

Title	30-70°Cにおける安息香酸ベンゼン溶液の会合について
Sub Title	The association of benzoic acid in benzene solution between the temperature 30-70°C
Author	福田, 須美(Fukuda, Sumi) 藤江, 忠雄(Fujie, Tadao)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1973
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.18 (1973.) ,p.1- 11
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000018-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

〔共立薬科大学研究年報〕
〔No. 18, 1~11(1973)〕

30—70°C における安息香酸ベンゼン溶液の会合について

福田須美, 藤江忠雄

The association of benzoic acid in benzene solution between the temperature 30—70°C

SUMI FUKUDA, TADAO FUJIE

(Received September 10, 1973)

By using vapor pressure osmometer, the molecular weight of benzoic acid in benzene solution was measured between the temperature 30°C to 70°C, and the degree of association and the temperature dependency of benzoic acid were examined, which is known to perform double molecule association (dimer) normally.

As a result, the association rate was found approximately 90% at 30°C and 74% at 70°C. It is then found that there are still some association moleculars left at comparatively high temperature such as boiling point less 10°C.

At the same time, processing the result of relationship between the equilibrium constant of association and the temperature by the method of least squares, the value of heat of association was found approximately 10.5 kcal/mole, and the entropy of association 28.1 cal/deg·mole.

1. 緒 言

溶液には束一的性質といわれる共通の物理的性質があり, これらは任意の溶媒についてその溶質の種類には関係なくむしろその溶質の分子数に支配される特性を持つ。したがってイオン性溶液ではイオンの各粒子数が, また会合性溶液では会合体の粒子数が物理的性質を左右しこれらには, 沸点上昇, 凝固点降下, 浸透圧等が挙げられる。とくに前二者は蒸気圧降下に起因し溶質が不揮発性でかつ溶液が希薄なときには, Raoult の法則によってこれが溶質のモル分率に比例することから, 蒸気圧降下の測定によって分子量を求めることができる。

安息香酸の会合については, F.T. Wall ら⁽¹⁾⁽²⁾によってすでに検討がなされているが, 試料濃度も高くその温度条件も比較的狭い範囲に限られているので, 本実験においては“蒸気圧オスマーター”を用いてベンゼン溶媒中の安息香酸の分子量の測定を行ない 30—70°C とさらに温度範囲をひろげ濃度も 10^{-1} — 10^{-2} mole と低濃度を選んで, 通常二分子会合を行なうといわれている安息香酸会合の温度依存性について検討を試みた。

2. 実験材料

- 1) 安息香酸; 国産化学 K.K. 試薬特級 C_6H_5COOH M.W. = 122.12
- 2) ベンジル; 東京化成 K.K. B 221 TCI-UP $C_6H_5COCOC_6H_5$ M.W. = 210.22
- 3) アミノピリン; 鳥居薬品 K.K. M.P. = 108°C $C_{13}H_{17}N_3O$ M.W. = 231.29
- 4) α -ナフチルアミン; 和光純薬 試薬特級 $C_{10}H_7NH_2$ M.W. = 143.18

5) ベンゼン; 国産化学 K.K. 試薬特級 C_6H_6 B.P.=80°C 蒸留して使用.

3. 実験装置

1) 蒸気圧降下式オスモメーター 西ドイツ Knauer 社製

a) 蒸気圧オスモメーター Fig. 1

使用温度数値: 30°C (158), 35°C (192), 40°C (229), 50°C (316), 60°C (420),
70°C (530)

b) 温度測定器

抵抗調節ダイヤル: 9359—9381 間使用

感度調節ダイヤル: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 の8段階, 主として 64 を使用.

c) サーミスター

イ All Solvent 高温用 70—130°C

ロ // 低温用 25—70°C

ハ Organic Solvent 高温用 70—130°C

ニ // 低温用 25—70°C →使用

d) シリンジ 容量 1.0 ml. 6本 試料注入用

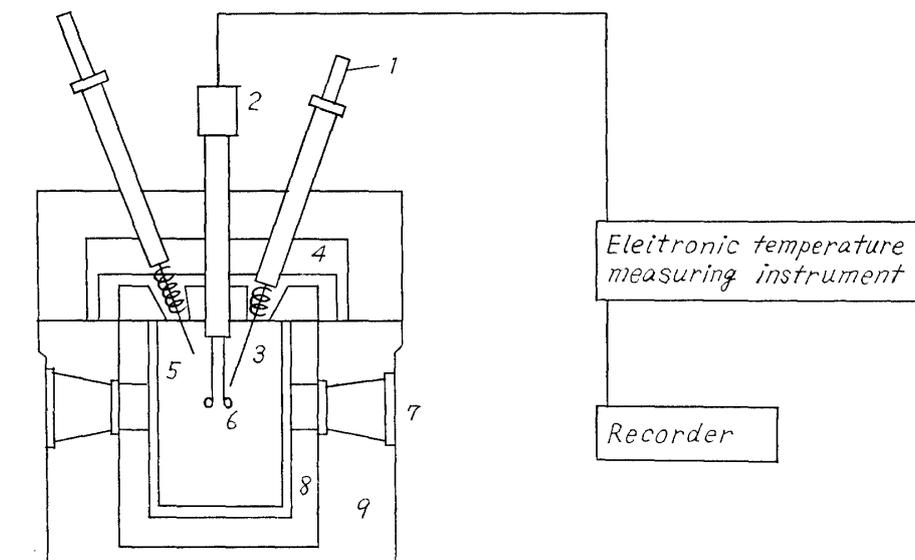


Fig. 1 Osmometer

- 1 Syringe placing a drop on the thermisters.
- 2 Thermister probe with two matched thermisters.
- 3 Guide needle.
- 4 Metal-block for Syringe heating.
- 5 Vessel in which the Vapour wicks will be placed.
- 6 Matched thermistors of the thermister probe.
- 7 Four filters for heat-protection.
- 8 Measuring cell (thermostated aluminium-block)
- 9 Glass-wool insulation.

2) 記録計: 日立製作所製 O56 型 Chart Speed 5, 10, 20, 60, 120, 240 mm/min
使用速度 5 mm/min

3) 直示天秤 : Mettler 製 H 20 T

4. 理 論

1) 蒸気圧降下法による分子量測定

不揮発性溶質の希薄溶液は Raoult の法則によりこれが溶質のモル分率に比例することから、蒸気圧降下を測定することにより、未知の分子量が求められる。すなわち Raoult の法則および Clausius-Clapeyron の式により (1) 式が得られる。

$$\Delta T = \frac{RT^2}{Lv} \times \frac{n}{N} \dots\dots\dots (1)$$

ここで T および Lv は与えられた溶液について固有の値であり N を一定に定めれば $RT^2/Lv \cdot N = K_b$ (定数) とおくことができ、したがって

$$\Delta T = K_b \cdot n \dots\dots\dots (2) \text{ となる。}$$

また $n = w/M$ より

$$M = \frac{K_b \cdot w}{\Delta T} \dots\dots\dots (3)$$

が得られ、ここで M は未知分子量、w は溶質の質量ゆえに希薄溶液において ΔT は溶質のモル数に比例することになる。

本実験に用いた“蒸気圧オスモメーター”においてはこの ΔT がチャートの目盛として表わされるのでこれを縦軸に、また濃度を横軸にとり、分子量既知の溶質を用いて数種類の濃度についてプロットすればこれは同一の温度および溶媒について一定の勾配 k を持つ直線となり、これにより未知物質の分子量が求められる。

2) 分子会合について⁽³⁾

安息香酸のベンゼン溶液において、溶質の化学量論モル数 (分子会合していないと仮定したモル数) を n, 二分子会合しているものが全体の α あるとすると、溶液中の会合分子は $n\alpha/2$, 未会合分子は $n(1-\alpha)$, 全溶質のモル数は $n(1-\alpha/2)$ で表わされる。

したがってみかけの分子量 M' と真の分子量 M_0 との比 M_0/M' より会合度 α が得られる。

$$\frac{M_0}{M'} = 1 - \frac{\alpha}{2} \dots\dots\dots (4)$$

また、会合分子濃度 C_D , 未会合分子濃度 C_M , 化学量論濃度 C であらわしたとき、会合平衡定数 K は、(5) 式により求められる。

$$K = \frac{C_D}{C_M^2} = \frac{\alpha/2(1-\alpha/2)}{C(1-\alpha)^2} \dots\dots\dots (5)$$

さらに測定温度を変えて実験を行ない個々の温度における K を求めこれから (6) 式によって会合熱 ΔH および会合エントロピー ΔS を得る。

$$\log K = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303R \times T} \dots\dots\dots (6)$$

実験においては縦軸に $\log K$, 横軸に $1/T$ (°K) をとってプロットしその直線の勾配から ΔH , $1/T$ を零に補外した截片から ΔS を求めるが常温付近の実験値をグラフ上で $1/T \rightarrow 0$ の補外を行なうと誤差が大きくなるので、最小二乗法によって実験値から実験式 (7) の定数 A および B を求め (6), (7) 式より導いた (8), (9) 式によって ΔH および ΔS を得る。

$$\log K = A - B/T \dots\dots\dots (7) \quad \Delta H = B \times 2.303R \dots\dots\dots (8) \quad \Delta S = A \times 2.303R \dots\dots\dots (9)$$

5. 実験方法とデータ処理

実験方法：

- 1) 蒸気圧オスモメーターの温度調節ダイヤルを目的温度数値にあわせてスイッチを入れる。
- 2) 測定セル内に所定の濾紙を挿入，溶媒約 20 ml を入れ密封する。
- 3) 5種の濃度（下記参照）になるように試料および溶媒を秤量壺に精秤する。

イ	0.010 M	}	全量 5.0000 g (重量モル濃度)
ロ	0.025 "		
ハ	0.050 "		
ニ	0.075 "		
ホ	0.100 "		

4) 装置付属の6本のシリンジのうち1本に溶媒を，他にそれぞれ濃度の異なった溶液を入れ蒸気圧オスモメーターのアルミニウムブロック上の穴に挿入する。6本のシリンジ挿入穴のうち1個が溶媒用サーミスター先端に，その他は溶液用サーミスター先端に向けて開いている。

5) 装置内の系が恒温に達するまで放置し，（目的温度によって一定でないが3—8時間ぐらい要する）これをオスモメーター上部に挿入した温度計で確認してから，温度測定装置とレコーダのスイッチを入れる。

6) サーミスターの溶媒，溶液両側に溶媒の液滴を付け零点調節を行なう。予めチャートペーパーの所定の位置を零点と定めメーターの示針が零が指すよう抵抗ダイヤルを回し安定した時の抵抗値を記録しておく。

一方溶媒の液滴をサーミスター先端に付けた後レコーダーが上記零点を示して安定するまでに要する時間をもって実際の溶液の測定の際の時間と定める。通常3—5分である。

7) メーターの示針とレコーダーの示針の一致を確認し，溶液側サーミスター先端に溶液の液滴を滴下して測定を開始する。先に定めた時間ごとに液滴を滴下しなおして3—5回測定を反覆する。測定は必ず希薄な溶液から行ない濃度変更ごとに次に測定する溶液を20—30滴滴下してサーミスターの先端を“とも洗い”してから測定をはじめ。

8) 5種の溶液についての測定終了後，再び両サーミスターに溶媒の液滴を付けて零点を調べこれを確認する。

データ処理：

例…安息香酸のベンゼン溶液について40°Cで測定した結果 (Fig. 2のa, b および Table I)

同一の濃度（重量モル濃度，以下同じ）について3回測定を反覆しこれをレコーダーに書かせると Fig. 2-(a) のごときチャートが得られる。これをはじめ両サーミスター先端に溶媒の液滴をつけて定めた零点を基準としてそれぞれチャートまでの目盛を求める。これにはノギスを用い得られた数値より換算して目盛とする。各濃度について平均を求め (Table I)，これを縦軸に目盛，横軸に濃度をとってプロットしたグラフが Fig. 2-(b) でこの直線の勾配がすなわち k である。実際には最小二乗法によって k 値を求めた。

この k 値は溶質に関係なく同一温度において同一溶媒は同じ勾配を示すもので，したがって与えられた溶媒について種々の温度の k を求めておけば (Fig. 3) これを用いて未知物質の示すチャートの目盛から逆にモル濃度が求められ分子量を知ることができるわけである。

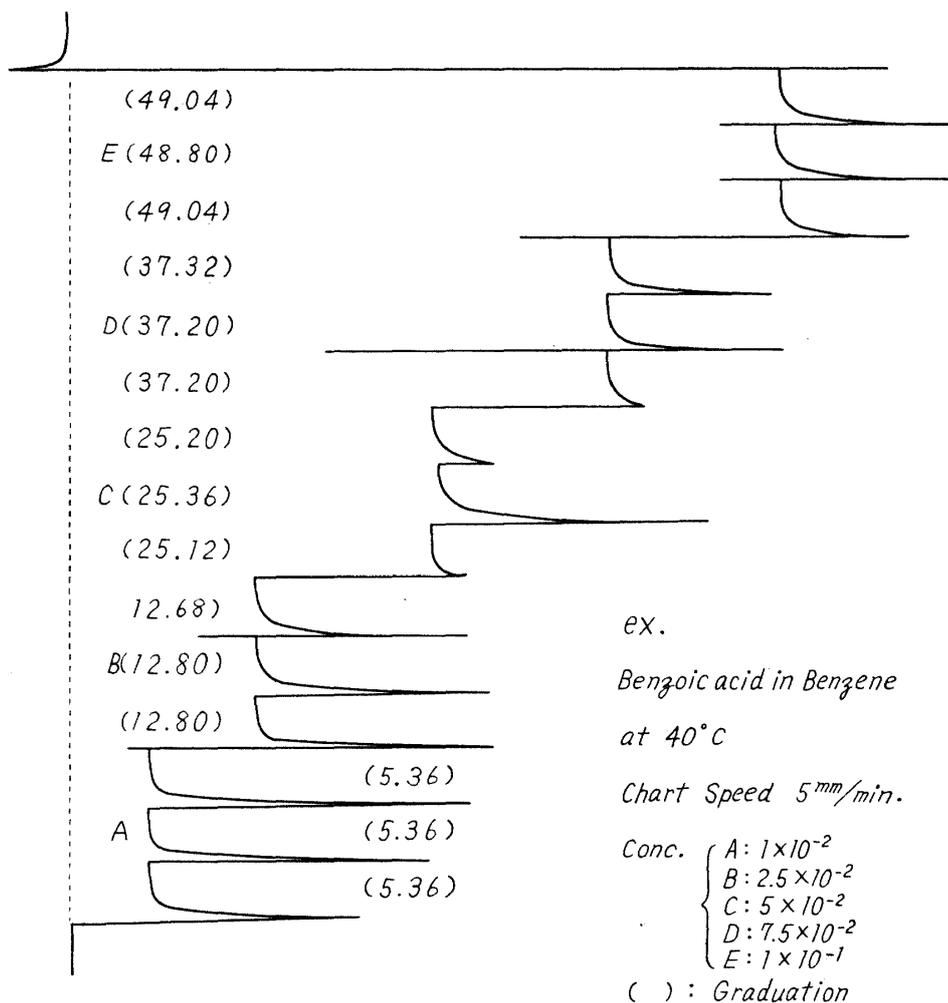


Fig. 2-(a) Chart of Recorder

Table I Experimental value

mole Concentration	A (1.0×10 ⁻²)	B (2.5×10 ⁻²)	C (5.0×10 ⁻²)	D (7.5×10 ⁻²)	E (1.0×10 ⁻¹)
Graduation of Recorder k=980	5.36	12.68	25.20	37.32	49.04
	5.36	12.80	25.36	37.20	48.80
	5.36	12.80	25.12	37.20	49.04
mean	5.36	12.76	25.23	37.24	48.96

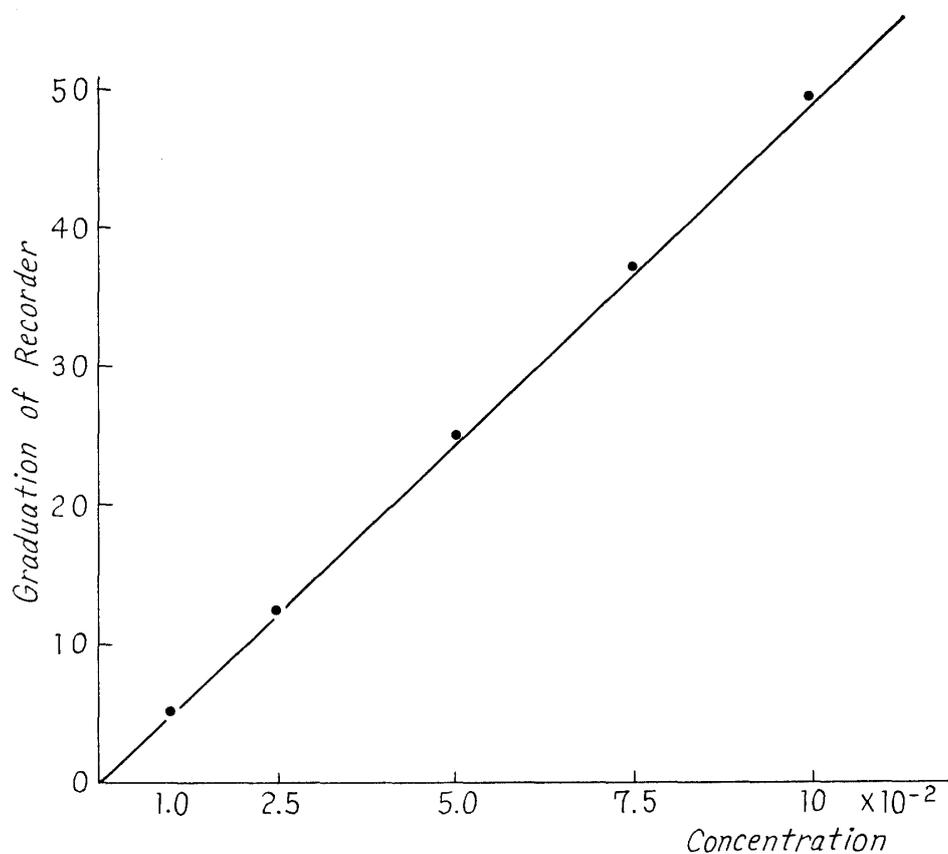


Fig. 2-(b)

Table II Gradient Values (k) of Benzene at each Temperature

Standard Samples Temp.	α -Naphthylamine	Benzil	Aminopyrine	k (mean)
30°C		1572 (9377.2) 1612 (9377.0)		1592
35		1643 (9378.0) 1643 (")		1643
40	1740 (9374.0) 1756 (")	1796 (9373.7) 1792 (")	1680 (9374.0) 1560 (9373.8)	1721
50	1860 (9359.4) 1843 (9359.1)	1846 (9359.6) 1892 (9359.7)	1924 (9360.0) 1885 (9360.7)	1875
60	1992 (9366.6) 2024 (9366.5)	2044 (9366.2) 2068 (9367.0)	2032 (9367.0) 2080 (9370.0)	2040
70	2044 (9375.3) 2153 (9375.8)	2272 (9378.6) 2273 (9380.0)	2217 (9381.0) 2268 (9381.0)	2205

(): Graduation of Resistance

6. 実験結果および考察

1) 各温度におけるベンゼンの k について:

本サーミスターを用いて各温度におけるベンゼンの k を求めるために次の実験を行なった。すなわち解離会合を行なわない溶質として α -ナフチルアミン、ペンシル、アミノピリンを選び、30°, 35° (この両者はペンシルのみ) 40°, 50°, 60° および 70°C における蒸気圧降下を5種類の濃度について測定し、このおのおのの数值をすべて最小二乗法にて処理して k を求めたところ

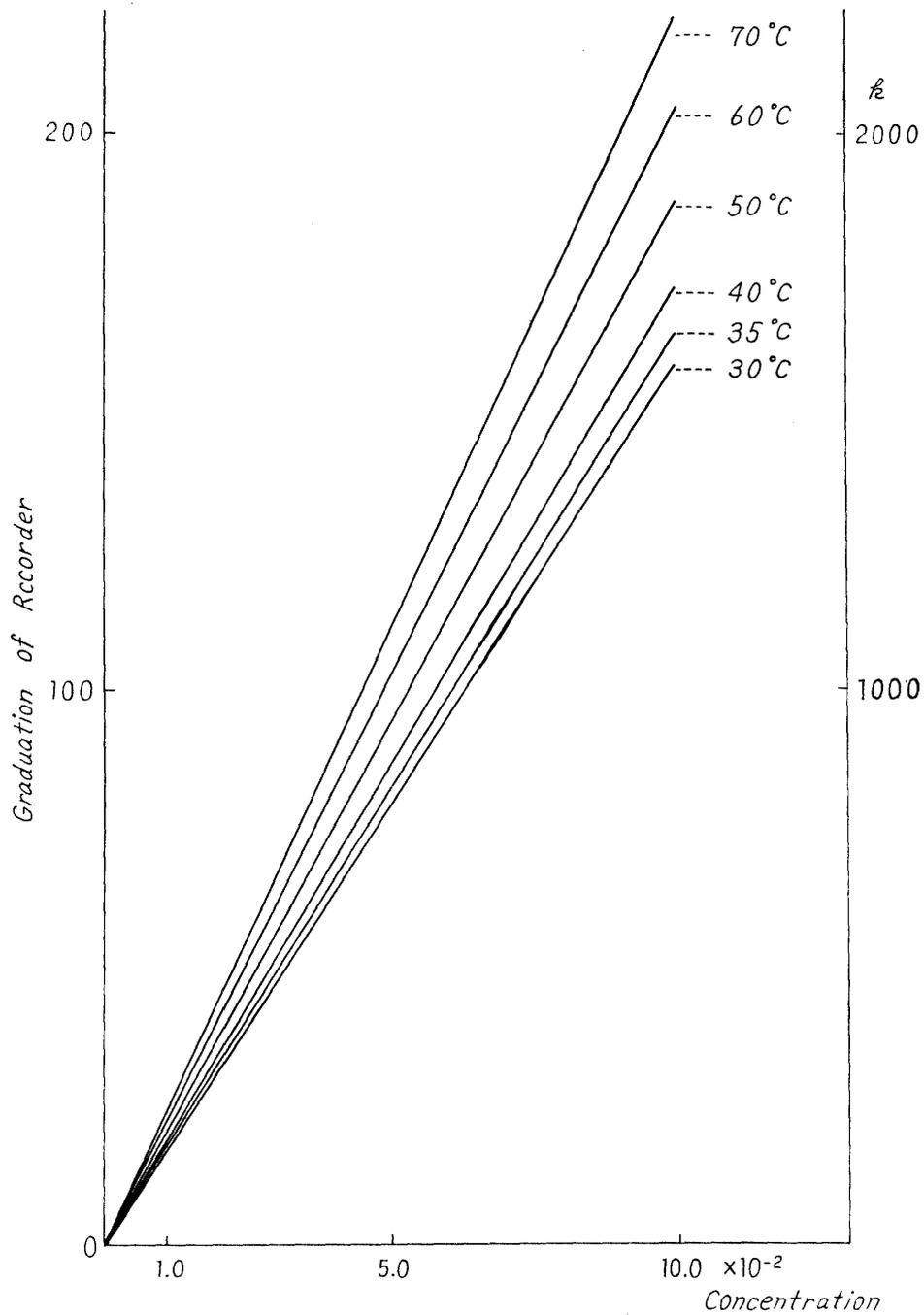


Fig. 3 "k" of Benzene at each temperature

Table II の結果を得た。

k 値はもちろん温度上昇とともに増加している。なお Table II における () 内の数値は測定時のオスモメーターの零点の抵抗値であるが、およそ 9360—9380 の間におさまっている。多少のパラッキは見られるようであるがこれは零点を定める際サーミスターの両先端につける溶媒液滴の大きさの極く微少の差にも関係がみられるようなのでこの程度は妥当と考えられ。

2) ベンゼンの k 値と温度との関係：

Fig. 3 は各温度ごとの勾配を縦軸にチャートの目盛 (測定温度および試料の濃度によってス

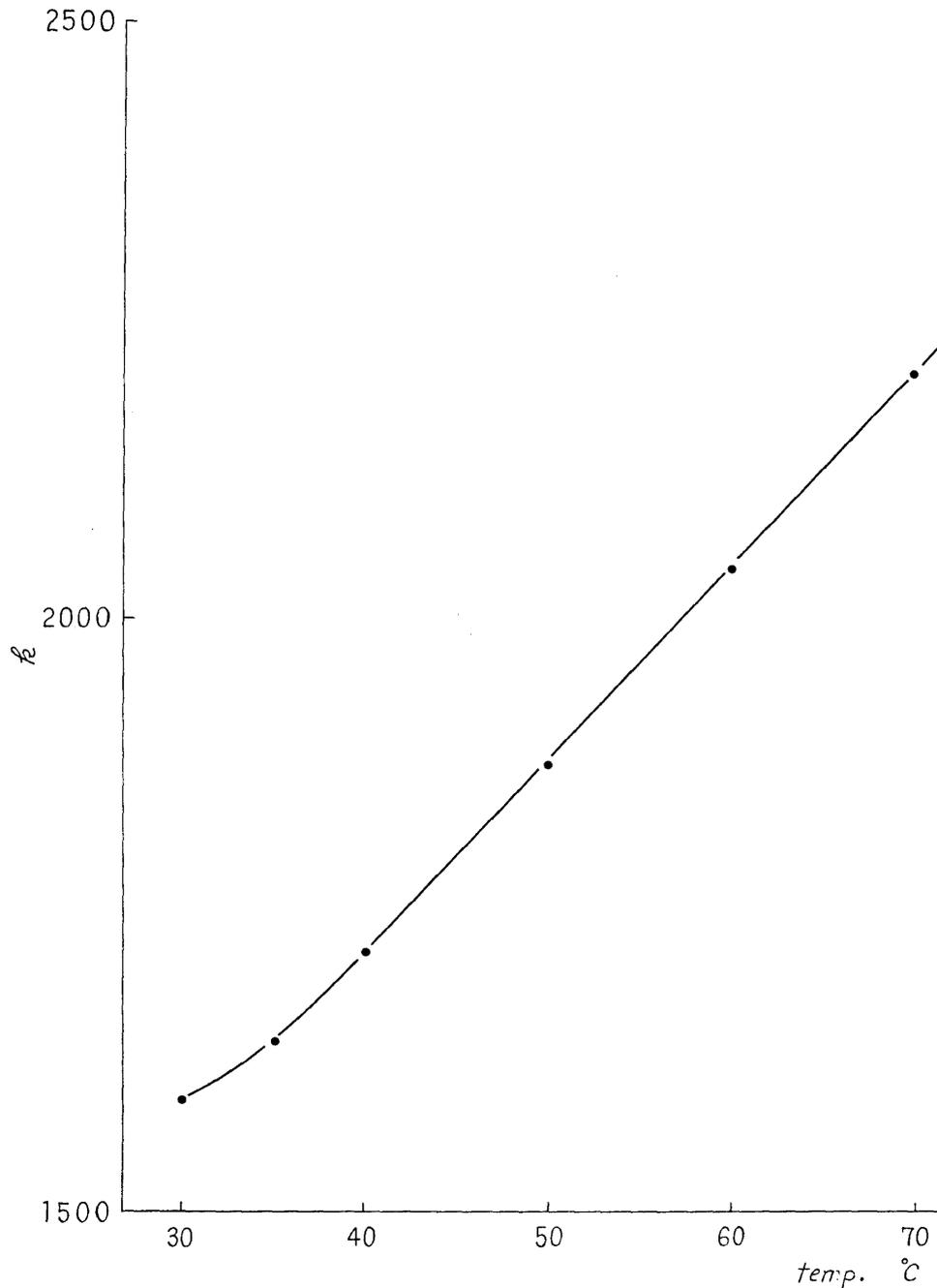


Fig. 4 “ k ” vs Temperature of Benzene

ケールオーバーすることがあるためチャートの感度は一定ではないがすべて“64”に換算してある.)、横軸に濃度をとりプロットしたものであるが最小二乗法で処理したのでおのおののプロットは省略してある。これにより温度上昇に伴う勾配増がより明確になったわけでこの温度ごとに一定の勾配 k を持つ直線をベンゼン溶媒の持つ基準直線として用いれば、ベンゼン溶液として測定しうる限り未知物質の分子量の測定が可能となるわけである。

さらにこの k 値を縦軸に、温度を横軸にとってプロットしたところ (Fig. 4) 低温部 30°C において多少のずれを見せたが他はほぼ直線的に k 値増大を示した。このことは本サーミスターが“有機溶媒：低温 25—70°C 用”であるところから、測定適温の低温の限界に近くサーミスターの特性として誤差を生じたものと考えられる。

3) 安息香酸の会合について：

まず安息香酸の 10^{-2} — 10^{-1} mole ベンゼン溶液について所定の方法にしたがって蒸気圧降下を測定し、前述の操作により求めたベンゼンの k 値を用い (10) 式にしたがって“見かけの分子量 M' ”を算出し、

$$M' = \frac{\text{所定の温度におけるベンゼンの } k}{\text{同上温度における安息香酸溶液の } k} \times \text{安息香酸の分子量 } 122.12 \dots\dots\dots (10)$$

つぎに (4), (5) 式にしたがって会合度 α および会合平衡定数 K を求めたものが Table III である。

Table III Degree of Association of Benzoic acid in Benzene

Temp. °C	k Benzene	k Benzoic acid	M'	α	K
30	1592	884	220.0	0.89	205.8
35	1643	893	224.7	0.91	310.0
40	1721	965	217.8	0.88	175.7
50	1875	1068	214.4	0.86	122.5
60	2040	1240	200.9	0.78	49.6
70	2205	1388	194.0	0.74	34.3

なお (5) 式中の C は前述の通り分子会合していないと仮定した時の濃度であるが本実験の場合どの温度についても濃度とチャートの目盛との間のグラフに直線性がみられ比例関係が成立しているのど、どの濃度をとってもよいわけであるが、便宜上 $C=0.1$ を使って計算したものが Table III の K である。

① α の温度依存性について

全体の傾向として温度の上昇とともにみかけの分子量 M' が減少しているが、これは分子運動が活発になるにつれてその熱運動エネルギーが会合のための水素結合のエネルギーより上まわるために分子の会合度が減少するわけで当然の結果である。したがって会合度 α は低温になるほど増大して 30°C 付近においては約 90% の二分子会合が行なわれていることになる。ただし Fig. 5 でも明らかごとく、その会合度は温度とともに徐々に変化をみせ、30°C 付近の 90% 前後から 70°C 付近の 70% 程度までゆるやかな勾配を持つ直線を描いて下降している。

② K の値および ΔH と ΔS について

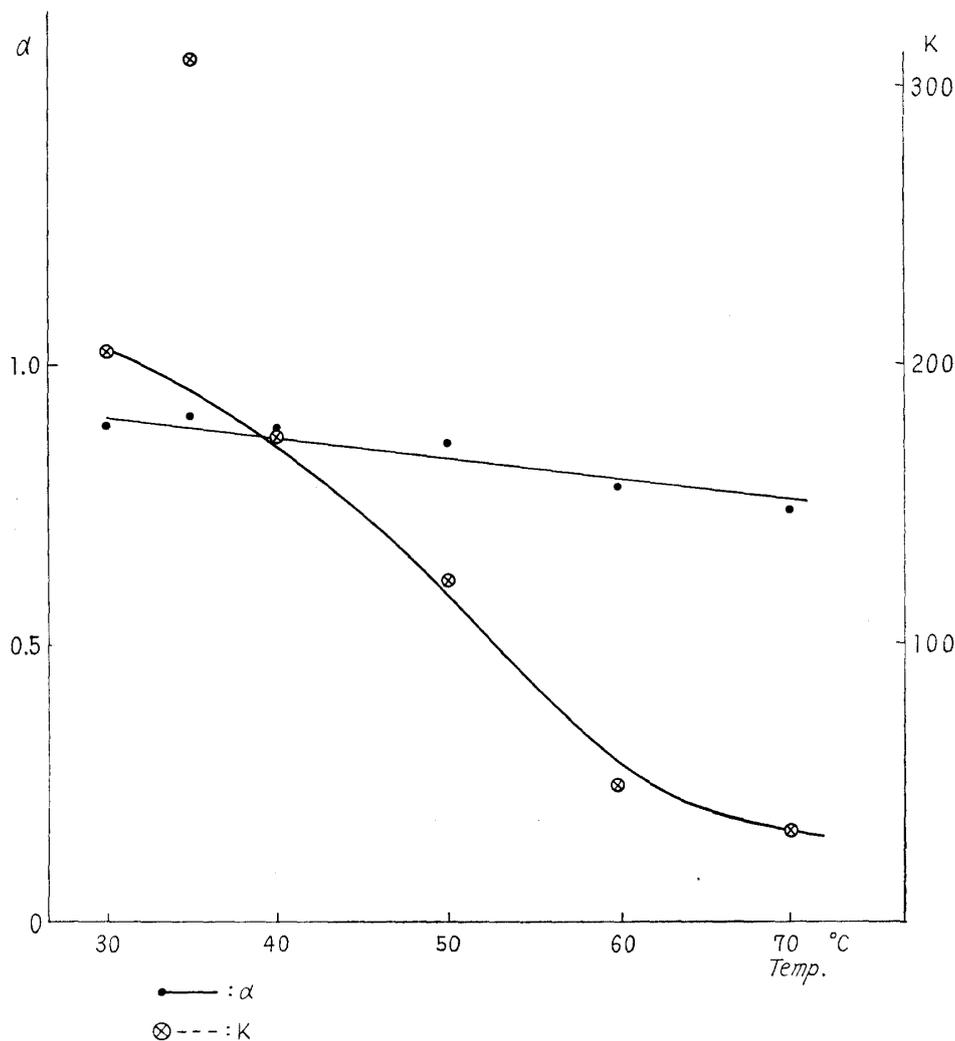


Fig. 5 Temperature vs. α and K of Benzoic acid in Benzene

会合度 α と同様温度の上昇とともに K の値は減少している。これは会合度自体が温度の上昇とともにその割合を減ずるので当然の結果である。

なお横軸に $1/T(^{\circ}K)$ を、縦軸に $\log K$ をとってプロットしたものが Fig. 6 であるがこのグラフはほぼ直線を示しその直線を温度零に外挿した点と $\log K$ (縦軸) との交点の截片およびこの直線の勾配より会合熱 ΔH ならびに会合エントロピー ΔS を求めることができる⁽³⁾。ただし本実験を行なった常温もしくはそれ以上の温度から温度零までグラフの上で外挿することは誤差が大きくなって實際上適当ではないので、最小二乗法によって求めた数値を (7) 式に代入して (7') を得た。これが Fig. 6 の直線でありすなわち勾配 B は 2295, 截片 A は 6.14 である。これより (8), (9) 式にしたがって計算を行なった結果, 会合熱 $\Delta H = -10.5$ kcal/mole, 会合エントロピー $\Delta S = 28.1$ cal/deg. mole. を得た。なおこの値はデータ数およびその値より検討して妥当と思われる 30°, 40°, 50°, 60° および 70°C の 5 点をとって求めたものである。

$$\log K = 6.14 - 2295/T \dots\dots\dots (7')$$

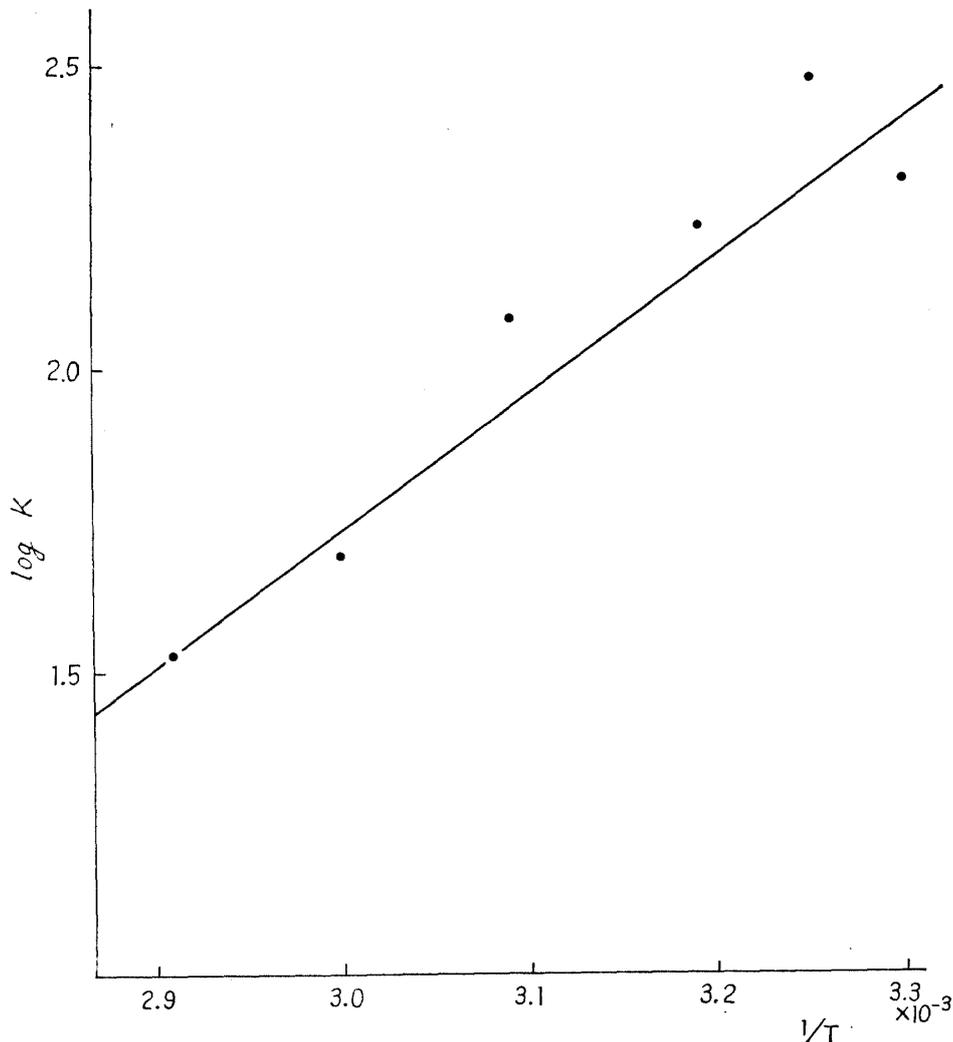


Fig. 6 1/T vs log K of Benzoic acid in Benzene

7. 結 論

ベンゼン溶液中において二分子会合を行なうことが一般に知られている安息香酸についてその会合度および会合平衡定数が温度によってどのような依存性を示すか検討を加える目的で 30°—70°C 間の 6 種の温度について実験を試みた結果、当該温度範囲においてはほぼ 70—90% の会合を示した。なお温度依存性については温度上昇につれて会合度の減少をみせるがそれもほぼ直線を示してかなり高温まで分子会合を残している事実からこの水素結合は予想以上に強固なものであると考えられる。またこの際の会合熱は約 -10.5 kcal/mole. 会合エントロピーは約 28.1 cal/deg. mole. で文献値⁽¹⁾⁽²⁾ -9000 cal とほぼ一致した。なお本実験に採用した試料濃度は上記文献のそののほぼ $1/2$ 。またはそれ以下の希薄溶液で濃度と蒸気圧降下はよりよく直線関係を示し、したがって前記結果の文献値とのずれはむしろ当然と考えられる。

文 献

- 1) F.T. Wall & P.E. Rouse. JR., J. Am. Chem. Soc., **63** 3002 (1941)
- 2) F.T. Wall & F.W. Banes., J. Am. Chem. Soc., **67** 898 (1945)
- 3) 実験化学講座, **5** 340 (1958) 丸善