

3P193 ハロゲンイオンは水の構造化にいかなる影響を及ぼすか？

過剰部分モルエンタルピーからの解析

(千葉大自然科学¹・Roskilde Univ.²・Univ. British Columbia³)

加藤 仁¹, Peter Westh², 古賀精方³, 西川恵子¹

【序】 我々の生活において水は必要不可欠であり非常に身近なものであるが、液体構造化学の視点から観れば、水は分子間に形成される水素結合により、他の分子性液体とは異なる性質を示す“異常”な物質であるといえる。液体の水に第二の成分を混合すると水素結合網はどのように変化するのか？さらに、第三の成分を添加したらどうなるか？その成分が親水性であるか疎水性であるかどのように影響されるのか？というの是最たる疑問の一つである。本研究では、第二の成分として 1-propanol (1P), 第三の成分として NaX(X=F,Cl,Br,I)を用い、1P の、最も基本的な熱力学関数の一つである過剰部分モルエンタルピー(H_{1P}^E)を実験により求めた。さらに、 H_{1P}^E を 1P の濃度で微分することにより、 H_{1P-1P}^E を求めた。 H_{1P}^E および H_{1P-1P}^E はそれぞれ次式で定義される。ただし、 x はモル分率、添え字の 1P は 1P 成分を表す。

$$H_{1P}^E \equiv \left(\frac{\partial H^E}{\partial n_{1P}} \right), \quad H_{1P-1P}^E \equiv \left(\frac{\partial H_{1P}^E}{\partial n_{1P}} \right) = (1-x_{1P}) \left(\frac{\partial H_{1P}^E}{\partial x_{1P}} \right)$$

種々の熱力学量は、Gibbs エネルギー(G)の微分の次数に応じて分類できる。すなわち、過剰エンタルピー H^E は G の温度についての 1 次の微分量であり、 H_{1P}^E は G の温度と 1P の濃度についての 2 次の、 H_{1P-1P}^E は 3 次の微分量である。これらの微分の次数が高いほど、系の微細な変化を捕らえることができると考えられるので、 H_{1P-1P}^E から 1P のエンタルピー的相互作用を詳細に知ることができる。これらの実験の結果と自作の装置により作成した相図を用いて、水溶液の微視的混合状態、すなわち“mixing scheme”を明らかにすることを試みた。

【実験】 過剰部分モルエンタルピーは、数種類の濃度の NaX 水溶液を試料とし、滴定熱量計を用いて、これに 1P を少量滴下し H_{1P}^E を測定した。得られた曲線のグラフを Flexible Ruler でフィッティングし¹⁾、1P の濃度で微分し H_{1P-1P}^E を得た。相図(液-液)は、溶液を攪拌する際に生じる Rankine 渦から液液相分離を検出する方法を用いて作成した。²⁾

試料は全て市販のものを使用し、NaI については空気酸化 I^- (無色) \longrightarrow I^3^- (黄色)を防ぐため窒素ガス中で実験を行った。また、測定は全て 25 °C で行った。

【結果と考察】 実験結果の一部として、NaF および NaBr の H_{1P}^E を Fig.1, H_{1P-1P}^E を Fig.2 に示す。Fig.1 における矢印は実験中に相分離が生じたことを表し、相分離しなかった場合のみを Fig.2 に示した。Fig.2 において、 H_{1P-1P}^E の急激な増加および減少が見られる部分にそれぞれ直線をフィッティングしたとき、その交点を X とすると、X の前後で溶液の mixing scheme が質的に異なる。すなわち、X を境に水素結合網が崩壊しはじめ、やがて H_{1P-1P}^E がゼロになるとき、1P はクラスターを形成し水は完全に水素結合ネットワーク構造を失う。³⁾ Fig.2 によると、NaF と NaBr では塩の濃度変化に伴う X の位置変化のしかたが異なり、NaF では X は左へ移動し、NaBr では左下に移動することが分かる。また実験の結果、NaCl は前者、NaI は後者のパターンに帰属された。前者の原因は、これらのような三成分系では数個の水分子がナトリウムイオンとハロゲンイオンの周りに配位する、すなわち、“水の構造化”が起こるために 1P と相互作用する水が減るからと考えられる。NaF の H_{1P-1P}^E について、 $x_{1P}=0$ の位置がほとんど変化していないのは、構造化に関わっていない水分子が相互作用をしていないためである。ところで、尿素のように親水性である物質を第三成分として同様の実験を行うと、X は下方向へ移動していく。⁴⁾ すなわち NaBr と NaI の実験で X が左下へ移動したのは、水を構造化するナトリウムイオンの影響と、親水性であるアニオンの影響を足し合わせたものであると考えられる。

X の位置変化を 3 成分系の相図中にプロットしたグラフを Fig.3 に示す。直線の傾きから、各イオン

の水和数を計算した。様々なイオン(例えばハロゲン化物のアルカリ塩)の塩析の効果を半定量的に求め、順序だてて並べたものとして Hofmeister series が知られているが、本研究で計算された各ハロゲンイオン、また、これまでの研究で計算された SO_4^{2-} , SCN^- について水和数の大小の順に並べたところ¹⁾, Hofmeister series の順序と一致した。当日はこれらの詳細について議論する。

1. Y.Koga, H.Katayanagi, J.V.Davies, H.Kato, K.Nishikawa, P.Westh ; *J. Phys. Chem.* (submitted)
2. H.Kato, H.Katayanagi, Y.Koga, K.Nishikawa ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 8217-8218
3. Y.Koga ; *Netsusokutei (J. Jpn. Soc. Cal. Therm. Anal.)* **2003**, *30*, 54
4. E.C.H.To, J.Hu, C.A.Haynes, Y.Koga ; *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 10958

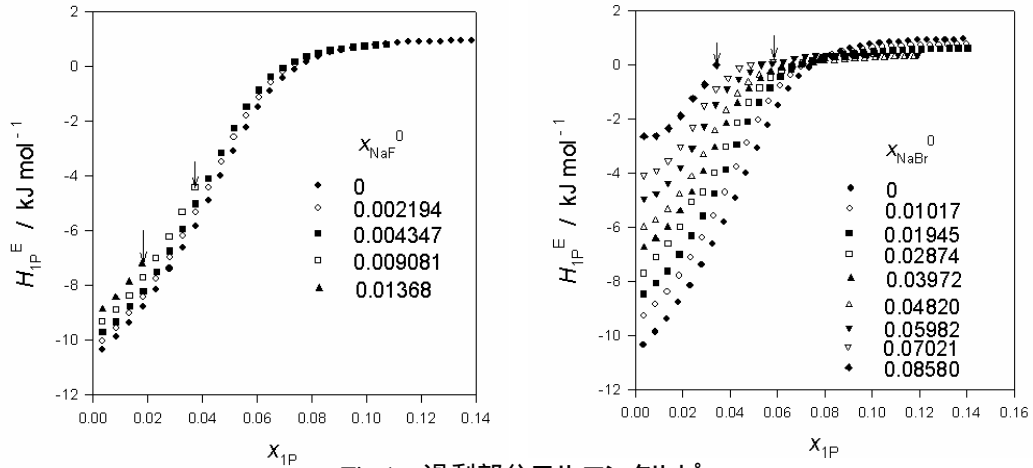


Fig.1 過剰部分モルエンタルピー

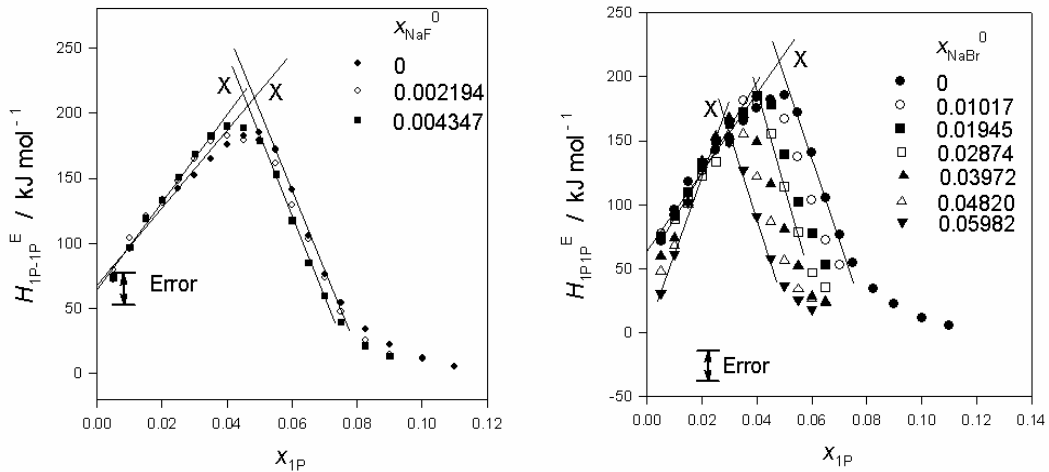


Fig.2 エンタルピー的相互作用

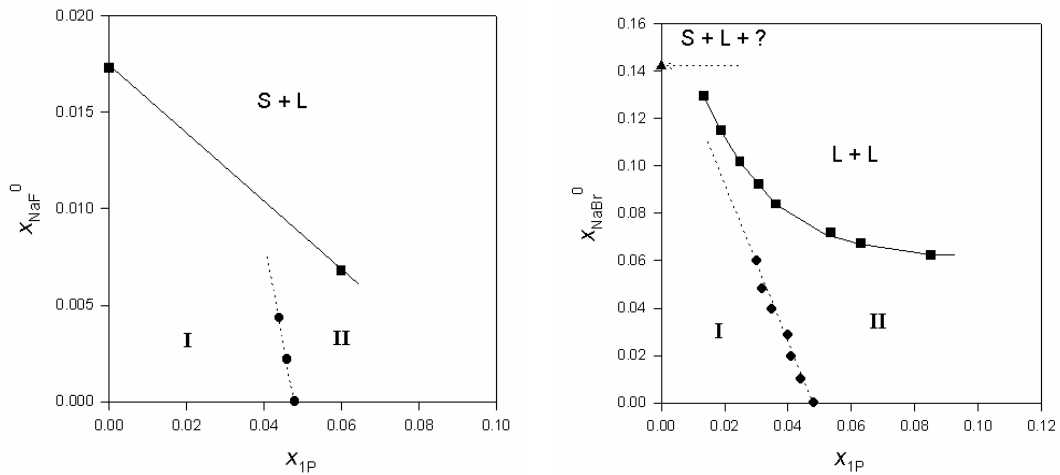


Fig.3 mixing scheme boundary