

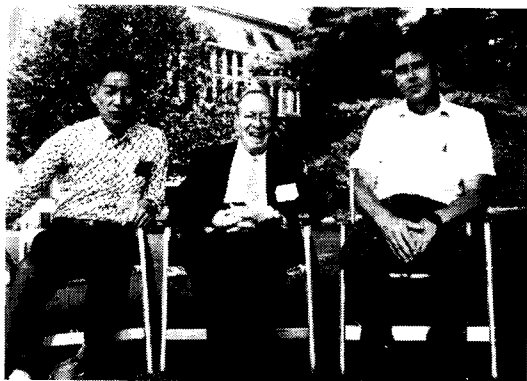
## “Iceberg”形成とヒドラジンを用いた熱測定

横浜国大工学部 篠田 耕三

KauzmannやNemethy, Scheragaらによって炭化水素類(溶質一般)の水への溶解においては、1) 溶質をとりまく水の iceberg 形成によってエントロピーが失われる。2) 溶解のエントルピー変化は一般に小さい。したがって3) iceberg の形成によって溶解度が減少する、と言う定説があった。ところが北大の中川鶴太郎教授より1966年頃 Scheraga, Kauzmannらの論文はどうも納得がゆかない、溶液学的に検討してみてくれぬかの有難いお話があった。早速、その論文をしらべた所見掛けの溶解熱をそのまま溶解熱と考えている点、見掛けのエントロピーが小さいとそのままエントロピーだけ減少したと考える点などの疑問点がでてきた。そこで炭化水素類の水への溶解度の温度変化を解析し高温に外挿し、Kauzmannらの結論と反対に Iceberg 形成によって溶解度が増す事を結論し、論文とした[Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 2612(1968)]。以来、中川教授による支持、Ortewill 教授(英国)による紹介記事、Patterson 教授(カナダ)による支持論文の他は反応が少く、引用されることも少かった。その後溶解度の広範な温度変化のデータが“API Technical Data Book - Petroleum Refining, 2nd ed. Am. Petroleum Institute, 1970”にある事を Dr. W. Sawyer が教えてくれた。そのデータを使って高温における水と炭化水素の混合にもとづくエントルピー変化とエントロピー変化を求め、修正した論文をまとめた。丁度1976年研究室に来訪された“Hydrophobic Surfaces 1969”の編者 F. M. Fowkes 教授に内容を説明した所、よくわかったこれは重要な新しい理論だ、と言われ原稿の一部所望された。その後 Fowkes 教授は米国各地での ACS short course で自分の仕事のかわりにこの論文を紹介説明された由、聴講者らからの原稿請求の手紙によって知った。私はその Fowkes 教授の学者としての真摯な姿勢に尊敬の念を持つと共によき友の有難さを感じた。この論文は1977年の *J. Phys. Chem.* 81, 1300 に掲載された。1982年“水と水溶液”に関する Gordon 研究会議への講演招待があり、その歓迎会において Desnoyes 教授より、あの人“Iceberg 形成”を提唱した Henry Frank 教授だ、もう80才になるが大切な文献の年代まで憶えている明晰な人でこの会議でも皆の尊敬の的だとの話。その Frank 教授が4年前のこの会議で、貴君の論文が正し

い事を説明・支持する講演をし、その証明の一つとして  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$  を溶媒とする様に話されたとの事を聞いた。その後、Frank 教授に紹介された所、“You are the first who explained that ice-berg formation increased solubility. Since I saw your name on the program I was looking a forward to see you.”と満面にえみをとたえて握手され、小生の論文の議論・結論を書いた物を読む如く述べられ全くその通りなのだとの事。理解者の少なかったこの問題で実に明確に理解してくれた人のあった事、その人こそ最も尊敬をあつめておられる Frank 教授である事を知り非常な喜びと共に旧知のような親しみを憶えた。4年前の Frank 教授の講演に刺激されてミネソタ大学の Evans 教授は  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$  中への炭化水素の溶解に伴う熱力学関数変化と高温におけるミセル形成濃度の温度変化を測定し同じ会議の講演で“Iceberg”が形成されるとエントロピーと共にエントルピーもそれ以上に減少する事を実証した講演を行った(D. F. Evans et al., *J. Colloid Interface Sci.* 1981~82)。

写真は1982年のゴードン研究会議での H. S. Frank 教授(中央)、F. Evans 教授(右)と筆者(左)。



これですべて解決したわけではなく、Felix Franks や Stillinger のようにどうしても理解できないと言っている人々もまだ多い。J. Desnoyes 教授もはじめは通説をそのまま受入れていたが4年前の Frank 教授の話以後よく考えわかったとの事。彼によれば一度よいと考えたり、文献からあやまったことを正しいと思ひこむとこれをかえてゆくには時間がかかると言っており、完全に理解されるにははまだ幾歳月を必要としよう。

今後益々重要な水を溶媒とする系では溶質が乾燥固体から水和固体、溶融をへて更に水和・水の iceberg 形成と複雑な挙動が多い。ヒドラジンは有毒で厄介な溶媒ではあるが熱測定などの研究に水のかわりに使うとよいのではないかと思われる。