

塩類水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度^{*1}

伝井 栄^{*2}・相沢 紘^{*3}

Solubilities of Triethylamine in Aqueous Solutions of Several Salts

Sakae TSUTAI and Hiroshi AIZAWA

(昭和46年10月29日受理)

1. 緒言

トリエチルアミン-水系の相互溶解において、第三成分が加わると、ハロゲン化アルカリではヨウ化物を除いて、総てのトリエチルアミン-水の組成で相分離を生じなくなる温度を低下させ、トリエチルアミンの水に対する溶解度、水に対するトリエチルアミンの溶解度を共に減少させる効果がみられる。前報ではこの溶解度の低下を塩析作用の観点から実験を行ない、水に対するトリエチルアミンの溶解に関するいくつかのハロゲン化アルカリの影響について述べた。

著者らは、さらに、塩化アルカリとハロゲン化ナトリウムが第三成分として加わった場合の、トリエチルアミン-水系の相互溶解平衡図を示した^{1,2)}。しかし、実験方法の制約上、トリエチルアミンまたは水のどちらか一方の成分が支配的な組成では、十分な精度をもって界面が生成あるいは消失する温度を測定できなかった。今回は、実験方法を工夫して、トリエチルアミンの濃度の低い部分(10wt%以下)について精度の高い溶解度の直接的測定を行なったので、いくつかの塩類(主としてハロゲン化アルカリ)の水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度と、あわせて相互溶解平衡図について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

トリエチルアミン：市販特級品をそのまま使用。なお保存には十分注意を払い、冷暗所、乾燥空气中に貯えた。

塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、フッ

化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化ルビジウム、チオシアン酸カリウムおよび塩化アンモニウム：市販特級品をそのまま使用。

2.2 測定方法

100mlのカンヤフラスコに、0.1mol/lから4.0mol/lまでの種々の濃度の塩類水溶液を、それぞれ一定容量(92~101ml)とり、これにトリエチルアミンの一定容量を加える。これらを充たしたフラスコを一度低温にした後にふりまぜて、水溶液にトリエチルアミンを完全に溶解せしめ、一層とした後に、 $20.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ に保った恒温水槽に浸漬し、溶解平衡に達せしめる。数時間後、完全に二層に分離し、平衡に達したことを確認するためそれぞれの容量を読み取り、これらが時間とともに変化しないことによって平衡に達したものと見なす。この二層の容量の値から水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度を計算する。

この際、加えるトリエチルアミンの容量は平衡に達した後に、わずかに上層(トリエチルアミン層)を形成して残るように、予備実験に基づいて決定された量を加える。したがって上層への下層(水溶液層)からの水の溶解による水の量の変化、および塩類の溶解による、あるいは両者による下層の組成の変化は無視できるものと見なした。以後水溶液の濃度の表示は、この仮定より、初濃度で表示する。

同様にして、25, 30, 35, 40, 45および50°Cでそれぞれ測定を行なった。これらの温度の測定は検定済二重管水銀温度計によって行なった。また、これらの上層および下層の容量の値、初めに加えた水溶液およびトリエチルアミンの容量の値から溶解度を計算したり、濃度の単位の変更に当たって必要な塩類水溶液の密度は、化学便覧³⁾(塩化ルビジウムは“Handbook of Chemistry⁴⁾”)の値を用いた。

*1 本報を「トリエチルアミン-水系の研究(第4報)」とする；前報(第3報)、相沢、伝井、秋田大学教育学部研究紀要(自然科学)22, 19 (1972)。

*2 秋田工業高等専門学校工業化学科。

*3 秋田大学教育学部化学教室。

表1 塩類水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度 (1)

塩	塩濃度		溶解度 (g/100ml 塩溶液)						
	C(mol/l)	m(mol/kg)	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃	50℃
純水	0	0	12.768	8.081	6.131	4.899	3.960	3.313	2.828
LiCl	0.1	0.100	11.540	7.555	5.861	4.691	3.823	3.232	2.723
	0.2	0.201	10.425	7.141	5.600	4.482	3.687	3.123	2.639
	0.3	0.302	—	—	5.347	4.261	3.557	3.015	2.563
	0.4	0.404	9.075	6.498	5.104	4.121	3.437	2.908	2.469
	0.5	0.505	—	—	4.895	3.952	3.303	2.803	2.382
	0.6	0.608	8.079	5.979	4.688	3.804	3.186	2.700	2.307
	0.8	0.813	—	5.494	4.320	3.516	2.966	2.502	2.160
	1.0	1.021	6.644	5.079	3.996	3.273	2.777	2.360	2.036
	1.5	1.546	5.444	4.231	—	—	—	—	—
	2.0	2.083	4.517	3.565	2.888	2.416	2.107	1.836	1.640
	3.0	3.192	3.359	2.659	—	—	—	—	—
4.0	4.352	2.561	2.136	1.788	1.580	1.454	1.292	1.156	
LiBr	0.1	0.100	—	7.839	5.973	4.802	3.884	3.289	2.764
	0.2	0.201	—	7.592	5.805	4.690	3.806	3.215	2.712
	0.4	0.405	—	7.227	5.535	4.495	3.662	3.089	2.622
	0.6	0.610	—	6.908	5.295	4.299	3.514	2.986	2.538
	0.8	0.818	—	6.558	5.084	4.135	3.393	2.879	2.453
	1.0	1.027	—	6.347	4.898	4.002	3.282	2.789	2.395
	1.5	1.562	—	5.690	4.495	3.670	3.039	2.592	2.243
	2.0	2.111	—	5.126	4.177	3.411	2.846	2.443	2.137
4.0	4.477	—	—	3.428	2.894	2.460	2.134	1.885	
LiI	0.1	0.101	—	—	6.256	4.941	4.003	3.390	2.836
	0.2	0.202	—	—	6.348	4.971	4.032	3.404	2.865
	0.4	0.406	—	—	6.695	5.141	4.145	3.476	2.929
	0.6	0.614	—	—	7.126	5.298	4.240	3.519	2.985
	0.8	0.825	—	—	7.709	5.489	4.360	3.565	3.033
	1.0	1.039	—	—	8.377	5.718	4.476	3.624	3.088
	2.0	2.161	—	—	—	9.076	5.319	4.031	3.428
NaF	0.1	0.100	—	—	5.544	4.451	3.642	3.055	2.600
	0.2	0.200	—	—	4.988	4.037	3.323	2.803	2.393
	0.3	0.300	—	5.789	4.514	3.635	3.026	2.561	2.212
	0.4	0.400	—	5.209	4.076	3.317	2.761	2.340	2.033
	0.5	0.500	5.929	4.699	3.706	3.005	2.529	2.145	1.858
	0.6	0.600	—	4.264	3.382	2.728	2.317	1.950	1.707
	0.7	0.700	4.912	3.873	3.103	2.507	2.136	1.789	1.571
	0.8	0.800	—	3.626	2.904	2.313	1.978	1.656	1.480
NaCl	0.1	0.100	10.911	7.382	5.718	4.585	3.721	3.096	2.632
	0.2	0.201	9.694	6.841	5.358	4.278	3.503	2.907	2.486
	0.3	0.302	—	—	4.987	4.014	3.291	2.719	2.350
	0.4	0.404	7.940	5.931	4.691	3.778	3.111	2.607	2.236
	0.5	0.505	—	—	—	3.562	2.942	2.431	2.131
	0.6	0.608	6.840	5.201	4.140	3.359	2.792	2.310	2.030

表1 塩類水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度 (2)

塩	塩 濃 度		溶 解 度 (g/100ml 塩溶液)						
	C(mol/l)	m(mol/kg)	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃	50℃
NaCl	0.8	0.813	5.809	4.530	3.666	2.998	2.499	2.073	1.831
	1.0	1.020	5.097	3.956	3.236	2.666	2.228	1.854	1.646
	2.0	2.070	2.865	2.279	1.858	1.572	1.339	1.156	1.035
	4.0	4.364	0.900	0.745	0.643	0.579	0.508	0.457	0.425
NaBr	0.1	0.100	11.715	7.555	5.878	4.684	3.808	3.213	2.760
	0.2	0.201	10.851	7.180	5.609	4.484	3.651	3.087	2.665
	0.4	0.405	9.250	6.502	5.100	4.090	3.367	2.850	2.470
	0.6	0.610	8.164	5.954	4.635	3.740	3.093	2.638	2.268
	0.8	0.817	7.212	5.419	4.234	3.434	2.853	2.437	2.090
	1.0	1.027	6.521	4.925	3.863	3.162	2.630	2.256	1.924
	1.5	1.561	—	3.904	3.127	2.572	2.160	1.845	1.583
	2.0	2.111	3.936	3.084	2.503	2.081	1.758	1.537	1.350
	3.0	3.262	2.415	1.959	1.624	1.386	1.201	1.087	0.984
4.0	4.488	1.484	1.243	1.049	0.943	0.846	0.762	0.690	
NaI	0.1	0.101	—	—	6.092	4.843	3.897	3.303	2.789
	0.2	0.202	—	—	6.034	4.771	3.839	3.248	2.736
	0.4	0.407	—	—	5.941	4.648	3.722	3.145	2.657
	0.6	0.614	—	—	5.837	4.514	3.605	3.052	2.578
	0.8	0.825	—	—	5.719	4.385	3.482	2.962	2.501
	1.0	1.039	—	—	5.597	4.261	3.374	2.876	2.438
	1.5	1.589	—	—	5.232	3.893	3.090	2.640	2.241
	2.0	2.160	—	—	4.786	3.479	2.788	2.407	2.061
	3.0	3.380	—	—	3.525	2.674	2.197	1.942	1.709
4.0	4.711	—	—	2.381	1.931	1.665	1.492	1.366	
KCl	0.1	0.100	10.840	7.462	5.748	4.558	3.691	3.106	2.642
	0.2	0.201	9.643	6.901	5.364	4.279	3.458	2.903	2.483
	0.3	0.303	—	—	5.008	3.996	3.245	2.734	2.334
	0.4	0.405	7.976	5.997	4.688	3.748	3.068	2.579	2.199
	0.5	0.508	—	5.601	4.403	3.534	2.905	2.436	2.087
	0.6	0.611	6.693	5.233	4.116	3.317	2.741	2.304	1.977
	0.8	0.815	5.801	4.597	3.645	2.955	2.464	2.071	1.798
	1.0	1.031	5.060	4.045	3.237	2.623	2.186	1.845	1.608
	1.5	1.571	3.611	—	—	—	—	—	—
	2.0	2.129	2.683	2.207	1.784	1.484	1.265	1.090	0.999
	3.0	3.305	1.457	—	—	—	—	—	—
4.0	4.571	0.858	0.700	0.538	0.463	0.428	0.399	0.376	
KBr	0.1	0.101	11.756	7.646	5.863	4.674	3.804	3.217	2.690
	0.2	0.202	10.715	7.240	5.593	4.456	3.655	3.093	2.557
	0.4	0.406	9.115	6.525	5.080	4.044	3.367	2.839	2.341
	0.6	0.614	8.005	5.927	4.611	3.674	3.127	2.612	2.157
	0.8	0.824	7.113	5.384	4.185	3.360	2.849	2.407	1.993
	1.0	1.038	6.338	4.877	3.826	3.086	2.622	2.210	1.838
	1.5	1.588	4.870	3.839	3.046	2.511	2.101	1.805	1.499

表1 塩類水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度 (g)

塩	塩 濃 度		溶 解 度 (g/100m ³ 塩溶液)						
	C (mol/l)	m (mol/kg)	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃	50℃
KBr	2.0	2.159	3.750	2.957	2.363	1.969	1.678	1.471	1.225
	3.0	3.378	2.145	1.732	1.420	1.212	1.056	0.915	0.799
	4.0	4.710	1.227	1.037	0.881	0.772	0.680	0.558	0.507
KI	0.1	0.101	—	8.096	6.147	4.826	3.950	3.329	2.806
	0.2	0.202	—	8.221	6.080	4.766	3.906	3.288	2.774
	0.4	0.408	—	8.507	5.939	4.632	3.778	3.185	2.697
	0.6	0.618	—	—	5.778	4.469	3.632	3.053	2.604
	0.8	0.832	—	9.060	5.596	4.290	3.477	2.921	2.501
	1.0	1.050	—	9.324	5.383	4.096	3.322	2.774	2.384
	1.5	1.616	—	9.763	4.830	3.631	2.929	2.452	2.124
	1.8	1.970	—	8.826	—	—	—	—	—
	2.0	2.212	—	7.519	4.159	3.138	2.532	2.159	1.874
	4.0	4.963	3.174	2.022	1.647	1.378	1.220	1.083	0.980
RbCl	0.1	0.101	—	7.454	5.718	4.593	3.687	3.138	2.669
	0.2	0.202	—	6.927	5.328	4.287	3.463	2.951	2.520
	0.4	0.406	—	6.012	4.697	3.789	3.091	2.622	2.252
	0.6	0.613	6.720	5.259	4.117	3.365	2.771	2.330	2.013
	0.8	0.823	5.931	4.613	3.669	3.011	2.493	2.101	1.826
	1.0	1.036	5.274	4.075	3.272	2.686	2.266	1.906	1.647
	1.5	1.583	3.844	3.015	2.469	2.045	1.740	1.486	1.281
KSCN	0.1	0.101	—	—	6.455	5.007	4.002	3.388	2.866
	0.2	0.202	—	—	6.835	5.114	4.063	3.412	2.912
	0.3	0.305	—	—	—	—	4.124	3.447	2.958
	0.4	0.409	—	—	8.263	5.383	4.191	3.468	2.992
	0.5	0.513	—	—	—	—	4.241	3.491	3.028
	0.6	0.619	—	—	—	5.792	4.281	3.551	3.084
	0.8	0.834	—	—	—	6.222	4.368	3.533	3.077
	1.0	1.054	—	—	—	6.812	4.423	3.540	3.080
	1.5	1.625	—	—	—	8.861	4.468	3.430	2.972
	1.8	1.982	—	—	—	10.133	4.294	3.246	2.823
	2.0	2.229	—	—	—	10.431	4.109	3.084	2.676
	2.2	2.481	—	—	—	10.133	3.922	2.944	2.549
	3.0	3.552	—	—	—	7.179	3.062	2.342	2.045
4.0	5.067	—	—	—	2.718	1.978	1.696	1.527	
NH ₄ Cl	0.1	0.101	—	8.712	6.847	5.650	4.920	4.208	3.785
	0.2	0.202	—	9.544	7.787	6.600	5.904	5.249	4.856
	0.4	0.407	—	—	—	8.333	7.743	7.114	6.650

3. 結果および考察

3.1 溶解度

塩化リチウム, 臭化リチウム, ヨウ化リチウム, フッ化ナトリウム, 塩化ナトリウム, 臭化ナトリウム, ヨウ化ナトリウム, 塩化カリウム, 臭化カリウム, ヨウ化カリウム, 塩化ビジウム, チオシアン酸カリウムおよび塩化アンモニウムの水溶液に対する, トリエチルアミンの溶解度を表1に示す。またこの表には, 参考のために純水に対するトリエチルアミンの溶解度もあわせて載せた。溶解度は, 純水または塩の水溶液100mlに溶解するトリエチルアミンの重量(トリエチルアミンのグラム数/100ml塩溶液)で示してある。

フッ化ナトリウム水溶液に関しては, フッ化ナトリウムの水に対する溶解度が比較的小さく, 0.8 mol/l以上の塩濃度での測定は不可能である。ヨウ化リチウム水溶液, ヨウ化ナトリウム水溶液, ヨウ化カリウム水溶液およびチオシアン酸カリウム水溶液に関して, 20℃, さらに25℃の測定値が欠けているのは, これらの塩がトリエチルアミンの水に対する溶解において塩入をもたらす効果を示し, 低温部(トリエチルアミン-水系の低部臨界温度は18.7℃で, これよりあまり高くない温度領域)では, 溶解度の値が大きいのみならず, わずかの温度変化に対して溶解度が大きく変化し, したがって精度の高い

測定が困難であったため, あるいは, 一部のこれらの水溶液とトリエチルアミンとの系の低部臨界温度が, 25℃より高い温度範囲に移動する(塩入効果のあるものは, 臨界温度が高くなり, かつ塩濃度の小さい所で塩入効果が塩濃度の増加と共に著しくなる)ため, 測定が不可能になったためである。

トリエチルアミンの塩類水溶液に対する溶解度が, その塩濃度によってどのように変化するかを, 等温線によって示したものが図1および図2である。

図1は臭化カリウム水溶液に関するものであるが, このような濃度による変化は, 塩析効果だけが現われ, 塩入をもたらす効果の現われないような塩, すなわちヨウ化物以外のハロゲン化アルカリの場合に見られる。

塩入効果の現われる例の代表として, チオシアン酸カリウムの水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度を図2に示す。ヨウ化リチウム, ヨウ化ナトリウムおよびヨウ化カリウムの水溶液に対してもほぼ同様の形状の溶解度曲線が得られたが, 塩化アンモニウム水溶液では, 塩濃度の低い部分についてのみ測定を行なったが, 塩入効果が強く現われ, ヨウ化アルカリの場合ともまた少し異なる溶解度曲線が得られた。

測定を行なった総ての塩に関して, 塩類水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度は, 温度が高くなるに従って減少している。この現象は, トリエチルアミン-純水

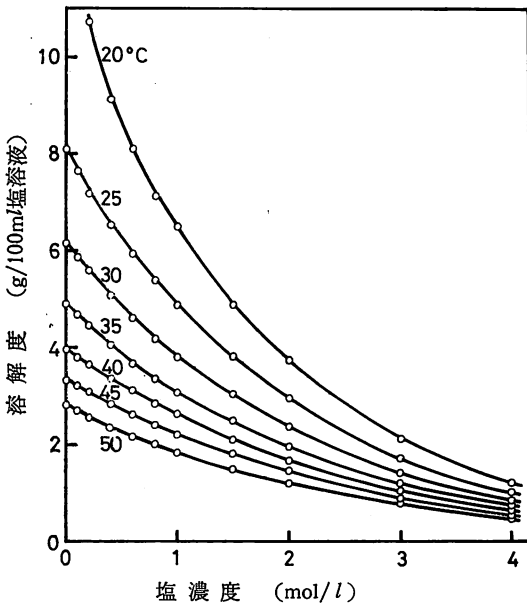


図1 臭化カリウム水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度
(図中の数字は測定温度:℃)

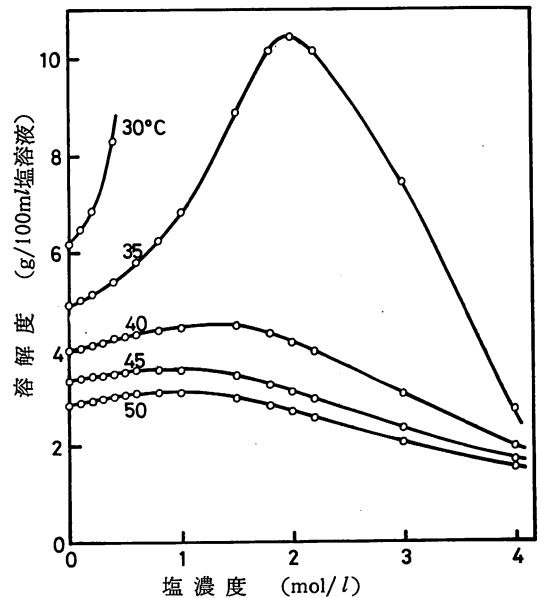


図2 チオシアン酸カリウム水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度
(図中の数字は測定温度:℃)

表2 ヨウ化カリウム水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度

塩濃度		溶解度 (g/100ml塩溶液)		
C(mol/l)	m(mol/kg)	26℃	27℃	28℃
0.1	0.101	7.583	7.017	6.676
0.2	0.202	7.678	7.128	6.684
0.4	0.408	7.788	7.141	6.621
0.8	0.832	7.896	6.967	6.390
1.0	1.050	7.834	6.804	6.189
1.5	1.616	7.207	6.221	5.610
1.8	1.907	6.651	5.780	5.197

系の相互溶解が下部臨界温度をもつことから明らかなように、トリエチルアミンと水との相互作用が比較的強く、温度が低くなって分子の運動エネルギーの小さくなる領域で、溶解性が良くなる系であるためである。塩類水溶液の塩濃度とトリエチルアミンの溶解性の関係は、塩析効果だけが現われるハロゲン化アルカリの水溶液では図1に示されるように、溶解度は塩濃度の増加と共に指数関数的に減少する。特に温度が低いほど、塩濃度の影響は大きく現われる。しかし、ヨウ化アルカリおよびチオシアン酸カリウムのような塩入をもたらず効果を示すものは、図2に見られるように、溶解度の塩濃度による変化の仕方は他の塩とは大きく異なる。ヨウ化リチウム水溶液では、測定を行なった30℃から50℃の全温度範囲で塩入効果が見られる。ヨウ化ナトリウム水溶液では、測定を行なった30℃から50℃の全範囲で塩入になっていないが、溶解度の塩濃度の増加による減少の仕方は指数関数的というよりは直線的であり、40℃以上では直線的になり、特に、50℃ではほとんど直線的である。また30℃では溶解度の減少の仕方が、塩濃度が1.5mol/l付近まではそれ以上の濃度の部分と比べてゆるやかであり、塩入をもたらず効果が現われてきており、20℃あるいは25℃の測定を行なえば、塩入効果が出現するものと思われる。ヨウ化カリウム水溶液では、30℃以上ではほぼヨウ化ナトリウムの場合と同様の関係を示している。この系については25℃と30℃の間の温度でも溶解度の測定を行なったので、その値を表2に示す。ヨウ化カリウムの水溶液では、塩入をもたらず効果がヨウ化ナトリウム水溶液よりも少し高い温度から現われ、28℃以下の温度では明らかに塩入効果がみられ、その溶解度の極大値を示す塩濃度は、温度が低くなるほど高くなる傾向が見られる。例えば、25℃では溶解度は初め塩濃度とともに増加し、1.5mol/lで極大値9.76g/100mlとなり、以後だいに減少して、塩濃度が2mol/l付近を越えれば塩析効果が現われる。

チオシアン酸カリウム水溶液に関しては図2から見られるように、測定を行なった温度範囲では全て塩入効果が現われている。35℃では、2mol/l付近の塩濃度で溶解度は極大値10.43g/100mlとなり、これは純水に対する値4.90g/100mlの2.13倍にも達しているが塩濃度が3.53mol/lを越えれば、塩析効果が現われてくる。しかし40℃以上では、塩入効果は現われはするが、溶解度の極大値は純水の場合と比べて10%程度しか大きくならない。またこの極大値を示す塩濃度は温度が低くなるほど高くなる傾向が、この場合も見られる。

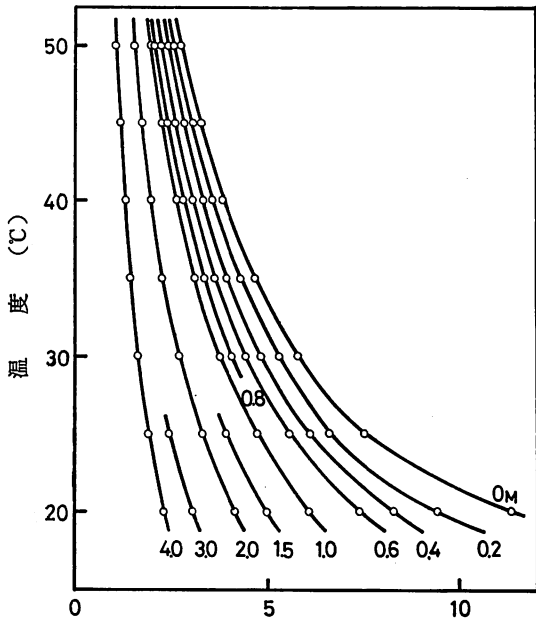
トリエチルアミンの水に対する溶解度を減少させる程度の大きさの順序は、アニオンに関しては各ハロゲン化アルカリ共、 $F > Cl > Br > I$ の順序になっており(ヨウ化物イオンは溶解度を増すこともある)、温度によってこの順序は変動しない。カチオンに関しては、塩濃度があまり高くなければ、塩化アルカリでは、 $Na > K > Rb > Li$ 、あるいは $K > Na > Rb > Li$ 、あるいは $Rb > K > Na > Li$ となり、Liが一番小さく、他はそれより大きい影響を与えるが程度は同じくらいである。塩濃度が高くなると順序は、 $Na \approx K > Rb > Li$ になる傾向を示す。臭化アルカリでは $K > Na > Li$ の順序になり、ヨウ化アルカリでは $K \approx Na > Li$ の順序になっている。一般に、アニオンの違いによる溶解度の変化の方が、カチオンの違いによるものより大きい。このことは、トリエチルアミンの水への溶解に対して、カチオンは主として水和構造を含めて水の構造の変化による影響を与えるのに止まるが、アニオンは直接的にトリエチルアミンと相互作用することによって現われる影響を示し、後者がまさっているとも考えられる。

塩入効果を示す塩類とトリエチルアミンとの相互作用は、他の塩の場合と著しく異なり、特にアニオンにおいて顕著であると思われる。すなわち、ヨウ化物イオンおよびチオシアン酸イオンは、他のハロゲン化物イオンと異なり、トリエチルアミンと何らかの結合を生じ、水に対する溶解度を増加せしめるような寄与があるように思われる。

一方、塩化アンモニウムが著しい塩入効果を示すのは、 NH_3 と $(C_2H_5)_3N$ のpKaがそれぞれ9.25および10.87であり、トリエチルアミンの方が塩基性が大き、塩化アンモニウムの加水分解で生じたプロトンがトリエチルアミンと結合しているために、著しく溶解度が増すためとも考えられる。

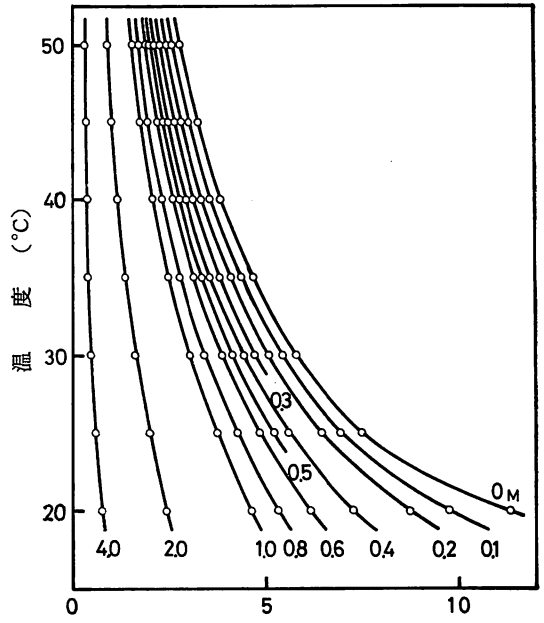
3.2 平衡図

互いに一部溶解する系に第三成分が加わった場合の研究は^{5,6)}少ないが、著者らはトリエチルアミン-水系の



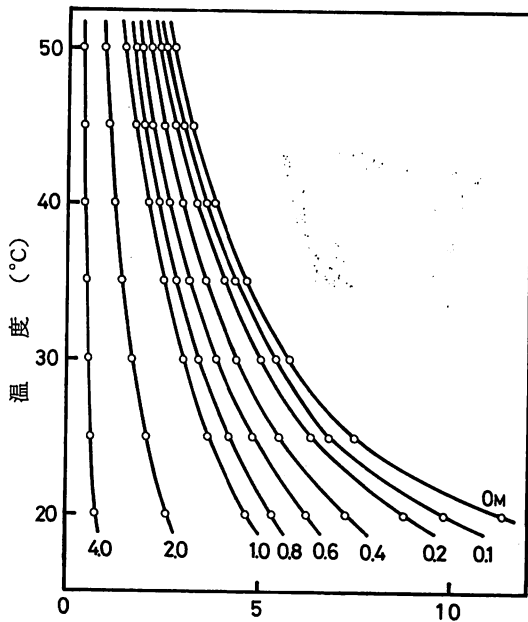
トリエチルアミン濃度 (wt%)

図3 トリエチルアミン—塩化リチウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)



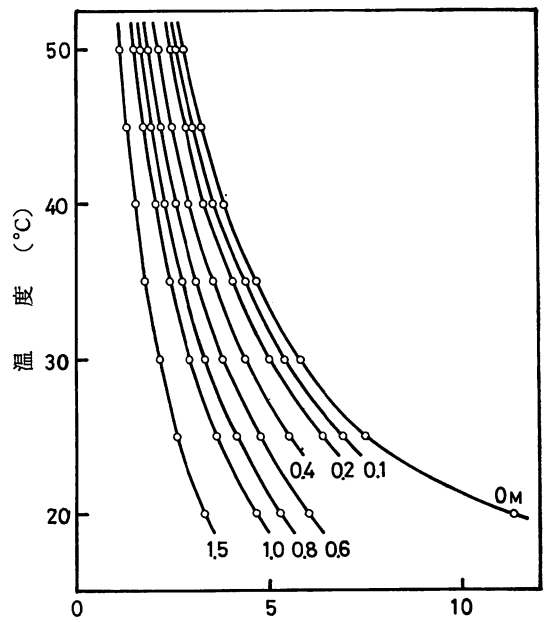
トリエチルアミン濃度 (wt%)

図5 トリエチルアミン—塩化カリウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)



トリエチルアミン濃度 (wt%)

図4 トリエチルアミン—塩化ナトリウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)



トリエチルアミン濃度 (wt%)

図6 トリエチルアミン—塩化ルビジウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)

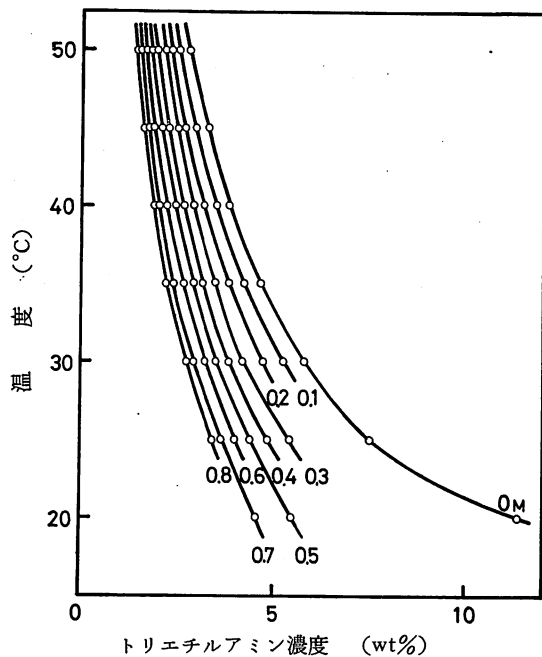


図7 トリエチルアミン—フッ化ナトリウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)

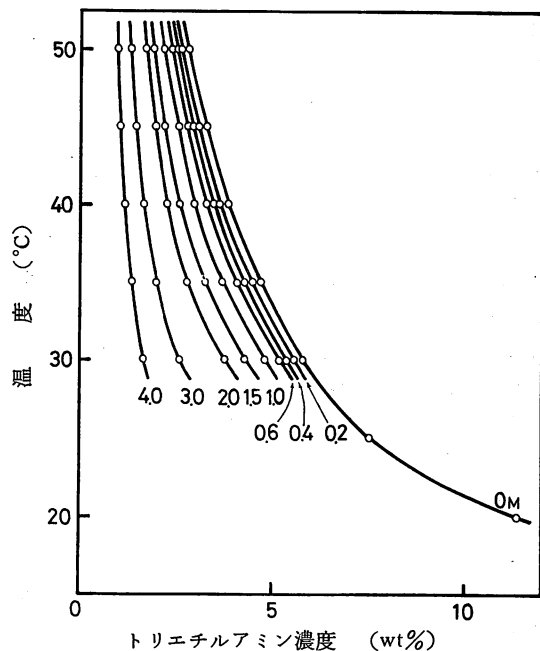


図9 トリエチルアミン—ヨウ化ナトリウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)

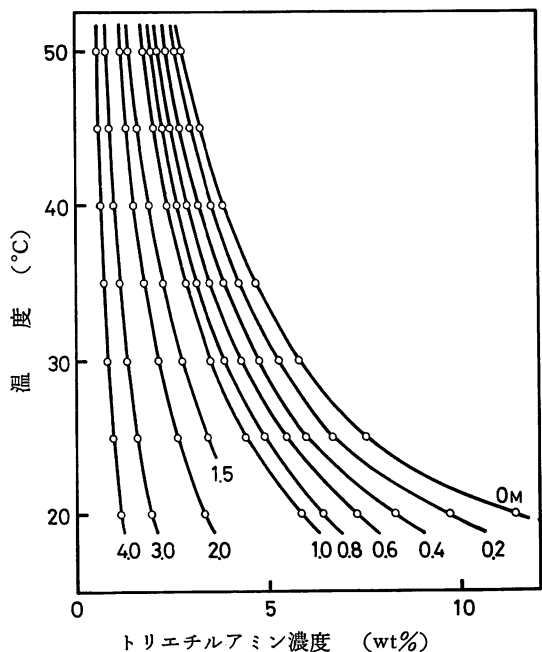


図8 トリエチルアミン—臭化ナトリウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)

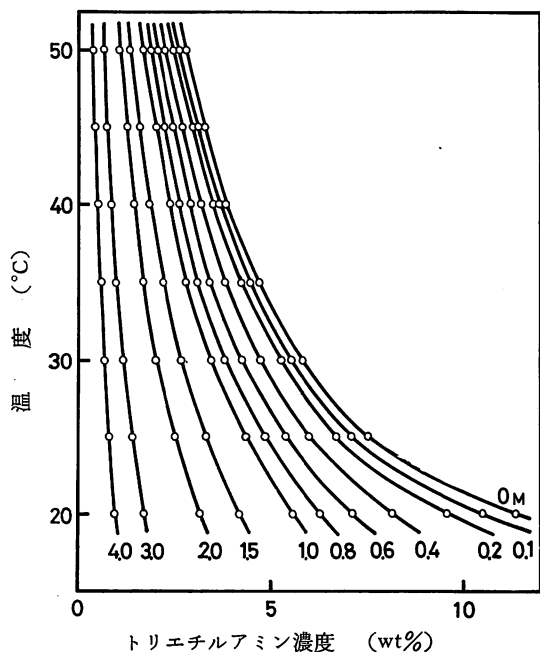


図10 トリエチルアミン—臭化カリウム水溶液系の相互溶解平衡図
(図中の数字は水溶液の塩濃度: mol/l)

相互溶解に対する第三成分の影響を、一方の成分の濃度が支配的に高くない領域について既に報告している¹²⁾。トリエチルアミンの塩類水溶液に対する溶解度の値から、塩濃度をパラメーターとして、トリエチルアミン水系に対する第三成分の影響を示す相互溶解平衡図の、トリエチルアミン低濃度側を描くことができる。溶解度の値から計算した平衡組成を、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、フッ化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウムおよび臭化カリウムについて図3から図10に示す。これらの図においては、曲線が接近しすぎるのをさけるために一部の測定値は図示されていない。これらの図で塩濃度の増加とともに曲線が左へ移動しているのは、塩析効果があることを示すもので、このことに関しては、前報において臭化カリウムの場合を除いて既に詳しく論じた。

4. 結 言

各種のハロゲン化アルカリ、チオシアン酸カリウムおよび塩化アンモニウムの水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度を測定すると、一般に塩析効果が見られるが、ヨウ化物イオンを含む塩、チオシアン酸カリウムおよび塩化アンモニウムでは、あまり高くない温度や塩濃度で塩入をもたらす効果が現われる。カチオンよりはアニオンによる影響が大きい。塩化アンモニウムの場合は

他と著しく異なるが、これは中和反応を伴うためと考えられる。いくつかの相互溶解平衡図もあわせて示したが、これらの図は、著者らのさきに報告した相互溶解平衡図を補うものである。

終わりに臨み、本研究を行なうに際して、終始御懇篤な御指導、御助言を賜わった秋田大学松尾茂樹教授に心から感謝申し上げる。また実験の一部を種々援助された石塚義夫氏に厚く感謝する。

(昭和46年9月30日、日本化学会東北地方大会で一部講演)

文 献

- 1) 相沢, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 5, 48 (1970).
- 2) 相沢, 伝井, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 6, 40, (1971).
- 3) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編Ⅱ)”, 丸善(1966) P.449, 450, 452.
- 4) N.A.Lange, “Handbook of Chemistry,” McGraw-Hill (1967) P.1181.
- 5) V.F. Sergeeva, L.B. Matjushinskaja, Zhurnal obshchei khimii, 39, 15 (1969).
- 6) V.F. Sergeeva, J.P. Kratsberg, Zhurnal obshchei khimii, 39, 20 (1969).