

される予定である(1980年10月)。

文 献

- 1) 最新の訂正版: *Pure Appl. Chem.* **51**, 1 (1979).
- 2) J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.* **51**, 393 (1979).
- 3) 高橋洋一, 本誌, **3**, 102 (1976).

- 4) 高橋洋一, 本誌, **6**, 145 (1979).
- 5) COSSUN, *Bull. Chem. Thermodyn.* **22**, 475 (1979).

(阪大理: 崎山 稔)

第16回熱測定討論会報告

「界面熱力学」ミニシンポジウムについて

昨年盛會裡に行われたエネルギー技術シンポジウムに続き、今年は岡山大学森本哲雄先生のお世話で、界面を対象とした標記シンポジウムが開かれた。世の中で現実に行っている現象のほとんどは、多かれ少なかれ界面が関与する不均一過程であると言っても過言ではない。事実、界面が関わる仕事をしている研究者は多く、その方法論も誠に多岐に亘っている。しかし、「熱」に的を絞ったシンポジウムは余り聞いたことがなかっただけに、今回の企画は意義があったと思う。

二日目の堤和男氏の特別講演「熱測定による固体表面のキャラクターゼーション」は、氏が東大生研で手がけられたカーボンブラックやゼオライトを中心に、固気や固液界面で普遍的に作用する分散力、分極力を非特異的相互作用とし、静電的、化学的および酸塩基相互作用を特異的相互作用として熱測定から推論し、界面のエネルギー状態や官能基などに関するキャラクターゼーションを行うという興味深いものであった。

同講演をはさんで10件の発表があった。活性炭やフッ化黒鉛などの炭素材料、ゼオライト、粘土鉱物、硫化鉍や硫化物ガラス、さらには界面活性剤と対象がバラエティに富んでいたのも前述のことからむしろ当然というべきであろうか。これらのほとんどは固液界面での熱変化をとらえたものであったが、材料化学や触媒化学などの応用に密着した内容が多く、それぞれに興味深かった。終盤で発表されたACカロリメトリー的手法による晶析の研究や、界面活性物質と水の系に関するものにユニークな印象を受けたが、筆者個人の関心に波長が合っていたせいかも知れない。

発表講演終了後に総合討論が行われた。森本理事長、堤氏の話題提供に誘導されて、いろいろ発言があった。表面は構造欠陥の一種として過剰エネルギーをもつだけでなく、完全に清浄な表面を用意するのが厄介なために、現実にはいろんな形でcontaminateされているはずである。表面の薄皮一枚だけが現象に関与するのか、担持触

媒の担体効果のようにbulkの影響も反映するのは難しいが大切な問題である。(CF)_nと、第二ステージインターカレートの(C₂F)_nが同じ外表面をもつと見えて湿潤熱が異なるのも関連して興味もたれた。

各講演ないし討論がどれだけ「熱力学」に収束したか、討論時間が短か過ぎないかななどの問題は残ったが、第1回としては成功といえよう。森本先生が懇親会でおっしゃったように、情報交換の場としての意味も大きいと思った。広島に帰った直後に事務局から本稿を依頼(命令?)された。そうと知ったらそのつもりで聴講したものをと思ったが後の祭りで、皮相な個人的印象になってしまった。お世話下さった先生方には不本意なものに違いないが、お許し頂きたい。(広島大: 服部 信)

第1会場関係

本討論会の会期中丸一日は「界面熱化学シンポジウム」に割り当てられ、シンポジウムについては服部信先生から報告があるのでシンポジウム以外の研究発表について報告する。報告者が常時会場に居たわけでないので片寄ったものになることを始めにおことわりしたい。

第一日目の研究発表は午前の部で生物関係の内容であった。ここ4、5年この分野の発表は多く、討論会でも関心がもたれてきたが、今回はやや件数が減っているが顔ぶれが少しずつ変わってきたところをみるとこの分野で熱測定が幅広く利用されているようで今後の発表が期待できるところである。内容的には新鮮味に欠けるものもあったが、中村氏(阪大理)の発表は熱測定の利用法として興味深いものであった。

特別講演をはさんで午後は生成エンタルピーや溶液関係の発表で顔ぶれがまったく固定化してしまった感が深い。溶液の物性を研究しているグループは他に沢山あるので熱測定に限らず熱力学量を研究している人達の参加ができるように改善できないだろうか。生成エンタルピー関係では阪大熱化学グループの研究が発表されていたが、いつもながらの厳密な測定には感心するところである。阪大には昨年より熱化学施設ができ、種々の装置が

導入されたので今後ますます充実した研究がなされるだろう。

第三日目は装置と高分子関係の講演があった。天谷氏(化技研)のツェナーダイオードを感熱素子とする開発は一昔前サーモモジュールを感熱素子として開発し、現在よく利用されているのに次ぐすばらしいものでないかと思う。素子の形状如何によっては利用価値が非常に高い素子になると考えられる。

高分子関係の最後のセッションは阪工大の講演が聴いたけれど聴衆も少なく、研究室の雑誌会のような雰囲気で見方によれば良くないと思われる。これらの講演は第一日目の講演発表の中に適当にばらまいた方がよいのではないだろうか。その他講演内容から考えて別のセッションに回す方がよいものがあつた。たとえば1108A, 1109Bなどは装置のセッションにまとめた方がよいのではなかろうか。来年のプログラム委員会での検討をお願いする。(阪工大:村上幸夫)

第2会場関係

固相反応・相平衡の分野では8件の報告があり、等酸素分圧(固体電解質応用酸素ポンプと酸素センサーにより決定)TG-EGA曲線によるPr-O系の間接物の相転移研究、同じ系の平衡酸素分圧-組成等温線の酸化還元反応によるヒステリシスの観測と正則溶液モデルによる解釈、Cu-Be析出合金における各析出相のDSCによる時効析出過程の解明、層状化合物 γ -リン酸ジルコニウム層間にn-アルキル基をインターカレートした誘導体の層間アルキル鎖の配列変化による相転移研究、トランスパイレーション法によるCaO(s)+H₂O(g)=Ca(OH)₂(g)の平衡圧測定と関連する熱力学数値の算出、アミノチアジアゾール類の加圧下DSCによる分解熱の測定など種種の興味ある研究成果が発表された。反応熱分析、熱分解、脱水反応および錯体関係の報告は15件をかぞえた。それぞれ特色があり、Na₂SO₄の高温相⇌低温相間の相転移に及ぼすイットリウムの添加の影響、Cr₂O₃-MgO系、

TiO₂-MSO₄系やTiO₂-MCO₃系などの粉体反応の初期過程の熱分析的、動力学的研究、定比V₂S₅相の酸素酸化の熱分析と酸化反応の動力学研究、Dolomite-Kutna-horite系炭酸塩鉱物の熱分解に及ぼすMg²⁺に対するMn²⁺の置換の影響、多くのヒドロキシ炭酸塩の熱分解型式と機構を3種類に分けられることを熱分析、熱力学的検討から明らかにした研究、トリウムの水酸化物や硝酸塩およびウランの硝酸塩の精密な熱分析と生成物の同定による熱分解過程の解明、各種の熱分析手法による亜硝酸ナトリウムの熱分解過程に対する諸因子ならびに酸性度の異なる酸化物共存の影響と動力学的検討、ナフテン酸ジルコニウムの熱分解によるZrO₂生成過程と生成物のキャラクタリゼーション、陽イオン交換体として挙動する結晶性アンチモン酸の交換金属イオンの当量分率の変化が脱水および含水状態に及ぼす影響の研究、希土類硝酸塩二水和物の脱水反応の反応次数と活性化エネルギーなどの測定と反応機構の検討、希土類マロン酸塩水和物の脱水過程と脱水温度のCe~Luまでの増減に対するランタノイド収縮による考察、[Cr(aa)(bb)(cc)]X₂型錯体の各種合成物の熱的性質の比較検討、カロリメトリーによる[CoBr₂(aa)₂]Br型(aa=ジアミン、X=ハロゲン)錯体の相対的ひずみエンタルピーの解明と熱異性化などについて発表があつた。

高温カロリメトリー関係は6件、熱物性測定関係は10件および装置関係は5件などの報告があつた。

紙数の都合で高温カロリメトリーについてのみ簡単にふれるが、M₂Ti₆O₃(Na, K, Rb)の熱伝導率などの測定、NbO₃の1000 K付近の二次転移に及ぼすZrO₂やMoO₃ドーパントの影響、レーザーフラッシュ熱量計によるバナジウム(1~3%酸素固溶)の熱容量測定、カルヴェ型高温熱量計によるセシウム-セシウムハライド系および銅-チタニウム系の混合熱測定と関連する熱力学量の決定、双子型高温熱量計による蓄熱材料としてのNaNO₃-KNO₃系のエンタルピー変化の測定などが発表された。

(東工大:谷口雅男)

第35回カロリメトリー会議に出席して

表記会議は去る8月18日~21日、アメリカ、アラバマ州ユーファウラ湖の湖畔のロッジで開催された。ここはLakepoint 州立公園という牧歌的情緒のあるリゾート地帯に属し、コロンバス空港(ジョージア州)から車で1時間ばかり南西に走った所に位置している。この会議はアメリカ国内の熱測定会議年会であるが、その回数から

もうかがえるように熱測定分野における最も伝統ある会議の一つで、National Science Foundationをはじめ各方面からの援助を受けている。毎年、数カ国から外国人を招待しており、その点では準国際的学会といえる。今年では7カ国からの招待者を含め、約90名が参加した。会議はW.D.Good議長の開会の辞、L.G.Hepler教授