(昭和48年7月16日受理)

芳香族第四級アンモニウム塩の水和について — みかけのおよび部分モル容積と熱容量変化 —

岐阜大学工学部 矢留智津子・高瀬福巳

THE HYDRATION OF AROMATIC QUATERNARY AMMONIUM SALTS — BY APPARENT AND PARTIAL MOLAL VOLUMES AND HEAT CAPACITY CHANGES —

By Chizuko Yatome and Yoshimi Takase

(Faculty of Engineering, Gifu University,
Kagamigahara City, Gifu Prefecture, Japan)

The apparent molal volumes ϕ_2 , and partial molal volumes $\bar{V}_2$, in aqueous solutions were obtained for NH_4Cl , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ at 25°C and for $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ at 15°, 25° and 35°C. In dilute solution, the sign ΔS_v is found to be negative for all of the salts except in NH_4Cl and $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$.

The values of heat capacity change for the salts in aqueous solution were determined by measuring heats of solution in the temperature range of 5°–35°C. ΔC_p^0 values vary from -35.1 to 45.6 cal. deg⁻¹ mole⁻¹ in the increasing order of $\text{NH}_4\text{Cl} < (\text{CH}_3)_4\text{NCl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} < (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

Results are discussed in terms of the influence of the salts on the water structure. All aromatic quaternary ammonium salts except $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ promote the water structure.

(Received July 16, 1973)

1. 結 言

芳香族第四級アンモニウム塩の水和について、前報¹⁾で、粘度および伝導度の測定から検討した。その結果は、アルキルアンモニウム塩と同様に、疎水性基周辺の水の規則性で説明できた。しかし、これらの測定から水和現象を説明するには、つぎの条件を考慮しなければならない。すなわち、粘度測定の結果は、Einstein 効果を考慮しなければならない。またイオンの移動は、Stockes の法則および Walden product の近似が成立する化合物に限定される。そこで本報では、これらの条件に直接関係しない方法として、部分モル容積および熱容量変化^{2,3)}から、水和現象を、さらに追求することを試みた。

2. 実 験

2.1 試 料

芳香族第四級アンモニウム塩は、つぎの4種を用いた。トリメチルフェニルアンモニウムクロリド (Me_3NPhCl)、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド (Me_3NBeCl)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (Et_3NBeCl)、ジベンジルジメチルアンモニウムクロリド ($\text{Me}_2\text{NBec}_2\text{Cl}$)。また、テトラアルキルアンモニウム塩は、つぎの2種を用いた。テトラメチルアンモニウムクロリド (Me_4NCl)、テトラエチルアンモニウムクロリド (Et_4NCl)。

これらの試料は、すべて、市販品をアセトン-エチルアルコールの混合溶媒またはアセトンで二回再結晶した。その他に塩化アンモニウムを比較試料とした。

2.2 実験方法

部分モル容積測定：溶液の密度は、容量約8~13ml および約50 ml の Ostwald 比重計を用い、空気の浮力を補正して決定した。水はイオン交換蒸留水を脱酸素したものを使用した。また、水の比重は、15°, 25°, 35°C をそれぞれ 0.99913, 0.99707, 0.99406 として計算した。重量測定精度は ± 0.2 mg 以下で、恒温槽の温度精度は $\pm 0.015^\circ\text{C}$ であった。

熱容量変化測定：溶解熱は、微少熱量計(応用電気研究所製 CM-204 型)によりアンブル法で測定した。

3. 結果と考察

部分モル容積：みかけのモル容積および部分モル容積は、つぎのように計算した。すなわち、みかけのモル容積 ϕ_2 は、

$$\phi_2 = 1/m (1000/d + mM_2/d - 1000/d_0) \quad (1)$$

m : 溶質の重量モル濃度

M_2 : 溶質の分子量

d : 測定温度における水溶液の比重

d_0 : 測定温度における純水の比重

(1)式で、部分モル容積 $\bar{V}_2$ は、

$$\bar{V}_3 = \phi_2 + [1000 - c\phi_2 / (2000 + c\sqrt{c} d\phi_2 / d\sqrt{c})] \sqrt{c} d\phi_2 / d\sqrt{c} \quad (2)$$

c : 溶質の容量モル濃度

(2) 式でそれぞれ計算した²⁾。また希薄溶液では、 ϕ_2 と $\sqrt{c}$ との間に、(3) 式の関係が成立する。

$$\phi_2 = \phi_2^0 + S_V \sqrt{c} \quad (3)$$

そこで $\sqrt{c}$ に対して ϕ_2 および $\bar{V}_3$ をプロットした結果の代表的な例を図 1～3 に示す。実験範囲内の濃度では、すべての試料は図に示すように (3) 式の直線関係が成立する。したがって S_V を計算し表 1 に示す。 S_V は NH_4Cl 、 Me_4NCl 以外はすべて負となった。また Et_3NBeCl の S_V は、15、25、35℃と温度が上昇するにつれて、負の小さな値となった。このように、芳香族第四級アンモニウム塩の S_V は、すべて Debye-Hückel 極限定数の 1:1 電解質の値 1.868 (25℃)¹⁾ から背異した結果となった。

ここで ϕ_2 の変化は、溶媒の局所的な密度の増減によって生ずると考えられる。したがって、これらに寄与する因子として、Charge effect と hydrophobic effect が予想され、Wen ら²⁾ は、つぎのように説明している。すなわち、charge effect の寄与があれば、イオン周辺の水は、electrostricted regions を形成している。したがって、無機電解質イオンが水溶液中に添加されると、イオンによる容積増加と electrostricted regions の割合によって S_V の符号が決まる。イオン容積の増大と electrostricted regions が完全に相殺されれば、 S_V は零となり、イオン容積の増大が大であれば正、また electrostricted regions の影響が大であれば負となる。

一方、hydrophobic effect の寄与があれば、 $\sqrt{c}$ の増大とともに $\bar{V}_3$ は減少する。たとえば、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ の場合には、 $\sqrt{c}$ の増大とともに $\bar{V}_3$ が減少し、極小値を有する。この現象は、つぎのように説明している。すなわち、希薄溶液では、カチオンとアニオンは、互いに離れて存在する。そして $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ は、その周辺に cluster を形成する。一方、 Br^- は、わ

Table 1 Limiting slopes of aromatic quaternary ammonium salts

Salts	S_V
NH_4Cl (25℃)	1.8 2
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (")	0.6 9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (")	-6.9 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (")	-3.4 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (")	-2.9 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ (15℃)	-5.6 3
(25℃)	-5.5 7
(35℃)	-3.8 3
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (25℃)	-8.2 0

Fig. 1 Apparent and partial molal volumes of NH_4Cl in aqueous solutions at 25℃
--- $\bar{V}_2$ — ϕ_2

Fig. 2 Apparent and partial molal volumes of $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in aqueous solutions at 25℃
--- $\bar{V}_2$ — ϕ_2

Fig. 3 Apparent and partial molal volumes of $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ in aqueous solutions
--- $\bar{V}_2$ — ϕ_2

ずかに構造破壊的である。このような溶液で、 $\sqrt{c}$ の増大とともに、多くのカチオンとアニオンは、相互に接近する。その結果、カチオン周辺の water cluster は隣接する water cluster と結合しやすくなり、イオン対の周辺に最も効果的な flickering cage を形成する。これが $\bar{V}_2$ の減少の原因となる。 $\bar{V}_2$ はイオン周辺の cluster が最大限に包接構造を形成するまで減少する。さらに $\sqrt{c}$ が増大すると、すべてのイオンを cage の中へ入れるために十分な、flickering cage を形成することができなくなり、包接構造は徐々に崩壊しはじめ、 $\bar{V}_2$ は増大する。また、 $(C_6H_5)_4NBr$ や $(C_6H_{11})_4NBr$ のように、flickering cage を維持できないような小さいイオン、または、flickering cage 中に入ることができない大きなイオンなどは、極小値を示さず、 S_V が負となる。したがって、これらの R_4N^+ イオンの周辺の水は、構造形成的であるが、包接構造を形成しないことで説明している。

以上のように、Wen ら²⁾の考察によると、芳香族第四級アンモニウム塩の S_V が、負であることは、hydrophobic effect の寄与、すなわち、疎水性部分周辺の水構造が、規則性を有することで説明できる。また、 Et_3NBeCl の S_V は、温度の上昇につれて負の小さな値であることは、温度上昇に伴って、水構造の規則性が減少すること

で説明できる。

つぎに図 1～3 の補外値より $\bar{V}_2^0$ を求めた結果と $\bar{V}_2^0$ より $\bar{V}_{2(-)}(Cl^-) = 18.60^{(b)}$ を用いて、 $\bar{V}_{2(+)}$ を計算した結果をそれぞれ表 2 に示す。また $\bar{V}_{2(+)}$ を用いて (4) 式から

$$r = 10^8 \times [(3/4\pi N_A) \bar{V}_{2(+)}^0]^{1/3} \quad (4)$$

N_A : アボガドロ数

有効イオン半径を求め、分子模型 (HGS) および電気伝導度から計算したイオン半径と比較した結果を表 3 に示す。(4) 式から計算したイオン半径は、カチオンの大きさの順序と一致している。

また、25℃の芳香族第四級アンモニウム塩のメチレン基のみかけのモル容積は、 Et_4N と Me_4N との差、 Me_3NBe と Me_3NPh の差および Et_3NBe と Me_3NPh との差から計算でき、それぞれ 14.3 ml/mole、14.9 ml/mole、14.9 ml/mole となった。これらの値は、テトラアルキルアンモニウム塩で計算された値 15.1 ml/mole～16.4 ml/mole とほぼ近似している³⁾。したがって、メチレン基がアンモニウム塩のみかけのモル容積に加法的に寄与していることが推定される。

熱容量変化：溶解による熱容量変化は (5) 式で求めることができる。

$$\partial \Delta H^0 / \partial T = \Delta C_p^0 = \bar{C}_p^0 - C_p \quad (5)$$

ΔH^0 : 溶解熱

ΔC_p^0 : 溶解による熱容量変化

$\bar{C}_p^0$: 部分モル熱容量

C_p : 溶質の熱容量

一般に水和現象を検討するためには、 $\bar{C}_p^0$ を求めるのがよいと思われるが、本実験試料の C_p の値および Cl^- の部分モル熱容量の値が不明であるため、 ΔC_p^0 を求めてその値を部分モル容積の結果と比較して考察する。

まず (5) 式の ΔC_p^0 を求めるために、溶解熱 ΔH を測定した。(Me_4NCl は 0.03, 0.09 mole/kg の濃度、また NH_4Cl , Me_3NBeCl , Et_3NBeCl , Me_2NBeCl は、いずれも 0.03, 0.06, 0.09 mole/kg の濃度での溶解熱を測定した。) その代表的な例を図 4～6 に示す。なお、図中の無限希釈での溶解熱は、濃度零に補外して求めた。

7°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35℃の実験範囲内では、図に示すように、溶解熱と温度の間には、ほぼ直線関係が認められるので、(5) 式より、 ΔC_p^0 を求めた。その結果を表 4 に示す。 NH_4Cl の ΔC_p^0 は負で、これまでに求められた値 $-33.2 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ とほぼ一致している。一方、アンモニウム塩は、 Me_4NCl はほぼ零であるが、その他の塩は、正の大きな値となった。これらの値は、Sarma ら⁷⁾によって求められた Et_4NBr および Et_4NJ の値と近似している。 ΔC_p^0 は、カチオンとアニ

Table 2 Partial molal volume of aromatic quaternary ammonium salts in aqueous solutions at 25℃ (ml/mole)

Salts	$\bar{V}_2^0$	$\bar{V}_{2(+)}^0$
NH_4Cl	35.4	16.8 (17.4)
$(CH_3)_4NCl$	107.2	88.6 ($\begin{smallmatrix} 89.1^{(2)} \\ 88.4^{(9)} \end{smallmatrix}$)
$(C_2H_5)_4NCl$	164.5	145.9 ($\begin{smallmatrix} 149.6^{(2)} \\ 149.3^{(9)} \end{smallmatrix}$)
$C_6H_5N(CH_3)_3Cl$	156.2	137.6
$C_6H_5CH_2N(CH_3)_3Cl$	171.1	152.5
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$	215.8	197.2
$(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2Cl$	237.0	218.4

Table 3 Ionic radii (Å)

Salts	r_v	r_m	r_s
$(CH_3)_4N^+$	3.3	2.5	2.0
$(C_2H_5)_4N^+$	3.9	4.0	
$C_6H_5N(CH_3)_3^+$	3.8	2.3～3.4	
$C_6H_5CH_2N(CH_3)_3^+$	3.9	2.4～3.7	2.9
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3^+$	4.3	3.2～4.2	3.6
$(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2^+$	4.4	2.4～5.8	

r_v : $10^8 \times [(3/4\pi N_A) \bar{V}_{2(+)}^0]^{1/3}$

r_m : Estimated from HGS molecular models as minor-major semiaxes, assuming ellipsoid of revolution.

r_s : $0.820 |Z_i| / \lambda_+^0$ Stokes law radius.

Fig. 4 Plots of heat of solution (ΔH_s) vs. temperature (t) of $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$

conc. of salt
m (mole/kg)
----- 0
—○— 0.03
—●— 0.09

Fig. 5 Plots of heat of solution (ΔH_s) vs. temperature (t) of $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$

conc. of salt
m (mole/kg)
----- 0
—○— 0.03
—●— 0.09

Table 4 Change of heat capacity of aromatic quaternary ammonium salts in aqueous solution.

Salts	$\Delta C_p^\circ \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
NH_4Cl	-35.1
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	31.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$	42.5
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	45.6

Fig. 6 Plots of heat of solution (ΔH_s) vs. temperature (t) of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

conc. of salt
m (mole/kg)
----- 0
—○— 0.03
—●— 0.09

オンの寄与の和であるため、アンモニウムカチオン周辺の水の規則性を直接検討することはできない。しかし、 ΔC_p° が正の大きな値であることは、芳香族第四級アンモニウム塩全体として、水の規則性部分の増大が考えられる。

以上の部分モル容積と熱容量変化は、芳香族第四級アンモニウム塩の疎水性部分周辺の水構造は、規則性を増していることを示唆している。また、 Me_4NCl の CH_3 基を C_6H_5 および $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 基に置換した芳香族第四級アンモニウムカチオン周辺の水構造は Me_4NCl に比して規則性を増していることが推測される。しかし、部分モル容積のみの結果からは、 Et_4NCl の C_2H_5 基を $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 基に置換したアンモニウムカチオンについては、規則性の増大は認められなかった。したがって、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 基の水構造への寄与の程度は、 CH_3 基と C_2H_5 基の間であるように思われる。

4. 総括

以上の実験結果から、つぎのような知見が得られた。

1. みかけのモル容積 ϕ_2 と $\sqrt{c}$ の間に希薄溶液では、直線関係が成立する。しかし、 Me_4NCl および芳香族第四級アンモニウム塩の直線の勾配 S_V は、1:1電解質のDebye-Hückel極限定数1.868(25°C)から背異し、負の値となった。また Et_3NBeCl の S_V は、温度の上昇につれて、負の小さな値となった。これらのことは、芳香族第四級アンモニウム塩の疎水性部分周辺の水構造が規則性を有していること²⁾、で説明できる。

2. 芳香族第四級アンモニウム塩のメチレン基は、その塩のみかけのモル容積に、加成的に寄与していることが推定される。

3. Me_4NCl の ΔC_p° は零であるが、その他の塩は正の大きな値となった。 ΔC_p° の正の大きな値は、芳香族第四級アンモニウム塩の疎水性部分周辺の水構造の規則性の増大で説明できる。

付記：おわりに、本研究について、種々ご検討をいただきました大阪府立大工学部黒木宣彦教授ならびに片山明助教授に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 矢留智津子, 高瀬福巳; 織学誌, **30**, T-30 (1974)
- 2) たとえば, W-Y Wen, S. Saito; *J. Phys. Chem.*, **68**, 2639 (1964)
F. J. Millero, W. D-Hansen; *J. Phys. Chem.*, **72**, 1758 (1968)
B. E. Conway, R. E. Verrall, J. E. Desnoy-ers; *Trans. Faraday. Soc.*, **62**, 2738 (1966)
- 3) たとえば, H. Rüterjans, F. Schreiner, U. Sage, Th. Ackermann; *J. Phys. Chem.*, **73**, 986 (1969)
T. S. Sarma, J. C. Ahluwalia; *Trans. Faraday. Soc.*, **67**, 2528 (1971)
S. Subramaniam, J. C. Ahluwalia; *J. Phys. Chem.*, **72**, 2525 (1968)
- 4) O. Redlich, D. M. Meyer; *Chem. Rev.*, **64**, 221 (1964)
- 5) J. Padova; *J. Chem. Phys.*, **39**, 1552 (1963)
- 6) G. N. Lewis, M. Randall; "Thermodynamics 2nd ed" McGraw-Hill Book comp., New York (1961)
- 7) T. S. Sarma, R. K. Mohanty, J. C. Ahluwalia; *Trans. Faraday. Soc.*, **65**, 2333 (1969)
- 8) W. R. Gilkerson, J. L. Stewart; *J. Phys. Chem.*, **65**, 1465 (1961)

「報 文」編 集 委 員

委員長	中 野 準 三 (東 大)			
委 員	相 坂 登 (織高研)	井 口 正 俊 (織高研)	石 鍋 孝 夫 (東工大)	
	大 江 礼三郎 (東農工大)	木 下 陸肥路 (東農工大)	小 林 茂 雄 (織高研)	
	小見山 二 郎 (東工大)	甲 本 忠 史 (東工大)	酒 井 哲 也 (東工大)	
	須 田 昌 男 (織高研)	中 村 茂 夫 (東 大)	古 畑 研 一 (東工大)	
	馬 越 淳 (蚕糸試)	宮 坂 啓 象 (東工大)	飯 塚 堯 介 (東 大)	
	森 田 全 三 (東農工大)			

繊維学会誌「報文」掲載の別刷代 改定についてのお知らせ

50部	0~1ページ	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
価 格	6,000円	7,000	8,000	9,000	11,000	13,000	15,000	18,000	21,000	25,000	29,000	33,000

(注) (イ) 別刷の注文部数は50部単位です。

(ロ) 料金は上に掲げました通りですが、たとえば100部注文の場合は上記料金の2倍、150部の場合は3倍、200部の場合は4倍となります。

(ハ) この改定は昭和49年2月10日以後に受理した「報文」から適用いたします。