硫化物, 硫化鉱物のカロリメトリー

溝 田 忠 人*

Calorimetry of Sulfides and Sulfide Minerals

Tadato MIZOTA

Abstract

This review will be concerned with calorimetry of sulfides and sulfide minerals in order to survey a situation to date of thermodynamic experiments for sulfides. Methods of calorimetry which appeared in reference articles quoted in the present review were briefly explained. About 55 compounds including 33 elements with sulfur were cited in their characteristic points of calorimetry. Phase transition phenomena, if they exist for a calorimetry of a compound, were described in detail. There are few calorimetric measurements using natural sulfide minerals as sample materials. For a better understanding of these valuable minerals, it is strongly desired to produce thermodynamic data for sulfides by various methods of calorimetry capable of executing inspections of the internal consistency among the data.

1. はじめに

硫化鉱物は金属資源に関係する重要な鉱物群であり、鉱物学・鉱床学のみならず有価金属の抽出のための選鉱学、製錬・冶金などの分野においても重要な研究対象である。硫化物は比較的低い温度で相変化を起し易く、高温で硫黄蒸気圧が高いという特徴を持ち、カロリメトリーにも独特の工夫が必要な場合が多い。本報告は硫化鉱物のカロリメトリーについて概括する予定であったが、調べてみると硫化鉱物の研究は数少なく合成硫化物や鉱物としては存在しない化合物の研究が大部分であった。鉱物工学的応用にとっては鉱物に限ることがかえって不自然であるし、カロリメトリーとしては硫化物全体についての知識が必要である。従ってここでは鉱物に限ることなくカロリメトリーを扱うこととした。しかし、文献入手が困難な場合もあり、またデータを掲げることも不可能である。幸いなことに、近年熱力学データベースが作られ利用できるようになって来た。例えば横川、山内を中心に作成されたデータベース **MALT***(**M**aterial-oriented **L**ittle **T**hermodynamic data for personal computers) には3018種の無機化合物の高温までのデータが収録され硫化物を網羅している^{110,111,112)}。これはパーソナルコンピュータ (FM-16β 又は PC-9801 シリーズ) のディスクセットで供給される。鉱物工学用熱力学データ集としては U. S. Bureau of Mines の Pankratz,

1987年1月10日受理

* 山口大学工学部資源工学科(755 宇部市常盤台)

Department of Mining and Mineral Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University
(Tokiwadai, Ube 755)

Stuve and Gokcen(1985)が353頁に及ぶデータを収録しており利用できる⁷⁴⁾。カルコゲナイドではMills (1974) のデータ集がある⁵⁷⁾。これらのデータベース等からはデータソースも検索できる。硫化物の相平衡に関連して Graig and Scott(1976)はFe, Zn, Cu, Ni とSの種々な組合せについて熱力学データをまとめギブスエネルギーの温度変化, 平衡定数を与えている²⁶⁾。

本報告では, まず文献に現われた硫化物のカロリメトリーの手法について述べ, 次に硫黄と化合する元素を周期律表の各族ごとにまとめてそれらの硫化物, 硫化鉱物のカロリメトリーを紹介する。特に相転移の存在するものについては幾分詳しく記述し特色を持たせるよう考慮した。

2. 硫化物のカロリメトリーの手法

硫化物は高温下でS蒸気圧が高く, ガスに腐蝕性があるので珪酸塩や酸化物と違った測定上の難点があるが, そのことが特有な手法を生み出している。以下に本報告のために調査した硫化物のカロリメトリーに適用されている方法を分類し簡単に説明する。装置・手法の詳細については日本化学会編「新実験化学講座2, 基礎技術1, 熱・圧力」⁶⁸⁾にまとめられている。金属関係における熱測定装置については板垣・矢沢(1977)³⁵⁾, 高温下の複雑冶金物質の熱測定については板垣(1983)³³⁾に詳しい。

2.1 温度変化に伴うエンタルピー差の測定

試料に相変化のないとき T_1 から T_2 への温度上昇に伴って試料の吸収する熱 q は:

$$q = H^\circ(T_2) - H^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1)$$

ここに $H^\circ(T_1)$, $H^\circ(T_2)$ は試料の T_1 及び T_2 の温度におけるエンタルピー(右肩の $^\circ$ 印は1気圧下を示す)。 C_p は試料の定圧熱容量である。 T_1 と T_2 の間に等温的相変化が存在する場合は式(1)の積分を転移点(T_t)で分けて各相の安定領域内で行った後加算し, 転移のエンタルピー変化, $\Delta H_t^\circ(T_t)$, を加える。本報告では単に温度変化に対応するエンタルピー差は $H^\circ(T_2) - H^\circ(T_1)$ のように書き, 化学反応や相変化に伴うエンタルピー変化は ΔH° のように Δ 記号をつけて区別する。エントロピー, ギブスエネルギーについても同様とする。二次相転移のような等温的でない転移については C_p の異常とみなし(1)式をそのまま計算できる。

ドロップカロリメトリー: 落下型熱量測定とも呼ぶ。高温(T_2)に熱した試料を低温(T_1)に保った熱量計中に落下させる時に解放される熱量を測定する。 T_2 と T_1 の温度の高低は逆でもよい(transposed temperature drop calorimetry)¹⁰¹⁾。硫化物試料では高温下でのS蒸気の離散を抑えるためシリカガラスなどの密封容器に封じて測定される³⁴⁾。 T_1 と T_2 の間で相変化のある時は転移エンタルピーも含んで測定されるが, 高温型が準安定相として残る場合には相の確認が必要であり後述する溶解カロリメトリーとの併用も必要となる。熱量計の部分は恒温型又は恒温壁型熱量計などが用いられる⁶⁸⁾。硫化物の測定には銅ブロック型がよく使われている。

* 日本熱測定学会熱力学データベース作業グループ作成。(株)科学技術社発売

2.2 反応のエントルピー測定

化学反応熱を測定する方法であり、標準生成エンタルピー、 ΔH_f° 、即ち 298.15 K (25°C)、1 気圧下で安定な元素からの反応によって生成する化合物の生成エンタルピーの決定に不可欠である。反応熱カロリメトリーについては崎山(1986)の総説がある⁸⁶⁾。

溶解カロリメトリー：物質を酸などの溶媒で分解・融解する時の熱を測定する。融解後の成分の熱力学的性質が既知ならば化合物の熱データを求めることができる。熱量計は恒温壁双子型又は断熱型などである。硫化物を完全に溶解できる溶媒は少ないが塩酸¹⁾や酸性臭素水⁸⁷⁾などを用いた例が報告されている。

ボンベカロリメトリー：試料を密封容器(bomb)中で O_2 , F_2 などのガスと燃焼させた時発生する熱を測定する。燃焼生成物の熱データが既知ならば試料の熱データが得られる。元素を燃焼させれば直接酸化物、フッ化物の生成エンタルピーが決定できる。硫化物では、 F_2 ガスを用いた例がある⁶⁹⁾。

2.3 熱容量測定

温度変化のエントルピー測定と原理的には同じであり微分型エンタルピー測定と考えられる。

(1)式において $T_2 - T_1$ を小さくするとその間で C_p が一定とみなせて：

$$\frac{H^\circ(T_2) - H^\circ(T_1)}{T_2 - T_1} \doteq \frac{dH^\circ}{dT} = C_p \quad (2)$$

と表わせるので C_p を測定することになる。等温的相転移など潜熱の測定もできる。

準断熱型熱量計：U. S. Bureau of Mines の Anderson はこの型の装置を用いて 1930 年代から硫化物の低温熱容量を数多く発表している。ルーツは古く Nernst の研究室の Eucken (1909) により開発され改良が重ねられた (Gibson and Giauque, 1923²³⁾ ; Millar, 1928⁵⁶⁾)。試料とその周囲の温度をほぼ同じにし熱の逃げを小さくし、その後試料の温度をわずかに上昇させる。熱のリーク量を Newton の冷却式に従い算出し、試料の吸収した熱と上昇温度を測定すれば C_p が算出できる。きわめて断熱状態に近いが熱リークを定量するので準断熱型 (quasi-adiabatic type) と呼ばれる。この装置を用いて正確なデータを出すには大量の試料が必要で、硫化物試料では 200–300 g 程度用いられている例が多い。

断熱型熱量計：熱量計の中心に置く試料をヒータ線からのジュール熱で加熱し温度を上昇させる。その間、周囲の断熱シールド壁を試料と同一温度に保つよう制御する。この結果断熱状態が達成され試料に加えたジュール熱のすべてが試料の温度上昇に使われたことになり (2) 式によって C_p を決定できる。低温の C_p 測定は現在ではこの方法が主流である。高温、特に 600°C 以上では断熱制御が難かしくなるといわれている。日本では長崎・高木(1948)⁶⁵⁾、平原(1951)²⁹⁾などにより高温断熱型の自動化が古くから行われている。断熱法についての長崎・前園(1965)⁶⁶⁾の解説がある。最近 2~3 g 程度の比較的少ない試料で 700°C まで自動化された装置が作られている^{58, 59, 60)}。低温域では 0.5 cm³ 程度の試料で精密な測定が可能となっている⁵⁵⁾。温度変化に伴って連続的に C_p の測定ができ転移に伴う熱容量の異常や二次転移の C_p プロファイルなどの測定に最も適した方法である。

示差走査型熱量計 (DSC)：DTA は試料と比較物質の温度差を検出するが DSC ではその温度差

を打消すジュール熱を供給できるようにしてある。供給した熱量を直接測定するような装置を熱量補償型 DSC という。DTA, DSC 装置の解説は、例えば中川・市原(1980)⁶⁷⁾ などがある。定量 DTA もしくは熱流束 DSC と呼ばれるものもある。これらはいずれも比較物質との相対測定を行うので熱量の絶対値の決定には難点もあるが 10 mg 程度の少ない試料で測定できるので鉱物の定量的熱測定に用いられる例が増している。硫化物では As-S 系¹⁰⁾、キューバ鉱の転移熱測定⁸²⁾、FeS₂(黄鉄鉱)について DSC と断熱型熱量計との比較⁶²⁾ などが行われている。

2.4 ギブスエネルギー測定法(平衡測定法)

分圧測定法：硫化物では S 分圧測定や H₂S/H₂ ガス平衡測定に種々の工夫がされている。FeS と H₂S/H₂ 平衡を例に原理を示すと：

ここに (s), (g) はそれぞれ固相, ガス相を示す。(3) 式の反応の平衡定数 K_r は：

$$K_r = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \quad (4)$$

(4) 式の K_r と反応のギブスエネルギー変化は、

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_r \quad (5)$$

このように平衡定数測定は ΔG° の測定と同価である。次に平衡定数の温度変化を測れば van't Hoff の関係により反応のエントロピー変化は：

$$\Delta H^\circ = R \cdot d \ln K / d(1/T) \quad (6)$$

反応のエントロピー変化は：

$$\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T \quad (7)$$

以上のように (3) 式の $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ 即ち分圧を知ることにより反応の熱力学データが得られる。

Scott (1976) は S の活量測定法を簡潔にまとめている⁸³⁾。それらは、S_{L-V} Buffer 法、露点法、混合ガス (H₂S/H₂ など) 法、エレクトラムターニッシュ法、磁硫鉄鉱インディケーター法及び電気化学的方法である。これらの中で後述する電気化学法を除いて熱力学データとして、より定量的測定が可能なのは H₂S/H₂ 混合ガス平衡法と思われる。正確な平衡分圧測定のため放射性 S³⁵ をシンチレーションカウンターで定量したり²⁾、S 蒸気の紫外分光法による測定なども行われている⁷⁵⁾。

高温ではガス相に種々の成分が利用できる。例えば SiS, SiS₂ の熱データを求めるため、

のような反応を用いた、即ち熱力学データの良く知られた ZnS との反応を利用した⁸⁴⁾。

ヌッセン (Knudsen) 法：小さな孔 (オリフィス) のある容器に硫化物を入れ高温で解離した蒸気の流出成分組成とその量を定量し解離平衡などを調べる。流出ガスを質量分析したり¹⁶⁾、ねじりバネで流出量を測定したりする⁶⁸⁾。

電気化学的方法：金属もしくは硫化物と S との反応は酸化・還元反応であり、その反応を利用した可逆電池の起電力を測定することにより反応のギブスエネルギー変化を知ることができる。例えば Ag₂S の生成反応：

に関しては、銀及びS蒸気電極を用いて次のような電池を構成することができる：

溶融塩電解質として 490–860°C で KCl–NaCl 混合物を用いている¹⁰³⁾。

硫化物の反応系に、

なる反応を加えて酸素を関与させ、酸素固体電解質として有効な安定化ジルコニアを用いて電池を組むことができる。以下、この方法を電気化学(ZrO₂)法と表わす。MoS₂に関する研究^{52, 88, 91)}を例にとると、反応式は：

このとき電池構成は：

可逆電池の起電力を $E(V)$ とすると反応(13)のギブスエネルギー変化は：

$$\Delta G^\circ = -nFE \quad (15)$$

ここに、 F ：ファラデー定数(96487 J·V⁻¹·mol⁻¹)、 n ：電気化学等量数、(13)の反応では $n=12$ 。 E の温度変化を求めれば $\Delta G^\circ(T)$ が求まり式(5)、(6)、(7)などを用いて熱力学関数を求めることができる。

3. 硫化物及び硫化鉬物のカロリメトリー

Sと化合する元素を周期律表の族ごとにまとめ硫化物のカロリメトリーを紹介する。個々の熱力学データは原著やデータベースにゆずり、ここでは研究の目的、特徴、現状について概観する。相転移に関する記述を幾分詳しくし特色を持たせたつもりである。単位はSI単位系に従い温度及び熱量の単位はそれぞれK及びJに統一した。最近の論文を除いて°C及びcal単位の使用が多かったが、25°C=298.15 K及び1 cal=4.1840 Jにより換算した。標準状態における温度298.15 Kは簡単のため298 Kと略記した。IA族は省略する。

IIA 族

MgS, CaS, SrS, BaS：SrS及びBaSは硫酸塩からSr, Baを生産する過程の中間生成物として生じる。準断熱型熱量計により50–298 Kの間の C_p を求め、それまでの熱データ^{3, 85)}を用いて生成エントロピー ΔS_f° 、生成エンタルピー ΔH_f° 、生成ギブスエネルギー ΔG_f° を与えている⁴⁵⁾。

IVB 族

TiS₂：準断熱型熱量計による $S^\circ(298 K)$ は Todd and Coughlin(1952)¹⁰⁴⁾ と最近の Beyer(1983)⁸⁾ の値はそれぞれ78.37及び78.21 J·K⁻¹·mol⁻¹であり0.2%の差で良く一致している。ドロップ法により420 Kに C_p の異常が報告された¹⁰⁴⁾が後にDSC法による検討でこの異常はTiS₂の合成の際表面吸着した微量のSのいたずらであろうと推定された⁶³⁾。

VIB 族

MoS₂, Mo₂S₃, WS₂：輝水鉛鉱(MoS₂)は高温下で使える潤滑剤として利用され比較的良く研究され

ている。低温カロリメトリー⁵⁾、 MoS_2 、 WS_2 の 800–1,200 K での電気化学 (ZrO_2) 法の研究がある^{52, 88, 91)}。 MoS_2 の電気化学法については、(13), (14) 式に反応及び電池構成を示した。またフッ素ボンベカロリメトリーにより MoS_2 の研究が行われた。反応は：

である。電気化学法とフッ素ボンベ法について求められた $\Delta H_f^\circ(\text{MoS}_2, 298 \text{ K})$ の値を比較するとそれぞれ $-(278 \pm 2.26)^{91)}$ 及び $-(272.9 \pm 5.0)^{69}) \text{ kJ/mol}$ であり測定法の違いにもかかわらず良く一致している。ドロップ法により MoS_2 及び Mo_2S_3 のカロリメトリーも行われている²⁰⁾。

VII B 族

MnS：準断熱法により 50–300 K で C_p が測定され 147 K に C_p の屈曲を見出した³⁾。磁気的転移と思われる。ドロップ法で 1900 K までの熱測定が行われた¹⁴⁾。HCl-溶解カロリメトリー及び電気化学 (ZrO_2) 法による $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})$ はそれぞれ $-(213.4 \pm 0.8)^{1)}$ 及び $-(214.05 \pm 0.84) \text{ kJ/mol}^{52)}$ と一致している。電気化学 (ZrO_2) 法では 1123–1373 K⁵²⁾ 及び 896–1208 K⁸⁹⁾ の測定が行われ

の反応のギブスエネルギー変化の温度依存性が求められている。

VIII 族

FeS, Fe_{1-x}S ：準断熱法により Anderson は FeS について 50–300 K で C_p 測定を行い、この温度範囲に相転移はないが 300 K 近くに C_p の異常な高まりがあり、より高温側での転移の存在を予測した³⁾。後にドロップ法により 411 K に転移が見出された。さらに高温の 598 K にも転移があり、それぞれ $\Delta H_t^\circ(411 \text{ K}) = 2385 \text{ J/mol}$ 及び $\Delta H_t^\circ(598 \text{ K}) = 502 \text{ J/mol}$ であった。1457–1467 K の間で融解前駆現象を示し融解エンタルピー $\Delta H_m^\circ(1467 \text{ K}) = 32.43 \text{ kJ/mol}$ である¹⁴⁾。Takeuchi *et al.* は高温用及び低温用の断熱型熱量計を作製し、黄銅鉱、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱などの 93–900 K 程度までの測定を行っている¹⁰⁰⁾。磁硫鉄鉱は 93–673 K で産地の異なる 5 試料について C_p の測定を行い 493–513 K 付近と 589–599 K 付近の転移を認めている。後者は産地の違いによって C_p の異常のパターンが大きく異っている。組成が特定されていないので不明な点もあるが MC 型→1C 型への転移と考えられよう。 $\text{FeS}_x(1.00 \leq x \leq 1.12)$ の合成された試料で Hirone *et al.* (1954) は断熱型熱量計による 593 K の転移を報告しフェリ磁性のスピンの order-disorder 転移としている⁸⁰⁾ が、これも現在の知識からすれば MC→1C 転移と思われる。また彼らは化学量論に近い合成の $\text{FeS}_{1.00}$ – $\text{FeS}_{1.07}$ について組成依存のある転移を報告している³¹⁾。極めて詳細な実験であり、その後の知識からすれば FeS と Fe_{1-x}S の混合物の六方型 2C (troilite)→1C 転移を示すものである²⁶⁾。

ドロップ法ではシリカガラスに封入した試料により Fe, S を含む製錬過程のマットの 1473–1523 K における物理化学的性質の研究が行われている³⁹⁾。その他、電気化学 (ZrO_2) 法による $0.9 \text{ Fe}(\text{s}) + 0.5 \text{ S}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_{0.9} \text{ S}(\text{s})$ の反応の熱力学的研究があり⁸⁹⁾、エレクトラムターニッシュ法では FeS–S 系の $f\text{S}_2$ 測定に基づいて磁硫鉄鉱中の FeS の活量が 598–1016 K で求められている¹⁰⁵⁾。

FeS_2 (黄鉄鉱, 白鉄鉱)：これらの鉱物の安定関係、生成条件に関しては化学分析や合成実験などを用いて多くの議論がなされて来た²⁸⁾ Grønvold and Westrum はカロリメトリーにより以下のような結論を得た²⁸⁾。5–780 K にわたり低温及び高温用断熱型熱量計により天然の黄鉄鉱及び白鉄鉱

約 130 g を用い C_p を測定した。0–700 K の間すべてにわたり白鉄鉱の C_p が黄鉄鉱のそれ²⁷⁾よりわずかに大きく、700 K において白鉄鉱→黄鉄鉱転移が発熱的に起った。 $\Delta H_t^\circ = -(4.39 \pm 0.21) \text{ kJ/mol}$ であり、これらの結果から白鉄鉱は黄鉄鉱に比べてすべての温度域で準安定相と考えられる。

従ってその存在は kinetic な要因によると説明された。298.15 K における ΔG_f° は黄鉄鉱及び白鉄鉱についてそれぞれ、 $-(162 \pm 2)$ 及び $-(159 \pm 2) \text{ kJ/mol}$ とわずかな差である²⁸⁾。FeS₂ についてはその他に準断熱法 (55–300 K)⁵⁾、ドロップ法 (298–1000 K)¹⁴⁾ の測定がある他、DSC により 100–800 K で精密な C_p 測定が行われ断熱法の値²⁸⁾と比較されている⁶²⁾。

Co_{1-x}S, Co₄S₃, Co₉S₈, Co₉S₄ : H₂S/H₂ 混合ガス平衡法により相平衡の研究が行われ^{51, 82)} Co-S 系の反応の ΔG° , $\log P_{S_2}$ を求め、それらに基づいて欠陥席の熱力学的性質が論じられた⁵¹⁾。

電気化学 (ZrO₂, 860–1104 K) 法により、

の熱力学的研究がなされた⁹⁰⁾。

CoS_{0.89}, CoS_{1.33}, CoS₂ : 5–300 K で断熱型熱量計を用いて C_p 測定が行われ、同時に酸性臭素水溶液により CoS_{0.89} の溶解カロリーメトリーが行われた⁹⁸⁾。しかし CoS_{1.33}, CoS₂ は溶解不完全で測定されなかった。CoS₂ は 110–130 K に非等温的相転移 $\Delta H_t^\circ = 1167 \text{ J/mol}$ が見られた⁹⁸⁾。

Ni-S : H₂S/H₂ 混合ガス平衡法により Ni_{1-x}S, Ni₆S₅, Ni₃S₂, NiS の各相の熱力学データを得た^{51, 88)}。

Ni₃S₂ : ドロップ法により 298–1197 K の熱データを得た、また DSC 法も併用して研究され、相転移は $\Delta H_t^\circ (834 \pm 1 \text{ K, hex} \rightarrow \text{cub}) = 55.73 \text{ kJ/mol}$ であった¹⁷⁾。その他、NiS, Ni₂S₃ について 50–298 K の準断熱法による C_p の測定¹⁰⁸⁾、Ni-S 系の H₂S/H₂ 混合ガス平衡及び S₂ 分圧測定による研究がある⁵¹⁾。

Fe_{4.5}Ni_{4.5}S₈ (ペントランド鉱) : 二重壁を持つ反応熱量計により合成ペントランド鉱と Zn 金属の反応熱を測定し熱力学データを得た⁹⁵⁾。反応は：

である。ZnS のように熱データが正確に知られている場合にはこのような反応を利用して熱化学解析を行うことができるが、反応生成物に合金相のような固溶体が形成されていないかどうかの検証を十分行う必要がある。

PtS : 組成が必ずしも明確でないが Pt で飽和した PtS の電気化学 (ZrO₂) 法による 1123–1373 K での $\Delta G_f^\circ(T)$ が求められている⁵²⁾。

IB 族

CuS, Cu_{2-x}S, Cu₂S : 低温の C_p 測定 (55–300 K) は CuS, Cu₂S について Anderson によって行われているが⁴⁾、5–310 K で断熱型熱量計により再度測定された¹⁹⁾。同時に常温–1600 K まで銅ブロックを用いたドロップ法により研究された¹⁹⁾。Cu₂S の相転移は $\Delta H_t^\circ (376 \text{ K, mono} \rightarrow \text{hex}) = 3.62 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_t^\circ (720 \text{ K, hex} \rightarrow \text{cub}) = 1.17 \text{ kJ/mol}$ 、後者は転移速度が遅くヒステリシスを示す⁷⁾とされているが、このドロップ法では平衡時間が十分に長いのでヒステリシスの影響は問題にならない。1400 K で分解溶融し $\Delta H_m^\circ = 12.84 \text{ kJ/mol}$ である。

反応のエンタルピー測定では Stuve が, 2.5 M HBr 水溶液に 1 M $\text{Br}(\text{Br}_3^-)$ として存在を加えた酸性臭素水溶液を用いた溶解カロリーメトリーを開発し CuS に適用した⁹⁷⁾. その溶解反応は:

$\text{CuS}(\text{c}) + 4\text{Br}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{Br}^- + 8\text{H}^+$ である. この反応は次の二段階の反応からなる:

40°C では反応(16)は十分速く, 約 10 分で完結するが, 生成物の $\text{S}_2\text{Br}_2(\text{l})$ が重い油状の物質としてカロリーメーターの容器の底に沈み反応(17)が終るには約 2 時間もかかる. しかし, 硫化物に有効な溶媒は得難く, この酸性臭素水溶液は次の硫化物に適用可能とされた: Cu_3AsS_3 , NiS , Ni_3S_2 , PbS , HgS , CdS , AsS , Cu_5FeS_4 , CuFeS_2 , $\text{ZnS}(\text{sph.}, \text{wurtz.})$, CuS , Cu_2S , CeS , FeS . しかし MoS_2 及び Ag_2S は溶解できなかった⁹⁷⁾.

$\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合ガス平衡法を精密天秤と組合せ Cu_{2-x}S (方輝銅鉱)固溶体の研究が行われ高温における反応:

の $\Delta G^\circ(T)$ が求められた. 従来不定比性によって解離圧の説明ができなかったが, イオン結晶モデル中の S^{2-} , Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^0 , 及び中性欠陥の存在を仮定することにより説明された⁶⁴⁾. 同様の手法で 681–791 K の熱重量分析により Cu の活量を $\text{Cu}_y\text{S}(y \sim 2)$ の組成の関数として求めた⁷⁶⁾. 一方, 立方型 Cu_{2-x}S の Cu 欠陥の性質について同じく $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合ガス平衡法による研究が行われ^{78, 79)}, Cu_{2-x}S は本質的に Cu_2S と CuS の混合物であるとの報告もある⁷⁸⁾.

CuFeS₂(黄銅鉱): ドロップ法により 298–1050 K において合成黄銅鉱の熱測定を行いデータをエンタルピー関数 $[H^\circ(T) - H^\circ(298\text{ K})]/(T - 298\text{ K})$ によって表現し一次相転移 $\Delta H_t^\circ(830\text{ K}, \text{tet} \rightarrow \text{cub}) = 10.06\text{ kJ/mol}$ 及び二次相転移 (930 K) を認めた⁷⁹⁾. 後者は反強磁性の Néel 点であると考えられているが, エンタルピー測定からは一時転移の可能性もあり, 磁気的研究が望まれる.

最近, Robie *et al.* (1985) は準断熱型熱量計により黄銅鉱の C_p を 6.3–303.5 K にわたり測定し絶対エントロピーを正確に求め, これに基づいてこれまでの黄銅鉱の熱力学データの評価について興味深い議論をしている⁸¹⁾. 即ち Johnson and Steele (1981) はフッ素ボンベカロリーメトリーにより $\Delta G_f^\circ(\text{CuFeS}_2, 298\text{ K}) = -173.4\text{ kJ/mol}$ とした³⁸⁾. しかし, $(\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}_2 + \text{FeS})/2$ 即ち輝銅鉱, 黄鉄鉱, トロイリ鉱の組合せによる生成ギブスエネルギーはこの値より 3.3 kJ 小さくなり常温下では黄銅鉱が不安定ということになる. 測定の不正確さが $\pm 9\text{ kJ}$ あるとはいうものの知られている相関係や天然の事実とは逆になってしまう. これは $\Delta G_f^\circ(\text{CuFeS}_2)$ の算出に当って $S^\circ(\text{CuFeS}_2)$ の推定値が用いられた為であった. Robie らは自らの $S^\circ(298\text{ K})$ を用いて再計算を行い $\Delta G_f^\circ(\text{CuFeS}_2, 298\text{ K}) = -(193.9 \pm 1.6)\text{ kJ/mol}$ を得てこの矛盾は解消した⁸¹⁾. 最も重要かつ産出も多い硫化鉱物の黄銅鉱にして最近の議論がこの段階であるという事は硫化鉱物のカロリーメトリーがいかに不十分を示している.

CuFeS_{2-x}(立方型): 硫黄分子紫外吸収分光法を応用し $\text{CuFeS}_{2-x}(x=0.1-0.3)$ の S 平衡圧及び分子種を検討し, CuFeS_{2-x} の $\Delta G_f^\circ, \Delta S_f^\circ$ を 800–1000 K で求めた. また結果を統計熱力学的に検討

し Cu と Fe が閃亜鉛鉱型結晶構造の各席に無秩序分布している可能性を論じている⁷⁵⁾。

Cu₅FeS₄(斑銅鉱)：ドロップ法により一次相転移 $\Delta H_t^\circ(485\text{ K})=5.98\text{ kJ/mol}$ 及びそれまで報告のない 540 K での二次転移を見出している。これは磁気転移の可能性がある⁷⁸⁾。Morimoto and Kullerud (1961) は X 線的研究により tet→cub 転移点を 501 K と報告したが¹⁶⁾、この研究によると 485 K であり差が大きい。組成の違いによるのか、ドロップ法による測定の際、立方型が正方形の低温相に混入していた疑いもある。 $\Delta G_f^\circ(\text{Cu}_5\text{FeS}_4, 298\text{ K})$ が黄銅鉱の絶対エントロピーの決定と反応：

の熱力学解析により $\Delta S_f^\circ(\text{Cu}_5\text{FeS}_4, 298\text{ K})$ と共に算出されている⁸¹⁾。

CuFe₂S₃(キューバ鉱)：DTA 及び DSC により 523–543 K 近くに直方→立方転移が報告されており DSC 法で $\Delta H_t^\circ=16.4\text{ kJ/mol}$ と測定された³²⁾。少ない試料で測定可能な断熱型熱量計によって室温 –588 K までの C_p 測定により $\Delta H_t^\circ=16.6\text{ kJ/mol}$ がえられ、DSC の結果とよく一致した⁵⁹⁾。この転移は転移速度が遅く非可逆的で一担立方型になると徐冷しても直方型(低温型)にはもどらない。立方型 CuFe₂S₃ の C_p 測定により、443–573 K の広い温度領域にわたり C_p の異常な高まりが見出され、Cu 及び Fe の結晶内の動きに関連した転移と考えられる⁵⁹⁾。直方型キューバ鉱はフェリ磁性を示し低温域の C_p 測定にも興味があるが、現在まで DSC による 100 K 以上の測定³²⁾ しかされていない。立方晶系型は Cu–Fe–S 系の iss との関係で高温及び低温の熱測定が望まれる。またキューバ鉱は未だ合成に成功した例がなく興味がつきない。

Ag₂S：古く理研の木村(1934)は示差気体膨脹計(diferencial gas dilatometer)を用い Ag₂S の直方→立方転移の $\Delta V(448\text{ K})=0.00065\text{ cc/g}$ と求めた。同時に電気化学的に可逆電池：

の起電力を 293–308 K で測定した⁴²⁾。反応は：

である。これをもとに Ag₂S の生成反応：

の $\Delta G_f^\circ(298\text{ K})=-39.92\text{ J/mol}$, $\Delta H_f^\circ(298\text{ K})=-31.811\text{ J/mol}$ を得た。起電力の温度変化より

$$(\text{d}E/\text{d}T)_{298} = -8.291 \times 10^{-5}\text{ V/K}$$

が得られ、これより次式により(18)の反応のエントロピー変化を求めることができる：

$$\Delta S^\circ = nF(\text{d}E/\text{d}T) \quad (20)$$

(20)式により $\Delta S^\circ(298\text{ K})=-16.00\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を得る。反応(18)の他の物質の $S^\circ(298\text{ K})$ の値を用いると $S^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, 298\text{ K})=144.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と計算される。Walsh *et al.*(1962) は Ag₂S のエントロピーを比較しているが¹⁰⁷⁾、それらは、電気化学法により 141²⁴⁾ 及び 142 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、断熱型熱量計による 13–300 K までの C_p 測定による絶対エントロピーから 143.5 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¹⁰⁷⁾ となっており木村の値が極めて正確なものであることがわかる。高温の電気化学的方法は、電池(11)を用いる方法で 763–1113 K の測定が行われている¹⁰⁸⁾。

断熱型熱量計による 323–673 K における C_p 測定により単斜(β)→立方(α)転移 $\Delta H_t^\circ(450\text{ K})=3.97 \pm 0.42\text{ J/mol}$ を得た。組成が化学量論値からずれると転移エンタルピーの大きさも変化する。

より高温に転移 $\Delta H_t^\circ(623\text{ K})=2.51\pm0.42\text{ J/mol}$ が見出された。この転移は $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ の order-disorder 転移らしく、完全にアニールすると(温度不詳)潜熱は消失する。Ag が 1 mol% 過剰な組成のものにはこの転移は見られない⁷⁷⁾。Barton は Ag-Au-S 系の平衡研究において DSC 法により $\Delta H_t^\circ(\text{III}\rightarrow\text{I } 450\text{ K})=3.97\text{ kJ/mol}$ としている⁸⁾。

熱電冷却(thermoelectric cooling)への応用という目的で Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te の 13–300 K の C_p を断熱法で測定した Walsh らは 20 K におけるこれらの C_p の値が、それぞれ 18.2, 14.7, 13.2 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と異常に大きいことに注目している¹⁰⁷⁾。

銅ブロック・ドロップカロリメトリーによる 1273 K までの測定が行われており Ag_2S の相転移について $\Delta H_t^\circ(\alpha\rightarrow\beta, 449\text{ K})=3.93\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_t^\circ(\beta\rightarrow\gamma, 859\text{ K})=0.502\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_m^\circ(\gamma\rightarrow\text{l}, 1103\text{ K})=7.866\text{ kJ/mol}$ が与えられている¹⁰⁸⁾。二重断熱式熱量計による 623–1123 K での $\text{Ag}_2\text{S}\text{--}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系の測定では $\Delta H_t(859\pm2\text{ K})=0.83\pm0.03\text{ kJ/mol}$ とされた⁴⁹⁾。研究者により相の命名法も統一されておらず、高温での転移熱の値にも大きく異なるものがある。

IIB 族

ZnS(閃亜鉛鉱, ウルツ鉱): 5–320 K での低温断熱型熱量計による測定で 298 K におけるエントロピーが求められ閃亜鉛鉱, ウルツ鉱それぞれ 58.66 ± 0.08 及び $58.83\pm0.17\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ となり測定誤差を考慮すると両者の区別は困難であった⁹⁶⁾。その他, 合成 ZnS , $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ のドロップ法による 400–800 K における熱含量 [$H^\circ(T)-H^\circ(298\text{ K})$] の測定⁷²⁾, HCl 溶解カロリメトリーによる $\Delta H_f^\circ(298\text{ K})$ の測定¹⁾, 電気化学 (ZrO_2) 法による $\Delta G^\circ(T)$ の測定^{52, 87, 92)} がある。閃亜鉛鉱→ウルツ鉱転移については Kapustinskii and Chertsova は $\Delta H_t^\circ(\text{sph.}\rightarrow\text{wurtz.}, 1293\text{ K})=13.34\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ としている⁴⁰⁾が, 高温のギブスエネルギー及びエントロピーの値から見て両相の安定関係を論ずることはできない⁹²⁾。またドロップ法で閃亜鉛鉱を 1300 K まで測定しても転移熱は見出せず⁷²⁾ カロリメトリーから閃亜鉛鉱-ウルツ鉱問題は解決されていない。Stuve は Scott and Barnes (1972)⁹⁴⁾ の結果に従って閃亜鉛鉱とウルツ鉱の安定関係は温度だけでなく $f\text{S}_2$ 即ち Zn/S 比によるとして, 閃亜鉛鉱が $\text{Zn}_{0.996}\text{S}$, ウルツ鉱が $\text{ZnS}_{0.996}$ の組成であると仮定した時, 計算上の欠陥席と金属席の混合エントロピー変化は $0.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり, 熱容量から求められたエントロピーに加え得る補正が高々エントロピーの測定の不確定さの程度であるとした⁹⁵⁾。このことから閃亜鉛鉱-ウルツ鉱の安定関係についてのカロリメトリーによる検討はかなり難しい現状といえよう。

H_2 及び N_2 ガス中での $\text{ZnS}(\text{sph.})$ の解離平衡から $\Delta H_f^\circ(\text{sph.}, 1000\text{ K})$ を求め, 高温における蒸気相は ZnS ではなく Zn 及び S であるとした研究⁸⁰⁾もある。

CdS: HCl 溶解カロリメトリーによる $\Delta H_f^\circ(298\text{ K})$ の測定¹⁾, 自動化した断熱型熱量計を用いた 5–300 K での C_p 測定と銅ブロック・ドロップ法による高温カロリメトリーにより 1100 K までの熱力学データが得られている⁹⁾。

HgS(辰砂): 準断熱型熱量計により 50–300 K の C_p を測定 $\Delta H_f^\circ(\text{cinnabar}, 298\text{ K})$, ΔG_f° , S° を与えている⁴⁶⁾。

IIIA 族

Al_2S_3 : 12–311 K の C_p 測定⁵⁰⁾, HCl 溶解カロリメトリー⁵⁰⁾, 銅ブロック・ドロップ法による高温

エンタルピー測定及び X 線粉末データ¹⁸⁾が報告されている。六方型の $\alpha\text{-Al}_2\text{S}_3$ は 852 K から菱面体型となり 879 K 以上では FCC であった。常温-900 K における反応：

の平衡定数 ($\log K_r$) 及び熱力学データも与えられている¹⁸⁾。

$\text{In}_2\text{S}_{2.93}$, $\text{In}_2\text{S}_{2.897}$: King and Weller (1962) は低温カロリメトリーにより $C_p(\text{InS}_{2.93}, 50-300 \text{ K})$ を求め次式の仮定の下に化学量論組成, In_2S_3 の C_p を算出した⁴⁷⁾, 即ち：

$$C_p(\text{In}_2\text{S}_3) = (3.00/2.93)[C_p(\text{In}_2\text{S}_{2.93}) - 2C_p(\text{In})] + 2C_p(\text{In})$$

化学両論組成の化合物の得難い時よく行われるほうである。 $\text{In}_2\text{S}_{2.897}$ についてドロップ法により 2 つの熱異常 $\Delta H^\circ(660 \text{ K}) = 1.08 \text{ kJ/mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ(1100 \text{ K}) = 3.97 \text{ kJ/mol}$ を見出した⁷¹⁾。

IVA 族

CS_2 , CS : これらは常温では液体及び気体であり鉱物としては存在しないが硫化物としては重要であり熱力学データはデータベース等に収録されている。

SiS_2 : Rosenqvist and Tungesvik は反応：

による移送法 (transport method) を用いて平衡分圧を求め, 1223-1323 K における ΔG° を求めた⁸⁴⁾。また Fruehan and Turkdogan (1971) のデータ²¹⁾を再検討し,

の反応による $\Delta G_f^\circ(\text{SiS}_2)$ の温度変化を算出した。1873 K では $\text{SiS}(\text{g})$ が安定相であり溶融鋼の真空脱硫過程で期待できる反応である。

GeS_2 : 50-298 K での C_p の測定があり $S^\circ(298 \text{ K})$ を得て $\text{Ge} + \text{S} \rightarrow \text{GeS}$ の反応のエントロピー変化を算出したところ直方硫黄を用いると, $\Delta S_f^\circ(\text{GeS}, 298 \text{ K}) = +2.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ と正になった。きわめて不安定な物質である¹⁰⁸⁾。

SnS_2 , SnS : 52-296 K で C_p の測定がなされ, これらの絶対エントロピーを求め⁴³⁾, これらと Kelley による白スズと直方硫黄のエントロピーの値⁴¹⁾を用いて生成エントロピーが求められた。

Orr and Christensen はドロップ法により常温-1225 K までの $H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ K})$ を測定した。

SnS は 875 K に一次転移があり $\Delta H^\circ = 0.669 \text{ kJ/mol}$ である⁷⁰⁾。融解については $\Delta H_m^\circ(1153 \text{ K}) = 31.59 \text{ kJ/mol}$ であった。 SnS_2 には固相転移はない。ヌッセン法とマイクロ天秤, 質量分析計を組み合わせ 625-743 K で反応：

の平衡について研究した。質量分析によると蒸気相は大部分 S_2^+ であるが, S^+ , S_2^+ , S_3^+ , S_4^+ , S_5^+ , S_6^+ , S_8^+ 及び SnS^+ も存在した¹⁰⁹⁾。

PbS (方鉛鉱) : Anderson は 55-300 K の C_p を Joplin 産方鉛鉱及び合成 PbS を用いて測定した⁴⁾。ガス硫黄電極及び塩化物溶融電解質を用いた起電力測定による $\Delta G_f^\circ(T)$ ¹⁰³⁾, ドロップ法による 353-1281 K の高温エンタルピー測定も行われている¹⁰²⁾。同じくドロップ法により Pb-S 系の $X_s = 0-0.5$ の範囲における $H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ K})$ を求め混合エントロピー, 混合ギブスエネルギー変化を得た。PbS の活量は正則溶液モデルから隔っていることが示された^{36, 48)}。

VA 族

P-S: この系にはいくつかの結晶相があるが結晶相 $\leftrightarrow$ 柔粘性結晶相 (plastic crystal phase) 転移の存在する点に興味をもたれている. 準断熱型熱量計により 5–350 K で C_p 測定がなされた. P_4S_3 は 30 K 付近で $17-25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度の C_p の高まり (異常) を示すが原因は不明, 313.90 K で一次転移し柔粘性結晶に変わる. P_4Se_3 , P_4S_{10} の C_p も測定された¹³⁾. これら一連の化合物は高対称をもつ分子性結晶であり一次転移により立方又は六方型の柔粘性結晶相となる^{11, 13, 15, 106)}. DSC 法によっても P_4S_3 の C_p が 130–450 K の間で求められ柔粘性相への転移が $317.7 \pm 0.2 \text{ K}$ で生じ, この転移はヒステリシスを示すと報告された¹²⁾.

As-S: 準断熱型熱量計により 50–298 K で AsS の C_p 測定がなされた¹⁰⁸⁾. As-S 及び As-Se 系相平衡関係について主として DSC 及び X 線による研究があり As_4S_4 , As_4S_3 , As_4Se_3 の検討がある¹⁰⁾. $\beta\text{-}As_4S_3$ は 404 K で $\alpha\text{-}As_4S_3$ に転移する. $\alpha\text{-}As_4S_3$ 及び As_4Se_3 は柔粘性結晶である. As_2S_3 , As_4S_4 , As_4S_3 , As_2Se_3 , As_4Se_4 , As_4Se_3 の転移エンタルピー, 融解エンタルピーが与えられている. As_4S_3 の二つの相転移は $\Delta St^\circ(\beta \rightarrow \alpha, 433 \text{ K}) = 3.34 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及び $\Delta St^\circ(\alpha \rightarrow \gamma, 432) = 30.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である¹²⁾. γ 相が柔粘性結晶相であり冷却過程では $391 \pm 2 \text{ K}$ まで存在することが C_p のヒステリシスよりわかる. 一般に柔粘性結晶は融解エントロピーが小さい特徴があり, この相も $\Delta Sm^\circ(484 \pm 5 \text{ K}) = 8.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と柔粘性相への転移エントロピーに比べてはるかに小さい. 冷却過程では $\gamma \rightarrow \beta$ 転移 (α -相は欠除) 転移は $391 \pm 2 \text{ K}$ で自発的に生じ低温相側に残余エントロピーを示さないこと, 冷却速度を $1-80 \text{ K min}^{-1}$ と変えても転移点がほとんど変わらないことは γ 相の凍結が生じないことを示す. このことは P_4S_3 でみられるようにこの転移がガラス転移的でない主張する根拠となった. As_2S_3 (雄黄) の熱容量を理論値と実験値で比較した研究もある⁸²⁾. Mah は As-S 系の多くの反応の熱力学データを 85 頁にわたって総括している⁵⁴⁾.

Sb₂S₃ (輝安鉱): フッ素ボンベカロリメトリーにより $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K}) = -(141.8 \pm 4.1) \text{ kJ mol}^{-1}$ と求め, ドロップ法により 823 K の融解熱も報告されている³⁷⁾. それまでに報告のあった 6 人の研究者によると $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K}) = -(152 \sim 205) \text{ kJ mol}^{-1}$ ときわめてばらつきが大きかったが, フッ素ボンベ法では燃焼も完全に再現性も良いとしている. Sb-S 系, $Sb_2S_3\text{-FeS}$ 系融体の熱力学的研究もドロップ法により行われている⁵³⁾.

VIA 族

SO₂, S: 電気化学的カロリメトリーを硫化物に適用する一つの方法として反応(12)を利用し安定化 ZrO_2 酸素固体電解質を用いて可逆電池を組む方法については 2.4 の電気化学的方法において述べた. このため SO_2 などの熱データが十分良い精確度で知られている必要がある. S 蒸気平衡分圧測定も硫化物のカロリメトリーとして有力な手法である. S 蒸気相は主として S_2 として扱われるが, S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 などが存在し, 473–673 K におけるこれらの分子の平衡について論じられている¹⁰⁾.

VIIA 族

SF₆: フッ素ボンベカロリメトリーを硫化物に応用した反応のエンタルピー測定では $SF_6(g)$ が生成物として生ずる. 黄銅鉱との反応⁸⁰⁾は,

輝安鉍については³⁷⁾,

このように硫化物の燃焼反応として重要で、 SF_6 などの熱データが必要である。

ランタニド、アクチニド

CeS , CeS_3 , ThS_2 : 50–300 K で C_p 測定が行われ $S^\circ(298\text{ K})$ が得られ、文献値から得られたこれらの金属と S との反応のエンタルピー変化を用いて ΔH_f° , ΔG_f° が得られている⁴⁴⁾。

4. おわりに

この報告では 33 の元素と S の化合物・鉍物約 55 種のカロリメトリーについて触れた。文献の入手ができず省かざるを得なかったものも多いが、データそのものは、データベース等から入手可能であろう。明らかに天然の硫化鉍物試料を用いて測定が行われた研究は五指に満たない。この理由は、定量的カロリメトリーには従来一般的に大量の試料が必要で、鉍物の純粋な試料を 100 g 以上も入手することが困難であることによる。最近カロリメトリーのマイクロ化の努力⁹⁹⁾がなされており、少ない試料で有効な熱測定が可能となりつつある^{55, 60)}。

熱データはバルク量であるが物質の変化を極めて鋭敏に検出でき、相平衡や熱管理のみならず物性研究への応用が盛んになって来ると思われる。しかし、現在では硫化物に関するデータの質及び量が十分でなく応用分野の潜在的な要求に答えることができていないと思われる。世界的、歴史的に見てもデータの生産者はごく一部に限られている。

物質及びその反応に関する熱力学関数は、

$$G = H - TS$$

なる関係で G, H, S が互いに結びつけられており、種々な物質及び反応に関する熱データがそろって来るとデータ間の整合性の検証 (consistency check) が芋づる式に可能となる^{22, 25, 112)}。これによりデータの信頼性が確実となり、新しい系の熱力学的予測が高い精度で可能となろう。このためには多くの手法を用いて多面的にカロリメトリーを進めデータを蓄積してゆく必要がある。

謝 辞：文献調査に関し東北大学選鉍製錬研究所板垣乙未生博士に有益な御教示を頂いた。U. S. Bureau of Mines, Albany Research Center, Research Director, G. J. Dooly, III 博士は硫化物カロリメトリーの多くの文献を提供下さった。ここに感謝します。また、この研究は総合研究 A 「ミクロカロリメトリーの開発」(課題番号 60303002) の討論会場で多くの示唆を得た。代表者大阪大学理学部菅宏教授及び協力者の方々に感謝します。同時にこの研究の一部は文部省科学研究費一般 C 「高温型キューバ鉍の熱測定」(課題番号 61540594) の過程で行った。

文 献

- 1) Adami, L. H. and King, G.: U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 6495, (1964).
- 2) Alcock, C. B.: Int. J. Appl. Rad. Isotop., 3, 135 (1958).

- 3) Anderson, C. T. : J. Am. Chem. Soc., **53**, 476(1931).
- 4) Anderson, C. T. : J. Am. Chem. Soc., **54**, 107(1932).
- 5) Anderson, C. T. : J. Am. Chem. Soc., **59**, 486(1937).
- 6) Barton, M. D. : Econ. Geol., **75**, 303(1980).
- 7) Barton, P. B. Jr. : Econ. Geol., **68**, 455(1973).
- 8) Beyer, R. P. : J. Chem. Eng. Data, **28**, 347(1983).
- 9) Beyer, R. P., Ferrante, M. J., and Marzek, R. V. : J. Chem. Thermodyn., **15**, 827(1983).
- 10) Blachnik, R., Hoppe, A. und Wickel, U. : Z. anorg. allg. Chem., **463**, 78(1980).
- 11) Chattopadhyay, T. K., Gmelin, E. and von Schnering H. G. : J. Phys. Chem. Solids, **43**, 925(1982).
- 12) Chattopadhyay, T. K., Gmelin, E. and von Schnering H. G. : Phys. Stat. Sol. (a) **76**, 543(1983).
- 13) Clever, H. L., Westrum, E. F. Jr. and Cordes A. W. : J. Phys. Chem., **69**, 1214(1965).
- 14) Coughlin, J. P. J. Am. Chem. Soc., **72**, 5445(1950).
- 15) Cueilleron, J. et Vincent, H. Bull. Soc. Chim. Fr., 2118(1970).
- 16) Detry, D., Drowart, J., Goldfinger, P., Keller, H. und Rickert, H. : Z. Phys. Chem., **55**, 314(1967).
- 17) Ferrante, M. J. and Gokcen, N. A. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8745, (1982).
- 18) Ferrante, M. J. and McCune, R. A. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8526, (1981).
- 19) Ferrante, M. J., Stuve, J. M., Daut, G. E. and Pankratz, L. B. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8305, (1978).
- 20) Fredrickson, D. R. and Chasanov. M. G. : J. Chem. Thermodyn., **3**, 693(1971).
- 21) Fruehan, R. J. and Turkdogan, E. T. : Met. Trans., **2**, 895(1971).
- 22) 藤代亮一 : 新実験化学講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力, p 18, 日本化学会編, 丸善(1977)
- 23) Gibson, G. E. and Giauque, W. F. : J. Am. Chem. Soc., **45**, 93(1923).
- 24) Goates, J. R., Cole, A. G., Gray, E. L. and Faux, N. D. : J. Am. Chem. Soc., **73**, 707(1951).
- 25) Gordon, T. : Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits, Greenwood H. J. (ed.), pp. 185-198(1977), Min. Assoc. Canada.
- 26) Graig, J. R. and Scott S. D. : Sulfide Mineralogy, Reviews in Mineralogy, Vol. 1, Ribbe P. H. (ed.), pp. CS-1-110, Min. Soc. America, (1976).
- 27) Grønvold, F. and Westrum, E. F. Jr. : Inorg. Chem., **1**, 36(1962).
- 28) Grønvold, F. and Westrum, E. F. Jr. : J. Chem. Thermodyn., **8**, 1039(1976).
- 29) 平原榮治 : 応用物理, **20**, 278(1951).
- 30) Hirone, T., Maeda, S., Chiba, S. and Tsuya, N. : J. Phys. Soc. Japan, **9**, 500(1954).
- 31) Hirone, T., Maeda, S. and Tsuya, N. : J. Phys. Soc. Japan, **9**, 503(1954).
- 32) 池田正晴, 石井努, 宮本欽生, 久米昭一, 鉱物雑, **16**, 特別 1, 191(1983).
- 33) 板垣乙未生 : 熱測定の進歩, **1**, 15(1983).
- 34) 板垣乙未生 : 熱測定, **12**, 179(1985).
- 35) 板垣乙未生, 矢沢彬 : 熱測定, **4**, 107(1977).
- 36) Itagaki, K. and Yazawa, A. : Thermochim. Acta, **88**, 261(1985).
- 37) Johnson, G. K., Papatheodrou, G. N. and Johnson, C. E. : J. Chem. Thermodyn., **13**, 745(1981).
- 38) Johnson, G. K. and Steele, W. V. : J. Chem. Thermodyn. **13**, 991(1981).
- 39) Kanda, M., Hasegawa, N., Itagaki K. and Yazawa, A. : Thermochim. Acta, **109**, 275(1986).
- 40) Kapustinskii, A. F. and Chemtsova, L. G. : Compt. Rend. Dokl. Akad. Sci. USSR, **30**, 489(1941).

- 41) Kelley, K. K. : U. S. Bur. Mines Bull. 477 (1950).
- 42) 木村 愿 : 理研彙報, **13**, 464 (1934).
- 43) King, E. G. and Todd, S. S. : J. Am. Chem. Soc., **75**, 3023 (1953).
- 44) King, E. G. and Weller, W. W. U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 5485, (1959).
- 45) King, E. G. and Weller, W. W. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 5590, (1960).
- 46) King, E. G. and Weller, W. W. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 6001, (1962).
- 47) King, E. G. and Weller, W. W. U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 6040, (1962).
- 48) 高在越, 板垣乙未生 : 東北大選研彙報, **22**, 38 (1983).
- 49) Koh, J. and Itahaki, K. : Trans. Japan Inst. Metals, **25**, 367 (1984).
- 50) Ko, H. C., Stuve, J. M. and Brown, R. R. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8203, (1976).
- 51) Lafitte, M. : Bull. Soc. Chim. Fr., 1211 (1959)
- 52) Larson H. R. and Elliot, J. F. : Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 1713 (1967).
- 53) 李竜鶴, 板垣乙未生 : 日本金属学会誌, **50**, 83 (1986)
- 54) Mah, A. D. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8671, (1982).
- 55) Matsuo, T. and Suga, H. Thermochim. Acta, **88**, 149 (1985).
- 56) Millar, R. W. : J. Am. Chem. Soc., **50**, 1875 (1928).
- 57) Mills, K. C. : Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides. Butterworth and Co., Ltd., London, (1974).
- 58) 溝田忠人 : セラミックス, **20**, 388 (1985)
- 59) Mizota, T., Tanaka, H., Fujii, Y. and Koto, K. : Can. Min., **23**, 77 (1985).
- 60) 溝田忠人, 田中宏史, 藤井雄二郎, 島敏史 : 鉱物雑, **16**, 特別 1, 39 (1983).
- 61) Morimoto, N. and Kullerud, G. : Am. Mineral., **46**, 1270 (1961).
- 62) Mraw, S. C. and Naas, D. F. : J. Chem. Thermodyn., **11**, 567 (1979).
- 63) Mraw, S. C. and Naas, D. F. : J. Chem. Thermodyn., **11**, 585 (1979).
- 64) Nagamori, M. : Met. Trans., **7B**, 67 (1976).
- 65) 長崎誠三, 高木豊 : 応用物理, **17**, 8 (1948).
- 66) 長崎誠三, 前園明一 : 金属物理, **11**, 182 (1965).
- 67) 中川英昭, 市原祥次 : 熱測定, **7**, 11 (1989).
- 68) 日本化学会(編) : 新実験化学講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力, 丸善 (1977).
- 69) O'Hare, P. A. G., Benn, E., Cheng, F. Y. and Kuzmycz, G. : J. Chem. Thermodyn., **2**, 797 (1970)
- 70) Orr, R. L. and Christensen, A. U. : J. Am. Chem. Soc. **62**, 124 (1958).
- 71) Pankratz, L. B. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 6592, (1965).
- 72) Pankratz, L. B. and King, E. G. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 6708, (1965).
- 73) Pankratz, L. B. and King, E. G. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 7435, (1970).
- 74) Pankratz, L. B., Stuve, J. M. and Gokcen, N. A. : Bull. U. S. Bur. Mines, 677, (1985).
- 75) Pemsler, J. P. and Wagner, C. : Met. Trans., **6B**, 311 (1975).
- 76) Peronne, R., Balesdent, D. et Rilling, J. : Bull. Soc. Chim. Fr., 457 (1972).
- 77) Perrott, C. M. and Fletcher, N. H. J. Chem. Phys., **50**, 2344 (1969).
- 78) Rau, H. : J. Phys. Chem. Solids, **28**, 903 (1967).
- 79) Rau, H. : J. Phys. Chem. Solids, **35**, 1415 (1974).
- 80) Richards, A. W. : J. Appl. Chem., **9**, 142 (1959).

- 81) Robie, R. A., Wiggins, L. B., Barton, Jr. P. B. and Hemingway, B. S. : J. Chem. Thermodyn., **17**, 481 (1985).
- 82) Romanovskii, V. A. and Tarasov, V. V. : Sov. Phys. Solid State, **2**, 1170 (1960).
- 83) Rosenqvist, T. : J. Iron Steel Inst., **176**, 37 (1954).
- 84) Rosenqvist, T. and Tunesvik, K. : Trans. Faraday Soc., **67**, 2945 (1971).
- 85) Rossini, F. D., Wagner, D. D., Evans, W. H., Levine, S. and Jaffe, I. : U. S. Nat. Bur. Stand. Cir. **500**, 378 (1952)
- 86) 崎山 稔 : 反応熱測定 of 進歩 (1975~1985), 熱測定 of 進歩, **4**, 61 (1986).
- 87) Schaefer, S. C. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8301, (1978).
- 88) Schaefer, S. C. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8405, (1980).
- 89) Schaefer, S. C. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8486, (1980).
- 90) Schaefer, S. C. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8588, (1981).
- 91) Schaefer, S. C. and Gokcen, N. A. : High Temp. Sci., **12**, 267 (1980).
- 92) Schaefer, S. C. and Gokcen, N. A. : High Temp. Sci., **15**, 225 (1982).
- 93) Scott, S. D. : Sulfide Mineralogy, Reviews in Mineralogy, Vol. 1, Ribbe, D. H. (ed.), pp. S-1-38 (1976), Min. Soc. America.
- 94) Scott, S. D. and Barnes, H. L. : Geochim. Cosmochim. Acta, **36**, 1275 (1972).
- 95) Stolyarova, T. A. and Bezmen, N. I. : Dokl. Akad. Sci. USSR, Earth Sci. Sec., **216**, 158 (1974).
- 96) Stuve, J. M. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 7940, (1974).
- 97) Stuve, J. M. : U. S. Bur. Mines Inf. Cir. **8853**, 161 (1981).
- 98) Stuve, J. M., Beyer, R. P. and Brown, R. R. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 8994, (1985).
- 99) 菅 宏 (編) : ミクロカロリメトリー of 開発, 文部省科学研究費総研A, 中間報告書 (1986).
- 100) Takeuchi, T., Sugaki, A., Tashiro, C. and Yamawaki, T. : Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. 3, **6**, 31 (1959).
- 101) Tamura, S., Yokokawa, T. and Niwa, K. : J. Chem. Thermodyn., **7**, 633 (1975).
- 102) Thompson, W. T. and Flengas, S. N. : Can. J. Chem., **49**, 1550 (1971).
- 103) Thompson, W. T. and Flengas, S. N. : J. Electrochem. Soc. **419** (1971).
- 104) Todd, S. S. and Coughlin, J. P. : J. Am. Chem. Soc., **74**, 525 (1952).
- 105) Toulmin, P. III, and Barton, P. B. Jr. : Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 641 (1964).
- 106) Vincent, H. et Vincent-Fort, C. : Bull. Soc. Chim. Fr., 499 (1973)
- 107) Walsh, P. N., Art, E. W. and White, D. : J. Phys. Chem., **66**, 1546 (1962).
- 108) Weller, W. W. and Kelley, K. K. : U. S. Bur. Mines Rept. Investigations, 6511, (1964).
- 109) Wiedemeier, H. and Csillag, F. J. : High Temp. Sci., **12**, 277 (1980).
- 110) 山内 繁 : 熱測定, **12**, 142 (1985).
- 111) 横川晴美 : 熱測定, **12**, 144 (1985).
- 112) 横川晴美, 山内繁 : 熱測定 of 進歩, **4**, 19 (1986).