(日本化学会誌, 1980, (8), p.1298~1299)

© 1980 The Chemical Society of Japan

融点降下法および沸点上昇法によるジオキサン 溶液中でのフタルイミドの自己会合

(1980年3月27日受理)

岡原 治男・井阪 清嗣・金田 芳弘・外村 徳三*

1 緒 言

ジオキサンの融点は 11.8°C, 沸点は 101.4°C で, 種々の物質を溶かしやすい性質がある。著者の一人はその性質を利用して, 融点降下法および沸点上昇法を用いてアミド化合物類のジオキサン溶液中での会合を報告したり¹⁾。同法をくり返して, フタルイミドの会合を測った結果を報告する。

2 理論および実験法

既報にあるとおり, 溶質が n 分子の会合平衡が成立するとき, 溶質の濃度を m (重量モル), 会合度を α_n とすれば

$$\Delta T = K_f m [1 - \{\alpha_n(n-1)/n\}] \quad (1)$$

$$\alpha_n = \{n/(n-1)m\} \{(\Delta T_0 - \Delta T)/K_f\} \quad (2)$$

なる式を得る。 K_f は融点降下定数, $\Delta T_0 = K_f m$ は会合を起こさない場合の融点降下度で, 会合定数はつぎのとおりである。

$$K_n = \alpha_n / \{n(1-\alpha_n)^{n-1} m^{n-1}\} \quad (3)$$

沸点上昇法のときは(1)および(2)式中の定数 K_f を K_b (沸点上昇定数)にかえて α_n を求める。

測定法および温度測定にはサーミスターを用いたことは既報のとおりである。

3 結 果

3.1 フタルイミドの会合

フタルイミドは市販特級品を蒸留水から再結晶したものを使用した。ジオキサンの精製は既報にあるとおりである。

測定結果は図1および図2に示した。いずれの図でも直線は溶質が会合しない場合を想定した融点降下または沸点上昇を示し, 実測点が偏差を示し, 会合が起こったことを示している。ここで3分子会合したものとして, 平衡定数を計算するときもつとよい定数を与えた。その値をもとにして, 既報の式によって計算した ΔG (Gibbs 自由エネルギー), ΔH (エンタルピー) および2温度間の ΔS (エントロピー) を表1に示した。

Fig. 1 Freezing point depression of phthalimide dioxane

The straight line in the figure shows the freezing point depression of solution in which solute molecules are assumed not to be associated.

Fig. 2 Boiling point elevation of phthalimide in dioxane

The straight line in the figure shows the boiling point elevation of solution in which solute molecules are assumed not to be associated.

Table 1 Equilibrium constants and thermodynamic quantities of reaction: $3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH})_3$

Temp. (°C)	Equil. const. (mol/kg·solv.) ⁻²	ΔG (J/mol)	ΔS (J/K·mol)	ΔH (J/mol)
11.6	2.17	-1835.38		1039.77
101.4	2.41	-2739.21	10.09	1040.00

* 近畿大学理工学部応用化学科, 577 東大阪市小若江

1) 外村徳三, 岡本克昶, 藤島輝義, 山村 博, 日化, 88, 707 (1966).

2) 外村徳三, 日化, 1978, 1302.

Self-association of Phthalimide in Dioxane Solution Revealed by Cryoscopic and Ebullioscopic Measurements

Haruo OKAHARA, Kiyotsugu ISAKA, Yoshihiro KANEDA
and Tokuzo TONOMURA

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
and Technology, Kinki University; Kowakae,
Higashiosaka-shi 577 Japan*

Self-association of phthalimide in dioxane solution has been studied by cryoscopic and ebullioscopic measurements. Trimer is formed in the solution, its association constants being 2.17 at 11.8°C and 2.41 at 101.4°C. From these data, thermodynamic quantities such as ΔG (Gibbs free energy), ΔS (entropy change) and ΔH (enthalpy change) for this association reaction were calculated.

~~~~~