

熱重量測定

大塚良平*

1. はじめに

熱重量測定 (Thermogravimetry, TG) とは “物質の重量を、調節された速度で加熱または冷却される環境中で、時間または温度の関数として記録する技法”¹⁾ と定義される。これは動的 (dynamic) な方法であり、従って一定温度で物質の重量変化を時間の関数として記録する等温重量変化決定、いわゆる等温法や、揮発性生成物の一定分圧下で物質の平衡重量を温度の関数として記録する等圧重量変化決定、いわゆる等圧法などの静的 (static) な方法は TG とは区別される。

TG に関する本格的な仕事は 1915 年、本多光太郎²⁾ によって報告された。彼はその論文の中で、はじめて “熱天びん” (Thermobalance) という言葉を用いた。彼はこの熱天びんを使って、 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 および CrO_3 の TG 曲線を得たが、これらの結果はきわめて正確なものであった。たゞし、この場合、昇温方法は断続的であり、重量変化が始まるとそれが終了するまで一定温度に保つという方法で測定を行っている。1000℃までの加熱に 10～14 時間を要している。つぎに 1920 年に本多の研究室に入った齊藤平吉³⁾ は装置の改良に着手し、試料容器の支持方式を上皿式に改めるとともに多数の天然産硫化鉱物および酸化鉱物の TG 曲線を測定した。彼はここで昇温速度を一定にした加熱方法を採用するとともに、昇温速度、試料粒子の大きさおよび種々のふん囲気が TG 曲線に与える影響について詳細な検討を行なっている。これとほぼ平行してフランスの Guichard とその一門⁴⁾ は 1923～1938 年にわたりとくに温度の直線的上昇を重視して広汎かつ組織的な研究を行なった。

熱天びんはその後、わが国および諸外国 (とくにヨーロッパ) で多くの改良、考案がなされ、とくに第 2 次大戦以後は大きな発展をとげた。最近ではエレクトロニクスの発達によるひょう量機構の自動記録化、温度の測定や制御方法の進歩、ふん囲気の調節方法の進歩などにより飛躍的な発展をとげ、DTA とともに、最も重要な熱分

法となっている。

現在では世界の主な 23 社 (アメリカ合衆国 10 社、日本 4 社、ドイツ 3 社、フランス 2 社、英国 2 社、スイス 1 社およびハンガリー 1 社) により 50 種類以上の TG 装置が市販されており、これらの装置により、容易に正確な TG 曲線が得られるようになってきた。

しかし、元来、TG は精密なひょう量機構と加熱機構を組み合わせた動的な方法であるため、機構上どうしても避けることのできない問題点や測定上しばしば見のがされ易い誤差の原因が存在する。測定結果を正確に解釈するためには、これらについて十分理解しておくことが必要である。それで、この小文では TG の測定結果に影響を及ぼす多くの因子の中、主なものを取りあげて解説しようと思う。TG 全般に関してはすでに多くの定評ある単行本⁵⁾があるし、とくに最近、数種のすぐれた成書⁶⁾が刊行された。測定上の問題に関しても、これらの本にすべて取り上げられているし、またすぐれた報告⁷⁾がある。

2. TG 曲線について

TG 曲線は図 1 に示すような一段階の反応過程に対して、次のように定義されている。¹⁾

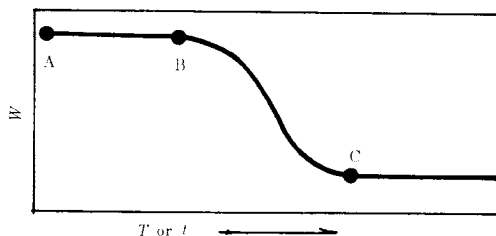


図 1 形式化された TG 曲線¹⁾

プラトー (plateau, 図 1 の AB): 重量が本質的に一定である TG 曲線の一部。

開始温度, T_i (initial temperature, 図 1 の B): 積算された重量変化が、熱天びんで検知できる大きさになった時の温度。

終了温度, T_f (final temperature, 図 1 の C): 積算された重量変化が最大に達する温度。

* 早稲田大学理工学部資源工学教室: 東京都新宿区西大久保 4 - 170

Ryohei Otsuka: Department of Mineral Industry, School of Science and Engineering, Waseda University.

反応間隔 (reaction interval): 上記のように定義された T_i と T_f の温度差。

T_i や T_f は良い装置で記録すれば十分の再現性を持っている。しかし、これらの温度はどんな意味があるだろうか。図2は CaCO_3 を加熱速度を変化させて CO_2 気流中、(1気圧) で記録したTG曲線である⁸⁾。ここで点線は熱力学的平衡温度 (T_e)、900℃を示している。図から明らかに T_i も T_f も加熱速度の大きい程、高温側にずれる。

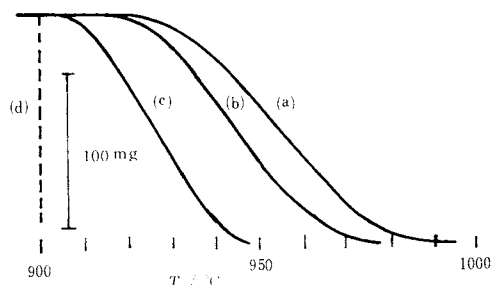


図2 種々の加熱速度で測定した CaCO_3 のTG曲線⁸⁾

試料量 344 mg, CO_2 気流中 (1気圧)
 加熱速度 (a) 300°C/hr (b) 100°C/hr
 (c) 10°C/hr (d) 0°C/hr

また、この影響は T_i より T_f の方が大きい。さらに T_i が T_e より大きく、その温度差も加熱速度の大きいほど大きい理由として次の3つが考えられる。

(i) 炉の温度は試料温度より高い。(ii) 反応は誘導期を持っている。(iii) 初期の反応速度は小さい。従って、たとえ、試料温度が測定されたとしても(ii)、(iii)の理由で、 T_i は T_e よりも大きくなるであろう。誘導期および重量減少が天びんで感知できるまでに要する時間を経過する間に炉の温度がさらに上昇してしまうからである。従って T_i は、この温度以下では反応速度が突然ゼロになってしまう真の分解温度ではなく、“測定上の分解温度”(procedural decomposition temperature, pdt)に相当するものである。このようなわけで、TGで用いられる分解温度は測定条件によって変動し、物理的には何の意味も持っていないことに注意すべきである。

3. 測定結果に影響を与える諸因子について

Blazek⁶⁾ はTGの測定結果に影響を与える因子として次のように挙げている。

- I 用いた材質および装置の一般的性質に起因する効果
 - (a) 試料容器と試料および反応生成物と装置の各部との反応
 - (b) 反応生成物の昇華と凝縮
 - (c) 試料容器の形状、大きさおよび材質
- II 構造および測定方法に起因する効果
 - (a) 加熱速度と熱伝導
 - (b) 記録速度
 - (c) 炉内のふん閉気の組成
 - (d) 加熱方法と浮力の影響
 - (e) 天びんおよび記録系の感度
 - (f) 温度の測定方法

II 試料の物理的および化学的性質に起因する効果

- (a) 試料量
 - (b) 粒子の大きさ
 - (c) 試料の反応熱および熱伝導度
 - (d) 試料の性質と生ずる変化の型
- ここではその主なものについて説明する。

3.1 浮力および対流

試料容器を空にしたまま、あるいは容器に熱的中性物質をいれて空気中でブランク・テストを行なうと、一般に温度の上昇に伴って見かけ上の重量増加が認められる。図3はSimonsら⁹⁾がChevenardの熱天びんで検討を行なった結果の一つである。これには200mgの試料容器を用いているが重量増加は1073℃で5mgに達する。増加の割合は200℃以下で非常に大きく200 - 1000℃では直線的に上昇する。筆者らの装置(理学”サーモフレックス”, ミクロTG-DTAユニット)では室温から800℃までに加熱速度が5℃/minのとき 0.3 ± 0.05 mg, 10℃/minのとき 0.6 ± 0.05 mgの重量増加が認められる。このような見かけ上の重量増加は程度の差こそあれTGには常につきまとうもので測定結果に誤差を与える。この原因としては温度の上昇に伴う浮力の減少、対流の増加、ひょう量機構に対する熱的效果が挙げられる。浮力の減少に伴う見かけ上の重量増加は次の式で計算できる。

$$\text{見かけ上の重量増加} = \rho_a V \frac{\Delta T}{273 + \Delta T}$$

ここで ρ_a は測定開始温度におけるふん閉気の密度、 V は温度変化 ΔT を受ける試料と試料容器の体積

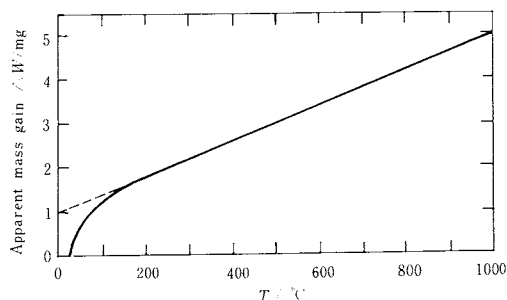


図3 見かけの重量変化の温度依存性を示す曲線 (Chevenardの熱天びんで測定)⁹⁾

いま、 $V = 1 \text{ cm}^3$ の系に対して0℃から1000℃まで加熱したとすると重量増加は1mg程度となる。ただし0℃

におけるふん囲気の密度を約 0.001 g/cm^3 と仮定した。
 空気のそれは 0.001293 g/cm^3 。

電気炉に急激に比較的高い電圧がかかると、まず炉壁が急速に加熱され、これに沿って炉内の気体が上昇し、上部のより温度の低い気体を中央部に押し下げる。これが試料容器にぶつかり見かけ上の重量増加をもたらす。炉の温度上昇に伴って、この対流作用も増大するから、重量増加は次第に大きくなる。従って見かけ上の重量増加を少なくするには試料容器や支持棒の体積を小さくしたり、炉内の対流の影響を少なくするために炉の上ぶたに適当な穴を明けて通気を行なったり、あるいは全く特性の等しい2個の電気炉を使用して、浮力や対流の影響を相殺するなどの方法が試みられている。また、最近では装置、とくに電気炉の小型化が行なわれているが、これも上記の影響を少なくするのに役立っている。また、以前から補正曲線に対する実験式を導く試みがなされており、興味ある結果が得られてはいるが、なにぶんにも非常に多くの因子が複雑に関係しているだけに計算だけによって正確な補正を行なうのはむづかしい。やはり、実際の測定と同じ条件でブランク・テストを行ない補正曲線を作っておくのが一番望ましい。

3.2 心気

試料近傍のふん囲気がTG曲線に大きい影響を与えることはいうまでもない。この場合、(i)ふん囲気がstaticか、flowingか、あるいはまた、dynamicか、(ii)ふん囲気が試料と反応しない不活性のものか、あるいはまた、反応に関与するものかを区別する必要がある。Garn⁵⁾によれば、flowing atmosphereとはガスが炉を通り、試料容器の周囲か、またはその上方を通過するもの、dynamic atmosphereとはガスが試料中を通過するもの、さらにまたstatic atmosphereとはガスの強制的な流れのないものとしている。

static atmosphere で分解反応が起きると発生したガスが試料近傍に集積したり、ふん囲気中の反応成分が消費されたりして、ふん囲気の組成が次第に変わってくる。従って再現性の良い正確な TG 曲線を得るのには dynamic atmosphere にする必要がある。さらにふん囲気がガス生成物と同じ時は、その分解反応は抑制され、TG 曲線は高温側にずれるし、反応性ふん囲気の場合は、反応温度に影響を与えるばかりでなく反応そのものを変えてしまう(例、酸化、還元)。

分解反応の場合、その分解温度は試料周辺の分解ガス分圧に依存し、試料の平衡分解圧がそれを越える時、初めて分解が開始される。 CaCO_3 を例にとって考えると、その分解圧は 600°C で 245.2 Pa (1.839 mmHg) である。大気中の CO_2 ガス分圧は 26.7 Pa (0.2 mmHg) 程度であるので、大気

中の静的条件下では CaCO_3 の分解が 600°C 付近ですでに始まることが判る。さらに不活性ガスを流したり、真空中で測定すれば分解開始温度 T_1 は当然低温側にずれる。また、逆に CO_2 ふん囲気中では分解が抑えられ、試料の平衡分解圧が、ほぼ 1 気圧に達する 900°C 付近で急激に反応が進む。図 4¹⁰⁾ は、この影響を良く示している。さらに、この点はドロマイトの分解反応できわめて顕著に認められる。

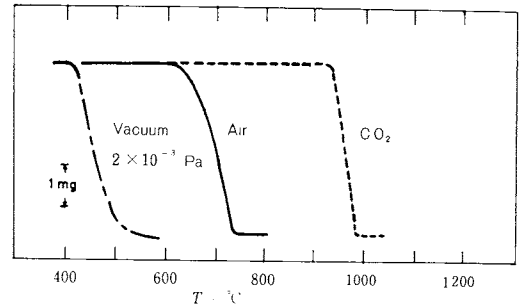
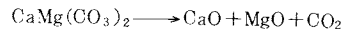
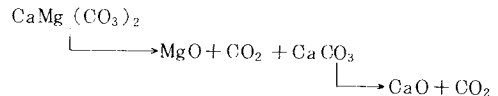


図4 種々のふん囲気中で測定した CaCO_3 のTG曲線¹⁰⁾
試料量：10mg，加熱速度：10℃/min

CO₂分圧の小さいふん囲気ではドロマイトは



のように一段階で分解してしまうが、分圧が高くなると、



のように、分解は2段階にわたって進行する。

脱水反応の場合にも同じようにふん囲気の水蒸気分圧がTG曲線に大きい影響を与える。図5¹¹⁾は代表的な粘土鉱物であるカオリナイトの脱水反応を示すTG曲線であるが、ふん囲気の水蒸気分圧の増加につれて曲線が次第に高温側にずれていることが判る。

ふん囲気の組成がTG曲線に大きい影響を与える例として、 FeS_2 および MnCO_3 と FeS_2 の混合物の場合を挙げる(図6)¹²⁾。空气中で FeS_2 を加熱すると390~500℃で分解して Fe_2O_3 と FeSO_4 の混合物になる。この FeSO_4 は520~560℃で分解する。試料量が0.1gの場合、 FeS_2 と FeSO_4 の2段の分解が明らかに認められるが、試料量が多くなると、2つの反応が同時に起こり、最終産物として Fe_2O_3 ではなく Fe_3O_4 が認められる。 MnCO_3 と FeS_2 の混合物の場合はもっと複雑である。約400℃で MnCO_3 と FeS_2 はともに分解し、 MnSO_4 と FeSO_4 が生成する。 FeSO_4 は520~620℃で、 MnSO_4 は780~920℃で分解する。この場合、試料の重量がふん囲気の組成に影響を及ぼし、逆にこれが両者の硫酸塩化作用に影響を与える。真空下の測定ではさらに考慮すべき問題がある。それ

は試料容器や試料支持棒への気体分子の衝突およびこれらに存在する温度勾配のため生ずる熱分子流の効果によってもたらされる見かけ上の重量変化である。これらの現象は圧力 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ Pa}$ ($10^{-4} \sim 10^0 \text{ mmHg}$) の領域で最も良く認められる。この領域では分子の平均自由行路が炉の有効高さにはほぼ等しくなる。この見かけ上の重量変化は温度の上昇及び試料容器の面積の増大とともに増加する。

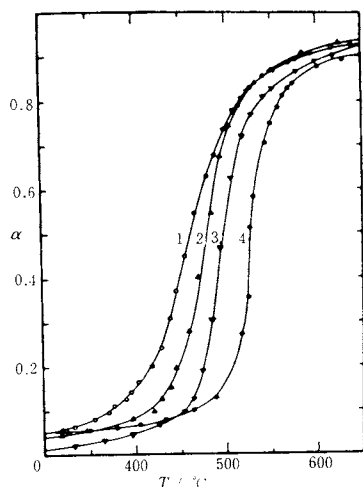


図5 種々の条件下におけるカルシタイトのTG曲線^{11)*}

- 1) $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ ($\sim 10^{-3} \text{ mmHg}$) (水蒸気圧), $1.9^\circ\text{C}/\text{min}$
- 2) $6.1 \times 10^2 \text{ Pa}$ (4.6 mmHg) ("), $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$
- 3) $1.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ (13 mmHg) ("), $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$
- 4) $6.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ (47 mmHg) ("), $2.8^\circ\text{C}/\text{min}$

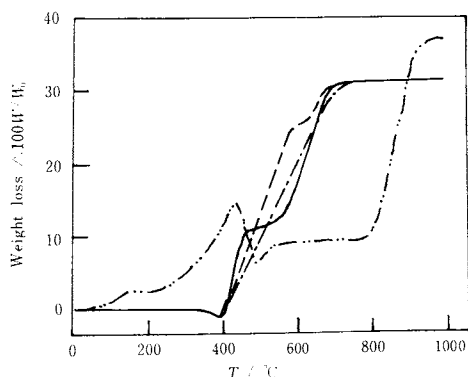


図6 FeS_2 および MnCO_3 と FeS_2 の混合物のTG曲線に及ぼすふん囲気の影響^{12)*}

- FeS_2 0.1g; ---- FeS_2 0.5g
 -.-. FeS_2 1.0g; $\text{MnCO}_3 + \text{FeS}_2(1:1)$ 0.1g

* (図5, 図6の注) ICTAでは重量減少につれて曲線が下へ向くようにTG図を描くことを勧告している。この図は原図のままで向きが逆となっている。

3.3 温度測定

TGでは温度の測定を普通、熱電対で行う。従って熱電対の測温位置が測定結果に重大な影響を及ぼす。測温位置は (i)試料そのもの, あるいは試料容器に接触している場合, (ii)試料近傍にある場合とある。試料温度を正確に測定できる点で(i)の場合の方が望ましいのは当然だが, 熱電対の導線が天びんに機械的障害を与え, 感度を低下させる可能性がある。試料温度の直接測定と精密なひょう量機構, この2つをいかに組み合わせるか天びん装置に課せられた大きな命題であり, 装置の改良は専らこの線に沿って進められたといっても過言ではないであろう。1951年に金城, 岩田¹³⁾は熱電対を直接, 試料中にそう入し, 天びんの刃の付近の熱電対に細線を用い, これをさおに取り付けた熱天びんを発表した。これは天びんの感度を損なわずに試料温度の直接測定を可能にしたもので大きな成果であった。その後, Powell¹⁴⁾やBlazek¹⁵⁾はほぼ同一の原理にもとづいて熱電対の結線法をDTAの場合のようにし, TG曲線とDTA曲線を同時に記録することができた。現在, 市販されている装置では試料容器の支持方式が, 上皿式あるいは水平式のものでは試料容器に接触した部分で測温する方式が多く, 試料容器(皿状)に面接触した感熱板に熱電対を溶接したり, 熱電対の接点の部分の板状にして感熱板及び試料受台を兼用させるなど工夫をこらしている。なお, 熱電対の起電力はきわめて細い銀線を経て天びんの外に取り出されている。これに対して下皿式のものでは測温位置が試料の近傍であることが多く, この場合には十分注意する必要がある。試料の加熱は炉壁から試料容器へ, ついで試料自身への熱伝導によって行なわれる。これはふん囲気の熱伝導度, 試料容器や試料の熱容量, 熱伝導度などさまざまな因子の影響を受ける。従って炉壁と試料の間に温度勾配が生じ, 両者の間に大きな温度差を生ずる。それ故, 測温位置が試料の外にある時は測定温度は試料自身のそれとはかなり異なってくる。この差は加熱速度につれて増大し, また, 試料が発熱反応の場合, 小さくなり, 吸熱反応の場合は大きくなる。Newkirk¹⁶⁾は種々の量の $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用い, 加熱速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で試料温度と炉壁の温度差を測定した。この結果は, この差が 1000°C で $10 \sim 14^\circ\text{C}$ であること, 試料量が 0.2 g の場合, 脱水による吸熱反応が 200°C で 25°C の差をもたらすことなどを明らかにしている。

4. 動力学的解析を行なうための測定上の注意

この10年間にTGは熱分解反応を動力学的に解析するため, とくに盛んに用いられるようになった。これに関

連して実に様々な方法が提案され試みられた。しかし、測定上十分な注意を払っているのは意外に少ない。それでこの点について少しく述べてみたい。こういった動的な方法を用いて反応の解析を行うことには多くの批判がある。この点については、本号の別の箇所でも述べられているので、こゝでは触れない。

(i) まず、試料の温度分布を出来るだけ均一に保つことである。試料は外部から加熱されているので、どうしても試料内に温度勾配を生ずるし、その程度は試料量、試料のバックイング、加熱速度によって増大する。試料内の温度が均一でないと、各部分の反応がそれぞれ異なった速度で進行するので、ある瞬間に観測される反応速度は試料全体の平均的なものに過ぎなくなる。このような観測から得られる動力学的データは意味がないし、また誤まっている。したがって、試料内の温度をできるだけ均一にするため、試料量をできるだけ少く、かつ加熱速度をできるだけ小さくすべきである。

(ii) 次に試料温度が、直接、かつ正確に測定されていることである。また、温度が直線的に上昇することが必要である。これは熱分析による解析法のすべてが温度の完全な直線上昇を前提として導かれているからである。

(iii) は試料近傍のふん囲気の調節である。これはすでに3.2で述べたが、動力学的解析の場合、特に重要である。例えば、脱水反応を考えると、これは、次の過程からなっている。①核の生成と生長、②生長する核同志の融合、③水分子の結晶内拡散、④水分子の結晶端よりの離脱、⑤水分子の粒子間拡散、⑥反応、拡散に伴う結晶格子のrelaxation、Toussaintら¹⁷⁾は、①～④をinner diffusion、⑤をgross diffusionとし、2つに分けている。真の反応は勿論、inner diffusionの過程である。この解析を可能にするためにはgross diffusionの影響をできるだけ少くする必要がある。これはふん囲気の水蒸気圧を厳密に調節したり、真空中にしたりすることによって達成される。例えば、3.2でちょっと触れたカオリナイトの脱水反応はいままでに非常に多くの人々によって解析されている。しかし、脱水の機構に関しては未だ定説がなく、また、動力学的パラメーターの値も非常にばらついている。これは従来の仕事が大気中で、しかも比較的多量の試料を用いて行われており、gross diffusionとinner diffusionを区別することができず、本来の動力学的解析ができなかったことによる。しかし、1960年以後の仕事は、この点に注意を払ったものが多く、反応機構も従来考えられていたn次反応（nは1またはそれに近い）ではなく、拡散によって支配されているという意見が強くなってきた。とくに、すでに述べたようにBrindley¹¹⁾らは水蒸気圧を厳密にコントロールしたふん囲気中で、

カオリナイトの脱水反応を等温法およびTGにより解析し、2次元拡散が反応速度を支配していること、活性化エネルギーは、水蒸気圧が $\sim 10^{-1}$, 6.1×10^2 , 1.7×10^3 , 6.3×10^3 Pa ($\sim 10^{-3}$, 4.6, 13, 47 mmHg)の場合、それぞれ176, 276, 419, 448 kJ/mol (42, 66, 100, 107 kcal/mol) (ただしTGによる値)であることを明らかにした。これは活性化エネルギーが水蒸気圧に依存して大きく変ることを示したものであり、脱水反応の解析にあたって水蒸気圧を厳密に考慮しなければ全く意味がないことを示している。

さらにJohnsonとKessler¹⁸⁾は、カオリナイトの脱水反応を乾燥He気流中で等温法で測定し、試料の粒度分布を考慮にいれて解析した。この結果、得られた活性化エネルギーの値は172 kJ/mol (41 kcal/mol)であり、これはさきのBrindleyら¹¹⁾の得た $\sim 10^{-1}$ Pa ($\sim 10^{-3}$ mmHg)での値、176 kJ/mol (42 kcal/mol)、Holtら¹⁹⁾の真空中での値、182 kJ/mol (43.5 kcal/mol)、さらにWeberとRoy²⁰⁾が $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O}$ に外そうして得た値157 kJ/mol (40 kcal/mol)によく対応している。さらにJohnsonとKessler¹⁸⁾は反応機構に関しては拡散律速の考えに反対している。

(iv) また、いままでのことから判るように、試料の粒度をできるだけそろえる必要がある。粒度が一樣でないと、大きい粒子はおそらくで反応が終わらないので、粒度分布が広いほど反応が早くおそくなり長く続くようになる。²¹⁾従って、TG曲線の形が変わり、これから導かれる動力学的パラメーターも当然変動する。また、試料のバックイングもできるだけ一樣にすることが大切で、これは結果の再現性に大きい影響がある。

いずれにしても、TGやDTAなどの熱分析により、分解反応の動力学的解析を行ない、反応機構を推定しようとするのには、動力学的パラメーターに影響を与える測定上の諸因子の組織的な研究が必要であり、また、他の測定手段、例えば顕微鏡観察、X線解析、赤外吸収スペクトル測定、質量分析、電気伝導度測定などから得られた結果と合わせて総合的に考察する必要がある。

5. おわりに

TGは、時間または温度の関数として重量変化を記録するという、原理的には大変簡単な技法であるため、やゝもすれば安易に考えられ、測定にあたっては、また結果の解釈に際しても、案外、注意が払われていないことが多い。しかし、熱天びんはもともと精密なひょう量機構と加熱変化機構からなる装置なので、この組み合わせからくる障害を取り除くのは容易ではない。TGが古い歴史を持ちながら、いまなお、その装置の改良の努力が続け

られているのは、このことを示すものである。TGの本質は高い定量性にある。これにふさわしいデータを得、これを正確に解釈するためには、熱天びんの機構や測定結果に影響を与える多くの因子について十分の理解が必要であろう。

終りに、多くの貴重な文献を貸して下さった東京大学宇宙航空研究所神戸博太郎教授に深謝する。

参考文献

- 1) R.C. Mackenzie, *Talanta* **16**, 1227 (1969)
- 2) K. Honda, *Sci. Rept. Tohoku Univ.* **4**, 97 (1915)
- 3) H. Saito, *Sci. Rept. Tohoku Univ.* **21**, 37 (1927)
- 4) M. Guichard, *Bull. Soc. Chim. France* **2**, 539 (1935)
- 5) L.L. Berg, *Introduction to Thermography*, Izd. Akad. Nauk. USSR, Moscow (1961); C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam (1953), 2nd ed. (1963); P.D. Garn, *Thermoanalytical Methods of Investigation*, Academic Press, New York (1965); C.J. Keattch, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden and Son, London (1969); P.E. Slade and L.T. Jenkins (eds), *Techniques and Methods of Polymer Evaluation: Vol. 1, Thermal Analysis*, Marcel Dekker, New York (1966); W.W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 1st ed., Interscience, New York (1964)
- 6) T. Daniels, *Thermal Analysis*, Kogan Page, London (1973); A. Blazek, *Thermal Analysis*, Van Nostrand Reinhold, London (1972); W.W. Wendlandt, *Thermal Methods of Investigation*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York (1974)
- 7) A.W. Coats and J.P. Redfern, *Analyst* **88**, 906 (1963); A.E. Newkirk, *Anal. Chem.* **32**, 1558 (1960); J.R. Ingraham, *Proc. First Tronto Symposium on Thermal Analysis* (ed. H.G. McAdie), Chemical Institute of Canada, Toronto **88** (1965)
- 8) A.E. Newkirk, *Proc. First Tronto Symposium on Thermal Analysis* (ed. H.G. McAdie), Chemical Institute of Canada, Tronto **29** (1965)
- 9) E.L. Simons, A.E. Newkirk, and I. Aliferis, *Anal. Chem.* **29**, 48 (1957)
- 10) Mettler Thermal Techniques Series. *Tech. Bull.* T-106
- 11) B.N.N. Achar, G.W. Brindley, and J.H. Sharp, *Proc. Intern. Clay Conf.* 1966, **1**, 67 (1968)
- 12) A. Blazek, V. Cisar, *Silikáty* **3**, 26 (1959)
- 13) 金城紀清, 岩田重雄, *日化誌* **72**, 958 (1951)
- 14) D.A. Powell, *J. Sci. Inst.* **34**, 225 (1957)
- 15) A. Blazek, *Huntnicke listy* **12**, 1096 (1957)
- 16) A.E. Newkirk, *Anal. Chem.* **32**, 1558 (1960)
- 17) F. Toussaint, J.J. Fripaît, and N.C. Gastuche, *J. Phys. Chem.* **67**, 26 (1963)
- 18) H.B. Johnson, F. Kessler, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 199 (1969)
- 20) J.N. Weber, R. Roy, *Am. Mineral.* **50**, 1038 (1965)

Bulletin of Thermodynamics and Thermochemistry ご購読のおすすめ

上記“Bulletin”は、IUPACの物理化学部・化学熱力学および熱化学委員会から、Michigan大学Westrum教授をEditorとして、毎年一回発行されています。発行のおもな目的は、世界の化学熱力学研究者の間の研究成果の相互コミュニケーションをよくすることにあり、また、化学熱力学・熱測定の分野での世界中の研究室の年々の研究成果（とくに未発表のもの）を調査・分類して、毎年の文献リストとともに掲載する年報で、最近は生化学の分野にも力を注いでいます。世界中の研究室から情報提供を受けて、そのほとんどを網羅しており、わが国でも、熱測定学会に設けられたBTT作業グループが、国内の情報収集に全面的に協力しています。また、

索引（物質索引）が完備しているので、きわめて重宝なものであり、この分野の最新の情報を得るためになくはない存在となっています。関係の研究者にとって有用であるので、ご購読をおすすめします。

1974年版（No.17）まで既刊。ミシガン大学出版局に直接注文しても購読できますが、下記にも多少の部数が（バックナンバーも）取揃えてあります。御希望の方には1部4,500円程度（送料とも）でお届けしますので、お申し出下さい。

連絡先： 東京都文京区本郷7-3-1（〒113）
東京大学工学部原子力工学科 高橋洋一