

アルゴン気体水和物の高圧下合成と熱容量測定

1種類の分子が作る3次元格子(ホスト格子)内のかご状または層状の空洞の中に、もう1種類の分子(ゲスト分子)が入り込んで、全体として安定な結晶をなす化合物群を包接化合物と呼びます。この包接化合物は、近年非常に興味がもたれているテーマで、物質貯蔵等の実的な目的以外でも、空洞内のゲスト分子の運動等について多くの基礎的な研究が行われています。ヒドロキノン化合物、ジシアノアミンニッケル化合物、尿素化合物等が有名ですが、ここで紹介する気体水和物もその代表例の一つです。

気体水和物のホスト格子は、図1に示した水分子の作るアルキメデス多面体が複雑に入り組

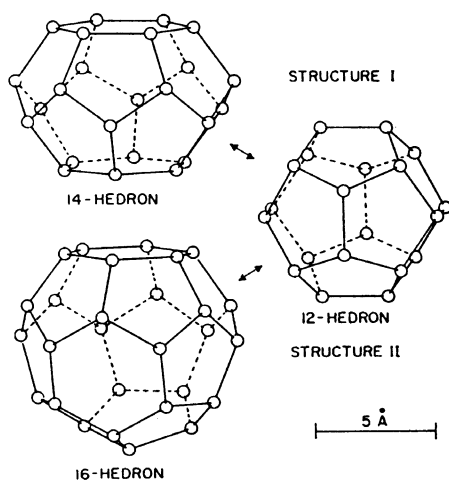


Fig. 1 Polyhedral cages of water molecules in the hydrates of structure I and II.

んだ構造をしており、正五角十二面体と十四面体からなるI型と、十二面体と十六面体からなるII型の2種類があります。そしてその空洞の中にアルゴンやキセノン等の希ガス分子から、エチレンオキシドやテトラヒドロフラン等の有機分子に至るまで、数十種類ものゲスト分子が包接されます。

Ar水和物($\text{Ar} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$)は最も小さいゲスト

分子からなるII型の気体水和物です。従ってゲスト-ホスト、あるいはゲストどうしの相互作用も最小で、多くの意味で気体水和物研究の基本となる化合物と言えるでしょう。ところがAr水和物の熱的研究は、その合成の困難さ故、現在まではほとんど行われていません。私たちは本レポートNo. 6で紹介した高圧下断熱型熱量計の試料容器内で、初めて水1モル程度のAr水和物を合成し、熱容量測定を行うことに成功しました。

図2にAr-H₂O系の相図と合成の手順を示し

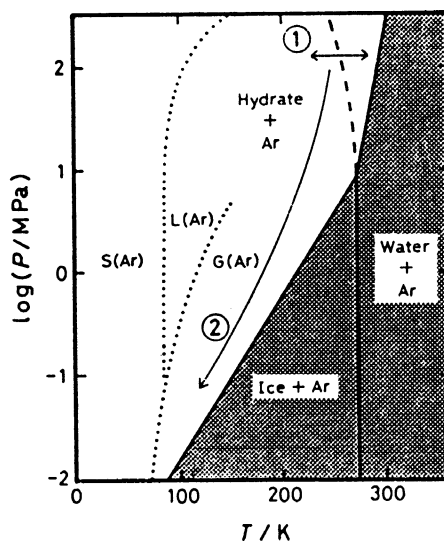


Fig. 2 P - T phase diagram of Ar-H₂O system. $\text{Ar} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$ was prepared by the way as shown by arrows (①, ②).

ました。白地の領域がAr水和物の安定領域です。また点線はArのみの相境界を示しています。まず①のように約200 MPaのAr雰囲気中で氷の融解-結晶化を繰り返しました。この方法は単に放置しておくよりもはるかに速い反応速度が得られることがわかりました。これは氷の融解-結晶化で新しいAr気体と水の界面ができ、そこで反応が進行しているためだと考えられます。反応率は未反応の氷の融解熱を測定

することにより定量できます。結局、約1カ月で99.7%の水をAr水和物に変えることができました。反応終了後、②のようにArのG-L線と水和物の分解線の間を通過して減圧、冷却しました。熱容量測定はAr雰囲気中で分解を押えながら、12~130 Kの温度領域で行いました。

図3は水1モルあたりに換算したAr水和物の熱容量曲線を示しています。下の実線は水のモル熱容量です。全温度域で熱異常は見られませんでした。ホスト格子の熱容量を氷の熱容量で近似して全体から引き去り、Ar1モルあたりの熱容量に換算したのが図4です。この空洞中のArの熱容量を次のPöschl-Tellerポテンシャルを用いて再現することを試みました。

$$V(x) = \frac{\hbar^2 a(a-1)}{8md_0^2 \sin^2 \pi [(x/d_0) - 1/2]}$$

このポテンシャルは調和振動子と箱型の中間のポテンシャルで、 a は壁の硬さ、 d_0 は空洞の大きさを表すパラメータです。Ar水和物は十二面体(1モル中16個)と十六面体(1モル中8個)の2つの空洞中にArを包接します。 a は共通に、 d_0 は本来のサイズ差を固定し、結局2つのパラメータを用いて最小二乗法による最適化を行いました。図中の実線のように良く実験値を再現しており、得られたパラメータ $a=23$, $d_0=4.1 \text{ \AA}$ (十六面体)も納得のいく値でした。これらの結果から、間接的ではありますが、ホスト-ゲストの相互作用が非常に小さいことや、ホスト格子の熱容量がほぼ氷の熱容量で近似できることがわかりました。

今後はこのデータを基にして、I型水和物や

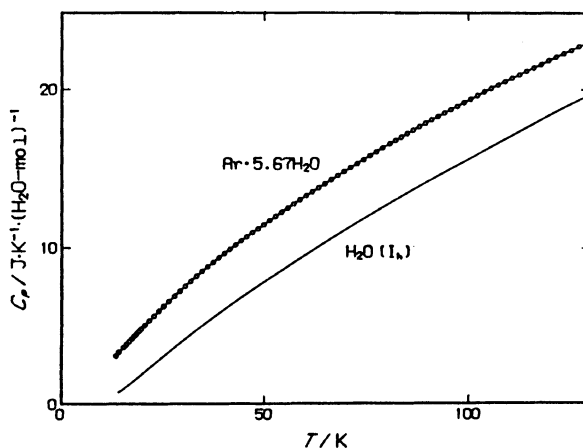


Fig. 3 Heat capacity of Ar·5.67H₂O.

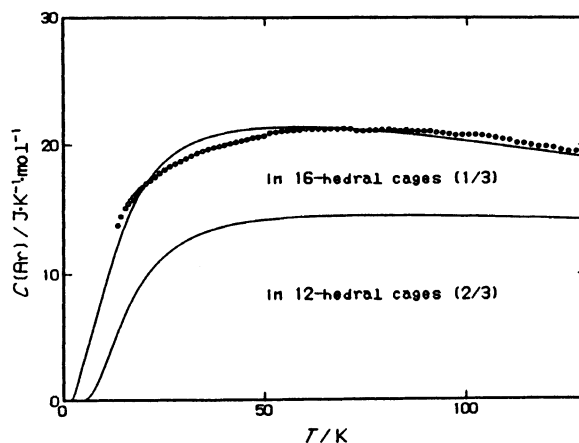


Fig. 4 Heat capacity of Ar in the voids of the structure II hydrate.

もっと複雑な分子の水和物の熱力学的研究を行う予定です。

参考文献

山室 修, 小国正晴, 松尾隆祐, 菅 宏, 第21回熱測定討論会(札幌), 3120A(1985).