

Stig Sunner\*

## A 一般的な資料

1. 国際純正および応用化学連合の中での熱化学および熱力学の分野での諸委員会
2. 諸委員会の役員
3. 委員会の歴代委員の顔ぶれ
4. 各年度の委員数

## B 1920年から1939年までの期間

5. IUPACの熱化学の分野における1920年の創立から1938年の第13回会議までの活動の要約
6. 1920～1939年の委員会の報告  
(以上前号\*\*掲載)

C. 1946年から1970年までの期間  
における活動

## 7. 基礎定数\*\*\*

1953年, Rossiniは米国における物理化学の基礎定数の値の状況について, 口頭報告をおこなった。基礎定数作業グループ(座長F.D. Rossini)の中で, 国際的な合意を得た基本的な基礎定数のセットに対する必要性が強調された(1963年)。2年後, Rossiniは, 委員会のメンバーに対して, 彼の「Pure and Applied Chemistry」誌, Vol 9, №3, 1964に掲載された論文「化学における基礎定数の値」について注意を喚起した。委員会はIUPACに対して, 化学者がこの論文に示された基礎定数の数値を使用するように勧告することを求めた。この結論は, 分科委員会(Division Committee)に考慮すべき問題点として提出された。

## 8. 記号・命名法・単位

1922年, 委員会は「熱の仕事当量の値は, 有機物質または可燃物の燃焼熱の値を絶対単位で表示し得ると同じような精度で決定されるべきである」との見解を表明した。次の年, 委員会は1923年にInternational Critical Tablesで採用された決定,  $1 \text{ cal} \cdot 15^\circ = 4.185 \text{ Joule}$  という値を採用した。

1930年7月10日付の手紙で, Washburnは, カロリーはジュールで定義されるべきであるとの提案をした。委員会のメンバーはこの問題を検討するために「有能な熱化学者と物理学者」とからなる国際合同委員会の創設を示唆した。委員会から出された Bureau International des Poids et Mesures (Sèvres), Bureau of Standards (Washington), National Physical Laboratory (Teddington) および Physikalisch-Technische Reichsanstalt (Charlottenburg) への「アンケート」の結果,  $1 \text{ cal}_{15}$  は 4.183 国際 Joule と定義され, 委員会は換算係数として  $1 \text{ cal}_{15} = 4.185 \text{ abs. Joule}$  の暫定的使用を勧告した。(1934年の最初の報告)

1947年, 委員会はジュールの新しい定義:  $1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ erg}$  を採用した。熱量を純水のある温度における熱容量との比較によって表現する場合には, この温度は(……度カロリー)として記述しなければならないし, またジュールよりカロリーへの換算係数を明記しなければならない。「キロカロリー」の名前の使用が好ましいものとされた。

1953年, K.S. Pitzerは, Giauque-Kelvinの温度の絶対尺度を実現可能な1点である水の3重点と, 絶対0度を用いて定義すべし, という提案について報告を出した。委員会は, IUPACに対し, 国際度量衡委員会(International Committee on Weights and Measures)にこの提案を実施する(原則的にはすでにこの委員会で採用されていたが)ように求めることを要求することを決めた。

1959年のMunich会議の間に, 熱力学の記号についてこの分野のヨーロッパとアメリカの双方の研究者が受け入れられるような, 統一したものを決めることの現実的な可能性について検討する目的で, 化学熱力学委員会と

\* スウェーデン大学熱化学研究所: Thermochemistry Laboratory, University of Lund, Lund, Sweden

(訳) 高橋洋一 Yoichi Takahashi: Department of Nuclear Engineering, University of Tokyo

\*\* (その1): 熱測定 1, 28 (1974)

\*\*\* F.D. Rossiniは, 年来基礎定数に関する事情についてしばしば委員会に報告していた。

## 熱 測 定

物理学記号及び命名法委員会との合同会議が開催された。Munich 会議では、また実験熱力学小委員会が、高温における熱力学的温度目盛についての関心を表明した；それは改良が必要であることが感ぜられていた。

温度目盛についての作業グループ（主査 C.W. Beckett）は 1963 年より 1967 年までの間設置された。1963 年の会議においては、白金（抵抗温度計）目盛を高温側は金点まで、低温側は水素点まで拡大することが早急に必要であること、および 1948 年 IPTS と熱力学温度目盛との間の差異の詳細な評価が必要であることについて合意に到達した。委員会のこのような考え方は GIPM（国際度量衡会議）温度測定諮問委員会に伝えられた。1965 年、作業の状況が主査により総括報告された。この報告は主として定点に関するものであった。

1969 年の委員会会議において、1968 年国際実用温度目盛の導入のかわり合いについて論議され、F.D. Rossini は熱力学的測定における 1948 年 IPTS から（1968 IPTS へ）変更されることの影響について簡単な報告を準備することに喜んで同意した。この報告は、雑誌 *Pure and Applied Chemistry* と *Journal of Chemical Thermodynamics* に掲載されることになった。

1963 年に、Gibbs エネルギーと Helmholtz エネルギーについて勧告された記号と命名法の最近の状況について論議された。F という記号の使用と、双方の名前から“自由エネルギー（free energy）”という語の使用とを排除することを勧告する、という公式的な IUPAC の立場は、1961 年に表明されていた。委員会はまた、物理化学記号及び命名法委員会によって出された、漸進的に、カロリー、リットル及び気圧という単位の使用をやめてジュール、立方デシメートル及びパールの単位にする、という勧告に賛成した。非絶対単位系を SI 単位でおきかえることの緊急性が、1965 年に G. Waddington により再び強調された。

ボルト（volt）の値および圧力目盛の変更のかわり合いについて、1969 年に議論された。圧力目盛を高圧にまで拡張することについての疑問が、1969 年に C. W. Beckett より出され、国際実用圧力目盛を大約 20 k bar（ $2 \times 10^6$  Pascal）の極限まで定式化することについて合意に到達し得るかどうにかにつき、通信によって確認することが決定された。

1969 年、物理学記号・命名法及び単位委員会の委員

長である M.L. Mc Glashan が、新しい“物理化学諸量と単位の記号及び命名法マニュアル”に、特に熱力学諸量についての附録を作成することを求めて来た。この目的を達成するために両委員会の中に協同作業班をつくることが同意された。

### 9. 標準試料と標準の手続き

大戦前の期間、委員会（及びその前の各委員会）がもっともひんばんに取り扱った問題は、燃焼熱測定における標準試料と標準の手続きに関するものである。

1947 の London における第 14 回会議において、Washington の国立標準局（NBS）で戦時中に行なわれた仕事をもとにしての安息香酸の燃焼エネルギーの値を改訂しよう、という提案が論議された。この改訂案は、原則的には採択されたが、その勧告は次の 1949 年の会合まで延期された。簡単な報告から、各委員が安息香酸ペレットへの酸素の吸着による体系的誤差があるかも知れない、と考えていたことがわかる。委員長を通して、委員会は NBS にこの誤差の大きさを決定することを試みるよう、依頼した。

F.D. Rossini は、化学と物理におけるデータ、特に熱化学におけるデータの取扱いについて報告を提出した。この報告は大変重要であり、且つ広い一般性を持つものと考えられたが、なお、委員会は確定的な立場をとる前に、この提案が物理化学データ委員会及び物理化学定数委員会の双方により協同で検討されることを要望した。Swietoslawski は、熱量測定における比較測定法の利用についての報告を提出した。

1949 年、Amsterdam において、熱化学における最良の手法と手続きの勧告を与える一連の報告を作成することが決定された。これは、この委員会の重要な刊行活動の端初となり、以来、議事日程の定常的項目の一つとなった。

C, H, O, 及び N 以外の元素を含む有機物質の燃焼エンタルピーの測定に際しての標準試料と標準の手続きについての問題は、1953 年に Stockholm において検討された。委員会は、HF および HBr の、また硫黄とリンの酸素酸の基礎的なデータの測定を奨励すべきことを勧告した。

1957 年、Paris において、Teddington の国立物理研究所の Meetham は、安息香酸の燃焼熱について、ボンベ

熱量計法に重要な体系的誤差の存在する可能性を、まったく疑念のないように排除するためにさらに一層の仕事が必要であることを指摘した。

1959年のMunichでの第20回会議においては、いくつかの重要な熱化学データの測定についての報告、すなわち、有機化合物で硫黄を含むもの(Good, Prosen, Sunner), フッ素を含むもの(Cox), およびリンを含むもの(Prosen)の燃焼熱の報告が提出された。ハロゲンを含む化合物の燃焼熱測定の標準試料として、p-クロロ及びp-ブロモ安息香酸が示唆された(Bjellerup)。

1963年、Londonにおいて、標準試料に関する作業グループの委員長であったC.W. Beckettは、この分野の状況について総合報告をした。安息香酸とn-ヘプタン(燃焼熱測定)、及び合成サファイア(熱容量)は十分に確立されたものとして、国際標準として採用することができた。溶解熱測定用熱量計の較正に、酸-塩基反応(硫酸-カセイソーダ、塩酸-トリスヒドロキシメチルアミノメタン)が考えられた。混合熱測定用熱量計の精度をチェックする標準として、さまざまな2種の液体の組合せが提案された。これらの提案の相対的な価値についての共同試験プログラムをスタートさせる手筈がとられた。H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>の生成エンタルピー(Good), および有機フッ素化合物のための標準試料として提案されたp-ブロモ安息香酸について(Cox)の報告が提出された。

1965年、NBSのC.W. Beckett(標準及び較正用紙料作業グループ)は、熱容量標準としてのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, および反応熱測定の暫定的標準試料としてのTHAM(トリスヒドロキシメチルアミノメタン)の頒布について報告した。混合熱標準としてベンゼン-四塩化炭素系が論議され、ベンゼンは蒸気圧標準として示唆された。熱容量標準試料としてWおよびMo(高温用), およびCu(低温用)について、また混合熱標準としてn-ヘキサン-シクロヘキサン系についての研究を奨励することが勧告された。

標準および較正用物質作業グループは、1967年、Pragueにおいて、単一および複合目的の標準として、純度の確立された既存の物質を用いることの可能性についてレビューすることの勧告を受けた。標準試料についてのますます増大する必要性に対応するためには、“データ及び標準委員会(I.4)”と密接に協力することが必要であることが認められ、1969年Cortinaにおいて、I.2委員会及びI.4委員会の共同作業体(“物理化学的

測定と標準”と再命名された)がとり決められた。

#### 10. データ刊行についての勧告

Warsaw, 1927, 1922年以前に発表された燃焼熱データのSwietoslowskiによる改訂が達着したことから、委員会は熱化学データの刊行に関しての一連の勧告を作成する必要性をみとめた。

Madrid, 1934, 熱化学常設委員会よりの最初の報告“熱化学計算の基礎”の中では、“数値データの刊行”に関しての一項目がある。

“委員会は、各研究者に対して、燃焼熱測定に関する報告では、常に以下の詳細を示すことを勧告する。

1. 被燃焼物質の量(補助物質の量も含めて);
2. その物質の分子量, 組成式, およびその物質と補助物質との混合体の実験的組成式(もし必要なら);
3. その物質の純度を特徴づける, 補助実験によって決定されたさまざまな定数, すなわち(1)において重量を真空下の値に直すのに必要な実測(または採用された)密度;
4. ボンベ中に導入された水の量;
5. 酸素の質量(許容誤差5%);
6. ボンベの容積;
7. 測定開始時および終了時の温度;
8. 定容積下での物質のグラム当りの燃焼熱実験値;
9. 定容積下での物質のグラム当りの等温燃焼熱;
10. 1気圧での分子燃焼熱。

1,4,5,6および7の各項目に対応するデータは、燃焼終了時のボンベ中の水の中に溶解されている酸素、二酸化炭素および硝酸によって決まる補正值の計算のために必要である(E.W. Washburn, R.P. Bur. Standards n° 546, 541(1933)参照)。”

Paris, 1957 次のBulletin of Chemical Thermodynamics(巻1, 1958)に、1953年に米国カロリメトリー会議により採用されている、熱化学の論文の発表方式についての報告を刊行すべきことが合意された。

米国カロリメトリー会議によって1959年に受理された“熱量測定および熱力学データの刊行”についての決議は、IUPAC事務局によって承認され、それを“Pure and Applied Chemistry”誌に刊行することが決定された。

1969 Cortinaにおける会議ののち、E.F. Westrum, Jr. は1959年勧告の最新化と国際化を提案した。こ

の課題についての作業は現在進行中である。

### 11. I.2 委員会のもとで計画・作成・刊行された専門書

1949年のAmsterdamにおけるIUPACの第15回会議において、F.D.Rossiniが主宰する熱化学委員会は、次のように決定した。“委員会は、熱化学において勧告された最良の方法と手順を示す一連の報告書の作成にただちに着手する。”“最終的には、これらの報告とそれ以降の報告は、IUPACの承認を得た時には、世界中の熱化学者の指針となるような一冊の書物にまとめられて刊行されるであろう。”

Washington D.C. (1951)において、委員会は1952年9月までにこの本の全セクションを最終的に完成させた形とすることに同意した。2年後(Stockholm, 1953)、“この本のすべての原稿は基本的に完成され、編集者(F.D.Rossini)の手で、1953年11月1日までに最終的な修正が行なわれる”と報告された。この書物は、1954年中に出版されるものと期待されていた。1955年のZürich会議においては、“この「Experimental Thermochemistry」の本は、校正が半分ほど進んだところであり、実際に出版されるのは、1955年11月に予定されている”と報告された。この書物 - 「Experimental Thermochemistry. Measurements of Heats of Reaction」 - は、Interscience Publishers, Inc.より、1956年早々に刊行された。

1957年のParisにおける第19回会議の期間中、化学熱力学委員会の中の実験熱化学小委員会は、「Experimental Thermochemistry」の第2巻に進むことに同意した。”この新しい巻は、第1巻に扱われた項目を改訂

・深化するとともに、全く新しい項目を含めることとなるろう。”1959年、F.D.RossiniはMunichで次のように報告した：“第2巻はH.A.Skinnerによって編集されて居り、この共同著作の大部分の著者から原稿コピーを受理済みで、この巻は1960年後半に出版することを計画している。”1961年のMontrealにおける次の会議では第2巻の出版準備が完了したことが報告された。この書物「Experimental Thermochemistry. Volume II」はInterscience Publishers Inc.より1962年に刊行された。

これと同時に、実験熱力学小委員会は、「Experimental Thermodynamics - Calorimetry of Non-reacting Systems」の第1巻を、J.P.McCullough(米国鉱山局、Bartlesville, Oklahoma)を編集者として出版する計画に着手した。1963年Londonにおいては、第1巻の作業は順調に進んでいることが報告された。米国鉱山局のD.W.Scottが共同編集者に指名された。2年後(Paris, 1965)、McCulloughはこの巻の刊行が1966年に予定されていることを報告した。Prague、(1967)では、作業グループは、作業が成功裡に完了したために解散された。この書物は、1968年にButterworthsより出版された。

1963年、Londonにおいてすでに、B.Vodarを座長とする作業グループが「Experimental Thermodynamics」第2巻、非反応液体体系についての計画のために設立された。2年後(Paris, 1965)、約25の章がもくろまれていたが、この作業は以来延引して居り、いつ最終段階に到達するかを述べることはまだできない。

(以下次号)

## 第10回熱測定討論会のお知らせ

主催 日本熱測定学会

期日 昭和49年11月28日(木)

会場 全共連ビル(東京都千代田区平河町2-7-9)

討論主題 1) 熱測定および温度測定 2) 熱分析

講演申込締切 8月15日(金) 必着

講演申込者は、題名、氏名(連名の場合は発表者に○印)、勤務先、連絡先を明記し、約200字のアブストラクト(研究の目的と結果の概要)を添え、下記あてにお申し込みください。講演

時間は討論会を含めて1件につき(A)20分、(B)15分としますので、申し込みの際にA、Bの区別を明記して下さい(討論会主題に合致しないときはお断わりすることがあります)。

講演要旨原稿締切 9月30日(月) 必着

講演申込者に所定の原稿用紙をお届けしますから、約3,000字(図表を含む)の要旨をお送りください。

申込先 〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル 日本熱測定学会(03-815-3988)