

## 包接水和物の熱物性

中山 春夫\*

### Thermal Properties of Clathrate Hydrates

Haruo Nakayama

Thermodynamics and thermal properties of clathrate hydrates, including semiclathrate hydrates of tetraalkylammonium salts as well as ordinary gas hydrates, have been reviewed.

For gas hydrates, the following topics have been discussed: (i) determination of a hydration number from the temperature dependence of the dissociation pressure; (ii) heat of encagement of guest molecules; and (iii) heat of formation of a vacant water cage from ice I.

For semiclathrate hydrates  $((n-C_4H_9)_4NF \text{ (or Cl)} \cdot 30H_2O$  and  $(i-C_5H_{11})_4NF \text{ (or Cl)} \cdot 39H_2O$ ), such topics as (i) direct calorimetric determination of the heat of solution in water and of the heat of fusion of the hydrate solid and (ii) the calculation of their heats of solution in saturated aqueous solutions from temperature dependence of their solubilities in water, have also been discussed.

#### 1. はじめに

一般に、原子や分子が結合してできた空孔や、層状または筒状の構造(ホスト構造)中に、ほかの原子や分子(ゲスト分子)が入り込んで特定の結晶構造をつくっている物質は包接化合物(inclusion compounds)とか、クラスレート化合物(clathrate compounds)などと呼ばれる。これらのうち、ホスト構造が水分子間の水素結合によって作られている一群の包接化合物は包接水和物(clathrate hydrates)と総称され、疎水性水和をはじめとする水溶液物性を知る一つのモデル系としても重要な役割を果たしている。

包接水和物全般に関することは種々の総説類<sup>1~6)</sup>を参照していただくことにして、ここでは本稿の目的である包接水和物の熱物性を述べるに当たって必要最小限の説明のみにとどめたい。

#### 2. 包接水和物の種類

包接水和物は、そのゲスト分子の種類や性質および水和物の結晶学的構造などを基準にして種々に分類される

が、ここでは次の3種類に大別する。

- 1) 気体水和物(gas hydrates)
- 2) アミン水和物(amine hydrates)
- 3) 準包接水和物(semiclathrate hydrates)

気体水和物は包接水和物の最も代表的なものであり、歴史的にも古く、今から約170年以上前に $Cl_2$  気体が水分子を多くもった固体を形成することが見出されたことから始まる<sup>1)</sup>。今日では、ゲスト分子として、常温、常圧で気体を呈するもの以外に、ハロゲン置換炭化水素、エーテル、ケトンなど常温、常圧で液体の、かなり極性の強い低分子有機物についても同様の水和物が知られており、気体水和物と呼ぶには必ずしも適切ではないが、ここでは気体水和物として分類しておく。気体水和物は構造上、I型とII型の2種に大別され、前者では、ホスト構造は水分子の作る12面体と14面体から、後者では、12面体と16面体とから構成されている。

アミン包接水和物は、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_6H_5$ 基などをもったアミン類について生成されるもので、かなり不規則な多面体を含むこと、N原子は格子の水分と水素結合しているものがあることなどの点で典型的な包接水和物とは若干異なっている。

準包接水和物は、 $C_4H_9$ 基や  $iso-C_6H_{11}$ 基を持った種々のオニウム塩をゲストする一群の包接水和物で、陽イオンの中心のN、P、S原子は、ホスト構造中で本来水分子が占めるべき位置にあり、周囲の水素結合を切断し

\* 横浜国立大学工学部：横浜市保土谷区常盤台 156  
〒240

Faculty of Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

て14面体や15面体を大きなブロック状に連結させて、そのアルキル基を収容している。これらの水和物固体は、その水溶液を単に冷却するだけで生成し、融点も室温かそれよりも若干低いものが多く、気体水和物と比較すれば安定で、かなり取扱い易い包接水和物である。

現在までに行なわれている包接水和物の熱物性に関する研究は、大部分が気体水和物についてであり、本稿はこれらを紹介すると同時に、最近筆者等が行った、四級アンモニウム塩準包接水和物の熱的性質についても述べることにする。

### 3. 気体水和物の熱力学

#### 3.1 気体水和物系の相平衡図

気体水和物系の典型的な相平衡図として、 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の相平衡図<sup>7)</sup>をFig.1に示す。hは気体水和物、Iは水、gは $\text{SO}_2$ 気体、 $l_1$ は $\text{SO}_2$ 水溶液を示す。各線の示す平衡相は図中に示した通りで、気体水和物は斜線をほどとした領域内で存在する。定点 $Q_1$ の温度、圧力を代表的な気体水和物についてTable 1に掲げる。気体によっては、高温側に2液相領域をもつものがあり、 $h\text{-}l_1\text{-}g$ 線と $l_1\text{-}l_2\text{-}g$ 線が交差する別の定点 $Q_2$ も存在する。

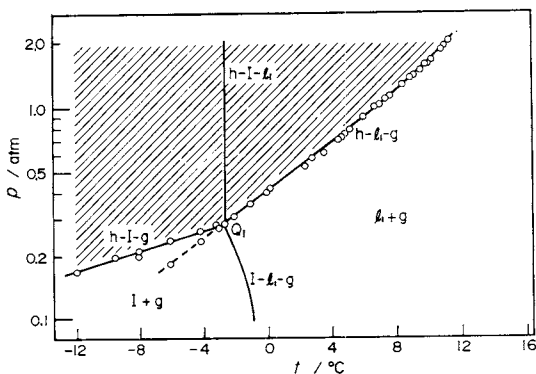


Fig. 1 Phase diagram of the  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  binary system. 1 atm = 101 325 Pa.

Table 1. Temperature and pressure of invariant point  $Q_1$ .

Guest	Structure	$t/^\circ\text{C}$	$p/\text{atm}^*$
Ar	I	-0.8	87
Kr	I	-0.1	14.3
$\text{N}_2$	I	-1.3	141.5
$\text{Cl}_2$	I	-0.22	0.316
$\text{CH}_4$	I	-0.2	25.3
$\text{C}_2\text{H}_6$	I	-0.03	5.23
$\text{C}_3\text{H}_8$	II	C	1.74
$\text{CH}_3\text{I}$	II	C	0.097

\* 1 atm=101 325 Pa

#### 3.2 理想溶液モデル

熱力学的に安定な気体水和物を生成するための、ゲスト分子の占有率(後述の $\theta_i$ )が変化しうる範囲は一般にせまく、ほぼ1に近い値を持つので、見かけ上化学量論的化合物として取扱われることが多いが、本来は非化学量論的化合物であることは言うまでもない。従って熱力学関係式もこの観点から組立てられる。

熱力学量を検討するための最も一般的なモデルは、van der WaalsとPlatteeuw<sup>8)</sup>によって提唱された理想溶液モデルである。ゲスト分子がホストの空孔中に吸着されるという考えから、系全体の大きい分配関数 $\Xi$ は、

$$\Xi = \exp\left(-\frac{A^0}{kT}\right) \sum_{N_{Mi}} \prod_i \left[ \frac{N_i!}{(N_i - N_{Mi})! N_{Mi}!} (b_{Mi} \lambda_M)^{N_{Mi}} \right]$$

$$= \exp\left(-\frac{A^0}{kT}\right) \prod_i (1 + b_{Mi} \lambda_M)^{N_i} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $A^0$ は空孔の自由エネルギー、 $b_{Mi}$ は*i*種の空孔を占めているゲスト分子(M)1個の分配関数、 $\lambda_M (= \exp(\mu_M/kT))$ はゲスト分子の絶対活動度、 $N_i$ は*i*種の空孔の数、 $N_{Mi}$ はその*i*種の空孔中に存在するゲスト分子の数である。 $N_i$ は水分子の総数 $N_W$ と一定の関係にあり $N_i = \nu_i N_W$ と書ける。 $\nu_i$ は気体水和物の種類によって決っており、例えばI型水和物では $\nu_1 = 1/23$ ,  $\nu_2 = 3/23$ である。

(1)式と対をなす熱力学関係式は、

$$kT d \ln \Xi = (E/T) dT + p dV + N_M kT d \ln \lambda_M - \mu_W dN_W \quad (2)$$

で、 $N_M$ は平衡時に空孔に入っているゲスト分子の総数、 $\mu_W$ は水分子の化学ポテンシャルである。

(1)式と(2)式より、

$$N_M = \left[ \partial (\ln \Xi) / \partial \ln \lambda_M \right]_T, V, N_W$$

$$= \sum_i [\nu_i N_W b_{Mi} \lambda_M / (1 + b_{Mi} \lambda_M)] \quad (3)$$

となるが、 $N_M$ は平衡時における $N_{Mi}$ を用い、*i*種の空孔の占有率(degree of occupancy)を $\theta_i$ とすると、

$$N_M = \sum_i N_{Mi} = \sum_i \theta_i N_i = \sum_i \theta_i \nu_i N_W \quad (4)$$

と表わされるので、(3)式と(4)式との比較から、

$$\theta_i = \frac{b_{Mi} \lambda_M}{1 + b_{Mi} \lambda_M} \quad (5)$$

となる。

気体水和物と気相との間に平衡が成立するときは、気体を理想気体と仮定すれば、気体の分圧 $p_M$ を用いて、

$$b_{Mi} \lambda_M = C_{Mi} p_M \quad (6)$$

と書ける。係数 $C_{Mi}$ は近似的に温度のみの関数として取扱える。(6)式を(5)式へ代入すると、いわゆるLangmuirの等温吸着式と同じ形の式、

$$\theta_i = \frac{C_{Mi} p_M}{1 + C_{Mi} p_M} \quad (7)$$

が得られる。

一方、Fig.1におけるh-I-g平衡線上では $\mu_w(h) = \mu_w(l)$ であり、 $\mu_w(h)$ は、(1)式、(2)式および(7)式より、

$$\begin{aligned} \mu_w(h) &= -kT \{ \partial(\ln \Xi) / \partial N_w \}_{T, V, \lambda_M} \\ &= \mu_w^0 - kT \sum_i \nu_i \ln(1 + b_{Mi} \lambda_M) \\ &= \mu_w^0 + kT \sum_i \nu_i \ln(1 - \theta_i) \end{aligned}$$

となるので、空の空孔構造をなす水分子と水の自由エネルギーの差 $\Delta\mu_w$ は、

$$\Delta\mu_w = \mu_w^0 - \mu_w(l) = -kT \sum_i \nu_i \ln(1 - \theta_i) \quad (8)$$

となる。また、ゲスト分子の包接化に伴う系の内部エネルギーの変化量は、(1)式と(2)式より、

$$E - E^0 = N_w kT^2 \sum_i \nu_i \theta_i \partial(\ln b_{Mi}) / \partial T \quad (9)$$

で与えられる。

#### 4. 気体水和物の熱物性

Fig.1からも明らかなように、気体水和物はある温度以下で、しかもゲスト分子の分圧がある値以上でなければ、安定に存在し得ないものであり、気体水和物の物性研究も、当然このような条件下でしか考察できない。このような制約下ではあるが、これまでの気体水和物の熱物性に関する研究をみると次の3種に大別される。

- 1) ゲスト分子の平衡圧の温度依存性から、気体水和物の組成(水和数)を決定する。
- 2) ホスト空孔中への気体分子の侵入に伴うエンタルピー変化。
- 3) ホスト-ゲスト間の相互作用に関するモデル計算を援用して、格子を形成する水分子の熱力学的安定性を検討する。

以下、それぞれについて要約する。

##### 4.1 気体水和物の解離熱より水和数の決定

前述のように気体水和物を単離して分析することは不可能である。そこで、熱力学的手法により、Fig.1におけるh-I-g平衡線とh-l-g平衡線を用いて、定点 $Q_1$ における水和物の水和数 $n$ を決定する方法が1902年Forcrand<sup>9)</sup>によって提唱された。この方法はその後Scheffer等<sup>10)</sup>により、細い補正がなされ発展した。

h-I-g平衡線に対してClausius-Clapeyronの式を適用すると、 $M \cdot nH_2O(\text{solid}) \rightarrow M(g) + nH_2O(\text{ice})$ に伴うエンタルピー変化、 $\Delta H_1$ が求まる。

Table 2. Determination of hydration number ( $n$ ) at the invariant point  $Q_1$  (Fig. 1) from the enthalpies of dissociation of gas hydrates,  $\Delta H_1$  and  $\Delta H_2$ . For  $\Delta H_1$  and  $\Delta H_2$ , see the text.

Guest	Structure	$\Delta H_i$		$n$
		$\Delta H_2$ kJ/mol	$\Delta H_1$ kJ/mol	
Ar	I	49.04	12.30	6.15
Kr	I	58.1	16.65	6.90
N <sub>2</sub>	I	51.80	15.94	6.01
O <sub>2</sub>	I	49.54	13.35	6.06
Cl <sub>2</sub>	I	72.55	30.21	7.05
H <sub>2</sub> S	I	62.63	25.52	6.06
SO <sub>2</sub>	I	69.5	33.1	6.20
CH <sub>4</sub>	I	53.63	19.04	5.77
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	I	75.23	25.65	8.25
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	II	134	26.5	17.94
CH <sub>3</sub> I	II	131	31.	16.79

$$\Delta H_1(h \rightarrow I + g) = -Rd \ln p(h-I-g) / d(1/T) \quad (10)$$

同様に、h-l-g平衡線に対して、 $M \cdot nH_2O(\text{solid}) \rightarrow M(g) + nH_2O(\text{aq. soln})$ に伴うエンタルピー変化 $\Delta H_2$ が、

$$\Delta H_2(h \rightarrow l + g) = -Rd \ln p(h-l-g) / d(1/T) \quad (11)$$

により求められる。

気体の理想性からのずれ、測定圧力に対する水蒸気圧の補正、ゲスト気体の水に対する溶解度の補正などを考慮すると、 $\Delta H_2$ と $\Delta H_1$ の差から、 $nH_2O(\text{ice}) \rightarrow nH_2O(l)$ に伴うエンタルピー変化、即ち $n$ モルの水の融解熱が得られることになる。水1モル当りの既知の融解熱値より、未知数の $n$ が決定される。このようにして求められた、 $Q_1$ 点(Fig.1)における水和数 $n$ の値を、いくつかの水和物について、Table 2に示す。

##### 4.2 水格子中への気体分子の包接化熱

3.2節で述べたように、ゲスト分子(M)の気相と空孔間の分配平衡を支配する因子は、(6)式や(7)式中に現われる $C_{Mi}$ であり、平衡定数と同じ物理的意味を持っている。従って、ゲスト分子が $i$ 種の空孔内に包接化される時のエンタルピー変化(enthalpy of engagement)、 $\Delta H_{Mi}$ は、

$$\Delta H_{Mi} = -Rd(\ln C_{Mi}) / d(1/T) \quad (12)$$

により算出される。しかし、空の空孔は水に比較して熱力学的に不安定であるため、空の空孔を任意に設定して、ゲスト分子の気相-空孔間の分配平衡定数を得ることは困難である。

そこでこの困難を克服する方法として、Barrer等<sup>11)</sup>は $CHCl_3$ のII型水和物を用いた。すなわち $CHCl_3$ のII

型水和物中では、その16面体中に大きなCHCl<sub>3</sub>分子が包接されて安定化しているが、12面体の方は空のまま安定に存在しうる。Barrer等はこのような系に対して、-78℃~-10℃におけるArとKr気体の、また-40℃~-5℃におけるXe気体の等温吸着線を測定して、C<sub>Mi</sub>(12面体を*i*=1の空孔とする)の温度変化より(12)式を用いて、 $\Delta H_{Mi}$ 、即ちAr、KrおよびXeの12面体空孔中への包接化熱を算出した。その結果は、次のようになり、

$$\text{Ar} : \Delta H_{Mi} = -25.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Kr} : \Delta H_{Mi} = -28.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Xe} : \Delta H_{Mi} = -33.1 \text{ kJ/mol}$$

これは実験で直接求められた唯一の例と思われる。

一方、*h*-*I*-*g*平衡線より(10)式により得られる $\Delta H_1$ の符号を逆にした $-\Delta H_1$ は、*I*+*g*→*h*に伴うエンタルピー変化であり、これは、次式のように2項に分けて考えることができる。

$$-\Delta H_1 = \Delta H(I+g \rightarrow h) = n \cdot \Delta H(I \rightarrow h^0) + \Delta H(h^0+g \rightarrow h) \quad (13)$$

ここで、 $\Delta H(I \rightarrow h^0)$ は氷より空の空孔を作るために必要なエンタルピー変化(水1モル当り)であり、 $\Delta H(h^0+g \rightarrow h)$ は前述のようなゲスト分子が空の空孔中に包接化される際の全包接化熱で、 $\Delta H_{Mi}$ とは、

$$\Delta H(h^0+g \rightarrow h) = \frac{\sum_i N_{Mi} \theta_i \Delta H_{Mi}}{\sum_i N_{Mi}} = \frac{\sum_i \nu_i \theta_i \Delta H_{Mi}}{\sum \nu_i} = n \sum_i \nu_i \theta_i \Delta H_{Mi} \quad (14)$$

の関係にある。従って、実測される $\Delta H_1$ より $\Delta H_{Mi}$ に関する情報を得るためには、 $\theta_i$ だけでなく、 $\Delta H(I \rightarrow h^0)$ の値を知る必要がある。次節で述べるように、この $\Delta H(I \rightarrow h^0)$ はモデル計算を援用して推算されているが実測と言えるデータはない。そのため、この $\Delta H$ を近似的に0として、 $\Delta H_1$ より包接化熱を論ずることも行なわれている<sup>12,13)</sup>。包接水和物中におけるO...O原子間距離やO...O...O結合角は氷と比較して大差ないので、 $\Delta H(I \rightarrow h^0)$ 自体はそれ程大きな吸熱量ではないことは容易に想像されるが、(13)式に見られるように、 $\Delta H_1$ に対して $n\Delta H(I \rightarrow h^0)$ を考慮しないと正しい $\Delta H_{Mi}$ が得られないので、 $\Delta H(I \rightarrow h^0) \approx 0$ の近似は必ずしも妥当なものではない。

### 4.3 氷からの空孔形成熱

3.2節における(9)式は、ゲスト分子が空の空孔中に

Table 3. Estimation of enthalpy of formation of a vacant water cage from ice I,  $\Delta H(I \rightarrow h^0)$  For  $\Delta H(h^0+g \rightarrow h)$  and  $\Delta H(I+g \rightarrow h)$ , see the text.

Guest	$\Delta H(h^0+g \rightarrow h)$	$\Delta H(I+g \rightarrow h)$	$\Delta H(I \rightarrow h^0)$
	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
Ar	-15.90	-12.30	0.59
Kr	-21.59	-16.65	0.79
Xe	-30.67	-24.14	1.05
N <sub>2</sub>	-16.78	-15.94	0.13
O <sub>2</sub>	-17.32	-13.35	0.67
CH <sub>4</sub>	-23.81	-19.04	0.79
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-30.00	-25.65	0.71
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-52.93	-26.5	1.55

とり込まれて水和物を形成する際の内部エネルギー変化、 $\Delta E(h^0+g \rightarrow h)$ を意味しており、固相の*E*と*H*の差を無視し、ゲスト気体を理想気体と仮定すると、(14)式は、

$$\Delta H(h^0+g \rightarrow h) = \Delta E(h^0+g \rightarrow h) - RT \quad (15)$$

となる。(9)式を用いて、 $\Delta E(h^0+g \rightarrow h)$ を算出する細かな方法論は省略するが、大すじは、ゲスト分子と水分子間の相互作用に、例えば、Lennard-Jones and Devonshireタイプのポテンシャルを用い、ゲスト分子の分配関数*b<sub>Mi</sub>*を組立て、適切な分子パラメーターと、水和物の解離圧データをよく再現する $\Delta \mu_w$ (8)式の値(たとえば、I型水和物に対しては1.11 kJ/molなど)を用いて求める。こうして得られた $\Delta E(h^0+g \rightarrow h)$ より、(15)式によって $\Delta H(h^0+g \rightarrow h)$ が得られ、さらに(13)式により、実測の $\Delta H(I+g \rightarrow h)$ ( $=-\Delta H_1$ )とから、 $\Delta H(I \rightarrow h^0)$ が推算される。Davidson等によって計算された結果<sup>1)</sup>の一部をTable 3に例示する。他の場合も含めて、平均値として、 $\Delta H(I \rightarrow h^0) \sim 0.79 \text{ kJ/mol}$ と推算されている。この値は、Barrer等の実験結果<sup>11)</sup>をもとにして推算される値、 $1.46 \pm 0.42 \text{ kJ/mol}$ とは異なるが、 $\Delta H(I \rightarrow h^0)$ の値としてはほぼ1 kJ/mol程度と考えれば良いと思われる。この値は、予想通り、小さな正の値ではあるが、前節に述べた通り、 $n\Delta H(I \rightarrow h^0)$ は $\Delta H_1$ に対して無視し得えない大きさである。

### 5. 四級アンモニウム塩包接水和物の熱力学

準包接水和物として分類される包接水和物のうち、測熱的な研究が行なわれているのは、四級アンモニウム塩包接水和物のみなので、以後の説明に必要な点のみに限り、これらの包接水和物について概説する。

四級アンモニウム塩包接水和物は、1940年Kraus等<sup>14)</sup>により、はじめて見い出され、その後Jeffrey等による一連のX線結晶解析<sup>15~17)</sup>により、前述のような基本構

造が明らかにされている。代表的なものは、 $(C_4H_9)_4N^+$  や  $(iso-C_5H_{11})_4N^+$  などの陽イオンと種々の無機陰イオン<sup>18)</sup> やカルボン酸イオン<sup>19)</sup> などからなるもので、その固液相平衡図の一例を後述する水和物について、Fig.2 および Fig.3 に示す。これらの図にも見られるように、この種の包接水和物の多くは、高融点(調和融点)を持ち、対応する濃度から包接水和物の水和数が決定される。Fig.2 および Fig.3 に示した4種の包接水和物に関する主な物性値を Table 4 に示す。この表には、水和数と融点の他に水和物の水に対する溶解度の値も示してあるが、これらの塩自体は水に極めて可溶であるが、平衡固相が包接水和物となる領域では溶解度がかなり低下するのが特色である。

Table 4 からわかるように、融点は比較的高く、しかもこれらの水溶液を常圧下で少し冷却すれば水和物固体が生成するので、気体水和物に比較すれば、かなり扱い易い包接水和物と言える。しかし、基本的構成要素で

ある格子を形成している水分子の自由エネルギーはice I より増加している( $\Delta\mu_w > 0$ )ことは、気体水和物の場合と同じと考えられるので、これら水和物固体をその平衡溶液相から分離すれば、たとえ融点以下の温度に保っても徐々に分解してゆく筈であり、実際にもこのような現象が観察される。これは、格子を形成する水分子の蒸気圧が、その温度における水の仮想的な水蒸気圧よりも高いためであり、このような高い水蒸気圧を外部からコントロールする手段はないので、見かけの分解速度はおそいとは言え、厳密な物性研究に当っては常に留意せねばならないことである。

このような理由から、熱力学的に正確な議論をし得るのは、この水和物固相が共存する水溶液相と平衡にある状態であり、具体的には、包接水和物の溶解度の温度変化曲線がその対象となる。

固体の溶解度の温度変化から求められる溶解熱  $\Delta H_{sat}$  は、固体がその飽和濃度の溶液中に溶解したときのエ

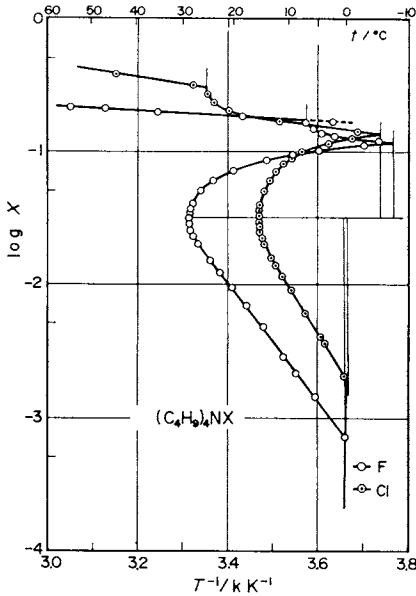


Fig. 2 Solid-liquid phase diagrams of the  $(C_4H_9)_4NX$  ( $X=F$  and  $Cl$ ) -  $H_2O$  systems.  $X$  is the mole fraction of each salt.

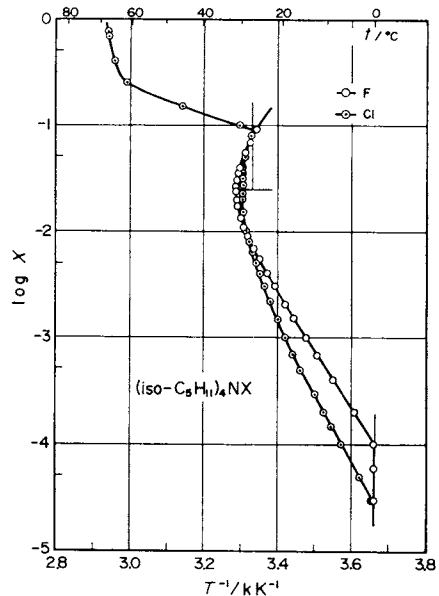


Fig. 3 Solid-liquid phase diagrams of the  $(iso-C_5H_{11})_4NX$  ( $X=F$  and  $Cl$ ) -  $H_2O$  systems.  $X$  is the mole fraction of each salt.

Table 4. Fundamental properties of the tetraalkylammonium halide clathrate hydrates.

Salt	Hydration number	Melting point °C	Solubility in water $mol \cdot kg^{-1}$
$(C_4H_9)_4NF$	30	28.3	$0.920 \pm 0.002$ (at 25°C)
$(C_4H_9)_4NCl$	30	15.0	$0.561 \pm 0.003$ (at 10°C)
$(iso-C_5H_{11})_4NF$	39	31.5	$0.293 \pm 0.002$ (at 25°C)
$(iso-C_5H_{11})_4NCl$	39	29.6	$0.203 \pm 0.002$ (at 25°C)

ントルピー変化であり、 $A_{\nu_+} X_{\nu_-} \cdot nH_2O$ で示される水和物に対しては、無水塩などの場合<sup>20)</sup>と若干異なり、次式で与えられる<sup>21)</sup>。

$$\Delta H_{sat} = -\nu R(1 - n m_{sat}/M)^2 \left\{ 1 + \left( \frac{\partial \ln r_{\pm}}{\partial \ln m} \right)_{sat, T, p} \right\} \cdot \left( \frac{\partial \ln m'_{sat}}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (16)$$

ここで、 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 、 $m_{sat}$  = 通常の重量モル濃度で表示した溶解度、 $M = 55.51$ 、 $r_{\pm}$  = 平均活量係数、 $m'_{sat} = m_{sat} / (1 - n m_{sat} / M)$ である。水和物の場合、温度変化をとるべき溶解度が $m_{sat}$ でなく $m'_{sat}$ に換算するのは、水和物が1モル溶解すると溶媒である水分子も $n$ モル同時に増加することを考慮するためである。

6. 四級アンモニウム塩包接水和物の溶解熱と融解熱

6.1 溶解熱

Table 4に掲げた4種の包接水和物に対し、(16)式を適用して求めた $\Delta H_{sat}$ について述べる<sup>22)</sup>。 $m'_{sat}$ に換算した溶解度の温度変化をFig.4に、(16)式に現われる各項の値をTable 5にまとめて示す。 $(C_4H_9)_4NCl$ 水和物は残り3種の水和物に比べて融点が低いので10℃で解析し、他の水和物については25℃で解析した。これらの計算においては、溶解度の測定に伴う通常の誤差以外に、平均活量係数 $r_{\pm}$ を求める(本実験では等王法による実測と一部文献値を用いている)際の誤差も含まれるため、精度の点で若干の難点があることは事実であるが、致命的な欠陥ではなく $\Delta H_{sat}$ を求め得ると考えられる。Table 5に示された $\Delta H_{sat}$ の値は、溶解熱としては相当大きな値であり、その主原因は後述するように、30モル又は39モルの水分子の融解熱が関与しているためである。

この $\Delta H_{sat}$ は熱力学的には、次式のように2項にわけて考えることができる。

$$\Delta H_{sat} = \Delta H_f + \Delta H_d(\text{melt} \rightarrow \text{sat. soln}) \quad (17)$$

$\Delta H_f$ は水和物固体の融解熱(後述)であり、 $\Delta H_d$ は水和物の融解物が飽和溶解度にまで希釈される際の希釈熱である。水和物の場合、無水塩の場合とは異なって、この $\Delta H_d$ はあまり大きな寄与をしないのが一般的である。それは、水和物の融解物中で、各分子やイオンはすでにか

なりの水分子と接しており、それが水中に更に希釈されても、付加的な水和に伴う発熱寄与は大きくないためである。たとえば、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ の場合でも、25℃における $\Delta H_{sat}$ は38.3 kJ/mol、 $\Delta H_f$ は37.3 kJ/molと両者はほとんど同じ値であり、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ の溶解熱の大部分は $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 結晶の融解熱である<sup>23)</sup>。包接水和物も、このような状況にある典型的な水和物であり、包接水和物の実用的な応用にあたっては、 $\Delta H_f$ の値が重要になるが、 $\Delta H_f$ そのものの情報がなくても、 $\Delta H_{sat}$ でほぼ代用しうる点は重要である。

次に直接熱測定にもとづく結果について述べる。前述の通り、包接水和物を空气中で取扱うのは原理的に好ましいことではないが、分解速度がおそいことから、出来る限り密封系に近い状態で測定することにすれば、大きな誤差なく行える。包接水和物の固体試料は、Fig.2や

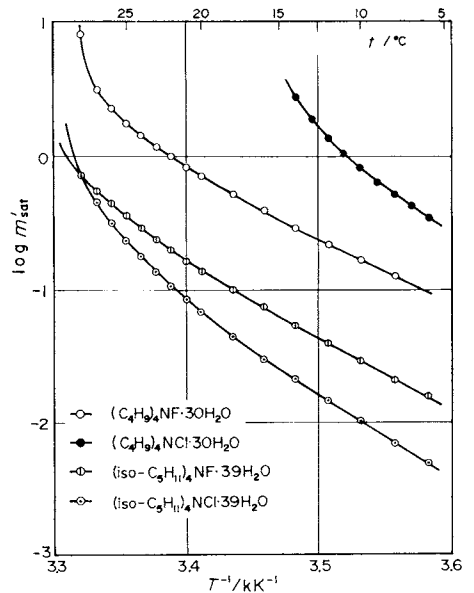


Fig. 4 Temperature dependence of solubility ( $m'_{sat}$ ) of tetraalkylammonium halide clathrate hydrates in water.

- $(C_4H_9)_4NF \cdot 30H_2O$  (○);
- $(C_4H_9)_4NCl \cdot 30H_2O$  (●);
- $(iso-C_5H_{11})_4NF \cdot 39H_2O$  (⊙);
- $(iso-C_5H_{11})_4NCl \cdot 39H_2O$  (⊙)

Table 5. The tabulation of each term in eq. 16 and the calculation of  $\Delta H_{sat}$ .

Hydrate	$\frac{t}{C}$	$(1 - n m_{sat}/M)^2$	$1 + (\partial \ln r_{\pm} / \partial \ln m)_{sat}$	$\frac{\partial \ln m'_{sat}}{\partial (1/T)} \cdot 10^4 K$	$\Delta H_{sat}$ kJ · mol <sup>-1</sup>
$(C_4H_9)_4NF \cdot 30H_2O$	25	0.253 ± 0.001	1.830 ± 0.005	-2.14 ± 0.05	165 ± 4
$(C_4H_9)_4NCl \cdot 30H_2O$	10	0.486 ± 0.003	0.931 ± 0.005	-1.80 ± 0.03	135 ± 3
$(iso-C_5H_{11})_4NF \cdot 39H_2O$	25	0.631 ± 0.003	1.23 ± 0.05	-1.84 ± 0.04	237 ± 11
$(iso-C_5H_{11})_4NCl \cdot 39H_2O$	25	0.735 ± 0.002	0.95 ± 0.05	-2.27 ± 0.05	263 ± 15

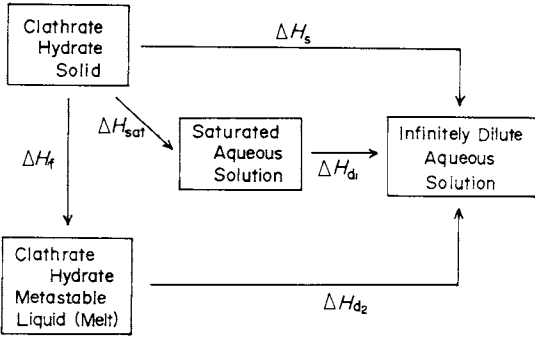


Fig. 5 Relationship between various enthalpy changes discussed in the text.

Fig. 3 に示したような固-液相平衡図をもとにして、水和物組成と完全に一致する濃度の溶液を融点以上の温度で調製し、これを少し冷却して固化させ試料とするのが最も適切であると言える。このようにして調製された試料を無限希釈状態までに溶解した時の溶解熱  $\Delta H_s$  と、Table 4 に示した溶解度と同じ濃度の水溶液を無限希釈した時の希釈熱  $\Delta H_{d1}$  を実測すれば、

$$\Delta H_{sat} = \Delta H_s - \Delta H_{d1} \quad (18)$$

により  $\Delta H_{sat}$  が得られる。これら 3 種の  $\Delta H$  の関係を、後述する融解熱 ( $\Delta H_f$ ) をも含めて、Fig. 5 に示す。また Table 4 に掲げた 4 種の包接水和物に対して測定された  $\Delta H_s$ 、 $\Delta H_{d1}$  および  $\Delta H_{sat}$  を Table 6 に示す。これらの測定から得られた  $\Delta H_{sat}$  は、先の溶解度の温度変化から求めたもの (Table 5) と実験誤差範囲内で一致している。また、前に述べたことから予想されるように、 $\Delta H_{d1}$  は小さな値であり、 $\Delta H_{sat}$  は  $\Delta H_s$  に近い値となることが Table 6 より読みとれる。

Table 6. Enthalpies of solution, dilution and of solution to yield infinitely dilute solution, of tetraalkylammonium halide clathrate hydrates;  $\Delta H_{sat} = \Delta H_s - \Delta H_{d1}$

Hydrates	<i>t</i> °C	$\Delta H_s$ kJ/mol	$\Delta H_{d1}$ kJ/mol	$\Delta H_{sat}$ kJ/mol
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF · 30H <sub>2</sub> O	25	158.6 ± 3.7	-12.6 ± 0.2	171 ± 4
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl · 30H <sub>2</sub> O	10	136.2 ± 4.0	-5.5 ± 0.2	142 ± 4
(iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NF · 39H <sub>2</sub> O	25	223.1 ± 5.0	-6.2 ± 0.3	229 ± 5
(iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NCl · 39H <sub>2</sub> O	25	253.0 ± 4.2	-3.9 ± 0.2	257 ± 4

Table 7. Enthalpies of solution, dilution and fusion of tetraalkylammonium halide clathrate hydrates;  $\Delta H_f = \Delta H_s - \Delta H_{d2}$

Hydrate	<i>t</i> °C	$\Delta H_s$ kJ/mol	$\Delta H_{d2}$ kJ/mol	$\Delta H_f$ kJ/mol
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF · 30H <sub>2</sub> O	25	158.6 ± 3.7	-25.8 ± 0.5	184 ± 4
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl · 30H <sub>2</sub> O	10	136.2 ± 4.0	-19.5 ± 0.4	156 ± 4
(iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NF · 39H <sub>2</sub> O	25	223.1 ± 5.0	-32.8 ± 1.2	256 ± 5
(iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NCl · 39H <sub>2</sub> O	25	253.0 ± 4.2	-29.7 ± 0.3	283 ± 4

## 6.2 融解熱

包接水和物固体中におけるゲスト分子と水分子間の幾何学的位置関係は、包接水和物が融解した融解物中におけるそれとは、せまい領域を見る限り大差ないと考えられるので、両者における分子間相互作用には大きな相違はなく、しかも包接水和物の融解熱の大部分は水格子の融解熱である。従って、この熱と水自体の融解熱との間にどの程度の差があるのかを知ることは水和物固体での水の集合状態を知るための知見を提供してくれると考えられる。すなわち、気体水和物の項で述べた  $\Delta H(I \rightarrow h^0)$  と同じような物理量が得られると期待される。

四級アンモニウム塩包接水和物は、一般に、過冷却現象をかなり示すので、前節のようにして調製したピーク組成の溶液を融点より 10°C 程度低い温度に放置しても容易には固化しない。したがって、このような過冷却溶液 (melt) を無限希釈状態まで希釈したときの希釈熱  $\Delta H_{d2}$  を実測すれば、Fig. 5 から明らかなように、

$$\Delta H_f = \Delta H_s - \Delta H_{d2} \quad (19)$$

となり  $\Delta H_f$  が求められる。Table 6 と同じ 4 種類の包接水和物についての結果を Table 7 に示す。希釈熱  $\Delta H_{d2}$  は、前述の  $\Delta H_{d1}$  と比較すれば、出発濃度が高いために、若干大きな値で、 $\Delta H_f$  は  $\Delta H_s$  より 10% 以上大きな値となっている。

一方、(18) 式および (19) 式より、 $\Delta H_{sat}$  は、

$$\Delta H_{sat} = \Delta H_f + (\Delta H_{d2} - \Delta H_{d1}) \quad (20)$$

となるので、(17) 式における  $\Delta H_d$  (melt  $\rightarrow$  sat. soln) は  $\Delta H_{d2} - \Delta H_{d1}$  と同じものである。Table 6 および Table 7 に示した実測結果から、この  $\Delta H_d$  は (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NX 水和物については約 14 kJ/mol、(iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NX 水和物に

Table 8. Comparison of enthalpy of fusion of tetraalkylammonium halide clathrate hydrates to enthalpy of fusion of ice I.

Hydrate	<i>t</i> °C	$\Delta H_f$ kJ	$n\Delta H_{f,ice}$ kJ	$n\Delta H_{f,ice} - \Delta H_f$ kJ
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF · 30H <sub>2</sub> O	25	184	207	23
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl · 30H <sub>2</sub> O	10	156	191	35
(iso-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NF · 39H <sub>2</sub> O	25	256	269	13
(iso-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NCl · 39H <sub>2</sub> O	25	283	269	-14

については約 27 kJ/mol で、これらは  $\Delta H_{sat}$  の 10% 前後の値であり、先に  $\Delta H_{sat}$  と  $\Delta H_f$  が本質的に類似のエンタルピー変化であることを述べたが、実測値も明確にこのことを実証している。

このようにして得られた  $\Delta H_f$  と、同じ物質量(単位: モル)の水の融解熱 ( $\Delta H_{f,ice}$ ) とを比較した表が Table 8 である。 $\Delta H_{f,ice}$  は 0°C 以上での仮想的な値であり、水と水の熱容量<sup>24,25)</sup>を考慮して、10°C で 6.375 kJ/mol、25°C で 6.896 kJ/mol と推算した。Table 8 における  $\Delta H_f$  および  $n\Delta H_{f,ice} - \Delta H_f$  の値は包接水と物 1 モル当りのエンタルピー変化である。実測上の問題点、測定精度、F と Cl の対イオンの違いなどの諸点を考えると、Table 8 の結果から細かい議論をするのは妥当ではないが、この表の結果は大略、(1) 上二段の (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NX 包接水と物では、 $n\Delta H_{f,ice} - \Delta H_f \approx 30$  kJ/mol であり、(2) 下二段の (iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NX 包接水と物では、 $n\Delta H_{f,ice} - \Delta H_f \approx 0$  の 2 点にまとめられよう。

(1) の結果は、水和物中の水 1 モル当りに換算すれば水和物を形成している水の融解熱が水のそれよりも 1 kJ だけ小さいことを意味しており、この結果は、先に 4.3 節で述べた、気体水と物における  $\Delta H(I \rightarrow h^0) \approx 1$  kJ/mol とほぼ同じ値で興味ある結果と言える。従って (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NX · 30H<sub>2</sub>O の結晶構造<sup>16)</sup> は気体水と物ほど単純ではないが、その空孔の熱的安定性は気体水と物の場合とほぼ同じ程度と理解される。

(2) の結果は、(1) の結果を考慮すると、(iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> イオンを取り囲む水の格子構造は、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> イオン周囲の水の構造よりもかなり安定になっていることを示唆している。このことは、次に列挙したような諸事実と合致するものである。

(i) 一般に、(iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NX 水和物の融点は、同じ対イオン X をもつ (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NX 水和物の融点より高く、安定である。

(ii) 水和物は (iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NX 水和物の場合 39 で、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NX 水和物の水和数 30 より多く、前者の方がゲスト分子を取り囲むホスト水分子にかかる平均的なひずみが減少していると考えられる。

(iii) 溶液物性であるが、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NX 水溶液の希釈熱

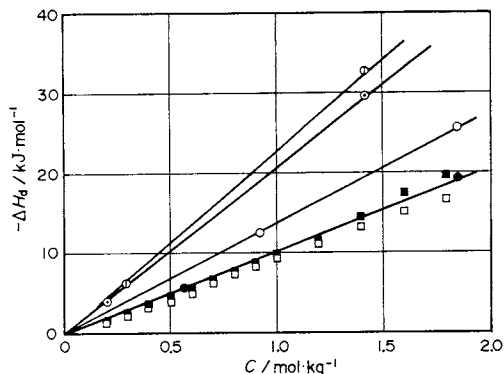


Fig. 6 Concentration dependence of the heat of dilution to infinitely dilute solution.

- (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NF at 25°C (○);
- (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NCl at 10°C (●);
- (iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NF at 25°C (⊙);
- (iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NCl at 25°C (⊙);
- (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NCl at 25°C taken from Ref. 26 (■);
- (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr at 25°C taken from Ref. 26 (□).

と (iso-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>NX 水溶液のそれを比較すると、その濃度依存性は後者の方が顕著である。この関係を Fig. 6 に示す。

## 7. おわりに

以上包接水と物の熱物性に関する事項を述べたが、所々で述べたように、包接水と物は一般的には不安定な化合物であり、平衡相と共存しうる場合しか正しい意味での熱力学的解析が行えないという本質的な問題をもっており、熱測定や熱分析の対象物質となりにくい物質である。このため総説としてまとめあげた豊富なデータが存在せず、はぎれの悪いものになったと心配しているがご容赦願いたい。しかし、筆者の少ない経験ではあるが、本稿でふれた準包接水と物に関しては、その取扱ひ方を少し工夫すれば、かなり正確な熱的性質も議論できるのではないと思われる。立派な装置と優秀な研究者を擁した多くの研究室で積極的に挑戦していただきたいと願っている。最後に、本稿では述べなかったが、熱測定の精度向上以外にも、水和物の化学量論性の厳密な検討、あるいは水和物固体の結晶化度の検討などの細かい問



題が今なお存在することを一言つけ加えておきたい。

## 文 献

- 1) D. W. Davidson, "Water," ed by F. Franks, Plenum Press, Vol. 2, Chap. 3 (1973).
- 2) L. Mandelcorn, *Chem. Rev.*, **59**, 827 (1959).
- 3) W. C. Child, *Quart. Rev.*, **18**, 321 (1964).
- 4) G. A. Jeffrey and R. K. McMullan, *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 43 (1967).
- 5) G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 344 (1969).
- 6) D. W. Davidson and J. A. Ripmeester, *J. Glaciology*, **21**, 33 (1978).
- 7) H. W. B. Roozeboom, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **3**, 26 (1884); *ibid.*, **4**, 65 (1885).
- 8) J. H. van der Waals and J. C. Platteeuw, "Clathrate Solutions," *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 2, p. 1 (1959).
- 9) R. de Forcrand, *Compt. Rend.* **134**, 835 (1902).
- 10) F. E. C. Scheffer and G. Meijer, *Vers. Akad. Wetenschappen Amsterdam*, **27**, 1104 (1919); *ibid.*, **27**, 1305 (1919) (C.A. **13**, 3049 (1919)).
- 11) R. M. Barrer and A. V. J. Edge, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **300**, 1 (1967).
- 12) M. von Stackelberg, *Naturwiss.*, **36**, 327, 359 (1949).
- 13) M. von Stackelberg, *Z. Elektrochem.*, **58**, 162 (1954).
- 14) D. L. Fowler, W. V. Loebenstein, D. B. Pall, and C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1140 (1940).
- 15) R. K. McMullan and G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1231 (1959).
- 16) R. K. McMullan, M. Bonamico, and G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3295 (1963).
- 17) D. Feil and G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1863 (1961).
- 18) H. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 877 (1983).
- 19) H. Nakayama and S. Torigata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 171 (1984).
- 20) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "Regular Solutions," Prentice-Hall Inc., 1962.
- 21) H. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1709 (1971).
- 22) H. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 389 (1982).
- 23) H. Nakayama, *Bull. of the Faculty of Engineering, Yokohama National University*, **19**, 29 (1970).
- 24) H. F. Stimso, *Am. J. Phys.*, **23**, 614 (1955).
- 25) D. Eisenberg and W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water," Oxford Univ. Press, London (1969).
- 26) S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.*, **70**, 814 (1966).