

ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム電解質 水溶液の沈降電圧測定

平川 廣満・野村 浩康*・川泉 文男*
(受理 昭和62年 5月22日)

MEASUREMENTS OF SEDIMENTATION POTENTIAL IN AQUEOUS SOLUTIONS OF TETRAALKYLAMMONIUM HALIDS

Hiromitsu HIRAKAWA, Hiroyasu NOMURA* and Fumio KAWAIZUMI*

Sedimentation potentials have been measured in aqueous electrolytic solutions of tetraalkylammonium halides at 25°C over the concentration range 0.1 to 0.0003 M. The experimental and calculated values are in positive agreement at low concentrations. From the sedimentation potential measurements obtained and the transfer number at infinite dilution, the over-all partial molar volume of the tetraalkylammonium halides has been split into the individual contributions of the cation and anion, and the single ionic partial molar volumes obtained are compared with those of other workers and discussed. In addition, the values of the sedimentation potential for 4 kinds of tetraalkylammonium bromides are theoretically calculated as a function of concentration.

1. 緒 言

水溶液中の電解質の挙動, 例えばイオンの水和やイオン会合などを論ずるにはまず電解質の部分モル容積や当量伝導度などの物理量を正, 負のイオンの値に分割する必要がある。特に電解質溶液の物性を論ずるのに最も基本的な物理量の一つである部分モル容積の分割については古くから多くの研究によりさまざまな方法が試みられ, 分割の基準の取り方などについてはいくつかの既報にまとめられている。¹⁻²⁾ すなわち, 成分イオンの大きさや溶媒との相互作用が等しいと仮定して基準電解質を選ぶまたは共通のイオンを含む一連の塩の値から外挿して分割の基準を決めるかいずれかの方法がとられている。

これに対し Debye³⁾ が予見し Yeager⁴⁾ が実証した超音波振動電位の測定は陽イオンと陰イオンの体積差に関する知見を与え電解質の部分モル容積を陽, 陰イオンに分割するのに特定の仮定を必要としない方法とし

て Zana⁵⁾ らによって精力的に研究が行われた。Zana らの超音波振動電位の測定は測定周波数が 220kHz と高いところから測定濃度範囲 10^{-4} mole/l から 10^{-2} mole/l にイオン雰囲気による緩和効果が現われ, 超音波振動電位の濃度依存性を定量的に議論するには不向きであり, 測定精度も充分ではなかった。超音波振動電位の測定はその有用性は広く認められてはいるものの, 実験の困難さのために Zana-Yeager⁵⁻⁷⁾ のグループ以外報告は見当たらない。

著者らは Debye-Yeager-Zana らの超音波振動電位の測定とは別に「電解質水溶液に加速度を加えると溶液中に沈降電圧を発生する」という古くから知られている事実⁷⁾ にもとづきその沈降電圧を精度よく測定する方法を開発した。⁸⁾ 著者らの方法では動電型加振器(加振力 10kg 重)を使用し, 振動周波数 100Hz で溶液を振動させ, 溶液中に発生する微小な沈降電圧を交流電位差計で検出するため Yeager-Zana らの超音波振動電位の測定にくらべ測定精度を約 1 桁上げることが出来, これまでこの沈降電圧の測定が電解質の部分モル容積の陽, 陰イオンへの分割に大変有用であること

*名古屋大学工学部

を報告⁹⁾した。さらにこの方法はイオン雰囲気による緩和効果を考慮する必要がなく、沈降電圧の濃度依存性を定量的に議論出来る利点を有している。

近年電解質の部分モル溶積の陽、陰イオンの分割の基準として出来るだけ大きくかつ対称性のよい陽、陰両イオンの一対 Bu_4NBP_4 や Ph_4AsBP_4 などが基準物質として用いられている。¹⁰⁾

本研究では一連のテトラアルキルアンモニウム塩 (TAA) 6 種類の沈降電圧を測定し、これらイオンの陽、陰イオンへの分割の基準としての妥当性を検討した。さらに ATT については Zana らの既報¹¹⁾の結果と比較すると共に得られた沈降電圧の濃度依存性についても検討を加えた。

2. 実 験

2.1 試 薬

テトラアルキルアンモニウム塩, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ および $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ の試薬は東京化成 (株), 一級を使用した。

2.2 調 製

上記で述べた試薬の電解質水溶液を調製するため精

製水は水道水を純水装置 (岩城ガラス, STILL-2) で沸騰させて精製した蒸留水を再びイオン交換樹脂 (オルガノ, MO-1) で精製し, 比抵抗が $500 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})$ 以上のものを使用した。まず電子天秤 (アーンスト・ハンセン商会, type 106) で計量した 0.01 モルの試薬をメスシリンダーで 100cc, 0.1 モルの電解質水溶液を調製し, この溶液を順次精製水で薄めて 0.1 ~ 0.0003 (M) の溶液を試薬瓶に用意した。このときの室内の温度は 25°C であった。

2.3 装置および測定方法

調製した 6 種類のハロゲン化 TAA の電解質水溶液を沈降電圧発生¹²⁾を使用し (振動周波数 100Hz, 加速度振幅 0.075cm) 振動させ溶液中に発生する沈降電圧は交流電位差計法により室温 25°C で測定を行った。

3. 測定結果

2.3 で測定した結果を図 1 に示す。図 1 に示すように各ハロゲン化 TAA 電解質の沈降電圧は 0.1 M と濃度の高いところでは発生電圧は小さいが、濃度が低くなるに従い大きくなり、濃度がかなり低い 0.001 ~ 0.0003 M で一定値に収束 (これを沈降電圧という) し、沈降電圧は計算値に限りなく近づくことがわかる。こ

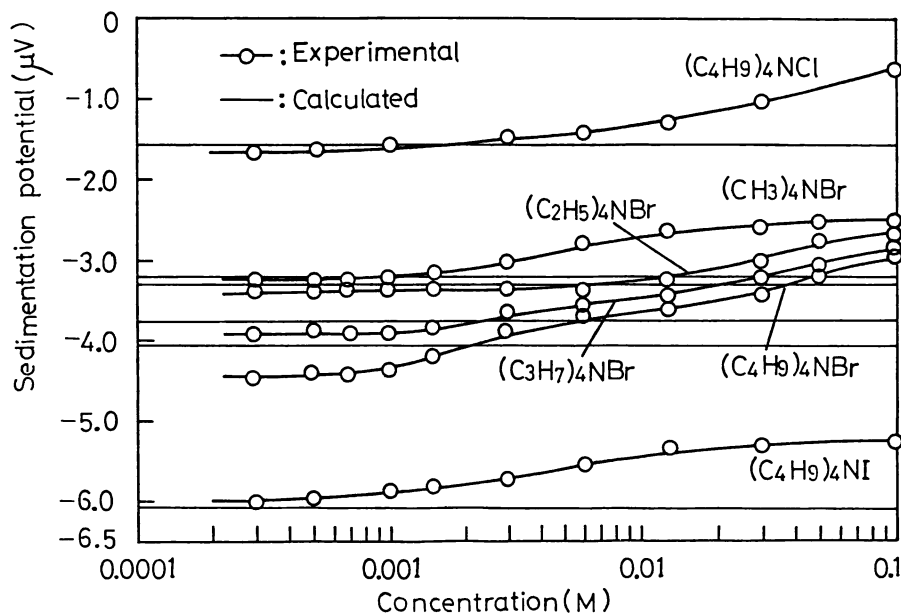


Fig. 1 Sedimentation potential for tetraalkylammonium halide solutions as a function of concentration.

こで図1中に示す各電解質の計算値(実線で示す)は無限希釈溶液での、後節で示す(1)式より求めた沈降電圧である。このように、ハロゲン化TAA電解質水溶液の濃度に対する沈降電圧の変化は既に報告したハロゲン化アルカリ電解質¹²⁾、1-1価、1-2価、および2-1価⁹⁾電解質の測定結果とほぼ同じ傾向を示した。しかし、R. Zana¹¹⁾らの振動電位測定では(C₄H₉)₄NClと(C₄H₉)₄NIの測定値が計算値とかなりのずれを示していた。しかも(C₄H₉)₄NIの振動電位は濃度に対する依存性がみられず濃度が低いところでは発生電圧は減少傾向を示した。また(C₄H₉)₄NClでは濃度の低いところで一定値に収束する傾向がみられなかった。

ところで、既に報告したハロゲン化アルカリ電解質¹²⁾、1-1価、1-2価および2-1価電解質⁹⁾では陽、陰イオンの分子量を比較し陽イオンの分子量が陰イオンのそれに比べ大きいと正、小さいと負の電圧をそれぞれ発生した。しかし、ハロゲン化TAA電解質ではテトラアルキルアンモニウムイオン、(CH₃)₄N⁺、(C₂H₅)₄N⁺、(C₃H₇)₄N⁺および(C₄H₉)₄N⁺の各分子量が陰イオン、Br⁻、Cl⁻およびI⁻の各分子量に比べはるかに大きいのに負の電圧をそれぞれ発生した。このように、ハロゲン化TAA電解質のようなイオン半径の大きな化合物ではハロゲン化アルカリ化合物電解質の法則が摘要出来ないようである。このことは陽、陰イオンの分子量の差がハロゲン化アルカリ電解質などに比べ途方もなく大きいこと、陰イオンの輸率 t_- の大きさが陽イオンの輸率 t_+ の約2~4倍と大きいことおよび次節で述べる陽イオンの部分モル溶積が陰イオンのその約3~16倍と大きいことが原因として考えられる。さらにTAAイオンが疎水性を有してい

ることも大きく影響していると思われる。

4. 各電解質の部分モル溶積の分割

一般に二種類の陽、陰イオンから成る電解質水溶液を振動させると、溶液中に発生する沈降電圧 V は次式で与えられる。^{5,9)}

$$V = 1.015 \times 10^{-6} [t_+ (m_+ - \bar{V}_+^0 \rho) - t_- (m_- - \bar{V}_-^0 \rho)] x_0 \quad (1)$$

ただし、 t_{\pm} :陽、陰イオンの輸率、 m_{\pm} :陽、陰イオンの分子量(g)、 \bar{V}_{\pm}^0 :陽、陰イオンの部分モル溶積(cm³/mol)、 ρ :溶液の密度、 x_0 :加速度振幅(0.075cm)また電解質の部分モル溶積 \bar{V}_2^0 は次式が成立つ。^{5,6)}

$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}_+^0 + \bar{V}_-^0 \quad (2)$$

(1)式に前節で測定した沈降電圧 V を代入し、各ハロゲン化TAA電解質の部分モル容積 \bar{V}_2^0 はMillero¹⁾の値を(2)式に代入して陽、陰イオンの部分モル容積、 \bar{V}_+^0 、 \bar{V}_-^0 を求めた。

この計算結果を表1に示す。

5. 考 察

5.1 イオンの部分モル容積

各ハロゲン化TAA電解質の部分モル容積、 \bar{V}_2^0 を分割して得られた陽、陰イオンの部分モル容積、 \bar{V}_+^0 、 \bar{V}_-^0 (cm³/mol)を他の研究者^{1,11)}により報告されている値と比較したものを表2に示す。

表2で著者の(C₄H₉)₄N⁺、Br⁻およびCl⁻イオンの部分モル容積は表1に示す(C₄H₉)₄N⁺、Br⁻およびCl⁻イオンの部分モル容積の平均値である。また、電解質の部分モル溶積を分割する場合基準となる無限

Table 1 Sedimentation potential (S. P.) for tetraalkylammonium halides and calculated ionic partial molal volume (cm³/mol) of cations and anions at infinite dilutite and 25°C

Salts	S. P. (μV)	t_+	t_-	$\bar{V}_2^{12)}$	\bar{V}_+^0	\bar{V}_-^0
(CH ₃) ₄ NBr	-3.24	0.365	0.635	114.24	88.5	25.3
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	-3.33	0.295	0.705	174.73	148.3	25.4
(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-3.95	0.231	0.769	239.98	215.7	23.3
(C ₄ H ₉) ₄ NBr	-4.45	0.200	0.800	301.13	286.5	18.5
(C ₄ H ₉) ₄ NCl	-1.60	0.204	0.796	294.3	277.66	16.64
(C ₄ H ₉) ₄ NI	-6.10	0.202	0.798	313.53	276.66	36.87

Table 2 Comparison of values for ionic partial molar volumes (cm^3/mol) determined by other methods

Ions	Present values ($H^+ = -3.08$)	Millero ¹²⁾ ($H^+ = -5.0$)	Z-Y ¹¹⁾ ($H^+ = -5.4$)
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	88.5	85.57	84.3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	148.3	144.12	144.6
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	215.7	209.44	210.0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	280.3	270.66	271.8
Br^-	23.13	29.71	30.2
Cl^-	16.64	22.83	23.7
I^-	36.87	41.22	41.4

希釈での水素イオン H^+ の部分モル容積, $\bar{V}_{H^+}^0$ (cm^3/mol) はハロゲン化アルカリ電解質¹⁰⁾, それ以外の 1-1 価および 1-2 価電解質⁹⁾ の沈降電圧測定から得られた水素イオンの部分モル容積の平均値を示す。

表 2 より著者と Millero および Z-Y らの間に, 各イオンの部分モル容積の基準となる水素イオンの部分モル容積, $\bar{V}_{H^+}^0$ の値が -3.08 , -5.0 および -5.4 (cm^3/mol) とそれぞれ異なるため比較することは出来ない。しかし単純に大きさだけを較べると, テトラアルキルアンモニウムイオンでは著者の値は Millero と Z-Y らの値にくらべ大きく約 $3 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の差がみられる。陰イオン, Br^- , Cl^- および I^- については著者の値は Millero および Z-Y らの値よりやや小さく約 $4 \sim 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の差がある。

つぎに表 2 に示す TAA イオンの部分モル容積と各イオンの分子量との関係を調べた。結果を図 2 に示す。図 2 に示すように各イオンの部分モル容積が各イオンの分子量に対して直線上に変化することが解る。一方, イオンの部分モル容積, \bar{V}_i はイオン半径, R_i との間に次の関係が成立つ。¹¹⁾

$$\bar{V}_i = AR_i^3 - B/R_i \quad (3)$$

ただし, A , B は定数

この場合, イオン半径の大きい TAA イオンでは $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ イオンをのぞき B/R_i 項は無視できる。¹¹⁾

(3)式が成立つかどうかを確かめるため, 各 TAA イオンの半径¹⁵⁾, R_i と各イオンの部分モル容積, \bar{V}_i^0 との関係を調べた。結果を図 3 に示す。図 3 から各イオンの部分モル容積はイオン半径の三乗に対し直線上を

変化することがわかる。しかし, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ イオンの部分モル容積はこの直線上になく直線からやや下方にある。上記で $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ イオンだけは(3)次の第 2 項, B/R_i が無視出来ないことを述べたが, 図 3 からこのことが確かめられた。この理由として溶媒の電氣的ひずみが原因していると考えられているが¹¹⁾, このことについてはさらに検討する必要がある。図 3 に示す直線から求めた定数 A の値は, $A = 2.33 (\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{\AA}^3)$

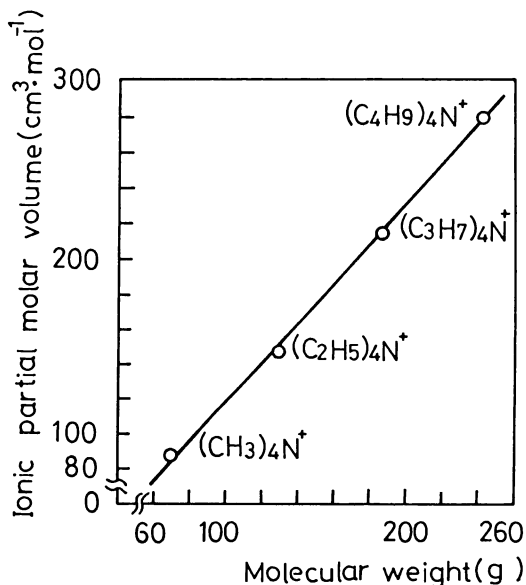


Fig. 2 Dependence of ionic partial molar volume on molecular weight for tetraalkylammonium ions.

となった。この値は F. Kawaizumi⁶⁾ らの $A = 2.38$ ($\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{\AA}^3$), R. Zana¹¹⁾ らの $A = 2.30$ ($\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{\AA}^3$) とほとんど同じ値が得られた。

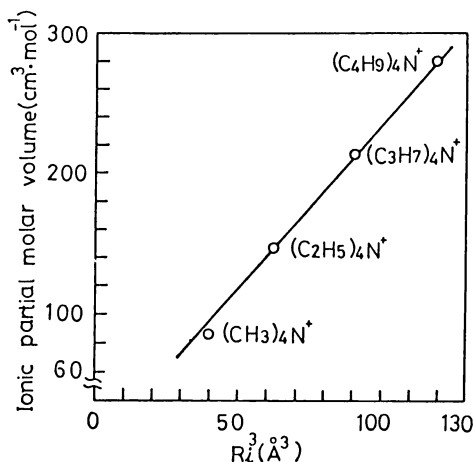


Fig. 3 Dependence of ionic partial molar volume on cube of intrinsic radii (R_i) for tetraalkylammonium ions.

5. 2 沈降電圧の濃度依存性

沈降電圧, V は前節で述べたように(1)式で表わされる。この場合, (1)式中の輸率 t_+ , t_- , イオンの部分モル容積, \bar{V}_+ , \bar{V}_- および溶液の密度 ρ は濃度 c の関数として次のように表わすことができる。^{1, 16)}

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{\lambda_+^0 - \frac{1}{2} B_2 \sqrt{c/(1+ka)}}{\Lambda^0 - B_2 \sqrt{c/(1+ka)}} \\ t_- &= 1 - t_+ \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ただし, λ_+^0 : 陽イオンの無限希釈溶液での当量伝導度, Λ^0 : 無限希釈溶液での電解質の当量伝導度, a : イオン半径, B_2 : 定数

温度が 25°C で 1-1 価電解質では $B_2 \approx 60.65$, $ka = 0.329/a\sqrt{c}$ と考えてよい。

$$\left. \begin{aligned} \bar{V}_+ &= \bar{V}_+^0 + \frac{3}{4} S_v c^{1/2} \\ \bar{V}_- &= \bar{V}_-^0 + \frac{3}{4} S_v c^{1/2} \\ \bar{V}_2 &= \bar{V}_+ + \bar{V}_- \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ただし, \bar{V}_+^0 : 無限希釈溶液での陽イオンの部分モル容積, \bar{V}_-^0 : 無限希釈溶液での陰イオンの部分モル容積, \bar{V}_2 : 電解質の部分モル容積, S_v : 電解質のタイプと電荷によって決まる定数, 25°C , 1-1 価電解質では $S_v \approx 1.868$ である。

$$\rho = \rho^0 + \frac{M - \rho^0 \phi_v^0}{1000} c - \frac{S_v \rho^0}{1000} c^{3/2} \quad (6)$$

ただし, ϕ_v^0 : 無限希釈溶液での電解質の部分モル容積で, $\phi_v^0 = \bar{V}_2^0$ である。 ρ^0 : 純水の密度で, $\rho^0 = 0.9970$, M : 電解質の分子量

電解質水溶液の濃度 c を高い方から低い方へ薄くしていったとき, 輸率 t_+ , t_- , イオンの部分モル容積 \bar{V}_+ , \bar{V}_- および密度 ρ が(4), (5), (6)式でそれぞれ表わされるため沈降電圧 V は濃度 c により変化することになる。

溶液の濃度を $0.05 \sim 0.0001\text{M}$ まで薄めたとき, 沈降電圧がどのように変化するかを計算した。この計算結果を図 4 に示す。図 4 から濃度を 0.05M から 0.0001M まで変化させたとき, 沈降電圧は濃度の低下とともにそ

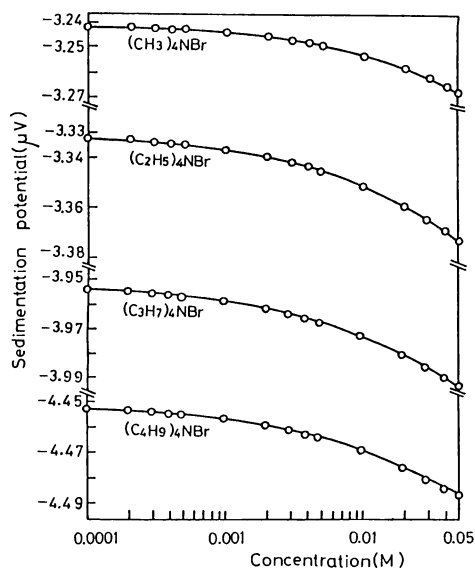


Fig. 4 Calculated values of sedimentation potential against molality M for tetraalkylammonium bromides at 25°C .

の大きさが減少し, 0.0001M ではほぼ一定値に収束することがわかる。しかし, 濃度の低下に従い沈降電圧が減少することは, 沈降電圧の測定結果とは合致しない。また濃度の高い 0.05M と低い 0.0001M での沈降電圧の計算値にあまり差が見られないことから, 直ちに沈降電圧の濃度依存性を論ずることは出来ないようである。

これらは今回の計算結果が少ないことが原因とも考えられ, ハロゲン化 TAA 以外のハロゲン化アルカリ,

1-2, 2-1 および 2-2 価電解質について同様の計算を行い, その結果から結論を出したい。

6. 結 論

沈降電圧発生装置を使用してハロゲン化 TAA 電解質水溶液の沈降電圧を測定した。得られた沈降電圧と輸率から TAA 電解質の部分モル容積を分割し, 陽, 陰イオンの部分モル容積を求めた。この結果, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ および $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ イオンの部分モル容積はそれぞれ, 88.5, 148.3, 215.7 および 280.3 (cm^3/mol) が得られた。これらの値を他の手法により求められた値と比べ, 検討を加えた。この結果, 著者らの開発した沈降電圧発生装置を使用し, 電解質の沈降電圧を測定すればその値から電解質の部分モル容積を陽, 陰イオンの部分モル容積に分割出来ることが確かめられた。また, 沈降電圧が濃度によりどのように変化するかを理論的に計算した結果, 濃度による沈降電圧の変化は見られるものの, その変化の割合が小さいことおよび濃度の低下とともに沈降電圧が減少することなど沈降電圧の測定値と合致しないこともわかった。このことについてはさらに検討しなければならぬことを述べた。

謝 辞

本研究を遂行するに当り有益な助言や激励をいただく本学教授武石泰亮博士に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) F. J. Millero, "Water and Aqueous Solution", Wiley Interscience Pub., New York, ed., 1972, p. 565.
- 2) Couway, "Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics," Elsevier Scientific Publ., Amsterdam-oxford-New York, 12 ad ed., 1981, p. 342.
- 3) P. Debye, J. Chem. Phys., 1, 13 (1933).
- 4) E. Yeager, J. Bugosh, F. Hovorka and J. Mccavthy, J. Chem., 17, 411 (1949).
- 5) R. Zana and E. Yeager, J. Phys. Chem., 71, 521 (1976).
- 6) F. kawaizumi and R. Zana, J. Phys. Chem., 78, 627 (1974).
- 7) T. Des Coudress, Ann. Phys., 49, 284 (1893), 55, 213 (1895), 57, 232 (1896).
- 8) 武石泰亮, 平川廣満, 電子通信学会論文誌, 55, 580 (1972).
- 9) 平川廣満, 応用物理, 54, 1095 (1985).
- 10) F. J. Millero, J. Phys. Chem., 75, 280 (1971).
- 11) R. Zana and E. Yeager, J. Phys. Chem., 71, 4241 (1967).
- 12) 平川廣満, 武石泰亮, 応用物理, 52, 619 (1983).
- 13) K. Takaizumi and T. Wakabayashi, J. Solution Chem., 9, 890 (1980).
- 14) 平川廣満, 電気化学, 52, 331 (1984).
- 15) R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solution," Butterworths, Scientific Publ., London, 2nd ed., 1959, p. 25.
- 16) R. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solution," Butterworths, London, 2nd ed., 5th printing, 1959, p. 155.