

テトラフェニルボロンナトリウム塩，塩化テトラフェニルホスホニウム電解質水溶液の沈降電圧測定

平 川 広 満
(受理 昭和61年5月31日)

MEASUREMENT OF SEDIMENTATION POTENTIAL IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM TETRAPHENYLBORIDE AND TETRAPHENYLPHOSPHONIUM CHLORIDE

Hiromitsu HIRAKAWA

The sedimentation potentials in aqueous solutions of sodium tetraphenylboride (NaPh_4B) and terphenylphonium chloride (Ph_4PCl) were measured at 25°C over a concentration range of $0.1 \sim 0.001 \text{ N}$. From the potentials obtained and transference numbers at infinite dilution, the over-all partial molal volume of electrolyte at infinite dilution has been split into the individual contributions of the cations and anions, and the single ionic partial molal volumes obtained were compared with that of Millero's values and discussed.

1. 緒 論

最近，テトラフェニルボロンナトリウム塩 (NaPh_4B)，塩化テトラフェニルホスホニウム ($[\text{Ph}_4\text{P}] \cdot \text{Cl}$) はイオン-イオン間，イオン-溶媒間の相互作用を明らかにするため，電解質の部分モル容積を正，負イオンに分割する手段として議論されている¹⁻³⁾。たとえば，各イオンの部分モル容積の比が結晶状態のそれぞれに対応する Stokes の半径比あるいは差に等しくおく方法，および各イオンの部分モル容積の比がそれぞれに対応する van der Waals の体積比に等しくおく方法がそれぞれ提案されている⁴⁾。しかしこれらは電解質水溶液中でのイオンの部分モル容積を結晶状態でのイオン半径から求めようとするもので，電解質が水溶液中に溶けている状態から直接求めるものではない。

著者は NaPh_4B ， $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ を分割し，正，負イオンの部分モル容積を求める場合，これら電解質水溶液を沈降電圧発生装置により振動させ，溶液中に発生する沈降電圧を $\pm 0.07\mu\text{V}$ の高精度で測定した。この測定値から各イオンの部分モル容積を求め，得られた値を他の方法により求めた値と比較し検討を加えて

いる。

2. 実験と測定結果

試薬 NaPh_4B と $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ は市販の半井化学薬(株)社の一級を使用した。精製水はまず水道水を岩城ガラス(株)社の純水装置 STILL-2 で沸騰させて作った蒸留水を再びオルガノ(株)社のイオン交換樹脂で精製し，比抵抗が $500 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})$ 以上の精製水を用いた。上記で述べた精製水 100 cc に電子天秤で計量した 0.1 モル量の試薬を溶かし，0.1 モルの電解質水溶液を作り，この溶液を基にして 0.1 ~ 0.001 N までの溶液を作った。出来上がった各電解質水溶液を測定容器に封入して沈降電圧発生装置⁵⁾により 100 Hz，加速度振幅 1.5 mm (p-p) で振動させた。このとき溶液中に発生する沈降電圧を交流電位差計法により測定を行った。このとき測定は室温 (25°C) で測定した。この結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 に示すように，測定値は既に報告した⁶⁾ハロゲン化アルカリ電解質水溶液の溶液の濃度に対する沈降電圧変化はほぼ同じであるが，測定値の符号が正負逆になっている。即ちハロゲン化アルカリ電解質溶液では陽，陰イオンの原子量を比較し，陽イオンの原子量が陰イオ

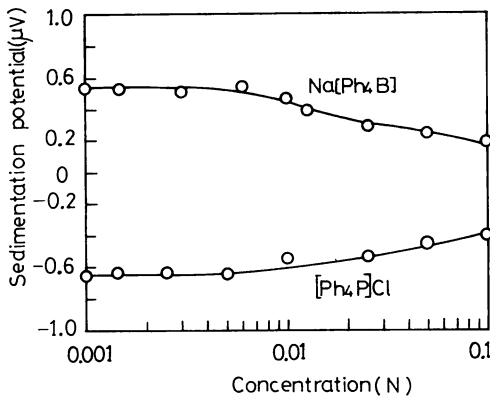


Fig.1 Sedimentation potential for Na[Ph₄B] and [Ph₄P]Cl as a function of concentration.

ンのそれに較べ大きいと正、逆であれば負の電圧をそれぞれ発生した。しかし、Na⁺の原子量が [Ph₄B]⁻のそれよりはるかに小さいのに正の電圧、[Ph₄P]⁺の原子量が Cl⁻のそれより大きいのに負の電圧をそれぞれ発生している。このように有機化合物ではハロゲン化アルカリ電解質の法則が摘要出来ないようである。このことは Na [Ph₄B] の場合、陰イオン [Ph₄B]⁻の原子量が陽イオン Na⁺のそれの約 14 倍、[Ph₄P] Cl の場合、陽イオン [Ph₄P]⁺の原子量が陰イオン Cl⁻のそれの約 10 倍と途方もなく大きいことも原因の一つと考えられる。さらに後で述べるように、[Ph₄B]⁻イオン、[Ph₄P]⁺イオンの部分モル容積がそれぞれ Na⁺、Cl⁻イオンの部分モル容積の何倍もの大きさになっていることと、ハロゲン化アルカリ電解質にない有機化合物の hydrohobic な水和域をもつことが正、負電圧の逆転につながっていると考えられる。

3. 無限希釈溶液でのイオンの部分モル容積

前節で測定した Na[Ph₄B]、[Ph₄P]Cl の沈降電圧と、イオンの輸率から、これら電解質の部分モル容積 \bar{V}_2^0 を正、負イオン \bar{V}_+ 、 \bar{V}_- に分割した場合、 \bar{V}_+ 、 \bar{V}_- の値を次に求める。電解質水溶液を振動周波数 100 Hz で振動させたとき、溶液中に発生する沈降電圧 V は次式で表される⁵⁻⁷⁾。

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

ただし、 x_0 : 加速度振幅、 t_{\pm} : 輸率、 z_{\pm} : イオンの価数、 m_{\pm} : イオンの原子量、 \bar{V}_{\pm} : イオンの部分モ

ル容積、 ρ : 密度 (0.9970 であり、1 と考える)。

Fig. 1 から Na [Ph₄B]、[Ph₄P] Cl の沈降電圧 V はそれぞれ、0.54 μV、-0.61 μV に収束することが解る。まず Na [Ph₄B] の陽、陰イオンの輸率 t_+ 、 t_- を求める。

Na [Ph₄B] の当量導電率 $\Lambda_0 = 69.94^{8)}$ であり、陽イオン Na⁺の $\lambda_+ = 50.1^{9)}$ だから、

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{50.1}{69.94} \doteq 0.716 \quad \dots(2)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{19.84}{69.94} \doteq 0.284$$

(1) 式に沈降電圧 $V = 0.54 \mu V$ 、 $x_0 = 0.075 \text{ cm}$ 、 $m_+ = 22.99 \text{ g}$ 、 $m_- = 321.32 \text{ g}$ および (2) 式の t_+ 、 t_- を代入して Na [Ph₄B] の部分モル容積 $\bar{V}_2^0 = 276.41^{10)}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) を陽、陰イオンの部分モル容積 \bar{V}_+ 、 \bar{V}_- にそれぞれ分割すると

$$\bar{V}_+ = -3.41 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}), \bar{V}_- = 279.82 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

が得られる。同様に、[Ph₄P] Cl の部分モル容積を分割する。[Ph₄P] Cl の当量導電率 $\Lambda_0 = 96.3^{11)}$ 、Cl⁻イオンの $\lambda_- = 76.35^{9)}$ だから、[Ph₄P]⁺イオンの $\lambda_+ = 19.95$ である。故に、

$$t_+ \doteq 0.207, t_- \doteq 0.793 \quad \dots(3)$$

(1) 式に $V = -0.61 \mu V$ 、 $m_+ = 341.49 \text{ g}$ 、 $m_- = 35.45 \text{ g}$ 、 $x_0 = 0.075 \text{ cm}$ および (3) 式を代入して、[Ph₄P] Cl の部分モル容積 $\bar{V}_2^0 = 310.9^{12)}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) を陽、陰イオンに分割すると

$$\bar{V}_+ = 297.15 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}), \bar{V}_- = 13.75 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

が得られる。

4. 考 察

3 節で得られた [Ph₄B]⁻イオン、[Ph₄P]⁺イオン、Na⁺および Cl⁻イオンの部分モル容積をそれぞれ、Millero¹³⁾の値と比較したものを Table 1 に示す。

Table 1 で著者の水素イオン H⁺の部分モル容積は既に報告¹⁴⁾したハロゲン化アルカリ電解質の沈降電圧から求めた水素イオンの部分モル容積の平均値である。

Millero の値は H⁺ = 0 を基準とした各イオンの部分モル容積である。Na [Ph₄B] の部分モル容積 \bar{V}_2^0 を正、負イオンに分割したとき Na⁺イオンの部分モル容積 $\bar{V}_{\text{Na}^+}^0$ が [Ph₄B]⁻イオンの部分モル容積に大きく関係してくる。著者は Na⁺イオンの部分モル容積 \bar{V}_{Na^+} は $\bar{V}_{\text{Na}^+}^0 = -3.41 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ としたが、Millero のそれは $\bar{V}_{\text{Na}^+}^0 = -1.21 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ である。その他多

Table 1 Comparison of values for ionic partial molal volumes ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) at infinite dilution at 25°C.

Ion	Present value ($H^+ = -3.08$)	Millero ($H^+ = 0$)
Na^+	-3.41	-1.21
$[\text{Ph}_4\text{B}]^-$	279.82	277.62
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+$	297.15	287.4 ⁽²⁾
Cl^-	13.75	17.83

くの研究者により報告⁷⁾された Na^+ イオンの部分モル容積は測定方法により、 $\bar{V}_{\text{Na}^+} = -1.7 \sim -8.7$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) と様々に異なる。このため、 $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ イオンの部分モル容積も様々な値が予想されるが、Millero の値以外 $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ イオンの部分モル容積の報告はあまり見当たらない。このため $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ イオンの部分モル容積の評価は避けたい。次に $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ イオンの部分モル容積は 297.15 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) である。また Cl^- イオンの部分モル容積 \bar{V}_{Cl^-} は $\bar{V}_{\text{Cl}^-} = 17.41$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) となり、Millero の値にほぼ等しくなる。さらに Na^+ 、 $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ 、 $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ 、および Cl^- 各イオンの部分モル容積と各イオンの結晶半径^{4,15)} の関係を調べた。この関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すように、各イオンの結晶半径の三乗に対するイオンの部分モル容積は直線上を変化することが明らかになった。なお Fig. 2 に示す各イオンの部分モル容積が左右端に偏っているためすでに測定したもののうち直線の間にくるかなり大きなイオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を選んで図に書き入れた。

5. まとめ

$\text{Na}[\text{Ph}_4\text{B}]$ 、 $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ の各電解質水溶液を沈降電圧発生装置により振動させ、溶液中に発生する沈降電圧を測定し、それぞれ $0.54\mu\text{V}$ 、 $-0.61\mu\text{V}$ を得た。この測定値を各イオンの輸率から電解質の部分モル容積を分割し、正、負イオンの部分モル容積を求めた。この結果 $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ 、 $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ 各イオンの部分モル容積はそれぞれ、 279.82 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)、 297.15 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) が得られた。また各イオンの結晶半径とイオンの部分モル容積の間に比例関係が成立つことを明らかにした。

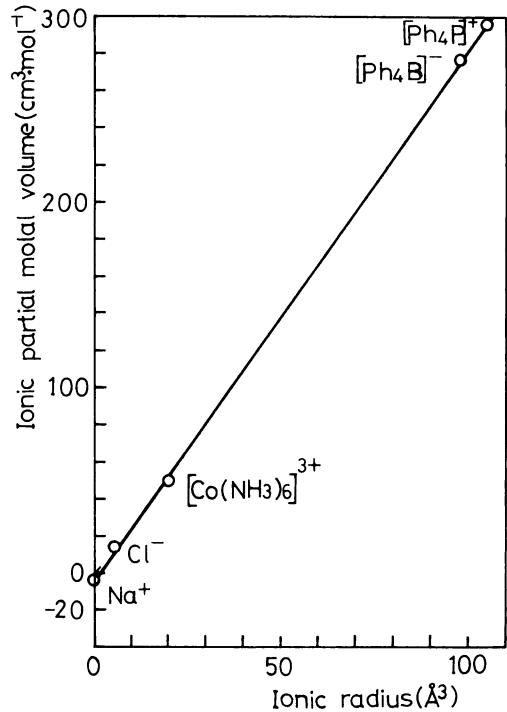


Fig.2 Dependence of ionic partial molal volume on the crystallographic radii for cations and anions.

謝 辞

本研究を進めるに当たり、有益な助言や御指導及び関連論文の提供を載いた名古屋大学工学部教授 野村浩康博士、同大助教授 川泉文男博士に深謝の意を表します。また本論文は第8回溶液化学シンポジウム講演予稿集、中尾・香田他(名大・工): 4 E 14 (p.86)の一部を参考にした。ここに記して両氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) F. J. Millero, Chem. Rev., in press.
- 2) F. J. Millero in "A Treatise on Skin", VOL. I, H. R. Elden, ed., Interscience, New York, N. Y., 1971, Chapter 11.
- 3) F. J. Millero in "Structure and Transport Processes in Water and Aqueous Solutions", R. A. Hourne, ed., Interscience, New York, N. Y., 1971, Chapter 15.
- 4) F. J. Millero, J. Phys.Chem., 75, 280 (1971).
- 5) 平川, 応用物理, 54, 1095 (1985).

- 6) 平川, 武石, 応用物理, 52, 619 (1983).
- 7) R. Zana and E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, 71, 521 (1967).
- 8) J. F. Skinner and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1882 (1964).
- 9) 日本化学会編, 化学便覧Ⅱ, 新版 (丸善, 1958) p. 460.
- 10) F. J. Millero, *J. Chem. Eng. Data*, 15, 562 (1970).
- 11) G. Kalfoglow and L. H. Bowen, *J. Phys. Chem.*, 73, 2728 (1969).
- 12) K. Takaizumi and L.T. Wakabayashi, *J. Solution Chem.*, 9, (1980).
- 13) F. J. Millero, in *Water and Aqueous solutions*, R. A. Horne, ed. (Wiley-Interscience, New York, 1972), Chapter 13.
- 14) 平川, 電気化学および工業物理化学, 52, 331 (1984).
- 15) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1960).