は気体定数、 $C$ は定数であり、圧力 $P$ に対する相転移温度 $T$ を測定することによって相転移熱 $\Delta H$ を求めることができ、また同様に相平衡図も求めることができる。

高圧DTAは、使用する圧力媒体によって二つに大別して考えると便利である。第1は気体、液体などの流体圧下の高圧DTAであり、数十～数百気圧程度の圧力において主に化学反応に適用され、また数千気圧程度の圧力においては主に相転移の研究に適用されている。第2は圧力媒体が個体の場合の高圧DTAであり、数万気圧

まで測定できるので超高圧DTAともいわれる。この超高圧DTAに関しては、すでにすぐれた成書<sup>1)</sup>が刊行されている。

本稿では、まず一般的なDTAの発達について概説し、次いで主に第1の分野における高圧DTAに関する既往の研究について、装置の面と応用の面から細かく分類し、筆者らの研究を中心としてこれに解説を加えることにしたい。

## 2. 高圧DTAの発達

1887年 Le Chatelierは“陶土に及ぼす熱効果”と題する報文を発表した<sup>2,3)</sup>。これは一組の熱電対を用いて時間と試料温度との関係をプロットした、いわゆる加熱曲線ではあるが、DTAに関する研究の嚆矢とされている。しかし加熱曲線は熱異常がわずかな場合には感度が悪く、加熱速度の正確さに依存するところが大きかった。このため Roberts-Austen<sup>4)</sup>(1899)は、基準物質(白金)と試料(合金)との温度差を二組の熱電対、すなわち示差熱電対で測定することにより試料の熱異常を高感度で測定することに成功した。その後DTAは主に粘土鉱物、合金などの研究に適用されてきたが、Hollingsら<sup>5)</sup>(1915)は窒素雰囲気中における石炭類の熱分解反応にDTAを適用しており、DTAを有機物の化学反応に適用した最初のものである。

わが国においては、佐藤<sup>6)</sup>(1923)の“陶土とその混合物に及ぼす熱効果”と題する報文の中でTGとともに初めてDTAが使用されている。また有機物に対しては、喜多、阿部<sup>7)</sup>(1925)が炭酸ガス雰囲気中において $AlCl_3$ 触媒を用いた重油の熱分解反応にDTAを適用している。

高圧DTAの歴史は、やはり Le Chatelier<sup>8)</sup>(1892)によって始まっている。この研究は肉厚の鉄パイプ中に $CaCO_3$ を密封してガス加熱炉中で昇温し、 $CaCO_3$ の一部が分解して発生する炭酸ガスの加圧下における $CaCO_3$ の融点を、加熱曲線によって測定したものである。しかし鉄製容器が高温、高圧に耐えられず、試料の温度分布が不均一であり、また測定中に $CaCO_3$ の一部が分解するために不純物を含んだ試料の融点を測定することになるなどの欠点を有するが、一応10気圧下において1,020°Cの値を得ている。その後高圧DTAは、石英などの無

工業技術院北海道工業開発試験所：札幌市豊平区東月寒41の2

Shigeru Ueda: Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

機結晶の相平衡，すなわち転移温度や融点に対する圧力効果の研究に主に使用されたが，特に Bridgeman ら<sup>9)</sup>による高圧技術の進歩によって，Yoder<sup>10)</sup> (1952) はアルゴン圧力媒体を用いた 15,000 気圧，1,400℃まで測定可能な高圧 DTA を作製し，Diopside の融点に対する圧力効果を測定している。

高圧 DTA が最初に化学反応に適用されたのは，森川，阿部ら<sup>11)</sup> (1938) の研究である。阿部<sup>7)</sup> は上に述べたように 1925 年に重油の熱分解反応に DTA を適用しており，この背景のもとに石炭の高圧水素化分解反応に DTA を適用したのと考えられる。これは 200 気圧，500℃まで使用できる内容積 1 l の回転式オートクレーブを用い，ZnCl<sub>2</sub> 触媒の活性変化を加熱曲線から検討したものであるが，この反応が気・液・固三相間の反応であり，さらに触媒作用の研究に適用された点で DTA の歴史において画期的な研究であると考えられる。

### 3. 高圧 DTA 装置

国内外において数種の高圧 DTA 装置が市販されるようになったが，装置を試作する場合においても研究目的に合った機種，方式を選定し，これを正しく使いこなすことが必要である。原理的には通常の DTA と高圧 DTA とは何ら違わないが，装置的には種々異なる面があるので，これらの点について既往の研究を整理，分類して説明する。

#### 3.1 高圧容器の形式と示差圧

高圧 DTA 装置の特徴は，当然のことではあるが高圧力を封ずるための高圧容器を必要とすることである。この高圧容器については数気圧から数万気圧までのものが報告されているが，一個の高圧容器内に基準物質と試料を入れて同一の雰囲気中で測定するものと，それぞれ独立した基準室と試料室用高圧容器を有するものとに分類することができる。報告されている高圧 DTA 装置の多くは前者に属するものであり<sup>10)</sup>，Smith ら<sup>12)</sup> の高圧 DTA 装置をその一例として図 1 に示す。高圧容器は内径 105 mm，外径 235 mm，水冷された壁厚 65 mm の円筒状の鋼鉄製で，この中に白金電気が内蔵されており，Pt-Pt・Rh 示差熱電対により試料温度と示差熱を測定し，また圧力の測定はブルドン管式圧力計を用いている。この装置は高圧下で示差熱電対を用いた最初のものであり，2,000 気圧，1,600℃まで測定できる。次にそれぞれ独立した高圧容器を有するものは比較的少なく<sup>13~19)</sup>，数百気圧以下の化学反応へ適用されている。この理由としては，高価でしかも高度の技術を必要とする二つの等しい高圧容器を作製しなければならず，また比較的热容量の大きな二つの肉厚容器を均一に一定速度で昇温して安定

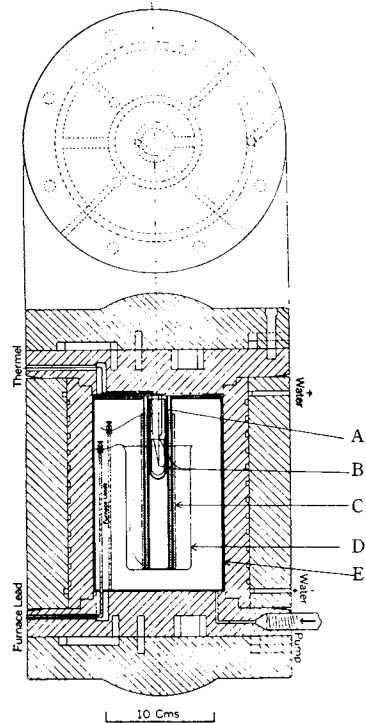


図 1 Smith らの高圧 DTA 装置<sup>12)</sup>

A 石英管，B Pt-Pt・Rh 示差熱電対  
C 白金電気が，D 石英ビーカー，E 断熱材

した基線を得るためには，特に温度制御に留意しなければならないからである。しかしながら，基準室と試料室をそれぞれ独立させることによって，基準側が試料から発生する蒸気などに影響されず，さらに試料室内のガスの発生，吸収を両室間の圧力差，すなわち示差圧 (Differential Pressure Analysis, DPA) として DTA と同時に測定することが可能となる。ここで筆者らの試作した高圧 DTA 装置 (図 2)<sup>18,20)</sup> を例にとって説明する。基準室と試料室はそれぞれステンレス (SUS 32) 製，内容積 60 cm<sup>3</sup> の同型のオートクレーブ (内径 25 mm，外径 50 mm) で試料室の底部に電磁かくはん装置が付いており，気・液接触反応などの場合に均一な反応が行なわれるようになっている。加熱炉にはアルミニウムの鑄込みヒーターを用い，このヒーターを SCR 温度制御装置で昇温することによって，肉厚のオートクレーブを用いているにもかかわらず，容易に安定した DTA 曲線を得ることができる。また両室には圧力発信器が連結されており，両室間の圧力差を DTA と同様に直流電圧に変えて増幅し，DPA として試料室の圧力変化を高感度に測定することができる。この装置は 300 気圧，500℃まで測定できるが，さらに高温まで必要とする場合には Hastelloy-C 製のオ

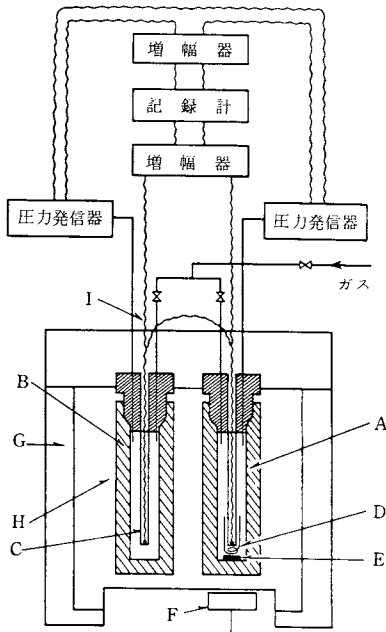


図2 筆者らの高圧DTA装置<sup>13,20)</sup>

- A 試料室用高圧容器, B 基準室用高圧容器
- C 示差熱電対用耐圧保護管, D 照合用微小ヒーター
- E 磁鉄片, F かくはん装置, G 断熱材
- H アルミ鋳込みヒーター, I 示差熱電対

ートクレーブと加熱炉に鉄の鋳込みヒーターを用いることによって、700℃、100気圧まで測定可能となる。ただしこの場合、鉄の鋳込みヒーターのために電磁かくはんは困難である。

次にここで減圧下の場合も含めてDPAについて述べてみたい。示差圧という表現は、1933年にCaCO<sub>3</sub>の熱分解反応に関して、発生する炭酸ガスの圧力変化をマンメーターを用いて測定した松井らの研究<sup>21)</sup>によって初めて使用されたものである。この場合、独立した基準室と試料室間の圧力差を測定したのではなく、一定昇温下における圧力変化曲線であり、原理的には示差熱の場合の加熱曲線に相当するものである。同様に圧力変化曲線による研究がBancroftら<sup>22)</sup>(1965)によってなされ、減圧用ブルドン管式圧力発信器を使用して、減圧下におけるCaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oなどの分解生成ガスによる圧力変化をTGとの併用によって測定し、これをThermobarogravimetric Analysis (TBGA)と名付けた。Turcotteら<sup>23)</sup>(1971)は、左右対称の基準室と試料室の独立した系を有する装置を試作し、系内ガスの熱膨張の影響を相殺してCaCO<sub>3</sub>などの熱分解反応によるガス圧変化のみをDPAとして高感度で観測している。高圧下におけるDPAの研究も二、三報告されているが<sup>17,19)</sup>、図1に示したものと類似した

ものである

### 3.2 試料の加熱方式

高圧DTA装置における試料の加熱、昇温は、高圧容器を用いる関係上、常圧のDTA装置と比較して技術的に困難な点の一つである。試料の加熱方式には高圧容器の内部にヒーターを設置して試料を昇温するものと、加熱炉を用いて高圧容器の外側から高圧容器とともに試料を昇温するものとに分類される。前者は内熱式と言われ(図1)、高圧容器とヒーターの間に断熱材を用い、さらに高圧容器を水冷して室温付近の温度に保つことができるので、一般に測定温度が800℃以上の場合にはこの方式が採用される<sup>19)</sup>。この方式の問題点としては、高圧容器内部にあるヒーターのリード線と示差熱電対を高圧容器の蓋部から引き出す必要があり(図1)、この場合電気的な絶縁を保ちながらガスのリークを防がなければならない。この技術に対して Bridgeman を中心に多くの研究者が取りくんできたが、現在一般にはマッシュルーム状のボタンにリード線を銀ろうで溶接して、内圧でガスのリークを防いでいる。次に約800℃以下の測定に対しては、高圧容器の外側から加熱する外熱方式が便利である<sup>24)</sup>。この方式では高圧容器の作製が比較的簡単であり、図2のように基準室と試料室が独立している時には、均一な昇温のためにこの外熱方式が採用されている。固体の圧力媒体を用いる超高圧DTAの場合には、加圧下における黒鉛の発熱体を用いるので、内熱式に属すると考えられる。

### 3.3 示差熱電対用耐圧保護管

高圧DTAの測定は直接示差熱電対を基準物質と試料中に挿入して測定する方法と、示差熱電対用の耐圧保護管を通してDTAを測定する方法とに分類することができる。高圧DTA装置に関する報告の大部分は前者に属するもので(図1)、後者の報告の例は少ない<sup>16,18,20)</sup>(図2)。前者の方法は、直接熱電対が試料と接触しているので測定感度は良好であるが、高圧容器から最低三本の熱電対の末端を引き出さねばならない。これに対して耐圧保護管を使用する場合は、感度はいく分低下するが示差熱電対の取り扱いが簡単であり、さらに爆発的な反応や腐食性ガスの関与する反応の場合には安全性も高いと考えられる。また熱電対をマグネシヤなどの絶縁材とステンレスやインコネルなどの保護管で被覆した極細線シース熱電対は、非常に取り扱いが便利であり、最近の報告では前者の場合でもこの熱電対を使用する例が多くなっている<sup>17,25,26)</sup>。

### 3.4 気体流通系の高圧DTA装置

固体の試料が加熱によって分解を起こし気体を発生する反応とか、固体の酸化、還元反応のような気・固不均

一相反応、さらに気体の接触反応における触媒作用について、DTAによって研究を行なう場合には、固体試料または触媒のまわりの雰囲気気体充分注意をはらう必要がある。雰囲気気体の条件を一定に保つための一方法として気体流通下における測定がなされている<sup>27, 28)</sup>。高圧DTA装置としては Lodding<sup>29, 30)</sup>、Stone<sup>31)</sup>のものがある。また市販されている牧野らの装置は、100気圧、800℃までの測定が可能であり、石炭の水添ガス化反応、鉄鉱石の還元反応のような気・固反応に、またフィッシャー・トロフシュエ反応のような接触的に気体が反応するものにも適用できるように設計されている。

### 3.5 圧力媒体の種類

高圧DTA装置は上に述べたように、圧力媒体に流体を用いるものと固体を用いるものとに区別することができる。前者には炭酸ガス<sup>19, 17)</sup>、窒素<sup>24)</sup>、アルゴン<sup>10)</sup>、水素<sup>16, 30)</sup>、酸素<sup>26, 29, 30, 32)</sup>、アンモニア<sup>33)</sup>、軽油<sup>25)</sup>、グリセリンと水の混合物<sup>34)</sup>、水<sup>35, 36)</sup>などが用いられており、時にはこの圧力媒体が反応にも使用され、圧力は15,000気圧程度までである。しかし単に圧力媒体としてのみ使用する不活性なガスとしては、現在アルゴンが主に用いられている。これは高温下で高圧容器を拡散する速度が遅く、また水や酸素を含まない高純度のガスが得やすいためである。

超高圧DTAにはタルク、ハイロフィライト、BN、ガラスなどの固体の圧力媒体が用いられ数万気圧まで測定できるが、主に固体の相変化の研究に適用され、化学反応に対する例は少ない<sup>37)</sup>。

## 4. 高圧DTAの応用

ここでは高圧DTAに関する既往の研究を応用の面から整理し、特徴的な項目について説明する。

### 4.1 反応熱と反応速度論的データの測定

高圧下で進行する化学反応熱、相転移熱の測定には、通常のDTAと同様に反応熱が示差熱ピーク面積に直線的に比例する関係を用いるが、上述したように相転移熱の場合には圧力と相転移温度との関係を測定してClausius-Clapeyronの式より求めることもできる。

まず高圧下の化学反応熱の測定について、筆者らの用いている方法を例にとりて説明したい。一般には反応熱既知物質を用いて、示差熱ピーク面積と反応熱との比例定数すなわち装置定数を求めるわけであるが、実際に反応熱を測定する条件とできるだけ一致させることが必要であり、試料の種類や充填状態によっても装置定数は変化するので、電気エネルギーを用いて実際に測定する試料の装置定数を測定するのが、最も良い方法である。図2に示してある試料室の熱電対用耐圧保護管の先端付近に

は、反応熱照合用の微小電気ヒーター(抵抗1Ω)が取り付けられている。この耐圧微小電気ヒーターの詳細図を図3に示すが、作製の際に留意すべきことはニクロム線と導線用銀線の太さ、絶縁管の内径、外径、さらに耐圧用ステンレス管の内径の選択であり、このバランスのとれたものは熱電対用耐圧保護管の先端付近に2重に巻きつけても絶縁不良を起こさない。図4には基準室、試料室の両方にアルミナ5gを入れ、水素初圧100気圧を充填し、室温および昇温時において微小電気ヒーターを用いて試料室中に種々の電気エネルギーを与えた場合の発熱ピークを示す。また単位時間当りの電気エネルギーを次第に減少させて、発熱ピークが明らかに得られる最小の値を示差熱測定感度としたが、昇温速度2℃/minの時に20J/min程度である。電気エネルギーと発熱ピーク面積との関係を図5に示すが、示差熱電対の種類や昇温速度によってそれぞれの直線関係を示すので、実際に反応熱を測定する場合にはその条件下における反応物質による装置定数が必要であることがわかる。これらの方法によって石炭の高圧水素化分解反応<sup>38)</sup>、重油の高圧水

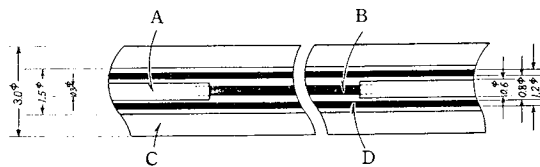


図3 照合用微小ヒーター

A 導線用銀線、B ニクロム線  
C 耐圧ステンレス管、D 絶縁管

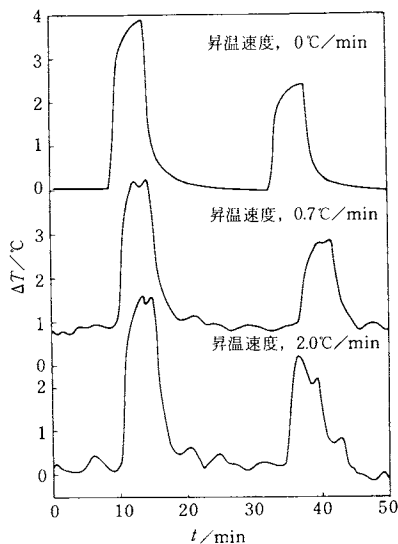


図4 照合用微小ヒーターによる発熱ピーク

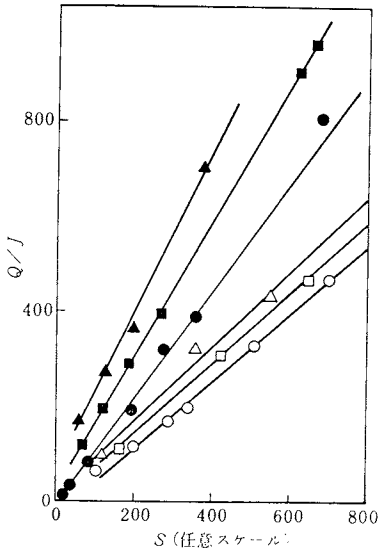


図5 発生熱量Qとピーク面積Sとの関係

示差熱電対 A { ● : 一定温度 20℃  
 ■ : 昇温速度 0.7℃/min  
 ▲ : " 2.0℃/min  
 示差熱電対 B { ○ : 一定温度 20℃  
 □ : 昇温速度 0.7℃/min  
 △ : " 2.0℃/min

素化脱硫反応熱<sup>39)</sup>などを測定している。

次に、圧力に対する相転移温度の測定から Smith ら<sup>12)</sup>は CaCO<sub>3</sub> の融解熱を、Gibson<sup>13)</sup>と Yoder<sup>14)</sup>は石英の相転移熱を求めている。

また、高圧 DTA による反応速度論的データの測定として、Weber ら<sup>35)</sup>は水加圧下における MgO+H<sub>2</sub>O→Mg(OH)<sub>2</sub> 反応の活性化エネルギーを求め、石井ら<sup>42)</sup>は Kissinger 法を用いてベンゼンの高圧水素化反応の活性化エネルギー、反応次数、頻度因子、速度定数を求めている。

#### 4.2 高圧 DTA の有機物に対する適用

DTA は主に無機物質の相転移や熱分解反応の研究に適用され有機物に対する適用は比較的少ないが、このことは高圧 DTA に関しても同様である。有機物質は無機物質に比べて一般に熱安定性とばくしく、熱伝導性も悪いというのに種々の熱変化がせまい温度範囲に密集して起こる場合が多い。このために無機物質に比べて DTA の基線の安定性、感度、分解能などの点で劣るためと考えられる。有機物質の研究の中では比較的石灰に対する適用が多く<sup>43)</sup>、最近では高分子物質への適用が盛んになっている<sup>44)</sup>。高圧 DTA の有機物質への適用としては、高分子物質の相転移<sup>35)</sup>、石灰酸カルウムと炭酸ガスとの反応<sup>17)</sup>、ジニトロトルエンの熱安定性<sup>16)</sup>、ジシアジアミドのメ

ラミン化反応<sup>45)</sup>、高圧酸素中におけるホリ四ふっ化エチレンの発火温度の測定<sup>36)</sup>、石灰、石油留分および芳香族化合物の高圧水素化分解反応<sup>11, 13, 14, 20, 38, 46)</sup>などがある。

#### 4.3 高圧 DTA の液相反応に対する適用

DTA に適用される化学反応について均一、不均一反応、固相、気相、液相間の反応という観点から考察すると、今までに報告された DTA に関する研究の大部分は固相反応、気相・固相反応であり、このことは高圧 DTA の場合でも同様である。常圧の場合、液相のみの均一反応としては、Benzenediazonium Chloride 水溶液の分解反応<sup>46)</sup>、固相・液相反応としてはガラス質石英とフッ化水素酸との反応<sup>47)</sup>、マグネシウムと塩酸との反応<sup>48)</sup>、そしてデンフンと水の糊化反応<sup>49)</sup>がある。また液相の関与する反応の高圧 DTA に関する適用としては、上に述べた石灰・石油留分および芳香族化合物の高圧水素化分解反応に関する研究があるのみである。液相の関与する反応は、反応系を均一に保つために図2に示すように試料の攪拌が必要であり、特に気・液反応の場合には気相と液相の接触を促進するためにも必要である。

#### 5. おわりに

高圧 DTA は通常の DTA と比べて、理論的にも応用の面からも特に異なっているわけではないが、高圧下における知見が得られるという点で大きな特徴を有している。一般に高圧実験は高度の技術と多大の労力を必要とするので、簡便、迅速性にすぐれる高圧 DTA を用いることによって、広範囲の温度領域における種々の有用な知見が期待できるわけである。

従来の DTA に関する研究は、高圧 DTA についても同様であるが、試料として無機物質、反応として相転移に対する適用が多く、有機物質や特に液相の関与する化学反応に対する適用が少ない。この分野は特に高圧 DTA の発展が期待されるところと考えられるので、参考文献もできるだけ挙げてくわしく述べたつもりである。

終りに、有益な助言を与えて下さった北海道大学工学部石井忠雄教授に感謝する。

#### 文 献

- 1) 齊藤進六, "熱・温度測定と示差熱分析" 科学技術社, P. 145 (1968)
- 2) Le Chatelier, *Z. Phys. Chem.* 1, 396 (1887)
- 3) Le Chatelier, *Bull. Soc. Franc. Mineral* 10, 204 (1887)
- 4) W. C. Roberts-Austen, *Proc. Mech. Eng. (London)* 107, 35 (1899)
- 5) H. Hollings, J. W. Cobb, *J. Chem. Soc. (London)* 107, 1106 (1915)
- 6) S. Satoh, *Science Rept. Tohoku Temp. Univ.* 1,

- 157 (1923)
- 7) 喜多源逸, 阿部良之助, 工化誌 28, 956 (1925)
  - 8) Le Chatelier, *Compt. Rend.* 115, 817 (1892)
  - 9) たとえば, K. E. Weale, "Chemical Reactions at High Pressures", E and F. N. Spon Ltd (1967)
  - 10) H. S. Yoder, *J. Geol.* 60, 364 (1952)
  - 11) 森川 清, 岡村 保, 阿部良之助, 山形一男, 工化誌 41, 884 (1938)
  - 12) たとえば, F. H. Smyth, L. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1167 (1923)
  - 13) 武谷 愿, 石井忠雄, 牧野和夫, 上田 成, 工化誌 69, 1654 (1966)
  - 14) 山崎豊彦, 日本鉱業会誌 80, 238 (1964)
  - 15) L. G. Berg, I. S. Rassonskaya, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* 81, 855 (1951)
  - 16) D. J. David, *Anal. Chem.* 37, 82 (1965)
  - 17) 大田弘毅, 有合化 29, 796 (1971)
  - 18) 牧野和夫, 伊藤博徳, 武谷 愿, 北大工研究報告 62, 91 (1971)
  - 19) K. Tobola, *Abstract 4th ICTA, Budapest* (1974), p. 334
  - 20) 上田 成, 横山慎一, 石井忠雄, 武谷 愿, 工化誌 74, 1377 (1971)
  - 21) 松井元太郎, 尾藤 堅, 村山三郎, 上遠野守衛, 工化誌 36, 453 (1933)
  - 22) G. M. Bancroft, H. D. Gesser, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1537 (1965)
  - 23) R. P. Turcotte, T. D. Chikalla, *Anal. Chem.* 43, 958 (1971)
  - 24) R. I. Harker, *Amer. Mineral.* 49, 1741 (1964)
  - 25) 上野治幸, 安庭宗久, 滝 正二, 中福千寿, 平川晋, 竹村哲男, 九大工学集報 42, 798 (1970)
  - 26) 並河 建, 佐藤 実, 日化誌 1975, 52
  - 27) 小中義美, 工化誌 39, 906 (1936)
  - 28) 石井忠雄, "熱・温度測定と熱分析" 科学技術社, P. 15 (1972)
  - 29) W. Lodding, L. Hammell, *Rev. Sci. Instr.* 30, 885 (1959)
  - 30) W. Lodding, L. Hammell, *Anal. Chem.* 32, 657 (1960)
  - 31) R. S. Stone, *Anal. Chem.* 32, 1582 (1960)
  - 32) 駒宮功額, 森崎 繁, 琴寄 崇, 安全工学 13, 142 (1974)
  - 33) 滝本雅祥, 舟川隆義, 工化誌 66, 797 (1963)
  - 34) K. Yasunami, *Proceedings Japan Academy* 43, 310 (1967)
  - 35) J. N. Weber, R. Roy, *Amer. J. Sci.* 263, 668 (1965)
  - 36) O. Veprek, D. Rykl, V. Satava, *Thermochemica Acta* 10, 7 (1974)
  - 37) Fukunaga, *Mat. Res. Buel.* 4, 315 (1969)
  - 38) 伊藤博徳, 牧野和夫, 梅田憲章, 武谷 愿, 上田成, 燃協誌 50, 919 (1971)
  - 39) S. Ueda, S. Yokoyama, T. Ishii, K. Makino, G. Takeya, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14, 493 (1975)
  - 40) R. E. Gibson, *J. Phys. Chem.* 32, 1197 (1928)
  - 41) H. S. Yoder, *Trans. Am. Geophys. Union* 31, 827 (1950)
  - 42) 石井忠雄, 矢幡梯三郎, 武谷 愿, 化工誌 31, 896 (1967)
  - 43) J. B. Nelson, *British Coal Utilization Research Association. Monthly Bulletin* Vol. 19, No. 152, 502 (1955)
  - 44) 三田 達, "熱・温度測定と熱分析" 科学技術社, P. 119 (1970)
  - 45) G. Günther, *Chem. Techn.* 22, 552 (1970)
  - 46) H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 41 (1957)
  - 47) A. A. Blamberg, *J. Phy. Chem.* 63, 1129 (1969)
  - 48) 和田悟朗, 日化誌 81, 1656 (1960)
  - 49) 田中達博, "熱・温度測定と熱分析" 科学技術社, P. 149 (1971)

発売中!!

## JANAF 熱化学データ表 完結編(上・下)

JANAF Thermochemical Tables (Second Edition)

本データ表は、NBSによる初版発行後、ルーズリーフによる補正・追補を重ね、今回最後の作業として6年間にわたる大改正を行ない、最終完結編として再版されたもので、約1100の表から成っております。

各種物質について、熱容量、Cal・deg・mol 単位によるエントロピー、標準状態における自由エネルギー関数、エンタルピー、生成熱、使用定数、記号および

述語、熱力学データの評価、計算方法および化学記号による索引、物質名による索引が収録されています。

発行所 燃協越研究所 A4版 上・ドセット  
1157頁 定価 60,000円

お問合せ・お申込みは下記へ

(株)科学技術社 〒113 東京都文京区湯島1-5-31  
第一金森ビル内 (03-815-8163)