

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

ある。この大学の名に冠されている Carl Schorlemmer (1834 - 1892) は Manchester の Owen College で研究に従事した英国の有機化学者で、世界で最初の有機化学の教授になった人である。その人の名前がこの大学に冠されているのは、ドイツ人で社会主義思想の発展につとめた K. Marx と F. Engels が滞英中に Schorlemmer 教授との間に結んだ親交を記念するためであるという。

## 2. ICT 6

会議の参加者はメイン会場の講義棟から徒歩 20 分以内にある二つの 11 階建の学生寮に起居し、昼は講演とポスターセッション、夜はコンサートやパーティーという多忙な 4 日間を過ぎたわけである。講演は午前 8 時半から休憩を挟んで午後 6 時半まで続き(写真 1)、それとほぼ並行して講演会場の前の大きな控室で前後 2 日間ずつに分れてのポスターセッション(写真 2)が開かれたので、それだけでもかなりタイトなスケジュールであった。

記念講演の一つ Rossini lecture は今年は講演者として予定されていた S. Sunner 教授(スウェーデン、 Lund 大学)の急逝によって取り止めになった。会議では開会講演で Commission I. 2 の委員長である M. Laffitte 教授(フランス、プロバンス大学)がこの次第を説明し、参会者一同起立して一分間の黙祷を捧げ、故 Sunner 教

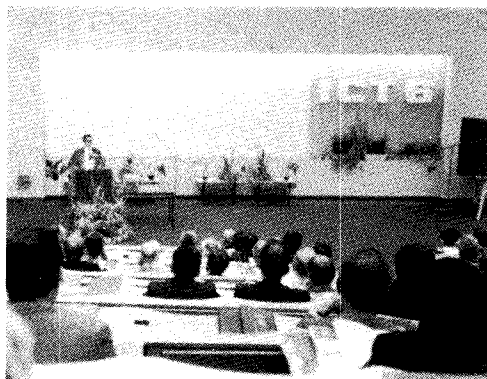


写真 1 講演会場。話しているのは M. Laffitte 教授

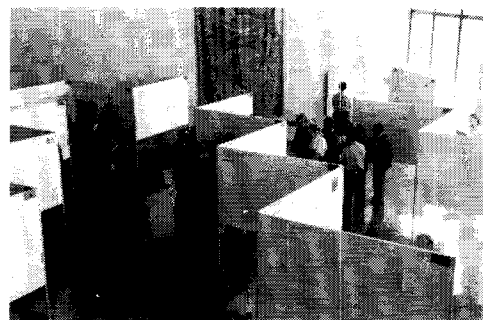


写真 2 ポスターセッション

授の御冥福を祈ったのであった。もう一つの記念講演、Swietoslowsky lecture は非平衡熱力学の研究で知られる B. Baranowsky 教授(ポーランド)が行った。

今回の会議のテーマは、1) 熱化学、2) 相平衡と混合物の熱力学、3) 非平衡熱力学、4) 熱力学と電気的および光学的性質、5) 生化学的に興味ある系の熱力学、6) 実験技術と装置の六つで、それぞれのテーマに 1 件ずつの plenary lecture (45 分、討論なし、A)、数件ずつの main lecture (30 分 + 討論 10 分、B) または discussion lecture (C) のタイトルは次の通りである(これ以外に、main lecture に追加が 1 件、取消しが 5 件あった)。

### 〈熱化学〉

- (A) "Morphology of Heat Capacity Curves. Resolution of Transitional, of Schottky and of Lattice Contributions", E. F. Westrum, Jr., Ann Arbor (U.S.A.).
- (B1) "Trends and Needs in Thermochemistry", M. Laffitte, Marseille (France).
- (B2) "Some Problems in the Calorimetry of Fluorination Reactions", V. Ya. Leonidov and V. A. Medvedev, Moscow (U.S.S.R.).
- (B3) "Thermochemical Investigations of Electrolyte Solutions in Non-Aqueous Mixed Solvents", A. F. Vorob'ev, Moscow (U.S.S.R.).
- (B4) "Molecular Thermodynamics of Liquid Mixtures", E. Wilhelm, Dayton (U.S.A.).
- (B5) "The Work of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics", J. D. Cox, Teddington (U.K.).

### 〈相平衡と混合物の熱力学〉

- (A) "Phenomenological Thermodynamics of Vapour-Liquid Equilibria of Strong Electrolytes", E. Hala, Prague (Czechoslovakia).
- (B1) "Modification of the UNIFAC-Model. A Progress Report", A. Fredenslund, S. Skjold-Jørgensen, and P. Rasmussen, Lyngby (Denmark).
- (B2) "The Thermodynamics of Organic Mixture (TOM) Research Project. TOM-80 Status Report", H. Kehiaian, Paris (France).
- (B3) "Melting Equilibria of Linear Molecules", F. Kohler, Bochum (FRG) and B.C. Freasier, Duntroon (Australia).
- (B4) "New Problems in the Field of Phase Equilibria", J. Stecki, Warsaw (Poland).

### 〈非平衡熱力学〉

- (A) "From the Carnot-Clausius Inequality to the Dissipative Structures", P. Gransdorff, Brussels (Belgium).
- (B1) "Some Aspects of Transport Phenomena in

Membrane Thermodynamics”, J. Chanu, Paris (France).

- (B2) “Continuous Thermodynamics of Multi-component Systems”, H. Kehlen and M. T. Rätzsch, Merseburg (GDR).

〈熱力学と電気的および光学的性質〉

- (A) “Dielectrical and Electrooptical Investigations in Fluid Systems”, M. T. Rätzsch, Merseburg (GDR).

- (C) “The Thermodynamics of Electrochemistry. A New Basic Formulation Avoiding the Concept of Electrochemical Potential”, G. Hertz, Karlsruhe (FRG).

- (B1) “Electrooptic Effects in Liquid Crystalline Materials”, D. Demus, Halle (GDR).

- (B2) “Use of a Simple Electrostatic Model of the Chemical Bond in Different Organic Molecules”, A. Proutiere and M. Camail, Abidjan (Ivory Coast).

- (B3) “Investigations of Weak Interactions in Binary Mixtures by NMR Spectroscopy”, H.-J. Bittrich and E. Kietz, Merseburg (DDR).

〈生化学的に興味ある系の熱力学〉

- (A) “Thermodynamics of Liquid Crystals”, H. Sackmann, Halle (G.D.R.).

- (B1) “Calorimetric Measurements in Biopolymers and Phospholipid Mixtures in Aqueous Systems”, T. Ackermann, Freiburg (FRG).

- (B2) “Unwinding the Double Helix: Complete Equation for Chemical Equilibrium”, T. H. Benzinger, Washington (U.S.A.).

- (B3) “Thermodynamic Flow Methods in Biochemical and Model Compound Investigations”, C. Jolicoeur, Sherbrooke (Canada).

〈実験技術と装置〉

- (A) “Dense Super Critical Fluids—Selective Experimental Techniques”, E. U. Franck, Karlsruhe (F.R.G.).

- (B1) “Progress in Mixing Calorimetry of Fluids”, F. Becker, Frankfurt a.M. (F.R.G.).

- (B2) “Recent Progress in the Methods of Determination of Thermokinetics”, W. Zielenkiewicz, Warsaw (Poland).

これらのタイトルを通覧すると、いくつかの特徴が浮かび上がって来る。カロリメトリーを含む多成分系の熱力学が優勢で、一方、純物質の熱力学はややさびしいことが1点。次に4)の電気的および光学的性質のテーマはRätzsch教授と同僚のBittrich教授を始めとする地元の研究者の熱力学研究の方法論を反映している。非平衡の

熱力学が取り上げられたのも一つの特徴であろう。bio-thermodynamicsはこの学会にすっかり定着した\*1。

plenary lectureとmain lectureは筆者が聴いた範囲では、総説的、解説的あるいは現状報告的なものが割合に多く、9件が実験で残り20件が理論ということもあって、筆者個人としては講演から強いimpactをうけるという期待は十分には満たされなかったが、fluorine bomb calorimetryに関するLeonidov博士の講演は少なくともimpactを与えてくれた講演の一つであった。ソ連のこの分野の歴史は10年余りに過ぎないが、ロシア語で“Fluorine Calorimetry”という単行本が出版される程の発展ぶりである。XeF<sub>3</sub>(c)がフッ素の酸化剤として使えるというのは新発見である。

ポスターセッションでは147件の発表があった(他に取消しが63件も)。ここでは講演とはちがって純物質の熱力学も仲々に活発であった。これは一つにはソ連からの参加者が割合多かったせいもある。ポスター発表の中ではG.A. Sharpataya博士(モスクワ、一般および無機化学研)のグループの内容積1.3 cm<sup>3</sup>の超小型低温熱容量計、英国N.P.L.のJ.L. Hales博士のtranspiration法とGLCの組合せによる有機物の蒸気圧測定法、HがすべてFとCl(およびBr)で置換したエタン誘導体のrotating bomb calorimetryへの旧知のV.P. Kolesov博士(モスクワ大学)のアタックなど筆者には記憶に残る。

筆者は、かねがね、この会議の参加者が一様に興味を示す発表の一つが装置の開発であると感じていたので、今回はCalvetカロリメーターを用いる昇熱測定装置の改良と、それによる標準物質と錯体の昇熱の測定を内容とするポスター発表を行なったのであるが、ここでは確度(accuracy)重視の仕事に大きな関心を寄せられたのは嬉しいことであった。

ポスター発表で気付いたのは、カロリメーターではCalvetマイクロカロリメーター及至はCalvet型のものが最も広く用いられていたことである。これについてフランスSETARAM社のMercier博士はCalvet教授がかって東欧諸国でセミナーを開くなどして普及に努めたことと関係があると説明してくれた。彼自身は、生産過程での熱収支をシミュレートするミニリアクターとしてのCalvetカロリメーターの利用に関するポスターを出していた。

今回は同一のテーマの講演とポスターセッションが同

\*1 会議の名称は前回までInternational Conference on Chemical Thermodynamicsであったが、今回はChemicalが省かれた。関連域により広く開かれた熱力学の会議を目指していると筆者は理解している。



往時のMerseburg (絵図)

時進行するスケジュールになっていたが、これは一考を要する。ポスターを製作する場合、できるならカラフルに、字数を少なくして、結論だけは明確に打ち出し、図や表と口頭とで説明する、という様な点が読んで貰えるポスターを作る上で大切であると思われた。

なお、main lecture と poster paper には、それぞれ、extended abstracts と abstracts が予め作製され、参加者に配布された。plenary lecture はいずれ Pure. Appl. Chem. 誌上に掲載される筈である。

今回の参加者は総数 295 人で、前回の Ronneby での 226 人よりは多く、内訳は東独 124 人、ポーランド 30 人、ソ連 29 人、チェコスロバキア 12 人と東欧諸国からの参加者が 2/3 の多きに達し、あとは西独 19 人、米国 11 人が目立つ程度であった。

今回の学会は一日に亘って良く組織され、運営された会議であるといつてよいであろう。このことは学術行事だけでなく、Bad Lauchstädt の Goethe Theater での Annerose Schmidt ピアノ演奏会、Merseburg Cathedral での Hans-Günther Wauer のパイプオルガン演奏会や Excursion などのその他の行事についてもいえることである。強いて挙げれば、すでに本文中で触れたこと以外に、First Circular が極めて限られた個人にしか発送されなかったこと、東独の交通の案内が不十分だったことなど小さな問題点はある。しかし、それにもまして、会議を成功させ、参加者をもてなそうという組織委員会関係者の努力と熱意が印象的であった。

### 3. 熱力学委員会

今回の熱力学委員会の最大のイベントは、いわゆるグリーンブック、正確には、“Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units” の Appendix IV の採択であった。現行のグリーンブック<sup>1)</sup>は本文と Appendix I とから成り、熱力学関係の 2 番目の Appendix が Appendix IV であるが、実は今回採択された Appendix IV は標準状態圧力 (Standard State Pressure: SSP) を従来の 1 atm から (SI 採用に関連して)  $10^5$  Pa (=1 bar) に変更するという内容が含まれているのである。公表された Appendix IV の原案<sup>2)</sup>

は SSP として  $101325$  Pa (すなわち SI で表現した 1 atm) を採用していたが、それが否定されて、 $10^5$  Pa に決定したわけである。この問題は委員会の 3 年来の懸案で、その問題点と経過については高橋洋一博士の報告<sup>3, 4)</sup>に詳しい。Davos で開かれた前回の会合では「激論の末」、「ペンディングとなった」<sup>4)</sup>この問題が上記の様に今回決着を見た背景には、アメリカの Calorimetry Conference に設けられた委員会、COSSUN (Committee on Standard States, Symbols, Units, and Nomenclature in Thermodynamics; 委員長 R. D. Freeman 教授) が発表した報告<sup>5)</sup>があるのはたしかである。まとまった動きを示したのはアメリカだけであり、アメリカの熱力学研究の伝統と世界的な貢献の重みということもあろう。また、西ドイツなど atm の使用を法律で禁止する国が出て来たという現実の重みもあろう。今回の委員会の事前に配布されたドラフトには原案と修正案が併記されていたが、現地で配布された作業グループ作成のドラフトはすでに  $10^5$  Pa に一本化されており、委員会では若干の反対意見の開陳はあったものの、SSP の移行に伴う問題点の整理とデータの混乱防止のためのガイドブックの作製とを併せて、作業グループ作製のドラフトが結局承認されたのであった\*<sup>2)</sup>。

Appendix IV にはこの他に状態と過程に関する推奨も含まれており、例えば溶液状態には  $\ln$  が、転移エンタルピーには  $\Delta_{\text{trs}}H(\text{Cr I} \rightarrow \text{Cr II})$  というような記号が今後用いられることになる。もっとも、現在の段階は Commission I. 2 で採択されただけであり、今後、物理化学の記号、用語、単位を扱う Commission I. 1 での審議を経て、最終的には Council の承認を得て始めて IUPAC の正式文書として発表される。その時期は 1981 年後半以後と思われる。なお、熱力学データの uncertainty の記述に関する推奨も近く Commission I. 2 で議論

\*<sup>2)</sup> 今回の SSP に関する決定が、normal boiling point ( $101325$  Pa での沸点) のように、他の意味で用いられる“標準圧力”に何ら影響を及ぼすものではないことが脚注で付記されることになっている。

される予定である(1980年10月)。

### 文 献

- 1) 最新の訂正版: *Pure Appl. Chem.* **51**, 1 (1979).
- 2) J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.* **51**, 393 (1979).
- 3) 高橋洋一, 本誌, **3**, 102 (1976).

- 4) 高橋洋一, 本誌, **6**, 145 (1979).
- 5) COSSUN, *Bull. Chem. Thermodyn.* **22**, 475 (1979).

(阪大理: 崎山 稔)

## 第16回熱測定討論会報告

### 「界面熱力学」ミニシンポジウムについて

昨年盛會裡に行われたエネルギー技術シンポジウムに続き, 今年には岡山大学森本哲雄先生のお世話で, 界面を対象とした標記シンポジウムが開かれた。世の中で現実に行っている現象のほとんどは, 多かれ少なかれ界面が関与する不均一過程であると言っても過言ではない。事実, 界面が関わる仕事をしている研究者は多く, その方法論も誠に多岐に亘っている。しかし, 「熱」に的を絞ったシンポジウムは余り聞いたことがなかっただけに, 今回の企画は意義があったと思う。

二日目の堤和男氏の特別講演「熱測定による固体表面のキャラクターゼーション」は, 氏が東大生研で手がけられたカーボンブラックやゼオライトを中心にして, 固気や固液界面で普遍的に作用する分散力, 分極力を非特異的相互作用とし, 静電的, 化学的および酸塩基相互作用を特異的相互作用として熱測定から推論し, 界面のエネルギー状態や官能基などに関するキャラクターゼーションを行うという興味深いものであった。

同講演をはさんで10件の発表があった。活性炭やフッ化黒鉛などの炭素材料, ゼオライト, 粘土鉱物, 硫化鉍や硫化物ガラス, さらに界面活性剤と対象がバラエティに富んでいたのも前述のことからむしろ当然というべきであろうか。これらのほとんどは固液界面での熱変化をとらえたものであったが, 材料化学や触媒化学などの応用に密着した内容が多く, それぞれに興味深かった。終盤で発表されたACカロリメトリー的手法による晶析の研究や, 界面活性物質と水の系に関するものにユニークな印象を受けたが, 筆者個人の関心に波長が合っていたせいかも知れない。

発表講演終了後に総合討論が行われた。森本理事長, 堤氏の話題提供に誘導されて, いろいろ発言があった。表面は構造欠陥の一種として過剰エネルギーをもつだけでなく, 完全に清浄な表面を用意するのが厄介なために, 現実にはいろんな形でcontaminateされているはずである。表面の薄皮一枚だけが現象に関与するのか, 担持触

媒の担体効果のようにbulkの影響も反映するのは難しいが大切な問題である。(CF)<sub>n</sub>と, 第二ステージインターカレートの(C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>が同じ外表面をもつと見えて湿潤熱が異なるのも関連して興味もたれた。

各講演ないし討論がどれだけ「熱力学」に収束したか, 討論時間が短か過ぎないかななどの問題は残ったが, 第1回としては成功といえよう。森本先生が懇親会でおっしゃったように, 情報交換の場としての意味も大きいと思った。広島に帰った直後に事務局から本稿を依頼(命令?)された。そうと知ったらそのつもりで聴講したものをと思ったが後の祭りで, 皮相な個人的印象になってしまった。お世話下さった先生方には不本意なものに違いないが, お許し頂きたい。(広島大: 服部 信)

### 第1会場関係

本討論会の会期中丸一日は「界面熱化学シンポジウム」に割り当てられ, シンポジウムについては服部信先生から報告があるのでシンポジウム以外の研究発表について報告する。報告者が常時会場に居たわけでないので片寄ったものになることを始めにおことわりしたい。

第一日目の研究発表は午前の部で生物関係の内容であった。ここ4, 5年この分野の発表は多く, 討論会でも関心がもたれてきたが, 今回はやや件数が減っているが顔ぶれが少しずつ変わってきたところをみるとこの分野で熱測定が幅広く利用されているようで今後の発表が期待できるところである。内容的には新鮮味に欠けるものもあったが, 中村氏(阪大理)の発表は熱測定の利用法として興味深いものであった。

特別講演をはさんで午後は生成エンタルピーや溶液関係の発表で顔ぶれがまったく固定化してしまった感が深い。溶液の物性を研究しているグループは他に沢山あるので熱測定に限らず熱力学量を研究している人達の参加ができるように改善できないだろうか。生成エンタルピー関係では阪大熱化学グループの研究が発表されていたが, いつもの厳密な測定には感心するところである。阪大には昨年より熱化学施設ができ, 種々の装置が