

プロパンジオール+水系の混合熱

松本吉泰*, 東原秀和*
中西浩一郎*, 渡辺信淳*

(昭和51年11月15日受理)

Excess Enthalpies of Propanediol + Water Systems at 298.15 K

Yoshiyasu Matsumoto*, Hidekazu Touhara*,
Koichiro Nakanishi* and Nobuatsu Watanabe*

The molar excess enthalpies H^E for aqueous solutions of 1,2-propanediol (1,2-PD) and 1,3-propanediol (1,3-PD) have been measured at 298.15 K over the whole concentration range by an isothermal dilution calorimeter. All the solutions exhibit negative enthalpies of mixing. The minimum value of H^E for aqueous solution of 1,2-PD is smaller than that of aqueous solution of 1,3-PD. The curve of H^E against x_1 (mole fraction of propanediol) for aqueous solution of 1,2-PD is highly skewed with sharp minimum at $x_1 = 0.21$ and inflections at $x_1 = 0.51$. The partial molar excess enthalpies of all the propanediols are almost constant in the middle of the composition range. These results are interpreted qualitatively in terms of specific molecular interactions in aqueous solution.

1. 緒 言

アルコール水溶液は非常に多く研究されており、これが示す種々の特徴的な性質は疎水基と親水基をあわせもつアルコールの二官能性と水の構造性に由来していると考えられている¹⁾。特に疎水性のアルキル基はアルコールの希薄な領域で水の構造変化に重要な役割を果たしており、部分モル体積、粘度、混合熱などが特異な挙動を示すことが実験的に明らかにされている。

このような現象がグリコール水溶液においてはどのようにあらわれるか興味深いところであるが、われわれは先に、混合体積の測定結果の解析から、両端に水酸基をもつグリコールと末端にアルキル基をもつグリコールでは水と異った型式で相互作用することを明らかにした²⁾。問題をさらに詳しく考察するために、さしあたって1,2-プロパンジオール(1,2-PD)および1,3-プロパンジオール(1,3-PD)と水との混合熱を全組成範囲にわたって298.15 Kで測定したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

プロパンジオールはいずれも市販の特級試薬を理論段数約30段の精留塔を用いて2回蒸留した(蒸留精製した試料の純度を長さ1.8mのPorapac Rカラムを用いて榊本製作所製ガスクロマトグラフG-80で調べた結果、1,2-PDについては不純物の混入は認められなかったが1,3-PDは水以外の微量の不純物が検出された。精留をくりかえすことによってこれを除去することはできなかったが、ガスクロマトグラムから不純物の濃度は1%以下であったのでそのまま測定に用いた。

これらの物質の298.15 Kにおける密度は1,2-PD、 1.03259 ; 1,3-PD、 $1.01901 \text{ g cm}^{-3}$ であり文献値と良い一致を示した^{2),3)}。水はイオン交換水を2回蒸留した後、脱ガスをして用いた。

2.2 混合熱測定

測定は既報の試作した等温希釈型熱量計⁴⁾を用い、 $298.15 \pm 0.01 \text{ K}$ で全組成にわたって行った。グリコール類は高粘性であり、特に1,2-PDの293 Kにおける粘度は 0.05 Pa s^5 もあるためにスターラーを外部回転磁石によって回転させる本熱量計では1,2-PDの高濃度領域

* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町
Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Engineering, Kyoto University, Kyoto 606

域においては、その回転数は約100 min⁻¹が限度であり、等モル以下の濃度では約200 min⁻¹であった。回転数の変化に伴ってターリングモジュール電流を適宜調節し、熱量計内部の温度を設定温度に保った。スターラーの回転数が100 min⁻¹の程度に小さく、試料の粘度が高い場合は、希釈ごとに完全混合の保証が問題であるが、熱量計と試料容器に入れる試料を交換した二回の測定結果が0.5%以内に一致したことから、回転数の遅いことによって生じる誤差は無視し得るものと考えた。その他の測定操作は既報⁴⁾と同様に行った。

3. 実験結果

1,2-PD(1)および1,3-PD(1)+H₂O(2)系の298.15 Kにおける混合熱H^Eの測定結果をTable 1, 2およびFig. 1に示す。Fig. 1のH^E(x₁)曲線は測定値を(1)式

$$H^E(\text{calc.})/\text{J mol}^{-1} = x_1 x_2 \sum_n A_n (x_1 - x_2)^{n-1} \quad (1)$$

によって最小二乗法を用いて平滑化したもので、この係

Table 1 Molar excess enthalpies and partial molar excess enthalpies of 1,2-propanediol (1)+water (2) at 298.15 K

x ₁	H ^E /J mol ⁻¹	H ₁ ^E /J mol ⁻¹	H ₂ ^E /J mol ⁻¹
0.0161	-152.42	-9035.43	-10.32
0.0363	-323.73	-7592.44	-47.86
0.0600	-487.54	-6125.77	-122.63
0.0856	-626.25	-4787.70	-227.18
0.1153	-739.72	-3516.82	-368.36
0.1502	-821.16	-2354.13	-545.25
0.1840	-861.31	-1512.30	-713.25
0.2091	-878.28	-1037.41	-829.10
0.2142	-876.42	-954.58	-851.33
0.2239	-876.86	-808.71	-892.23
0.2386	-872.76	-614.92	-950.47
0.2588	-850.66	-396.91	-1022.50
0.2812	-825.53	-211.92	-1090.74
0.3043	-800.45	-73.78	-1147.75
0.3284	-775.07	23.59	-1192.64
0.3526	-748.28	82.91	-1223.12
0.3780	-720.40	113.05	-1240.32
0.4051	-689.58	118.43	-1243.65
0.4334	-657.70	103.86	-1233.01
0.4634	-624.68	74.95	-1209.41
0.4945	-589.35	38.50	-1175.86
0.5234	-555.37	4.41	-1140.53
0.5534	-519.38	-27.07	-1103.85
0.5840	-482.76	-52.31	-1070.66
0.6182	-448.38	-70.51	-1043.40
0.6549	-411.81	-77.95	-1030.64
0.6916	-372.27	-74.23	-1038.59
0.7294	-329.54	-61.62	-1069.87
0.7722	-282.37	-41.44	-1131.08
0.8181	-229.89	-19.33	-1217.10
0.8659	-174.59	-2.40	-1306.71
0.9123	-115.55	4.38	-1358.69
0.9605	-51.22	2.53	-1323.27

Table 2 Molar excess enthalpies and partial molar excess enthalpies of 1,3-propanediol (1)+water (2) at 298.15 K

x ₁	H ^E /J mol ⁻¹	H ₁ ^E /J mol ⁻¹	H ₂ ^E /J mol ⁻¹
0.0123	-95.58	-7524.91	-5.16
0.0273	-201.00	-6600.63	-23.70
0.0451	-317.08	-5641.87	-59.51
0.0656	-424.60	-4701.90	-114.31
0.0921	-538.46	-3710.23	-198.67
0.1115	-598.92	-3119.88	-265.40
0.1213	-616.64	-2859.43	-299.68
0.1328	-634.43	-2582.85	-339.91
0.1478	-653.47	-2264.86	-391.73
0.1584	-673.75	-2066.52	-427.56
0.1717	-695.39	-1845.35	-471.24
0.1861	-706.69	-1637.01	-516.59
0.2014	-717.87	-1446.86	-562.23
0.2120	-730.64	-1331.79	-592.20
0.2225	-743.57	-1229.80	-620.49
0.2345	-759.74	-1126.39	-651.10
0.2464	-776.11	-1036.19	-679.63
0.2567	-779.08	-966.96	-702.89
0.2649	-783.82	-891.60	-729.78
0.2781	-782.48	-845.65	-747.09
0.2832	-792.58	-820.66	-756.84
0.3236	-786.31	-664.16	-824.60
0.3709	-770.71	-545.47	-887.35
0.4271	-742.37	-450.75	-949.93
0.4921	-698.62	-364.94	-1022.88
0.5607	-645.35	-280.67	-1116.80
0.6333	-577.43	-194.60	-1244.68
0.7031	-489.23	-120.51	-1394.07
0.7549	-420.68	-75.20	-1515.87
0.8075	-351.11	-40.01	-1641.25
0.8880	-216.24	-8.63	-1812.95
0.9382	-119.44	-1.32	-1887.64
0.9816	-34.48	0.01	-1915.35

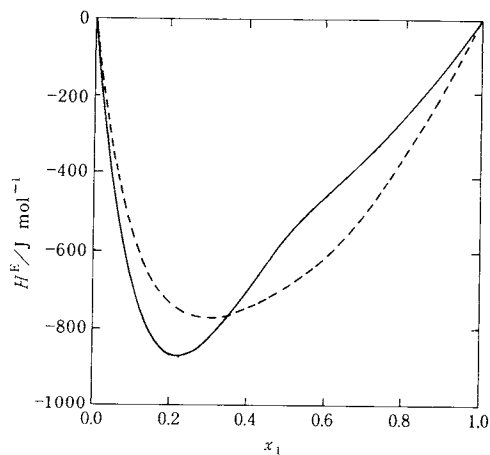


Fig. 1 Excess enthalpies at 298.15 K calculated from equation (1) with the coefficients from table 3. Solid curve, 1,2-propanediol (1)+water (2); dashed curve, 1,3-propanediol (1)+water (2).

数 A_n , 根平方偏差 σ および根平方偏差パーセント σ_p を Table 3 にまとめて示した。

Table 3 Values of coefficients for equation (1), root mean square deviations σ and root mean square percentage deviations σ_p

	1,2-propanediol+H ₂ O	1,3-propanediol+H ₂ O
A_1	-2274.87	-2775.33
A_2	2402.40	1354.93
A_3	-3475.62	-1533.71
A_4	2171.85	1631.88
A_5		-832.60
A_6		242.24
σ^a	8.90	10.63
σ_p^b	1.62	1.79

$$^a \sigma = \sqrt{\sum \{H^E - H^E(\text{calc.})\}^2 / J^2 \text{ mol}^{-2} n}^{1/2}$$

$$^b \sigma_p = 10^2 \{ \sum \{H^E / H^E(\text{calc.}) - 1\}^2 / n \}^{1/2}$$

1,2-PD+H₂O系については天谷らによって $x_1 \approx 0.18$ 以下の1,2-PDの低濃度領域を中心に H^E が恒温壁熱量計を用いて 298.15 K で測定されている⁶⁾。本実験結果は天谷らの結果とくらべて最小値を示す組成 ($x_1 \approx 0.21$) で4.8%ほど小さく、その組成も $x_1 \approx 0.05$ ほど異っている。この不一致はかなり大きいですが、その原報において試料純度、測定精度などの詳細な記述がなく、また測定された組成範囲が限られているために、その原因については明らかでない。

4. 考 察

いずれの系においても $H^E < 0$ で全組成範囲にわたって発熱的に混合し、その絶対値 $|H^E|$ は1,3-PD < 1,2-PDであるが $|H^E|$ が最大値を示す組成 $x_1(\text{max})$ はこれとは逆の順序でプロパンジオールの低濃度側へ移動している。とくに1,2-PD+H₂O系では等モル付近に変曲点が存在して $|H^E|$ が1,3-PD+H₂O系より小さくなっているのが極めて特徴的である。このように興味ある $H^E(x_1)$ 曲線の挙動を考察するにあたっては水の液体構造、水溶液における溶質-溶媒間相互作用を基本的にどのように認識するかが問題であり、ことに水の構造についてはこれまでの膨大な結果の集積を基礎にした上でなお整合性のある結論が見出されているとはいえないのが現状であろう。しかしながら本実験結果を定性的に考察するために、水は密度およびエネルギーについてより低い状態である氷類似状態とそれらがより高い状態である密充填状態との二状態平衡混合系モデル⁷⁾と考えて以下の議論を進めることとし、またこれで本実験の考察には充分と思われる。

4.1 H^E の組成依存性と部分モル過剰エンタルピー

プロパンジオールの低濃度領域では溶質の種類によらず $|H^E|$ は発熱的に急激に増加する。この現象は単に溶質と水との水素結合のみに帰することはできず、むしろ溶質による水構造の安定化によるものと考えられる。特に末端に疎水性のメチル基をもつ1,2-PDと水との系では $|H^E|$ がより大きく $x_1(\text{max})$ がプロパンジオールのより希薄領域にあるという事実は水構造の安定化現象を如実に反映しているものと考えられる。

これらの問題をより明らかにするために Table 3 に与えられた(1)式の係数を用いて計算したグリコールおよび水の各測定点における部分モル過剰エンタルピー、 \bar{H}_1^E 、 \bar{H}_2^E を Table 1, 2 の第三列, 第四列に示し Fig. 2 に図示した。同様にして計算した無限希釈での値、 $\bar{H}_1^{E,\infty}$ 、 $\bar{H}_2^{E,\infty}$ を Table 4 に示した。これらの値は測定値 H^E/x_1x_2 を x_1 に対してプロットして $x_1 \rightarrow 0$ へ外挿したとき得られた値と良く一致した。また1,3-PDについての $\bar{H}_2^{E,\infty}$ の値は Nicholsら⁸⁾によって溶解熱測定の結果から得られたそれとほぼ一致した。

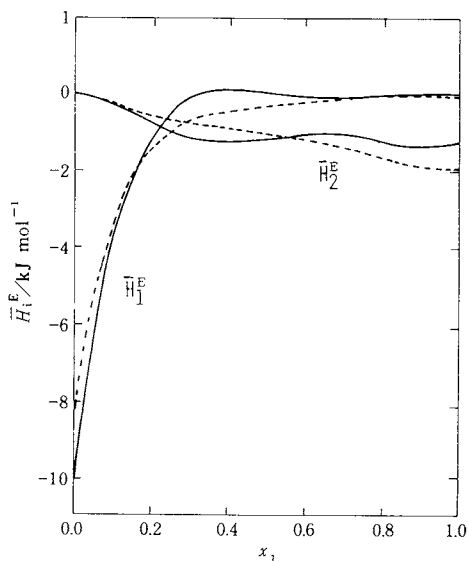


Fig. 2 Partial molar excess enthalpies calculated by differentiation of equation (1) at 298.15 K.

Solid curve, 1,2-propanediol (1)+water (2); dashed curve, 1,3-propanediol (1)+water (2).

Table 4. Partial molar excess enthalpies of propanediol (1)+water (2) at infinite dilution (298.15 K)

System	$\bar{H}_1^{E,\infty} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\bar{H}_2^{E,\infty} / \text{kJ mol}^{-1}$
1,2-propanediol+H ₂ O	-10.30	-1.16
1,3-propanediol+H ₂ O	-8.37(-8.67) ^a	-1.91

^a Reference 8.

Table 4 から明らかのように水構造促進の程度をかなりよく反映していると思われる $|\bar{H}_1^{E,\infty}|$ は 1,2-PD がより大きな値を示し、メチル基が構造化因子としての役割を果していることがより明確にされたといえよう。

中濃度領域では水構造の安定化が極大に達した後それが破壊され、異種分子間の水素結合、溶質の分子内および分子間水素結合等複雑な要因が関連してくるが、すでに指摘したように 1,2-PD + H₂O 系では特徴的な変曲点および H^E が組成に対してほぼ直線的に変化する濃度領域が存在する。Fig. 2 によると $x_1 = 0.4 \sim 0.8$ では \bar{H}_1^E , \bar{H}_2^E は組成にほとんど依存しない一定値をもっていることがわかる。従ってこの領域は Larkin⁹⁾ がエタノール + 水系の H^E を広い範囲で温度を変えて測定した結果から指摘しているように、安定化された水と、水と溶質のランダム混合物との動的な平衡状態が実現された、いわば擬似二相領域であって、この領域で加えられる溶質あるいは水はこの二相に分配されて擬似二相の組成は変化せずに二相の量のみが変化していくと考えられる。この現象が末端に疎水基をもつ 1,2-PD + H₂O 系に顕著にあらわれて H^E の特徴的な組成依存性を示すと考えられる。

一方、プロパンジオールの高濃度領域でも異種分子間相互作用によっていずれの系でも発熱的に混合するが、水とプロパンジオールとの相互作用を反映していると考えられる $|\bar{H}_2^{E,\infty}|$ は末端に水素結合能を有する 1,3-PD のそれがより大きな値を示す。このことを反映してプロパンジオールの高濃度領域で $|H^E|$ の大きさの逆転現象が生じると考えられる。

4.2 混合体積 V^E およびアルコール水溶液の H^E との比較

われわれはすでにグリコール水溶液についての V^E の測定結果から、(I) 両端に水酸基をもつグリコール類(エタンジオール, 1,3-PD, 1,4-ブタンジオール)水溶液では無限希釈における部分モル過剰体積 \bar{V}^∞ はほぼ同じ値をもつが $|\bar{V}^E|$ はグリコールの炭素数が増加するにつれて増大するタイプと、(II) 末端に疎水基をもつグリコ

ール類(1,2-PD, 1,3-ブタンジオール)水溶液では殆んど同じ \bar{V}^∞ と V^E の値をもつタイプに分類されることを明らかにした²⁾。(I)のタイプは substitutional に混合する傾向があり、(II)のタイプでは interstitial に混合する傾向があると説明されてきたが、 H^E の測定結果をこの分類とよく対応していることが先の議論から明らかである。

またアルコール水溶液では H^E はエタノール以上の高級アルコールでは組成に対して直線的に変化する明らかな擬似二成分領域が存在し¹⁾、アルコールの炭素数が増加するにしたがって $|H^E|$ は減少し $x_1(\max)$ はアルコールのより希薄領域に移動することが観測されているが¹⁾、本実験結果とよく対応している。

以上グリコール水溶液においても末端に存在する疎水基の水溶液の構造への影響がきわめて大きいことが明らかにされたが、今後さらに炭素数の多いブタンジオールの各種異性体やその温度変化についても測定を行い、これらの問題を明らかにしていきたい。

引用文献

- 1) 例えば、F. Franks, D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, (London) 20, 1 (1966), F. Franks ed., "Water - A comprehensive Treatise", vol. 2, Plenum Press, New York (1973)
- 2) K. Nakanishi, N. Kato, M. Maruyama, *J. Phys. Chem.*, 71, 814 (1967)
- 3) G. O. Curme, "Glycol", Reinhold, New York (1952)
- 4) H. Touhara, M. Ikeda, K. Nakanishi, N. Watanabe, *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 887 (1975)
- 5) J. Riddick, W. B. Bunger, "Organic Solvents", John Wiley, New York (1970)
- 6) K. Amaya, R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 30, 940 (1957)
- 7) D. Eisenberg, W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford University Press, London (1969)
- 8) N. Nichols, R. Sköld, C. S. Spink, I. Wädsö, *J. Chem. Thermodyn.*, 8, 993 (1976)
- 9) J. A. Larkin, *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 137 (1975)