

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、¹⁾ 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_3O_4 および $Mn_3O_4-Cr_3O_4$ 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、¹⁾ 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テストの結果を、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テス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	$T_g^*/^{\circ}C$	$T_b^*/^{\circ}C$	$T_c^*/^{\circ}C$
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
シクロヘキサノール(融解)	187.7	190.8
フェニルエーテル(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、

藤代教授（大阪市大・理）等の御尽力によって来日されたのであったが、この講演会は水溶液の問題と関連が深く、興味をもっているグループの多いコロイド懇話会の第76例会としてもたれたものである。

当日は同懇話会の世話人の中垣教授（京大薬）の司会のもとに、まず村上博士（阪市大・理）によって Desnoyers 教授の業績について詳細な紹介があった後、1時間におわたって講演が行われた。Desnoyers 教授は水溶液の物理化学的な研究を種々の手段を用いて総合的、系統的に推進されており、その精力的な研究は過去5年間に30編におよぶ論文を発表されていることからもうかがえるであろう。当日の演題は「電解質水溶液の熱力学」であり、まず従来 solution calorimetry で用いられている熱量計は Batch 型から希釈型、さらにフロー型と過去5～6年の間に急速な進歩をとげてきたが、これまでに発表されているフロー型の欠点が改良された flow microcalorimeter および densimeter について詳細な説明があった。即ち応答速度を速くし定常状態に達する時間（time constant）は1分以内に短縮されており、流量、組成を連続的に変化できるように極めて測定が能率的でしかも少量の試料（5～10cm³）で精度、確度とも向上されている。このように秀れた技術、装置を開発することによって系統的な研究が可能となり、またこの分野での大きな発展が将来期待されるであろう。

実験技術に関連して熱容量測定は溶質濃度が0.01M程度までであるが ϕ_c° を正確に評価する問題とも関連して、0.001M程度の希薄領域での測定の可能性について質問がなされた。紹介された溶液熱容量 flow microcalorimeter は感度 $7 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ 、精度 $\pm 0.5\%$ であるが0.001Mの測定は温度制御、感度の問題もさることながら densimeter の感度を現在の $\pm 3 \times 10^{-6}$ から $\sim 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$ にあげる必要がある、それは fantasy なことであると答えられた。続いてアルカリハライド、テトラアルキルアンモニウム塩水溶液、transfer 函数、三成分系（電解質、非電解質、水）系について豊富な測定データの紹介と水溶液における相互作用、構造について考察された。詳細は熱測定討論会における教授の特別講演が「熱・温度測定と熱分析」に収録されることが期待されるし、多くの論文は J. Solution Chem. に発表されているので、それらを参考にさせていただくことにして、以下講演を聞いた感想を述べることにしたい。

筆者は電解質水溶液は手がけた経験はなく、いわば興味をもっているが素人に近い立場からの感想となるであろうことをお許しいただきたい。水溶液の研究は電解質、非電解質を問わずある系について何か一つの物理量を測

定することによって、それだけから水溶液が解するというものでなく、端的に言えば、新しく複雑な現象がでてきてそれだけでは解らなくなるという側面をもつように思われる。これは丁度1年前に W. Kauzmann 教授の特別講義を聴講した際にも受けた印象であった。その意味で Desnoyers 教授の研究の姿勢は極めて正統的で学ぶべきものが多かった。即ち(1)系統的な研究をすること。（基本的なモデル物質としてアルカリハライド、テトラアルキルアンモニウム塩の極めて多くの一連の系について測定、濃度および温度依存性の充分な把握）、(2)複数の測定手段を用いて多種類の性質の情報を得ること（輸送現象に関する性質、体積、エンタルピー、熱容量に関する熱力学的性質、 $\bar{V}^\circ, \Delta G^\circ, \Delta S^\circ, \phi_c^\circ, \phi_K^\circ, \phi_E^\circ, \phi_C, \phi_V, r$ ）、(3)相互作用、構造等の詳細な考察に充分耐え得る精度、確度をもった測定であること、である。このような系統的、総合的なアプローチを基に水溶液を認識し、その平衡状態の性質の温度、圧力依存性を予測することおよび種々提案されている理論、モデルを検証することを目的とすると述べられた。講演終了後 延べ14名の方から質問があり40分間にわたって活発な議論が展開され、この講演会をより有意義なものにした。質問内容は多岐にわたったが要約すると、(1)0.01M以下の低濃度での測定は可能か、(2)(1)と関連してテトラアルキルアンモニウム塩の会合、ミセル形成の問題、その ϕ_c° 、transfer 函数（ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ ）への影響、(3)構造的水和相互作用モデルにおける水和殻が重なった領域の水の構造。(4)Mc Millan - Mayer 理論における pair, triplet 相互作用パラメーターの評価について、(5)電解質水溶液を研究する際のモデル物質の選択の問題等が主要なものであった。一連の実験結果を本質的には mixture model に包含される two state model で考察し説明されているわけであるが、質疑に答える中で Desnoyers 教授自身、問題点を指摘し、答えの出せない部分をしばしば明らかにされたが、これは現段階では殆んどの場合熱力学的性質を consistent に説明できるということであって、新しいモデルが提案されれば新しい答が出される可能性を述べられた。熱力学的データはマクロなものであり、結局は overall な情報であって、分子レベルで何がおきているかをわれわれは知ることができないからであろう。また Rahman - Stillinger によってなされた Molecular Dynamics による水の計算機実験を例の一つとしてあげ、分子レベルでの情報が得られるような測定手段を用いる（idea をだし try する）ことによって新しいモデルを仮定し、それを熱力学的な性質で検証していくことが必要であることを強調されたのが印象的であった。