

溶解型熱量計の標準物質による
エネルギー当量の決定

この最近の報告¹⁾は、溶解型熱量計の熱当量決定の標準物質系としての、KCl-水系の溶解熱、tris(hydroxymethyl)aminomethane(HOCH₂)₃CNH₂-HCl水溶液系および-NaOH水溶液系の反応熱の使用の背景と問題点の検討結果についてのものである。また、その検討に基づく使用上の留意点がいくつか挙げられており、溶解型熱量計(とくに恒温壁)での測定に際して必読であろう。ここでは、主要な結果と勧告を簡単に紹介する。

KClの溶解エンタルピー(298.15 K, 最終濃度 0.0500 mol kg⁻¹)の従来までの信頼性のある文献値は、試料KClが測定前に(i)600 K以上に加熱されているか、(ii)いなくによってその不一致性を説明することが出来る。

(i) 17.5360 ± 0.0034 kJ mol⁻¹

(ii) 17.4992 ± 0.0059 "

その差は0.0368 ± 0.0068 kJ mol⁻¹(測定値の0.21%)を示す。これは、(ii)の場合にはKCl中に吸収されている水分が完全に除去されていないため、供試KClは600 K以上の加熱が必要である。

水系での溶解エンタルピー値に±0.03%の不確かさを有する標準検定物を、±0.03%の精度の熱量計で測定した場合に±0.05%付近の不確かさでの測定が達成出来る。測定による結果の差が最も少ないのはKCl-水系である。最も大きいのはtris.-NaOH水溶液系で、とくにこの系は慣例的な標準系の対象としては難かしすぎる。

熱量計(恒温壁型)の周囲温度(Jacket 温度)が熱量計温度に関して変動する測定の場合には、異なった結果を与える。

測定者への勧告として次のことを挙げている。

水系での熱測定を目的とした場合に採用する標準反応系は、水系(同一溶媒系)のものを用いること。発熱系には発熱の標準系を、吸熱系には吸熱の標準系を用いること。現在、前者にはtris.(NBS標準物質724 a)-HCl水溶液系を、後者にはKCl(NBS標準物質918, 773 Kで4時間の処理が含まれている)-水系を用いる。発熱量を測定する場合には、Jacket 温度は最終の熱量計温度よりも少し高い温度に保って測定すること。同様に吸熱量の場合には、Jacket 温度は最終の熱量計温度よりも少し低い温度に保って測定すること。

本報告には、上記三つの標準系に対する従来までの文献が多数収録されており、また、従来までの文献値がよ

く検討記載されている。その点で、この報告はこれら標準系の一つの評論ともなっている。

文 献

- 1) "Determination of the energy equivalent of a water solution calorimeter with a standard substance": R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, C. C. Lau, G. H. Meier, H. H. Chan, F. D. Rossini, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 915-936 (1977)

(森本 敏)

シュウ酸塩の熱分析と熱分解生成物の表面性状

各種の金属シュウ酸塩の熱分解により、表面積の大きい当該金属酸化物微粉末が得られることはよく知られており、またその熱分解過程のTG-DTA曲線や等温動力学的数値に及ぼす雰囲気の影響についての研究も少なくない。これらのことを系統的に長年研究しているDollimoreらの論文から、約25種類のシュウ酸塩に関する表題の事柄について紹介しよう。典型的なTG曲線型は図1のように5種類に分類²⁾され、それぞれの対応は表1に示してある。DTA曲線は図2のように大別されている¹²⁾。分解反応過程は、MC₂O₄ = MO + CO + CO₂ (1)とMC₂O₄ = M + 2CO₂ (2)(M = 2価金属のとき)の2つのタイプがある。これらはMの種類により、熱分解の最終的な温度における2CO + O₂ ⇌ 2CO₂ (3)、2M + O₂ = 2MO (4)の平衡条件に支配される。つまり、(4)式についてのエリンガム線図により決まる^{2, 13)}。Mが次のような25種のシュウ酸塩のN₂中とO₂中とのDTA曲線が集大成されている¹²⁾。M = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Th, Ce, Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, BiおよびNH₄C₂O₄, H₂C₂O₄。熱分解の動力学的研究としては、ZnC₂O₄ · 2H₂O³⁾, CoC₂O₄⁷⁾, MnC₂O₄^{10, 14)}, CaC₂O₄ · H₂O¹¹⁾などを対象とした

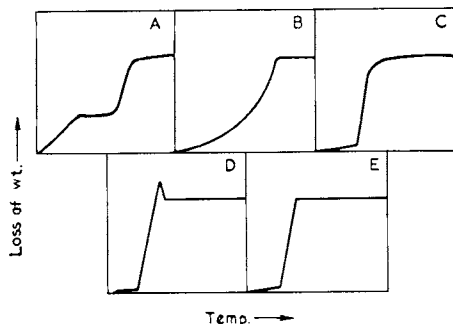


Fig. 1. Types of curve obtained on thermogravimetric analysis of oxalates.

Table 1. Classification of thermogravimetric results into the types illustrated in Fig. 1.

Oxalate	Decomn. in		Oxalate	Decomn. in		Oxalate	Decomn. in	
	Air	N ₂		Air	N ₂		Air	N ₂
Copper	D	E	Lead	D	E	Manganese	A	A
Zinc	A	A	Thorium	A	A	Ferrous	C	C
Cadmium	E	E	Antimony	D	E	Ferric	C	—
Aluminium	B	B	Bismuth	D	E	Cobalt	A*	A
Tin	E	E	Chromium	B	B	Nickel	A*	A

* Rapid heating in a limited supply of air can result in a curve of type D.

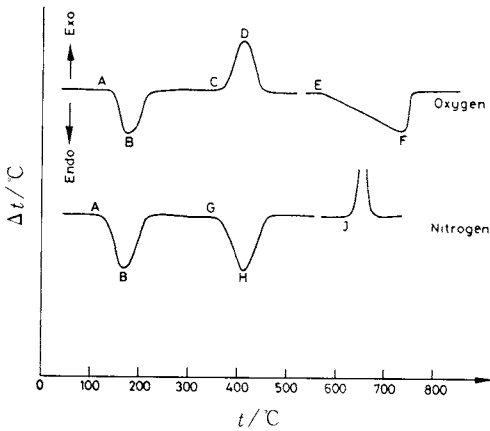


Fig. 2. Typical DTA curves for an oxalate in nitrogen and oxygen. 1. Peak AB: endo dehydration; 2. Peak CD: exo decomposition in oxygen; 3. Peak EF: endo decomposition of the carbonate; 4. Peak GH: endo decomposition in nitrogen; 5. Peak J: an exo peak that sometimes appears when air is admitted at temperature J. (In all the above peaks, the first letter associated with the peak represents the temperature of departure from the base line, the 2nd the temperature at the maximum peak height.)

Fe(III), Ni, Mn, Co, Zn, Cuの各塩についての結果である。また、BET表面積から分子表面積なる項を導き、反応物粒子1個から生成した粒子数 n の温度変化の式 $\log n = K/T + C$ (K, C 定数) を示している¹³⁾。M = Zn³⁾, Ni⁵⁾, Fe⁶⁾などの塩についての最終酸化物のN₂吸着等温線の型、ヒステリシスの有無などを検討している。たとえばFe(III)塩の場合⁶⁾、分解温度が300°Cで細孔容積 $V_p = 670 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、平均細孔径 $r_{PA} = 8.5 \text{ nm}$ であるが、450°Cでは $V_p = 264 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $r_{PA} = 3.5 \text{ nm}$ と減少している。

文 献

- 1) D. Dollimore, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.* (1962), 960
- 2) D. Dollimore, D. L. Griffiths, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.* (1963), 2617
- 3) D. Dollimore, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.* (1964), 908
- 4) D. Dollimore, J. Dollimore, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.* (1965), 2132
- 5) D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *J. Chem. Soc. A.* (1966), 278
- 6) D. Dollimore, D. Nicholson, *J. Chem. Soc. A.* (1966), 281
- 7) D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *J. Chem. Soc. A.* (1966), 1491
- 8) D. Dollimore, J. Dollimore, P. D. Perry, *J. Chem. Soc. A.* (1967), 448
- 9) D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *J. Chem. Soc. A.* (1967), 451
- 10) D. Dollimore, J. Dollimore, J. Little, *J. Chem. Soc. A.* (1969), 2946
- 11) D. Dollimore, T. E. Jones, P. Spooner, *J. Chem. Soc. A.* (1970), 2809
- 12) D. Dollimore, D. L. Griffiths, *J. Thermal. Anal.* **2**, 229, (1970)
- 13) D. Dollimore, J. Pearce, *J. Thermal. Anal.* **6**, 321 (1974)
- 14) M. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galway, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1* **70**, 1316, (1974)
- 15) D. Dollimore, *J. Thermal. Anal.* **11**, 185, (1977)
- 16) F. G. Hüttig, *Kolloid Z.* **99**, 262, (1942)

(清水商二)

ものが報告されている。誘導期をもつシグモイド型の分解曲線が多く、Prout-Tompkins式が適用されている⁷⁾。また、Mn(II)塩については真空中と酸素中での分解曲線¹⁴⁾を精密に比較し、酸素中の分解機構としては、溶液反応における“Chain型”と類似な過程が反応界面で起こっているとしている。なお、Feのシュウ酸塩錯体の複雑な熱分析曲線がN₂中と空気中でどのように異なるかについても報告されている⁹⁾。

最終生成酸化物の表面積、細孔や細孔分布などの表面の性質¹³⁾は分解温度の影響を受けるが、一般的にTG曲線に平坦が見られる温度でBET表面積は極大(20.2~426.8 m² g⁻¹)を示し^{1, 5, 13)}ている。この平坦を示す温度 $T_p = \alpha \times T_m$ (T_m = 最終酸化物の融点)の $\alpha = 0.240 \sim 0.364$ の範囲であり、Hüttigにより提案された表面拡散により焼結の始まる温度についての $T_p = 0.3 \times T_m$ の関係とよく一致する¹⁾。なお、これはM = Al, Fe(II),