

難溶性液体の溶解熱測定用の新しい
フローカロリメータ

村田 重 男*

1. 序 論

熱的測定手段を生体系の性質の研究に応用しようという試みのうちで、疎水性相互作用の研究は重要なものの一つであろう。第一歩としては、まず簡単なモデル化合物、例えば炭化水素等の水溶液の熱力学的性質を知ることが必要になってくる。これまでは主に van't Hoff の方法を利用して、溶解度測定から溶解熱や水溶液の熱容量が求められてきた。しかし、熱測定により、直接これらの値を求める方が、平衡定数の温度変化より求めるよりも正確な値を得ることができるはずである。

I. Wadsöらは先に発表した少量の試料 ($\leq 1\text{g}$) を用いる精密投下型熱容量測定用熱量計^{1,2)} に続いて、これまでの溶解熱用熱量計(例えば LKB 8721-1 精密熱量計など) では測定が困難と思われる難溶性液体の溶解熱の直接測定のための熱量計を製作し³⁾、主にベンゼン及びその誘導体の水に対する溶解熱の測定に用いている^{3,4)}。

装置の試作にあたって考慮された点は、まず大量の溶媒の中に少量の試料を制御可能な方法で、各測定ごとに行えるだけ同じ条件で導入すること、次に測定に適当な量の試料を、短時間に完全に溶解させるために、できるだけ広い溶解表面をつくることである。

2. 装置の構成

図 1 (a) は熱量計の溶解に関する部分を示している。A, B, C は内側にある 3 本の短いステンレス管で PVC ジョイントで結ばれている。その外側に T_1 , T_2 で表わした 2 重のテフロン管が強く巻かれている。更にテフロン管の外側に D, E 2 本のステンレス管が、密にはめ込まれている。D は熱伝導型熱量計⁵⁾ の金属ブロックと接触し、

熱交換部を形成している。E は混合部で、D と E のすき間は熱もれを防ぐためのものである。混合点 P の部分を詳細に表わしたのが、図 1 (b) である。

試料の導入は較正されたモータードライブ気密シリンジに細長い皮下注射針 (N) を取り付け、更にその先につながれたテフロン管 (T_3) より、P 点で一定の速度で行われる。この導入管は T_1 を通り、 T_2 の先端が広がった部分 (Q) より容易に入れることができる。管の先の部分が T_2 中でほぼ一回転しているのは、逆流を防ぐためである。

このような構造により、溶媒の流速が $50\text{cm}^3\text{h}^{-1}$ でも熱平衡が達せられる。なおシグナルは Keithley モデル 150 マイクロボルトアンメーターで増幅され、Sargent SR 記録式ポテンシオメーターを積算機と共に用いて記録される。

3. 装置の特性

特性の検討は、過去のデータにかなりのばらつきが見られるベンゼンの水に対する溶解熱の測定により行われている。装置の較正は、伝導型熱量計中のヒーターと P 点で T_2 に巻かれたヒーターによって行われ、結果は実験誤差内で一致している。また比較的水に溶けやすい 2-フェノキシエタノールおよびベンジルアルコールの溶解熱の測定を行い、LKB 8721-1 熱量計で 100cm^3 の反応容器を使用して得られた値と一致したことから、測定法においても確立している (表 1)。

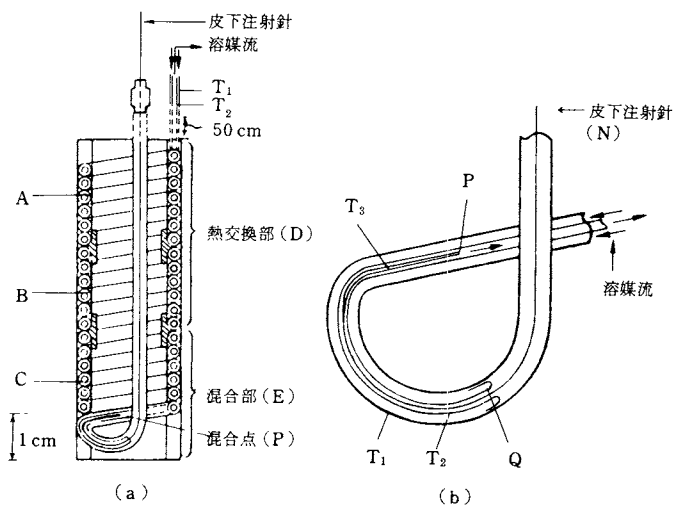


図 1 (a) 熱量計の主要部 (b) 混合部の詳細

* 大阪大学理学部化学教室：豊中市待兼山町 1-1
Shigeo Murata: Department of Chemistry, Faculty of
Science, Osaka University

表1 較正実験の結果

T/K		本装置		LKB 8721-1	
		$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ c}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta C_{p,2}^{\circ}$ JK ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ a,c}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta C_{p,2}^{\circ a}$ JK ⁻¹ mol ⁻¹
293.15	2-フェノキシエタノール	1.70 ± 0.03	162 ± 5	1.73 ± 0.02	165 ± 2
303.15		3.32 ± 0.03		3.38 ± 0.02 ^b	
293.15	ベンジルアルコール	-0.30 ± 0.05	170 ± 7	-0.31 ± 0.02	175 ± 2
303.15		1.39 ± 0.04		1.41 ± 0.02 ^b	

a. 文献4, b. 文献4より計算, c. 標準偏差の2倍

試料の導入に関する問題点はモータードライブ気密シリンジの使用で克服されたと思われる。また広い溶解表面を得るためには、T₂のテフロン管が水よりもベンゼンになじみやすく、管表面が薄く、広くベンゼンでおおわれるという特徴を生かしている。このことは T₂ にステンレス管を使用した装置との比較(図2(a), (c))において、溶解速度に著しい違いが見られる反面、得られた値は一致していることから証明される。ここで、テフロン管へのベンゼンの吸収についての疑問がおこるが、これに対し、ストップフロー法(図2(b))による結果がテフロン管、ステンレス管で一致し、図のAの部分での熱の吸収が図3に見られるように全体に対して非常に

少ないことから、吸収しないかあるいは吸収しても再び溶け出して結果に影響はないと結論される。なお図3を見れば、ステンレス管がベンゼンを強く引きつけるために溶解速度が遅くなるのではないことが理解される。

溶解の完全性については、ベンゼン水溶液を密封容器中のn-ヘプタンで収集し、吸光度測定(254 nm)によって定量した結果、98 ± 2%のベンゼンが回収されていたので、ほぼ達成されたと考えられる。試料の量および溶媒の流速を変えて行った実験の結果(図4)が、どちらも

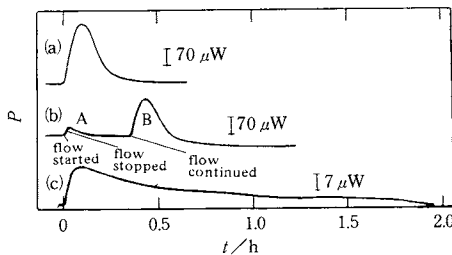


図2 典型的な出力曲線

- (a) 定常流による実験。テフロン管, $V=5 \text{ mm}^3$, $f=26 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q=119 \text{ mJ}$
 (b) ストップフロー法による実験。テフロン管, $V=5 \text{ mm}^3$, $Q=(A+B)=118 \text{ mJ}$
 (c) 定常流による実験。ステンレス管, $V=1.5 \text{ mm}^3$, $f=10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q=37 \text{ mJ}$

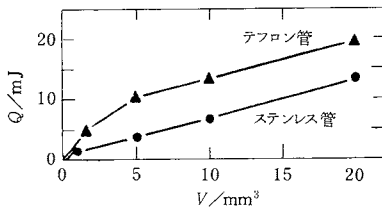
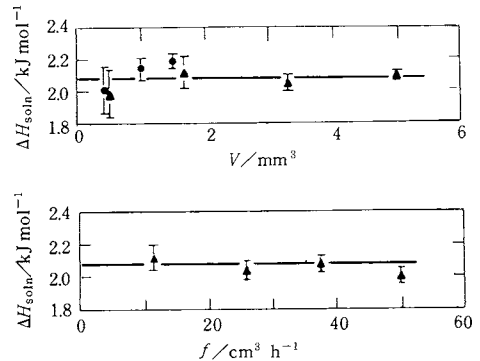


図3 ストップフロー法でAの部分(試料の導入とわずかながら流した後、流れを止めて平衡になるまで)で吸収された熱量のベンゼンの量に対する依存性

図4 溶解エンタルピー $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ の変化

- (a) 導入されたベンゼンの量 V による(▲, テフロン管, $f=26 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, ●, ステンレス管, $f=10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$)。
 (b) $V=5 \text{ mm}^3$ における水の流速による。

表1 水へのベンゼンの溶解エンタルピー $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$

T/K	本研究		過去のデータ	
	$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ c}$ kJ mol ⁻¹		直接測定	溶解度測定
			$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ c}$ kJ mol ⁻¹	
288.15	-0.15 ± 0.01			
293.15	0.97 ± 0.02			
298.15	2.08 ± 0.04	0.80 ± 0.12 ^{b)}	2.42 ^{b)}	
298.15	2.12 ± 0.08 ^{a)}	0.46 ^{b)}	1.97 ± 0.1 ^{b)}	
303.15	3.16 ± 0.03		1.63 ^{b)}	

a. ステンレス管, b. 文献10より計算(文献11), c. 標準偏差の2倍

広い領域で一致することを示しているの、無限希釈での値が得られているものと考えられる。なお LKB フロー型カロリメータによる希釈熱の測定は積分エンタルピー(飽和-無限希釈)が 0.02 kJ mol^{-1} 以下であることを示しており、上の結論を支持している。

表 2 は最終結果をまとめたもので、比較のため過去のデータも合わせて記載されている。直接測定の結果^{7,9)} はいずれも本実験の値より小さくなっており、これは溶解が不完全なためと解釈される。逆に間接的測定の結果^{10, 11)} の方が良い一致を示している。これは溶解度測定において、十分な時間をかけて飽和溶液を得ているためと考えられる。この結果を温度に対してプロットすると、同一線上にのり、 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} = 0$ の温度 289 K は、溶解度最小の温度として報告されている 289 K ¹²⁾, 291 K ⁹⁾ と良い一致を示している。

得られた 298.15 K における無限希釈のベンゼンの部分モル熱容量 $C_{p,2}^{\circ}$ は $356 \pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、投下型熱容量測定用熱量計¹⁾での値 $360 \pm 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、および溶解度測定からの値 387 ± 20 ¹³⁾, 383 ± 8 ¹¹⁾ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致している。この値は最近の研究⁴⁾による一連のベンゼン誘導体のフェニル基に対する約 $300 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という値によっても支持される。

文 献

- 1) J. Konicek, J. Suurkuusk, I. Wadsö, *Chemica Scripta* 1, 217 (1971)
- 2) J. Suurkuusk, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 6, 667 (1974)
- 3) S. Gill, N. F. Nichois, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 175 (1975)
- 4) N. Nichois, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 329 (1975); S. J. Gill, N. Nichois, I. Wadsö, *ibid.*, 8, 445 (1976)
- 5) I. Wadsö, *Sci. Tools* 21, (1974)
- 6) D. S. Reid, M. A. J. Quickenden, F. Franks, *Nature* 224, 1293 (1969)
- 7) C. V. Krishnan, H. C. Friedman, *J. Phys. Chem.* 73, 1572 (1969)
- 8) R. L. Bohon, W. F. Claussen, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1571 (1951)
- 9) A. Ben-Naim, J. Wolf, M. Yaacobi, *J. Phys. Chem.* 77, 95 (1973)
- 10) D. S. Arnold, C. A. Plank, E. E. Erickson, F. P. Pike, *Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Ser.* 3, 253 (1958)
- 11) R. D. Wauchope, R. Haque, *Can. J. Chem.* 50, 133 (1972)
- 12) W. H. Rodebush, W. L. Masterton, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 40, 17 (1954)
- 13) J. Alexander, *J. Phys. Chem.* 63, 1021 (1959)

TRC 刊行物案内

- § "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", API Research Project 44, Supp. Vol. A-72, April, 1975, 88pp.
- § "Selected Values of Properties of Chemical Compounds", TRC Data Project, Supp. Vol. A-36, June, 1975, 80pp.
- § International DATA Series, "Selected Data on Mixtures", Ser. A. Thermodynamic Properties of Non-reacting Binary Systems of Organic Substances, Vol. 1975, No. 1

Texas A&M University の Thermodynamic Research Center では、物理化学、熱力学、分光学に関する正確なデータの蒐集、編纂活動を長く行っており、これを API Research Project 44 および TRC Data Project の 2 つのシリーズとして出版物の刊行を続けている。最近、これらのシリーズのバックナンバーが 30% 割引で売出されている。価格表、購入法など詳細については TRC の事務所に問合わせられたい。

TRC Data Distribution Office
F.E. Box 130
Texas A&M University
College Station, Texas 77843, U.S.A.