



図2 研究発表する H. V. Kehiaian 教授

液体、溶液の熱容量に関しては、E. Wilhelm (Wien) の熱容量、圧縮率など関連熱力学量の理論的考察で始まり、J. P. E. Grolier グループ (Aubière) が進めている二成分有機液体の過剰熱容量の決定とその解析、K. L. Komarek (Wien) の液体金属の熱容量、P. Gianni (Pisa) の高温フロー型熱量計の精度の限界に関する考察などが興味を惹いた。これらの講演内容は、フランス化学会よりプロシーディングの発行が予定されている由である。講演は1/3が英語、残りはフランス語で行われ、筆者は勇敢というか、無謀というべきか、フランス語の講演に対して幾つかの質問を試みた。このような行動にでたのは、ヨーロッパ人の徹底した議論に引摺られてのことである。

参加者の約1/3とは既に顔なじみの関係もあって唯一の東洋人の居心地は悪くはなく、また起居を共にしたこの集会で幾人かと新しい絆が生まれたことは大きな収穫である。ご承知のように、この分野の国際誌 J. Chem. Thermodyn に最近現われた論文数は、米国、英国に次いでスペインが3番目である。この分野に力を入れるスペインの情熱は相当なもので、何人ものスペイン科学者

から突っ込んだ質問を個人的に受けた。

会議ののち、特別の計らいで Aix の町に滞在する機会を得た。ここは13世紀にローマ皇帝によって作られた町で、未だにその雰囲気を保っている。同じように古い Avignon の町、Cassis の美しい海岸、目を見張る Baux の岩山 (Bauxite がこの村の名前に由来していることを始めて知った) など、プロバンス地方の魅力に圧倒され、心洗われる思いであった。最も魅力的な町をフランス人に聞くと、第1がパリ、第2がアビニオンまでは共通しているが、3番目の答えはまちまちである。それは各人が自分の生まれ故郷を云うからだという笑話がある。

滞在の最後の日には Provence 大学を訪問し、Tian 教授の最初の熱量計、Calvet 教授の双子型マイクロ熱量計の1号機をつぶさに見せて頂いた。Tachoire 教授は実験熱力学の歴史的発展に深い興味を示し、フランス化学会を動かして世界中の科学博物館と接触、ガリレイの世界最初の温度計、ジュールが熱の力学当量に用いた装置、ル・シャテリエの高温熱電対、カレンダーの白金抵抗温度計、ウェヂウッドの放射温度計、ラバジエの水熱量計、ベルテローの燃焼熱量計など、数百点の装置を借受け、1984年パリの科学技術博物館で展示、3ヶ月の期間に8万名の入場者を記録した由である。我国へは当然のことながら熱天秤の出品を依頼したが、返事が得られなかったとのことで残念な思いがした。この装置の写真と説明は、1987年半ばにフランス化学会から出版される予定となっているので、本多式熱天秤のきれいな写真をお持ちの方は筆者あてお送り下されれば収録される手筈になっているので、是非お願いしたいものである。

最後に、全面的財政援助を頂いたフランス化学会、プロバンス大学科学委員会にこの場をお借りして、心より感謝申し上げる次第である。

## 第22回熱測定討論会報告 ( I )

(阪大理) 松尾隆祐

第22回熱測定討論会は工業技術院筑波研究センターで10月22日から24日にかけて開催された。口頭発表77件、ポスター発表21件、熱物性シンポとの合同プログラムとして特別講演6件と熱物性データベースの実演11件が行われた。以下に筆者の限られた理解にもとづいて一般講演を振り返って見たい。

無機化合物関係では熱分解や固体反応の速度論的研究が挙げられる。結晶の脱水反応や配位子の脱離反応が

DTA と TG や TG と顕微鏡観察の組合せによって研究され、データ集録の自動化によって解析が極めて能率よく行われるようになった。また重水素効果は化学反応に対する同位体効果として興味深い。平衡解離圧の測定が重要であることは  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の脱水反応について示された。高温の反応として  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbS}_2$  の酸化、 $\text{CaSO}_4$  の分解においても雰囲気調整の重要性が認められた。エマネーション熱分析は DTA や TG で検出されない変化

の生起を明らかにすることがあり、固相反応でこれらと相補的役割を果たすであろう。非化学量論的化合物が3つの全く異なる場面に出たことは興味深い。すなわち、Ti-S系、コバルトと酸素分子の錯体および不定水合物である。これらを通じて固溶体形成のエネルギー的側面が次第に明らかになるであろう。

今回の大きな特徴は高分子への応用が再び活発になったことである。高圧 DTA によるポリエチレンの相変化、アガロース、PVA、PMMA などのヒドロゲル、セルロース・水系などの親水性ポリマーと水の相互作用にもとづく様々な熱現象が報告された。これらはアルキルアゾベンゼン 2 分子膜・水系で今回報告された低分子ゲル系と同様に理解されるのであろうか。非常に興味深い分野である。高分子溶液や重合反応の熱測定も今回報告され、融解ピークが主要な関心事であった 15 年前とくらべてこの分野は著しく多様化した。

溶液論関係ではアセトン系、FAMSO 系における極性相互作用の混合熱による研究と炭化水素系の非特異的相互作用に対する体積の効果が論じられた。これらは分子間相互作用と液体構造の理解に基本的な重要性をもつものである。

低温熱容量の研究は相転移とガラス転移を中心に行われた。電子-格子、水素結合、ゲスト-ゲスト等の相互作用、対掌体の相互作用、あるいは吸着分子の相互作用等がこれらの転移に際立った形で現れる。

生物、生化学の熱測定では分子レベルにおいて、核酸とそのモデル物質の反応熱、蛋白質溶液の物性、プリバロフ型熱量計によるリゾチームや脂質の転移に関する実験等が報告された。またこのような系の熱容量関数を幾段かの平衡の推移の結果として扱う解析法の定式化も興味深い。細胞レベルでは生体の活性に対する薬剤や病変の効果の定量に熱測定が活用された。

熱測定のマイクロ化は近年の重要な方向であり、今回もマイクロ燃焼熱測定が発表された。またマイクロ化にともなう界面効果が熱測定の対象に入りつつある。界面プロパーの研究として吸着熱と浸漬熱による表面のキャラクタリゼーションと吸着層の相転移の熱測定が行われ、それぞれ実用と理論面で興味深い結果が報告された。今回はじめてイオン交換樹脂の熱測定が報告されたが、これも吸着系として扱うことが出来るであろう。

最後にテフロンと磷脂質について一次転移のエンタルピーに AC カロリメトリーに回答する部分としない部分の存在が指摘された。方法論の点から非常に興味深い問題であるから更に系統的な研究が望まれる。

以上の他に数多くの重要な研究が報告されたがここでその全てに触れることはできなかった。それは筆者の能力外であり、また 2 人のリポーターの譲り合いの結果である。そしてまたわが熱測定討論会がその多様性において順調に発展しつつあることの証でもある。

今回のよこばしい変化として討論が例年にくらべて活発に行われたことが挙げられる。これにはプログラム編成における工夫が効いたのであろう。次回もこの傾向を助長したいものである。

熱物性シンポとの合同開催は運営委員会の努力で円滑に行われた。筆者は熱測定討論会はずでに手一杯であったため ABC 会場を見る機会を逸したが、相互乗入れを有効に活用した方も多いであろう。ただ今回の特別講演とその他の合同プログラムにおいて熱測定討論会の寄与が少ないように思われた。今後合同で討論会を行うときには程良くバランスをとることが望ましいであろう。

会場設備は大変よく整っており、個別の討論にも有効に活用された。また利用の多いホテルに連絡バスが配されたのは参加者にとって大変有難い配慮であった。

## 第22回熱測定討論会報告(II)

(無機材研) 三橋 武文

本討論会は熱物性シンポジウムとの初のジョイントミーティングとして工業技術院筑波研究センター共用講堂において、さる 10 月 22 日から 24 日までの 3 日間にわたって開催された。一般発表は登録学会の会場で行われたが、質疑応答は学会に関係なく自由にできた。また、“熱物性データベースの現状と問題点”と“温度測定の現状と展望”の二つが両者共同による特別企画として開かれた。これらの特別企画は例年のミニシンポの代わり

をなすものであった。一般講演とポスターセッションについては阪大の松尾先生が講評されるので、ここでは特別企画についてと現地委員の一人としての個人的雑感を述べさせていただく。

“熱物性データの現状と問題点”は第一部から第三部に別れ、第一部では国内におけるデータベースのデモンストレーションがあり、端末から電話回線により利用することも実演(一部は展示のみ)された。紹介されたデー

データベースは本学会関係のMALTを始めとして、TPPF, EROICA, PROPATH, CTC, QPROP, EAPEX, JUSE-AESOPP, 固体熱伝導率データベース(計量研), データベース: 化学熱力学, 熱物性データベース(JICST)などで, 内容的には熱力学関係4, 熱物性関係6, エネルギー解析システム1であった。日本における主なデータベースの殆どが網羅され, 多くの関心を集めた。このような画期的なデモンストレーションが実現したのは一年も前から周到な準備をされてきた化技研の横川氏や関係者の尽力によるところが大きい。第2部では米田教授(東海大学)とLaesecke氏(西ドイツ)による特別講演が行なわれた。米田先生は有機物にかんして日本で初めての本格的データベースEROICAを構築された背景やEROICAの内容などについて含蓄に富んだ講演をされた。Laesecke氏は如何にもドイツ人らしいき張面さと厳密さをもって西ドイツにおける液体の熱物性データバンクを紹介された。第3部のパネル討論“使いやすいデータベースをもとめて”はヒアブレイクで気分をリラックスしてから開始された。パネリストとして, 日立の新井氏が企業サイドからのデータベースに対する要求と貴重なデータほど企業秘密になり公開し難い現状について, 山内氏(国立リハビリ研)はMALTを構築された立場から, 構築者に対する一般的評価の低さや, 構築されたデータベースを過去の遺物にしないための維持, 管理の難しさについて, それぞれ問題提起をされた。長島教授(慶大)は総合的視点からコメントをされたが, その中でデータベースを探すデータベースが役に立つデータベースであると述べられた。ジョークだと付言されていたが, 第一部で紹介されたデータベースだけでも11種類あり, 海外のものも含めればその数は一桁近く多く

なることからすれば, 今後の課題を示唆されたコメントと思われた。討論に関しては問題の複雑さを反映してか議論は必ずしも活発ではなかったが, ジョイントならではの有意義な討論会と思われた。“温度測定の現状と展望”では放射温度計測に関してDewitt教授(Purdue大), 最近の温度計測の進歩に関して大手氏(横河北辰), また IPTS-68の問題点と改定の動きについて桜井氏(計量研)から, それぞれ極めて興味ある講演がなされた。

今回のジョイントミーティングは昨年の準備会で基本的な構想が練られ, それに沿って今年一月に三井計量研部長(熱測定)と高橋教授(熱物性)を委員長として現地合同委員会が開かれ, 具体的作業が開始された。初めてのジョイントであるために, 開催内容や方法, 会場, 予算など多くの点で従来にない配慮が必要とされた。また, 当地が都市的機能を十分に持っていないための懸案事項(宿舎, 交通, 飲食, アルバイトなど)も多かった。事実, 準備の過程で, ホテルが他の学会により既に予約されていたため, 当初の計画を変更したり, 学生アルバイトが一人も来なくて急きょ個人的関係を頼りに主婦の方々に無理をお願いするなどのハプニングもあった。また, 宿泊予約数が想定していた数の半分にも達しなかったため懇親会参加数を130名としてホテル側に申し込んだところ実際は200名ほどになり, 予想外の盛況に慌てさせられた。幸いにして, 参加者は400名を越え, ジョイントミーティングは好評であったと聞き及んでいる。電総研の小沢氏(熱物性)と織高研の畠山女史(熱測定)はそれぞれの実務の責任者として八面六臂の活動をされた。多くの人々の協力と共に, 二人の奮闘なくしてはジョイントは成功しなかったものと思われる。