

p-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液の 粘性 *B* 係数と部分モル体積

玉木 国夫・田村 弘毅

(横浜市立大学化学教室)

Viscosity *B* Coefficients and Partial Molar Volumes for Sodium
p-Alkylbenzenesulfonates in Aqueous Solutions

Kunio Tamaki and Koki Tamura

$C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ ($n=0-7$) 水溶液の 15、25、35°Cにおける粘性を臨界ミセル濃度以下の濃度範囲において測定し、Jones-Dole 式を使い、粘性 *B* 係数を算出した。粘性 *B* 係数の温度依存性、 dB/dT 、はすべての塩で負となり、アルキル鎖の炭素数と共に減少した。 CH_2 基当たりの平均 dB/dT 値は $-0.0010 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。25°Cにおける水溶液の密度より計算した極限部分モル体積、 V^0 、は $V^0/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 102.8 + 15.74n$ のように表される。 C_6H_5 と C_6H_4 のグループ部分モル体積はそれぞれ 75.2, 65.0 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と見積もられる。 $C_6H_{13}C_6H_4SO_3Na$, $C_7H_{15}C_6H_4SO_3Na$, $C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$ の臨界ミセル濃度はそれぞれ 0.051, 0.025, 0.0125 mol dm^{-3} であった。

1. 緒言

両親媒性有機イオンの水中での状態についての知見を得るために、種々の有機電解質同族体について粘性 *B* 係数の温度依存性の測定を行って来た¹⁻⁷⁾。この報告は芳香族の電解質である *p*-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム同族体 $p-C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ ($n=0-7$) について粘性 *B* 係数の温度依存性に関するものである。さらに、密度の測定値より極限部分モル体積を計算して表示した。余等⁸⁾はこの報告と同じ $n=0-7$ の塩について水溶液の断熱圧縮率測定により疎水性水和の研究を行っている。同族体の $n=2$ の塩は陽イオン交換樹脂のモデル物質として研究されている^{9,10)}。また、同族体の高級化合物塩は代表的な合成洗剤であり、報告が多い¹¹⁾。

2. 実験

2.1 物質

$p-C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ の $n=0-2, 8$ の塩は市販品 (和光純薬(株)、東京化成(株)) をメタノールから再結晶した。 $n=3-7$ の試料は Ho 等¹²⁾ の合成法を参考にして調整した。アルキルベンゼン (東京化成(株)) を発煙硫酸でスルホン化し、NaOH 溶液中で中和、全体を蒸発乾固し、メタノールで抽出して粗製品を得た。その後さらにメタノールで 2 回再結晶し精製した。全試料は長時間 110°C で真空乾燥して使用した。

試料の一部を水に溶かし陽イオン交換樹脂に通した後、標準 NaOH で中和滴定し分子量を確かめ、結晶水は無いと判定された。水はイオン交換樹脂に通した後、蒸留したものを使用した。溶液は質量法でつくった。

2.2 測定法

溶液の粘性は、15、25、35°Cにおいて、ウペロード型の粘度管を使用し、流下時間を毛细管粘度自動計測装置(柴山科学(株) SS-290S)で測定した。密度は振動式密度計(Anton Paar DMA 60)を使用して測定した。粘性の計算は前の報告¹⁾に記載されている。電気伝導率は LCR メータ(安藤電気(株) AG-4301B)を使い、1000Hzで測定した。

3. 結果と考察

3.1 臨界ミセル濃度

$p-C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ の高級化合物は水溶液中で会合体(ミセル)をつくると予想されたので、 $n=6, 7, 8$ の塩について、25°Cにおける臨界ミセル濃度(cmc)を電気伝導度法で測定した。Figure 1 は得られた電気伝導率と濃度の関係を示す。低濃度側と高濃度側の2本の直線の交点の濃度を cmc とした。 $n=6, 7, 8$ の塩の cmc/mol dm⁻³ はそれぞれ 0.051, 0.025, 0.0125 である。粘性 B 係数と極限部分モル体積の測定は cmc 以下の濃度で行う必要があり、 $n=8$ の塩は低濃度での測定となり、精度が期待できないので、今回の測定から除外した。

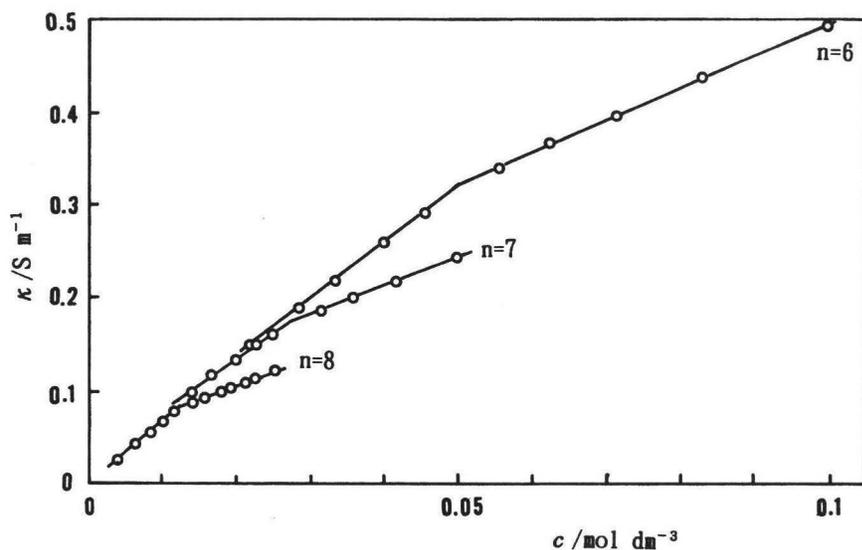


Figure 1. Electrical conductivity – concentration curves for $p-C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ at 25°C.

3.2 粘性 B 係数

電解質の希薄溶液の粘性 η は、Jones - Dole 式¹³⁾

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc \quad (1)$$

で表される。ここで、 η_0 は溶媒の粘性、 c はモル濃度、 A と B は定数である。高濃度では、式 (1) の右辺にさらに Dc^2 の項が付け加えられるが、今回は式 (1) で充分であった。定数 A は Falkenhagen と Vernon¹⁴⁾ により理論的に説明され、電解質、陽イオンおよび陰イオンの極限モル伝導率の値を使って計算できる。定数 B は粘性 B 係数と呼ばれ、イオン-溶媒相互作用、イオンの大きさや形に関係し、その値は電解質や温度について特徴的である。式 (1) は次のように書き直される。

$$\eta/\eta_0 - 1 - Ac^{1/2} = Bc \quad (2)$$

式 (2) の左辺を c に対してプロットすると、粘性 B 係数は直線の傾きとして得られる。今回実験した $p - C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ の場合、式 (2) の A 値の計算に必要な極限モル伝導率は文献値^{15,16)} を利用した。25°Cにおける $n=0, 2, 4, 8$ の塩の極限モル伝導率/S $cm^2 mol^{-1}$ の値としてそれぞれ 87.5, 79.4, 75.7, 73.2 が利用できるのも、この極限モル伝導率と n の関係より $n=1, 3, 5, 6, 7$ の塩の極限モル伝導率を求めた。式 (2) の $Ac^{1/2}$ 項は比較的小さな値で、また A 値は 15-35°Cの範囲では温度によりあまり変わらないので、25°Cで計算した A 値を 15、35°Cの A 値としても利用した。例として Figure 2 は 25°Cにおける式 (2) のプロットを示す。 A 係数と B 係数の値、 B 係数の温度変化 dB/dT の値を Table 1 にまとめた。 B 値はすべて正で、 n の値と共に増加することが認められる。

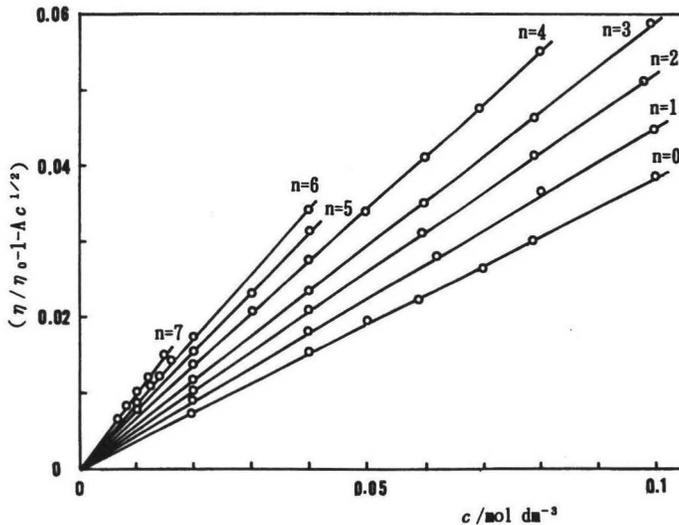


Figure 2. Plots of $(\eta/\eta_0 - 1 - Ac^{1/2})$ against c for $p - C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ at 25°C.

Table 1. The Values of A , B , and dB/dT .

n	$\frac{A}{\text{dm}^{3/2} \text{mol}^{-1/2}}$	$\frac{B}{\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}}$			$\frac{dB/dT}{\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$
		15°C	25°C	35°C	25°C
0	0.00861	0.392	0.383	0.375	- 0.0009
1	0.00915	0.476	0.453	0.438	- 0.0019
2	0.00964	0.559	0.524	0.498	- 0.0030
3	0.0100	0.638	0.590	0.557	- 0.0041
4	0.0102	0.730	0.687	0.631	- 0.0050
5	0.0104	0.845	0.780	0.727	- 0.0059
6	0.0105	0.964	0.892	0.822	- 0.0071
7	0.0106	1.087	1.040	0.932	- 0.0078

水中における両親媒性有機電解質の溶質-溶媒相互作用は二つの異なる水和形式（イオン性水和と疎水性水和）のバランスにより決められる。粘性 B 係数の温度変化は溶質-溶媒相互作用の指標と見なされる。溶媒の structure - breaker では B 値は温度と共に増加し、溶媒の structure - maker では B 値は温度と共に減少することが認められる¹⁷⁾。以前のアルカンスルホン酸ナトリウム同族体 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}$ の 25°C と 40°C における粘性の測定結果¹⁾ では、 $n=1, 2$ の塩では粘性 B 係数は温度と共に増加し、 SO_3^- イオン部分の強い水の structure - breaker の性質を示した。 $n=3$ の塩では、25°C と 40°C の B 値はほとんど同じで、イオン性水和と疎水性水和の粘性 B 係数に対する寄与がほぼ相殺していると判断された。 $n=4$ の塩では逆に B 値は温度と共に減少し、疎水性水和がイオン性水和より勝るようになる結果となった。Table 1 より、 p -アルキルベンゼンスルホン酸塩では、 $n=0$ の塩からすべて B 値は温度と共に減少し、 dB/dT は負になることがわかる。 $n=0$ のベンゼンスルホン酸ナトリウムでも B 値は温度と共に減少することは、フェニール基が structure-maker としての性質を有し、その強さはアルキル基の $n=3$ と $n=4$ の中間に相当することを示す。Table 1 より同族体のアルキル基鎖長と共に dB/dT は負に大きくなり、疎水性水和が n と共に強くなることを示している。Table 1 よりメチレン基一つ当たりの dB/dT は平均して、 $-0.00100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となることが分かる。この値は、以前⁹⁾ 報告したアルカン酸ナトリウム同族体の dB/dT (CH_2) = $-0.00102 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と等しく、 p -アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム同族体では、フェニール基とアルキル基の疎水性への寄与はほぼ加算性が成り立つと解釈される。

3.3 部分モル体積

溶液の密度の実験値から溶質の極限部分モル体積は次のようにして求められる。まず溶質の見かけのモル体積 $\phi_v/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ を次の式から計算する。

$$\phi_v = \frac{1}{m} \left(\frac{1000 + mM}{\rho} + \frac{1000}{\rho_0} \right) \quad (3)$$

ここで、 m は質量モル濃度/ mol kg^{-1} 、 M はモル質量/ g mol^{-1} 、 ρ と ρ_0 はそれぞれ溶液と水の密度/ g cm^{-3} である。電解質溶液の ϕ_v と c の関係は次の式で表される¹⁸⁾。

$$\phi_v = \phi_v^0 + A_v c^{1/2} + B_v c \quad (4)$$

ϕ_v^0 は無限希釈における値で極限部分モル体積 V^0 に等しく、 A_v と B_v は定数である。1-1 電解質の 25°C における A_v の値は $1.868 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-3/2}$ であるから¹⁸⁾、 $\phi_v - 1.868 c^{1/2}$ と c の関係から、 V^0 を求める。

Figure 3 は $p\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ($n=0-7$) の 25°C における $\phi_v - 1.868 c^{1/2}$ のプロットを示す。これより得られた V^0 を Table 2 にまとめた。この同族体については断片的に V^0 の報告値があり、文献値も Table 2 に入れてある。低級化合物は陽イオン交換樹脂、高級化合物は界面活性剤の関連として測定されている。

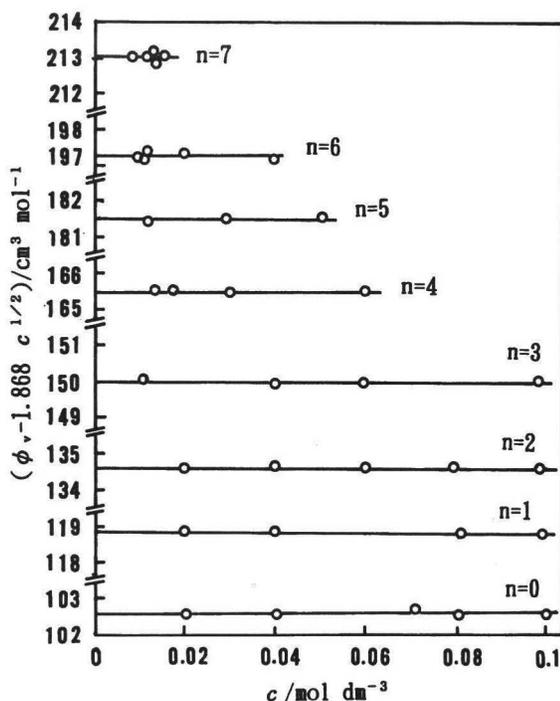


Figure 3. Apparent molar volumes for $p\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ at 25°C.

Table 2. Limiting Partial Molar Volumes, V° , at 25°C.

n	$V^{\circ}/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$		
0	102.6	101.73 ^{a)}	103.96 ^{a)}
1	118.8	120.94 ^{a)}	
2	134.6	134.0 ^{b)}	134.79 ^{c)}
3	150.0		
4	165.5	166.454 ^{d)}	
5	181.5		
6	197.3	198.308 ^{d)}	
7	213.1	214.18 ^{d)}	

a) Ref. 19, b) Ref. 10, c) Ref. 20.

同族体ではメチレン基当たりの部分モル体積の増加 $V^{\circ}(\text{CH}_2)$ はほぼ一定になり、同族体により多少の差があるが、約 $16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ になることが知られている。Table 2 の値から、 V° と n の関係は、最小二乗法より、

$$V^{\circ} = 102.8 + 15.74 n \quad (5)$$

となり、 $V^{\circ}(\text{CH}_2) = 15.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と決定される。化合物の部分モル体積は近似的に構成するグループ当たりの部分モル体積の値に割り付けることができる。Table 2 の値を利用し、ベンゼン環 C_6H_5 と C_6H_4 のグループ部分モル体積の値を算出してみる。

$n=0$ について、 $V^{\circ} = V^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_5) + V^{\circ}(\text{SO}_3^-) + V^{\circ}(\text{Na}^+)$

$n=1-7$ について、 $V^{\circ} = V^{\circ}(\text{CH}_3) + (n-1)V^{\circ}(\text{CH}_2) + V^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_4) + V^{\circ}(\text{SO}_3^-) + V^{\circ}(\text{Na}^+)$ と書き表される。先に²¹⁾、 $V^{\circ}(\text{CH}_3)$ 、 $V^{\circ}(\text{CH}_2)$ 、 $V^{\circ}(\text{SO}_3^-)$ 、 $V^{\circ}(\text{Na}^+)$ の値をそれぞれ、26.3、15.7、34.0、 $-6.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と報告した。 $n=0$ の V° 値より、 $V^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_5) = 75.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となる。また $n=1-7$ の V° 値より、平均して $V^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_4) = 65.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が得られる。

文献

- 1) K. Tamaki, Y. Ōhara, M. Inabe, T. Mori, F. Numata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1930 (1983).
- 2) K. Tamaki, A. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 3367 (1985).
- 3) K. Tamaki, G. Horii, T. Chida, K. Ochiai, K. Kadokura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3663 (1986).
- 4) K. Tamaki, J. Suga, E. Tanihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 1225 (1987).
- 5) K. Tamaki, T. Kitazawa, M. Asada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 999 (1988).
- 6) K. Tamaki, Y. Ōhara, S. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2497 (1989).
- 7) K. Tamaki, Y. Ōhara, Y. Akimoto, K. Koshiishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 856 (1994).
- 8) 余渙然、成沢浩、加藤直、白河利昭、清宮懋、日本化学会第56春季年会、I II H07, (1988).
- 9) A. Caille, H. Daoust, J. Polymer Sci., Symposium No.45, 153 (1974).
- 10) G. E. Boyd, J. Chem. Eng. Data, 22, 413 (1977).
- 11) 吉田時行、進藤信一、大垣忠義、山中樹好、新版界面活性剤ハンドブック、工学図書、1987.
- 12) C. Ho, C-h. Ho, K. A. Kraus, J. Chem. Eng. Data, 24, 115 (1979).
- 13) G. Jones, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., 51, 2950 (1929).
- 14) H. Falkenhagen, E. L. Vernon, Z. Physik., 33, 140 (1932).
- 15) 化学便覧、基礎編、改定3版、丸善、1984、p II - 456.
- 16) R. G. Paquette, E. C. Lingafelter, H. V. Tartar, J. Am. Chem. Soc., 65, 686 (1943).
- 17) R. L. Kay, T. Vituccio, C. Zawoyski, D. F. Evans, J. Phys. Chem., 70, 2336 (1966).
- 18) O. Redlich, D. M. Mayer, Chem. Rev., 64, 221 (1964).
- 19) K. Sway, J. K. Hovey, P. R. Tremaine, Can. J. Chem., 64, 394 (1986).
- 20) G. Caron, G. Perron, M. Lindheimer, J. E. Desnoyers, J. Colloid Interface Sci., 106, 324 (1985).
- 21) K. Tamaki, S. Watanabe, Y. Daikyoji, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 3681 (1990).

Viscosity *B* Coefficients and Partial Molar Volumes for Sodium *p*-Alkylbenzenesulfonates in Aqueous Solutions

Kunio Tamaki and Koki Tamura

The viscosities for aqueous solutions of $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ ($n=0-7$) were measured at 15, 25, and 35°C in the concentration range below the critical micelle concentrations. Using the Jones-Dole equation, the viscosity *B* coefficients were

calculated. The temperature dependence of the viscosity B coefficients at 25°C, dB/dT , were negative for all the salts, and decreased with the number of carbon atoms in the alkyl chain. The average value of dB/dT per CH_2 group was $-0.0010 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The limiting partial molar volumes, V° , calculated from the densities of aqueous solutions at 25°C, were expressed as, $V^\circ/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 102.8 + 15.74n$. The group partial molar volumes of C_6H_5 and C_6N_4 were estimated to be 75.2 and $65.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectively. The critical micelle concentrations of $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, and $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ were 0.051, 0.025, and $0.0125 \text{ mol dm}^{-3}$, respectively.