

フッ素ボムカロリメトリーによる
金属フッ化物の生成熱の測定

大石 純*

(昭和57年10月30日受理)

Some Problems on the Measurement of Heats of Formation
of Metal Fluorides by Fluorine Bomb Calorimetry

Jun Oishi

This report describes the some problems mainly on the experimental apparatus and procedures encountered in the measurements of the heats of formation of metal fluorides, especially of lanthanide trifluorides by the fluorine bomb calorimetry, which were carried out by us in the past nine years.

There involved are the handling of fluorine gas, the effects of the impurities contained in the metal samples and their states of combination, the handling of the metal samples in ambient and fluorine gas atmospheres, the method of burning of the metal samples, and the handling of the combustion products.

The comparison of our experimental results with those by the other methods of measurement is discussed. The application of the fluorine bomb calorimetry is referred to, and it is concluded that the fluorine bomb calorimetry is a very promising and useful method only if careful safety considerations are given to the handling of fluorine gas.

1. はじめに

筆者は1972年より約9年間、フッ素ボムカロリメトリー(Fluorine Bomb Calorimetry, 略してFBC)による金属フッ化物とくにランタナイドフッ化物の生成熱の測定を行なった。測定結果はいくつかの報文として発表したが、本総合論文ではこれらの報文には詳細に述べ得なかった測定装置、測定方法などのこまかい点について記し、参考に供したい。

筆者は原子核工学科核燃料工学講座に属しており、原子炉から排出される使用済み燃料の再処理工程が研究対象の一つである。とくに、現在、一般に採用されている湿式法よりむしろ、使用済み燃料をF₂ガスなどのフッ化剤を用いてフッ化物に変成し処理するフッ化物揮発法

に関心を持っている。さらに最近では核燃料が溶融したフッ化物塩である溶融塩炉¹⁾の燃料再処理工程に関する基礎研究を始めている。そのため、核燃料物質と各種のフッ化剤を含む系に関する乾式の化学ないし化学工学を研究する目的の特別設備「動力炉用核燃料実験装置」を設置した。上に述べた工程では、核燃料物質とともにそれが核分裂して生ずるあまたの核分裂生成物(Fission Product, 略してFP)のフッ化物が処理対象になるが、FPの中で中性子の吸収の面からとくに注意を要するのが、Sm, Nd, Euなどのランタナイドである。そこでランタナイドフッ化物の挙動を解明する一つの手がかりとして、種々の方法で測定されているにもかかわらず相互にかなりの不一致がみられる生成エンタルピーあるいは生成自由エネルギーの値をより確実なものにするべく、ランタナイドフッ化物の生成熱の測定を手がけることにした。これがこの研究を始めた第一の動機である。

フッ化物の生成熱の測定に関連する多くの報文の中でたまたま目にとまったのが、米国アルゴンヌ国立研究所(ANL)においてW. N. HubbardらがFBCを用いて金属

* 京都大学工学部原子核工学教室：京都市左京区吉田本町 7606

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University: Sakyo-ku, Kyoto, 606

フッ化物の生成熱を測定している一連の研究¹⁾であった。FBCはきわめて単純素朴であるが有効な方法であり、また上記の「動力炉核燃料実験装置」の一部を使用すればあらたに大規模な設備を設けなくても実施可能と判断された上、1972年当時Hubbardらはランタナイドについてはまだ本格的な測定をしているように思われなかったもので、早速FBCを用い重点をランタナイドに置いて測定することにした。これが研究の第二の動機であった。

測定の対象にした元素は、予備実験の意味もあってCu、そしてランタナイドではSm²⁾、GdとYb³⁾、Er⁴⁾、Ho⁵⁾、Dy⁶⁾、Nd⁷⁾、Tm⁸⁾及びTb⁹⁾である。生成物はCuについてはCuF₂、ランタナイドの場合はすべて三フッ化物であった。なお関連して、ランタナイド元素が化合物中で原子価を変える場合のエネルギーの出入り及び二フッ化物の生成エンタルピーと安定性についても若干の考察を行なった¹⁰⁾。

2. 測定装置と測定方法

2.1 フッ素ボムカロリメトリー

FBCは焼燃熱の測定に用いられる酸素ボムカロリメトリー(Oxygen Bomb Calorimetry, 略してOBC)のO₂ガスがF₂ガスに置きかわったもので、F₂ガスを取り扱う点で考慮すべき問題は多々あるが、原理的にはOBCと同じものである。すなわち、フッ化すべき一定量の試料と一定量のF₂ガスを耐圧製の容器(燃焼ボム)に封じ入れ、これを一定量の水をいれたカロリメータ内におさめ、外部より燃焼ボム内に瞬間的に電流を通じて発する火花で定容下でのフッ化反応をおこしめ、発生する反応熱によるカロリメータの水の温度上昇値を測定して発生熱を算出するものである。定圧下でのF₂ガスとの反応熱の測定は既に1920年代後半より行なわれていたが、FBCのような定容下での測定はかなりおくれ、1960年頃に始まると見てよい。

この方法については成書にHubbard¹¹⁾が詳しく述べており、彼の一連の論文には試料それぞれに応じて有益な工夫が示されている。また田中らの概説¹²⁾も参考になる。筆者はこれらの解説を基本にしつつ当実験室で適用可能になるように変更を試みた。筆者の用いた測定装置、測定方法の概要は引用文献(6)に記している。

2.2 熱量測定系

熱量測定系の構成は、燃焼ボム、カロリメータ、恒温ジャケット、カロリメータの水溫測定装置、恒温ジャケットの水溫調節機構、フッ化反応を誘発せしめるための電気点火装置である。

フッ化反応が激しく進行し、短時間に多量の熱が発生

する燃焼ボムの材質はNi又はその合金のモネルが最適の材料であるが、製作入手の便からステンレススティール製にした。内容積は約500 cm³で、装着した金属試料が全部フッ化した際発するであろう熱量を概算し、その熱量が全く外部へ逃げないと仮定したときの燃焼ボム内のガスの圧力を推定して、300 atm*の圧力に耐えるよう厚さを8 mmとした。結果として、安全側に見積り過ぎたと思われる。O-リングやパッキンは構造上金属製になし得なかったので、フッ素ゴムあるいはテフロン製のものを使用した。フッ化反応にさらされるとだんだん変質するのでたびたび取り換える必要があり、また高温でのフッ化生成物が飛び散って付着すると燃えてしまうことも経験した。

電気点火装置は燃焼ボムのふたを通して2本の電極棒を燃焼ボム内にさしこみ、そのうち1本はふたと電気的に絶縁しておいて、外部より電流を通ずるのであるが、電極棒及びその先端に設けた金属試料をのせる皿はとくに非常に高温になるので、Niで製作した。

カロリメータの水の温度検出端はサーミスタ抵抗素子を採用した。カロリメータの水は絶えず攪拌されており、完全混合状態で均一温度を保っているのがたてまえであるが、実際にはそうならないと予想されたので、ある程度のひろがりを持った検出端の方がかえって正確であるとの判断から、また発生熱による水温の上昇度はわずかであろうから電気的特性の温度変化の大きいものがよいと考えたのがサーミスタ抵抗素子採用の理由である。もちろんサーミスタ抵抗素子には経年変化や自熱現象などの欠点もあるので、しばしば検定を行なった。このサーミスタ抵抗素子を標準抵抗とともにブリッジに組み、ブリッジ電圧の時間的変化を読みとった。

2.3 フッ素ガス

フッ化反応をできるだけ完結させるためには、当然燃焼ボム内に封じこめるF₂ガスの圧力は高い方がよい。Hubbard 始めその流れを汲む人たちの実験では、10 atm程度の圧力を使用しているのが普通である。しかし「動力炉核燃料実験装置」に設けられている多数のダイヤフラム弁の耐圧保証あるいは配管継手の関係で、本測定では5 atm以下に押えざるを得なかった。F₂ガスは米国Air Products社のボンベ詰めのを購入使用した。ボンベ詰めのは精製するのが最善であるが、精製装置の製作、操作は大きな負担になるので断念し、ボンベ詰めのままを用いた。Air Products社の不純物分析では、O₂ 0.35%、HF 0.2%、H₂O < 0.0001%、F₂ > 99%となっている。ただHFはできる限り除去した方がよいので、NaFの粒子を詰め100°C程度に加熱した小型の

* 1 atm = 101325 Pa, 以下同様

化学トラップを設け、 F_2 ガスをボンベから一たんそれに通してから燃焼ボムに封入した。しかしこの化学トラップ通過後の F_2 ガス中の不純物分析は行なっていないので、化学トラップの効力は不明である。

F_2 ガスは周知のように劇しい毒性を持っている。実験者ならびに周辺の安全保持のため、ボンベは予備のものを含めて実験室建屋内中央に設けた肉厚のコンクリート壁をもつ貯蔵室内に収めた。かつ、一たん開栓して用に供するボンベは鉄板製ボンベ格納箱にいれ、配管と接続した。貯蔵室とボンベ格納箱は絶えず給排気し、空気は建屋内→貯蔵室内→ボンベ格納庫内→排気管→屋外へ向かうようにした。ボンベより燃焼ボムまでは若干の距離があり、配管の途中には必要な圧力計、ダイヤフラム弁をいくつか設けている。

燃焼ボム内でフッ化反応が終了しても、燃焼ボム内にはなお未反応の F_2 ガスが残っているので、これを真空ポンプによってぬき出した。燃焼ボムと真空ポンプとの間には粒状活性アルミナを充填した化学トラップを設け、約 120°C に加熱して、通過する F_2 ガスをほぼ完全に捕捉した。

2.4 金属試料とその不純物

フッ化の対象にした金属試料のうち、Cuは住友電工(株)製の電気銅を用い、含まれる不純物は実験化学講座¹³⁾の記載例を参照した。ランタナイド金属はすべて米国Research Chemical社製のチップ状のもので、同社添付の不純物分析表を参考にしつつ、念のためSm以外は(株)福井環境分析センター(信越化学工業(株)武生工場内)に分析を依頼した。各試料とも実にさまざまな不純物を含んでいたが、フッ化反応熱の計算に大きな影響を及ぼすのは、O、F、C、N、Sなどの非金属である。中でもOの含有率はとびぬけて大きく、830~3500 ppmであった(Ybでは40 ppm)。この非金属不純物がいかなる化学形でランタナイド金属試料に混在しているかは重要な問題であり、何らかの手段でつきとめられればよいのであるが、分析結果が示す程度の含有量では化学形を確かめることはきわめて困難であると考えられたので、S以外の非金属元素は主成分であるランタナイド金属元素ともっとも安定な化合物をつくって存在すると仮定した。

これに関しては次の傍証的実験を行なった。まず、一定量の金属試料を3Mの塩酸に長時間浸漬すると、常にごく少量ではあるが不溶残渣が得られた。炭化物、水素化物、ちっ化物及びSは塩酸によって溶けるが、酸化物、フッ化物、酸フッ化物は溶けないことが既に明らかであったので、この不溶残渣をX線回折分析にかけたところ、ほとんどすべての場合、対応する明白なピークが得られ

た。つぎに、この不溶残渣の重量をはかり、OやFの含有量から推定される酸化物などの含有重量と比較すると、ほぼ一致することが判った。この塩酸不溶残渣のX線回折分析と重量測定とから、とくに大きな影響を及ぼすOの存在形態については確度の高い確認が可能となった。ただ、Tbの場合、不溶の Tb_2O_3 及びTbOFが存在するとしての推定重量は、得られた不溶残渣の重量よりはるかに多かったので、一つの可能な説明として、酸に溶解する Tb_4O_7 の存在を仮定した。全くの仮定である。S及びその他の金属不純物は大きな熱効果はなく、単なる物理溶解をしているとみなした。

金属試料が空気に触れた時、とくに空気中の湿気によって変化する可能性がある。もちろん十分に除湿した雰囲気さらには不活性ガスの雰囲気を取り扱うのが最善であるが、このような設備は大変であるし、ことに次に述べるように F_2 ガス中での金属試料のもやしかに手先の微妙な工夫が要るので、このような雰囲気は設けなかった。そこで、金属試料を空気に長時間曝露して変化をしらべたが、Nd以外は外観上の変化も重量の変化も認められなかった。Ndはわずかに重量増加を示し、それも1h程度でとまった。重量増加は Nd_2O_3 の生成によるものと推定した。

さらに、燃焼ボムに装入した金属試料と F_2 ガスとは、燃焼反応をおこす前に短時間ではあるが接触しているから、その間に自発的な反応を生ずる可能性がある。金属試料を燃焼ボム内で約3 atm、常温の F_2 ガスに10~15 hさらして重量変化をしらべたところ、Cu、Sm、Gd及びYbを除いてすべて微量ではあるが重量が増加し、かつ15 h以上たつと重量増加は停止することが確認された。重量増加はすべてフッ化物の生成によるとした。 F_2 ガスにさらした試料を1 h程度空気にさらしても重量変化は全く認められなかった。

なお、燃焼ボムの内壁面はその付属装着物を含め、約3 atm、 100°C の F_2 ガスに50 h程度さらし、十分予備フッ化した。予備フッ化はしばしば実施した。

2.5 金属試料のもやしかな

先に述べたように、燃焼ボム内での金属試料と F_2 ガスとの反応は、燃焼ボム内にさしこんだ2本の電極棒の間に張った細いNi線に外部より電流を通じて焼き、その際の発生熱で誘発させるのであるが、Ni線と金属試料との相対的位置が燃焼成否の決め手となる。成書にはNi線の張り方など解説されてはいるが、チップ状の金属試料は形状、大きさが種々雑多であり、決して解説通りに進行するものでなかった。

そこで、点火状態、燃焼状態を直接目で確かめることが是非必要であると判断されたので、Nuttal¹⁴⁾らの論文

を参照してガラス製の小型燃焼ボムを製作し、視察実験をたびたび実施して工夫をこらし経験を積んだ。大事をとってガラス製燃焼ボムに封入する金属試料は100mg程度、 F_2 ガスの圧力は1 atm程度とした。配置が適切なときは、Ni線への通電の瞬間、閃光を放って点火し、ついで紅い炎をあげて金属試料が燃え、60 s程度で燃焼は終了した。燃焼生成物は気孔を多数もった固りとなり一部は燃焼ボム内に散らばるが、常に若干の未反応金属試料がこの固まりの中に包まれていた。ステンレススティール製の電極棒が金属試料に接近し過ぎていたためか、炎が電極棒に燃え移りガラス製燃焼ボム内全体にひろがった経験がある。幸い、 F_2 ガスが消費されつくし反応が止って、ガラスが割れたりステンレススティール製のふたに燃え移ることはなかった。このことでステンレススティールはNiに比べて反応しやすいことを認識し得たので、以後電極棒はすべてNi製とした。

金属試料はNi製の試料皿の中にその金属のフッ化物の粉末を敷きつめた上にのせた。フッ化物の粉末は前もって十分に F_2 ガスで処理した。

このようにかなりの量の金属試料を使用してもやさかたを確かめても、本番の燃焼実験で思うように燃焼の進行しないことがしばしばあった。

2.6 燃焼生成物の処理

固体状の燃焼生成物の大半は試料皿の上に残るが、一部分は粉末となって燃焼ボム内に散らばっている。これらを全部集めて次の操作にかけた。

上に述べたように金属試料は完全にはフッ化されず未反応部分が残る。また点火用のNi線も一部分が燃え残り、一たん溶けたのが固まって小さい球になることがある。従ってこれら未反応物の量を知る必要がある。

Ni線の球は簡単に識別除去することができ、この重量を測定する。生成したフッ化物と未反応金属試料とを分別するのに、Hubbardらは初期の実験で“かみそりの力”によって削りとる方法を用いている。われわれもCuについてこの方法を採用したが、削り分けがむづかしく、とても正確な方法とはみなせなかった。そこでランタニド金属試料の場合はすべて、燃焼生成物を 3 mol dm^{-3} 塩酸に浸漬した。未反応のランタニド金属試料は塩酸に完全に溶解して H_2 ガスを発生するので、これをすべて捕集して量を測り、この量に相当する金属量を算出した。ランタニド三フッ化物は塩酸に全く不溶であること及びランタニド金属は塩酸に完全に溶解し、 H_2 ガスを発生することがこの方法の前提となるが、いずれについてもブランクテストを多数回実施し、誤差範囲内でこの前提が十分成立することを確認した。なお、 H_2 ガスとともに水蒸気やHClガスも発生する。この中から

H_2 ガスのみを取り出すのにPd膜の使用を検討したが、必要な装置、操作が複雑になり、むしろ液体窒素トラップで H_2 ガス以外の成分を捕捉除去する方法が簡便でしかもかなり正確に H_2 ガスを取り出せることが判った。Cuの場合は生成する CuF_2 も塩酸に溶解するのでこの方法は使用できず、上述の削り分け法によらざるを得なかった。

なお、 N_2 、HFその他の気体状生成物も当然発生する。これらを同定あるいは定量するのが最善であるが、かなりの装置、機器の設置が必要となるので見送った。

2.7 カロリメータの熱当量

カロリメータの熱当量を決めるにはいろいろの方法があるが、標準安息香酸のOBCによった。規格化された方法でありとくに問題は無いが、方法に厳密な条件が課せられているから、燃焼ボムなどは最初からそのことを念頭において製作する必要がある。

3. 測定結果

3.1 測定値の処理

600~700mgの金属試料を燃焼させ、その過程でのカロリメータの水温の時間的变化を測定して、次の計算処理を施す。

(i) 燃焼前後でのカロリメータの水温の上昇値にカロリメータの水を攪拌すること及びカロリメータと外界との熱授受に伴う温度補正を行ない、真の温度上昇値を求める。これには、攪拌による単位時間当りの発熱量が一定であること及び外界との間の熱授受はFourierの熱伝導の法測に完全に従うことが前提である。

(ii) 燃焼のたびごとに变化する燃焼ボムの付加物の熱容量の変化、点火のためにNi線に加えられる電気エネルギー及びNi線の燃焼によって発生する熱量もしくはNi線の燃え残りがあればそれによる熱容量の変化を計算する。

(iii) 真の温度上昇値と求めた燃焼ボムの熱当量との積に(ii)の計算値を加算した値は、燃焼前後それぞれに選ばれた状態に関する内部エネルギー変化量である。この値を、当量関係を満たす反応、 $M(\text{金属}) + (n/2)F_2 = MF_n$ の標準状態における内部エネルギー変化に換算する。Washburn補正¹⁵⁾のFBC版とも言うべき手順であり、成書¹⁶⁾に詳説されている。ただし、この換算を厳密に行なうには、過程に参与するすべての物質について熱容量やP-V-T関係が必要であり、計算は決して容易でない。しかし用いる F_2 ガスの圧力が低くなる程、換算により加除される熱量は少なくなる。われわれの実験条件では、6000 J程度の発熱量に対して補正量は0.1 J程度であった。

(IV) 一つの金属について実施する数回の燃焼実験の測定結果個々に対し以上の計算処理を施し、金属試料単位質量当りの内部エネルギー変化値 $\Delta U_c^\circ/M$ (金属試料) (ΔU_c° は単位モル当り、 M は分子量) を算出した後、その算術平均をとる。この値に対して、金属試料中の不純物が発する熱量の寄与を求める。前述のように不純物の存在状態は、一部についてはある程度の確認試験は施せても、大部分は仮定せざるを得なかった。従って系統的な誤りを与える大きな原因となり得る。使用した金属試料では、補正値は1~2%に及んだ。補正後の値が $\Delta U_f^\circ/M$ (純粋金属元素) である。

(V) ΔU_f° より $\Delta(PV)$ を考慮して ΔH_f° を算出し、さらにエントロピーのデータを借りて ΔG_f° を計算した。適切なエントロピーのデータが無い場合は、 CeF_2 のエントロピーの値から Latimer の法則を用いて推算した。

(VI) 最後に、このようにして求めた値のもつ不確かさを評価する。慣例に従い、Rossini¹⁶⁾の方法に準拠した。すなわち、 $\Delta U_c^\circ/M$ (金属試料) のもつ標準偏差、カロリメータの熱当量の測定値のもつ標準偏差、金属試料中の不純物含有量のもつ標準偏差を組み合わせて総合標準偏差を求め、その2倍を以て便宜的に“不確かさ”とした。われわれの測定値では0.4%程度に達した。

3.2 他の研究者の測定値との比較

筆者らがランタナイド金属について測定を始めた後、Hubbard 一派¹⁷⁾がFBCによって同じことを行なっている。同じランタナイド金属の ΔH_f° の値 (kJ mol^{-1}) を比較すると次のようになる。

	筆者ら	Hubbard ら
NdF ₃	-1660.6 ± 4.9	-1679.4 ± 1.9
GdF ₃	-1699 ± 7	-1699.3 ± 2.3
DyF ₃	-1678 ± 8	-1692.0 ± 1.9
HoF ₃	-1698 ± 6	-1697.3 ± 2.3
ErF ₃	-1669 ± 6	-1693.6 ± 1.9

GdF₃ と HoF₃ とはよく一致しているが、他のものについては差異が大きい。系統的な誤りがあるためと思われる。経験、力量とも優る Hubbard らの値の方がより正確であろう。筆者らの値の有効数字が NdF₃ 以外で4桁にとどまっているのは、真の温度上昇値が1℃より小さく、4桁以上とり得なかったからである。不確かさの値がより大きいのは、使用した F₂ ガスの圧力が低いため未反応のランタナイド金属量が多く、 $\Delta U_c^\circ/M$ (金属試料) のバラツキを大きくしたことから、不純物量が多くそれに対する補正値の誤差が大きく入ったことによる。

フッ化物の生成熱を知る方法はもちろん FBC 以外に数多くあり、その大部分は特定の熱サイクルを利用して求めている。ランタナイド三フッ化物 (LnF₃) について

試られた主なものを挙げると、つぎのものがある。

(a) LnF₃ 物の溶解熱より求めることができる。Brewer¹⁸⁾の有名なデータ集にはこの方法によった値が記されている。

(b) LnCl₃ の水溶液にフッ酸を加えて LnF₃ を沈殿させる反応の反応熱より求められる。

(c) $\text{LnCl}_3(l) + \text{AlF}_3(l) \rightarrow \text{LnF}_3(l) + \text{AlCl}_3(g)$ なる反応の平衡定数より求められる。

(d) Ln の濃厚フッ酸あるいは(フッ酸+塩酸)混合液への溶解熱から求め得る。

(e) 固体電解質電池たとえば $\text{Gd, GdF}_3|\text{CaF}_2|\text{HoF}_3$ 、Ho の起電力から求めることができる。

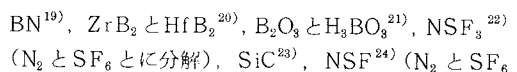
(f) 高温においてガス状の一フッ化物あるいは二フッ化物の不均化反応たとえば、 $3\text{HoF}(g) = 2\text{Ho}(g) + \text{HoF}_3(s)$ の平衡定数を質量分析的手法で求め、その値より算出し得る。

研究者それぞれの方法に従って求めた値は、相互にかなり大きい不一致を示し、おおよそ 1600 kJ mol^{-1} の値に対して 100 kJ mol^{-1} 程度の幅がある。総じて言えば、溶解熱からの値(絶対値)は小さく、起電力からは大きな値が得られ、FBC による値はその間に位置する傾向が見られる。これら FBC 以外の方法では明らかに熱化学の補助データを使用しなければならない。使用した補助データの誤差は多くの場合明記されていない。その上補助データが大きく変更されることがある。たとえば、
 $\Delta H_f^\circ(\text{F}^-, \text{aq}) - 327 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow -335.35 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ(\text{Ho}^{3+}, \text{aq}) - 687.0 \text{ " } \rightarrow -707.1 \text{ " }$
 $\Delta H_f^\circ(\text{HoCl}_3, \text{c}) - 967 \text{ " } \rightarrow -995 \text{ " }$
 の如きである。そして変更後の値がはるかに正確な値として評価されると、原論文の $\Delta H_f^\circ(\text{LnF}_3, \text{c})$ の値が大きく改訂されることになる。このような状況では、どの測定結果が最も正しいかという判断は下し難い。

それに引きかえ、FBC は生成熱を直接ねらって測定するもので、熱化学補助データの変更の影響は通常きわめて小さい。その点ではすぐれた方法と断言できよう。

4. フッ素ボムカロリメトリーの利用とフッ素ガスの取扱い

FBC の利用は単にフッ化物の生成熱の直接測定にとどまるものではない。ある物質のフッ化反応熱を直接測定することにより、もし反応生成物の生成熱が既知であれば当該物質の生成熱を算出することができる。Hubbard 一派が手がけた物質は、次に示すように相当数にのぼる。



とに分解), Mo_2C と Mo_3C_2 ²⁶⁾, UB_2 ²⁶⁾, UN と U_2N_3 ²⁷⁾, MoS_2 と Mo_2S_3 ²⁸⁾, SbF_5 と Sb_2S_3 ²⁹⁾, UO_2 ³⁰⁾, K_2S ³¹⁾, CuFeS_2 ³²⁾.

昨今新物質の合成とりわけ無機物質の合成が盛んであるが、新物質に適用すれば興味ある熱化学データが得られよう。

先に、金属試料が F_2 ガスに触れて自発フッ化反応をおこすことについて述べた。これを避ける手段として、二室燃焼ボムが考察されている。燃焼ボムが隔壁によって二室に分かれ、第一室に真空下で燃焼さるべき試料が置かれ、第二室に F_2 ガスが充填されている。隔壁を破ることによってフッ化反応が始まるのであるが、隔壁が弁になっていて外部から開栓する方法³³⁾と隔壁を金属箔でつくり電流を通じて焼き切る方法³⁴⁾が提案されている。筆者は試みていない。いずれの方法も熱量補正の要素が大きくなり、誤差を拡げよう。

FBCの最大の問題点は有害な F_2 ガスを取り扱うことである。2.3でも若干触れたが、ここで取扱いの一般的な留意事項を述べることにする。

F_2 ガスは常温でも有機物質とは烈しく反応すると考えた方がよい。ごく微量の F_2 ガスが洩れている所に汗をかいた皮ふを当てると熱く感じ、甚だしき場合はいたみを覚える。従って F_2 ガスの触れる面は湿気、油分を十分除去しておく必要がある。配管接手のガスケット、パッキンなどは耐フッ化性のテフロンやフッ素ゴムを使用できないことは無いが、配管の焼き出し操作(baking)が必要な場合は金属パッキンの使用がすすめられる。

静止ないしゆっくり流動している F_2 ガスに対して、150℃ぐらゐまでであれば、アルミニウム、ニッケル、ニッケル合金(モネル)は言うに及ばずステンレススティール、銅なども全く安全である。しかし F_2 ガスの流速が大きくなると、たとえばノズルより噴出させるとノズル口が熱くなることもある。 F_2 ガスの長時間の流し放しは十分注意した方がよい。

F_2 ガスの検知にもっとも鋭敏なのが人間の鼻である。 Cl_2 ガスよりややしげきは少ないが生臭い。少しでも異臭を感じたら、直ちに点検して漏洩箇所の発見につとめられ止めを当るべきである。

F_2 ガスの取扱いの際にもっとも緊張するのは、 F_2 ガスポンベの元栓を最初に開栓する瞬間である。どのようなポンベでも元栓の部分からのガスもれは避けられない。通常の場合ならば無駄捨てですむが、 F_2 ガスの場合は周辺に悪影響を及ぼす。筆者の研究室でかつて、元栓を初めてあけた途端そこから F_2 ガスが噴出し、たちまちその部分が熱くなりやがて赤熱状態になった経験がある。いささかあわてたが元栓をきつくしめもどし、噴出

を止めて事無きを得た。手がつけられなければ大事故に発展する所である。もちろんこのポンベは使用できず、廃棄処分に付した。元栓をあけるとき作業者は少なくとも耐火手袋と顔面マスクは是非つけるべきである。また一たん開栓後の元栓のあげしめは穏かにし、きつくしめあけることは避けた方がよい。元栓をしめても多少のものを避けることができない場合は、配管に F_2 ガスの除去装置を設け、間接的に除去するのが良策である。除去装置は2.3で触れた粒状活性アルミナ充填の化学トラップでよい。

大量の F_2 ガスがもれたときこれを急速に除去することは不可能に近い。一定の空間に完全に閉じ込めておくのは困難であり、すみやかに拡散させれば漏洩箇所近傍は大事に至らなくてもすむが、広範囲の環境に害を及ぼすことになる。できる限り閉じ込めるか、拡散させるか、判断に迷う所である。

このようなことを考えると、 F_2 ガスの大量貯蔵は望ましくなく、少量をボンベ格納箱に収納し、配管によってガスを取り出すのが安全である。 F_2 ガスを平素使用している研究室の中には、ポンベをむき出しのまま実験台の側にたてかけているのを見かけるが、いかに手慣れている万一の場合をおもんばかって慎重にした方がよい。ただ貯蔵場所の選定は判断のむづかしい所で、安全性と便利性を勘案し、事故がおきた時の処置など多くの因子を十分検討すべきである。

有用なFBCを実施するに当っては、 F_2 ガス対策のための初度設備への投資は十分考えておかなければならない。

5. おわりに

以上、フッ化物の生成熱の測定に用いたFBCについて、測定装置、測定方法の問題点を論じた。測定結果をまとめてみると不十分な点が多々ありさらに入念な追試、検討が必要と考えられるが、FBCがきわめてすぐれた方法であることは確信をもって言い得る。

本総合論文は、筆者の研究室で多年にわたりFBCを駆使し、ランタナイドの熱化学的研究に従事した金榮燦氏の実験記録に基づいて記したものである。同氏のたゆまぬ努力に改めて敬意を表したい。

文 献

- 1) 代表として ZrF_4 について
E. Greenberg, J. L. Settle, H. M. Feder, W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1168 (1961)
- 2) Y.-C. Kim, J. Oishi, S.-H. Kang, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 973 (1977)

- 3) Y.-C. Kim, J. Oishi, S.-H. Kang, *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 975 (1978)
- 4) Y.-C. Kim, H. Yano, M. Misumi, J. Oishi, *J. Chem. Thermodyn.*, **11**, 429 (1979)
- 5) Y.-C. Kim, M. Misumi, H. Yano, J. Oishi, *J. Chem. Thermodyn.*, **11**, 657 (1979)
- 6) Y.-C. Kim, J. Oishi, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University*, **42**, 13 (1980)
- 7) Y.-C. Kim, J. Oishi, *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 407 (1980)
- 8) Y.-C. Kim, M. Kanazawa, J. Oishi, *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 811 (1980)
- 9) Y.-C. Kim, M. Misumi, J. Oishi, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University*, **44**, 223 (1982)
- 10) Y.-C. Kim, J. Oishi, *J. Less-Common Metals*, **65**, 199 (1979)
- 11) W. N. Hubbard, "Experimental Thermochemistry Vol. II", ed. by H. A. Skinner, Interscience, New York (1962), Chap. 6
- 12) 田中敏夫, 松林玄悦, *工業化学雑誌*, **69**, 1590 (1966)
- 13) 日本化学会編, *実験化学講座*, 第10巻, 丸善(1958)
- 14) R. L. Nuttall, M. A. Frisch, W. N. Hubbard, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 461 (1960)
- 15) E. W. Washburn, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **10**, 525 (1933)
- 16) F. D. Rossini, "Experimental Thermochemistry", ed. by F. D. Rossini, Interscience, New York (1956), Chap. 14
- 17) G. K. Johnson, R. G. Pennell, K.-Y. Kim, W. N. Hubbard, *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 125 (1980)
- 18) L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials: Thermodynamics", ed. by L. L. Quill, McGraw-Hill, New York (1950)
- 19) S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **70**, 7 (1966)
- 20) G. K. Johnson, E. Greenberg, J. L. Margrave, W. N. Hubbard, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 137 (1967)
- 21) G. K. Johnson, W. N. Hubbard, *J. Chem. Thermodyn.*, **1**, 459 (1969)
- 22) P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, O. Glemser, J. Wegener, *J. Chem. Thermodyn.*, **2**, 71 (1970)
- 23) E. Greenberg, C. A. Natke, W. N. Hubbard, *J. Chem. Thermodyn.*, **2**, 193 (1970)
- 24) J. W. Larson, G. K. Johnson, P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, O. Glemser, *J. Chem. Thermodyn.*, **5**, 689 (1973)
- 25) G. K. Johnson, W. N. Hubbard, E. K. Storms, *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 1021 (1979)
- 26) H. E. Flotow, D. W. Osborne, P. A. G. O'Hare, J. L. Settle, F. C. Mrazek, W. N. Hubbard, *J. Chem. Phys.*, **51**, 583 (1969)
- 27) G. K. Johnson, E. H. P. Cordfunke, *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 273 (1981)
- 28) P. A. G. O'Hare, E. Benn, F. Y. Cheng, G. Kuzmycz, *J. Chem. Thermodyn.*, **2**, 797 (1970)
- 29) G. K. Johnson, G. N. Papatheodorou, C. E. Johnson, *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 745 (1981)
- 30) G. K. Johnson, W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 717 (1981)
- 31) G. K. Johnson, W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 985 (1981)
- 32) G. K. Johnson, W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 991 (1981)
- 33) R. L. Nuttall, S. S. Wise, W. N. Hubbard, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 1402 (1961)
- 34) B. D. Kybett, J. L. Margrave, *Rev. Sci. Instr.*, **37**, 675 (1966)