

## 有機二成分系の比体積にみられる分子間相互作用

山 本 章 ・ 高 野 千 石

### Summary

In the present paper, the molecular interaction between the two organic molecules has been discussed from the view-point of the change of specific volume on the various kinds of organic mixtures. The results are as follows :

- 1). In the mixtures of benzene and non-polar solvents, acid or ester, the specific volume of the mixture generally increases by the mixing.
- 2). In halogen-substitutes of benzene and benzene, or benzene compounds including nitrogen and benzene, the specific volume generally decreases by the mixing.
- 3). In the two component mixtures of benzene and aniline, pyridine or dimethyl-*o*-toluidine, the sign of the increment of the specific volume varies from positive to negative according to the mixing ratio.
- 4). In some other systems such as benzene and phenol, alcohol or ethyl-aceto-acetate, the change of their specific volume is very complicate.
- 5). The effect of the temperature on the change of specific volume is also very characteristic ; in benzene and aniline, pyridine or *o*-chlorophenol, the increment of the specific volume reduces to zero value at a fixed temperature.

### I . 概 要

二成分系混合溶液の相互作用は、従来、いろいろな角度から研究されており、電解質溶液では水和現象究明として比体積が取り上げられ<sup>1) 2)</sup>、また有機物質系では赤外吸収・誘電率等<sup>3)</sup>の僅かな変化を観測する方法、また、村上・藤代らは alcohol-keton 系, alcohol-hexane 系につき、混合熱を測定<sup>4)</sup>している。

本報では benzene を中心とする有機混合物の密度に着目し、相互作用のないときの比体積と、実測して得られた比体積の差から、系の相互作用を検討した結果を述べる。

### II . 理 論

いま、混合する2物質の体積をそれぞれ  $v_i, v_j$ , 質量を  $m_i, m_j$ , 混合系  $i + j$  の体積を  $v_{i+j}$ , 質量を  $m_{i+j}$  とすれば、体積  $m_i$  および体積  $v_j$  の間には、系に相互作用がなければ、加成性が成り立つ。

故に

$$d_{i+j} = \frac{m_{i+j}}{v_{i+j}} = \frac{m_i + m_j}{v_i + v_j} \quad \dots\dots\dots 1)$$

$v_i, v_j$  に密度の定義を適用し

$$v_i + v_j = \frac{m_i}{d_i} + \frac{m_j}{d_j} = \frac{m_i d_j + m_j d_i}{d_i d_j} \quad \dots\dots\dots 2)$$

1) と 2) から

$$d_{i+j} = (m_i + m_j) \times \frac{d_i d_j}{m_i d_j + m_j d_i} \quad \dots\dots\dots 3)$$

また混合重量百分比を  $i, j$  とすれば,

$$i = \frac{m_i}{m_i + m_j} \quad j = \frac{m_j}{m_i + m_j} \quad \dots\dots\dots 4)$$

4) から  $m_i, m_j$  を求め, 3) に代入し次の関係が得られる。

$$\frac{1}{d_{i+j}} = \frac{i}{d_i} + \frac{j}{d_j} \quad \dots\dots\dots 5)$$

5) 式は, 相互作用がないと仮定したときの混合系の理論的な比体積を示す。

また相互作用の存在する実際の混合系の密度の実測値を  $(d_{i+j})_0$  とすれば, その系の比体積は  $1/(d_{i+j})_0$  で与えられる。

故に, 混合系にみられる相互作用量を  $\Delta$  とすれば,

$$\Delta = \frac{1}{(d_{i+j})_0} - \frac{1}{d_{i+j}} \quad \dots\dots\dots 6)$$

### Ⅲ. 結果および考察

表(1)~表(8)は, 上記の  $\Delta$  の値を International Critical Tables 所載のデータを用い, 6) 式から算出した結果の 1 例を示す。

図(1)~図(3)は, 特徴のありそうないくつかの代表的な系につき,  $\Delta$  を混合百分比  $j$  の関数として示した。表および図中, Wt % B は benzene の重量百分比 ( $j$ ) を,  $\mu$  は双極子能率を示す。

以上の結果より, 二成分混合溶液にみられる分子間相互作用を, i). 双極子能率 ii). 分子構造 iii).  $\Delta$  の温度による影響等から考察検討する。

#### i). 双極子能率

表(1), (2)および図(1)に示している双極子能率  $\mu$  の値と分子間相互作用  $\Delta$  の値から明らかなように, carbon disulfide, carbon tetrachloride, n-hexane, toluene のような無極性またはそれに近い物質と benzene とからなる二成分系では, 多くの場合, 混合によって, 比体積が増加する傾向があり,  $\mu$  の大きい物質と benzene との系では, それは一定でない。

#### ii). 分子構造

① 表(3)および図(2)の I にみられるように, 酸およびエステル化合物と benzene とからな

る二成分系では、多くの場合比体積の増加が認められる。

② 図(2)のIIにみられるように、benzene のハロゲン化合物と benzene とからなる二成分系では、多くの場合比体積の減少が認められ、 $F > Cl > Br > I$  の順に比体積が増加する傾向がある。

③ 表(4)および図(3)のIにみられるように、Nを含む benzene の化合物と benzene とからなる二成分系では、多くの場合比体積の減少が認められる。

④ 表(5)~(8)および図(3)のIIにみられるように、phenol, alcohol および ethyl aceto acetate と benzene とからなる二成分系では、比体積が複雑に変化する。

### iii). $\Delta$ の温度による影響

分子間相互作用の温度による影響をしらべるために、(i) phenol-aniline, (ii) o-chlorophenol-aniline および (iii) pyridine-phenol の系で、 $t = 10.0^{\circ}\text{C}$  から  $t = 150.0^{\circ}\text{C}$  にわたる分子間相互作用量  $\Delta$  を、前記<sup>5)</sup>の実測値を用い、6) 式から算出してしらべると、図(4), (5), (6)のような結果になる。

(i)系では、温度の上昇に伴ない  $\Delta$  が大きくなり、 $150^{\circ}\text{C}$  付近で見かけの分子間相互作用が零になる。

(ii) および (iii) 系では、温度上昇に伴ない  $\Delta$  が減少し、(ii) 系では  $10^{\circ}\text{C}$  付近で見かけの相互作用が零になる。また (iii) 系においても、やや不規則ではあるが、 $0^{\circ}\text{C}$  付近で見かけの相互作用が零になる。

このように、二成分混合溶液の相互作用は、温度変化によって、それぞれ異なった  $\Delta$ - $t$  曲線が得られ、これは、分子間相互作用の複雑さの一端を示している。

また比体積の変化には、分子間相互作用の他に、それぞれ純成分の温度変化が含まれていることも考慮する必要がある。

## IV. 要 約

1) 無極性物質と benzene の混合系、酸およびエステル化合物と benzene の混合系では、多くの場合、比体積の増加が認められる。

2) benzene のハロゲン化合物と benzene の混合系 {A系} および Nを含む benzene の化合物と benzene の混合系 {B系} では、多くの場合比体積が減少し、{A系} では、相互作用は  $F > Cl > Br > I$  の順に増加する傾向が認められる。

3) {B系} 中、aniline-benzene, pyridine-benzene および dimethyl-o-toluidine-benzene 系では、相互作用は benzene の混合百分比によって、比体積の増分が正から負に、または負から正に変化する。

4) Ethyl aceto acetate-benzene および ethyl alcohol-benzene 系では、相互作用は benzene の混合百分比によって、3) と同様に、複雑に変化する。

5) Phenol-benzene および carbon tetrachloride-benzene 系では, 比体積の増加, 減少の傾向は一定しない。

6) 系の温度が上昇するとき, 相互作用は, ① o-chlorophenol-aniline および pyridine 系では増加し, ② aniline-phenol 系では減少する2つの型に分けられ, なかでも, aniline-phenol 系ではほぼ150°Cで, o-chlorophenol-aniline および pyridine-phenol 系では, それぞれ, ほぼ10°Cまたは0°Cで見かけの相互作用が零になる。

表 1 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

n-Hexane		t=0.0°C	
(Jackson and Young)		$\mu=0.0$	
Wt%B	1/(d <sub>i+j</sub> ) <sub>0</sub>	1/d <sub>i+j</sub>	$\Delta$
0.00	1.11090	1.11090	0
22.62	1.19743	1.19352	0.00391
44.70	1.27933	1.27418	0.00515
58.46	1.32954	1.32444	0.00510
68.13	1.36444	1.35976	0.00468
78.43	1.40101	1.39738	0.00363
90.73	1.44413	1.44231	0.00182
100.00	1.47617	1.47617	0

表 2 CCl<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Carbon tetrachloride		t=25.0°C	
(Habband)		$\mu=0.0$	
Wt%B	1/(d <sub>i+j</sub> ) <sub>0</sub>	1/d <sub>i+j</sub>	$\Delta$
0.000	0.63109	0.63109	0
6.496	0.66449	0.66444	0.00005
20.329	0.73562	0.73549	0.00015
35.296	0.81251	0.81231	0.00020
56.581	0.92179	0.92160	0.00019
83.127	1.05794	1.05790	0.00004
100.000	1.14453	1.14453	0

表 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Acetic acid		t=25.0°C	
(Habband)		$\mu=1.73$	
Wt%B	1/(d <sub>i+j</sub> ) <sub>0</sub>	1/d <sub>i+j</sub>	$\Delta$
0.000	0.95794	0.95794	0
8.662	0.97830	0.97411	0.00419
17.679	0.99858	0.99094	0.00764
26.181	1.01696	1.00681	0.01015
36.032	1.03692	1.02520	0.01172
45.541	1.05557	1.04294	0.01263
55.143	1.07298	1.06086	0.01212
65.992	1.09194	1.08111	0.01083
76.386	1.10923	1.10051	0.00872
88.366	1.12768	1.12287	0.00481
100.000	1.14458	1.14458	0

表 4 C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Dimethyl-o-toluidine		t=54.6°C	
(Hess)			
Wt%B	1/(d <sub>i+j</sub> ) <sub>0</sub>	1/d <sub>i+j</sub>	$\Delta$
0.00	1.11210	1.11210	0
10.44	1.11982	1.11988	-0.00006
23.01	1.12931	1.12926	0.00005
36.81	1.13960	1.13955	0.00005
55.93	1.15380	1.15380	0
76.64	1.16918	1.16924	-0.00006
88.50	1.17813	1.17809	0.00004
100.00	1.18666	1.18666	0

表 5  $C_3H_6O-C_6H_6$ 

Allyl alcohol		$t=0.0^\circ C$	
(Wallace and Atkins)		$\mu=2.73$	
Wt% <i>B</i>	$1/(d_{i+j})_0$	$1/d_{i+j}$	$\Delta$
0.00	1.15075	1.15075	0
81.23	1.12070	1.11845	0.00225
84.19	1.11944	1.11727	0.00217
100.00	1.11099	1.11099	0

表 6  $C_2H_6O-C_6H_6$ 

Ethyl alcohol		$t=20.0^\circ C$	
(Buchkremer)		$\mu=1.67$	
Wt% <i>B</i>	$1/(d_{i+j})_0$	$1/d_{i+j}$	$\Delta$
0.00	1.13456	1.13456	0
20.90	1.16225	1.16099	0.00126
47.14	1.19674	1.19418	0.00256
78.88	1.23365	1.23405	-0.00040
100.00	1.26103	1.26103	0

表 7  $C_{10}H_{18}O_3-C_6H_6$ 

Ethyl diethyl		$t=25.0^\circ C$	
aceto acetate		(Dunstan and Stubbs)	
Wt% <i>B</i>	$1/(d_{i+j})_0$	$1/d_{i+j}$	$\Delta$
0.00	1.03670	1.03670	0
31.81	1.07009	1.07105	-0.00096
50.48	1.09039	1.09121	-0.00082
85.84	1.12982	1.12940	0.00042
96.35	1.14077	1.14075	0.00002
100.00	1.14468	1.14468	0

表 8  $C_6H_{10}O_3-C_6H_6$ 

Ethyl aceto acetate		$t=25.0^\circ C$	
(Dunstan and Stubbs)			
Wt% <i>B</i>	$1/(d_{i+j})_0$	$1/d_{i+j}$	$\Delta$
0.00	0.97828	0.97828	0
6.12	0.98756	0.98847	-0.00091
56.44	1.07250	1.07220	0.00030
89.53	1.12752	1.12727	0.00025
97.22	1.14012	1.14006	0.00006
100.00	1.14469	1.14469	0

図 1

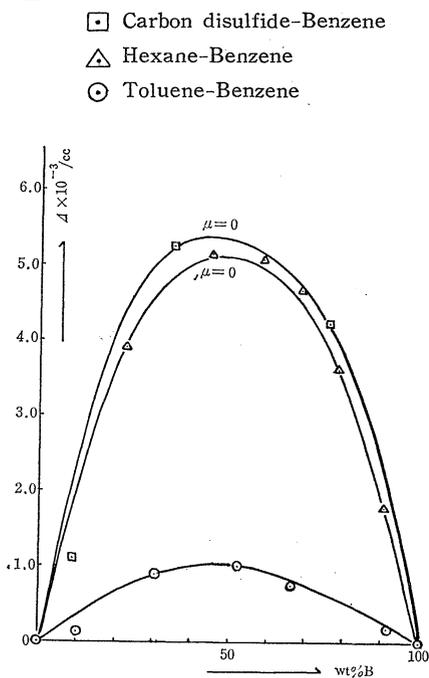


図 2

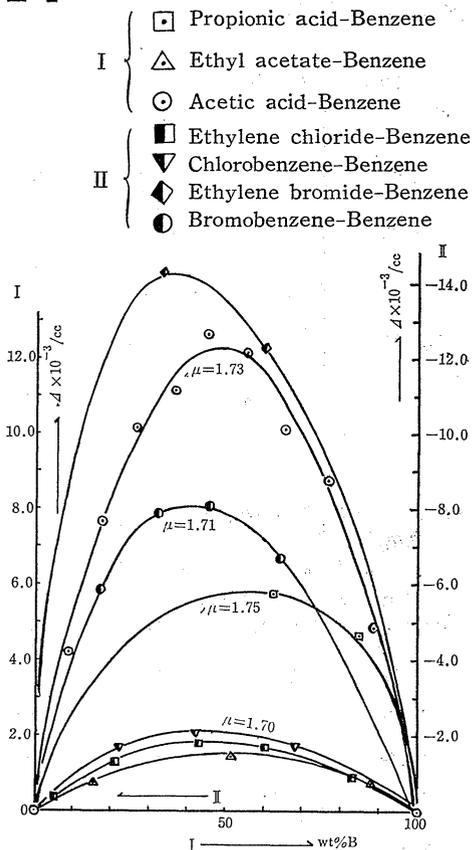


図 3

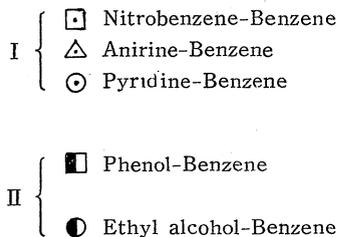
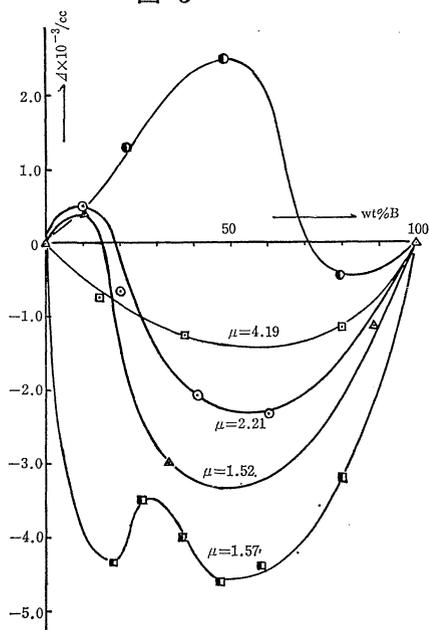


図 4 Phenol-Aniline

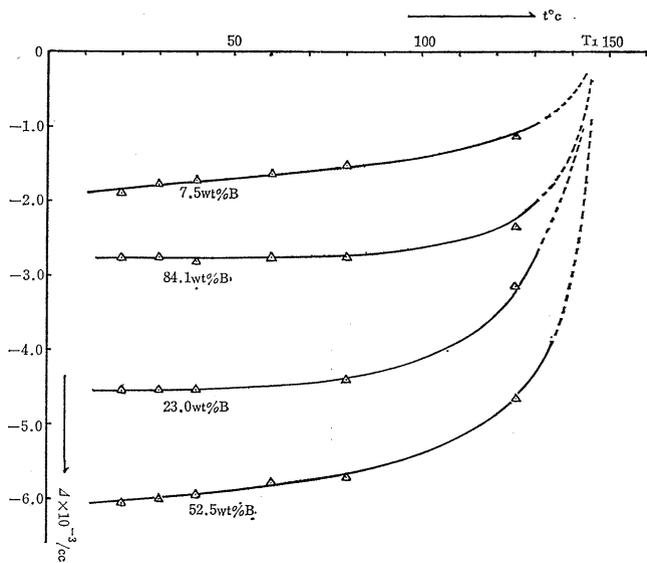


図 5 O-Chlorophenol-Aniline

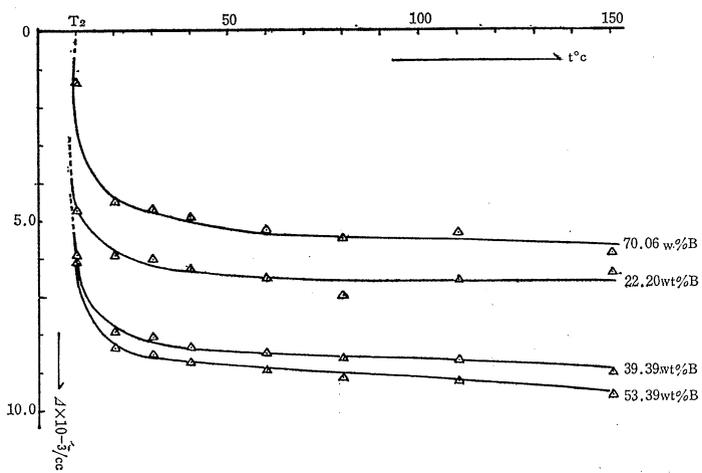
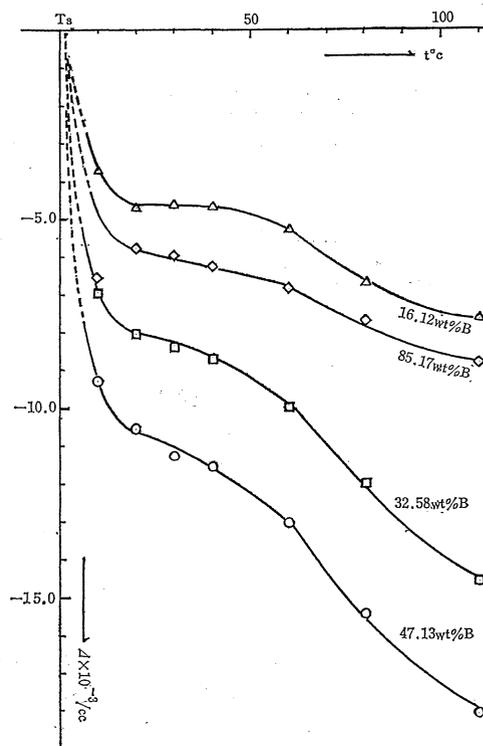


図 6 Pyridine-Phenol



## References

- 1). J. Padova ; J. Chem. Physics. **40**, 3, (1964). 691.
- 2). A. Tsudioka ; J. Jour. of Chem. Soc. of Japan, **80**, 5, (1959). 467.
- 3). S. Takano ; Preliminary Notes of the 19th Annual Meeting of Chem. Soc. of Japan. 1966, 266, (Tokyo).
- 4). S. Murakami, R. Fujishiro ; Bull. Chem. Soc. Japan. **63**. (1966), 720.
- 5). International Critical Tables, vol. 3. (1928). 143.