違はあっても、内部は同じモンモリロナイトとすればこの結論は理解できよう。

本研究に際し、東京工業大学資源化学研究所長森川 清教授お

よび室蘭工業大学白崎高保教授には終始御懇切なる御指導を賜わりました。ここに深甚の謝意を表します。また、本研究に熱心に協力された水沢化学工業(株)前野昌弘氏、佐久間幸平氏、斎藤衛氏に感謝します。

ハ イ ド レ ー ト 結 晶 の 水 和 数^{*1}

(昭和40年8月20日受理)

斎 藤 進・小林 秀雄・重 永 清^{*2}

ガスハイドレート法による海水、かん水の濃縮あるいは淡水採取の基礎試験の一部として、ハイドレート結晶として分離される水単位量当りのハイドレート剤ガスの圧縮動力費に大きな影響をおよぼす水和数をジクロルジフルオルメタン、ジクロルモノフルオルメタンおよびモノクロルジフルオルメタンについて測定した。ハイドレート-水-M(気)^{*3}の3相平衡とハイドレート-氷-食塩水-M(気)の4相平衡におけるハイドレートの生成熱を用いて計算する de Forcrand 法と塩分濃度の変化によって生じる生成圧力の変化に対し、質量作用の法則を適用する Miller & Strong 法によって計算した。得られた結果を総括すると次の通りである。

1. 水和数は de Forcrand 法, Miller & Strong 法についてジクロルジフルオルメタンではそれぞれ 16.7, 16.3, ジクロルモノフルオルメタンでは 17.6, 19.2, モノクロルジフルオルメタンでは 7.6, 6.2 であり, 前二者は構造Ⅱ型にまた後者は構造Ⅰ trans 型に属する。
2. Miller & Strong 法にくらべて de Forcrand 法によって求めた水和数は構造模型から導いた理論水和数によく一致する。
3. de Forcrand 法で求めた結合水1分子当りの生成熱はジクロルジフルオルメタンでは $1.95 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ジクロルモノフルオルメタンでは, $1.92 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2\text{O}$, モノクロルジフルオルメタンでは $2.55 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2\text{O}$ となり, 構造Ⅱ型のハイドレートを作るハイドレート剤は構造Ⅰ型のハイドレートを作るものよりも有利である。
4. ハイドレート-氷-食塩水-M(気)の4相平衡における生成熱はジクロルジフルオルメタン, ジクロルモノフルオルメタン, モノクロルジフルオルメタンについてそれぞれ 8.63, 8.49, 7.78 kcal/mol M である。

1 緒 言

ガスハイドレート法による海水の濃縮および脱塩、淡水化においては、海水中にハイドレート剤を注入し、所定の温度、圧力条件の下でかきまぜることによって、ハイドレート結晶が生成し、これを母液と分離し、さらに結晶を分解すれば海水はハイドレート結晶中の水分量だけ濃縮されると共に、淡水が採取される。本法を動力費の面から見た場合、その大半をしめるものはハイドレートの生成熱に相当する熱量を取り去るために気化したハイドレート剤ガスの圧縮動力費である。生成熱は一般にはハイドレート生成ラインの勾配を用いて Clausius-Clapeyron の式を本法に適用して計算しているが、えられた値はハイドレート結晶中のハイドレート剤単位量当りの生成熱であって、本法の物質収支および熱量収支を計算する上で必要な結合水単位量当りの生成熱ではない。この生成熱を計算するためには、ハイドレート剤に結合している結合水量、すなわち水和数を知る必要がある。ハイドレートの結晶構造については、すでに今世紀中頃 Stackelberg¹⁾, Clausen²⁾ らが研究し、構造Ⅰ型あるいはⅡ型のいずれかの結晶構造

をとることを明らかにした。構造Ⅰ型とは、分子長 $5.2 \text{ \AA}$ 以下の物質を包接してつくられるもので理想組成は $\text{M} \cdot 5\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ となり、分子長 $5.2 \sim 5.9 \text{ \AA}$ の分子が包接される場合には理想組成は $\text{M} \cdot 7\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ となりⅠ型トランスと呼ばれる。構造Ⅱ型のハイドレートは分子長 $5.9 \sim 6.9 \text{ \AA}$ の分子を包接してつくられるもので、理想組成は $\text{M} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ となる。すなわち構造Ⅰ型では、 $5\frac{1}{4}$ あるいは $7\frac{2}{3}$, 構造Ⅱ型では 17 なる水和数をもつことを明らかにした。最近、斎藤³⁾がトリクロルモノクロルメタン (CCl_3F , R-11)^{*4}, ジクロルジフルオルメタン (CCl_2F_2 , R-12), ジクロルモノフルオルメタン (CHCl_2F , R-21) およびモノクロルジフルオルメタン (CHClF_2 , R-22) 等のハイドレート結晶について粉末X線回折を行なって格子定数を求め、構造Ⅰ型、Ⅱ型のいずれに属するかを明らかにし、前述の Stackelberg らの知見を用いて水和数を求めている。これらの方法の他にハイドレート結晶中の結合水量とハイドレート剤量を直接秤量して求める方法⁴⁾があるが、著者らが行なった所では、ハイドレート結晶の分離時に付着水を完全に除去することが困難であり、また結晶が分解し易いため誤差が多い結果がえられた。そこで著者らは斎藤^{5,6)}が先に測定

*1 本報を「ガスハイドレート法による海かん水の濃縮(第4報)」とする。第1報:橋爪,岡本,中馬,清水,日塩誌,17,174(1963);第2報:橋爪,斎藤,安藤,重永,工化,67,518(1964);第3報:斎藤,安藤,日塩誌,18,131(1964)。

*2 Susumu SAITO, Hideo KOBAYASHI, Kiyoshi SHIGENAGA 日本専売公社防府製塩試験場:防府市大字田島字川添。

*3 以下ハイドレート剤のことをMと略記することがある。

1) M. v. Stackelberg, et al., *Naturwissenschaften*, 11, 327 (1949); *Z. Elektrochem.* 58, 25, 162 (1954); 62, 130 (1958)。

2) W. F. Clausen, *J. Chem. Phys.* 19, 1425 (1954)。

3) 斎藤,安藤,日塩誌,18,131(1964)。

*4 以下冷凍番号を用いて略記する。

4) S. Anwar-Ullak, *J. Chem. Soc.* 1932, 1172

5) 橋爪,斎藤,安藤,重永,工化,67,518(1964)。

6) 斎藤,安藤,日塩誌投稿中

した R-12, R-21, R-22 等の純水中でのハイドレートの氷点以上の温度範囲におけるハイドレート, 水, M(気)の3相平衡の生成ラインと本実験で求めた種々の濃度の食塩溶液中での氷点におけるハイドレート, 氷, 食塩水, M(気)の4相平衡の生成ラインの勾配を用いて生成熱を計算し, de-Forcrand^{7,8)}の方法をScheffer⁹⁾が改良した方法によって水和数を求めた。今一つの方法として, 齊藤ら^{5,6)}が測定した同一温度での塩分濃度の変化によって生じる生成圧力の変化に対し, 質量作用の法則を適用して Miller & Strong¹⁰⁾ 法によって計算し, 理論組成と実験値との比較を行なった。

2 実験方法

2.1 実験装置

実験装置を図1に示す。内径 120 mm, 外径 144 mm, 高さ 130 mm, 内容積 1 l の耐圧ガラス製円筒の上下を真鍮製フランジでボルト締めをした反容器に電磁誘導カキマゼ機を取り付け, 純水および 20% 食塩溶液入口, ハイドレート剤ガス入口, マノメーター連結口, 真空ポンプ連結口ならびに温度計 (1/10°C 目盛) を設け, 温度計ならびに水銀ローリーを付設した恒温槽内に設置する。本恒温槽内の液温を所定に保つための冷凍機と低温槽を付設し, 恒温槽内に設置した水銀ローリーと結んだ継電器でもって低温槽内の低温のブラインを恒温槽内に注入し, 液温の調節を行なった。本方法によって恒温槽を $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の精度でもって定温に保つことができた。圧力計は耐圧ガラス製の 4 m 水銀マノメーターを用いた。圧力値はすべて測定気温による値を水銀密度表により 0°C に補正した。なお, 気圧計による重力補正および器差によるものは一括して求めておき, 温度補正前に補正した。

2.2 実験方法

種々な濃度の食塩溶液中での氷点におけるハイドレート, 氷,

図1 実験装置

1: 反応容器, 2: かきまぜ装置, 3: 温度計, 4: 20% 食塩水, 5: 真空ポンプに連結, 6: 恒温槽, 7: 純水, 8: 水銀ローリー, 9: ハイドレート剤ポンプ, 10: 水銀マノメーター, 11: 低温槽, 12: 冷凍機, 13: ポンプ

- 7) R. de Forcrand, *Comp. Rend.*, 134, 835, 991 (1902).
- 8) R. de Forcrand, *Comp. Rend.*, 135, 959 (1902).
- 9) F. E. C. Scheffer, G. Meyer, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 21, 1204 (1919).
- 10) B. Miller, E. R. Strong, *Am. Gas Assoc.*, 28, 63 (1946).

図2 4相平衡測定状況

M(L): ハイドレート剤(液体), M(G): ハイドレート剤(気体), H: ハイドレート, ICE: 氷, H₂O: 純水, soln: 塩類溶液, I: 凝縮ライン, II: 生成ライン (3相平衡), III: 生成ライン (4相平衡), IV: 生成ライン (3相平衡)

食塩水, M(気)の4相平衡の平衡温度, 圧力の測定方法を図1, 2を用いて説明する。反応容器内に所定量^{*5}の蒸留水を注入したのち, 冷凍機で冷却した低温槽内の低温のブラインを恒温槽内に注入し, 反応容器内の液温が 1°C になるように恒温槽内のブライン温度を調節する。反応容器内を真空脱気したのち, ハイドレート剤をガス状で注入し, 図2で生成ラインより上の点, すなわち温度あるいは圧力のドライビングホースを与えたハイドレート, 水, M(気)の3相が存在する領域内のA点の温度, 圧力下で十分かきまぜると, 急激なるハイドレート析出のための生成熱ならびにM(気)消費のためにB点に移動する。しかるのち, ハイドレート生成によるM(気)の消費量にみあうだけのM(気)を注入し, 圧力一定でかきまぜる。ハイドレート量が所定量となったのち, M(気)の注入を止めると平衡線上のC点に落ち着く。次に反応液が所定の塩分濃度になるように 20% 食塩溶液を注入すると, 水の活性度が低下するために, ハイドレートが分解して圧力が上昇し, かつハイドレートの分解熱のために液温が下ってD点に移動し, さらにかきまぜることによって昇温してE点に動き, そこで状態変化は止る。しかるのち, 反応容器内の温度を徐々に下げると, 塩分濃度に応じた生成ライン上にそって温度, 圧力が下り, ついに氷点(F)点に達すると氷が析出し始め, 氷の析出量が少ない範囲内においては温度, 圧力の状態変化は止る。平衡点に達したかどうかの判定は, 一定時間ごとに温度, 圧力を観測し, その経時変化がなくなった点をもって行なった。

3 結果

3.1 4相平衡

反応容器内の食塩溶液濃度が 3, 6, 10, 13, 16% になるように 20% 食塩溶液を添加した場合の温度, 圧力関係を表 1~3 および図 3~5 に示す。図中の純水での生成ラインの内 R-12, R-22 については既報⁵⁾の数値を用いたが, R-21 については齊藤ら⁶⁾の数値を用いた。氷析出後のハイドレート, 氷, 食塩水, M(気)の4相平衡点をまとめたものが表 4~6 であり, 図上にプロットしたものが図 3~5 に示す氷の共存領域における生成ライン

*5 20% 食塩溶液を添加後液量が 200 ml になるように蒸留水を注入。

表 1.1 R-12 と 3% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	372	1.0	3.648
2	301	-0.1	3.662
3	234	-1.2	3.677
4	204	-1.9	3.687

表 1.2 R-12 と 6% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	456	1.0	3.648
2	391	-0.1	3.662
3	284	-1.5	3.681
4	218	-2.6	3.696
5	185	-3.3	3.706

表 1.3 R-12 と 10% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	570	1.0	3.648
2	421	-0.9	3.673
3	258	-3.1	3.703
4	192	-4.4	3.721
5	175	-5.0	3.729

表 1.4 R-12 と 13% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	737	0.9	3.649
2	510	-1.4	3.680
3	370	-3.1	3.703
4	238	-5.1	3.731
5	155	-7.1	3.759

表 1.5 R-12 と 16% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	511	-3.2	3.704
2	283	-5.7	3.739
3	137	-9.0	3.786

表 2.1 R-21 と 3% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	178	1.0	3.648
2	108	-1.3	3.678
3	96	-1.8	3.685
4	96	-1.9	3.687

表 2.2 R-21 と 6% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	242	1.0	3.648
2	150	-1.1	3.676
3	88	-3.7	3.711

表 2.3 R-21 と 10% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	312	1.0	3.648
2	171	-1.7	3.684
3	109	-3.7	3.711
4	81	-5.2	3.732

表 2.4 R-21 と 13% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	220	-2.0	3.688
2	114	-5.0	3.729
3	80	-6.5	3.750
4	70	-7.2	3.760

表 2.5 R-21 と 16% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	246	-3.0	3.702
2	124	-6.0	3.743
3	64	-8.8	3.783
4	64	-8.9	3.784

表 3.1 R-22 と 3% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	814	0	3.661
2	713	-1.0	3.674
3	614	-2.3	3.692
4	595	-2.7	3.698

表 3.2 R-22 と 6% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	1002	1.0	3.648
2	795	-0.9	3.673
3	660	-2.3	3.692
4	556	-3.8	3.713

表 3.3 R-22 と 10% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	1083	0.4	3.656
2	660	-3.4	3.707
3	539	-4.9	3.728
4	486	-5.7	3.739

表 3.4 R-22 と 13% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	1285	1.0	3.648
2	964	-1.4	3.680
3	671	-4.5	3.722
4	514	-6.5	3.750
5	431	-7.7	3.767

表 3.5 R-22 と 16% 食塩水

No.	圧 力 (mmHg)	温 度	
		℃	1000/T°K
1	1066	-1.6	3.683
2	894	-3.1	3.703
3	650	-5.6	3.738
4	454	-8.4	3.777
5	394	-9.6	3.794

図 3 R-12 の相平衡図

1: 3% NaCl 水溶液, 2: 6% NaCl 水溶液, 3: 10% NaCl 水溶液,
4: 13% NaCl 水溶液, 5: 16% NaCl 水溶液

図4 R-21の相平衡図

1: 3% NaCl 水溶液, 2: 6% NaCl 水溶液, 3: 10% NaCl 水溶液,
4: 13% NaCl 水溶液, 5: 16% NaCl 水溶液

図5 R-22の相平衡図

1: 3% NaCl 水溶液, 2: 6% NaCl 水溶液, 3: 10% NaCl 水溶液,
4: 13% NaCl 水溶液, 5: 16% NaCl 水溶液

表4 R-12 4相平衡測定値

No.	食塩濃度 (%)	圧力 (mmHg)	温度	
			°C	1000/T°K
1	3	204	-1.9	3.687
2	6	185	-3.3	3.706
3	10	175	-5.0	3.729
4	13	155	-7.1	3.759
5	16	137	-9.0	3.756

表5 R-21 4相平衡測定値

No.	食塩濃度 (%)	圧力 (mmHg)	温度	
			°C	1000/T°K
1	3	96	-1.8	3.685
2	6	90	-3.5	3.708
3	10	81	-5.2	3.732
4	13	70	-7.0	3.757
5	16	64	-8.9	3.784

表6 R-22 4相平衡測定値

No.	食塩濃度 (%)	圧力 (mmHg)	温度	
			°C	1000/T°K
1	3	596	-2.1	3.690
2	6	556	-3.4	3.707
3	10	507	-5.4	3.735
4	13	453	-7.4	3.763
5	16	395	-9.6	3.794

である。ここでハイドレート析出後 20% 食塩溶液を添加し、ハイドレート分解による昇圧平衡後冷却すると、気相における M (気) の圧力は温度の低下とともに低下し、その勾配は生成ラインの勾配より小さいため、液温が低下する過程でハイドレートの生成が起これ、溶液の塩分濃度増加による水の活量低下のため次第に低温側に移行して、勾配が小さくなることが考えられるが、試験の結果はその影響が小さく、ほぼ平行した生成ラインがえられた。純水の生成ラインの氷点が 0°C 以下なのは M の溶存による氷点降下に基づく。

3.2 水和数

3.2.1 de Forcrand 法 本法は de Forcrand^{7,8)} の方法を Scheffer⁹⁾ が改良した方法である。ハイドレート、水、M (気) の 3 相平衡とハイドレート、水、食塩、水、M (気) の 4 相平衡についてはそれぞれ (1) 式と (2) 式が成立する。

$$M(\text{気}) + nH_2O(\text{液}) = M \cdot nH_2O(\text{固}) + \Delta H_1 \quad (1)$$

$$M(\text{気}) + nH_2O(\text{固}) = M \cdot nH_2O(\text{固}) + \Delta H_2 \quad (2)$$

ただし n : 水和数, ΔH : 生成熱 (kcal/M·mol)

(1) 式から (2) 式を引くと (3), (4) 式がえられ, (3) 式
 $nH_2O(\text{液}) - nH_2O(\text{固}) = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (3)$
 の右辺は氷の融解熱に相当し, 1.437 kcal/mol である。

3 相, 4 相平衡における生成熱 ΔH は各平衡における温度, 圧力値を用い, 相変化に伴う熱効果としての Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{\Delta V} \cdot \frac{J}{T} \quad (4)$$

ただし P : 気相圧力 (mmHg), T : 絶対飽和温度, ΔH_v : T における気化潜熱 (kcal/mol), ΔV : $V_g - V_l$: 飽和蒸気体積 - 飽和液体体積, J : 熱の仕事当量

の式において気化潜熱が一定とみなされる程度の温度範囲において理想気体法則が適用されるとして変形すると

$$d(\ln P) = -\frac{\Delta H_v}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

これを積分して (6) 式がえられる。

$$\ln P = -\Delta H_v / RT + \text{const} \quad (6)$$

本式をハイドレートの生成ラインに適用する場合には ΔH_v は生成熱を意味するので, 各平衡における生成ラインの一般式として示される (7) 式と対比することによって (8) 式がえられ, 勾配

$$\log P = A - B/T \quad (7)$$

$$\Delta H = 2.303 \cdot R \cdot B \quad (8)$$

B を求めることによって生成熱を求めることができる。

3 相平衡における定数^{5,6)}ならびに図 3~5 の 4 相平衡線に (7) 式が適用できるとして表 4~6 の温度, 圧力を用いて最小 2 乗法によって計算した定数を表 7 に示す。これらの定数を用い (3) で計算した水和数を表 8 に示す。

表7 4相平衡における定数 A, B の値

ハイドレート	3 相平衡		4 相平衡	
	A	B	A	B
R-12	28.493	7.136 × 10 ³	9.271	1.887 × 10 ³
R-21	29.055	7.380 "	8.837	1.856 "
R-22	18.748	4.074 "	9.065	1.702 "

*6 $R=1.987$ cal/deg, 圧縮係数は 1.0 とする。

表 8 de-Forcrand 法による計算値

ハイドレ- ート剤	生成熱 (kcal/mol)		水和数 (H ₂ Omol /M・mol)
	3 相平衡	4 相平衡	
R-12	32.65	8.63	16.7
R-21	33.77	8.49	17.6
R-22	18.64	7.78	7.6

3・2・2 Miller & Strong 法 本法は Miller および Strong¹⁰⁾によって提示されたもので詳細は不明であるが、原理とするところは塩類添加による水の活量の低下とそれによるハイドレートの生成圧力の上昇を用いて計算することにある。すなわち、(1)式で示される反応において、純水中と塩類溶液中の二つの反応に質量作用の法則を適用すれば、平衡定数はそれぞれ (9), (10) 式で示される。ここで純水中と塩類溶液中では各成分濃度が異なるに

$$\text{純 水} \quad K = \frac{[M \cdot nH_2O]}{[M][H_2O]^n} \quad (9)$$

$$\text{塩類溶液} \quad K' = \frac{[M \cdot nH_2O]'}{[M]'[H_2O]'^n} \quad (10)$$

すぎないので、両式の平衡定数は等しくなる。したがって、各成分濃度を活量で示せば (11) 式となる。ここでガスの活量 a_M は

$$\frac{a_{M \cdot nH_2O}}{a_M \cdot a_{H_2O}^n} = \frac{a'_{M \cdot nH_2O}}{a'_M \cdot a'_{H_2O}^n} \quad (11)$$

フューガシティーに等しく、ハイドレートの活量は温度一定の場合

$$a_{H_2O}^n \cdot f = a'_{H_2O}^n \cdot f' \quad (12)$$

合には同一なので、(11)式は次のように書くことができ、水和数 n は (13) 式で求められる。表 9 に純水および 3% 食塩溶液を

$$n = \frac{\log f/f'}{\log a'_{H_2O}/a_{H_2O}} \quad (13)$$

用いた場合の平衡温度、圧力^{5,6)}、フューガシティー^{*7)}ならびにランドルトペルンスタインの表¹²⁾より求めた食塩溶液中の水の活量

*7 フューガシティーの計算式¹¹⁾

$$\log f = \log P + (1/2.303) (P/T) (T_c/P_c) \quad (9/128) (1 - 6 T_c^2/T^2)$$

ここで T_c , P_c は臨界定数。

11) 馬野, 中野, 東工試, 54, 27 (1959).

表 9

ハイドレ- ート剤	温 度 (°C)	圧 力		活量係数 (a'_{H_2O}/a_{H_2O})	水和数 (H ₂ O・mol /M・mol)
		純 水	3% NaCl		
R-12	3.2	444	602	0.98250	16.9
	5.0	673	903	0.98247	16.2
	7.0	1022	1366	0.98242	15.9
	10.9	2320	3187	0.98239	16.4
R-21	2.8	194	272	0.98250	19.3
	4.7	304	422	0.98248	18.9
	6.2	428	598	0.98246	19.3
R-22	3.7	1074	1201	0.98249	6.2
	5.0	1253	1415	0.98247	6.5
	9.4	2221	2453	0.98241	5.7
	12.4	3278	3685	0.98237	6.5

係数およびこれらを基にして (13) 式で計算した水和数を示す。

4 考 察

ハイドレート結晶の水和数は de-Forcrand 法および Miller & Strong 法を用いて計算した場合、R-12 ではそれぞれ 16.7, 16.3, R-21 では 17.6, 19.2, そして R-22 では 7.6, 6.2 となり、R-12 と R-21 は理論水和数 17.0 に近く構造 II 型に属し、R-22 は理論水和数 $7\frac{2}{3}$ の構造 I-trans 型に属し、分子長 5.2 ~ 5.9 Å の空洞のみに包接されており、X線回折の結果と一致している。de-Forcrand 法と Miller & Strong 法を比較した場合、一般に前者の方が理論水和数とよく一致している。ハイドレート剤の優劣を動力費の面のみから論ずるためには、生成淡水単位量当りの生成熱をもって比較することが適当なので、de-Forcrand 法で求めた結合水 1 分子当りの生成熱を求めると、R-12 では 1.95 kcal/mol・H₂O, R-21 では 1.92 kcal/mol・H₂O, R-22 では 2.55 kcal/mol・H₂O となり、構造 II 型のハイドレートを作るハイドレート剤は構造 I 型のハイドレートを作るものよりも有利である。

12) Landolt Börnstein, Physikalisch Chemische Tabellen, III-III, 2153 (1936).