

資料

今日、あらゆる学問分野における研究の進歩は国際協力なしには行われぬことは衆知の事実である。しかしながらわが国はこれまでこれらの国際協力に余り積極的に参加するよりも、むしろその結果の恩恵に浴しすぎてきたため、学問研究の原動力とそのきびしさをとかく見逃し勝ちであった。われわれはIUPACでもきわめて古い伝統をもち、最も活発な活動をつづけてき、また現在もつづけている熱化学・熱力学委員会のあることを知っている。幸い1971年、Lund大学熱化学研究所のSunner教授が、過去50年にわたるこの委員会の活動と成果の歴史をまとめ、委員会に提出した文書がある。本学会の新しい門出にあたり、このような国際協力の実態をくわしく知ることは本学会の今後の発展を考える一つの重要な指標となると考えここに訳出することとした。紙面の都合で3回に分け、今回は第二次大戦以前の部分のみを掲載した。特に今後の学問の担い手となる若い研究者の方々の参考となれば幸いである。ここに訳出を心よく許可されたSunner教授に改めて感謝の意を表したい。(大阪大学理学部 関 集 三)

国際純正および応用化学連合(IUPAC)の 熱力学および熱化学委員会50年史(その1)

Stig Sunner *

国際純正および応用化学連合(IUPAC)の熱力学および熱化学に関するI,2委員会の沿革と活動についてこの総説は、1971年7月15～24日、Washington D.C.で開催されるIUPACの第26回会議において予定されているポリシーの討論に対して、背景となる資料を提供するために書かれたものである。たまたまこの年、IUPACとその熱化学の分野での活動が50周年を迎えることになったが、これは全くの偶然である。

この総説の中のほとんど大部分の資料は、IUPACの公式記録から拾い出された。私は、この公式記録から(従ってこの総説から)もれている極めて重要な事柄があるにちがいない、と考えて居り、コメント、附加すべき事柄、および誤りの指摘などを歓迎するものである。引用した年次は、会議(conference)の日時を参照したが、会議中になされた提案(選挙など)は、会議の終了直後に承認されることを想起していただきたい。たとえば、1951年に始まる委員会の任期は、1951年の会議期間中に含まれていないのである。

この原稿を通読し、コメントを出して下さった委員会の3人の先達("old timers")—F.D. Rossini, H.A. Skinner および G. Waddingtonの各氏に感謝したい。また委員会事務長のE.F. Westrom, Jr.氏は原稿を詳細に通読し、貴重な資料をつけ加えて下さった。

Lundにて、1970年8月 Stig Sunner

A 一般的な資料

1. 国際純正および応用化学連合の中の熱化学および熱力学の分野での諸委員会

1920年 Commission Internationale d'Établissement d'un Étalon Thermochimique (熱化学標準制定国際委員会)が、熱化学(当時これは燃焼熱測定

* ルント大学熱化学研究所 : Thermochemistry Laboratory, University of Lund, Lund, Sweden
(訳) 高橋洋一 Yoichi Takahashi: Department of Nuclear Engineering, University of Tokyo

を意味した)における標準を定める, というは、きりした理由で設立された。この委員会の名称は
 1926年 Commission des Données Thermo-chimiques (熱化学データ委員会)と改称された。これは委員の熱化学者にとって、熱化学データの修正と再評価という新課題が重要関心事になったからである。4年後により永続的な組織として
 1930年 Commission Permanente de Thermo-chimie (熱化学常設委員会)が設立された。その目的は、時々、1つまたはいくつかの定期刊行物に熱化学データの状況や、熱化学者に一般の興味のある他の問題(たとえば原子量)についての報告を刊行することにあった。

第二次大戦後、IUPACがその活動を再開するにあたって、委員会の名前は

1946年 Commission de Thermo-chimie (熱化学委員会)と改められた。

1951年に、IUPACの設立目的が再検討され、組織も再建された。仕事はやはり委員会(Commission)の中で実行されたが、委員会はいくつかの部(Section)に統合された。熱化学委員会は、物理化学部(Section on Physical Chemistry)の一部門となった。特別臨時委員会が、物理化学部の適切な構成は如何にすべきか、という問題を検討し、いくつかの勧告を出した。その結果、熱化学委員会の仕事は広められ、その名称は

1951年 Commission on Chemical Thermodynamics (化学熱力学委員会)と改められた。この新委員会の目的とするところは、“実験熱化学の分野において、適当な標準物質の生成熱、エントロピーおよび生成自由エネルギーの値の選定について国際的な合意をなし遂げて、化学熱力学的性質の値、その他を表にまとめること”にあった。

熱化学の分野でこの仕事を実行するため、特別の

1951年 Subcommission on Thermo-chemistry (熱化学小委員会)が主委員会の傘の下に設立された。

新しい諸委員会は1953年に初会合を開いた。D.M.Newittが“工業的に重要な流体の熱力学的性質の表の国際的基準の下での標準化の問題”についての報告を提出した。その結果、新しい

小委員会:

1953年 Subcommission on Thermodynamic Properties of Fluid (流体の熱力学的性質小委員会)が設立された。ちなみに、この小委員会の活動範囲を拡大する必要性が感ぜられるようになり、その名称を

1957年 Subcommission on Experimental Thermodynamics (実験熱力学小委員会)と改めることが決定された。この小委員会は“固体・液体・気体状態の純物質および混合物の熱力学的性質に関する諸問題を取扱う。これに対して、Subcommission on Experimental Thermo-chemistry (実験熱化学小委員会)は化学反応に関連する熱力学的諸問題を取扱う”ことになった。

1961年にはすでに、かなり思い切った変更が、明らかに財政的な理由で)なされ、2つの小委員会は1つの主委員会に統合され、

1961年 Commission on Thermodynamics and Thermochemistry (熱力学および熱化学委員会)と名づけられた。

IUPACから補助金を受ける(有資格)正委員(titular member)の総数は、1961年の会合の時の23人から1963年には8人に減らされた。新しいカテゴリーの委員(準委員(associate member))がつくられた。この準委員については、委員会の会合に出席した時の出費をIUPACが負担しないことになった。

委員会内においては、活動は“作業グループ”によって実行された。1965年に、事務長(Secretary)のG.Waddingtonは次のように書いている。“委員会が2つの小委員会を廃止した1961年以来、活動はほとんど8つの作業グループによって行なわれている。このやり方は、委員会の多様なプログラムを遂行するのにもっとも有効な方法であることが明らかとなっている。”

それぞれの委員会(および小委員会)の正委員の勧告による最大数は8人とされてきていた。準委員の数は、当初(1961年以降)は、この数をかなり上廻ってもよかったが、数年後には人数制限が実施され、1969年より、委員会は8名の正委員と8名の準委員より構成されること

になった。

注意深い検討ののち、1967年の委員会に先立ってプラズマ化学についての作業グループを準備する討論グループが選ばれた。“この作業グループの第一の目的は、3000 K以上の温度の測定を検討することにある。”その結果、

1969年 Subcommission on Plasma Chemistry (プラズマ化学小委員会)の創立が決定され、さしあたって熱力学および熱化学委員会に加入することになった。

2. 諸委員会の役員

主委員会

1928年以前には、委員長は指名されなかったものと思われるが、W. Swietoslawskiが疑いもなく原動力になっていた。記録によると、1922年と1923年はF. Swartsが、1927年と1928年にはSwietoslawskiが委員長をつとめている。1930年にはL. Kefflerが事務長に就任し、1951年のNew YorkとWashington D.C.の委員会までその職にあった。1936年より第二次大戦まではW. A. Rothが委員長であった。1946年にIUPACが活動を再開したとき、Verkadeが唯一の現存の委員であった。KefflerとSwietoslawskiの承認を得て、彼はF. D. Rossiniを委員長に推せんした。Rossiniは1961年までその職にあった。K. Schaferは1957年より1961年まで事務長をつとめ、引きつぎ次の4年間(1961～1965)、主委員会の委員長となった。G. WaddingtonがSchaferのあとを継いで事務長となった。1965年、H. A. Skinnerが委員長に、S. Sunnerが事務長となり、その任期の終わった1969年にはSunnerが委員長に、E. F. Westrum, Jr.が事務長となった。

【実験】熱化学小委員会, 1953～1961

最初の2年間(1953～55)、F. D. Rossiniが委員長、L. Kefflerが事務長であった。1955年、J. Coopsが委員長、H. A. Skinnerが事務長に就任した。最後の2年間、1959年～1961年は、H. A. Skinner委員長、S. Sunner事務長で運営された。

流体の熱力学的性質小委員会, 1955～1957

委員長 D. M. Newitt

実験熱力学小委員会, 1957～1961

委員長 D. M. Newitt, 事務長 G. Waddington

プラズマ化学小委員会, 1969～

委員長 C. W. Beckett

3. 委員会の歴代委員の顔ぶれ

次のリストは、IUPACのComptes Rendus からぬき出

したものである。リストの最初の部分は正委員の名前とその任期、およびそれらのメンバーが準委員またはオブザーバー(客員、国家代表etc)としての在任期間、または出席した会議を示してある。Oはオブザーバー、Aは準委員を示す。リストの次の部分は準委員の顔ぶれ、最後の部分は折々のオブザーバーをあげてある。

いくつかの例では、記録は不十分な情報しか示していない。この状況を明確にするための努力はされていない。しかし、あり得べき誤りは大したことではない。

正委員

W. Swietoslawski (Poland):	(1920) 1922-57
Kowalski (Poland):	1920-21
C. Matignon (France):	1920-34
F. Swarts (Belgium):	1920-39
D. Berthelot (France):	1921-24
de Trepka ():	1921-22
O. Scarpa (Italy):	1922-30
P. Verkade (Holland):	(1922) 23-39; 1946-47
W. A. Roth (Germany):	1930-39
L. Keffler (U.K.):	1930-39; 1946-53
E. W. Washburn (USA):	1930-34
M. Delépine (France):	O 1928; 1936-39
F. D. Rossini (USA):	1938-39; 1946-61; A 1961-65; 1965-
J. Coops (Holland):	1947-61; A 1961-65
H. M. Huffman (USA):	1947-51
A. Tian (France):	1946-51
E. Calvet (France):	O 1949; 1951-59; A 1961-65
J. C. Ghosh (India)	1951-59
E. J. Prosen (USA):	1951-59; A 1961-65
H. A. Skinner (U.K.)	1951-69
L. Smith (Sweden):	O 1949; 1951-57
E. Bauer (France):	1953-57
J. A. Christiansen (Denmark):	1953-57
D. M. Newitt (U.K.):	1953-63; A 1965-69
K. S. Pitzer (USA):	1953-61; A 1961-65; O 1967
K. Schäfer (Germany):	1955-65; A 1965-69
M. Beckers (Belgium):	1955-61
A. R. Meetham (U.K.):	1955-57; O 1957; 1959
L. Deffet (Belgium):	1955-61; A 1961-69; Subcomm. Plasma Chem. 1969-
S. D. Hamann (Australia):	O 1955; 1955-61
A. Michels (Holland):	1955-61; A 1961-65
J. A. Morrison (Canada):	1955-61; A 1961-65
G. Waddington (USA):	O 1951; 1953; 1955-65 A 1965-69
B. Vodar (France):	1957-65; 1967-
A. F. Kapusstinsky (USSR):	1957-59
S. Sunner (Sweden):	O 1953; 1957-

M. Colomina (Spain):	O 1957; 1959; 1959-61; A 1961-69
J.D. Cox (U.K.):	O 1953; 1959-61; A 1961-69; 1969-
W.N. Hubbard (USA):	O 1951; 1959-61; A 1961-69
C.W. Beckett (USA):	1961-69; Subcomm. Plasma Chem. 1969-
J.I. Gerassimov (USSR):	1961-69
E.U. Franck (Germany):	A 1961-63; 1963-
A.J. Ede (U.K.):	1963-67
J. Saurel (France):	1965-67
S. Seki (Japan):	1967-
L. Gurvich (USSR):	A 1965-69; 1969-
E. Westrum, Jr. (USA):	O 1959; A 1961-69; 1969-

準委員 (Aで示す)

R. Hara (IAEA, Austria):	A 1961-65
E.F.G. Herington (U.K.):	A 1961-65; O 1969
J.P. McCullough (USA):	A 1961-65
J.S. Rowlinson (U.K.):	A 1961-65
R.F. Strickland-Constable (U.K.):	O 1957; A 1961-65
B.J. Zwolinski (USA):	A 1961-65
F.E. Wittig (Germany):	A 1963-65
M.L. McGlashan (U.K.):	O 1965; A 1965-69
I. Murgulescu (Roumania):	A 1965-67
N. Tanaka (Japan):	A 1965-67
V.V. Sytchev (USSR):	O 1967; A 1967-69; Subcomm. Plasma Chem. 1969-
I. Wadsö (Sweden):	O 1967; A 1967-
P.L.M. Heydemann (USA):	A 1969-
R.J. Irving (U.K.):	A 1969-
H. Kehiaian (Poland):	A 1969-
M. Laffitte (France):	O 1967; A 1969-
G.C. Sinke (USA):	A 1969-
N.J. Trappeniers (Holland):	A 1969-
R. Vilcu (Roumania):	A 1969-

国家代表委員及びオブザーバー (Oで示す)

K. van Nes (Holland):	O 1949
R.S. Jessup (USA):	O 1951
L. Bjellerup (Sweden):	O 1953, 1959
L. Brewer (USA):	O 1957
E.J. Le Fevre (U.K.):	O 1957
D.W. Scott (USA):	O 1959
W.D. Good (USA):	O 1963
S. Angus (U.K.):	O 1965, 1967, 1969
C.E. Holley (USA):	O 1965
M.A. Paul (USA):	O 1965
G. Armstrong (usa):	O 1967
T. Plebanski (Poland):	O 1967
J. Sutton (U.K.):	O 1967
D.D. Wagman (USA):	O 1967
D.R. Stull (USA):	O 1969

4. 各年度の委員数

年 度	正委員	準委員
1920 1939	3 8	
1947 - 1949	6	
1951	9	
1953	12	
1955	16	
1957	18	
1959	17	
1961	8	18
1963	8	20
1965 - 1967	8	13
1969*	8	8

* プラズマ化学小委員会の3人の委員のうち、この委員会のメンバーであるものはいない。

B. 1920年から1939年までの期間**5. IUPACの熱化学の分野における1920年の創立から1938年の第13回会議までの活動の要約**

1920年のRomeにおけるIUPACの創立当時、すでにSwietoslawskiの示唆に従って、熱化学標準の確立 (“*établissement d'une étalon thermochimique*”) の問題を検討するための委員会が設立された。任命された委員はKowalski, MatignonおよびSwartsであった。

1921年、Brusselsにおいて、Swietoslawskiによって書かれた報告がPolish Chemical Societyを通して提出された。理事会(Council)は、この報告を検討するためBerthelot, Delépine, Matignon, Scarpa, Swarts およびTrepkaより成る委員会を指名した。

1年後、Lyonにおいて、委員会は燃焼熱測定における較正の目的のための熱的標準 (“*étalon thermique*”) として、安息香酸を採用することを決定した。安息香酸の試料はWashingtonの国立標準局 (National Bureau of Standards) において製造され、Brussels Universityの “物理化学標準国際研究会事務局 (le Bureau de l'Institut International d'étalons physico-chimiques)” に3kgのロットが贈られ、純粋科学研究のために完全保存された。

W. Swietoslawskiは委員として参加し、またP.E. Verkadeも出席した。この委員会の名称は、“熱化学標準の確立のための国際委員会 (Commission Internationale d'Établissement d'un étalon thermochimique)” と名づけられた。

次のIUPACの会議は、1923年Cambridgeで開催された。Verkadeが委員として参加した。彼は2つの報告を提出したが、その1つは、工業化学者にとって燃焼熱測定のための較正用標準を持つことの必要性和、市場において入手できる“絶対的に純粋な安息香酸”の異なる調製試料に対して、燃焼熱の値をたしかめる必要性についてのものであった。Verkadeの第2の報告は、サルチル酸を“2次標準物質”として用いることに関するものであった。委員会は、換算係数(1923年; International Critical Tables)として、1 cal (15°C) = 4.185 Jouleを勧告した。

1925年、Bucarestにおいて、“熱化学データ委員会がLyonの決定以前に刊行された燃焼熱のデータを修正するために創設された。Swietoslawskiに、この問題についての報告を作成する仕事が依頼された。その報告は1年後Washingtonにおいて提出された。Swietoslawskiは、燃焼熱の値は1,200に近い有機物質について発表されていることを述べた。非常に多くの場合、それらの著者の協力が必要であり、適切な情報の不足のために再計算を単純に行なうことができなかった。この仕事を完成させるために、SwietoslawskiはIUPACの会員国のすべての現存の熱化学者に質問書を送った。

このような困難にぶつかったため、委員会は“標準物質との関係を示す補正係数を含む表の発表方式を統一する必要性”を認めた。著者への勧告のリストが提出され、なかんずく重量を質量に統一することが望ましいことが指摘された(Warsaw, 1927年)。

1928年、Hagueにおいては、委員会はデータの修正に関する諸問題に努力をつづけた。Verkadeは、Swietoslawskiによって用いられた再計算の方法を批判し、Swietoslawskiはこれに答えた。この両者のレポートは、かなりの“斗争心”をもって書かれている。

委員会は、安息香酸の15°Cから21°Cの間での燃焼熱の推奨値を定めた。また、燃焼熱カロリメータの較正のための安息香酸の市販試料につけられる説明書は、委員会の決定に適合すべきことが要求された。

1930年、Liègeにおいての委員会の最重要の決定は、永続的な「熱化学委員会」を早急に設立することを提案することであった。IUPACの理事会は、“熱化学常設委員会”を設立することを決定した。この会合ではいくつかの報告が提出されたが、委員会は理事会が提案の検討

を新しい永続的委員会に移行するように勧告した。これらの提案とは：(1) サリチル酸を“2次標準物質”として採用すること(Verkade)、(2) 気体物質に対する標準物質 水素-を確立すること(E.W.Washburn)、(3) C、H化合物の生成熱を計算するための基礎を検討すること(黒鉛またはダイヤモンド)(W.A.Roth, W.Swietoslawski)、またフッ素化合物についても同様(W.A.Roth)、(4) “カロリー”をジュールで定義すること(E.W.Washburn)。理事会は、以上の委員会の提案を採用した。Swietoslawskiは、1920年から1927年当時までの委員会の活動成果を要約した報告を提出した。

Madridにおける1934年の第11回会議において、熱化学常任委員会は、“熱化学計算の基礎。元素C、H、OおよびNを含む固体および液体物質の燃焼熱の決定”と題する最初の報告を提出した。この9ページの報告はW.SwietoslawskiとL.Kefflerによって執筆され、熱化学の歴史において非常に重要な文書と考えられるべきである。ここではその目次だけを示す。

1. 単位。
2. 熱化学標準。
3. 安息香酸を用いてのボンベ熱量計の較正。
4. 酸素の純度のコントロール。
5. 温度測定の補正。
6. 燃焼する物質の調製。
7. 実際の測定。
8. 等温補正。
9. 1気圧の等圧下での燃焼熱の補正。
10. 同行のための数値データ。

当時の委員会の委員長はW.A.Rothであり、委員のメンバーは、L.Keffler, W.A.Roth, F.SwartsおよびP.Verkaedeであった。故人となったメンバーのC.MartingnonおよびE.W.Washburnの追悼のために、1分間の黙とうがさざげられた。

コハク酸を(サリチル酸にかわって)2次標準物質とすることが提案されたが、その決定はのちの検討をまつこととなった。W.Rothはイソヘンタンを、ボンベ熱量測定およびフレイム(flame)熱量測定の両方にとって有用であるので標準物質として検討することを提案した。RothとKefflerが、このことについて後の機会にそれぞれ独立に報告を提出する、との宿題を引き受けた。

Rothは、ダイヤモンドと黒鉛の燃焼熱の新しい測定結果について報告した。その結果は、10ないし15年前に得られた結果と“ほぼ同一”であった。彼は、F.Swarts, SchepperおよびHofmanが数グラムのダイヤモンドを寄贈し、その処置を彼に任せてくれたことを感謝している。彼はまた、“非常な割引価格”で2グラムのダイヤモンド

ドを入手したことについて、Verkadeに感謝した。Verkadeは、別個の測定者によるダイヤモンドの燃焼熱の測定が可能である3グラムのダイヤモンドを、L. Kefflerの処置にまかせることを表明した。

2年後、LuzernとZürichにおいて、委員会は最初の報告書への補遺として、“硫黄およびハロゲン元素を含む有機物質の燃焼熱の決定に関連する方法の分析的綜説”を提出した。(この報告は、はじめはW.A. Rothによりドイツ語で書かれた)。この報告は、硫黄、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を含む有機物質についてのものである。附録として、委員会は全員一致でコハク酸をボンベ熱量測定における“2次標準物質”として採用した。

この時期に、化学熱力学の分野で、IUPACの内外両面でもよく知られた名前に出会う：F. D. Rossiniである。彼は、委員会に“熱量測定の研究において考慮すべきさまざまな誤差の計算について”と題する報告を提出した。委員会がこの報告を大変に重要であると認めたことは、“物理化学データ委員会(Commission des Données Physicochimiques)”に対して、この報告の研究について、彼らとの協力を依頼することを決定したことから明らかである。この2つの委員会の両委員長は、Rossiniに対し彼の報告を拡大し、一般化して、物理化学的測定のすべての領域をカバーするようにすることを要請した。この拡大された文献の作成にあたって、Rossiniは、W. E. Demingの助力を求めた。この報告は、次のRomeにおける1938年の会議に間に合って準備されたが、記録によると委員会の会議の間に論議されるにはおそすぎた。当時委員会のメンバーであったF. D. RossiniはRomeでの会議には出席せず、代理としてA. Silvermanが出席した。

大戦前の委員会の最後の活動は、委員会の最初の報告に対する第2次の補遺を作成したことで、それはコハク酸の15℃から30℃の間での燃焼熱に対する推奨値を与えたものである。これらのデータは、1934年に受け入れられた安息香酸の20℃における燃焼熱、6.319 cal/g (“Washburn条件による”質量)の値を基準にしてい

る。(そうしている間に、米国立標準局(National Bureau of Standards)で、この値を改訂すべき、強い証拠が蓄積されつつあった。)

6. 1920～1939年の委員会の報告

- W. Swietoslawski. 1920: “Avant-projet d'établissement d'un étalon thermochimique”
- W. Swietoslawski. 1922: “La question de l'établissement d'un étalon thermochimique”
- C. Matignon. 1922: (on the calibration of calorimeters)
- P.E. Verkade. 1923: “Remarques sur le choix de l'acide benzoïque comme étalon thermochimique”
- P.E. Verkade. 1923: “Remarques sur l'emploi de l'acide salicylique comme seconde substance étalon pour les déterminations thermochimique”
- W. Swietoslawski. 1926: (on the correction of thermochemical data)
- N. Parravano, O. Scarpa. 1927: (on the conversion factor from calorie to Joule)
- W. Swietoslawski. 1927: (on the heat of combustion of benzoic acid)
- P.E. Verkade 1927: “Remarques sur la méthode proposée par W. Swietoslawski pour la correction les anciennes données thermochimiques”
- W. Swietoslawski. 1927: (remarks on Verkade's report of 1927)
- W. Swietoslawski. 1930: (a summary of the accomplishments 1920-28)
- W. Swietoslawski, L. Keffler, 1934: “Premier rapport de la commission permanente de thermochimie.” Basis for thermochemical calculations. Determination of the heat of combustion of solid and liquid substances containing the elements C, H, O and N.
- W.A. Roth. 1936: “Revue analytique et critique de thermochimie organique. Appendices au 1^{er} rapport de la commission.” 28 pp. (Sulphur-, fluorine-, chlorine-, bromine- and iodine-containing organic substances)
- W.A. Roth. 1939: “Second Appendix to the first report.” (Heat of combustion values of succinic acid)