

## 第11回熱測定討論会報告

(九大工) 高見沢 徹一郎

第11回熱測定討論会は、昭和50年11月19日(水)より3日間、福岡市の電気ビルで開催された。一般講演は前回と全く同数の74件を数えたが、参加登録者は2/3、212名と非常に少なかった。新幹線が開通したといっても、九州は遠隔の地という感を深めた。また、特別講演は外国人講師による2件を含めて6件、他に特別レポート1件が報告された。

一般講演の分類を、例年にならって、表1に示す。参加研究者のテーマの移り変わりはあるにしても、全般的にみれば前回同様の傾向であるといえる。熱測定と熱分析両分野ともほぼ同数の発表があった。たゞ、印象としては熱分析会場の方が討論は低調のようであった。既存の熱分析機器の機能が定着し、個々の物質の研究が主題となっているのを反映しているのであろう。しかしながら、報告の約半数は装置関係であり、新たな展開を期待しよう。

表1 第11回熱測定討論会一般講演の分類

	第11回	第10回
熱容量	4	12
転移熱	9	3
混合・溶解・希釈熱	13	6
浸漬・吸着熱	—	6
反応熱	6	2
蒸気圧	—	7
その他	1	3
温度測定	3	—
DTA, DSC	15	15
TG	1	2
同時分析	5	6
TMA	5	3
伝導・熱拡散	5	4
その他	7	5
計	74	74

つぎに、討論会運営の一端に参加したのものとして、今後の宿題として考えさせられたことを述べ、報告にかえたい。もし正鵠を得ていないならば、久し振りに参加した局外者の言としてお許し願いたい。それはプログラム編成の問題である。討論主題を熱測定と熱分析とに、測定手段にのみ分類基準をおくのが問題となっている。例えば、ある系を一方では熱量計で、他方ではDSCで研究したとしよう。これらは無関係に2会場に分けられてしまう。測定手段と物質とのいづれに weightをおくかは難

しい問題であるにしても、その物質に関連する分野のものにとって、情報濃度が希薄になる。情報交換の迅速さ、また public refereeingも期待されなくなる。何らかの対策が必要である。申し込みに際し、発表者に討論主題とのかゝりあいをもっと明確に記してもらうのは勿論であるが、他方ではプログラム編成委員の権限を強化して適切な編成を可能にする必要がある。もっとも編成委員の御苦労ははかり知れないものとなろうが……。

## 第4回国際化学熱力学学会 に出席して

(京大工) 中西 浩一郎

表題の国際会議は去る8月26日から30日までIUPAC I-2委員会の主催の下に南フランスのモンペリエ市にあるラングドック理工科大学において31ヶ国から約250名の参加の下に開催され、日本からは関集三、高橋洋一両先生、滞欧中の崎山先生夫妻(阪大理)および筆者が出席した。

会議は下記の8 sectionにわかれて、三つの会場を使って進められた(括弧内は講演数)。

1. 熱化学(47), 2. 熱物理〔熱容量〕(21), 3. 高温熱力学(43), 4. 高圧熱力学(12), 5. 生化学的興味のある系の熱力学(19), 6. 流体混合物の熱力学(38), 7. 表面の熱力学(17), 8. 化学熱力学の実験技術と装置(13).

各 section に一つ宛の招待講演が組まれているほかに、今回から新たに創設された特別講演“Rossini Lecture”では当のF. D. Rossini教授(米国ライス大学)自身が第一回の講演者として過去50年にわたってNBSなどを舞台に炭化水素を中心とする各種有機化合物の熱力学関数の測定と整理を行ってきた一連の膨大な研究について回顧され、そのスケールの大きさに深い感銘を与えた。

学会当日に配布されたプログラムによると、全講演数は210件に及ぶが、かなりの講演取り消しがあり、実際にはこの数字を若干下廻っている。日本からの一般講演の件数は4(うち1件取り消し)であって数的にはいささか寂しい気がしたが section 8 で高橋先生が、“Recent developments of experimental methods in the heat capacity measurement”と題する招待講演をされた。この講演の内容は殆んどすべて高橋および関研究室における比熱測定技術の進歩を紹介されたものであり、日本でこの方面の研究のレベルの高さを強く印象づけた。

さて、熱力学自体は古い学問体系であるが、学問の進歩に従って新しい物質系が研究の対象となると熱力学量の測定と解釈は欠くことのできない研究手段となる。今

回の発表でも研究の対象は基本的な物質から高温材料、さらには生化学関連物質にまで拡がっており、これらをすべて理解することは不可能である。筆者は主として section 6 に参加し、その他 1, 3, 5, 8 などの関心ある講演を聴いたので、その範囲内で興味を引いた発表を紹介するに止める。

section 6 “混合物の熱力学”は全 section 中、1, 2 に次ぐ 38 件の発表数を集め、国内の学会、討論会では考えられぬ盛況であった。内容を見ると、半数近くが理論的取り扱いを試みたものである。現在のところ液体論に基礎をおいた溶液に対する正統的な統計熱力学的理論は希ガス元素を中心とするいわゆる simple liquid mixture についてのみ適用することができ、もっと複雑な混合物への拡張が問題となっている。今回の発表でも正統的な理論の試みとしては摂動法を用いたもの 2 件と状態方程式を問題にしたもの 3 件があるのみで、多くは経験的な取り扱いであり、Van Ness, Kehiaian, ら多数の発表があったものの、特に目新しいものはみられずこの問題の困難さをうかがわせた。一方、実験的な面についてみると、現在一次的な熱力学量の測定法は技術的にある種の限界に達しているようで、特に目新しいものはなかった。その中で英国 NPL の静置法による蒸気圧測定の本格的な装置、Marsh らの希釈型装置の改良、若干のマイクロフローカロリメーターなどが興味を引いた。

この section は有機化合物や水を中心とする非電解質混合物が主な対象となっているが、実験面に関する限り、水素結合系を扱ったものが多く、section 5 での発表を含めると水溶液系の占める比重がなかでも大きい。

6 以外の section については断片的な見聞に止まるが、section 2 では Wadsö らの  $\alpha$ ,  $\omega$  置換化合物の水への溶解熱の測定など、section 3 では Kleppa らの混合熔融塩や Ti-H<sub>2</sub> 系に関する研究、section 8 では上記 Marsh らの発表および熱量計のマイクロ化に関する提案などが印象にのこったのも、発表者の知名度や筆者の個人的興味の故のみではないであろう。

その他の section については別掲(本誌 Vol 2, No. 4) のプログラムを参照して頂きたいが、当初予告のプログラムのほかに Alcock の組織した高温における測定技術に関するシンポジウムが 4 日目の午前に開催された。

さて、つぎに会場となったモンペリエのことや会議のうらばなしなどをすこし述べてみよう。

モンペリエ市は南仏マルセイユの西方約 180 キロ、ラングドック地方の中心都市である。すぐ東のアル、アピニョンのあるプロバンス地方と、西のピレネー山脈方面との中間にあり、1211年に創立されたというヨーロッパでも屈指の古い大学を持つ中世の面影を残した美しい

町である。この大学からは、ペトラルカ、ラブレール、ヴァレリーなどの有名人が育っている。町の中心部は古くからの街並みがよく保存されており、随所にみられる並木道は特に美しく、また、小さいながら凱旋門、広場、花園、古代の水道などがみられる。またファーブル美術館などの美術館・博物館もある。

パリから地中海の入り海に面した小さな空港におりたつと、まことに心地よい空気と風物に迎えられる。その雰囲気は“椿姫”の有名なアリア“プロバンスの海と陸”に唱われている温暖で豊かな大地そのままである。会場の理工科大学は市の東北の郊外に広いキャンパスを有している。参加者の大半は休暇で空室になっている大学の寮に宿泊するよう手配されていた。

この会議の組織委員長はマルセイユ大学の Laffitte 教授である。彼を補佐する委員や秘書は何人かいるが、多少手薄で information が多少不徹底であった。会場が町の中心から離れていることや、フランス語に不自由なせいもあるが、会議の進行、予定の変更、食事、輸送、外貨交換、郵便物の手配など、かなり気を使わねばならなかったことは事実で、他の国からの参加者の中にも同様の感想をもらされた方もあり、これは決して不公平な観察ではないと思う。それでいて会議は特に重大な支障もなく進行して行くのであるから不思議な気がした。これが“フランス流”ということなのであろうか。

もっとも、三日目の午後に行なわれた Excursion は充実していた。まず地中海岸に出て、Grand-Motte という保養地をみた。目の届く限りの長い海岸線は海水浴客でうずまり、三角形の高層アパート(パカンスの貸別荘)が林立している。さしづめ、カンヌ、ニュースの大衆版というところであろうか。次に Augue-Morte とよばれる城塞都市に着く。町はよく保存されていて、いまでも一部の住民が観光業を兼ねて生活しており、塔、教会、広場などが残っている。城壁に登ると古い街並みと周囲の塩田やぶどう畑が見渡され、中世に戻ったかのような錯覚におちいる。最後は Listel というワイナリーで、羊のパーベキューを中心にワインの樽の列の間に長く食卓をならべてのディナーである。民俗衣裳をつけたグループがやってきて、民謡やビゼーの“アルの女”の音楽などをきかせ、ダンスを披露する頃には宴は盛上っていつはるとも知らず結局宿舎に戻ったのは 12 時をまわったあとで、筆者などは翌日の講演の準備をする余力もなくベットに入ったような次第である。

以上、筆者の専門的知識の拡がりの不足から学問的内容についての紹介が不十分であるが、化学熱力学という必ずしも直ちに実用とは結びつかない基礎的で地味な研究に多くの人が確信をもって取り組んでいるのを見て心

強く感じたことをつけ加えておきたい。

## ICTA標準化委員会報告

(電総研) 小沢 丈夫

国際熱分析連合 (ICTA) 標準化委員会のこれまでの活動については、神戸教授による紹介があるが、<sup>1)</sup> 昨年も9月10日より12日までロンドン西郊のギルドフォードのサレー大学で委員会が開催され、筆者も吉田科学技術財団の資金援助により出席できたので、その内容を以下に報告する。

この委員会では、これまで4回の国際共同実験によりDTA・DSCの標準物質を確立する活動が行なわれ、すでに、120℃から1000℃にわたり、NBS-ICTA標準物質758, 759, 760が確立され、NBSより頒布されている。さらに、100℃以下のDTA用標準物質と高分子のガラス転移測定のためのDTA用標準物質についても、今回の委員会で添附するCertificateが承認されたので、NBSより頒布されることとなった(表1)。1000℃以上についても検討が行なわれた。とくに、スイスのOswald教授から、チェコスロバキアのセスタック博士より提案されていたMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合物の追試報告があり、一つの有望な標準物質とみなされた。また、無機物の高温のガラス転移も議題であったが、適当な物質の報告はなかった。

現在進行中の第5回国際共同実験(TG用温度標準)では、8種の強磁性体の合金を用いて、キュリー点での転移を利用し、磁気基準点を定めようと試みてきたが、<sup>1)</sup> 測定結果の中間的な検討では、いくつかの合金が不満足な結果となり、試料片形状(塊状)についても問題が多いので、これらを再検討し、さらに実験を継続していくこととなった。広い温度範囲にわたり適当な温度に鋭い強磁性常磁性転移をもつような安定かつ均一な物質の探索は、かなり困難のように思われる。これと関連して、日本でも電気学会絶縁材料耐熱性試験法専門委員会で、純ニッケル、イットリウムガーネット、ニッケルフェライトを用いた同様な試みがなされ、最近完了したので、そのラウンドロビントの結果を、筆者から報告した。温度範囲があまり広くなく、国内の類似の熱天秤が使われていることもあって、比較的よい結果が得られている。また、NBS-ICTA標準物質758を用いたDTA-TG同時測定装置での測定結果から、DTA標準物質と磁気基準点とのcross referenceがとられているので、国際的にもその必要を提案した。

この他、今回新たに取り上げられたものは、エンタル

ピー測定用標準物質と純度測定用標準物質とである。最近DTAなどでもエンタルピー変化の測定が行なわれるようになったこと、また、主にDSCを用いて微量試料による純度決定が行なわれていることを反映して、これらの課題が提案された。純度測定については、これを取り上げることが決定し、3水準の純度の2種の物質についての国際共同実験が計画されることとなった。しかし、純度決定のためのデータ解析方法も検討する必要があることが指摘されている。この点で、ASTMのE 37委員会がすでにラウンドロビントを行なっていることがNBS代表Menis博士から報告された。

エンタルピー変化の測定のための標準物質についてもその考え方について議論がなされたが、必要性については意見が一致した。イギリスのNational Physical Laboratoryが、標準となる高純度物質をつくっており、これと協力して、試料を選定し共同実験を行なうこととなった。

その他、この委員会の活動の一つである報告に関する勧告や他のICTAの委員会活動、1977年日本で開かれる第5回国際熱分析会議組織状況、各国の状況等が報告された。

1) 神戸博太郎, 熱測定 2, 18, 52, 85(1975)

表1 新たに頒布される標準物質

(a) NBS 標準物質 754

(高分子ガラス転移測定用DTA温度標準)

物質	$T_a$ */℃	$T_b$ */℃	$T_c$ */℃
ポリスチレン	97.3±4.9	104.4±3.1	107.5±3.33

(b) NBS 標準物質 757

(350K以下のDTA温度標準)

物質	外挿開始温度*(K)	ピーク温度*(K)
1,2-ジクロロエタン(融解)	237.2	241.7
シクロヘキサン (転移)	187.7	190.8
(融解)	277.7	280.2
フェニルエーテル(融解)	298.5	303.9
0-ターフェニル(融解)	328.3	331.3

\*  $T_a$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ は、ガラス転移におけるDTA曲線の階段状変化の立ち上がり点、基線と階段の midpointでの接線との交点、階段の midpointである、外挿開始温度、ピーク温度は文献1参照。

## J.E.Desnoyers 教授講演会報告 電解質水溶液の熱力学

(京大工) 東原 秀和

Sherbrooke 大学(カナダ)のDesnoyers 教授の講演会が11月14日、京都大学薬学部において開催された。同教授は第11回熱測定討論会における特別講演者として、