

酢酸マグネシウムの標準生成エンタルピー

村田重男*, 崎山 稔*, 関 集三*

(昭和52年2月23日受理)

Standard Enthalpies of Formation of Magnesium Acetates

Shigeo Murata*, Minoru Sakiyama* and Syûzô Seki*

The enthalpies of reaction of $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{c}, \alpha)$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{amorph})$ and $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ with $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ were measured by an LKB-8700 reaction calorimeter. The following standard enthalpies of formation at 298.15 K were determined:

$$\Delta H_f^\circ(\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2, (\text{c}, \alpha)) = -(1367.70 \pm 0.60),$$

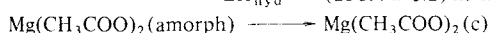
$$\Delta H_f^\circ(\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{amorph}) = -(1359.77 \pm 0.63),$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{c}) = -(2566.13 \pm 0.63) \text{ kJ mol}^{-1}$$

The enthalpy changes for the following processes have been calculated:



$$\Delta H_{\text{hyd}} = -(238.4 \pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1},$$



$$\Delta H_{\text{cryst}} = -(7.93 \pm 0.16) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Homolytic and heterolytic lattice enthalpy of $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{c})$ were calculated to be 1148 and 2685 kJ mol^{-1} , respectively.

1. 序 論

周期律表で2A族に属するマグネシウムは、(i)水素や水と直接反応しにくいこと、(ii)これの共有結合性化合物、例えば有機マグネシウム化合物が比較的合成しやすいこと、(iii)6B族のイオウ、セレン、テルルとウルツ鉱型化合物をつくることなどの点で、典型的なアルカリ土類金属元素であるカルシウム、ストロンチウム、バリウムなどとはかなり異なる性質を示し、かえって1A族のリチウムと類似の性質を持つことさえある。同族のベリリウムはマグネシウムより更に共有結合性の化合物をつくりやすく、酸化物においてもウルツ鉱型の四配位の構造をとり、2B族の亜鉛や3B族のアルミニウムと類似の性質を示す。この様に、マグネシウムは2A族の中で、アルカリ土類金属元素とベリリウムの中間的な性質を持つ元素として理解されている。

金属の酢酸塩は代表的なカルボン酸塩で、本物質以外の多くの金属塩については、すでに標準生成エンタルピーが報告されている。さて酢酸マグネシウムについては、

四水和物結晶以外に無水物結晶の α および β 型、一水和物結晶の存在とそれらの合成法が報告され¹⁾、また四水和物結晶の加熱脱水による無水物非晶固体の生成が報告されている²⁾。他のマグネシウム塩については熱化学データが存在するにもかかわらず、上記各種酢酸マグネシウムについては、いずれも標準生成エンタルピーが知られていない。なお四水和物結晶についてはX線解析による構造決定がなされている³⁾。我々はこれらのうち無水物結晶 α 型、無水物非晶固体、四水和物結晶について、溶解熱測定によって、標準生成エンタルピーを決定したのでここに報告する。

標準生成エンタルピーを求めるための溶解熱測定スキームをFig.1に示す。式(1)の両辺について、各過程①、②、③の順に行って得られた最終生成物であるCalorimetric Solutionの S_1 および S_2 は同一組成の均一水溶液であるので、 $\Delta H_r^\circ = 0$ となり、標準反応、式(1)のエンタルピー変化 ΔH_r° は

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 - n\Delta H_4' - \Delta H_2' - 2\Delta H_3' \quad (2)$$

で与えられる。式(2)の右辺の各項のうち、 ΔH_3 、 $\Delta H_3'$

* 大阪大学理学部化学教室：豊中市待兼山町1-1
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, 560 Osaka

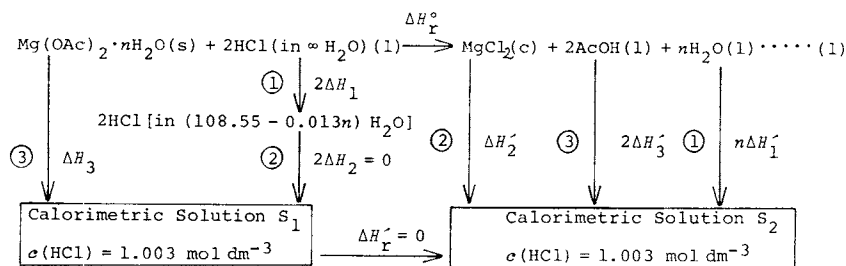


Fig. 1 Scheme of Solution-Reaction Calorimetry for magnesium acetate

を実験的に決定し、 ΔH_r° は文献値⁽⁴⁾、 ΔH_1 、 $\Delta H_1'$ は文献値⁽⁵⁾の大規模プロットによって作製した曲線より求めた。また式(1)左辺の過程②は同一濃度の塩酸の混合であるため $\Delta H_2 = 0$ である。標準生成エンタルピー $-\Delta H_f^\circ$ は反応式(1)に基づいて次のように算出した。

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \\ = \Delta H_f^\circ(\text{MgCl}_2, \text{c}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) \\ + n\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{aq}) - \Delta H_r^\circ \end{aligned} \quad (3)$$

上式の右辺の ΔH_r° 以外の各項は文献値^{(5)~(7)}を用いた。なお本論文におけるすべての過程は298.15Kに準拠し、各エンタルピー変化に付された不確定度は平均値の標準偏差である。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 酢酸マグネシウム四水和物結晶

酢酸マグネシウム四水和物結晶は約70℃で分解し、同時に結晶水に塩が溶解する。そのまま冷却すると容易に過冷却液体となり、結晶化は起りにくい。濃厚水溶液の場合も同様に粘性が高く、水溶液からの再結晶では四水和物結晶を得ることが困難である。過冷却液体は成分比固有のガラス転移点を持つことも知られている^{(8), (9)}。

そこで我々は溶液の粘性を低下させる目的で、特級試薬を5%酢酸水溶液にし、それから再結晶して精製した。得られた結晶をろ液と分離した後、エチルアルコール-エーテル溶液、エーテルの順で洗浄し、エーテル臭がなくなるまで風乾した。この試料について、8-キノリノールによるMgの重量分析、カールフィッシャー法による水分の定量を行ったところ、結果は実測値:Mg, 11.40%; H_2O , 33.2%, 計算値:Mg, 11.33%; H_2O , 33.6%で、その組成は $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3.930\text{H}_2\text{O}$ と決定された。更にこの試料の一部を意図的に部分脱水し、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3.903, 3.813, 3.753\text{mol}$)の結晶を得た。また別に $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3.943\text{H}_2\text{O}$ の組成の結晶も用いた。これらの試料の結晶部分は粉末X線回折によっても、もっぱら四水和物結晶であることが、

確認された。

2.1.2 酢酸マグネシウム非晶固体

真鍋らの方法⁽³⁾に基づき、50℃、0.1Paの減圧下で四水和物結晶を加熱脱水して得た試料は非晶性であることが粉末X線回折により確認されたが、8-キノリノールによるMgの重量分析の結果は17.48%で計算値17.07%よりわずかに大きい値を示した。この値は脱水過程で塩の一部が加水分解して、酸化マグネシウムが生成したものとして計算すると、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1molあたり、0.033molの酸化マグネシウムが生成したことになる。そこで14~95℃の範囲で真空中で四水和物を加熱しつつ、揮発生成物を6回に分けて捕集し、得られた酢酸臭の液体をNaOH水溶液($c=0.1 \text{ mol dm}^{-3}$)を用い、フェノールフタレインを指示薬として滴定したところ、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1molあたり、総量0.074molの一塩基酸の存在が認められた。四水和物の部分加水分解による酸化マグネシウム生成の仮定の下で、この実験での脱水による減量、生成物固体のMg分析値より計算した遊離酢酸量はそれぞれ0.075mol, 0.077molを示しているから、真空中加熱脱水では部分的加水分解が起り、一部酸化マグネシウムが生成していると結論した。またこの実験の結果から、温度が低いほど分別捕集液体の酸含有量が少ないことがわかったので、常温で無水過塩素酸マグネシウムと四水和物結晶を排気した封管中で共存させ、約2ヶ月間放置することにより、無水物非晶固体を得ることを試みた。しかし、生成物のMgを分析した結果、完全な脱水が行われていないことがわかった。そこで含水量の異なる $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.10, 0.12, 0.20, 1.03, 1.11\text{mol}$)を試料として用いた。これらについての粉末X線回折パターンは非晶固体のパターン、あるいはそれに四水和物の小さいピークが重なったパターンであった。なお非晶固体を空气中に放置した時生ずる水和物のはもっぱら四水和物結晶であることが、粉末X線回折より明らかになった。

2.1.3 酢酸マグネシウム結晶(α 型)

酸化マグネシウムを13.3~33.3%酢酸-酢酸エチル溶液と45~54時間煮沸して合成できると報告されている

が¹⁾、追試を行って得られた粉末のX線回折の結果、生成物は α 、 β 型の混合物であることがわかった。そこで四水和物の真空中加熱脱水により得られるわずかに酸化マグネシウムを含んだ無水物非晶固体を30%酢酸-酢酸エチル溶液に加え、水分の侵入を防ぎ、約一週間煮沸して得た結晶の粉末X線回折は α 型のみパターンを示し、Mgの分析値も17.03%で計算値17.07%とほぼ一致したので、これを試料とした。

2.2 溶解熱測定

熱量測定はLKB8700精密熱量測定システムにより、LKB8721反応溶解熱用熱量計(100 cm³)を用いて行った。エネルギー当量 ϵ は反応の前後に電気エネルギーを用いて測定し、298.15 Kの値 $\langle \epsilon \rangle$ を求めた。無水物試料は乾燥窒素気流中でアンブルに封入した。

溶解熱測定に用いた塩酸は容量分析用のもの($c=1.003$ mol dm⁻³)を蒸留水で稀釈して調製し、塩酸-塩化マグネシウム水溶液は、秤量した塩化マグネシウム六水和物結晶に計算量の塩酸を加えて調製し、酢酸は五酸化リンを用いて脱水し、分留後デシケーター中無水過塩素酸マグネシウム上に保存したものを使用した。

温度上昇 ΔT_{corr} は電子計算機を用い、測定中のサーミスターの抵抗値を温度に換算し、Challonerらの方法¹⁰⁾で計算した。測定および解析法の妥当性を検討するために、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(THAM, N.B.S. S.R.M. 724)を用いて、塩酸($c=0.1$ mol dm⁻³)への溶解熱測定を行なった。

3. 結 果

3.1 THAMの溶解エンタルピー

THAMの塩酸($c(\text{HCl})=0.1$ mol dm⁻³)への溶解エンタルピーの測定結果をTable 1に示す。THAM溶解後の溶液のTHAM濃度は5 g dm⁻³である。Table 1において、 Q_{exp} は実測溶解熱で、

$$Q_{\text{exp}} = \langle \epsilon \rangle \Delta T_{\text{corr}} \quad (4)$$

で表わされる。 ΔH_{soln} はモル溶解熱である。これらの記

Table 1 Calorimetric results for the dissolution of tris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM) in aqueous hydrochloric acid ($c(\text{HCl})=0.1$ mol dm⁻³)

The concentration of THAM in the final solution is 5 g dm⁻³

$m(\text{THAM})$ mg	ΔT_{corr} mK	$\langle \epsilon \rangle$ JK ⁻¹	Q_{exp} J	$-\Delta H_{\text{soln}}$ kJ mol ⁻¹
501.07	281.78	436.31	122.943	29.722
498.82	281.55	435.04	122.486	29.745
526.75	282.00	458.75	129.368	29.750
536.56	284.71	463.01	131.823	29.761
524.67	281.89	456.65	128.725	29.720

$$\Delta H_{\text{soln}} = -(29.740 \pm 0.005) \text{ kJ mol}^{-1}$$

号は以下の表で同様に用いる。得られた溶解熱 ΔH_{soln} は $-(29.740 \pm 0.005) \text{ kJ mol}^{-1}$ で、文献値は -29.744 ± 0.007 (Gunn¹¹⁾、 $-(29.735 \pm 0.002)$ (Hill *et al.*¹²⁾、 $-(29.770) \text{ kJ mol}^{-1}$ (Kilday *et al.*¹³⁾、この値に限り不確定度は試料の不均一性や他の可能な系統誤差を熱量測定に誤差に加えた値である)で、今回得られた値はGunnの値およびKildayらの値と極めてよく一致している。

3.2 酢酸マグネシウムの溶解エンタルピー

酢酸マグネシウム結晶(α 型)、酢酸マグネシウム非晶固体、および酢酸マグネシウム四水和物結晶の溶解熱測定の結果をTable 2, 3, 4にそれぞれ示す。Table 3の $-\Delta H_{\text{soln}}$ の値を含水量 n の関数としてプロットしたのがFig. 2で、 $-\Delta H_{\text{soln}}$ は n と共にほぼ直線的に変化しているので、最小自乗法で決めた直線の式を、 $n \rightarrow 0$ まで補外して、無水物非晶固体に対して $\Delta H_3 = -(78.16 \pm 0.08) \text{ kJ mol}^{-1}$ という結果を得た。但し、ここでの不確定度は、含水量の誤差も含めた値である。

Table 4の $-\Delta H_{\text{soln}}$ を n に対してプロットするとFig. 2になり、やはりほぼ直線的に変化しているので、最小自乗法で決めた直線の式を $n \rightarrow 4$ まで補外することにより、四水和物結晶に対して、 $\Delta H_3 = -(15.12 \pm 0.07) \text{ kJ mol}^{-1}$ という結果を得た。ここでの不確定度は非晶固体の場合と同様である。

酢酸の塩酸-塩化マグネシウム水溶液への溶解熱測定の結果をTable 5に示す。Table 6は以上の実験結果をまとめ、これらを基にして決定した反応式(1)の標準反応エンタルピー ΔH_r° および標準生成エンタルピー ΔH_f° の値を示したものである。

4. 議 論

4.1 水とエンタルピー

Table 6に示した結果に基づいて、酢酸マグネシウム結晶の水和エンタルピー ΔH_{hyd} を計算すると $-(238.4 \pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、水1 molあたり $-59.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。 ΔH_{hyd} は反応

Table 2 Calorimetric results for the dissolution of magnesium acetate (c, α) in aqueous hydrochloric acid

$m(\text{Mg}(\text{OAc})_2)$ mg	ΔT_{corr} mK	$\langle \epsilon \rangle$ JK^{-1}	Q_{exp} J	$-\Delta H_3$ kJ mol^{-1}
161.63	217.81	366.44	79.814	70.315
200.18	217.78	453.42	98.746	70.236
195.03	218.06	441.22	96.212	70.243
186.58	217.15	422.99	91.852	70.098
208.16	217.91	471.49	102.74 ₂	70.280

$$\Delta H_3 = -(70.234 \pm 0.021) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Table 3 Calorimetric results for the dissolution of nearly anhydrous and nearly amorphous magnesium acetate in aqueous hydrochloric acid

$m(\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ mg	$n(\text{H}_2\text{O})$ mol	ΔT_{corr} mK	$\langle \epsilon \rangle$ JK^{-1}	Q_{exp} J	$-\Delta H_{\text{soln}}$ kJ mol^{-1}
192.79	0.10	235.63	434.96	102.49 ₆	76.656
193.41	0.12	232.71	437.91	101.90 ₆	76.165
198.29	0.12	233.12	448.75	104.61 ₃	76.264
191.37	0.12	232.67	433.63	100.89 ₃	76.212
184.96	0.12	232.77	419.08	97.549	76.240
202.39	0.12	233.04	458.04	106.74 ₂	76.240
193.85	0.12	233.47	438.62	102.40 ₆	76.364
194.28	0.20	227.70	438.29	99.799	74.996
209.19	1.03	187.71	429.50	80.621	62.030
197.53	1.03	187.82	405.80	76.217	62.102
190.83	1.11	184.27	384.16	70.789	60.240

Table 4 Calorimetric results for the dissolution of crystalline hydrated magnesium acetate $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with n nearly equal to four in aqueous hydrochloric acid

$m(\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ mg	ΔT_{corr} mK	$\langle \epsilon \rangle$ JK^{-1}	Q_{exp} J	$-\Delta H_{\text{soln}}$ kJ mol^{-1}
$n=3.943 \text{ mol}$				
276.93	49.695	417.90	20.768	16.005
275.47	49.586	416.40	20.648	15.997
276.65	49.758	416.38	20.718	15.983
$n=3.930 \text{ mol}$				
285.00	50.693	430.50	21.823	16.325
282.37	49.893	427.91	21.350	16.120
286.49	50.246	433.04	21.758	16.192
$n=3.903 \text{ mol}$				
276.31	51.856	418.92	21.724	16.723
289.62	51.332	440.06	22.589	16.590
$n=3.818 \text{ mol}$				
285.63	56.370	435.88	24.581	18.166
279.65	54.723	430.52	23.569	17.791
$n=3.753 \text{ mol}$				
278.43	58.220	429.47	25.004	18.859
280.29	59.059	430.91	25.449	19.068

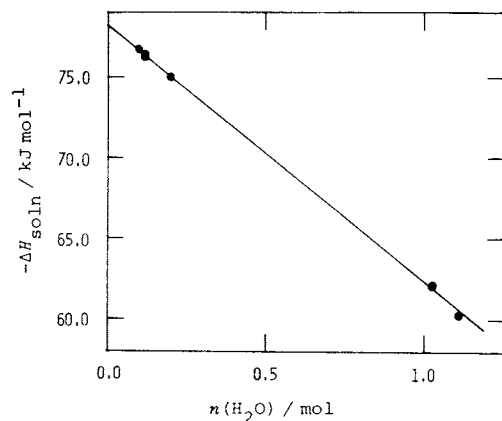


Fig. 2 ΔH_{soln} vs. n plot for the dissolution of nearly anhydrous and nearly amorphous magnesium acetate in aqueous hydrochloric acid

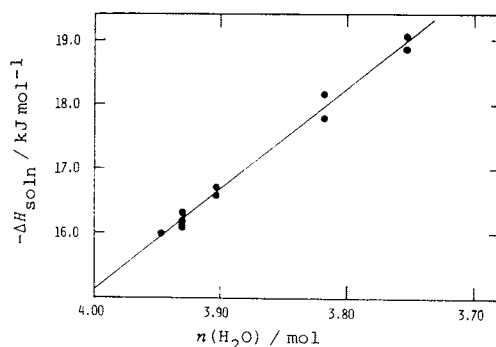


Fig. 3 ΔH_{soln} vs. n plot for the dissolution of hydrated magnesium acetate $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with n nearly equal to four in aqueous hydrochloric acid

Table 5 Calorimetric results for the dissolution of acetic acid in magnesium chloride – hydrochloric acid solution

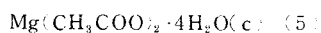
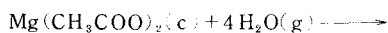
$m(\text{CH}_3\text{COOH})$ mg	$\Delta T_{\text{corr.}}$ mK	$\langle \epsilon \rangle$ J K^{-1}	Q_{exp} J	$-\Delta H'_2$ kJ mol^{-1}
158.1	18.12	423.7	7.677	2.916
160.3	18.60	429.7	7.992	2.995
162.0	18.35	430.4	7.898	2.923
157.5	18.47	419.2	7.743	2.951
166.2	18.46	444.9	8.213	2.967

$$\Delta H'_2 = -(2.950 \pm 0.008) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Table 6 Summary of calorimetric results for magnesium acetates

Uncertainties are twice the standard deviation of the mean

Compound	$\text{Mg}(\text{OAc})_2(\text{c}, \alpha)$	$\text{Mg}(\text{OAc})_2(\text{amorph})$	$\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c})$
$\Delta H_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1.73 ± 0.07	1.73 ± 0.07	1.73 ± 0.07
$\Delta H_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	0
$\Delta H_3 / \text{kJ mol}^{-1}$	-70.23 ± 0.04	-78.16 ± 0.16	-15.12 ± 0.14
$-\Delta H'_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	0.00
$-\Delta H'_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	152.97 ± 0.07	152.97 ± 0.07	152.97 ± 0.07
$-\Delta H'_3 / \text{kJ mol}^{-1}$	2.95 ± 0.02	2.95 ± 0.02	2.95 ± 0.02
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	92.10 ± 0.11	84.17 ± 0.20	147.21 ± 0.19
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-1367.70 ± 0.60	-1359.77 ± 0.63	-2566.13 ± 0.63



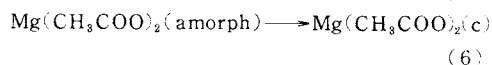
におけるエンタルピー変化である。酢酸マグネシウム四水和物結晶において、水分子はすべて Mg^{2+} イオンに配位的に結合していることが、X線結晶構造解析³⁾により明らかにされているので、上記の水和エンタルピーは Mg^{2+} イオンへの4 molの水分子の結合の生成を伴う水和エンタルピーである。

Table 7 には他の金属の酢酸塩の水和エンタルピーも文献値^{5), 6), 14), 15)}より計算して掲げてある。水分子1 molあたりの水和エンタルピー $\Delta H'_{\text{hyd}} = \Delta H_{\text{hyd}} / n$ は $-48 \sim$

-60 kJ mol^{-1} の範囲に入っているが、マグネシウム塩は、この範囲で絶対値が最も大きい。

4.2 非晶固体の結晶化エンタルピー

Table 6 に示した結果より、非晶固体の結晶化過程：



に対するエンタルピー変化 ΔH_{cryst} を計算すると $-(7.93 \pm 0.16) \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。これは硫酸マグネシウム-水和物の $-27.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁾、リン酸亜鉛の $-52.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁾ よりも小さく、有機物の α -テールフェニルの $-8.564 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^(240 K)¹⁶⁾ やジエチルフタレートの $-8.413 \text{ kJ mol}^{-1}$

Table 7 Enthalpies of hydration of metal acetates, ΔH_{hyd} .
The enthalpies refer to the equation:
 $M(\text{CH}_3\text{COO})_m(\text{c}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow M(\text{CH}_3\text{COO})_m \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{c})$,
where M is metal

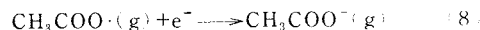
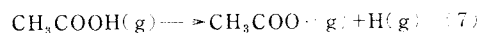
Metal	$n(\text{H}_2\text{O})$ mol	$-\Delta H_{\text{hyd}}$ kJ mol^{-1}	$-\Delta H'_{\text{hyd}}$ kJ mol^{-1}
Mg	4	238	60
Ca	1	50	50
Sr	0.5	24	48
Ba	3	156	52
Cu	1	53	53
Zn	2	107	54
Mn	4	225	56
Pb	3	159	53
Na	3	165	55

(170K)¹⁷⁾に近い値をとっている。

4.3 格子エンタルピー

Fig. 4 の Born-Haber サイクルで定義される (heterolytic) 格子エンタルピー ΔH_{LI} および homolytic 格子エンタルピー ΔH_{LR} を酢酸マグネシウム結晶に対して計算したところ、 $\Delta H_{\text{LI}} = 2685 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta H_{\text{LR}} = 1148 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得た。(いずれも 298.15K の値、以下同様) この計算にあたって文献値の $\Delta H_f^\circ(\text{Mg}, \text{g}) = (147.7 \pm 1.3) \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁾、 $\Delta H_f^\circ(\text{Mg}^{2+}, \text{g}) = 2348.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁾、 $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot, \text{g}) = -(207.5 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁸⁾、および我々の

計算値 $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot, \text{g}) = -517 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いた。このうち $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot, \text{g})$ の値は Yamdani ら¹⁹⁾ の実験値: $D(\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}) - E_a(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot) = 133 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いて次のように計算した。ここで $D(\text{CH}_3\text{COO}-\text{H})$ と $E_a(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot)$ は、それぞれ次の反応の標準反応エンタルピーとして定義される:



これに基づき、式(7)、(8)に含まれる化学種の標準生成エンタルピーを用いて、 $D(\text{CH}_3\text{COO}-\text{H})$ と $E_a(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot)$ の関係式に代入して整理すると、

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot, \text{g}) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}, \text{g}) - 133 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (9)$$

となり、 $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^\cdot, \text{g}) = -517 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得た。

また NBS Technical Note 270-3.4.6^{5), 6), 14)}、NBS Circular 500¹⁵⁾ および文献 20 記載の他の金属の酢酸塩についても同様の計算を行い、結果をマグネシウム塩のそれと共に Table 8 に示した。

4.3.1 格子エンタルピー ΔH_{LI}

イオン結晶における格子エンタルピー ΔH_{LI} については Born-Landé の式や Born-Mayer の式から計算される純粋なイオン結合としての格子エネルギー U との比較があり、純粋にイオン結合でできていると考えられる結晶についてはこれらの値はほぼ一致するが、他の付加的効果すなわち共有性の寄与などがあると考えられる場合は、

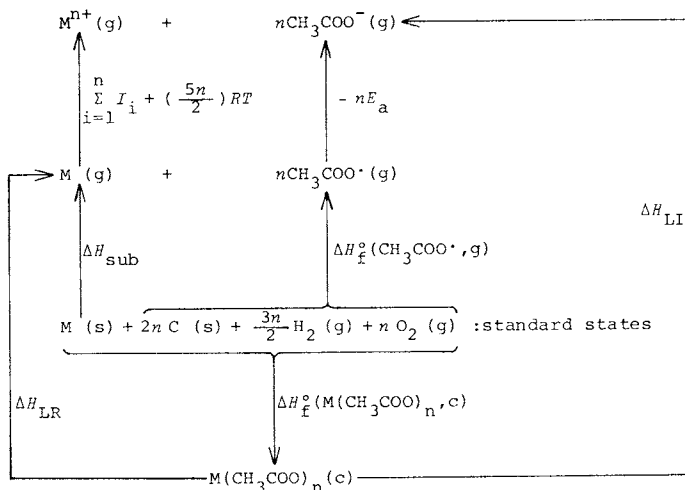


Fig. 4 Born-Haber cycle to calculate (heterolytic) lattice enthalpy ΔH_{LI} and homolytic lattice enthalpy ΔH_{LR} for crystalline metal acetate $M(\text{CH}_3\text{COO})_n$

ΔH_{sub} is the sublimation enthalpy of the metal;

I_i , the i -th ionization potential of the metal atom;

E_a , the electron affinity of acetoxy radical given in the text;

$(\frac{5n}{2})RT$ terms are used for correcting to T K

Table 8 Lattice enthalpies of metal acetates

Metal	ΔH_{Li}	$\Delta H_{Li}(\text{calc})$	ΔH_{LR}
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
Al	5793	5573	1706
Be	3255	2985	1246
Mg	2685	2642	1118
Ca	2375	2367	1289
Sr	2247	2247	1282
Ba	2114	2119	1246
Cu(II)	2917	2588	863
Zn	2832	2570	842
Hg(II)	2673	2288	510
Mn(II)	2637	2519	1059
Co(II)	2780	2588	981
Ni(II)	2863	2615	980
Pb(II)	2307	2194	794
Na	806	795	635
K	725	714	631
Ag(I)	903	795	500
Tl(I)	791	668	526

かなり大きな違いを生ずる。酢酸イオンの様な多原子イオンを含む結晶について、(heterolytic)格子エネルギー U を理論的に求める方法として通常採用されているのは、Kapustinskiiの式²¹⁾である。

$$U = \frac{121.4 \nu Z_+ Z_-}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{0.0345}{r_+ + r_-} \right) \quad (10)$$

ここで r_+ 、 r_- はそれぞれ陽イオン、陰イオンの半径で、多原子イオンの場合は熱化学半径をあてる。 ν はイオン数、 Z_+ 、 Z_- はそれぞれ陽イオン、陰イオンの電荷数である。Table 8には同表記載の化合物について、(heterolytic)格子エンタルピー ΔH_{Li} を、Kapustinskiiの方法で計算した結果も示している。

この計算ではBorn-Harberサイクルで求めた酢酸ストロンチウムの格子エネルギーにKapustinskiiの式による計算値が等しくなる CH_3COO^- イオンの熱化学半径 $r_- = 170 \text{ pm}$ を各金属陽イオン半径の文献値²²⁾と共にKapustinskiiの式に代入して計算し、 $\Delta H_{Li}(\text{calc})$ を得た。表に見られるようにアルカリ金属およびアルカリ土類金属塩はBorn-Harberサイクルより計算した値 ΔH_{Li} に近いが、他の金属の酢酸塩の ΔH_{Li} は大きく、付加的な寄与の大きいことを示している。金属-酸素結合を有すると考えられる化合物の格子エンタルピーについての詳細な議論は続報に譲る。

文 献

- 1) L. Walter-Larry, I. Soleilhavou, P. M. de Wolff, *Comptes rendus* **249**, 1234 (1959)
- 2) 真鍋和夫, 久保輝一郎, 工化, **70**, 13 (1967)
- 3) J. Shankar, P. G. Khubchandani, V. M. Padmanabhan, *Proc. Indian Acad. Sci.* **45A**, 117 (1957)
- 4) C. H. Shomate, E. H. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1625 (1943)
- 5) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey, R. H. Schumm, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Technical Note* 270-3, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 1968.
- 6) V. B. Parker, D. D. Wagman, W. H. Evans, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Technical Note* 270-6, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 1971.
- 7) J. D. Cox, G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London and New York, 1970.
- 8) C. A. Angell, E. J. Sare, *J. Chem. Phys.* **52**, 1058 (1970)
- 9) C. A. Angell, J. C. Tucker, *J. Phys. Chem.* **78**, 278 (1974)
- 10) A. R. Challoner, H. A. Gundry, A. R. Meetham, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A247**, 553 (1955)
- 11) S. R. Gunn, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 535 (1970)
- 12) J. O. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 111 (1969)
- 13) M. V. Kilday, E. J. Prosen, *NBS Report No.* 10621, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Washington, D.C., 1971.
- 14) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey, R. H. Schumm, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Technical Note* 270-4, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 1969.
- 15) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Joffe, *Nat. Bur. Stand. Circular* 500, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 1952.
- 16) S. S. Chang, A. B. Bestul, *J. Chem. Phys.* **56**, 503 (1972)
- 17) S. S. Chang, J. A. Horman, A. B. Bestul, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **A71**, 293 (1967)
- 18) H. E. O'Neal, S. W. Benson, in "Free Radicals", J. K. Kochi, Ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, 275 p.
- 19) R. Yamdani, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4050 (1973)
- 20) M. L. Van, G. Perinet, *Bur. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2681
- 21) A. F. Kapustinskii, *Quat. Rev.* **10**, 283 (1956)
- 22) 桐山良一, 桐山秀子, "構造無機化学 1", 共立出版 (1964)