



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で深謝する。

〔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迷惑をおかけしたと思います。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) 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。ここでは今回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り返ってみたい。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ッションでは、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せ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、今回比較的反応が早い、リン酸ジルコニウムへのアミンの導入の熱測定が行なわれた。熱測定のプロセス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 $700^\circ C$ 付近まで測定可能な断熱型熱量計や $1000^\circ C$ 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。

熱分析のセッションでは酸化鉄、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

が指適された。硫化物の酸化反応，金属箔の硫化反応，水和物の脱水反応の動力学研究では各々酸素分圧，硫黄分圧，水蒸気圧が制御された状態で解析され，より精度の高い考察が加えられるようになった。近藤前会長がよく言われる“熱で測定する”例として2000℃以上まで使用可能なディラトメータによるSiC, Si₃N₄の焼結に伴う収縮曲線が報告された。実用構造材料としての重要な基礎データになるだろう。金属錯体ホストからベンゼンなどが放出される際の活性化エネルギーが熱分析により求められた。

熱分解についてはシュウ酸塩，硝酸塩などの他アルカリ土類メトキシド，希土類化合物など多彩な化合物がその対称となって動力学の考察が加えられていた。

熱力学を前面にかかげた発表として，MALTなどの熱化学データを使用し，二成分系酸化物の相状態図が作成できる例が紹介された。かなり複雑な中間相が存在する場合も対応でき，材料化学への寄与は今後益々重要になると思われる。固体電解質CaF₂を使用し間接的に硫黄の化学ポテンシャルを測定する硫黄センサーは限定されたP_{S₂}範囲では精度の高い熱力学データを与えられと思われ。広い不定比組成を有するVOの熱容量が測定され，従来報告のなかった規則-不規則転移が見出され

たとの報告があった。

ミニシンポの特別講演として東工大の水谷惟恭先生の「セラミックプロセッシングと熱分析」と題するお話があった。各種セラミックスを作る出発原料は熱分解などの手法を使って供給される。原料が得られるプロセスやセラミックス合成のプロセスは多様であり，多くのTG, DTA, DSC曲線の実例に基づき，キャラクターゼーション，構造と相変化などと対応し紹介された。後半は最近の酸化物超伝導体の生成過程など，熱分析の立場に立った詳細な興味深い例を紹介された。

今年は最後に超伝導のセッションが設けられ4件の発表があった。超伝導の確認には，電気抵抗，マイスナー効果の他に臨界点での電子の規則-不規則転移に伴う微量な比熱容量変化測定がある。この測定例が示された。また塗膜の熱分解による超伝導薄膜の作成，酸素の不定比がT_cに大きな影響を与えることから，各種気体雰囲気中でのTG変化などが報告された。来年この分野がどのように展開していくか楽しみである。

おわりにこのミニシンポを直接，間接にお世話下さった広大の服部信先生，田中春彦先生に心からお礼を申し上げます。

IUPAC I. 2 熱力学委員会の活動報告

(阪大理) 菅 宏

第34回IUPAC総会が1987年8月21日～29日ポストン大学キャンパスで行われ，その会期中にI. 2熱力学委員会が3日間にわたって集中的に行われた。この会議，および第33回総会(リオン，1985)，ならびにリスボンで行われた委員会を含めて，簡単な現状報告を試みたい。

(I) グリーンブック付録の改訂作業

ご承知のように，グリーンブック“Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units”の付録IとIVが出版され，我が国では日本化学会標準化委員会より翻訳されて公表されている。この中で標準状態圧力(SSP)を1気圧から10⁵Paへの変更を記述したIVは特に我々に関係が深いので，上記委員会の許可を得て会誌〔熱測定11, 211(1984)〕に再録された。この変更

については，物理化学の他分野からかなりの反論があり，反対意見がくすぶり続けていたので，33回総会で関連委員会の合同討論会が持たれた経緯がある。中には標準圧力と混同していた人もあり，また一度正式手順で決定されたものを簡単には変えられないということで，少なくとも10年間はこの従うということでは決着がつけられた。種々のデータ編纂所では次第に10⁵Paに基づいた再計算が進められており，間違いなく新しいSSPは定着して国際単位系との整合性が良くなるものと期待される。序で乍らSSPの変更によって，種々の熱力学関数がどの程度の影響を受けるかを調べた例がR.D. Freeman教授によって示されたので，それを下表に再録した。気体のギブズエネルギーとエントロピーを除いて，その影響が実験誤差範囲にあることをご認識