

ランタンおよびイットリウム過塩素酸塩水和物の非化学量論性

稀土類とイットリウムの過塩素酸塩は $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ なる水和物を作ります。この結晶はいろいろと特異な性質をもちます。例えば、蒸発法でこの結晶を作るとき、ピーカー内の液面に結晶ができて、液面を完全に覆いつくしても結晶は成長を続けます。そして十分に時間をかけますと液面に氷が張ったように数 cm の厚さの結晶が成長します。できた結晶は極めて均質で、表面が脱水気味であるなどということはありません。このようなことが起るのは結晶中を水分子が速く拡散することによって可能になると考えられます。

本レポート No. 6 の研究紹介 11 でランタン化合物が非化学量論的水和物であることを述べました。その後ランタン化合物の重水和物とイットリウム化合物について研究を行いました。非化学量論的水和物は、言い換えますと過塩素酸ランタンと水の固溶体です。水を一成分とする固溶体には包接化合物に似たエチレンジアミン塩化コバルト水和物に関する千原らの研究がありますが、他にあまり例が知られていません。

水溶液の化学においてイオンの水和は基本的な概念であり、第一水和殻、第二水和殻、さらにその外側の水分子という様に構造が考えられます。aquo 錯体で見られる定比水和物は第一水和殻そのものから成ると見なされます。不定比水和物は水溶液と定比水和物結晶の間に位置する新種の間状態と言えるでしょう。

固溶体と通常の定比水和物の区別は水の解離圧の組成依存性を測定することによって明らかとなります。相律によりますと成分の数 C 、相の数 P 、系の自由度（独立に変えられる示強変数の数） F の間に $F = C - P + 2$ という関係があります。 $C = 2$ （塩と H_2O ）であり、 $P = 2$ または 3 です（気相と固相が 1 種、あるいは気相と固相が 2 種）。 $P = 2$ とすれば、 $F = 2$ であり、これは温度、圧力、組成のうち、2 つが実験者の自由になることを意味します。 $P = 3$ ならば $F = 1$ であり、3 変数のうち唯一つで他の 2 つ

が定つて了うことになります。この関係は等温的に脱水（あるいは加水）するとき、その平衡蒸気圧に明らかに現れます。すなわち、第 1 の場合ですと組成対蒸気圧の関係は曲線となり、これは固溶体の生成を意味します（固溶体の組成によって解離圧が連続的に変化することを考えて下さい）。第 2 の場合には解離圧曲線は幾らかの水平な部分から成り、それぞれが定比化合物の解離圧に相当します。

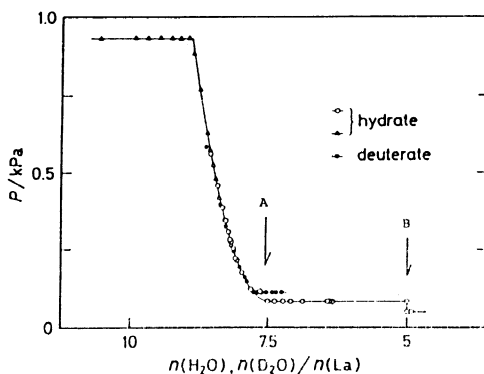


Fig. 1 Composition-dissociation-pressure isotherm at 308.15 K of lanthanum perchlorate hydrate and deuterate showing the occurrence of the solid solutions

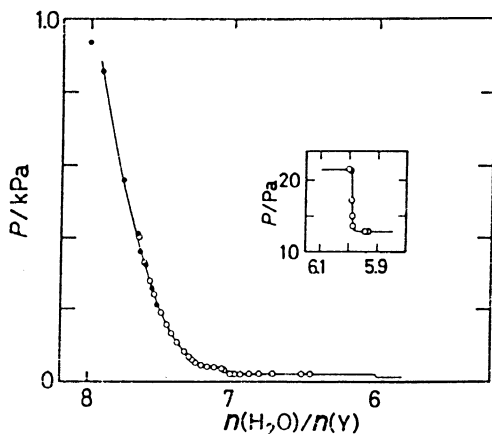


Fig. 2 Composition-dissociation-pressure isotherm of yttrium perchlorate hydrate at 308.15 K showing the occurrence of the solid solution.

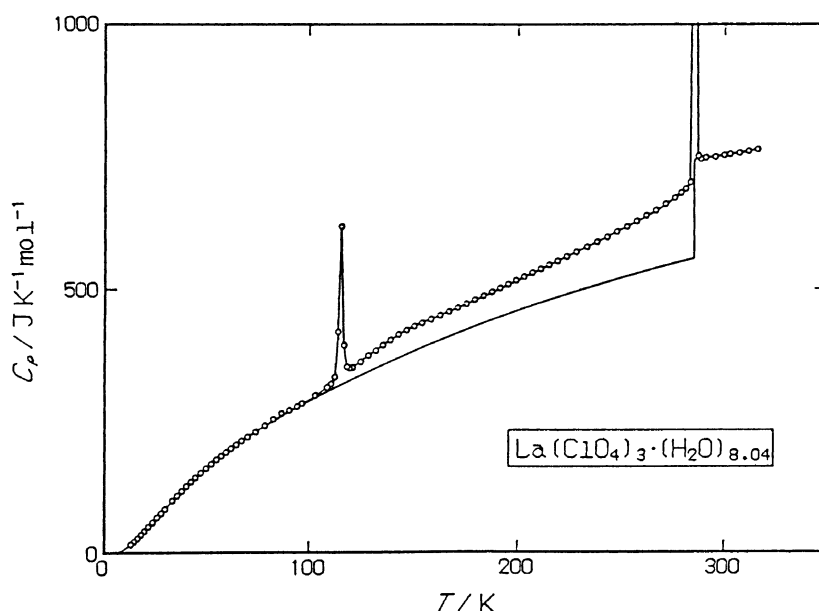


Fig. 3 Fitted model heat capacity derived by utilizing the experimental data below 80K of $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{8.04}$ compared with the experimental values.

図1に過塩素酸ランタン水和物と重水和物の水蒸気圧を示します。横軸(組成)はLaに対する水のモル比で与えられています。この比が8.9より大きいところで一定となりますが、これは結晶、飽和水溶液、水蒸気の共存による $P=3$ の状態を表します。次に比が8.9と7.5のあいだでは蒸気圧が曲線となっています。従って相律の議論から固溶体の生成が結論されます。これより水分の少い領域では、蒸気圧曲線は再び水平となって、3相(気相と2固相)領域を表わします。イットリウム化合物でも図2に示すように固溶体が生成します。この化合物では水和数が6と7の定比水和物が認められました。はじめに述べた特異な結晶成長は、このような不定比性に伴う水分子の拡散に関係していると考えられます。

La化合物について解離圧の温度依存性を測定して、解離のエントロピー $103.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を得ました。重水和物の値は $102.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。これらの値は結晶水の解離エントロピーとして経験的に知られている値 $150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ にくらべて非常に小さいと言わねばなりません。このことは解離生成物のエントロ

ピーが異常に小さいか、または解離前の結晶のエントロピーが異常に大きいかのいずれかと解されます。熱容量の測定によって第2の理由によることが明らかとなりました。図3に示すようにLa化合物には2つの熱異常があり、それ以外にも、図中実線で表される正常熱容量に比べて、大きい過剰熱容量があります。これらの効果を総和しますと、300 Kにおいて $120 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の過剰エントロピーとなります。水の解離にともなって、残った相の水分子はかなり秩序化するでしょうから、全体としての解離エントロピーは小さくてすみます。このようにして異常に小さい解離エントロピーの原因が、原系の異常に大きいエントロピーにあることが理解されます。

この固溶体の構造的側面は明らかでなく、とりわけ、余分の水分子の位置が非常に興味のあるところなのですが、今後の問題に残されています。

参考文献

猪口康博, 松尾陸祐, 菅 宏, 第22回熱測定討論会(筑波), D307(1986).