

## 第6回国際熱分析会議(6th ICTA)報告

表記会議が昭和55年6月6日~12日、西ドイツバイエルン州、バイロイト(Bayreuth)で開催された。バイロイトは言うまでもなく世界的に知られた音楽都市で、毎年、夏開催されるワグナー音楽祭はオペラファンにとって大きな憧れとなっている。会場でもらった絵葉書に、Bayreuth — Die Festspielstadt im Grünenとあったが折悪しく会期中は小雨がちの肌寒い日々が続き、緑を充分味わうことができなかった。

会議には29ヶ国から237人(参加者リストによる)が参加し、配布を受けたWorkbookには185の論文のAbstractが掲載されていたが実際にはかなりの不参加があった。会場には市のCity Hallが使用され、今回初めてポスターセッションも取り入れられた。

日本からは18名が参加し、発表は生物科学を含む全8セッションの中、7セッションをカバーすることができた。

以下、各セッションの内容を簡単に紹介する。

(早大:大塚良平)

## セッションA:理論

初日の第3会場は、J.M.Criado, J.Moll, J.Šesták, E.Kock, J.H.FlynnといったKineticsの専門家が相続き、数十人用の狭い会場がいっぱいになった。Criado氏の発表に対するŠesták氏の質問をきっかけに固相化学反応とそれを記述するKineticsについての議論が持ち上がった。さらに学生風の1人の聴講者が『Kinetic parameterの物理化学的意味は何か』と質問するに至って、会場はKineticsの本質や、Compensation effectなどの重要問題についてのホットな議論の場となった。

ホットなCriado氏とクールなŠesták氏、それらの議論の仲介と聴講者への説明の労をとられたひげのJ.Rouquerol氏の好対照のうちに、この分野の、いまだ流動的な若々しい魅力を感じた。引き続きŠesták氏の発表では、氏がP.D.Garn, D.Dollimore等と議論を重ねているCompensation effectに対する関数解析を用いた新しいアプローチが示された。これまでも数学的手法を進展させてきた彼の、『数学的手法は必要だが、私は心底、数学がきらいだ』という、しめくりの言葉に会場には爆笑がうずまいた。なごやかなうちにも有意義な会議だった。

(早大:岩淵研吾)



会場のCity Hall

## セッションB:装置

新装置、新測定法などに関する38件の研究がプログラムに組み入れられ、終始活発な討論が続き、取り消しも少なかった。今回の特色は、 $-150^{\circ}\text{C}$ ~ $1500^{\circ}\text{C}$ の広範囲のTG-DTA同時測定をはじめ、ガスクロマトグラフ法、質量分析法、高温顕微鏡、透電率測定法などとTG法などとの組合せ同時測定法の開発研究(8件)やマイクロコンピュータ内蔵式の種々の熱分析装置およびデータ処理関係の発表(6件)がかなりの件数にのぼったことであろう。熱量計関係としては、熱交換型温度滴定装置のマイクロコンピュータ化による改良、熱危険物質の評価への断熱昇温型熱量計の応用などがあげられる。TG測定上の種々の誤差原因の精密解析の研究例としては、温度補正、対流の影響、釣合分銅への気体吸着誤差などがある。また同一気体反応用TG-DSC装置、雰囲気水蒸気分圧を精密、広範囲で制御可能なマイクロDTA装置、無定形薄膜のDTA用熱電対の開発、試料挿入法を工夫した等温式のDSC装置など従来法への新工夫もみられた。広義の新しい熱分析装置の開発研究も多く、 $-180^{\circ}\text{C}$ ~ $600^{\circ}\text{C}$ までの透過型高温顕微鏡による透過光強度の温度変化曲線、熱音響分析(Thermosonometry)による鉛ガラスの昇温による物性転移曲線、交番磁場中の熱分析(Derivative-Thermo-Magneto-Gravimetry)によるフェライト研究、アルミニウム-白金両電極による熱電圧検出法の熱分解反応への応用など興味深い。蒸気圧やガス分析関係として、基準物質としてのアンストラセンの蒸気圧の種々の測定法による比較検討、プラスチックの熱劣化による熱ガス分析などがあげられる。その他、

プラスチックの動的弾性測定, 等温ディラトメーターによるセラミックスの緻密化研究, 熱機械分析による複合材料研究, リチウム化合物の高温比熱測定, 熱流束センサーによる熱移動測定装置などについて発表された。

(東工大: 谷口雅男)

### セッションC: 無機化学/冶金

無機化学および冶金部門では当初63件(講演39件, ポスターセッション24件)の発表が予定されていたが, 実際に報告された論文は33件(講演発表25件, ポスターセッション発表8件)であった。そして $\text{AgCl}$ と $\text{M}^{n+}\text{Cl}_n$ および $\text{M}^{n+}\text{Cl}_n$ と $\text{M}^{m+}\text{Cl}_m$ の混合系のエンタルピー検討,  $\text{AX}/\text{CdX}_2$  ( $\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )系のDTAと高温X線回折実験,  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 系固溶体の結晶化学と陽イオンの移動,  $\text{A}_2[\text{BX}_4]$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Ag}; \text{X}=\text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{SeO}_4$ )の熱および結晶化学,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の相転移, TG-MS法測定による $\text{EuP}_7$ の熱分解検討, Cu-Be合金からの沈析過程の熱分析, Cd-In系の熱力学的解析, 銅の相転移の熱分析,  $\text{ZrH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とAgの固溶体の熱挙動と相変化, 水酸化アルミニウムのアルミナへの熱転移, アルカリ土類金属ハロゲン化物の熱分析, Ru(III)水和物のDTA,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}(\text{CO}_3)_2$ の熱分解,  $\text{PbSO}_4$ の熱安定性,  $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ 系のDTAによる検討, 希土類元素オキシ硫化物の熱分解, Sn(IV)錯体の熱分解ガスの分析,  $\text{NiC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解, 種々の雰囲気( $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$ )中での $\text{In}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のTG,  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ の塩素化反応の検討,  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_4\text{SeS}$ 系の検討, 尿素での均一沈殿法により生成した $\beta\text{-FeOOH}$ の熱分析, 水素結合性化合物( $\text{KH}_2\text{PO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, \text{RbH}_2\text{PO}_4, \text{KH}_2\text{AsO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4, \text{PbH}_2\text{AsO}_4, \text{CsH}_2\text{AsO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_3\text{HSO}_4, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ )の相転移, YbTeの高温の熱力学的検討,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の固体反応のエンタルピー測定, 高温用合金銅の融解範囲の検討, アンモニアガスへの明礬表面の反応性の熱および顕微鏡的分析などの発表が行われた。これらの内容は熱力学的数値の決定, 金属関係, 熱分解過程の検討に大別されると思われる。

(静岡大: 佐藤太一)

### セッションD: 地球科学

発表予定論文は口頭15件, ポスター7件であったが取消しが多く, 両者とも各6件に達し, 低調にならざるを得なかった。発表は炭酸塩鉱物を対象とするもの4件, 粘土を対象とするもの3件, その他が3件であった。この中, 炭酸塩鉱物に関してはS.S.J.Warne(オーストラリア)が, 彼の以前から提唱しているVarious atmos-

phere DTAによる炭酸塩鉱物の同定・定量の具体例について述べ, D.J.Morgan(イギリス)はDTA炉に連結した非分散型赤外 $\text{CO}_2$ 検出器を用いることによって炭酸塩鉱物の含有量が50 ppmまで検出可能なことを示した。さらに筆者らは成因を異にする多数のドロマイト試料のDTA曲線を記録し第1の吸熱ピークの温度, 形状が著しく変動することを指摘した。W.Smykatz-Kloss(西ドイツ)は彼が白亜紀の炭酸塩岩から見出したMgの不足するドロマイトの熱的挙動について興味ある結果を報告した。これについてはX線の挙動について質問, 討論が行われ興味深かった。ポスターセッションではK.Lønrik(ノルウェー)は4種のカオリンを対象として熱音波測定(thermosonimetry)を行い, TG-DTA曲線との比較・対比から興味ある結果を示していた。

(早大: 大塚良平)

### セッションE: 有機化学/高分子

このセッションでは主として高分子化合物の熱分解, 熱酸化分解および熱的性質についての研究(24件)が報告された。この部門には日本から神戸(東大宇航研), 保坂(防衛大), 柴崎(埼玉大)の3名が参加し, 第2日に芳香族ポリアミドイミドの熱機械分析, ポリアルキルメタクリレート(熱分解), 長鎖ビニル化合物の多形現象に関する研究をそれぞれ報告し, 多くの人の関心を集め活発に討論がなされた。他にH.A.Schneider(FRD)が熱分解の研究において分解生成物が系外に逃げ出す過程を重視するべきであると強く主張し, P.S.Gill(USA)がDSCと熱機械分析による熱硬化性樹脂の特徴付けについて興味ある報告をした。第4日にはB.Wunderlich(USA)が鎖状高分子の比熱について論じ, J.Vaníček(Czechoslovakia)は6-ナイロンとPETに対するアニーリング条件の影響を報告した。またP.N.Hole(GB)のケラチン繊維の熱分解, K.A.Hodd(GB)のポリカルボン酸金属ゲル(歯科用セメント)に関する研究も興味深いものであった。前半の10件の発表を聞いた印象では, 各種の装置による測定を組合せて複雑な現象を総合的に解明しようとする傾向が強く感じられた。なお, 上記の他に14件の発表が第5日と第6日に行われ, 9件のポスター展示(第2日)があったことを付記しておく。

(埼玉大: 柴崎芳夫)

### セッションF: 生物科学/医学/薬品

生物科学関係の発表は比較的少なかったが, しかしその範囲は分子レベルから生態系にいたるまで, かなり広がった。地の利もあってか, この分野ではよく名前の知られているH.-J.HinzとI.Lamprechtのそれぞれの研究

室からの発表が比較的多かった。まずHinzの研究室からH.Wiesingerが*E. coli*トリプトファンシンターゼの $\beta_2$ -サブユニットならびに $\alpha_2\beta_2$ 構造とその補酵素であるピリドキサル-5'-リン酸の結合エンタルピーの測定から結合機構を調べ、A.Seidlらはプラスミッドと呼ばれる主染色体外遺伝因子の環状二重鎖を形成しているcccDNAと鎖に切れ目の入ったocDNAの温度転移の測定から、閉環構造の安定性への寄与について考察し、Hinz自身は、繊維状フェージPf 1の5℃から25℃にわたって起る温度転移にともなうエンタルピー変化を求め、van't Hoffエンタルピーとの比較から協同性の議論を行った。一方Lamprechtのグループは、B.Schaarschmidtらがパン酵母の同調培養にともなう熱発生を回分と連続両培養について測定し、M.Pätelらはヒトの表皮の切片にエネルギー源を添加したときの代謝熱や繊維細胞の培養熱を測定して、さらに皮膚病治療薬を添加してその影響を調べ、I.Bachemは生態系への応用の試みとしてヤマアリの蟻塚を選び、その内部の温度維持に最も大きく寄与しているのは微生物の代謝熱であるという結論に達した。以上の二つのグループ以外には、E.Dublerが隕石のような生物起原因形物ならびにその構成成分の熱分析を行い、H.Jungingerはo/w-クリームの相構造の解析を行い、K.Brandenburgは微生物の生育の熱発生に対する放射線の影響を、B.Wendtは緑藻の生育にともなう発熱量に対する増殖速度の影響を調べ、Y.Maedaらは、細菌胞子およびその栄養細胞の不凍水と細胞内可凍水の量を求め、それぞれの細胞内での意義を考察した。全般的に見て、熱機器以外の分析機器との併用が目立ち、

また題材の選択の多様性に興味がもたれた。

(東大：前田好美)

## セッションG：応用科学

このセッションでは口頭20、ポスター9、計29件の発表申込みがあった。幾つかの欠講があったものの、発表はTG、DTAとEGA、GC、MS、DSCなどとの同時技法をはじめ、高圧下のDTA、エマネーション熱分析、温度滴定、加熱した繊維の平衡収縮力測定、触媒のキャラクタリゼーション、セメントの水和、コンクリートの熱分析、合金の時効、鉛体の蒸発、塩類の熱分解、焼結など極めて広い範囲にわたって行われた。これらの中には、前回(京都)と同様、他のSectionに属してもよいと思われるものが多かったが、この点、Applied Sciencesの範囲が不明確で、今後再検討を要するであろう。しかしながら、発表の中で、火事の原因や爆発物の性質の究明など犯罪捜査に熱分析を応用したもの、廃水処理に用いられる活性炭の低温熱脱離による再生の研究、ならびに煙草の燃えさし中の温度分布を測定し、煙草を喫う際の変化を動画で表わしたものなどは、このSectionの特色を發揮したものといえよう。我が国からは齋藤らが「多重熱分析技法によるプラセオジウム・酸素系の相関係の研究」について発表したが、安定化ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサーを熱天秤に組み込み、複雑な酸化物間の相転移を感度よく検出している。

(東大：齋藤安俊)

なおセッションH：工業的利用については省略した。

## ICT6 と IUPAC 熱力学委員会に参加して

### 1. はじめに

IUPACのCommission I.2(熱力学委員会)が主催する第6回国際熱力学会議(6-th International Conference on Thermodynamics: ICT6)は、1980年8月26日から29日まで4日間、ドイツ民主共和国(東ドイツ)メルゼブルク市のTechnische Hochschule“Carl Schorlemmer”に於て開催された。筆者はこの会議に宮崎大学の草野一仁教授と共に参加し(他に天谷和夫氏(化技研)がポスターのみ展示)、同時に期間中に開催されたIUPAC Commission I.2の討議にも、正委員である高橋洋一博士(東大工)の代理として参加する機会を得た。

メルゼブルク(Merseburg)はベルリンから南方へ急行

列車で2時間半、Halleに隣接した人口55万の工業都市で、東方約20kmにはゲバントハウス管弦楽団で有名なライプツヒヒがある。HalleとMerseburgを中心とするこの地域には第二次大戦の以前からIG FarbenのHaber-Bosch法によるアンモニア合成工場や合成ゴムのBunaの製造工場があり、現在でも東ドイツの化学工業の中心地である。Technische Hochschule“Carl Schorlemmer”は化学工業を始めとする産業界で働く科学者、技術者の養成のために1954年に設立された新しい工業大学で、現在では化学、化学工学、材料科学、物理学、数学および経済学の六つのDepartmentより成り、5000人の職員、学生を持つ。今回の会議の組織委員長であるM.T.Rätzsch博士(女性)はこの大学の教授で