

琉球大学学術リポジトリ

25°Cの水-n-プロパノール混合溶媒中におけるテトラエチルアンモニウムハロゲン化塩の電気伝導度のふるまい

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2008-12-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 嘉陽, 進, 上原, 與盛, Kayo, Susumu, Uehara, Yosei メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/8331

25°Cの水-n-プロパノール混合溶媒中におけるテトラエチルアンモニウムハロゲン化塩の電気伝導度のふるまい

嘉陽 進*, 上原 與盛*

Conductance Behavior of Tetraethylammonium Halides in Water-n-PrOH mixture at 25°C

Susumu KAYŌ • Yosei UEHARA

Summary

The conductance of Tetraethylammonium Halides in the vicinity of azeotropic mixture of water and n-PrOH was measured at 25°C. The results were analyzed by using Fuoss-Onsager conductance equation and Walden's equation, and discussed from the point of view of solvent structure.

In the vicinity of azeotropic mixture, conductance behavior of $(Et_4N)^+$, which is considered to have hydrophobic interaction with solvent is quite different from those of Cl^- , Br^- , I^- which are considered to have ionic interaction with solvent. The Stokes' radius of $(Et_4N)^+$ becomes maximum in the azeotropic mixture, while those of Cl^- , Br^- show minima, but Stokes' radius of I^- appears to be rather small maximum in the mixture.

From the data about the ionic conductance and Stokes' radius of $(Et_4N)^+$, it is considered that the hydrophobic interaction increases in the vicinity of Water-n-PrOH mixture (n-PrOH: 10.72 mol%).

In the Water-n-PrOH mixture, the partial molar volume and mixing heat become minimum values at the region of 5 to 7 mol% of n-PrOH concentration. Therefore at this region, the alcohol molecule will go into the cavity of water structure. When the alcohol concentration increases above this region, the water structure will be broken down and produce new hydrogen bond of water-alcohol, at the same time, water molecules which have less hydrogen bond will be produced those water molecules will make hydrophobic interaction with $(Et_4N)^+$. In the vicinity of azeotropic

mixture, those water molecules will be maximum in number. Above this region, therefore, as increasing n -PrOH concentration, the number of those molecules will decrease and hydrogen bond between water and n -PrOH will be increasing in the region investigated here.

1. 序 論

イオン-溶媒相互作用については、Fuoss らによって電気伝導度の理論式が導かれて以来、水、非水溶媒、及びそれ等の混合溶媒中での研究が伝導度パラメータ（極限当量伝導度： Λ_0 、イオンサイズパラメーター： a 、会合定数： K ）を使って盛んに行なわれてきた。^{1,2)}

イオンと溶媒との相互作用がイオンの表面電荷密度や溶媒の誘電率だけでなく溶媒構造そのものにも深いかかわりを持っているであろうことは、例えば、 Br^- と I^- の電気伝導度が水溶液中では Br^- が I^- よりも大きく、アルコール溶媒中では逆になることからもうなづける。

Fuoss 等の伝導度式から得られる伝導度パラメーターを使って解析すると、上記のことがより明らかになる。

Hawes等は、 $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶媒系での KCl と CsCl の伝導度を測定し EtOH 60mol%付近に λ_i^0 （極限イオン当量伝導度）が極小値を持つことを示した。³⁾

また、Evans等は、等誘電率を持ったアセトンと n -PrOHの各溶媒、及びそれらの混合溶媒でのハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の伝導度を測定し、Fuossの式でデータを解析して次のような結果を得ている。^{4,5)} Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- の各テトラアルキルアンモニウム塩について、 n -PrOH 溶媒中ではイオン半径が大きくなると会合定数も大きくなるが、アセトン中ではイオン半径が大きくなると会合定数は小さくなり逆の傾向を示す。また、混合溶媒中では会合定数が Cl^- 塩の場合、アセトン 0.4 mol 分率、 Br^- 塩の場合、0.6 mol 分率、 I^- 塩の場合、0.8 mol 分率のところそれぞれ極小になる。

更に、Coplan等は、等誘電率混合溶媒中での Stokes 半径が溶媒構造と深いかかわりのあることを示している。⁶⁾

そこで、著者等はイオンと溶媒が溶媒構造の変化に伴ってどのような特異的な相互作用をしているのかを見るために25℃での n -PrOH- H_2O 混合溶媒液における tetraethylammonium chloride, tetraethylammonium bromide, tetraethylammonium iodide の伝導度を測定した。

一般に、 $\text{alcohol}-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶媒系では任意の誘電率を持つ混合溶媒を手軽に調製できること、モル容積、混合熱、粘度が物性上の特異性を示すことで興味がある。

今回は、 n -PrOH- H_2O 混合溶媒の共沸点付近の組成を持つ混合溶媒中でのイオンと溶媒の相互作用について調べた。溶質に tetraethylammonium halides を用いたのはそれが非水、混合溶媒に比較的良く溶けることと tetraethylammonium イオンが溶媒とのイオン性相互作用が弱い（表面電荷密度が非常に小さい）のでハロゲンイオンの溶媒との相互作用をより明らかにすることができると思われたためである。

測定結果はすべてFuoss等の伝導度式、会合定数の式、及びWaldenの式を用いて解析された。

2. 試料の調製と実験法

1 試料の精製及び調製

Et_4NCl の精製

Et_4NCl (特級試薬, 東京化成工業株式会社) は極めて潮解性が強いので精製せずに25gを25

oml の伝導度用水に溶解し Stock solution として使用した。

Et₄NBr の精製

Et₄NBr (特級試薬, 東京化成工業株式会社) を少量のメタノールに溶解し, エチルエーテル (特級試薬, 和光純薬工業株式会社) を加え再結晶させ, グラスフィルターで吸引濾過しシリカゲル入りのデシケーター中で 2 週間乾燥して精製した。

Et₄NI の精製

Et₄NI (特級試薬, 東京化成工業株式会社) をメタノール (特級試薬, 和光純薬工業株式会社) で 3 回洗浄しグラスフィルターで吸引濾過して減圧下, 90℃で一昼夜乾燥して精製した。

KCl の精製

KCl (特級試薬, 関東化学株式会社) は蒸留水より再結晶したものを使用した。

n-PrOH の精製

n-PrOH (特級試薬, 関東化学株式会社) を 2 l の蒸留フラスコで蒸留し沸点 95.5~97.5℃までの溜水分の最初の 200 ml を取り除き中間溜分を窒素置換した 2 l のビンに貯え使用した。

伝導度用水の精製

伝導度用水は蒸留水を 3 l の蒸留用フラスコで再蒸留し窒素置換した 2 l のビンに貯えて使用した。

ii 使用機器

伝導度計: 東亜エレクトロニクス株式会社

CM-2A 型

伝導度測定用セル: CG 2001 PL 低伝導度用セル

恒温槽: 小松エレクトロニクス株式会社

CTR-120

iii 伝導度測定用セルへの白金黒の付着法

塩化白金酸 (H₂PtCl₆) 1 g を 30 ml の蒸留水に溶かし数滴の濃塩酸を加える。その溶液に伝導度測定用セル (前もって重クロム酸クロム酸混液などで洗浄する。) を入れ両極交互に一分間ずつ約 20 mA (D.C) の電流を流し, つぎに 30 秒間隔で同様に両極交互に 3 分間電流を流す。以上の操作で注意すべきことは電流を流し過ぎると極面への白金黒の電着がうまく行なわれないう事である。電着し終ったセルは蒸留水で洗浄し一晩蒸留水中に浸した後に使用した。

iv 測定法

本研究においては次の 2 つの測定法で実験を行った。まず, Et₄NBr, Et₄NI については図 1 のような装置で 3 種類の混合溶媒 (7.40, 10.72, 19.36 mol %) を調製し恒温槽で 25℃に 1 時間保つ。次に図のような試料カップに試料をつめ三つ口フラスコの一方の口より中に投下しスターラーで 5 分間攪拌し測定値が一定になると新しく秤量した試料をさらに加えて測定を行った。同様な操作を繰り返し行い濃度変化に対する伝導度の変化を測定する。

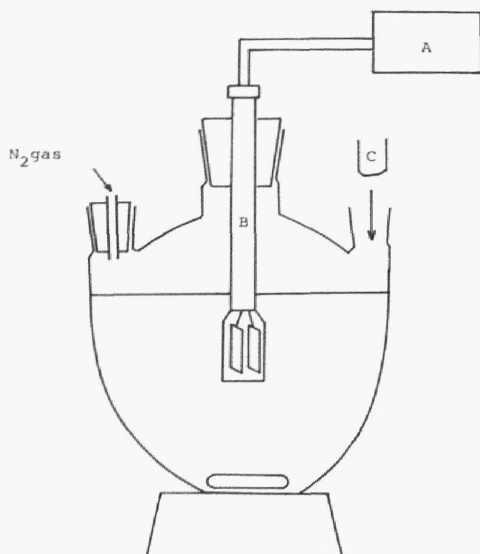


Fig. 1. Experimental apparatus

- A : conductance meter
 B : conductance cell
 C : salt cup
 D : magnetic stirrer

また、 Et_4NCl については上で述べたように試料溶液を調製しそれをマイクロビュレットで三つ口フラスコ的一方の口より滴下し試料の濃度を変化させていった。なお、溶液の調製及び Et_4NBr , Et_4NI についての測定は大気からの汚染を防ぐため窒素を充填しオーバーフローさせた箱の中で行った。 Et_4NCl についてはマイクロビュレットより滴下する三つ口フラスコの口にノズルより N_2 ガスを測定する間流し続けた。そして混合溶媒の体積は森山によって報告された混合溶媒のデータより次の式を使って求めた。⁷⁾

$$d_w \times V_w + d_q \times V_p = d_s \times V_s$$

d_w : 水の密度

d_p : n-PrOH の密度

d_s : 混合溶媒の密度

V_p : n-PrOH の体積

V_w : 水の体積

V_s : 混合溶媒の体積

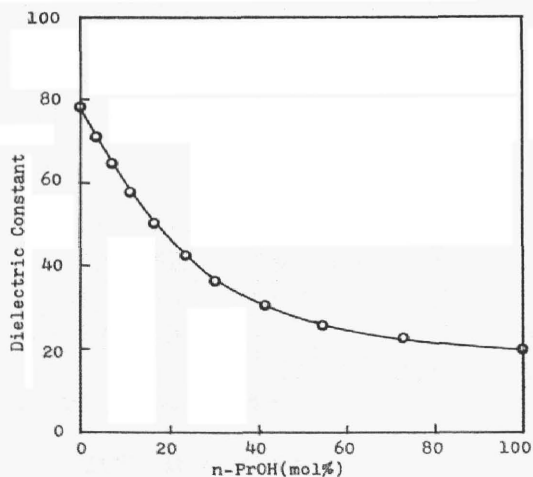


Fig. 2. The dielectric constant of n-PrOH-Water at 25°C

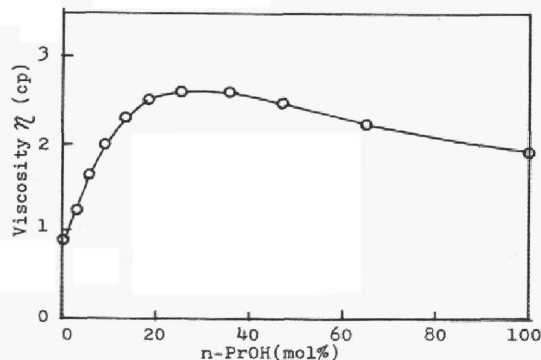


Fig. 3. The viscosity of n-PrOH-Water mixture at 25°C

3. 考 察

(1) n-PrOH 濃度変化に対する tetraethylammonium halides の当量伝導度

測定結果は表 I ~ IV に示してある。また、図 4 ~ 6 にはその結果がプロットされている。図から明らかのように n-PrOH 濃度増加に伴って当量伝導度はどの塩においても減少している。それは図 2 ~ 3 から測定された溶媒組成内においては n-PrOH 濃度と共に誘電率⁸⁾は減少し、粘度は増加していることからイオンの移動度が減少するためだと考えられる。

更に、各溶媒系において当量伝導度に対する塩効果を見るとどの溶媒系においても Br⁻ 塩が I⁻ 塩、Cl⁻ 塩よりも大きく、特に 10.72 mol % においては Br⁻ 塩と I⁻ 塩及び Cl⁻ 塩との伝導度の差が極大になる。

一般に、水溶液においては Br⁻ は I⁻ や Cl⁻ よりも大きな移動度を持つ。これは静電学的予想に反するものであるが Born の理論によると次のように説明できる⁹⁾。Cl⁻ は Br⁻ より溶媒の双極子雰囲気¹⁰⁾の阻止力の寄与が大きいために移動度が小さい。I⁻ は Stokes 的抵抗の寄与を大きく受けるため Br⁻ より小さい移動度を持つ。これは水が独特な溶媒構造を持つために溶媒-イオン相互作用がイオンの表面電荷密度に左右されるだけでなくイオンの立体的な大きさにも大きく影響されているものと考えられる。

n-PrOH 10.72 mol % 付近 (共沸点付近) で I⁻ 塩と Cl⁻ 塩の伝導度が逆転していることについても同様な説明が成り立つものと考えられる。

これらのことから、ある溶媒構造をもつ溶媒中ではイオン移動度に対して有利なイオンの立体的な大きさがあるように思われる。即ち、特異的な溶媒-イオン相互作用がイオンの立体的な大きさに依存しているように思われる。

Table I. The equivalent conductance of KCl in n-PrOH-H₂O mixtures at 25°C

n-PrOH: 7.40mol%			10.72mol%			19.36mol%		
Cx10 ³	Λ	Λ*	Cx10 ³	Λ	Λ*	Cx10 ³	Λ	Λ*
1.039	75.70	—	4.447	62.75	—	3.981	45.56	45.64
1.650	74.76	—	6.460	62.08	62.08	5.267	45.07	45.07
2.402	74.05	74.05	7.370	61.74	61.74	6.236	44.72	44.70
3.300	73.45	73.45	8.645	61.31	61.37	6.884	44.44	44.48
4.237	72.67	72.94	10.067	61.00	61.00	8.187	44.14	44.09
5.043	72.45	72.55	10.631	60.86	60.86	9.435	43.76	43.76
6.104	72.07	72.10	11.810	60.63	60.63	10.162	43.53	43.61

Λ* : graphically corrected data.

Table II. The equivalent conductance of $(Et_4N)Cl$ in $n-PrOH-H_2O$ mixtures at $25^\circ C$

n-PrOH: 7.40mol %			10.72mol %			19.36mol %		
Cx10 ³	Λ	Λ^*	Cx10 ³	Λ	Λ^*	Cx10 ³	Λ	Λ^*
1.202	61.57	—	1.262	52.68	—	1.202	42.59	—
2.395	60.93	—	2.515	50.89	50.89	2.395	41.26	41.26
3.579	60.58	60.60	3.758	50.16	50.29	3.579	40.39	40.60
4.754	60.18	60.18	4.992	49.68	49.79	4.754	39.84	40.06
5.920	59.94	59.81	6.216	49.31	49.38	5.920	39.49	39.61
7.078	59.49	59.49	7.432	49.02	49.02	7.078	39.23	39.23
8.226	59.22	59.22	8.638	48.91	48.71	8.226	39.06	38.88

 Λ^* : Graphically corrected dataTable III. The equivalent conductance of $(Et_4N)Br$ in $n-PrOH-H_2O$ mixtures at $25^\circ C$

n-PrOH: 7.40mol %			10.72mol %			19.36mol %		
Cx10 ³	Λ	Λ^*	Cx10 ³	Λ	Λ^*	Cx10 ³	Λ	Λ^*
0.491	68.92	—	0.737	59.95	—	1.211	47.49	47.49
0.957	67.90	67.90	1.360	59.00	59.00	2.447	46.80	46.81
1.323	67.63	67.62	1.987	58.57	58.45	3.447	46.43	46.43
1.780	67.15	67.27	2.578	57.88	58.03	4.856	46.03	46.03
2.362	66.88	66.93	3.058	57.57	57.73	6.007	45.78	45.78
2.971	66.64	66.64	3.571	57.44	57.44	6.987	45.65	45.59

 Λ^* : graphically corrected dataTable IV. The equivalent conductance of $(Et_4N)I$ in $n-PrOH-H_2O$ mixtures at $25^\circ C$

n-PrOH: 7.40mol %			10.72mol %			19.36mol %		
Cx10 ³	Λ	Λ^*	Cx10 ³	Λ	Λ^*	Cx10 ³	Λ	Λ^*
1.557	64.50	64.43	1.487	51.35	51.16	1.584	44.79	44.70
2.335	63.97	63.97	2.242	50.62	50.62	2.384	43.83	43.83
3.123	63.56	63.59	2.995	50.08	50.15	3.174	43.06	43.11
3.899	63.22	63.26	3.747	49.68	49.75	3.957	42.46	42.49
4.681	62.97	62.97	4.494	49.40	49.40	4.746	41.93	41.93
5.463	62.79	62.72	5.238	49.15	49.07	5.507	41.49	41.44

 Λ^* : graphically corrected data.

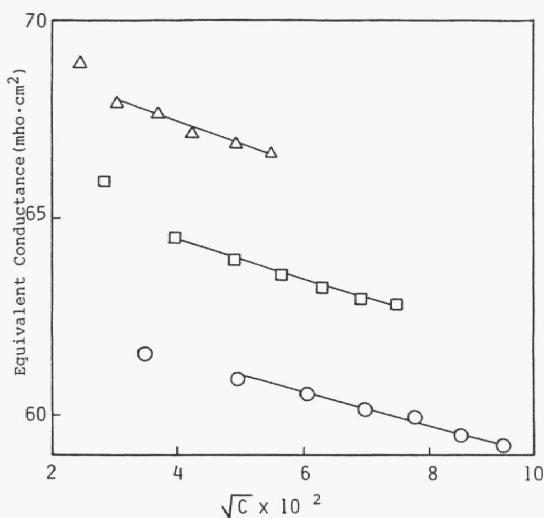


Fig. 4. The plots of equivalent conductance of Et₄NCl, Et₄NBr, and Et₄NI as the function of the concentration in n-PrOH-H₂O mixture (n-PrOH:7.40 mol %) at 25°C.

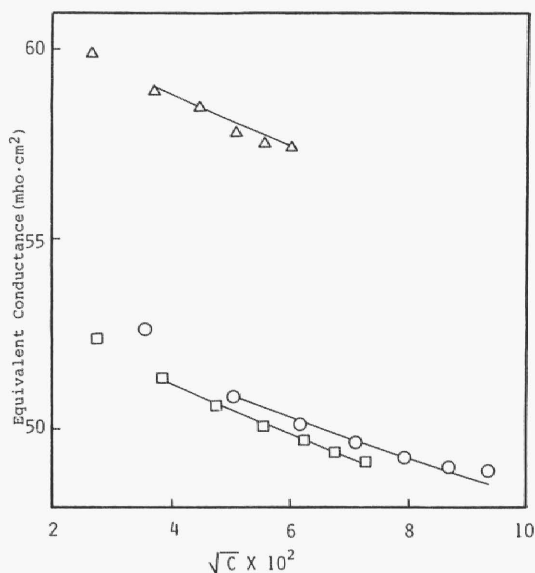


Fig. 5. The plots of equivalent conductance of Et₄NCl, Et₄NBr, and Et₄NI as the function of the concentration in n-PrOH-H₂O mixture (n-PrOH:10.72 mol %) at 25°C.

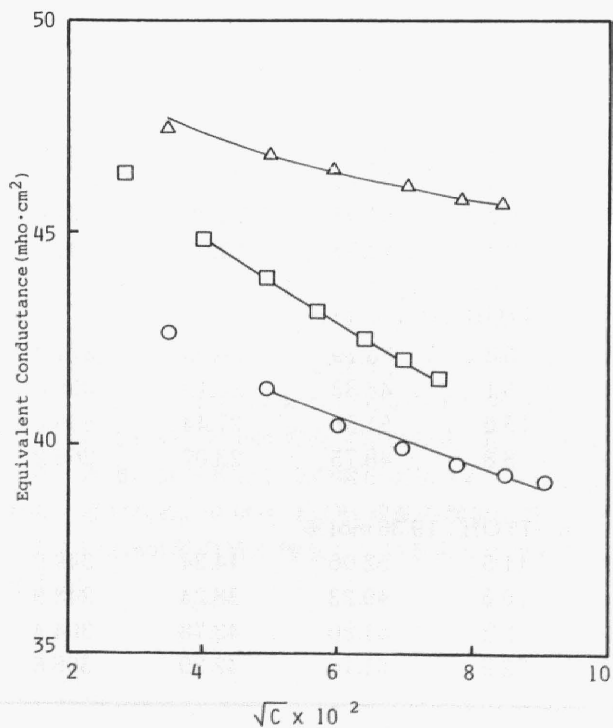


Fig. 6. The plots of equivalent conductance of Et₄NCl, Et₄NBr, and Et₄NI as the function of the concentration in n-PrOH-H₂O mixture (n-PrOH:19.36 mol %) at 25°C.

(2) 伝導度パラメーター

Fuoss 等の伝導度式¹⁰⁾

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} r^{1/2} + E' c r \ln(6 E'_1 c r) + L c r - K_4 c r f^2 \Lambda$$

$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta_0$$

$$\alpha = 0.8204 \times 10^6 / (DT)^{3/2}$$

$$\beta_0 = 82.50 / \eta (DT)^{1/2}$$

$$E' = E'_1 \Lambda_0 - E'_2$$

$$E'_1 = 2.942 \times 10^{12} / (DT)^3$$

$$E'_2 = 0.433 \times 10^8 / \eta (DT)^2$$

$$L = L_1 + L_2 (b)$$

$$L_1 = 3.202 E'_1 \Lambda_0 - 3.420 E'_2 + \alpha \beta_0$$

$$ab = 16.708 \times 10^{-4} / DT$$

$$L_2(b) = 2 E'_1 \Lambda_0 h(b) + 44 E'_2 / 3b - 2 E' \ln b$$

$$h(b) = (2b^2 + 2b - 1) / b^3$$

$$f^2 = \exp[-8.405 \times 10^6 c^{1/2} r^{1/2} / (DT)^{3/2}]$$

ここで r は解離度, η は粘度, D は誘電率, T は温度, α はイオンサイズパラメーター, f は活量係数である。上式に表 I ~ IV の中のグラフ上で補正した当量伝導度 Λ^* を代入し FACOM 235 computer で最小二乗法により伝導度パラメーター Λ_0 , K , a を計算した。そしてその結果は表 V に示してある。

Table V. The conductance parameters for $(Et_4N)X$ ($X: Cl^-, Br^-, I^-$) and KCl in n -PrOH- H_2O mixtures at 25 °C.

	Λ_0	$a(\text{Å})$	K	S	E	J
n-PrOH: 7.40 mol %						
KCl	77.28	7.7	6.4	56.97	26.51	344.0
$(Et_4N)Cl$	63.67	5.6	2.3	52.71	20.69	211.3
$(Et_4N)Br$	69.83	9.7	5.7	54.64	23.32	113.7
$(Et_4N)I$	66.70	6.6	2.7	53.66	21.98	81.0
n-PrOH: 10.72 mol %						
KCl	67.58	8.1	5.3	53.79	30.94	371.2
$(Et_4N)Cl$	53.69	6.7	6.1	48.83	23.19	256.6
$(Et_4N)Br$	61.32	20.1	15.6	51.56	27.44	596.2
$(Et_4N)I$	53.47	7.0	8.8	48.75	23.07	268.2
n-PrOH: 19.36 mol %						
KCl	49.82	6.9	11.5	52.06	44.34	349.0
$(Et_4N)Cl$	44.09	5.4	10.6	49.23	38.24	243.9
$(Et_4N)Br$	49.30	6.0	2.2	51.80	43.78	304.4
$(Et_4N)I$	48.00	6.3	22.9	51.16	42.39	308.6

Table VI. The limiting equivalent ionic conductance of K^+ , $(Et_4N)^+$, Cl^- , Br^- , and I^- in n-PrOH-H₂O mixtures at 25°C.

	n-PrOH Concentration		
	7.40	10.72	19.36 (mol %)
K^+	38.64	33.79	24.91
$(Et_4N)^+$	25.03	19.90	19.18
Cl^-	38.64	33.79	24.91
Br^-	44.80	41.42	30.12
I^-	41.66	33.57	28.82

i. 極限当量伝導度 Λ_0 と極限イオン当量伝導度 λ_i^0

表 V の極限当量伝導度 Λ_0 と表 VI の極限イオン当量伝導度 λ_i^0 は n-PrOH の濃度の増加と共に減少するという同様な傾向を示す。表 VI の極限イオン当量伝導度は水溶液中での K^+ と Cl^- の移動度や粘度の B 係数がほぼ等しいことから $\Lambda_0(KCl) = \lambda_{K^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0$ において $\lambda_{K^+}^0 = \lambda_{Cl^-}^0$ として他の λ_i^0 をイオンの独立移動法則に基いて求めた値である。そこで K^+ , Cl^- , Br^- の極限イオン当量伝導度を見ると n-PrOH の濃度と共に λ_i^0 は大きく減少している。また, I^- についてはその変化が上記のイオンのそれとは異なっている。n-PrOH 7.40mol% から 10.72mol% へは大きく減少し, 10.72mol% から 19.36mol% へは比較的小さい。更に, $(Et_4N)^+$ は 10.72mol% と 19.36mol% の λ_i^0 がほぼ等しい。

このことより, I^- は Cl^- や Br^- とは異なった溶媒との相互作用をしていると思われる。 $(Et_4N)^+$ の場合は他のイオンと明らかに違う溶媒-溶質相互作用をしている。それは K^+ , Cl^- , Br^- , I^- が溶媒とイオン性相互作用をしているのに対して, $(Et_4N)^+$ は疎水性相互作用をするためだと思われる。

ii 会合定数 K とイオンサイズパラメーター a

伝導度パラメーターであるイオン会合定数 K とイオンサイズパラメーター a は 表 V に示されている。それらは図 4, 5, 6 の曲線の曲率に非常に影響される。従って本実験での数ポイントのデータを使っての解析では定量的な解釈をするには不十分である。詳細な議論を行うにはさらにデータポイントをふやす必要があると思われる。特に, Br 塩のグラフは曲線性が極めて悪く計算結果も大きな誤差を含んでいるものと思われる。

従って, ここでは K と a について定性的に考察を行う。 K は n-PrOH 濃度と共に増加する傾向を示している。Fuoss の会合定数の式: $K = 4\pi Na^3 e^b / 3000$ からすると $\ln K$ は $1/\epsilon$ に比例する。表 VIII には $\ln K$ と $1/\epsilon$ の関係が示されている。表から会合定数 K はほぼ Fuoss の式に従うものと思われる。 a は n-PrOH 濃度の増加に対してあまり変化していないように見える。いささか 10.72mol% の時に増加しているように思われるが定量的な意味があるのか今後の検討を要する。

Table VII. The Walden Product and Stokes' radii of K^+ , $(Et_4N)^+$, Cl^- , Br^- , and I^- in n -PrOH- H_2O mixtures at 25 °C.

n -PrOH:	7.40 mol %		10.72 mol %		19.36 mol %	
	$\lambda_i \eta$	R_s	$\lambda_i \eta$	R_s	$\lambda_i \eta$	R_s
K^+	0.7052	1.1621	0.7130	1.1494	0.6315	1.2977
$(Et_4N)^+$	0.4568	1.7940	0.4199	1.9517	0.4862	1.6856
Cl^-	0.7052	1.1621	0.7130	1.1494	0.6315	1.2977
Br^-	0.8176	1.0023	0.8740	0.9377	0.7635	1.0734
I^-	0.7603	1.0779	0.7083	1.1594	0.7306	1.1217

Table VIII. The values of $\ln K$ against the inverse dielectric constant for $(Et_4N)X$ ($X: Cl^-, Br^-, I^-$) and KCl in n -PrOH- H_2O mixtures at 25 °C.

	Inverse Dielectric Constant		
	0.01567	0.01712	0.02123
KCl	1.86	1.67	2.44
$(Et_4N) Cl$	0.85	1.80	2.36
$(Et_4N) Br$	1.74	2.75	0.81
$(Et_4N) I$	1.01	2.18	3.13

(3) Walden 積 $\eta \lambda_i^0$ と Stokes 半径 R_s (r_s)

表 VII は Walden の式: $r_s = ZeF / 6\pi \eta^0 \lambda_i^0$ より算出された Stokes 半径 r_s である。 r_s の溶媒効果を見ると K^+ , Cl^- , Br^- は n -PrOH 10.72 mol % で極小になるが, $(Et_4N)^+$, I^- は 10.72 mol % で極大を示す。

Mashima¹¹⁾らは, i -PrOH- H_2O 混合溶媒中の $LiCl$, LiI , KI の solvation number を測定し, $LiCl$ は i -PrOH が 15 mol % で, LiI は 12 mol % で, KI は 10 mol % 付近に Solvation number が大きな極大値になることを示した。彼らはその説明として Frank-Wen model¹²⁾ を用い K^+ は Li に比べて大きな B 領域を持つためだとし, Cl^- と I^- では I^- が極めて大きな B 領域を持つが Solvation number には B 領域の一部しか関与していないためだと報告している。

そこで, 表 VII で Cl^- の r_s が 19.36 mol % のところで大きくなっているのはそこで Solvation number が増加していることが予想される。 I^- の場合は 10.72 mol % のところで Solvation number が増えていると考えられる。 Cl^- と I^- の r_s の大きさについては Cl^- の r_s が I^- のそれより大きい (10.72 mol % 場合は両者ともほぼ等しいがそこは I^- の r_s の極大値である)。それは Mashima らが指摘したように Cl^- の場合は A 領域と B 領域の溶媒分子が溶媒和殻を形成しているが, I^- の場合は B 領域が大き過ぎるために B 領域の一部の溶媒分子しか溶媒和殻を形成していないものと思われる。 $(Et_4N)^+$ は強い溶媒構造形成イオンである。そして, 水混合

溶媒と疎水性相互作用をするためにイオンの周囲にCageが形成され、そのCageの溶媒構造を強化する。 $(Et_4N)^+$ の r_s がn-PrOH 10.72 mol%で極大を示しそこで疎水性相互作用が強められている。19.36 mol%で r_s が大きく減少しているのはn-PrOH濃度の増加で溶媒との疎水性相互作用が弱められたためだと思われる。

さて、n-PrOH濃度10.72 mol%で I^- の溶媒構造破壊効果が大きく、さらに、 $(Et_4N)^+$ の疎水性相互作用が大きいということは興味がある。おそらく、ここでは水の水素結合がn-PrOHの存在で極端に少なくなり I^- のB領域の溶媒分子を多くし $(Et_4N)^+$ の存在でCageを形成している溶媒分子の水素結合を強化しているものと思われる。そして、n-PrOH濃度10.72 mol%は共沸点付近の溶媒組成である共沸混合物の溶媒構造や物性を知る上で極めて興味ある現象であると思われる。

また、 Br^- も I^- と同じく比較的溶媒構造破壊性のイオンである。

しかし、溶媒との相互作用は I^- と Br^- とはかなり異っているように思われる。特に、 r_s において全く逆のふるまいをしている。前にも述べたように水溶液中で Br^- の移動度が I^- のそれより大きいのは溶液中では Br^- のほうがイオン半径が小さい分だけ動きやすくなるということになる。

そのことからして、ある溶媒構造を持った溶液中では立体的に有利になるイオンの大きさがあるのではないかと思われる。そしてそこに、イオンと溶媒との特異的な相互作用が生じ種々のイオンの物性に影響を与えるのではないかと思われる。

4. 参考文献

- 1) R. M. Fuoss and L. Onsager, J. Phys. chem, **66**, 1722 (1968); *ibid.*, **67**, 621 (1963); *ibid.*, **67**, 628 (1963); *ibid.*, **68**, 1 (1964).
- 2) R. M. Fuoss, L. Onsager, and J. F. Skinner, J. Phys. chem, **69**, 2581 (1965).
- 3) J. L. Hawes and R. L. Kay, J. Phys. chem, **69**, 2420 (1965).
- 4) D. F. Evans and P. Gardam, J. Phys. chem., **72**, 3281 (1968).
- 5) D. F. Evans, J. Thomas, J. A. Nadas and S. M. A. Matesich, J. Phys. chem., **75**, 1708 (1971); *ibid.*, **75**, 1714 (1971).
- 6) M. A. Coplan and R. M. Fuoss, J. Phys. chem., **68**, 1181 (1964).
- 7) Y. Uehara and T. Moriyama, 琉球大学工学部紀要理学篇27号, 57 (1979).
- 8) Gösta Åkerlof, J. Amer. chem. Soc., **54**, 4125 (1932).
- 9) 亀山直人, 岡田辰三, “電気化学理論”, 271 p, 産業図書株式会社, (1969).
- 10) R. M. Fuoss, L. Onsager, J. F. Skinner, J. Phys. chem., **69**, 2581 (1965).
- 11) M. Mashima, T. Takase, S. Fukuda, and N. Baba, Bull. chem. Soc. Jpn., **49**, 2653 (1976).
- 12) H. S. Frank, W-Y, Wen, Discuss. Faraday Soc., **44**, 133 (1957).