

種々の塩水溶液および尿素水溶液への
ビウレットの溶解エンタルピー

西村 久, 村上幸夫

(昭和63年7月28日受理)

Enthalpy of Solution of Biuret in Various Aqueous
Electrolyte Solutions and in an Urea Solution

Hisashi Nishimura and Sachio Murakami

A calorimeter for enthalpy of solution measurement has been constructed. It is of an isoperibol type, using a quartz thermometer for temperature sensing, and equipped with a special solution mechanism of solid sample. The performance of the calorimeter has been tested by enthalpy of solution of KCl in water at 298.15 K. The result was discussed by comparing with literature values.

Enthalpies of solution of Biuret in various aqueous electrolyte solutions and in Urea solution were measured at 298.15 K, using this calorimeter. The result was discussed in terms of the solute - solute - solvent interactions.

1. 緒 言

電解質が非電解質水溶液の熱的性質に大きな影響を与えることはよく知られている。過去、この問題について多くの研究がなされ、各溶質と水との相互作用、すなわち溶質の水和状態あるいは溶質が水の構造に及ぼす影響について議論されているが、未だ十分な理解が得られていない。今までの研究の大部分はGibbs エネルギーからの知見で、水の構造変化にもっとも鋭敏な熱力学量であるエントロピー、エンタルピーや熱容量などの結果は少なく、これらの物理量の精密なデータが必要である。

低分子有機化合物の溶解エンタルピーの測定による系統的な研究として、Gill らの難溶性液体の溶解エンタルピー^{1),2)}、wadsö らの極性基を有する有機液体の溶解エンタルピー^{3),4)}、Kilday による核酸塩基の溶解エンタルピー⁵⁾ や Wen, Lindenbaum や Somsen らによるアルキルアンモニウム塩の溶解エンタルピーの測定⁶⁾⁻⁸⁾ などがある。しかし、電解質を含む三分系については、

これまであまりなされていない。

小さな極性分子からなる非電解質水溶液に対する塩効果は生体中での高分子のコンホメーション変化や膜の構造・機能に及ぼす効果を理解するのに重要である。本研究ではもっとも簡単な酸アミドで、まったく疎水基をもたないビウレットの種々の塩水溶液および尿素水溶液に対する溶解エンタルピーを塩の濃度を変えて 298.15 K で測定した。

2. 実 験

2.1 装 置

装置は恒温槽・熱量計・熱量測定部に大別される。

恒温槽はTRONAC社製 (MODEL 1005) のヒータ部分と冷却部分を改良して用いた。ヒータ部分は冷却水 (設定温度より約0.5°C下げる) を流す銅管 (外径10 mm φ) に巻き付けられた連続ヒータ (助川電機, μヒータ 100 W) と断続ヒータ (棒電球60W) からなる。断続ヒータは温度制御器 (TRONAC MODEL 1040) に接続され、恒温槽の温度を±0.3 mK以内で制御した。また、測定室は±1 K以内で制御している。冷却水の温度は±20mK以内で制御され、ポンプで恒温槽内の銅管に送り込み、循環している。

熱量計は上記恒温槽内に置かれている。その概略図を

* 大阪市立大学理学部化学科：大阪市住吉区杉本3-3
- 138 〒 558

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto,
Sumiyoshi-ku, Osaka 558, JAPAN

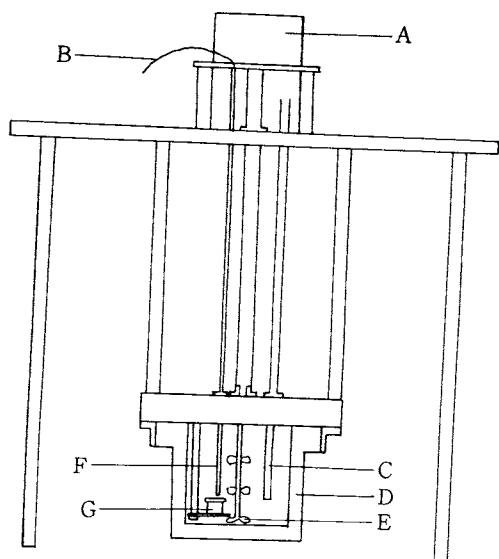


Fig. 1 Schematic diagram of isoperibol solution calorimeter. A, stepping motor; B, string; C, calibrating heater; D, dewar vessel; E, stirrer; F, quartz thermometer; G, sample holder.

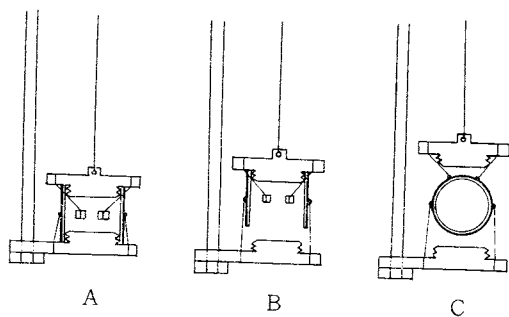


Fig. 2 Schematic diagram of the sample holder. A, before the reaction; B, state pulling up half the string; C, state pulling up completely the string.

Fig. 1 に示す。この熱量計は感熱センサとして水晶温度計 (YHP 社 MODEL HP 2804) を有するバッチ形恒温壁熱量計で、我々の研究室で自作した。溶解エンタルピーや種々の反応エンタルピーが測定できるように、熱量計内部は全てガラス、テフロン、金メッキ製金属が用いられた。また、設計に当たり少量の試料で測定可能であるように検出感度、溶解速度、攪拌速度等の安定性を考慮し、誤差要因を少なくするように努めた。

Fig. 1 に示すように A は攪拌用モータ、B は試料容器のふたを開放するための紐、C は熱量校正用ヒータ、D

は容量約 250 cm³ のデュワー瓶、E はスターラー、F は水晶温度計、G は試料容器である。Fig. 2 に試料容器と容器のふたを開放する機構を示す。容器の容積は約 1 cm³ で、筒の部分はガラス製 (TRUE BORE チューブ、内径 10 mm φ)、上下の蓋はテフロン製で、水漏防止のため 2ヶ所に“きざみ”が付けられた。上下蓋とガラス筒の間はそれぞれ 2 本のナイロン糸で連結されている。Fig. 2 A は試料容器が保持棒にセットされた図で、この状態で上蓋の上部のナイロン糸を引くと、下蓋が開放され、Fig. 2 B の状態になる。更にナイロン糸を強く引くと、上蓋も開放され、同時にガラス製筒が半回転して、Fig. 2 C の状態になる。この状態で筒内に存在する試料はスターラーの中央の羽根によって作られる横向き水流で筒から洗い流される。これにより溶解速度は著しく増加し、誤差の原因の 1 つを除去できた。ガラス製試料容器をナイロン糸で開放する際の熱変化は検出できなかったため、0.1 J 以下と評価した。この試料容器は試料保持棒から取りはずし、容器ごと試料の秤量が可能である。

攪拌はステッピングモータ (日本サーボ: KP6R2-001) とその駆動回路 (日本サーボ, PD-420-9) を使用し、モータの回転数を 150~750 RPM の範囲で可変にするためパルス発振回路を自作した。モータの回転数の不安定性は 0.01% 以下であった。攪拌棒は熱量計外部ではステンレス製で、熱量計の蓋 (テフロン製) の上部に取り付けられたベアリングによって、なめらかな回転が得られた。また、熱損失を少なくするため、テフロン製の蓋の内部でガラス製になっている。ガラス製スターラーには 3 枚の羽根が付けられ、上部の羽根は下向き水流を作り、水の飛沫を防ぎ、下部の羽根はデュワー瓶の底部にある試料を上部に押し上げるように工夫されている。

熱量校正用ヒータは銅棒に絹巻マンガン線を巻き、アラルダイトで固定し、金メッキした銅製シースに入れた。シース内の上部の空間には熱の対流を防ぐため、テフロン製の充填物が入っている。ヒータに電気エネルギーを供給する電源は自作した。この電源は実際にヒータに流す電流値を正確に測定するために、電源内に 5ヶの標準抵抗 (金属被膜抵抗, 5, 10, 33, 100, 330 Ω) が組込まれている。この標準抵抗の抵抗値は 10 Ω の標準抵抗 (YEW 製) と DM 計 (YEW, TYPE 2501) で校正した。ヒータの抵抗値は流れる電流の大きさにより発熱割合が変化し、抵抗値が変わるので、これら標準抵抗レンジでヒータの抵抗値を測定した。その結果、5 Ω レンジでは流れる電流量が大きいため、ヒータの発熱量が大きく、ヒータ抵抗値は変化した。しかし、それ以外のレンジでは流れる電流値が比較的小さいため、発熱量も少なく、

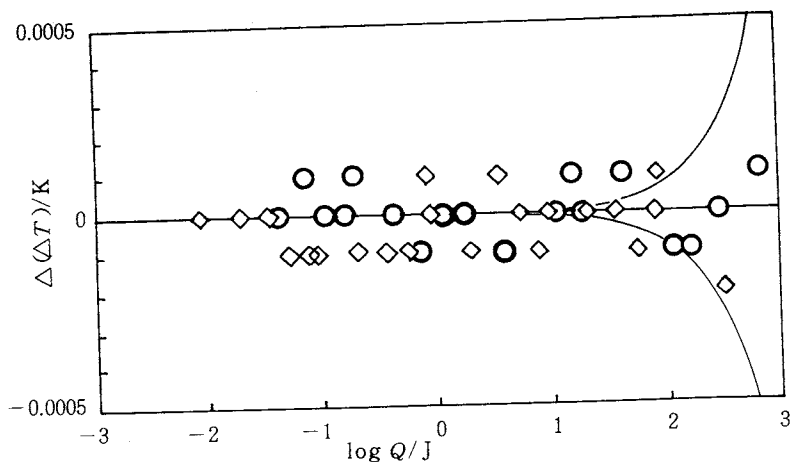


Fig. 3 Deviation of ΔT from the straight line derived by the least squares method. \diamond , heating for 50 s; \circ , heating for 100 s. Curves represent $\pm 0.1\%$ deviation.

0.01%以下の誤差で一定であった。

ヒータに供給する電気エネルギー Q は上述の電源よりヒータに供給された電気量と通電時間より求めた。通電時間は通電時、ヒータへの供給電源装置に同期するようにデジタルストップウォッチを自作した。ストップウォッチの分解能は0.01秒で誤差は0.01%位である。また、ヒータに通電しない時には同程度の抵抗値をもつダミーヒータに通電することにより、常時電源を稼動し、電源内の標準抵抗を安定させた。このヒータ供給電源装置を用い、熱量校正用ヒータに加えた電気エネルギーの誤差は5 Ω レンジ以外のレンジでは大きく見積っても $\pm 0.05\%$ 以下であり、5 Ω レンジでは $\pm 0.1\%$ 以下であった。

感熱体としての水晶温度計(YHP社製, 2804A)のプロブは熱接触を良くするために少量のシリコン油と共に金メッキした銅製シースに入れた。水晶温度計の計測部に内蔵されている基準振動子が周辺の温度変化に影響されやすく、表示値が1 Kの設置温度の変化に対し、0.0006 Kの変化をするので、 ± 0.1 Kに制御された空気恒温槽内に計測部を設置した。これにより室温が3 K変化しても表示値の変化は認められなかった。熱量計内の温度検出はこの水晶温度計の表示を約150秒間隔でデジタルプリンタ(日本電子科学, 310D)と記録計(大倉電気社製, DR1S)に並列的に入力し、記録した。この温度計の較正は水の三重点を用いて行った。

この熱量計のエネルギー当量 E は次式で求めた。

$$E = Q / \Delta T_e \quad (1)$$

$$\Delta T_e = T_e - T_b - \Delta T_{cor} \quad (2)$$

ここで ΔT_e は電気エネルギー Q を供給したことによる熱量計内の真の温度変化であり、 T_b および T_e は電気エネルギーを供給することにより熱量計内の温度変化が生じ始める温度と温度変化が定常になる温度である。また ΔT_{cor} は熱量計と外部との熱交換や反応あるいは電気エネルギー供給による温度変化以外の熱源による温度変化である。 $T_e - T_b$ や ΔT_{cor} の評価は常法にしたがって行った⁹⁾。

この熱量計では熱量計と恒温槽の間に熱の出入りが存在し、それがニュートンの冷却則に従うと仮定すると、加えた電気エネルギーと温度上昇の間には良好な直線関係が得られる。電気エネルギー Q が0.008~650 Jの範囲で変化するときの温度上昇 ΔT を測定した。その結果は次式で表わされる。

$$\Delta T = (1.8 \pm 1.5) \times 10^{-5} + (8.0868 \pm 0.0012) \times 10^{-4} Q \quad (3)$$

また、Fig.3は測定点の式(3)からのずれ $\Delta(\Delta T)$ と $\log Q$ の関係を示す。この図より ΔT と Q の関係は通電時間に関係なく $\pm 0.1\%$ 以内の誤差または温度計の表示の量子誤差である ± 0.0001 K以内で良い直線性を示すことが判った。

溶解エンタルピー ΔH_{soln} は次式にて求めた。

$$\Delta H_{soln} = E \cdot \Delta T / n \quad (4)$$

ここで ΔH_{soln} は固体試料を1モル溶解したときのエンタルピー変化であり、 ΔT は固体試料 n モルを溶解したとき生じる温度変化であり、 ΔT_e と同様の方法で評価した。

Table 1 Results of solution calorimetry.

$\frac{m^a}{g}$	$\frac{n^b}{\text{mol kg}^{-1}}$	$\frac{T_r^c}{K}$	$\frac{\Delta H(T_r)^d}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\text{Corrst}^e}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Phi_L^f}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{\text{soln}}^\infty^g}{\text{kJ mol}^{-1}}$
Without drying						
0.57965	0.0360	298.0998	17.481	0.008	0.241	17.232
0.56274	0.0297	298.1037	17.442	0.007	0.239	17.196
0.57715	0.0305	298.1331	17.400	0.003	0.241	17.156
						$\langle \Delta H_{\text{soln}}^\infty \rangle = 17.195^i$
						$s = 0.031^j$
dried at 420 K						
(A) Particle size (250 ~ 297 μm)						
0.57725	0.0305	298.0888	17.498	0.010	0.241	17.247
0.55063	0.0291	298.0900	17.506	0.009	0.237	17.260
0.55033	0.0291	298.0894	17.517	0.010	0.237	17.270
						$\langle \Delta H_{\text{soln}}^\infty \rangle = 17.259^i$
						$s = 0.009^j$
(B) Particle size (< 125 μm)						
0.58925	0.0311	298.0850	17.464	0.010	0.242	17.212
0.55083	0.0291	298.0919	17.432	0.009	0.237	17.186
0.54713	0.0289	298.0915	17.491	0.009	0.237	17.245
						$\langle \Delta H_{\text{soln}}^\infty \rangle = 17.214^i$
						$s = 0.024^j$

^aweight of KCl; ^bconcentration of KCl; ^ctemperature of experiment; ^denthalpy of solution of KCl at the concentration n ; ^ecorrection of temperature dependence of $\Delta H(T_r)$; ^fenthalpy of dilution of KCl in water; ^genthalpy of solution of KCl at infinite dilution; ⁱmean value of $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$; ^jdeviation from $\langle \Delta H_{\text{soln}}^\infty \rangle$

2.2 熱量計の性能テスト

本研究で用いた熱量計の性能テストとして、IUPACで推奨されている化合物の一つであるKClの溶解エンタルピーを298.15 Kで測定した。試料はAldrich Chemical社の99.999%のKClを室温で放置したもの、420 Kで乾燥したものをを用いた。また、後者の場合粒子の大きさを250 ~ 297 μm と125 μm 以下に分け、計3種類の試料で測定した。溶媒はイオン交換水を蒸溜して用いた。

E の測定は溶解実験の前後で行い、平均した。測定結果をTable 1に示す。ここで T_r は溶解時の反応温度であり、 $\Delta H(T_r)$ は測定温度での1モル当りの溶解エンタルピーである。また、 Φ_L は測定濃度から無限希釈したときのエンタルピー変化であり、Corrstは T_r から298.15 Kまでの補正で、熱容量差によるものである。補正は次式で行った。

$$\text{Corrst} = \Delta C_p (T_r - 298.15) \quad (5)$$

ΔC_p として $-154.8 \pm 2.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いた¹⁰⁾。

298.15 Kに於けるKClの無限希釈時の溶解エンタルピー $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ は次式で求めた。

$$\Delta H_{\text{soln}}^\infty = \Delta H(T_r) - \Phi_L - \text{Corrst} \quad (6)$$

試料の秤量は浮力補正を行い、0.1 mg迄読みとったので $\pm 0.05 \text{ mg}$ の誤差を含むと考えられるので誤差として0.01%と見積られる。 $\Delta H(T_r)$ の誤差として溶解による温度変化が0.1 K以上であるので、 $\pm 0.1\%$ 以下と考えられる。

Corrstの誤差は小数点以下5桁目に含まれるので、 $\Delta H(T_r)$ の精度を $\pm 0.1\%$ とすると無視できる。 Φ_L の誤差も $0.002 \text{ kJ mol}^{-1}$ なので、 $\Delta H(T_r)$ に対して約0.02%となり、無視できる。以上のことより $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ として $17.195 \pm 0.031 \text{ kJ mol}^{-1}$ (未乾燥)、 $17.259 \pm 0.009 \text{ kJ mol}^{-1}$ (420 K乾燥, 250 ~ 297 μm)、 $17.214 \pm 0.024 \text{ kJ mol}^{-1}$ (420 K乾燥, < 125 μm)と評価した。

以上の結果より、KClの状態により $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ に差が見られる。室温乾燥のKClは吸湿性のため試料に水を含み、

Table 2 Comparison of enthalpy of solution of KCl at 298.15 K.

	$\frac{\Delta H_{\text{soln}}(200 \text{ H}_2\text{O})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}}{\text{kJ mol}^{-1}}$
this work	17.599 ± 0.009 (size 250 ~ 297 μm)	17.259 ± 0.009
	17.554 ± 0.024 (size < 125 μm)	17.214 ± 0.024
Herington ¹²	17.550 ± 0.040	
Kilday ¹⁰	17.584 ± 0.017	17.241 ± 0.018
Parker ¹³	17.56 ± 0.04	17.22 ± 0.04
Olofsson ¹⁴	17.55 ± 0.04	
Gunn ¹⁵	17.5744	
Benson ¹¹	17.604 ± 0.019	
Rychly ¹⁶	17.521 ± 0.013 (LKB Calorimeter)	
	17.524 ± 0.028 (Calvet calorimeter)	
Weintraub ¹⁷	17.581 ± 0.028	17.240 ± 0.028
		(Alfa)
	17.531 ± 0.034	17.192 ± 0.034
		(Merck)
Gayer ¹⁸	17.5762	
Bhatnagar ¹⁹		17.28 ± 0.42
Newman ²⁰		17.25 ± 0.08
Dadgar ²¹		17.14

Table 3A Experimental enthalpy of solution of Biuret in H₂O

$\frac{m^a}{\text{g}}$	$\frac{n^b}{\text{mol kg}^{-1}}$	$\frac{-\Delta T^c}{\text{K}}$	$\frac{Q^d}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H(T_r)^e}{\text{kJ mol}^{-1}}$
0.46037	0.0176	0.0977	121.13	27.122
0.50811	0.0194	0.1076	133.81	27.146
0.43055	0.0165	0.0911	113.20	27.101
0.47068	0.0180	0.0999	123.91	27.137
0.46358	0.0177	0.0983	121.98	27.124
			$\langle \Delta H(T_r) \rangle = 27.126$ $s = 0.015$	
0.28603	0.0109	0.0606	75.07	27.055
0.31966	0.0122	0.0680	84.09	27.116

^aweight of Biuret; ^bconcentration of Biuret; ^ctemperature difference during solution reaction; ^dheat change during solution reaction; ^eenthalpy of solution of Biuret in water at the concentration n .

見掛上、モル数が増加し、 ΔH_{soln} が時間と共に減少したと考えられる。粒子の大きさに ΔH_{soln} が依存することも 420 K 乾燥の場合認められる。

BensonらはKClの ΔH_{soln} は試料の表面積に依存すると報告している¹¹⁾。BET法による表面積の評価では 1 m²/g以下の差であり、粒子の大きさによる ΔH_{soln} 差としては大きく見積っても 0.02 kJ mol⁻¹となる。一方、本実験の結果では 0.045 ± 0.033 kJ mol⁻¹となる。同じ条件で乾燥したものであり、この差は残余水によるものでなく粒子の大きさの相違による表面エネ

Table 3B Experimental enthalpy of solution of Biuret in water in the presence of salts at 298.15 K.

$\frac{m^*a}{\text{mol kg}^{-1}}$	$\frac{m^b}{\text{g}}$	$\frac{-\Delta T}{\text{K}}$	$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H_{\text{soln}}^{\infty}}{\text{kJ mol}^{-1}}$
LiNO ₃ + Biuret				
0.20077	0.45667	0.0966	118.02	26.641
0.40061	0.45617	0.0962	115.83	26.175
0.60042	0.45837	0.0960	114.44	25.737
0.79889	0.45517	0.0953	111.94	25.352
0.99943	0.45697	0.0952	110.81	24.996
NaNO ₃ + Biuret				
0.19994	0.46207	0.0973	118.26	26.382
0.40078	0.46157	0.0962	115.13	25.712
0.59962	0.46177	0.0957	112.66	25.149
0.79971	0.45527	0.0934	108.81	24.637
0.99885	0.46167	0.0943	108.54	24.234
KNO ₃ + Biuret				
0.19989	0.46408	0.0982	118.63	26.351
0.39932	0.46197	0.0971	115.18	25.700
0.59922	0.45607	0.0955	111.16	25.124
0.80061	0.46558	0.0972	111.06	24.589
0.99760	0.45427	0.0945	106.35	24.133
CsNO ₃ + Biuret				
0.20004	0.46338	0.0998	118.66	26.397
0.39949	0.45657	0.0994	113.95	25.727
0.59933	0.45827	0.1010	111.54	25.089
0.79952	0.45567	0.1012	108.20	24.477
0.99891	0.45537	0.1017	105.57	23.898
Urea + Biuret				
0.19977	0.45607	0.0962	118.28	26.733
0.39962	0.45587	0.0956	116.77	26.404
0.59917	0.45627	0.0956	115.55	26.101
0.80007	0.45537	0.0949	114.04	25.815
1.00052	0.45617	0.0945	112.81	25.491
KSCN + Biuret				
0.19954	0.45627	0.0962	116.91	26.411
0.40001	0.45667	0.0956	114.04	25.742
0.59923	0.45577	0.0950	111.31	25.175
0.79626	0.45497	0.0939	108.44	24.568
0.99964	0.45527	0.0933	105.82	23.960

^athe concentration of the salt; ^bweight of Biuret.

ルギーの相違と考えられる。

Table 4 Values of the coefficients A_i and their standard deviations s in the smoothing equation obtained from the least squares method.

Biuret +	A_1	A_2	A_3	s
LiNO ₃	27.131 ± 0.007	-2.57 ± 0.03	0.43 ± 0.03	0.007
NaNO ₃	27.126 ± 0.006	-3.93 ± 0.03	1.04 ± 0.03	0.007
KNO ₃	27.114 ± 0.02	-3.89 ± 0.08	0.92 ± 0.07	0.018
CsNO ₃	27.121 ± 0.007	-3.66 ± 0.03	0.44 ± 0.03	0.007
KSCN	27.111 ± 0.027	-3.49 ± 0.12	0.34 ± 0.12	0.029
Urea	27.111 ± 0.022	-1.83 ± 0.10	0.23 ± 0.10	0.024

Table 5 Enthalpy of solution of Biuret at $m^* = 1.0$, $\Delta H_{\text{soln}}^\infty (m^* = 1.0)$ and transfer functions ΔG_{trans} , ΔH_{trans} and ΔS_{trans} of Biuret from water to various salts at 298.15 K.

	$\Delta H_{\text{soln}}^\infty (m^* = 1.0)$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta G_{\text{trans}}$ kJ mol ⁻¹		$-\Delta H_{\text{trans}}$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta S_{\text{trans}}$ kJ mol ⁻¹
		(Chloride)	(Nitrate)		
LiNO ₃	24.991	0.502	2.135	1.633	
NaNO ₃	24.236	0.077	2.890	2.813	
KNO ₃	24.144	0.465	2.982	2.517	
CsNO ₃	23.901	1.225	3.225	2.000	

比較的良好に引用された文献値と本実験の値との比較結果をTable 2に示す。Tableには水200モルに対するKCl 1モル当りの ΔH_{soln} (200 H₂O)と無限希釈時の値 $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ が示されている。本研究の $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ を ΔH_{soln} (200 H₂O)に換算するため ϕ_L としてParkerの値を用いて補正した。IUPACによって推奨されているHeringtonらの結果と誤差内で我々の結果は一致している¹²⁾。文献値がばらついている原因としてKCl中の水の除去が考えられる。MontgomeryらはKClの乾燥温度が600 K以上の場合とそれ以下の場合で ΔH_{soln} に0.0368 ± 0.0068 kJ mol⁻¹ (0.21%)の相違が観測されたと報告している²²⁾。

2.3 ビウレットの各種塩水溶液への溶解エンタルピー

ビウレットは和光純薬社製試薬特級品を水から3回再結晶した後、120°Cで乾燥し、めのうの乳鉢で粉末化、P₂O₅上で真空乾燥して用いた。試料の元素分析値はN : C : H = 40.86 : 23.28 : 4.89 (wt%)であった。LiNO₃, KNO₃, NaNO₃, KSCNは和光純薬社製試薬特級品を水から3回再結晶、160°Cで真空乾燥して用いた。CsNO₃はキダ化学社製試薬特級品を上記試料と同様再結、真空乾燥して用いた。

尿素はSchwarz Mann社製Ultra pure品をP₂O₅上で真空乾燥し、用いた。

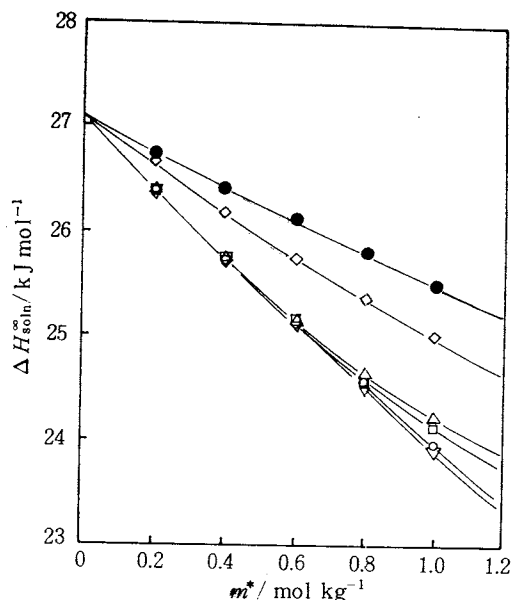


Fig. 4 Experimental enthalpy of solution of Biuret in various aqueous electrolyte solutions and in Urea solution. ●, Urea; ◇, LiNO₃; △, NaNO₃; □, KNO₃; ○, KSCN; ▽, CsNO₃.

純水および種々の濃度からなる塩水溶液中へのビウレットの溶解エンタルピーを上述の熱量計を用いて298.15 Kにて測定した。測定方法はKClの溶解エンタルピー測定の場合と同様であるが、ビウレットの溶解速度がKClに比べ遅いので、サンプリングにより最大0.5%程度の誤差が生じる。これを防ぐために試料量をなるべく一定にし、試料容器内に試料が均一に入るようにした。測定結果はTable 3に示す。これらの結果を用い、塩水溶液の濃度依存を求めめるため3次式で最小二乗法を用いて解析した。その結果をTable 4に示すと共にFig. 4に図示した。

ビウレットの溶解に伴う温度変化は最小で0.0934 Kであり、水晶温度計の分解能が誤差の最大原因となる。分解能による0.0001 Kを誤差限界とすると0.11%の誤差が見積られるので、測定値の確度は0.11%と見積ることができる。

ビウレットの無限希釈時の溶解エンタルピー $\Delta H_{\text{soln}}^\infty$ を評価するため、試料量を半分にした時の $\Delta H(T_r)$ を測定した結果、27.055 kJ mol⁻¹であった。この時の温度変化は0.0606 Kであり、誤差計算すると27.055 ± 0.045 kJ mol⁻¹となり、誤差内で一致するので、 $\phi_L = 0$ とみなされる。また、Corrstによる寄与であるが、 ΔC_p は数百 J K⁻¹ mol⁻¹で、(T - 298.15) Kは最大でも0.05

Kであり、 $\Delta H(Tr)$ への寄与は0.1%程度であるので $Corrst = 0$ とすることができる。したがって本研究では $\Delta H_{soln}^{\infty} = \Delta H(Tr)$ とみなした。

塩および尿素水溶液の濃度決定に際して $\Delta H(Tr)$ の値から評価して4桁で濃度決定すれば充分であり、潮解性物質である $LiNO_3$ や $KSCN$ の場合でも十分な濃度決定ができる。

以上のような結論は純水中での $\Delta H(Tr)$ の値と塩および尿素水溶液中での $\lim_{m \rightarrow 0} \Delta H(Tr)$ の値がほぼ一致することからも妥当と思われる。

3. 考察

使用された硝酸塩の水に対する溶解エンタルピー、 ΔH_{soln}^{∞} ($kJ mol^{-1}$) はそれぞれ -2.5 ($LiNO_3$), 20.5 ($NaNO_3$), 34.9 (KNO_3), 40.0 ($CsNO_3$) である²³⁾。一方、これらの融解エンタルピー、 ΔH_m ($kJ mol^{-1}$) は 25.5 ($LiNO_3$), 16 ($NaNO_3$), 12 (KNO_3), 13.6 ($CsNO_3$) である²³⁾。もし、 $\Delta H_{soln}^{\infty} = \Delta H_m + \Delta H_{mix}$ (ただし ΔH_{mix} は混合エンタルピー) が成立し、 ΔH_m の温度依存を無視できれば、それぞれの塩と水との混合エンタルピー $-\Delta H_{mix}$ ($kJ mol^{-1}$) は -28 ($LiNO_3$), 4.5 ($NaNO_3$), 22.9 (KNO_3), 26.3 ($CsNO_3$) となる。これより液状塩と水との相互作用エンタルピーの大きさを示すことができ、これら塩による溶液中の水構造の変化との関係が明らかになる。 Li^+ ではイオンの周囲で水構造のより秩序化が起るのに対して、他の塩ではイオンによる水構造の破壊が生じる²⁴⁾。

尿素 ($NH_2CO NH_2$) では $\Delta H_m = 15.1 kJ mol^{-1}$, $\Delta H_{soln}^{\infty} = 15.4 kJ mol^{-1}$ であり、 $\Delta H_{mix} = 0.3 kJ mol^{-1}$ となり、ほとんど無熱的混合し、エネルギー的に変化がない。

ビウレット ($NH_2CONHCONH_2$) は極性非電解質で、尿素有の二量体と考えられる。水溶液中でビウレットが水分子と水素結合すると考えれば、 $\Delta H_{mix} < 0$ と予想される。そのためには $\Delta H_m > 27.126 kJ mol^{-1}$ となるが、現在、ビウレットの ΔH_m は測定されていない。本研究ではビウレットの純水から各塩水溶液への移行過程に於ける熱力学関数 ΔX_{trans} を求めることにより、各種塩水溶液中でビウレットの溶解に伴う水構造の変化について考察する。

$$\Delta X_{trans} = \Delta X_{soln}^{\infty} (m^* = 1.0) - \Delta X_{soln}^{\infty} \quad (7)$$

宮嶋らはビウレットの塩化物水溶液への溶解度を測定した²⁵⁾。その測定結果を用いてビウレットの純水から $1 mol kg^{-1}$ 濃度の塩化物水溶液への移行過程の Gibbs エネルギー $-\Delta G_{trans}$ を求め、Table 5 に示した。移行過程のエンタルピー、 ΔH_{trans} が求めれば $\Delta G_{trans} = \Delta H_{trans}$

$-T\Delta S_{trans}$ より、溶液状態に最も深く関係する移行過程のエントロピー、 ΔS_{trans} を求めることができる。しかし本研究で求められるのは硝酸塩水溶液に対する ΔH_{trans} である。 ΔG_{trans} への寄与として非電解質-電解質間相互作用、非電解質-水および電解質-水間相互作用がある。今、陽イオンおよび陰イオンの非電解質および水への寄与がそれぞれ一定であると仮定すると、 ΔG_{trans} に対する陽イオンと陰イオンの効力を独立に考えることができる。宮嶋らの溶解度測定結果より、ピウレットの NaI と KI 水溶液への ΔG_{trans} の差と $NaCl$ と KCl 水溶液の ΔG_{trans} の差を求めると約 2.5% の誤差で一致する。同様にしてピウレットの $NaCl$ と NaI 水溶液への ΔG_{trans} の差と KCl と KI 水溶液への ΔG_{trans} の差は約 5% の誤差で一致する。したがって上記の仮定は定性的には正しいと考えられる。

塩化物に対する ΔG_{trans} を硝酸塩に対する ΔG_{trans} と仮定して、ピウレットの $1 mol kg^{-1}$ 濃度の硝酸塩水溶液への ΔS_{trans} を求め、Table 5 に示した。得られた ΔS_{trans} の値は陽イオンによる寄与と塩化物イオンと硝酸イオンの差による寄与を含み、数値的には意味がないが、 ΔS_{trans} の差は陽イオンからの寄与の差として意味がある。

このTableより $\Delta H_{trans} < 0$ で、 $|Cs^+| > |K^+| > |Na^+| > |Li^+|$ の順になる。これはピウレットが純水中に比べ、塩水溶液中で水構造を破壊する割合が少なく、また、その傾向はイオンの大きさに依存することを意味している。 Li^+ の場合は電荷密度が非常に大きく、他イオンより水分子との相互作用が強く、 Li^+ の周りに水分子が水和することにより水構造が強められている。そのため $\Delta H_{trans} < 0$ であるが、溶液中の水構造は他のイオンを含む溶液に比べ多いので $|\Delta H_{trans}|$ は小さくなる。

$T\Delta S_{trans} < 0$ よりどの系に於いてもエントロピー的に不安定化することを示している。 $|T\Delta S_{trans}|$ の大きさの順は $Na^+ > K^+ > Cs^+ > Li^+$ であり、 $|\Delta H_{trans}|$ の順と一致しない。

一般にエンタルピーとエントロピーの間には Barclay-Butler の関係が成立すると言われているが、今回の系では成立しない。塩水溶液中では $(Li^+) > Na^+ > K^+ > Cs^+$ の順で水構造が多く残っており、ピウレットが溶解すると破壊される水構造の割合は純水 ($m^* = 0$) の場合に比べ少なくなり、 $\Delta S_{trans} < 0$ となる。ピウレットの塩水溶液中ではイオンとピウレットの相互作用のため、イオンと水の相互作用は弱まり、水分子が自由になり、エントロピーの増加があると考えれば、 $Li^+ > Cs^+ > K^+ > Na^+$ の順に減少する。 Li^+ の場合が一番大きいのは表面電荷が高いため、イオンとピウレット間の双極

子間相互作用が最も大きくなることによる。一方、他のイオンの場合は表面積の大きい程 loose な水分子の存在が多いためである。換言すると水構造の破壊によるエントロピーへの寄与の差よりイオンとビウレットの相互作用によってイオンと相互作用している水分子が自由になることによるエントロピーへの寄与の差の方が大きくなると考えれば Barclay・Butler の関係が成立しなくてもよい。

陰イオンによる寄与については、 KNO_3 と KSCN 水溶液の比較から、溶解に関しては SCN^- の方が NO_3^- に比べエネルギー的に有利であるが、その差は陽イオンに比べると小さい。

尿素水溶液の場合は先に述べたようにビウレットが尿素的二量体と考えれば水に対する相互作用は殆んど変わらないので、溶解エンタルピーの差はビウレットと尿素の大きさの違いによると言える。また、 $\Delta H_{\text{trans}} < 0$ より、尿素より不安定。水構造の破壊性はビウレットの方が大きい。

4. 謝 辞

本研究に使用した熱量計の製作段階で有益な助言をいただいた阪市大理学部 田中礼二博士および電子回路の設計をお願いした、小川英生博士に深く感謝致します。また、各種塩水溶液へのビウレットの溶解度の測定結果を提供下さった京大薬学部 宮嶋孝一郎教授に感謝します。

文 献

- 1) S.J. Gill, N.F. Nichols, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics* **6**, 667 (1974).
- 2) *ibid.*, *J. Chem. Thermodynamics* **7**, 175 (1975).
- 3) J. Konicek, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1541 (1971).
- 4) C.H. Spink, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics* **7**, 561 (1975).
- 5) M.V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (US)* **83**, 347, 529, 539, 549, 547 (1978).
- 6) R. Bruce Cassel, W. Wen, *J. Phys. Chem.* **76**, 1369 (1972).
- 7) M.J. Mastroianni, M.J. Pikal, S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.* **76**, 3050 (1972).
- 8) W.J.M. Heuvelsland, C. de Visser, G. Somsen, A. LoSurdo, W. Wen, *J. Solution Chem.* **8**, 25 (1979).
- 9) “新実験化学講座 2, 基礎技術 1 熱・圧力” 丸善 (1977), p. 243.
M. Sakiyama, T. Nakano, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **84**, 1705 (1975).
M. Manson, *J. Chem. Thermodynamics* **5**, 721 (1973).
- 10) M.V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (US)* **85**, 467 (1980).
- 11) P. Balk, G.C. Benson, *J. Phys. Chem.* **63**, 1009 (1959).
- 12) E.F.G. Herington, J.D. Cox, *Pure Appl. Chem.* **40**, 399 (1974).
- 13) V.B. Parker, Preliminary Report National Bureau of Standards, Calorimetry Conference, Ottawa (1961).
- 14) G. Olofsson, S. Sunner, M. Efimov, J. Laynez, *J. Chem. Thermodynamics* **5**, 199 (1973).
- 15) S.R. Gunn, *J. Phys. Chem.* **69**, 2902 (1965).
- 16) R. Rychly, V. Pekarek, *J. Chem. Thermodynamics* **9**, 391 (1977).
- 17) R. Weintraub, A. Apelbalt, A. Tamir, *J. Chem. Thermodynamics* **14**, 887 (1982).
- 18) K.H. Gayer, P.S. Kothari, *Thermochim. Acta* **15**, 301 (1976).
- 19) O.M.N. Bhatnagar, A.N. Campbell, *Chemical Instrumentation* **4**, 179 (1973).
- 20) E.S. Newman, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **A66**, 381 (1962).
- 21) A. Dadgar, M.R. Taherian, *J. Chem. Thermodynamics* **9**, 711 (1977).
- 22) R.L. Montgomery, R.A. Melaugh, C.C. Lau, G.H. Meier, H.H. Chan, F.D. Rossini, *J. Chem. Thermodynamics* **9**, 915 (1977).
- 23) “化学便覧” 改訂 3 版, 丸善 (1984) II 271, 277.
- 24) “Water, A comprehensive treatise” Vol. 2, Ed. F. Franks, Plenum Press, 1972.
- 25) 宮嶋孝一郎, 吉田裕光, 中垣正幸, 日本化学誌 **1980**, 1