び、川崎¹¹⁾らの研究があり、シリカゲルの表面状態については、McDonald^{7,12)}、Hockey¹³⁾、Benesi¹⁴⁾および内藤¹⁵⁾の研究がある。

これらによると、水のあるものは表面の Si 原子と化学吸着し、またシリカ表面には OH 基が存在するが、高温で脱水され、室温では再び吸着すると報告されている。また物理吸着した水は自由水と酷似しているとの報告¹⁵⁾もある。固体表面に Si 原子がむき出しにでていることはまず考えられないので、表面 Si 原子と化学吸着した水については、ここでは考えないが、Si-OH と直接水素結合した水の挙動が問題となる。しかし、著者らの実験結果においては、 -90°C までに赤外吸収に変化がみられなかった。以上は DTA 曲線に二つの明瞭に分離したピークを示す C 型の多孔質ガラス、シリカゲルについての考察であるが、毛管をもたないガラス管破砕物で低温側ピークが現われないことは (A 型) 低温

側ピークが毛管水に起因していることの妥当性を示している。

つぎに、B 型に属する物質と水の吸着状態を考えてみよう。この型の特徴は昇温時にピークが 0°C よりかなり低い温度で始まり、自由水ピークと重なって分離しないことである。B 型は多孔質ガラスに比較してかなり大きな毛管半径をもち、凝固点降下度が小さく、 0°C 付近にあるため自由水ピークと重なるものと考えることができる。

吸着水量の定量については、C 型の多孔質ガラスについて行なったが B 型、C 型とも定量は可能であるといえる。

すなわち、自由水によるピークが消失する時の含水量が吸着水量に相当するから、含水量が 0 から自由水ピークが現われる限界量を少し越える量までの実験を行なえば、図 3 と同様にして吸着水量を定量することが可能である。

最後に多孔質ガラスにおける低温側ピークの熱量をピーク面積比から算出すると 19 cal/g で、水の -20°C での潜熱 57.7 cal/g に比較してかなり小さい。これは毛管内壁に強く吸着され、自由水と固着水の中間にあるためと考えられる。または、毛管水は浸入後その物理吸着熱を出し安定化し、この温度での潜熱は自由水のそれよりも低いものと思われる。

- 11) 川崎弘司, 窯協, 70, C 567 (1962).
- 12) R. S. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 850 (1957).
- 13) J. A. Hockey, B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2247 (1961).
- 14) H. A. Benesi, A. C. Jones, *J. Phys. Chem.*, 63, 179 (1959).
- 15) 内藤一男, “赤外吸収スペクトル 3 集” 南江堂 (1958) p. 135.

リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピー^{*1}

(昭和 41 年 4 月 18 日 受理)

向 坊 隆^{*2}・劉 洋 右^{*3}

水素化アルミニウム錯体の標準生成エンタルピーを求める目的で自動温度記録式の断熱熱量計を試作した。熱量計の正確度を判定するために、試作した熱量計を用いてマグネシウムを塩酸で処理したときの反応熱を測定し、従来報告されている文献値とほとんど等しい値を得、水素化アルミニウム錯体の標準生成エンタルピーを測定するのに十分な正確度を有することを確かめた。水素化アルミニウム錯体としてまずリチウムアルミニウム水素化物を選び、これを塩酸で加水分解したときの反応熱を測定し、 25°C における標準生成エンタルピーとして -28.0 kcal/mol なる値を得た。またリチウムアルミニウム水素化物の常温における熱安定性について考察した。

1 緒 言

最近アルカリ金属アルミニウム水素化物の直接合成法^{1,2,3)}が発見されて以来、水素化アルミニウム錯体の工業的な利用法が注目されてきた。水素化アルミニウムは周期律表の分類^{4,5)}によると

類塩水素化物と揮発性水素化物のちょうどわかれ目に位置しており原子の結合形式は典型的なイオン結合でもなく、また共有結合でもない。中心原子であるアルミニウムの六隅子構造のためにきわめて熱的に不安定である。そのため、これまでに水素化アルミニウムを純粋な形で単離しようとする試み^{6,7)}も行なわれたが成功していない。ところが、水素化アルミニウムにアルカリ金属水素化物類、エーテル類、アミン類等の電子供与体を配位させると、アルミニウム原子が八隅子構造に変わり、熱安定性ははるかに増大し、錯体は純粋な形で単離できるようになる。

著者らは水素化アルミニウム錯体に興味をもち、アルカリ金属水素化物類、エーテル類およびアミン類等を電子供与体とする各種錯体の熱化学的な性質について研究を開始した。まず初めに最も入手し易いリチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーを求める目的で自動温度記録式の断熱熱量計を試作し、この装置を用いてリチウムアルミニウム水素化物の塩酸による加水分

*1 この報文を「水素化アルミニウム錯体の熱力学的研究 (第 1 報)」とする。

*2 Takashi MUKAIBO 東京大学工学部工業化学教室：東京都文京区本郷。

*3 Hirosuke RYU 住友化学工業株式会社軽金属事業部菊本製造所研究部：新居浜市新須賀。

1) M. D. Banus, *U. S. P.* 3, 112, 980.

2) F. P. Del Giudice, *U. S. P.* 3, 158, 437.

3) J. C. Powers, Jr., *U. S. P.* 3, 210, 150.

4) 佐々木行美, モーリス・コデル, “化学の領域”, 18, 958 (1964).

5) 村橋俊介, “有機金属の化学と応用”, 朝倉 (1962) p. 292.

解反応熱を測定した。リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーは、すでに多数の研究者^{8~11)}によって測定されているが、それらの 25°C における値は -24~-29 kcal/mol にわたってばらついており、信頼すべき値は明確でない。

2 標準生成エンタルピーの測定原理

Smith ら⁹⁾ がリチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーを測定した原理に準じる。すなわち (1) 式で示されるリチ

ウムアルミニウム水素化物の塩酸による加水分解反応熱 $-\Delta H^\circ_{\text{h}}$ と、(2) 式で示される塩化リチウムの溶液 $[\text{AlCl}_3 + (a-4)(\text{HCl} \cdot d\text{H}_2\text{O})](\text{l})$ に対する溶解熱 $-\Delta H^\circ_{\text{s}}$ を測定する。(1) 式から

(2) 式をさし引くと模式的加水分解の反応式 (3) 式と、対応

する反応熱 $-\Delta H^\circ_{\text{mh}}$ が得られる。(3) 式で示される反応に関与する各成分のうち、 $\text{HCl} \cdot b\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{LiCl}(\text{c})$ および $[\text{AlCl}_3 + (a-4)(\text{HCl} \cdot d\text{H}_2\text{O})](\text{l})$ の各標準生成エンタルピー $\Delta H^\circ_{\text{f1}}$, $\Delta H^\circ_{\text{f2}}$ および $\Delta H^\circ_{\text{f3}}$ についてはすでに測定値が報告されており^{8,11)}、また水素の標準生成エンタルピーは基準にとるから 0 である。したがって上記のリチウムアルミニウム水素化物の塩酸による加水分解反応熱と、塩化リチウムの溶解熱とを測定すれば、他の反応成分の標準生成エンタルピーに関する文献値を組み合わせることにより、(4) 式で示されるリチウムアルミニウム水素化物の標準生成

エンタルピー $\Delta H^\circ_{\text{f4}}$ を (5) 式から算出することができる。

$$\Delta H^\circ_{\text{f4}} = \Delta H^\circ_{\text{f2}} + \Delta H^\circ_{\text{f3}} - a\Delta H^\circ_{\text{f1}} - \Delta H^\circ_{\text{mh}} \quad (5)$$

3 実 験

3.1 実験装置

3.1.1 熱量計および恒温槽 熱量計は断熱熱量計を使用した。構造を図 1 に示す。内容積 500 ml のジュワービンにゴム栓でサーミスター温度計、カキマゼ機、ヒーター、アンブル破壊器、仕込み管およびガス排出管を固定した。サーミスター温度計は大泉製作所製、51 B 2 型、25°C における抵抗および抵抗温度係数が、

図 1 熱量計の構造

a: ポリスチレン板 30 mm 厚	j: 試料アンブル	レーダー
b: 棉花 30 mm 厚	k: 塩酸 1: ゴム栓	t: 副ヒーター 5 W
c: 主ヒーター 30 W	m: ガス排出管	u: カキマゼ機
d: 恒温水 e: つつき棒	n: サーミスター温度計	v: ポリスチレン板 20 mm 厚
f: 仕込管	o: ヒーター	w: 蒸発水捕集用トラップ
g: アンブル破壊器	p: ジュワービン	x: ジュワービン
h: カキマゼ機	q: 潜水容器	y: 液体窒素
i: デカリン	r: ベックマン温度計	z: 五酸化リン
	s: 水銀-トルエンレギュー	

図 2 ヒーター

- a: ビニル被覆銅線 1 mm φ
b: アラルダイト樹脂
c: 肉薄ガラス管
d: マンガニン絹巻線 10 Ω
e: パラフィン油

図 3 アンブル破壊器

- f: つつき棒
g: ゴム管
h: アンブル破壊器本体
i: ガラス棒
j: アンブル
k: 試料

それぞれ 115 kΩ および $-4.6\%/^{\circ}\text{C}$ で 6 mm φ × 220 mm のガラス管に封入したものを使用した。カキマゼ機は注射摺式で潜水容器の外で摺動させ、ここで発生する熱量が熱量計にできるだけ影響を与えないようにした。ヒーターは図 2 に示すように 7 mm φ のガラス管の端を肉薄にして封じ、この中に抵抗 10 Ω の無誘導巻きマンガニン絹巻線を入れ、線の端に 1 mm φ のビニル被覆銅線を溶接して上部へ引き出したものである。マンガニン線の絶縁とマンガニン線からガラス器壁への熱伝導をよくするために、マンガニン線が全部浸る程度にパラフィン油を入れた。またビニル被覆銅線はアラルダイト樹脂でガラス管に固定した。アンブル破壊器は図 3 に示すようなもので、本体とつつき棒はゴム管で連結し、後で述べるように、アンブルがデカリン層で破壊されるような位置に固定した。潜水容器は 112 mm φ × 195 mm の銅製のものです、上蓋にはゴム栓で固定した上記の各部品が貫通するような銅管を溶接した。

恒温槽は内容積 10 l のガラス水槽のまわりに厚さ 30 mm の綿

6) G. Chizinsky, J. Rice, Jr., PB Report 127, 867.

7) T. D. Smith, I. McClure, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 170 (1961).

8) M. B. Smith, I. G. E. Bass, J. Chem. Eng. Data., 8, 342 (1963).

9) W. D. Davis, I. S. Mason, G. Stegeman, J. Am. Chem. Soc., 71, 2775 (1949).

10) L. G. Fasolino, NASA (Natl. Aero. Space Admin.) Doc N 63-15176 (1963) p. 28.; Chem. Abst., 59, 14657 g (1963).

11) Natl. Bur. Std. "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", Circ. 500 (1952).

花を巻き、上部に厚さ 30 mm の発泡ポリスチレン板の蓋をして保温した。槽内の水は軸流ポンプ型カキマゼ機を用いてかきまぜ、トルエン-水銀レギュレーターと、継電器によって断続する 5 W の副ヒーターと常時継続して入っている 30 W の主ヒーターによって加熱し、定温に維持した。温度制御の精度は 30°C において $\pm 0.002^\circ\text{C}$ であった。

リチウムアルミニウム水素化物の加水分解によって発生する水素は系外へ逃げるが、ジュワービン内の液体に比べて熱容量が非常に小さいので、そのために起こる熱損失は無視した。また水素ガスに伴われてジュワービン内の液体から水が蒸発して潜熱を奪うので、発生したガスを液体窒素で冷却した蒸発水捕集用トラップの中を通して水を捕集した。トラップの中にはガラスウールを充填して飛沫同伴を防いだ。

3.1.2 温度測定装置 リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーを、塩酸による加水分解反応熱を測定して求める場合は、標準生成エンタルピーが加水分解反応熱に比べて非常に小さく、また反応が激しく進行するために、温度計は熱容量が小さく、急速な温度変化によく追従して正確な温度を指示することが望まれる。また測定装置は急速な温度変化を追跡できるように応答速度の速い自動記録式であることが望ましい。

そこで著者らは抵抗の一边にサーミスター温度計を用いたホイートストンブリッジの相対する点に一定の直流電圧を与え、温度変化に応じて起こるサーミスターの抵抗変化を電圧変化に変換し、これを直流増幅記録計で記録させる方法を採用した。直流増幅記録計は東亜電波製エレクトロニックポリレコーダー EPR 2 T 型を使用した。温度測定装置の回路図を図 4 に示す。

図 4 温度測定装置の回路図

E: 乾電池 9 V	R ₃ : 可変抵抗 1 kΩ
D: ツェナーダイオード	R ₄ , R ₅ , R ₆ : 抵抗 100 kΩ
S ₁ , S ₂ : スイッチ	R ₇ : サーミスター 100 kΩ
R ₁ : 抵抗 1 kΩ	R ₈ : 可変抵抗 100 kΩ
R ₂ : 抵抗 2 kΩ	R ₉ : 可変抵抗 100 kΩ

サーミスターの温度変化を電圧変化として測定する場合は、いわゆる“零位法”の場合と違ってブリッジに与える電圧が一定していることが必要である。そこで図 4 に示すようなツェナーダイオードを用いた直流定電圧装置を製作した。この装置によると、ブリッジの四辺に一定の抵抗を入れた場合、記録計の電圧指示のふれはまったく検知されなかった。

使用方法是測定にさきだててまずスイッチ S₁, S₂ を抵抗 R₉ 側へ閉じ、ブリッジの四辺が抵抗 R₄, R₅, R₆ および R₉ で構成されるようにする。そこでサーミスターの抵抗変化のかわりに抵抗 R₉ を変化させ、R₉ のある値に対して記録計の電圧指示が対応する一定の値を示すことを確かめる。もしある一定の電圧値からずれがあればブリッジに与える電圧を抵抗 R₉ を加減して調整する。つぎにスイッチ S₁ と S₂ をそれぞれサーミスター抵抗 R₇ と

抵抗 R₈ 側へきりかえる。このとき R₇+R₈ の値が約 100 kΩ になるように調整しておく。つぎに抵抗 R₉ を抵抗 R₈ と等しい抵抗値にしたのちスイッチ S₂ を抵抗 R₉ 側へきりかえる。このときのブリッジの四辺は抵抗 R₄, R₅, R₆ および R₇+R₉ で構成される。熱量計の中で反応を行なわせると温度が上昇し、これに伴ってサーミスター抵抗 R₇ が減少していく。R₇ の抵抗が 2 kΩ 減少するごとに抵抗 R₉ を 2 kΩ ずつ増加し、記録計の指示を初めの位置に戻す。このような操作をくりかえしていき、電圧と時間との関係曲線を描かせる。抵抗 R₉ の 2 kΩ ごとの一一定の抵抗値に対して後に述べる電圧と温度との較正曲線を用いて熱量計の温度の経時変化を求める。

記録計に指示される電圧と実際の温度との関係は予めボウ硝の転移点を利用して較正したベックマン温度計を基準にして求めた。

この温度測定装置を用いることにより、熱量計の温度変化を 0.002°C まで測定することができた。

3.2 リチウムアルミニウム水素化物

Hans-Heinrich-Hütte 社製のリチウムアルミニウム水素化物 50 g を、金属ナトリウムによる乾燥と蒸留によって精製したジエチルエーテル 750 ml に溶かし、上澄液を取って固体を別した。ロ液はうすいシロップ状に懸濁していた。この液を円筒状の沈降管に移し、1 昼夜放置後無色透明になった上澄液を静かに抜き取り、この液を 250 ml になるまで濃縮したのち、この中へ金属ナトリウムで乾燥したベンゼン 1.5 l を留出させた。ベンゼンの混入とともに白色針状の結晶が析出した。この結晶をガラスフィルターを用いてろ過後室温で 1 mm Hg の真空に引いて乾燥した。この操作を 2 回くり返して白色の針状結晶 20 g を得た。

得られた結晶について活性水素量、アルミニウム量およびリチウム量を分析し、理論値に対して夫々 98.23%, 98.21% および 97.53% なる値を得た。活性水素量は一定量の試料を秤取し、これを 20% カセイソーダ溶液で分解したときに発生する水素量から求めた。アルミニウムおよびリチウムの含有量は一定の試料を秤取し、これを 2 N 硫酸で加水分解したのち試料を二つに分け、一つの試料について EDTA 法を用いてアルミニウムを分析し、他の試料について 2 N カセイソーダ溶液で逆滴定してリチウムを分析した。リチウムの分析にアルミニウムの分析試料と同一の試料を用いたため、リチウム分析には硫酸の添加量が多すぎるので各成分の中ではリチウムの分析精度が最もわるいと考えられる。従って、リチウムアルミニウム水素化物の純度としては活性水素量とアルミニウムの分析値の平均値 98.22% なる値をとった。

3.3 デカリン

関東化学製, *trans* 型と *cis* 型の混合物を用いた。ガスクロマトグラフ分析の結果組成は *trans* 型 43.8%, *cis* 型 55.9%, その他 0.3% であった。赤外吸収スペクトルの吸収帯は Seidman¹²⁾ の報告している吸収帯と完全に一致した。また 33.04°C における比熱の測定値は 0.4110 cal/gdeg であり、Parks ら¹³⁾ が *trans* 型と *cis* 型を別々に測定した値から計算した上記の組成のデカリン混合物の比熱 0.4114 cal/g·deg とよく一致した値を得た。

3.4 塩化リチウム

関東化学製、特級の無水塩化リチウムを五酸化リンを入れたデ

12) J. Seidman, *Anal. Chem.*, 23, 559 (1951).

13) G. E. Parks, J. A. Hatton, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2773 (1949).

シケーター中で3昼夜乾燥したものをを用いた。

3.5 マグネシウム

関東化学製，1級のマグネシウムリボンをを用いた。

3.6 塩酸とマグネシウムとの反応熱の測定方法

熱量計の正確度を検定するためにマグネシウムリボンを塩酸で処理したときの反応熱を測定した。この反応を選んだのはマグネシウムが比較的純粋に得られること，反応の形式がリチウムアルミニウム水素化物の加水分解反応と類似していること，反応速度が適当な大きさであることおよび比較すべき文献値が多く，かつおたがいによく一致していること等の理由による。

ジュワービンに $\text{HCl} \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$ の組成をもつ塩酸約 25 ml と，デカリン約 290 ml を仕込み，アンブルに表面をよく磨いたマグネシウムリボン約 0.1 g を正確に秤量して仕込んだ。マグネシウムの秤取量については，空気による浮力補正を行なった。360 rpm の速さでかきまぜながら系の温度を約 32°C に上げ，常法¹⁴⁾により熱量計に備えたヒーターに一定の電力を供給し，そのときの温度上昇度から系の熱容量を求めた。つぎに系を再び約 32°C に冷却し，360 rpm の速さでかきまぜながらアンブルを破壊して反応させ温度上昇度を測定した。このときの水の蒸発による熱損失は捕集用トラップにたまった水量から補正し，これらの値から反応熱を算出した。

3.7 塩化リチウムの溶解熱の測定方法

リチウムアルミニウム水素化物を，塩酸で加水分解したときの生成液の構成成分である溶液 $[\text{AlCl}_3 + (a-4)(\text{HCl} \cdot d\text{H}_2\text{O})]$ と等しい組成の溶液を，塩酸にアルミニウムを溶解して別途調製しておき，これに，塩化リチウムを溶解したときの溶解熱を測定した。ジュワービンに上記の溶液約 320 ml を仕込み，アンブルに塩化リチウム 0.3 ~ 0.4 g を正確に秤量して仕込んだ。塩化リチウムの秤取量については空気による浮力補正を行なった。塩酸とマグネシウムとの反応熱を測定したときと同様に，まず系の熱容量を測定し，つぎにアンブルを破壊して温度上昇度を測定し，塩化リチウムの溶解熱を算出した。

3.8 リチウムアルミニウム水素化物の加水分解熱の測定方法

塩酸によるリチウムアルミニウム水素化物の加水分解反応は，リチウムアルミニウム水素化物と水との反応が激烈であるため，直接塩酸と反応させると爆発的に反応が進行して試料が系外へ飛散したり，リチウムアルミニウム水素化物の熱分解反応が併起して，塩酸に溶けにくい形のアルミナが生成し，このために正確な反応熱を測定することが困難となる。そこで，リチウムアルミニウム水素化物を適当な分散剤に分散させ，反応をゆるやかに行なう必要がある。ところが，反応の前半で加水分解反応が5~15分間で

完結するような，熱量測定に適した速さで進行させようとするとき，中間的に生成する白色ゲル状物質（水酸化アルミニウムが主成分と思われる）がなかなか塩酸に溶けずに反応が完結しない。そこで著者らは，反応熱の測定に適した反応条件を求めるため，分散剤の種類，かきまぜ速度，分散剤と塩酸との仕込み比などを変えて予備実験を行なった。その結果，実験した範囲内では分散剤としては塩酸およびリチウムアルミニウム水素化物より比重の小さいデカリンが最もよく，かきまぜ速度としては反応の大部分を360 rpm のかきまぜを行ないながら反応させ，反応の末期に約2分間 780 rpm でかきまぜて，白色ゲル状物質を溶解させるのがよく，また仕込み比は塩酸 100 ml，デカリン 210 ml 程度とするのがよく，塩酸の巻き上がりが少なく，反応が円滑に進行することがわかった。そこで以下この方法で反応熱を測定した。かきまぜを速くしたための熱量は別途空試験を行なって補正した。

ジュワービンにデカリン約 210 ml と 14.82% の塩酸約 100 ml とを仕込み，アンブルにリチウムアルミニウム水素化物約 0.9 g を正確に秤量して仕込んだ。リチウムアルミニウム水素化物の秤取量については空気による浮力補正を行なった。塩酸とマグネシウムとの反応熱を測定したときと同様に，まず系の熱容量を測定し，つぎにアンブルを破壊して温度上昇度を測定した。このときの水の蒸発による熱損失はトラップにたまった水量から補正し，これらの値から反応熱を算出した。

4 実験結果および考察

4.1 熱量計の正確度の測定

熱量計の正確度を判定するためにマグネシウムリボンを $\text{HCl} \cdot$

表1 塩酸とマグネシウムとの反応熱の測定

実験番号	Mg 仕込み量 (g)	HCl 仕込み量 (g)	デカリン 仕込み量 (g)	系の熱容量 (cal/deg)	初期温度 ($^\circ\text{C}$)	温度上昇 度 ($^\circ\text{C}$)	反応熱 at 25.00 $^\circ\text{C}$ (kcal/g atom Mg)
1	0.1007	26.195	258.34	149.80	31.564	3.040	110.83
2	0.1005	27.470	250.16	147.63	31.470	3.072	110.63

平均 110.73 kcal/g atom Mg at 25.00 $^\circ\text{C}$

表2 塩化リチウムの溶解熱の測定

実験番号	LiCl 仕込み量 (g)	[$\text{AlCl}_3 + (a-4)(\text{HCl} \cdot d\text{H}_2\text{O})$]			系の熱容量 (cal/deg)	初期温度 ($^\circ\text{C}$)	温度上昇 度 ($^\circ\text{C}$)	$-\Delta H_s^\circ$ at 25.00 $^\circ\text{C}$ a) (kcal/mol)
		仕込み量 (g)	a-4	d				
3	0.3810	340.61	161.1	11.93	290.93 at 32.99 $^\circ\text{C}$	32.869	0.202	6.09
4	0.3658	340.86	161.1	11.93	291.13 at 33.01 $^\circ\text{C}$	32.920	0.194	6.04

平均 6.07 kcal/mol at 25.00 $^\circ\text{C}$

a) $-\Delta H_s^\circ$ 塩化リチウムの溶解熱

表3 リチウムアルミニウム水素化物の加水分解熱の測定

実験番号	LiAlH_4 仕込み量 (g)	HCl aq		デカリン 仕込み量 (g)	系の熱容量 (cal/deg)	初期温度 ($^\circ\text{C}$)	温度上昇 度 ($^\circ\text{C}$)	$-\Delta H_h^\circ$ at 25.00 $^\circ\text{C}$ a) (kcal/mol)
		濃 (%)	仕込み量 (g)					
5	0.0917	14.82	108.11	177.38	180.90 at 33.04 $^\circ\text{C}$	31.897	2.187	164.6
6	0.0880	14.82	99.36	192.09	179.75 at 33.01 $^\circ\text{C}$	31.992	2.107	164.3

平均 164.5 kcal/mol at 25.00 $^\circ\text{C}$

a) $-\Delta H_h^\circ$ リチウムアルミニウム水素化物の加水分解熱

表4 リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピー (at 25.00 $^\circ\text{C}$)

実験番号	a	b	c	$-\Delta H_f^{\circ(a)}$ (kcal/mol)	$-\Delta H_f^{\circ(b)}$ (kcal/mol)	$-\Delta H_{mh}^{\circ(b)}$ (kcal/mol)	$-\Delta H_{f4}^{\circ(c)}$ (kcal/mol)
5	181.7	11.63	11.89	164.6	6.07	158.5	27.8
6	174.1	11.63	11.91	164.3	6.07	158.2	28.1

リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピー平均 28.0 kcal/mol at 25.00 $^\circ\text{C}$

a) $-\Delta H_h^\circ$, $-\Delta H_s^\circ$: 前述のとおり

b) $-\Delta H_{mh}^\circ$: 模式的加水分解の反応熱

c) ΔH_{f4}° : リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピー

14) 鈴木啓介，“実験化学講座5”丸善(1958) p. 231,

100 H₂O の組成をもつ塩酸で処理した時の反応熱を測定した結果を表1に示す。反応熱の計算に用いた反応各成分の比熱はつぎに示す文献値を用いた。

マグネシウム：International Critical Tables 記載の値

デカリン：著者らの測定値

塩酸：Wrewsky ら¹⁵⁾の測定値より、内挿して求めた値

生成液：International Critical Tables 記載の MgCl₂aq

の値から推算した値。

塩酸とマグネシウムの反応熱については、これまでに、Richards ら¹⁶⁾、Biltz ら¹⁷⁾、Sieverts ら¹⁸⁾ および Davis ら⁹⁾ がそれぞれ 110.2, 109.7, 112.1 および 110.5 kcal/g atom Mg なる値を報告している。これらの測定値は測定温度塩酸の濃度および塩酸とマグネシウムとの仕込み比が著者らの測定条件と若干異なっているが、これらの諸条件の違いが反応熱に及ぼす影響はごく小さいと考えられる。上記の文献値の平均値 110.8 kcal/g atom Mg と比較して著者らの測定値はよい一致を示している。すなわち、製作した熱量計は、リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーを測定するのに十分な正確度を有していると考えられる。

4.2 塩化リチウムの溶解熱の測定

リチウムアルミニウム水素化物を塩酸で加水分解したときの生成液の構成成分である溶液 [AlCl₃ + (a-4)(HCl·dH₂O)] と大体等しい組成の溶液に、塩化リチウムを溶解したときの溶解熱を測定した結果を表2に示す。溶解熱の計算に用いた反応各成分の比熱はつぎに示す文献値を用いた。表記のように塩化リチウムの塩化アルミニウムの塩酸溶液への溶解熱は 25.00°C において 6.07 kcal/mol であった。

LiCl(c)：化学便覧。

塩酸：Wrewsky ら¹⁵⁾の測定値。

生成液：International Critical Tables 記載の LiCl aq,

AlCl₃ aq の比熱および塩酸の比熱より推算。

4.3 リチウムアルミニウム水素化物の加水分解熱の測定と標準生成エンタルピー

リチウムアルミニウム水素化物を塩酸で加水分解したときの反応熱の測定結果を表3に示す。加水分解熱の計算に用いた反応各成分の比熱はつぎに示す文献値を用いた。

LiAlH₄：Davis ら⁹⁾の測定値。

デカリン：著者らの測定値。

塩酸：Wrewsky ら¹⁵⁾の測定値。

生成液：International Critical Tables 記載の LiCl_{aq}, Al-

Cl₃aq の比熱および塩酸の比熱より推算。

水素：化学便覧。

また、リチウムアルミニウム水素化物の加水分解熱の測定値から計算した、リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーを表4に示す。リチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーの計算に用いた反応各成分の標準生成エンタルピーは、

測定原理の項で述べた文献値を用いた。

これまでに、リチウムアルミニウム水素化物の 25.00°C における標準生成エンタルピーについては、Smith ら⁹⁾、Davis ら⁹⁾、Fasolino¹⁰⁾および N. B. S. Table¹¹⁾によって報告されているがそれらの値はそれぞれ 28.4, 28.5, 26.6 および 24.2 kcal/mol である。著者らの測定値は Smith らおよび Davis らの報告している値に近く、他の値は若干低めに出ている。Hallet ら¹⁹⁾が報告している、リチウムホウ素水素化物の標準エンタルピーを用いて、この値から算出したリチウムホウ素水素化物の標準生成エンタルピーが、リチウムアルミニウム水素化物の標準エンタルピーに等しいと仮定して、(4)式に対応するリチウムアルミニウム水素化物の標準生成フリーエネルギーを算出した。Gunn ら²⁰⁾および Kelley ら²¹⁾が報告しているリチウム水素化物の標準生成エンタルピー、および標準エンタルピーを用いて、(6)式に対応するリチウムアルミニウム水素化物の分解の標準エンタルピー変化に標準フリーエネルギー変化を算出した。また、不純物の含有のために正確ではな

いが、Messer ら²²⁾または、Foster ら²³⁾が報告している水素化アルミニウムの標準生成エンタルピーを用いて、(7)式に対応するリチウムアルミニウム水素化物の分解の標準エンタルピー変化を

算出した。このようにして計算した結果を表5、および表6に示す。また比較のため Prosen²⁴⁾および Evans²⁵⁾が報告しているジボランの標準生成エンタルピー、および標準エンタルピーを用いて計算した(8)式に対応するリチウムホウ素水素化物の分解の標準エンタルピー変化と、標準フリーエネルギー変化を併せて示す。

表5 リチウムアルミニウム水素化物およびリチウムホウ素水素化物の標準生成エンタルピーおよび標準生成フリーエネルギー (at 25.00°C)

化合物名	$-\Delta H_f^{\circ(\text{a})}$ (kcal/mol)	$-\Delta G_f^{\circ(\text{b})}$ (kcal/mol)	$-(298.16) \Delta S_f^{\circ(\text{c})}$ (kcal/mol)	$S^{\circ(\text{d})}$ (e. u.)
LiAlH ₄	28.0	12.4	15.6	23.5
LiBH ₄	46.4 ⁽¹¹⁾	30.8	15.6	18.1 ⁽¹⁹⁾

a) ΔH_f° ：標準生成エンタルピー c) ΔS_f° ：標準生成エンタルピー
b) ΔG_f° ：標準生成フリーエネルギー d) S° ：標準エンタルピー

表5に示すように、リチウムアルミニウム水素化物の標準生成フリーエネルギーは、25°C において約 -12 kcal/mol と推定され、リチウムホウ素水素化物の約 -31 kcal/mol に比べて、その絶対値はかなり小さい。また表6に示すように、リチウムアルミニウム水素化物が水素化リチウム・アルミニウムおよび水素に分

- 15) M. S. Wrewsky, A. I. Kaigorodoff, *Z. physik. Chem.*, 112, 83 (1924).
- 16) T. W. Richards, A. W. Rowe, L. L. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 1176 (1910).
- 17) W. Biltz, H. Pieper, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 134, 13 (1924).
- 18) A. Sieverts, A. Gotta, *Ann.*, 453, 289 (1927),

- 19) N. C. Hallet, H. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1496 (1953).
- 20) S. R. Gunn, L. G. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4782 (1958).
- 21) K. K. Kelley, G. E. King, *US Bur. Mines Bull.*, 592 (1961).
- 22) C. E. Messer, L. G. Fasolino, L. E. Jhalmayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4524 (1955).
- 23) Foster, Marsel, NBS report 6484, July 1 (1959) p. 87. 22) 参照.
- 24) E. J. Prosen, J. R. NBS, 61, 247 (1958).
- 25) W. H. Evans, NBS Report, 7093, Jan. (1961),

表6 リチウムアルミニウム水素化物およびリチウムホウ素水素化物の分解の標準エンタルピー変化および標準フリーエネルギー変化 (at 25.00°C)

化合物名	$\Delta H_D^{(a)}$	$\Delta G_D^{(a)}$	備 考
LiAlH ₄	+6.3 -4.8 ^{b)} (+3.3) ^{c)}	-4.4 —	(6) 式に従う分解反応 (7) 式に従う分解反応
LiBH ₄	+28.5	+24.0	(8) 式に従う分解反応
a) ΔH_D° : 分解の標準エンタルピー変化 ΔG_D° : 分解の標準フリーエネルギー変化			
b) C. E. Messer らが報告している水素化アルミニウムの標準生成エンタルピー -11.1 kcal/mol を用いて算出した値			
c) Foster ら ²³⁾ が報告している水素化アルミニウムの標準生成エンタルピー -3 kcal/mol を用いて算出した値			

解するときの標準エンタルピー変化, および標準フリーエネルギー変化は 25°C において, それぞれ約 6 kcal/mol および -4 kcal/mol であり, LiBH₄ の対応する値 29 kcal/mol および 24 kcal/mol に比べて非常に小さい。すなわち, リチウムアルミニウム水素化物はリチウムホウ素水素化物に比べてはるかに熱的に不安定である。特にリチウムアルミニウム水素化物の標準フリーエネルギー変化が負数であることは, Smith ら⁸⁾が指摘している

ようにリチウムアルミニウム水素化物は常温においても, 熱的に不安定であると考えられる。また, リチウムアルミニウム水素化物が水素化リチウムと水素化アルミニウムに分解するときの標準エンタルピー変化は, 計算に用いたアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーが試料の不安定性, および不純物の含有のためにあまり正確でないので, はっきりしたことはいえないが, 25°C において -5~3kcal/mol 程度であろうと考えられる。

5 結 言

以上, 自動記録式の断熱熱量計を試作し, この装置を用いてリチウムアルミニウム水素化物の標準生成エンタルピーを求め, その熱安定性について考察した。以後さらに種々のアルミニウム水素化物錯体について研究を進めていきたい。

終りに装置について御教示を頂いた東京工業試験所, 天谷和夫氏, 測定にご協力頂いた八子忠明君に感謝の意を表する。

塩酸溶解法による各種半水セッコウの水和熱

(昭和41年4月15日受理)

関 谷 道 雄・瀬 戸 山 克 巳^{*1}

本研究は水和熱の精密測定を通じて半水セッコウの変種について検索したものである。水和熱の測定は塩酸溶解法により, JISR 5203 のセメントの水和熱測定法に準拠して, 試製高精度カロリメーターを用いておこなった。試料には現在まで既知の諸方法にもとづく条件で調製した5種の半水セッコウを供試した。

その結果β型半水セッコウの水和熱は 4800 cal/mol であったのに対し, α型ではほぼ 4100~4200 cal/mol 前後であるが, 純水を媒液として用いたものは 4450 cal/mol と高く, 一般にいわゆるα型に属するものの中にも水和熱の相違が認められ, 2~3種の安定性の異なる相の存在する可能性を認めた。それらはほぼマクロ的な結晶性に関連することと考えられた。

1 緒 言

半水セッコウのα, β型変態に関する研究は Kelley, Southard Anderson¹⁾以後その存在が認められてから多くの人によってなされてきたが, その構造上の相違についてはいまだほとんど明らかでなく, たとえ相違しているとしてもきわめて近似的であろうと推察されるにとどめられている。そしてこの相違の立証は Kelley ら¹⁾, Berg ら²⁾および Levy³⁾による主として熱力学的な諸量によってなされてきた。このような手段による指摘はこれらのほか, Southard⁴⁾によってより早くそれらの水和熱の相違が提示されている。他方, Peredeji⁵⁾は試料の調製方法によって測定値

が広い範囲に変動することを指摘し, これらの論述に反論している。しかし, Peredeji は彼自身も認めているように, 食塩水溶液を媒液とした常圧水溶液法で調製したナトリウムを結晶内にもつα型半水セッコウを測定試料としており, したがって彼の反論の根拠は薄弱なものと判断されよう。また, 前記 Southard および Kelley らの提示は Riddell⁶⁾によっても支持されている。

しかし, このような提示にしたがって分類されるα型半水セッコウにも DTA 法や熱天秤測定による熱的性状やX線回折法による解析などからみた他の結晶相間との相関性を異にするものがあり⁷⁾, このようなことから半水セッコウの同質異像についてはさらに検討する余地のあることが推察される。本報はこのような観点から, Southard および Kelley らにならい, 水和熱の精密測定を通じて半水セッコウの変種について検索したものである。

3 実 験

水和熱の測定は塩酸溶解法により, その方法は JIS R 5203 のセメントの水和熱測定法に準拠した。しかし, 測定装置はより精度を高めるため断熱効果に留意して図1のような装置を試作し

*1 Michio SEKIYA, Katsumi SETOYAMA 工学院大学: 東京都新宿区角筈。

1) K. K. Kelley, J. C. Southard, C. T. Anderson, *Bur. Mines. Tech. Paper*, No. 625 (1941).

2) L. G. Berg, N. N. Shreshnikova, *Otdel Khim. Nauk USSR.*, 1946, 19.

3) J. R. Levy, *Rev. Mater. Construct. Trav. Publ.*, No. 388, 12 (1948).

4) J. C. Southard, *Ind. Eng. Chem.*, 32, [3], 442 (1940).

5) I. A. Peredeji, *Zement-Kalk-Gips*, 9, 501 (1956).

6) W. C. Riddell, *Rock Prod.*, 53, 68 (1950).

7) 関谷道雄, 石膏と石灰, No. 64, 89 (1963).