

## 第23回熱測定討論会報告

(広島大工) 服 部 信

本学会主催の第23回熱測定討論会が、例年どおり日本化学会他15学協会に加えて日化の地元支部の主催も得て、10月12日～14日の3日間広島大学総合科学部で開催された。今回は一般講演とミニシンポジウム「無機固体化学と熱測定」を合わせて98件の発表と4件の特別講演が行なわれた。ミニシンポジウム関係は東工大の脇原先生にお願いしたので、ここでは一般講演会の模様だけお伝えする。

第1会場の第1日目は生体高分子のセッションで始まり、主としてDSCを用いた蛋白、多糖類の熱転移や、遺伝子損傷に関連したDNAの研究などが発表された。その間に水分子の作るホスト格子とゲストが形成する包接水和物の生成確認や熱容量に関する発表があり、その後Provence 大 Tachoire 教授、「flow-heat-conduction-microcalorimetry」を両親媒性物質の水溶液に応用する特別講演があった。後半はミクロ化した溶液熱量計による混合熱測定や、二成分溶液系の熱力学に関する発表をはさんで、低温比熱による相転移—ガラス転移の問題、加圧、磁場、極低温環境下での熱測定などの講演があった。中でも3核錯体の話は3日目3202の混合原子価錯体とあわせて、類似物質をインターラーションのゲストに用いている筆者らの個人的興味をひいた。

2日目の第1会場は熱分解のセッションで始まった。この分野は15件の中込みのうち8件はミニシンポの方で発表された。地味な分野であるが機能材料の作製プロセスと関連して今日的な意味は大きい。分解過程と速度解析に大別されるが、いずれも熱測定の他X線、IR、GCなどを使用して情報の十全を期している。偏光顕微鏡による直接観察の併用は無機固体を扱っている者には示唆に富む方法と思われた。この後のMettler社Wiedemann博士の特別講演は、アジアの古代工芸品の考古学における熱分析の応用に関するユニークな話であった。筆者などは2台のプロジェクターで並映される珍しいスライドに目を奪われ、肝腎の熱分析の方がお留守になってしまったのは残念であった。

一方、ミニシンポは2日目午後に終わり、第2会場を一般講演に明け渡した。しばらくそちらを見ることにする。固体熱容量セッションが3日目朝まで続いたが、二次元状態の測定や液晶、サーモクロミック化合物、混合原子価錯体など材料屋には興味深い対象が登場した。このあと高分子—水系、固体高分子、水素結合系と続く。

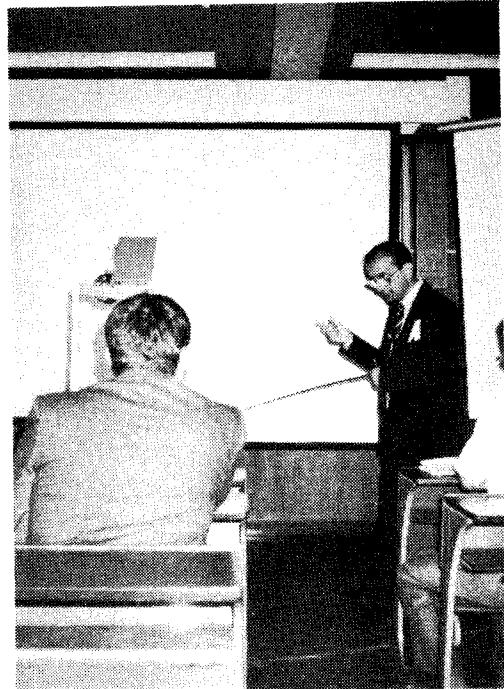


写真-1 講演中のTachoire教授

ここでは液晶のDSC、吸着水の比熱、多孔体のDSCなどを聴く時間を少々得たが、多孔体に関係している者として細孔分布の算出に興味が惹かれた。

さて、第1会場に戻るが、2日目の11時からAachen大Spencer教授の特別講演があった。カロリメトリーによる確かなデータの必要性を強調する密度の高い話であった。2日目の午後は蒸気圧の高い有機物や含窒素化合物などのミクロ燃焼熱測定に関する発表が続いたあと、最終日まで測定法のセッションが—1から—6に分けて行なわれた。詳細に触れる余地はなくなったがセンサーを用いたEGD、TGとFTIRの複合、電極内蔵熱量計などを含む装置の試作開発に関するもの、測定条件の検討などの基本的問題、応用測定等に大別して、19件が発表された。この括り方は初めてのように思われるが、その功罪については各位の評価をお聞きしたい。

13日の懇親会は大学会館ホールで生協請負という質素なものであったが、外国からの客も含め約90名の出席を得て盛会裡に進行できた。今年はLeChatlierが熱分析

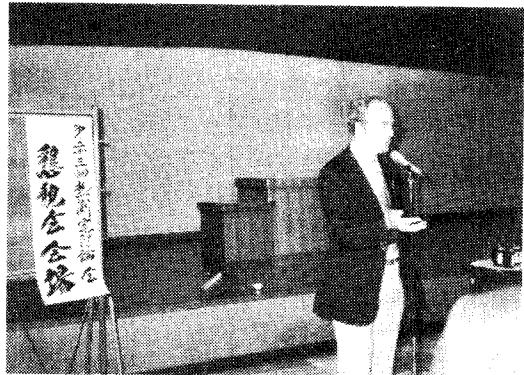


写真-2 Spencer教授の懇親会でのスピーチ

の論文を最初に発表してから丁度100年目の由、それを記念する小沢丈夫氏のスピーチがあった。会期中は幸い好

天に恵まれ、平和公園から宮島まで課外活動に息抜きされた方もあるはず。それも慶賀の至りである。

以上、行事の羅列に個人的印象の断片を加えただけで報告に代えさせて頂きたい。首都圏から西にはずれた広島まで果してどれだけ来てもらえるかと心もとなかったが、予想を上まわり200名を越す登録があった。これが最後の討論会とおっしゃる松本さんにも合格点を頂けて幸いであった。参加者各位のご協力に深謝する。

〔付〕今回の討論会開催にあたり、地元のマツダ財団より多額の助成金を頂戴しました。ここに記して謝意を表します。また、今回の会場が7月下旬の事件現場であったため、展示会関係者をはじめ参加者にもなにかとご迷惑をおかけしたことと思います。しかし、全国規模の学会ということで最大の理解と協力を惜しまなかった総合科学部当局の好意を多として、諒とされんことを願います。

(世話人 服部 信・田中春彦)

## ミニシンポジウム「無機固体化学と熱測定」報告

(東工大工) 脇原 将孝

去る10月12日(月)～14日(水)まで広島大学総合科学部において、第23回熱測定討論会が開催された。ここで今回2日間にわたり設定されたミニシンポジウム「無機固体化学と熱測定」について、筆者の限られた理解と主観に基づいて振返ってみたい。本学会の場合、対称分野が広範であり、取り扱われる物質が非常に多種にわたるため、手法を主体としてミニシンポジウムのテーマが設定されると、自分とは異なる分野で取り扱われる物質に不慣れで、理解しづらく、議論がかみ合わなかったり、質議が少なくなってしまう傾向がある。その意味では今回“無機固体”に限定されたことでこのミニシンポは有意義だったと思われる。

第一日目のカロリメトリーのセクションでは、近年注目されているインターカレーション反応に伴う反応熱が報告された。この反応は電気化学的に強制的に行なわれる場合を除いて一般に遅く、正確な熱測定をするのは困難を伴うが、今回比較的の反応が早い、リン酸ジルコニアへのアミンの導入の熱測定が行なわれた。熱測定のマイクロ化は確実に進んでおり、例えば $TiO_2$ への有機液体の浸せき熱から $TiO_2$ 表面物性が検討された。2g程度

の試料で700°C付近まで測定可能な断熱型熱量計や1000°C付近まで測定可能なCalvet型双子熱量計の開発の発表もあった。またac法による層状化合物 $AgCrS_2$ の熱容量測定、落下型熱量計による半導体材料のIII-V化合物について高温での含熱量の温度関数から、比熱容量、化合物の生成のギブスエネルギーが決定され、この分野での貴重な熱力学データとなった。地球化学的に興味のある輝石型 $MgSiO_3$ のイルメナイト型 $MgSiO_3$ への相転移熱が報告された。従来報告された値は中間相の存在により必ずしも正確でなかったが、今回Calvet型熱量計内へ試料を落下することにより、中間相の生成を考慮する必要がなくなったとの事で、測定法としても興味深い。

熱分析のセクションでは酸化鉄、酸化アルミニウムなどへのエマネーション分析の発表があった。この分析法はDTAなどでは得られない表面近傍の状態変化の情報を与えてくれることから、通常の熱分析との関連において固相反応の解明に役立つだろう。天然ゼオライトの熱安定性について報告があり、含まれる金属の違いにより、非晶質化したり、そのまま構造が維持されたりすること