

溶解熱測定の実況

森本 敏*

Recent Studies of Heat of Solution by Direct Measurement

Satoshi Morimoto

The recent basic studies by means of heat of solution measurement are reviewed. In this review, the solute-solvent interactions in organic non-electrolyte system under the normal pressure and temperature are mainly described. Contents are follows: 1. accuracy and standard systems, 2. the heat of solution of low molecular weight organic compounds, 3. the heat of solution of polymer liquids, 4. contribution terms in the heat of solution datum, 5. relation between direct and indirect measurements and 6. recent solution calorimeters.

1. はじめに

溶解熱の直接測定については過去に本邦でも測定法の詳述があり、また、いくつかの総説によって、測定目的、装置と測定技術、および、その都度断片的にはあるが結果の内容と解析などの概略、が紹介されている¹⁻⁶⁾ので、その後の発展と現状について述べるのが課題に相応しいと思われる。

一般に溶解熱を測定する目的は次のように分類されている³⁾。① 化合物、分子化合物、水和物などの反応熱、生成熱、結合エネルギーを求める。② 同一物質の異なる存在状態間のエネルギー差を求める。③ 溶液構造についての知見、および、溶質-溶媒間の相互作用エネルギーなどを求める。

与えられた系についての測定値には、ほかの熱測定の場合と同様に、正確さと精密さが要求される。とくにこの分野で対象とされる系は、相対的に弱い部類の結合エネルギーや相互作用エネルギーなどであること。生成熱を求める際のように、いくつかの測定値を加減算して求めるために個々の測定値の誤差が後の算出値の精度に響くこと。さらに、熱化学データの集積や理論の検証に当たっての高い確度と精度の追求など。その要求に対する指向は、装置と測定技術を含めて、測定対象と解析の程度に応じて現在でも強いものがある。

さて、ひとくちに溶解熱の測定といっても対象は無機、有機、電解質、非電解質、あるいは低分子から高分子の物質まで広範であり、その測定結果も多岐にわたっている。研究も断片的なものから系統的なものまでであり、また、その解析方法も多様である。さらに、測定条件と測定対象によっては特有な問題の解決なしには成就し得ない。熔融塩や金属分野の高温での測定^{6,7)}や気体の溶解熱測定などのように、原理的に同じではあっても、高温の実現とその制御の問題や気体試料の取り扱いと供給のための真空ラインの問題などは、その例であろう。

ここではこういった広汎な中から、重複を避けながら、筆者らの心掛けている常温近傍での有機溶質系を中心にした現状の紹介ということになる。

2. 測定値と標準系

現在、溶解熱の中で有機溶質-水系溶媒に関する測定は量的にかなりの比重をしめる。これは、生体中の蛋白質などやそのモデル低分子化合物の水との相互作用を量的に記述しようとする試みと、同じ範ちゅうにも入りうるが、一般に分子内に親水基と疎水基を合わせ持っている有機化合物の、親水基や疎水基と水との相互作用の結果としての水和状態の追求のためである。

最近のこの領域でのトピックスとして、ベンゼンの水に対する溶解熱 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ (298.15 K) 値⁸⁾が挙げられる。後に次項でも触れる大量の溶媒による無限希釈値で求めた結果は、Table 1 に示すように従来の測定値との間にかかなりの相違がみられる。他の系にも測定値の違いはよく見いだされ、Table 2 に *n*-アルカノール-水系の溶解熱値の一部を相互の比較のために示してみた。このよう

* 工業技術院繊維高分子材料研究所：茨城県筑波郡谷田部町東 1-1-4 〒305

Research Institute for Polymers and Textiles,
1-1-4 Yatabe-Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305
Japan

Table 1. Heat of solution for benzene in water at 298.15 K.

Calorimetric $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	van't Hoff $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹
0.80 ± 0.12 ^a	2.42 ^c
0.46 ^b	1.97 ± 0.1 ^d
2.08 ± 0.04 ^{f,8)}	1.92 ± 0.3 ^d
	1.63 ^e

^a Reid-Quickenden-Frank (1969)

^b Krishnan-Friedman (1969)

^c Bohon-Claussen (1951)

^d Wauchope-Haque (1972)

^e Ben-Naim (1973)

^f Gill-Nichols-Wadsö (1975)

Table 2. Heat of solution of *n*-alkanol in water at 298.15 K.

Solute	Calorimetric $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	-9.41 ± 0.04 ^a
	-9.00 ± 0.42 ^b
	-8.16 ± 0.13 ^c
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	-7.82 ± 0.05 ^a
	-8.08 ± 0.42 ^b
	-6.36 ± 0.25 ^c
	-8.24 ± 0.08 ^{e,9)}
CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	-6.56 ± 0.13 ^d
	-5.77 ± 0.42 ^b
	-4.64 ± 0.33 ^c

^a Arnett-Kover-Carter (1969)

^b Aveyard-Mitchell (1968)

^c Aveyard-Lawrence (1964)

^d Hill-White (1974)

^e Nishino-Morimoto-Nakamura (1979)

に真値の把握が難しく、単純なようで溶解熱の直接測定が容易でないことを推測させる。

溶解・反応熱量計の校正のための標準系は、電気系のはかに可測しようとする測定系に応じた標準物質系がいくつも提案されている。金属MgのHCl水溶液への溶解・反応熱、 α 石英-HF水溶液系、CaCl₂の水への溶解熱などもその例である。1964年のIrving-Wadsöの提案と1967年のU.S. Calorimetry Conferenceの提唱以来、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(TRIS)が標準物質として推奨されている。

Prosen-Kilday¹⁰⁾は、断熱型の溶解熱量計を用いて0.1 N-HClおよび0.05 N-NaOHへのこの適度に速い発

熱反応を綿密に検討し、可能な誤差の原因を追求している。最近、Montgomery-Rossini¹¹⁾はKCl-水系の溶解熱、TRIS-HClおよび-NaOH水溶液系の反応熱の従来のデータの見直しと問題点の検討を行なった。KClの溶解熱の従来までの信頼性のある文献値は、試料KClが測定前に600 K以上に加熱されているかいないかによって測定値に0.21%の差が示されていることを明らかにした。これはKCl中に吸収されている水分除去が完全でないことのために、試料KClは600 K以上の加熱が必要であることを示した。また、測定の結果の差が相対的に小さいのはKCl-水系で、TRIS-NaOH系はその点で最も大きく慣例的な標準系の対象としては難しすぎるとの結論を得ている。水系での熱量測定を目的とした場合に採用する標準系は、水(同一溶媒)系のものを用いること。発熱系には発熱の標準系であるTRIS(NBS 724 a)-HCl水溶液系を、吸熱系にはKCl(NBS 918, 773 Kで4時間の処理が含まれている)-水系を用いること。また、恒温壁熱量計での測定の場合の周囲温度の採り方など、についての検討結果が述べられている。

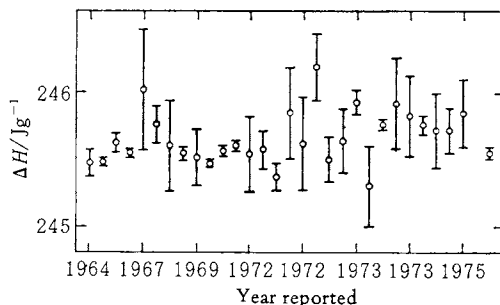


Fig. 1 Chronological plot of the values, with uncertainties, reported for the enthalpy of the reaction of TRIS with aqueous hydrochloric acid, under the standard conditions at 298.15 K.¹¹⁾

3. 低分子有機化合物の溶解熱

最近の低分子有機化合物の溶解熱測定による系統的な研究のほとんどは、生体系を意識したそのモデル化合物の水系溶媒に関するものである。Gillらの難溶性液体の溶解熱(1975~6)、Wadsöらの極性基を有する有機液体の溶解熱(1971~6)、Kildayによる核酸塩基の溶解熱、あるいは、LindenbaumやSomsenらによるアルキルアンモニウム塩の溶解熱(1972~)などは、その代表的な例であろう。これらは何れも、常とう的に行なわれる、疎水性相互作用の定量的な評価に対する端的な、また、有用な量の把握に関するものである。すなわち、溶媒(水)とエンタルピー- $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ 量であり、水中での疎水基の異常に

大きな熱容量値である。これらを無限希釈における溶解

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} = \Delta H_{\text{soln}}^{\circ} - \Delta H_{v,2}^{\circ} \quad (1)$$

$$\Delta C_{p,2}^{\circ} = \frac{d(\Delta H_{\text{soln}}^{\circ})}{dT} \approx \frac{\Delta(\Delta H_{\text{soln}}^{\circ})}{\Delta T} \quad (2)$$

$$\bar{C}_{p,2}^{\circ} = C_p + \Delta C_{p,2}^{\circ} \quad (3)$$

熱の測定より、あるいは直接¹²⁾に求めての研究である。ここで、 $\Delta H_{v,2}^{\circ}$ は溶質の理想モノマー気体までの蒸発熱、 $\Delta C_{p,2}^{\circ}$ は溶質の純粋状態(C_p)から無限希釈の溶液に至るまでの熱容量変化、 $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ は無限希釈における溶質の部分モル熱容量である。他の主要なものは、水系混合溶媒中での溶解熱値の統計モデルによる水和状態の把握である。ここでは順を追って紹介することにする。

Gillらは、水に難溶性のベンゼン⁸⁾あるいは炭化水素¹³⁾に対する溶解熱を直接測定するためのフロー型熱量計を製作した。この熱量計の特別なセル(アンプル)は、すでに本誌のトピックスで紹介されている¹⁴⁾。セルには大量の溶媒(水)中に少量の溶質試料を制御可能な方法で注入しうることと、短時間で完全に溶解させるための広い溶解表面を作るよう図られていることが特徴である。溶解熱値は前出のTable 1に示してある。この直接測定から得た $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ は $-31.77 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、また、 $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ 値は $361 \pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、最近の一連のベンゼン誘導体のフェニル基に対する約 $300 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ 値^{15,19)}とよく対応する値が示されている。

Wadsöらは最終的に蛋白質と水との間の相互作用を追求することを目標に、低分子有機化合物の水との相互作用を量的に求めるために一連の溶解熱測定を試みた。各種カルボン酸とN置換アミド(1971)¹⁶⁾に始まり、アルコール、1,2-ジアルコール(1973)、ベンゼン誘導体(1975)、アミノ酸(1975)¹⁷⁾、 α 、 ω -ジカルボン酸、-ジアミン(1976)、N置換アルキル-アセタミド、-ペンタミド(1976)の水への溶解熱測定から、前述の(1)~(3)式を用いて $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ と $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ を評価している。また、N置換アミド類の水から非水溶媒系への移動のエンタルピー変化を求めている(1976)。これらのほとんどは溶解熱(恒温型溶解熱量計による)の測定からの評価であるが、場合によっては、投下式の熱容量測定の熱

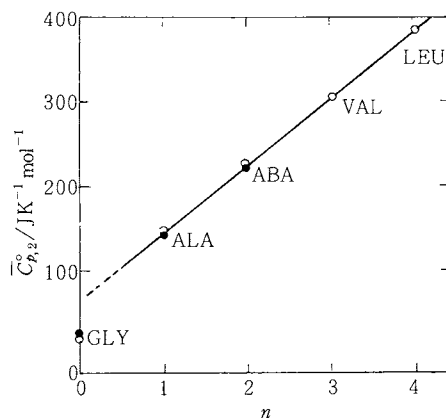


Fig. 2 Partial molar heat capacities $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ at 298.15 K plotted against the number n of carbon atoms, in the amino acid side-chain. Filled circles determined by $\Delta H(\text{soln})$ method; open circles by drop C_p calorimeter method.¹⁷⁾

量計¹²⁾が用いられている。総括的に、298.15 Kにおける $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ 値には分子内組成に関し加成関係が認められ、その予測値と実測値との間の偏差が論じられている¹⁹⁾。H-(CH_2) $_n$ -X(Xは親水基)でのメチレン基1ヶ当りの $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ への平均増加寄与は $89.5 \pm 0.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、X-(CH_2) $_n$ -Xや ϕ -(CH_2) $_n$ -X型の化合物でのその寄与は示唆的に前者よりも幾分か低い値が得られている。また、アミノ酸(Fig.2)では同様に幾分か低い $79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が示されており、この約3重量%濃度までの溶液の熱測定結果からは、水溶液中でのアミノ酸の会合あるいは二量化の状態にはないことなどが示されている。

Kildayによる一連の核酸塩基の水への溶解熱測定²⁰⁾は、断熱型の溶解熱量計²¹⁾で行なわれている。これはより多分に熱化学データの集積が目的とされており、298.15 Kでのアデニン、チミン、シトシン、ウラシルの $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ 値とその温度付近での温度依存性からの $\Delta C_{p,2}^{\circ}$ 値、および、溶解度の測定からの溶解の $\Delta G_{\text{soln}}^{\circ}$ 値が求められている。これらの結果を総括してTable 3に示した。ここで注目すべきは、核酸塩基の溶解熱測定の試料側から来る難しさである。再結晶化物と昇華精製物の違い、粒子径

Table 3. Thermodynamic data in nucleic acid base - water system at 298.15 K, determined by Kilday.²⁰⁾

Base	$\Delta G_{\text{soln}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{\text{soln}}^{\circ}$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta C_{p,2}^{\circ}$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
Adenine	11.97 ± 0.60^a	33.47 ± 1.00	72.1 ± 3.9	78.7 ± 10.4	147.0 ± 1.0	226 ± 11
Thymine	8.5 ± 0.8	24.32 ± 0.70	53.1 ± 3.6	106 ± 26	150.4 ± 0.5	256 ± 26
Cytosine	6.4 ± 0.3^a	27.2 ± 4.0	70 ± 14	76 ± 21	—	—
Uracil	9.0 ± 0.4^a	29.3 ± 1.2	68.1 ± 4.2	57 ± 13	—	—

^a Seruggs-Achter-Ross (1972)

の違い、経時変化などを含めて、この熱化学データの集積には可能な限りと思われる検討が加えられていることが報告から伺い知られる。これらの綿密な検討の後にもなお $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ 値に3%の不確かさが存在する。さらに、これらのデータを基に、アデニンのHCl水溶液およびNaOH水溶液への $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ の測定値²²⁾から、アデニンのプロトン化およびプロトン解離の熱力学データが求められている。

溶解熱の測定により疎水性水和効果を量的に求めて比較する方法として、前記した $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ と $\Delta C_{p,2}^{\circ}$ あるいは $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ のほかに、(4)~(6)式で示される協同的水和の単純統計モデルによる、いわゆる疎水基の間隙の水和かご(cage)中の水分子数 N 値とそれを形成するに要する疎水性水和のエンタルピー効果 $Hb(H_2O)$ 値の、疎水性物質間での比較がよくなされる^{23~30)}。これらは非プロトン性の(aprotic)共溶媒(たとえばDMF, DMSO, N-メチルホルムアミド, N-メチルアセタミドなど)を添加することによ

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(M) = (1-x)\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(\text{Cosol}) + x\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(H_2O) + (x^N - x)Hb(H_2O) \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ,E}(M) = (x^N - x)Hb(H_2O) \quad (5)$$

$$-(N-1)\log x_{\text{max}} = \log N \quad (6)$$

で強く影響される疎水基の周りの水和効果を主としてアルキルアンモニウム塩の溶解熱を対象に取扱っている。ここで $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(M)$, $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(\text{Cosol})$ および $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(H_2O)$ はそれぞれ水系混合溶媒、第二成分(共)溶媒および水溶

媒での溶解熱を、 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ,E}(M)$ は混合溶媒での過剰溶解熱値を、 x は共溶媒の混合溶媒中でのモル分率を、そして x_{max} は $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ,E}(M)$ の最大時の x 値を示す。具体的にアルキルリン酸やアルキルアンモニウム塩についての N 値と $Hb(H_2O)$ 値の例を表示すると、Table 4 のようになる。 $-CH_2-$ 基当りの水和エンタルピー効果 $Hb(H_2O)$ は、トリアルキルリン酸に対しては $-3.9 \sim -4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、テトラアルキルアンモニウム塩に対しては $-3.3 \sim -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ が示されている。

Table 4. The enthalpic effect $Hb(H_2O)$ of hydrophobic hydration and the number N of water molecules which cage a tetraalkylammonium ion or a trialkylphosphate at 298 K.

Solute	$Hb(H_2O)$ kJ mol^{-1}	N
$\text{Et}_4\text{NBr}^{29)}$	-29.3	9.2
$n\text{-Pr}_4\text{NBr}^{29)}$	-39.6	16.8
$n\text{-Bu}_4\text{NBr}^{29)}$	-52.8	25.6
$n\text{-Pen}_4\text{NBr}^{29)}$	-58.0	34.4
$\text{Me}_3\text{PO}_4^{27)}$	-14.5	28.2
$\text{Et}_3\text{PO}_4^{27)}$	-26.5	26.7
$n\text{-Pr}_3\text{PO}_4^{27)}$	-34.7	30.3

4. 高分子液体の溶解熱

従来までの高分子の溶解熱・希釈熱の測定の概要については、いくつかの総説^{4,31)}を参照されたい。いわゆる自由容積の細胞理論を基礎にした Patterson や Flory の高分子溶液の熱力学理論^{32,33)}の検証のために、高分子液体の溶解熱および混合の過剰容積の測定は筆者らのこの領域での測定値³⁴⁾をも含めて実証としての役割を果たしている。これら実測値と理論値との一致は従来までいくつかの例を除いてそれほど良いものではなく、とくに理論で予測される混合の自由エネルギーには非常に大きな補正(いわゆる Q_{12} 概念の導入³⁵⁾)を必要とし、また、混合の過剰容積には過大評価がもたらされている。結果として、ポリイソブチレン(PIB)およびポリエチレン溶液については比較的良好な適合性を与えるのに比べて、とくにポリジメチルシロキサン(PDMS)-溶媒系に対しては天然ゴムおよびポリスチレン-溶媒系とともに適合性は良くない。これらの適合化のために、高分子鎖の柔軟性・かさだか性の導入や混合の非秩序性に対する近似³⁶⁾、極性効果の考慮³⁷⁾、あるいは、混合時のセグメント容積の採り方や外部自由度の濃度依存性の考慮³⁸⁾などが、とくに Prigogine-Flory 理論の拡張に試みられている。

最近、この分野でとくに系統的な溶解熱測定による研

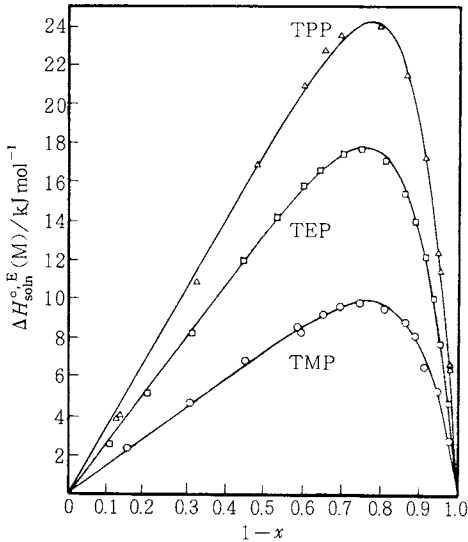


Fig. 3 Excess enthalpies of solution $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ,E}(M)$ at 298 K of trialkylphosphates (TPP: tri-*n*-propyl-, TEP: triethyl- and TMP: trimethylphosphates) in water-DMF mixed solvents as a function of the mole fraction $1-x$ of water.²⁷⁾

究を再度試みているのはPatterson-Dellmasらであろう。高分子液体あるいは n -アルカン溶媒中でのセグメントの秩序化(ordering)あるいは配向化(orientation)に着目した研究が進められている^{39~42)}。

非極性系において、溶媒の化学的性質が高分子に類似した高分子-溶媒系での溶解熱 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ は、自由容積の相

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} = X_{12} f(\tilde{v}_1, p_2^*) + g(\alpha_1, \alpha_2) \quad (7)$$

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} = \Delta H_{\text{chem}} + \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{f.v.}} \quad (8)$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(\text{lin}) - \Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(\text{br}) \quad (9)$$

$$\simeq \Delta H_{\text{dis}}$$

違にもとづく大きな負の寄与、(7)式の右辺第2項あるいは(8)式の $\Delta H_{\text{f.v.}}$ と、力場間の違いによって引き起こされる小さな正の寄与、(7)式の右辺第1項あるいは(8)式の ΔH_{chem} との和であるために、全熱量は負であることが一般には期待される。しかしながら、アタックチック高分子(たとえばPIBやPDMS)で得られた n -アルカン溶媒系列での $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ の一般的傾向^{32,34)}は、298 Kにおける $n\text{-C}_5$ ~ $n\text{-C}_{16}$ の測定範囲にわたって溶媒鎖長とともに $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ は発熱から吸熱への規則的な増加であり、 n -アルカン鎖長の増大とともに $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ への発熱寄与が徐々に消失するごとく示される。 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ の温度あるいは溶媒鎖長依存性の理論との定量的な比較などの検討³⁹⁾後の段階として、直鎖アルカンと分岐アルカン溶媒による溶解熱、 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(\text{lin})$ および $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}(\text{br})$ の測定から、(9)式にもとづく高分子と溶媒セグメント間の秩序性の相違にもと

$$\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} = \left(\frac{V_2^*}{\tilde{v}_1}\right) \left\{ p_2^* \left[\frac{\tilde{v}_1}{\tilde{v}_2} - 1 - \alpha_1 T \left(1 - \frac{\tilde{T}_2}{\tilde{T}_1} \right) \right] + (1 + \alpha_1 T) \left(\frac{s_2}{s_1} \right) X_{12} \right\} \quad (10)$$

$$X_{12} = s_1 \Delta\eta / 2 v^*{}^2 \quad (11)$$

$$\Delta\eta = (\eta_{11}^{1/2} - \eta_{22}^{1/2})^2$$

づく吸熱的寄与 ΔH_{dis} の溶解熱測定による検討⁴⁰⁾が行なわれた。溶解熱と各純粋液体の物性値との関係は(10)式で与えられる。また、接触あるいは近接交換相互作用パラメーターと呼ばれる X_{12} は(11)式で示される。ここで、 s はセグメント当りの分子間接触座席の数、 η は1対の近接座席に対する相互作用を特性づける定数(近接座席対あたりの平均相互作用)、 v^* および V^* はセグメントの特性(および特性モル)容積、 \tilde{v} は還元容積、 T は絶対温度、 \tilde{T} は還元温度、 α は膨張係数、 p^* は特性圧力をそれぞれ示し、添字1, 2は溶媒および溶質についてをそれぞれ示す。

この検討に用いられた高分子は大別して3種で、(A)分岐セグメントの高分子でPIB、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン-1(PBu-1)およびPDMS、(B)直鎖セグメントからなる高分子で、ポリブタジエン(PBD)および

ポリベンテナマー(PPmer)、および、(C)エチレンとプロピレンの組成を異にした共重合体(PEP)、である。分類された高分子は、それぞれ、Aにはセグメントの秩序化状態にある溶媒の秩序破壊溶質(order-breaker)としての、Bには溶解後にも幾分かの秩序性を、また、Cにはプロピレンに富めば秩序破壊であり、エチレン組成に富めば幾分かの秩序性を保つことが期待される。溶媒としては、直鎖の n -アルカン、および3種の高度に分岐したアルカン(2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタンおよび2,2,4,4,6,8,8-ヘプタメチルノナン)が用いられた。

測定結果の一例としてFig.4~6を掲げた。Fig.4は溶解熱とアルカンのC原子数との関係の典型的な例である。また、Fig.5に $X_{12} s_1^{-1}$ の同様な関係を示した。PDMSやPIBの分岐セグメント高分子の $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ は、直鎖アルカンに対しての方が分岐アルカンに対するよりも大きく、直鎖アルカンでは溶媒鎖長とともにほぼ規則的に増加するが分岐アルカンではアルカン分子の大きさに依存しない、などの秩序破壊溶質としての特徴を示している。これに反し、PBDやPEP(E:75%)の直鎖セグメントからなる高分子の $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ は分岐アルカンの方が大きく、長鎖アルカン溶媒に対しても $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ の増大はみられず、むしろ、PEPにおいて急速に減少し $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ は負値(同様にFig.5中での $X_{12} s_1^{-1}$ も負値)を示す。この高分子系での $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ の傾向の特徴は、非秩序の

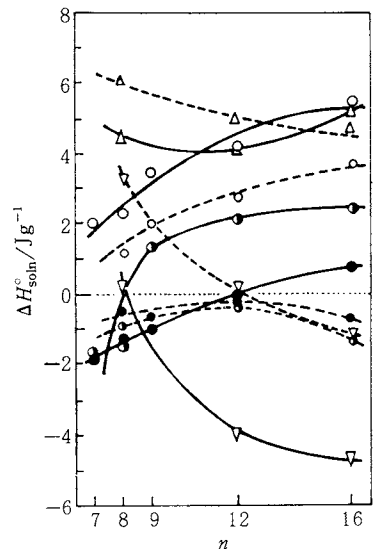


Fig. 4 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ at 298 K for polymers in linear (—) and branched (---) alkanes vs. the alkane carbon atom number n ⁴⁰⁾: (○) PDMS, (●) PIB, (△) PBD, (●) PP and (▽) PEP (E: 75%).

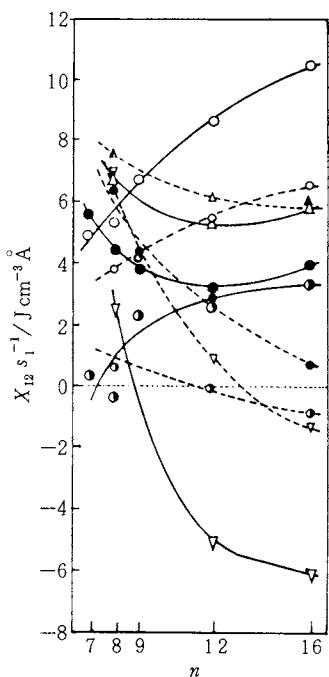


Fig. 5 $X_{12} s_1^{-1}$ in polymer-alkane solvent systems vs. the alkane carbon atom number n .⁴⁰⁾ All symbols and lines are referred to Fig. 4.

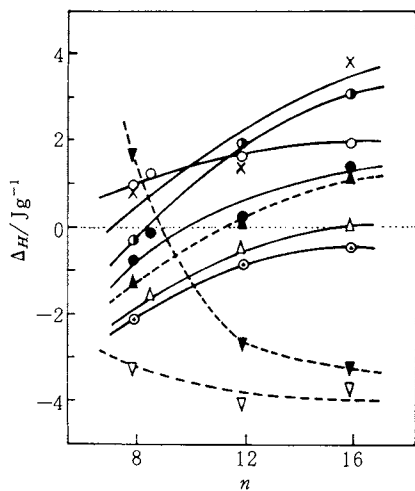


Fig. 6 ΔH for the nine polymers vs. the alkane carbon number n . A positive ΔH corresponds to an order-breaker polymer.⁴⁰⁾ The large negative ΔH values obtained for the copolymers with n -C₁₂ and n -C₁₆ indicate the ordering of the solvent by the low free volume copolymers: (×) PBU-1, (●) PP, (○) PDMS, (●) PIB, (△) PBD, (⊙) PPmer, (▲) PEP (E: 33%), (▼) PEP (E: 63%) and (▽) PEP (E: 75%).

分岐アルカン溶媒による高分子セグメントの秩序性のかく乱あるいは破壊によるものであり、PEPでの急激な減少と負値は自由容積の少ないこれら共重合体による溶液中での溶媒の秩序化を推定させる。検討された9種の高分子のアルカン溶媒中への実測 ΔH_{soln}° 値から、(9)式によって求めた ΔH の溶媒のC数との関係を示した図が Fig.6 である。 ΔH の正值(直鎖アルカン溶媒で分岐アルカンの場合よりも大きな溶解熱)はアタクチック高分子による n -アルカンの配向秩序化の破壊を意味し、また、鎖長に関して正の勾配は、その理由で、分岐セグメントからなる5種の高分子PP, PBU-1, PDMS, PIBおよびPEP (E: 33%)に如実である。 ΔH の負値は、高分子中の配向秩序化が球状溶媒によって破壊されたものと理解される。この部類には、直鎖セグメントからなる他の4種の高分子, PBD, PPmer および2種のPEP (E: 63 および 75%)が相当する。前2種は ΔH 値の小ささから、長鎖アルカン溶液中においては溶媒の秩序化を破壊する溶質としての働きと、部分的に、溶液中で配向秩序化する働きとを想定させる高分子と見なされる。エチレン含量の高いPEPでは長いエチレン連鎖を分子中に持つために長鎖長 n -アルカン分子との適合が良く、 ΔH の大きな負値の原因を形成しているものであろう。このような傾向の判断からも、溶解熱への鎖状分子-溶媒セグメント間の order-disorder の熱的寄与の存在は今後大きな考慮が必要とされよう。ちなみに、PBU-1 およびPPの n に対する ΔH の正の勾配は、別に求めた n -アルカン液体の鎖長に対する配向秩序化の増加の程度と一致することが示される。さらに、同種の高分子であるPIB およびPDMSの勾配の不一致については、側鎖メチル基による溶媒接触の立体障害や、PDMSセグメントの僅かな極性的性質のために、それぞれ直鎖および分岐アルカンに対する相互作用 (ΔH_{chem}) が他の高分子鎖と異なるためであらうとされる。

さて量的に大きな問題は、ここで(10)式から算出された Fig.5 に示される $X_{12} s_1^{-1}$ 量で、負の X_{12} 値がいくつも示されていることである。これは(5)式中に明白ではないが、自由容積の寄与以外の他の寄与による負値であるとの想定から、 X_{12} パラメーターの内容がさらに溶解熱の測定によって吟味されている。見掛けの X_{12} 値中には、

$$X_{12} = X_{12}(\text{disp forces}) + X_{12}(\text{correl}) \quad (12)$$

球状の対称分散力からの寄与 $X_{12}(\text{disp forces})$ と分子配向の関係にもとづく寄与 $X_{12}(\text{correl})$ の二つの熱力学効果が反映されているものとみなし、その量の検討が各種低分子(低分子混合系では一般に溶媒形状の効果は自由容積のそれよりも大きい)および高分子-溶媒系で行なわれている。たとえばシクロヘキサン- n -アルカン系

での $X_{12}(\text{correl})$ には、アルカン分子の秩序状態を直接に反映した結果が得られる。液体アルカンの秩序状態は温度とともに減少し、その $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ 値も減少する ($\Delta C_p^{\circ} < 0$)。一方、 $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ への自由容積の寄与もまた温度に依存するがその効果は小さく、算出可能であるとの理由から X_{12} の検討を可能にしている。これらの検討の結果は、非秩序性溶液での成分の一つが立体的な障害を起こすような場合には負の非自由容積寄与が生ずる⁴⁰⁾こと、また、秩序性溶質の場合には溶液中の秩序性の創出による負の非自由容積寄与の程度^{41,42)}、などをかなり明瞭に把握している。高分子-溶媒系の混合過程の相互作用の内容について、溶解熱の測定から、実証的な検討が行なわれつつあるのが現状であろう。

5. 溶解熱データの取り扱い

1. で述べたように、また、前項の4.の例で示されるように、熱測定値には通常多くの寄与が含まれているのが普通であり、所望の熱量だけを求めるためには他のいくつかの測定値および熱的寄与の量の解析が必要である。その最近の一例として、溶解熱から水素結合の形成熱を評価するための Arnett らの方法 (Pure Base Method) を挙げることが出来よう。また、現在でも実証されているとはいえない、溶液中での溶解あるいは反応時に起こる溶媒中での空孔をつくるに要する熱的寄与(いわゆる cavity 項)を考察によらねばならない寄与の一例として、この領域の溶解熱測定に挙げることが出来よう。

溶解熱から水素結合のエンタルピーを決定するための方法とその信頼性の研究は、1960年代半ばより報告に接する⁴³⁾。その代表的な例は、フェノールのような酸 (AH) と純塩基 (B) 間の水素結合 (AH...B) に対して示される (13) 式の関係⁴⁴⁾であろう。ここで、 $(\Delta H_f)_{\text{AH}\cdots\text{B}}$ は

$$(\Delta H_f)_{\text{AH}\cdots\text{B}} = (\Delta H_s^{\text{A}} - \Delta H_s^{\text{M}})_{\text{base}} - (\Delta H_s^{\text{A}} - \Delta H_s^{\text{M}})_{\text{ref}} \quad (13)$$

水素結合形成のエンタルピー、 ΔH_s^{A} 、 ΔH_s^{M} はそれぞれ酸およびそのモデル化合物 (M) の溶解熱 (ここでは $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$ を ΔH_s と書く)、また、括弧中の ΔH_s はそれぞれ純塩基中 (base) および参照溶媒中 (ref, たとえば不活性な CCl_4 、シクロヘキサンなど) での値を示す。これは水素結合性 AH の少量が B の大過剰中に溶解された場合に、(1) 1 : 1 の複合体 AH...B の形成による項、および (2) AH と B との間の水素結合を含まないすべての他の熱化学的に有意な項、とに溶解熱を二分して求めるということで、(2) を求めるためには水素結合性でない AH に構造が可能な限り似ているモデル化合物 M の溶解熱によって近似する。この方法による多くの実験結果^{45,46)} からのフェノールの水素結合エンタルピーに対する文献値との間の平

均の差は 2.1 kJ mol^{-1} であり、最も違いのはなはだしい場合は極性の非常に大きな B が用いられたときであった⁴⁶⁾。

最近、Spencer らはこれを受けて、水素結合エンタルピーの決定に対しての他の熱的寄与の中味を詳細に検討している⁴⁷⁾。ここで ΔH^{A} は水素結合以外の酸の塩基と $(\Delta H_f)_{\text{AH}\cdots\text{B}} = (\Delta H_s^{\text{A}} + \Delta H_s^{\text{B}} + \Delta H_{\text{HB}} + \Delta H_c^{\text{A}} - \Delta H_s^{\text{M}} - \Delta H_s^{\text{M}} - \Delta H_c^{\text{M}})_{\text{base}} - (\Delta H_s^{\text{A}} + \Delta H_s^{\text{B}} + \Delta H_c^{\text{A}} - \Delta H_s^{\text{M}} - \Delta H_s^{\text{M}} - \Delta H_c^{\text{M}})_{\text{ref}} \approx (\Delta H_s^{\text{A}} + \Delta H_{\text{HB}} - \Delta H_s^{\text{M}}) - (\Delta H_s^{\text{A}} - \Delta H_s^{\text{M}}) \quad (14)$

の相互作用エネルギーの寄与を、 ΔH_{HB} は生成水素結合物の溶媒と状態の違いによる熱的寄与を、 ΔH_c^{A} は酸分子を収容すべき塩基中の cavity 形成の寄与を、それぞれ示し、符号のダッシュは参照溶媒に対してを示す。 ΔH_c と ΔH_i の寄与は相殺されて近似的に (14) 式を得る。ここでの各寄与の解析的検討の結果は、 ΔH_c と ΔH_i 中の分散力の見積り方の難しさ、重要性を指摘しているのが現状である。

非極性溶媒でも cavity 形成の熱量は大きく、溶媒によっては cavity 形成によってその構造変化も同様に考慮されるべきであろう。従来までに、正則溶液論を用いた形成熱 ((15) 式)、分子表面積と形成エンタルピー間の相関、および非極性気体や芳香族同族体による実証、などが報

$$\Delta H_c = V_y \delta_1^2 \quad (15)$$

$$\Delta H_c = 4.84 \kappa_1 v^{-1/3} v_2 \sigma_1 \left[1 - \frac{\partial \ln \sigma_1}{\partial \ln T} - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{v_2} \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p T \right] \quad (16)$$

告⁴⁸⁾されている。ここでは、Harris らの分子表面積との相関から推定される n -アルカンの各種溶媒系でのメチレン基当りの ΔH_c 寄与を Table 5⁴⁷⁾ に例示した。また、生体中での比較的分子容の大きな分子間での水系中での会合や反応などについて、とくにその必要性からし

Table 5. Interaction enthalpies per CH_2 group of n -alcohol in kJ mol^{-1} .⁴⁷⁾

Solvent	Cavity term	Dispersion term	Dipole induced dipole	Dipole-dipole
Diethylether	4.2	8.0	0.08	0.42
Cyclohexane	5.0	8.8		
CCl_4	5.4	8.8		
CHCl_3	6.3	9.6	0.08	0.29
THF	6.7	9.6	0.17	0.84
Pyridine	8.4	10.9	0.29	1.3
DMF	10.5	12.1	0.84	3.4
DMSO	12.6	13.4	0.84	3.8

ばしば検討の対象となっているのが((16)式)⁴⁹⁾である。ここで、 V_y は溶質の容積、 δ_1 は溶媒の溶解性パラメーター(内部圧)、 κ_1 は溶質・溶媒系によって定まる定数、 v_1 、 v_2 は溶媒および溶質の(平均の)それぞれのモル容積、 σ_1 は溶媒の表面張力である。

6. 間接測定と直接測定

溶解熱は直接的に熱量計で測定されるほかに、溶解度の温度変化やガスクロマトグラフなどから間接的に求められる。ここでは、間接測定例としての溶解度からの ΔH_{soln}° 値についての最近の例を示す。

前に記した2の項でのTable 1にベンゼンの ΔH_{soln}° 値を示した。溶解度の温度依存性から熱力学関係(van't Hoff)式を用いて求めた ΔH_{soln}° 値には、この温度付近ではほぼ良い一致がみられる¹³⁾。モル分率で表わした溶解度 s からの ΔH_{soln}° 値を求めるに必要な関係式は、以下の(17)~(19)式に示される。ここで T_{min} は最小溶解温度を示す。より適切な溶解度式 $\Delta G_{soln} = -RT \ln \gamma_2 x_2 + B \varphi_1^2$ (γ_2 : 溶

$$\Delta G_{soln}^{\circ} = -RT \ln s \tag{17}$$

$$\Delta H_{soln}^{\circ} = \left\{ \frac{\partial(\frac{\Delta G_{soln}^{\circ}}{T})}{\partial(\frac{1}{T})} \right\}_p \tag{18}$$

$$\Delta H_{soln}^{\circ} = \Delta C_{p,2}^{\circ}(T - T_{min}) \tag{19}$$

質の活量係数、 x_2 : 溶質のモル分率、 B : 溶質-溶媒間相互作用による係数、 φ_1 : 溶媒の容積分率)から、 γ_2 および B が可測範囲で濃度および温度に依存しないこと、また、 $\Delta C_{p,2}^{\circ}$ (3の項参照)が s の測定範囲で一定であることが必要とされる。 s と T_{min} 、温度 T における s : $s(T)$ と温度 T_{min} における s : $s(T_{min})$ との関係は(20)式で示される。Fig.7は s の測定結果(標準誤差0.5%)と(20)

$$\ln \left\{ \frac{s(T)}{s(T_{min})} \right\} = \frac{\Delta C_{p,2}^{\circ}}{R} \left\{ \ln \left(\frac{T}{T_{min}} \right) + \frac{T_{min}}{T} - 1 \right\} \tag{20}$$

式の関係を示すもので、測定値は、この温度範囲での高温域を除いて良く一致している。高温領域での不一致は、 $\Delta C_{p,2}^{\circ}$ が決定された値(ここでは、 $\Delta C_{p,2}^{\circ} = 225 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $T_{min} = 289.0 \text{ K}$ 、 $\ln \{s(T_{min})\} = -7.834$)から少し増加しているか、あるいは、 s 測定における系統的な誤差が高温で示されているためと推定される。

西野・中村は、疎水基の周りの氷様構造の温度変化を求めることを目的に、最近、水と有機液体(極性基を持つ n -アルカン誘導体)との相互溶解度の温度依存性とその温度範囲のある一点の温度での ΔH_{soln}° 測定とから、相互溶解度を測定した全温度範囲にわたっての ΔH_{soln}° 値を求めている⁹⁾。水相側は充分に希薄で理想溶液と考えら

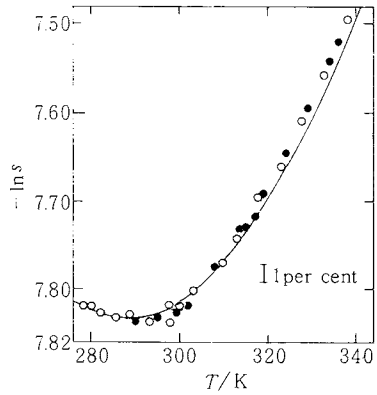


Fig. 7 Temperature variation of the solubility s of benzene in water. The curve is calculated from equation (20)¹³⁾. Solubility data by Arnold et al.⁵⁰⁾, ○; and by Franks et al.⁵¹⁾, ●.

れるが、有機液体への水の溶解度がかなり大きく、しかもその温度勾配が峇でない系に対して(21)式が与えら

$$\Delta H_{soln}^{\circ} = R \left\{ \frac{\partial \ln \left(\frac{x_2^{\text{II}} \gamma_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}_{p, \text{sat}} \tag{21}$$

れる⁵²⁾。 x_i 、 γ_i はそれぞれ*i*成分のモル分率および純粋状態を基準にした活量係数である。IおよびIIはそれぞれ水相中および有機相中を示す。ここで問題は γ_2^{II} 値である。各温度における γ_2^{II} の測定の代わりに、 ΔH_{soln}° の一点測定により、広範な温度範囲にわたって ΔH_{soln}° 値を評価している。 γ_2^{II} は組成に依存するが温度にはほとん

$$\Delta H_{soln}^{\circ} = R \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^{\text{II}}}{\partial \ln x_2} \right)_{T, p} \left\{ \frac{\partial \ln x_2^{\text{II}}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}_{p, \text{sat}} + K \left\{ \frac{\partial \ln \left(\frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}_{p, \text{sat}} \tag{22}$$

ど依存しないことから、(21)式は(22)式となる。また、(22)式中の $(\partial \ln \gamma_2^{\text{II}} / \partial \ln x_2^{\text{II}})_{T, p}$ は、有機液体の種類が定まればほぼ一定値をとることから一点法を可能にしている。しかし一点法といっても ΔH_{soln}° は無限希釈における値であるから、低濃度までのいくつかの溶解熱測定値から外挿して求めねばならない。

相互溶解系における ΔH_{soln}° 値からの相方の各溶解エンタルピーの評価に関しては、最近2, 3の報告^{8, 13, 53)}にその記載がある。

7. 熱量計の現状

最近の溶解熱測定に用いられている熱量計は、従来からの既報の熱量計、あるいは、信頼性が確かめられている市販の熱量計が圧倒的に多い。溶解熱だけを対象とした熱量計のほかに、混合熱あるいは滴定熱の測定用のものが改良されて用いられている例もみられる。これは、溶解熱測定のための熱量計が、在来研究室で製作・確立されていること、また、一応実用的に受け入れられる程度に良好なものが市販されていることによる。しかし、熱測定は測定対象によって個々に問題が生ずることが多い分野であろうとも思われる。

特別な用途のもの、とくに気体用、高温高压用、熱変化の自動制御のための熱量計、などの報告に最近接する。塩の溶解熱測定のための等温量熱計⁵⁴⁾、気体用熱量計(HI-水系⁵⁵⁾、NH₃-水系⁵⁶⁾、CO₂-C₆H₆、-CCl₄系⁵⁷⁾、高温高压用熱量計(NaCl-水系)⁵⁸⁾、市販の滴定型を固体の溶解熱測定に改良⁵⁹⁾、温度変化をマイクロプロセッサ-制御システムで測定⁶⁰⁾、などが具体的に紹介されている。

8. おわりに

以上、常温近傍での有機溶質系を中心に、主として溶解熱測定による溶質-溶媒間相互作用研究の現状を述べた。溶解熱関係の報告数では、多い順に、生成熱の測定、とくに錯化合物の生成熱、水和物の水和エネルギー、溶液構造および分子間相互作用、状態差エネルギー、装置に関するものであったことが大分以前に述べられている³⁾。おそらく、この順序は現在も大差ないであろう。ここに述べたものは、これら全体を網らしていないということを変更して記す必要がある。

溶解熱の測定値にも、他の熱測定値と同様に多くの熱化学的寄与を含み、分離解析の難しさが存在する。しかし、信頼性のある溶解熱値はその解決にも有効さを与えるものであろう。

文 献

- 1) 鈴木啓介(日本化学会編), 実験化学講座 5, p.225, 丸善(1958)
- 2) 藤代亮一, 村上幸夫(関集三, 藤代亮一編), "熱・温度測定と示差熱分析" p.67, 南江堂(1967)
- 3) 天谷和夫(日本熱測定学会編), "熱・温度測定と熱分析 1968" p.19, 科学技術社(1968)
- 4) 森本 敏(高分子学会編)"高分子測定法, 構造と物性上" p.110, 培風館(1973)
- 5) 村上幸夫(日本化学会編), 実験化学講座 2, p.203, 丸善(1977)

- 6) 横川敏雄(日本熱測定学会編), "熱・温度測定と熱分析 1968" p.31; "同 1979" p.43, 科学技術社(1968, 1979)
- 7) 板垣乙未生, 矢沢 彬, 熱測定 4, 107(1977)
- 8) S. J. Gill, N. F. Nichols, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 175 (1975)
- 9) 西野宣雄, 森本 敏, 中村正男, 第 15 回熱測定討論会要旨集 p.42(1979), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press
- 10) E. J. Prosen, M. V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 77A, 581 (1973)
- 11) R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, C. C. Lau, G. H. Meier, H. H. Chan, F. D. Rossini, *J. Chem. Thermodyn.* 9, 915 (1977); 森本 敏, 熱測定 5, 90(1978)
- 12) J. Suurkuusk, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 6, 667 (1974); 森本 敏, 熱測定 2, 130(1975)
- 13) S. J. Gill, N. F. Nichols, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 8, 445 (1976)
- 14) 村田重男, 熱測定 3, 111(1976)
- 15) D. S. Arnold, C. A. Plank, E. E. Erickson, F. P. Pike, *Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Ser.* 3, 253 (1958); J. Alexander, *J. Phys. Chem.* 63, 1021 (1959)
- 16) J. Konicek, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* 25, 1541 (1971)
- 17) C. H. Spink, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 561 (1975)
- 18) G. Öjelund, R. Sköld, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 8, 45 (1976)
- 19) N. Nichols, R. Sköld, C. Spink, J. Suurkuusk, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* 8, 1081 (1976)
- 20) M. V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 83, 347, 529, 539, 547 (1978)
- 21) E. J. Prosen, M. V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 77A, 179 (1973)
- 22) M. V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 84, 231 (1979)
- 23) M. J. Mastroianni, M. J. Pikal, S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.* 76, 3050 (1972)
- 24) C. de Visser, G. Somsen, *J. Phys. Chem.* 78, 1719 (1974)
- 25) C. de Visser, G. Somsen, *J. Solution Chem.* 3, 847 (1974)
- 26) C. de Visser, W. J. M. Heuvelsland, G. Somsen, *J. Solution Chem.* 4, 311 (1975)
- 27) S. Lindenbaum, D. Stevenson, J. H. Rytting, *J. Solution Chem.* 4, 893 (1975)
- 28) W. J. M. Heuvelsland, G. Somsen, *J. Chem. Thermodyn.* 8, 873 (1976)
- 29) W. J. M. Heuvelsland, C. de Visser, G. Somsen, *J. Phys. Chem.* 82, 29 (1978)
- 30) W. J. M. Heuvelsland, C. de Visser, G. Somsen, A. LoSurdo, W. Y. Wen, *J. Solution Chem.*

- 8, 25 (1979)
- 31) 藤代亮一, 影本彰弘(日本熱測定学会編), “熱・温度測定と熱分析1974” p.1, 科学技術社(1974)
- 32) G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, *J. Polym. Sci.* **57**, 79 (1962)
- 33) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3507 (1964)
- 34) S. Morimoto, *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 1547 (1968); *Makromol. Chem.* **133**, 197 (1970)
- 35) P. J. Flory, *Disc. Faraday Soc.* **49**, 7 (1970)
- 36) R.N. Lichtenthaler, D.D. Liu, L.M. Prausnitz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 470 (1974); J. A. R. Renuncio, L. M. Prausnitz, *Macromolecules* **9**, 898 (1976); V. Brandani, *ibid.* **11**, 1293 (1978), **12**, 883 (1979)
- 37) K. Sugamiya, *Makromol. Chem.* **178**, 565 (1977)
- 38) K. Kubota, Y. Kim, K. Kubo, K. Ogino, *Reports Progr. Polymer Phys. Jpn.* **20**, 43 (1977); F. Hamada, T. Shiomi, K. Fujisawa, A. Nakajima, *Macromolecules* **13**, 729 (1980); T. Shiomi, K. Fujisawa, F. Hamada, A. Nakajima, *J. Chem. Soc. Faraday II* **76**, 895 (1980)
- 39) D. Patterson, M. Barbe, *J. Phys. Chem.* **80**, 2435 (1976); D. Patterson, A. P. Kennedy, J.P. Latham, *Macromolecules* **10**, 667 (1977); P. Tancrede, P. Bothorel, P. de St. Romani, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday II* **73**, 15 (1977); M. Croucher, P. N. Hong, G. Delmas, *Can. J. Chem.* **56**, 2472 (1978); M. Barbe, D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **82**, 40 (1978); S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, *ibid.* **83**, 2979 (1979); P. de St. Romain, H. Tra Van, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday I* **75**, 1700 (1979)
- 40) H. Phuon-Nguyen, G. Delmas, *Macromolecules* **12**, 740, 746 (1979)
- 41) M. Barbe, D. Patterson, *J. Solution Chem.* **9**, 753 (1980)
- 42) S.N. Bhattacharyya, D. Patterson, *J. Solution Chem.* **9**, 247 (1980)
- 43) T. B. Bolles, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5015 (1965); L. Lamberts, *J. Chim. Phys.* **62**, 1404 (1965)
- 44) E.M. Arnett, T.S.S.R. Murty, P.V.R. Schleyer, L. Joris, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5955 (1967)
- 45) W. C. Duer, G. L. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2587 (1970)
- 46) E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3875 (1974)
- 47) J. N. Spencer, J. E. Gleim, C. H. Blevins, R. C. Garrett, F. J. Mayer, *J. Phys. Chem.* **83**, 1249 (1979)
- 48) R.A. Pierotti, *J. Phys. Chem.* **69**, 281 (1965); C. V. Krishnan, H. L. Friedman, *ibid.* **67**, 1840 (1963); R. B. Hermann, *ibid.* **75**, 3598 (1971); M. J. Harris, T. Higuchi, H. Rytting, *ibid.* **77**, 2694 (1973)
- 49) O. Sinanoglu (B. Pullman ed.), “Molecular Association in Biology”, Academic Press, New York, p.427 (1968)
- 50) D. S. Arnold, C. A. Plank, E. E. Erickson, F. P. Pike, *Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Ser.* **3**, 253 (1958)
- 51) F. Franks, M. Gent, H. H. Johnson, *J. Chem. Soc.* 2716 (1963)
- 52) N. Nishino, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 545 (1981)
- 53) R. D. Lisi, M. Goffredi, V. T. Liveri, *J. Chem. Soc. Faraday I* **76**, 1660 (1980)
- 54) R. Blachnik, D. Selle, *Thermochim. Acta* **33**, 301 (1979)
- 55) J. Jodot, *J. Chim. Phys.* **70**, 352 (1973); C. E. Vanderzee, L. J. Gier, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 441 (1974)
- 56) R. D. Worswick, A. G. Dunn, L. A. K. Staveley, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 565 (1974)
- 57) J. Cone, L. E. S. Smith, W. A. Van Hook, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 277 (1979)
- 58) R. B. Kasper, J. R. Holloway, A. Navrotsky, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 13 (1979)
- 59) D. J. Eatough, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 417 (1975)
- 60) K. B. Wiberg, R. R. Squires, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 773 (1979)