

過塩素酸ランタン水和物の熱力学的性質 — 不定比水和物結晶の生成 —

水和物結晶は多数知られているが、その大部分は極めて対称性のひくいものです。なぜそのようなのかという間に分子間力にもとづく答を出すことは現在のところ不可能です。しかし水分子が水素結合に代表される異方的相互作用を得意とする対称性のひくい分子であることに原因が求められるでしょう。例外的な場合として、立方晶氷、希ガス水和物、ミョウバンがあります。これらの結晶では水分子の四面体的結合様式を利用して殆んど規則正しい等軸晶を作ります。「殆んど」というのは水素原子の位置に無秩序性があるからです。ところが、本研究でとりあげた過塩素酸ランタンの水和物はこれらの等軸晶と非常に違った意味で等軸晶をなします。この結晶構造は1981年に解析され(J. Glaser and G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, A35, 639 (1981)), 図1に示すように氷晶石型面心立方結晶です。Laは水分子によって八面体的にかこまれ、化学式は6水和物で表わされます。しかし化学分析では4.6水和物から9水和物にいたる水和数が与えられていて一定しません。

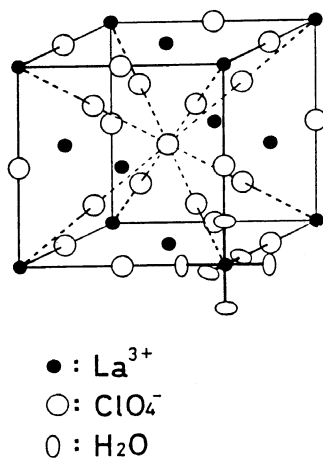


Fig. 1 Crystal structure of lanthanum perchlorate hydrate.

他方、有機分子結晶では等軸晶をなすものが多数知られていてその殆んどが柔粘性結晶です。柔粘性結晶は中間形態相のひとつとして、液晶のように応用面の重要性をもちませんが、理論的に極めて興味深い凝集状態です。

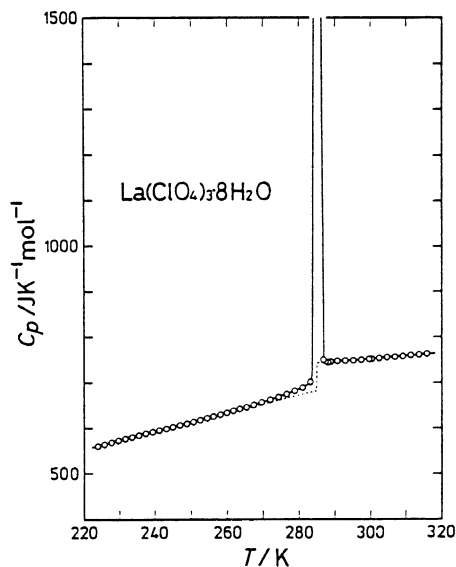


Fig. 2 Heat capacity of lanthanum perchlorate hydrate.

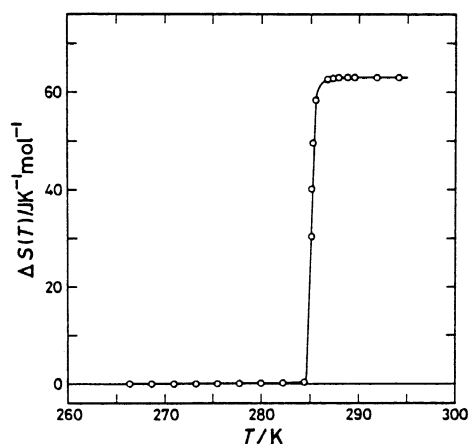


Fig. 3 Excess entropy of lanthanum perchlorate hydrate.

有機粘性結晶についての経験によると等軸晶の多くは低温で相変化によって対称性の低い結晶に変化します。そのときエントロピーの著しい減少が伴ない、その大きさが熱測定で決定できます。さて $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の熱容量測定結果を図2に示します。285.2 K に非常に大きい熱容量の異常が見られました。またエントロピー変化は図3に示すように $63 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に達し、1モル当り8モルの水があることを考えに入れても他の水和物結晶ではあり得ない程大きい値です。このように大きいエントロピーは通常、分子の配向が結晶中で極めて無秩序に乱れているとして理解されます。この化合物の場合、水分子の位置の対称性から各水分子は2通りの方向のいずれかをとり、従ってそのエントロピーは $6R \ln 2 = 34.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。しかし分析によると8水和物でありますから、残りの2分子はどこに行ったのでしょうか。正常な格子点でない位置に割り込むと考えましょう。そのような位置がプリミティブセル当り8個あるとすれば、そこに2分子の水を配置する方法は $8! / 6! / 2!$ であって、そのエントロピーは $27.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。これら両エントロピーの和は $62.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、実測値とよく合います。ここで割り込み分子の位置が8個あるとするのは任意性があります。しかし、そこに行く前に、そもそも水分子が割り込み分子として入れるだろうかという点が問題となりました。割り込み分子が入った結晶は固溶体であって、8水和物という定比化合物である必然性がないことも指摘されました。ところが面白いことに、水和数を正確に決定する目的で行なった実験によると、まさに固溶体が生成することが示されたのです。図4は308.15 Kにおける蒸気圧を含水量の関数として示したものです。定比化合物のみが固相に存在するならば、全水分量の変化は

共存する2固相の比率を変えますが、蒸気圧は一定に保たれます。この図で $n = 5 \sim 7$ と $n < 5$ の領域ではそのようになっています(相律のひとつの表現)。しかし $n > 7$ の領域では含水量が増大すると共に蒸気圧が高くなります。この

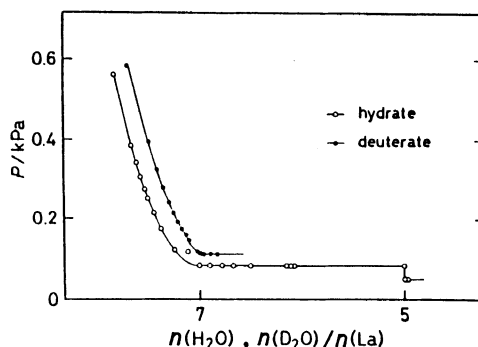


Fig. 4 Equilibrium water vapor pressure of lanthanum perchlorate hydrate and deuterate showing the occurrence of the solid solutions.

挙動は凝縮相が1相であることを示しており、それは固溶体(不定比水和物)でなければなりません。この結晶で固溶体が生じるにはそれ相当の理由があると考えられます。おそらく、定比的な水分子がすでに無秩序状態にあることが不定比水の存在を助けるのでしょう。しかし低温相で不定比水が相分離するか、あるいは凍結するか等の問題が未解決です。

参考論文

Y. Iguchi, T. Matsuo and H. Suga, *Thermochim. Acta*, 88, 191 (1985).

猪口康博, 松尾隆祐, 菅 宏, 第20回熱測定討論会(大阪), Pb11 (1984).

猪口康博, 松尾隆祐, 菅 宏, 第21回熱測定討論会(札幌), 3117B (1985).