

# 溶解度の推算式としての水和模型に 基づく塩析式\*

—塩水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度の実測値と計算値との比較—

伝井 栄\*\*・相沢 紘\*\*\*

The Salting-out Equation Based on the Hydration Model As an Estimation Equation for Solubility.\*

—A Comparison of Observed Solubilities of Triethylamine and Calculated Values by the Wada-Ito Salting-out Equation—

Sakae TSUTAI\*\* and Hiroshi AIZAWA\*\*\*

(昭和48年10月31日受理)

## 1. 緒 言

水に対する非電解質の溶解度はその系に加えられる第三成分としての無機塩によって著しく影響を受け、一般に、非電解質の溶解度は塩濃度の増加にしたがって減少する。この現象は塩析効果として知られており、物質の精製や回収などに広く利用され、工業的にもこのような溶解度の値が必要となることがある。これの実測は相当の煩雑さを伴うので、信頼できる推算法があれば、たとえその推算式が多少複雑であっても、計算によるのが望ましい。しかしながら、現在までのところ、広い塩濃度の範囲にわたって溶解度の推算に使用可能な塩析式は知られていない。また、同一の系で温度の違いだけで、あるいは、同一の温度で塩濃度の違いだけで、塩析と塩入の両方の現象が共に現れ、溶解度の値に極大が生ずるような場合に、これを一つの式で表わすような式も知られていない。

既に提出された塩析式に関して、実際の系に対する適合性を調べてみると、塩濃度が1 mol/lまでの範囲では、Setschenowの式<sup>1)</sup>、和田—伊藤の式<sup>2)3)</sup>、および、著者らの見出した実験式などが、いくつかの系について数パーセント以内の誤差で実測値を再現できるよ

\* 本報を「トリエチルアミン—水系の研究(第6報)」とする;前報(第5報),相沢紘,伝井栄,秋田大学教育学部研究紀要(自然科学),23,43(1973).

\*\* 秋田工業高等専門学校工業化学科

\*\*\* 秋田大学教育学部化学教室

うである。

$$\log \frac{S_0}{S} = kC \quad (1)$$

$$\log \frac{\Delta S}{\Delta S_1} = \log h - \log \left\{ \frac{55.51}{m} - (h - \nu) \right\} - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (2)$$

$$\log \Delta S = a \log C + b \quad (3)$$

(1)式はSetschenowの経験式で、 $S_0$ 、 $S$ はそれぞれ純水および塩水溶液に対する非電解質の溶解度、 $C$ は塩濃度、 $k$ は定数で塩析係数と呼ばれ、希薄溶液については古くから知られていた。(2)式はStokes—Robinsonの水和模型に基づく和田—伊藤の式で、 $\Delta S = S_0 - S$ 、 $\Delta S_1 = S_0 - S_1$ 、 $S_1$ はイオン水和層内の非電解質の溶解度、 $h$ は水和数、 $m$ は塩の濃度、 $\nu$ は電解質1分子から生ずるイオンの数、最後の項は通常のDebye—Hückelの式の定義に従う。この式は溶解度の推算の観点からすれば、(1)、(3)式と異なり、計算が手計算にはやや適しない難点はあるが、理論的根拠が一応ある点で将来理論の進歩によって適用範囲が広がる可能性を有している。(3)式は著者らの新しい塩析式で、 $\Delta S = S_0 - S$ 、 $C$ は塩濃度、 $a$ と $b$ は定数である。この式に関しては前報にて詳しく述べた。

これらの3式について、溶解度の推算式としての有用性を比較するために、いくつかの系の溶解度の実測値を使用して、どの式が最も良く実測値を再現するかを厳密

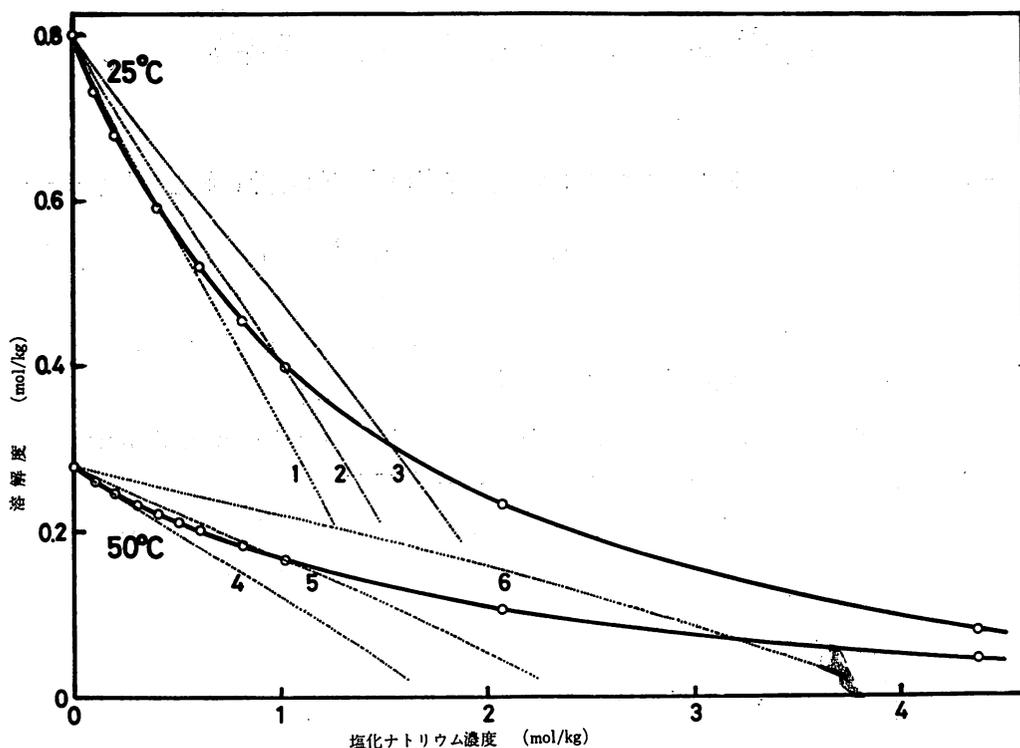


図1  $\Delta S_1$  の変化による計算値と実測値の比較 (塩化ナトリウム水溶液: 25, 50°C)

番号(点線)	1	2	3	4	5	6
測定温度(°C)	25	25	25	50	50	50
交差塩濃度(mol/l)	0.5	1	1.5	0.1	1	3
$\Delta S_1$	6.014	5.030	4.124	2.063	1.461	0.778

(図中: 実線(白丸)は実測値, 点線は計算値)

に検討することを予定している。これらの比較検討に際しては、それぞれ特徴はあるが、いずれの式を用いても、塩濃度が1 mol/lを越えると溶解度の実測値と計算値の一致が急速に悪くなる傾向が見られるので、実測値と計算値の比較は1 mol/l以下の塩濃度について行うものとする。また、これらの3式は共に、実測値によって決定すべき定数、すなわち、 $k$ 、 $\Delta S_1$ 、および $a$ と $b$ を含んでいるので、比較のためには、塩濃度1 mol/lの点における実測値によってこれらの定数を決定するものとする。

(3)式では、さらに、塩濃度が0.2 mol/lにおける実測値を使用して二つの定数を決定する。(2)式における計算値を求めるには、塩濃度1 mol/l以下での $\Delta S_1$ の最適値と塩濃度1 mol/lでの実測値によって決定された $\Delta S_1$ の値の違いが推算値に与える影響などの問題があり、3式相互の比較考察は後報<sup>4)</sup>に譲り、今回は(2)式に

よる計算値と実測値との比較について報告する。

## 2. $\Delta S_1$ と溶解度の計算値との関係

非電解質の溶解度を(2)式によって推算するには、少なくとも、塩水溶液の適当な塩濃度1点での非電解質の溶解度の実測値によって、水和層内の溶解度の減少量を意味する $\Delta S_1$ を決定しなければならない。 $\Delta S_1$ と計算値との関係を、塩化ナトリウム水溶液に対するトリエチルアミンの溶解の場合を例として図1に示す。 $\Delta S_1$ の値は計算値による溶解度曲線が実測溶解度曲線といかなる塩濃度で交差させるかに依存しており、交差点の塩濃度が高いほど小さくなる。この関係は定性的には、温度によって変ることはないが、溶解度の変化のし方に塩入が現れるような場合には成立しない。図1の25°Cの場合、交差点が0.5 mol/lのようにやや低い塩濃度にとると、

表 1 種々の電解質に対する水和数  $h$ , イオンの大きさ  $a$ , および各測定温度における純水に対する溶解度  $S_0$  と溶解度減少量  $\Delta S_1 (= S_0 - S_1)$

電 解 質	$h$ (mol/mol)	$a$ ( $\times 10^8$ cm)	$\Delta S_1$ (mol/kg)					
			25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
$S_0$ (mol/kg)			0.800	0.607	0.485	0.392	0.328	0.280
LiCl	12.0	4.91	1.673	1.189	0.907	0.658	0.530	0.444
NaCl	6.7	3.81	5.030	3.538	2.731	2.121	1.799	1.461
KCl	4.2	3.29	8.433	6.046	4.780	3.723	3.100	2.581
RbCl	4.0	3.01	8.963	6.394	4.960	3.798	3.174	2.663
CsCl	4.2	2.24	8.744	6.200	4.762	3.700	2.810	2.382
LiBr	13.8	4.75	0.758	0.536	0.387	0.290	0.222	0.183
NaBr	7.7	4.47	3.042	2.188	1.675	1.282	1.019	0.879
KBr	4.4	3.60	5.978	4.296	3.387	2.491	2.055	1.861
LiI	13.6	8.59	-2.266* <sub>a</sub>	-1.314	-0.434	-0.283	-0.186	-0.155
NaI	9.1	5.30	-3.357	0.260	0.379	0.364	0.253	0.239
KI	4.8	4.24	-2.880	0.826	1.036	0.815	0.696	0.577
NaSCN	6.6	5.66	-4.013* <sub>b</sub>	-2.894* <sub>c</sub>	-1.572* <sub>d</sub>	-1.148	-0.705	-0.567
KSCN	2.6	3.69	—	—	-7.781	-2.397	-1.431	-1.438
NaClO <sub>4</sub>	4.5	3.75	-5.927* <sub>e</sub>	-2.131* <sub>f</sub>	-1.480	-0.289	-0.262	-0.214

\*<sub>a</sub>: 29°C, \*<sub>b</sub>: 35°C, \*<sub>c</sub>: 36°C, \*<sub>d</sub>: 38°C, \*<sub>e</sub>: 33°C, \*<sub>f</sub>: 34°C

$\Delta S_1$  の値は 6.014 となり, この点より低い塩濃度での計算値と実測値の一致は非常に良いが, この点より高い塩濃度側で著しく一致が悪くなり, 例えば 1 mol/l の塩濃度では誤差が 20% にもなる。一方, 交差点を 1.5 mol/l のようにやや高い塩濃度にとると,  $\Delta S_1$  の値は 4.124 となり, 交差点の極く近傍を除いた全塩濃度範囲で, 計算値と実測値の一致がかなり悪くなる。そこで, 交差点を塩濃度 1 mol/l にとると,  $\Delta S_1$  の値は 5.030 となり, 塩濃度 1.2 mol/l 付近まで全体として計算値と実測値の比較的良好一致が見られる。50°C の場合も同様の傾向の関係が見られる。

図 1 の溶解度曲線の形状からわかるように, 一般に溶解度の減少率は塩濃度の増加と共に小さくなるが, 計算値はほぼ直線的に溶解度が減少するような結果を与えるので, 交差点を越えるとこれらの一致は急速に悪くなる。実測値と計算値の誤差が最も小さくなるような  $\Delta S_1$  の最適値を求めるには, 塩濃度のどの範囲までについて比較するかを決定しなければならない。先に述べたように, これら 3 式の比較の条件として, 1 mol/l の塩濃度の溶解度の実測値よりそれぞれの式の定数を決定することにしたが, (2) 式においてはこのように  $\Delta S_1$  を決定すれば, この塩濃度以下ではすべての計算値の方が実測値より大きくなり, この場合の  $\Delta S_1$  は確かにこの範囲での最適値とはなりえない。最適値はこれよりもわずかに塩

濃度の低い所で交差するような場合の  $\Delta S_1$  であるはずである。また, (1) 式において同じ条件に従って  $k$  を決定すると, (2) 式の場合と同じように, 交差塩濃度以下ではすべて計算値の方が実測値よりも大きくなり, やはり  $k$  の最適値とはならない。このような関係から, 両式共にそれほど誤差が大きくなる上限の塩濃度として 1 mol/l が選ばれたのである。溶解度の推算式としてこれらの式を使用する際は, 実測値は必要最小限の 1 点か 2 点しかないのであるから, 最適の定数として,  $\Delta S_1$ ,  $k$ , および  $a$  と  $b$  を帰納的に決定することはできないので, 逆にこのようにする他はないのである。なお, これらの系統的不一致を少なくするような方法については, 後報において, 溶解度の推算式としての使用法を述べる際に, 言及する予定である。

### 3. 溶解度の実測値と計算値との比較

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, 塩化セシウム, 臭化リチウム, 臭化ナトリウム, 臭化カリウム, ヨウ化リチウム, ヨウ化ナトリウム, ヨウ化カリウム, チオンアン酸ナトリウム, チオンアン酸カリウム, および過塩素酸ナトリウムのそれぞれの水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度を, (2) 式によって計算により求めた。この計算には, Miller が

表 2 塩化ナトリウム水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度の実測値 Sobs と計算値 Scal との比較

C (mol/l)	m (mol/kg)	Sobs	Scal	Error	Sobs	Scal	Error	Sobs	Scal	Error
		(mol/kg)	(mol/kg)	%	(mol/kg)	(mol/kg)	%	(mol/kg)	(mol/kg)	%
		25°C S <sub>0</sub> : 0.800			30°C S <sub>0</sub> : 0.607			35°C S <sub>0</sub> : 0.485		
0.1	0.100	0.732	0.753	2.9	0.567	0.574	1.3	0.455	0.460	1.0
0.2	0.201	0.680	0.712	4.6	0.532	0.545	2.4	0.425	0.437	2.9
0.3	0.302	—	(0.672)	—	0.497	0.517	4.0	0.400	0.416	4.0
0.4	0.404	0.591	0.633	7.0	0.468	0.490	4.6	0.377	0.395	4.7
0.5	0.505	—	(0.594)	—	—	(0.463)	—	0.356	0.374	5.1
0.6	0.608	0.520	0.555	6.8	0.414	0.436	5.2	0.336	0.353	5.1
0.8	0.813	0.455	0.478	5.1	0.368	0.381	3.6	0.301	0.312	3.5
1.0	1.020	0.399	0.399	0.0	0.326	0.326	0.0	0.269	0.269	0.0
2.0	2.070	0.233	-0.033	—	0.190	0.024	-87.5	0.161	0.037	-77.1
4.0	4.364	0.080	-1.330	—	0.069	-0.884	—	0.062	-0.660	—
		40°C S <sub>0</sub> : 0.392			45°C S <sub>0</sub> : 0.328			50°C S <sub>0</sub> : 0.280		
0.1	0.100	0.369	0.372	0.9	0.307	0.311	1.4	0.261	0.267	2.1
0.2	0.201	0.348	0.355	2.0	0.289	0.297	2.7	0.247	0.255	3.1
0.3	0.302	0.328	0.339	3.2	0.271	0.283	4.3	0.234	0.243	4.0
0.4	0.404	0.310	0.322	3.9	0.257	0.269	4.7	0.223	0.232	4.1
0.5	0.505	0.294	0.306	4.2	0.243	0.256	5.2	0.213	0.221	3.9
0.6	0.608	0.279	0.290	4.0	0.231	0.242	4.7	0.203	0.210	3.6
0.8	0.813	0.251	0.258	2.7	0.208	0.215	3.2	0.184	0.188	2.4
1.0	1.020	0.225	0.225	0.0	0.187	0.187	0.0	0.166	0.166	0.0
2.0	2.070	0.137	0.046	-66.7	0.118	0.036	-69.7	0.106	0.044	-58.7
4.0	4.364	0.055	-0.493	—	0.049	-0.418	—	0.046	-0.323	—

Stokes-Robinson の水和模型に基づいて決定したそれぞれの塩の水和数  $h$ 、およびイオンの見かけの大きさ  $a$  の値が必要である<sup>5)</sup>。そこで、これらの値と、塩濃度 1 mol/l における実測溶解度を用いて決定した  $\Delta S_i$  の値を、25, 30, 35, 40, 45, および 50°C について、表 1 に示す。チオンアン酸カリウムの場合には塩入が強く現れて、30°C 以下では溶解度の測定が困難であったので  $\Delta S_i$  を決定できなかった。

これらの値を用いて(2)式によって得られた計算値と実測値との比較を、塩化ナトリウム水溶液に関しては、25, 30, 35, 40, 45, および 50°C について表 2 に、その他の塩水溶液に関しては、原則として 25 および 50°C について表 3 に示す。なお、これらの表には各計算値の誤差をパーセントで併わせて示し、また、溶解度の実測値のない塩濃度の計算値はその値を括弧でくくって示し、さらに、溶解度の計算値が負となったりして誤差が 100% を越える場合には、誤差を示してない。

ヨウ化物などの水溶液のように、比較的温度の低いときに、塩入と塩析の両方の効果が現れ、溶解度に極大値が現れる場合には、(2)式によっては原理的に取り扱い得ないが、塩入の程度が著しくない場合には無視できるので、ヨウ化カリウムに関しては一部塩入の見られる 25°C の値をそのまま示すが、ヨウ化リチウム、チオン

アン酸ナトリウム、チオンアン酸カリウム、および過塩素酸ナトリウムに関しては、塩入による影響を無視できる程度に高い温度の計算値を、25°C の値の代りに示す。

#### 4. 考 察

以上の(2)式による溶解度の計算結果より、1 mol/l 以下の塩濃度では、測定温度が 25°C の場合はすべての塩について、計算値と実測値とは数パーセントの誤差範囲内で一致しており、50°C の場合はさらに誤差が小さくなっているのが見られる。

塩化ナトリウムの場合、塩濃度 1 mol/l までの計算値の平均誤差は、25, 30, 35, 40, 45, および 50°C で、それぞれ、4.4, 3.0, 3.3, 2.6, 3.3, および 2.9% となっており、25°C の場合だけやや大きく、温度が高いほど幾分小さくなる傾向がある。

実測値にも誤差が伴っているので、誤差が規則的に小さくならないものと思われる。

塩化アルカリと臭化アルカリについて、同じ 1 mol/l までの計算値の平均誤差を 25°C で比較すると、リチウム塩では 4.2% と 1.7%, ナトリウム塩では 4.4% と 2.8%, カリウム塩では 3.9% と 1.6% とそれぞれなっ

表3 種々電解質水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度の実測値 Sobs と計算値 Scal の比較 (1)

電解質	C (mol/l)	m (mol/kg)	Sobs	Scal	Error	Sobs	Scal	Error
			(mol/kg)	(mol/kg)	%	(mol/kg)	(mol/kg)	%
			25°C	S <sub>0</sub> : 0.800		50°C	S <sub>0</sub> : 0.280	
LiCl	0.1	0.100	0.749	0.771	3.0	0.270	0.272	0.9
	0.2	0.201	0.709	0.745	5.0	0.262	0.266	1.3
	0.3	0.302	—	(0.718)	—	0.255	0.259	1.4
	0.4	0.404	0.648	0.691	6.6	0.246	0.252	2.3
	0.5	0.505	—	(0.664)	—	0.238	0.245	2.7
	0.6	0.608	0.598	0.636	6.3	0.232	0.237	2.6
	0.8	0.813	0.552	0.576	4.4	0.217	0.222	2.2
	1.0	1.021	0.512	0.512	0.0	0.205	0.205	0.0
	1.5	1.546	0.431	0.324	-24.9	—	(0.156)	—
	2.0	2.083	0.367	0.076	-79.3	0.165	0.092	-44.4
3.0	3.192	0.279	-0.781	—	—	(-0.131)	—	
4.0	4.352	0.220	-3.355	—	0.124	-0.799	—	
KCl	0.1	0.100	0.740	0.752	1.6	0.262	0.265	1.3
	0.2	0.201	0.687	0.709	3.3	0.247	0.253	2.3
	0.3	0.303	0.640	0.670	4.6	0.233	0.241	3.4
	0.4	0.405	0.600	0.632	5.3	0.220	0.229	4.3
	0.5	0.508	0.561	0.594	5.9	0.209	0.218	4.4
	0.6	0.611	0.527	0.557	5.8	0.199	0.207	4.2
	0.8	0.820	0.463	0.484	4.6	0.181	0.186	2.5
	1.0	1.031	0.412	0.412	0.0	0.164	0.164	0.0
	2.0	2.129	0.232	0.038	-83.7	0.105	0.053	-49.7
	4.0	4.571	0.079	-0.867	—	0.043	-0.216	—
RbCl	0.1	0.101	0.740	0.751	1.5	0.265	0.266	0.2
	0.2	0.202	0.690	0.709	2.7	0.251	0.253	0.9
	0.4	0.406	0.603	0.632	4.8	0.226	0.231	2.2
	0.6	0.613	0.531	0.559	5.3	0.203	0.210	3.4
	0.8	0.823	0.469	0.488	4.0	0.185	0.189	2.4
	1.0	1.036	1.417	0.417	0.0	0.169	0.169	0.0
	1.5	0.583	1.315	0.239	-24.0	0.134	0.118	-12.1
CsCl	0.1	0.101	0.746	0.751	0.6	0.268	0.267	-0.5
	0.2	0.202	0.702	0.710	1.1	0.257	0.256	-0.5
	0.4	0.407	0.620	0.636	2.6	0.236	0.236	0.1
	0.6	0.616	0.547	0.567	3.7	0.215	0.218	1.5
	0.8	0.829	0.487	0.502	3.0	0.198	0.201	1.5
	1.0	1.045	0.437	0.437	0.0	0.184	0.184	0.0
	1.5	1.602	0.340	0.277	-18.7	0.155	0.142	-8.4
	2.0	2.187	0.268	0.112	-58.4	0.129	0.099	-23.4
2.5	2.799	0.197	-0.062	—	0.108	0.054	-50.4	
LiBr	0.1	0.100	0.777	0.785	1.0	0.274	0.276	0.9
	0.2	0.201	0.756	0.771	2.0	0.270	0.273	1.1
	0.4	0.405	0.722	0.743	2.9	0.262	0.266	1.7
	0.6	0.610	0.694	0.713	2.7	0.255	0.259	1.7
	0.8	0.818	0.669	0.680	1.6	0.248	0.252	1.4
	1.0	1.027	0.644	0.644	0.0	0.243	0.243	0.0
	1.5	1.562	0.586	0.532	-9.2	0.231	0.217	-6.3
	2.0	2.111	0.535	0.372	-30.4	0.223	0.179	-19.9
	4.0	4.477	—	(-9.002)	—	0.209	-2.038	—
NaBr	0.1	0.100	0.750	0.767	2.3	0.274	0.271	-1.3
	0.2	0.201	0.714	0.737	3.2	0.265	0.262	-1.1
	0.4	0.405	0.650	0.679	4.5	0.247	0.246	-0.6
	0.6	0.610	0.598	0.621	3.9	0.228	0.229	0.5
	0.8	0.817	0.547	0.562	2.7	0.211	0.212	0.7
	1.0	1.027	0.500	0.500	0.0	0.195	0.195	0.0
	1.5	1.561	0.402	0.333	-17.2	0.163	0.148	-9.3

表3 種々電解質水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度の実測値  $S_{obs}$  と計算値  $S_{cal}$  の比較 (2)

電解質	C (mol/l)	m (mol/kg)	Sobs	Scal	Error	Sobs	Scal	Error
			(mol/kg)	(mol/kg)	%	(mol/kg)	(mol/kg)	%
			25°C	$S_0 : 0.800$		50°C	$S_0 : 0.280$	
NaBr	2.0	2.111	0.322	0.141	-56.3	0.141	0.094	-33.6
	3.0	3.262	0.211	-0.357	—	0.106	-0.047	—
	4.0	4.488	0.138	-1.116	—	0.077	-0.261	—
KBr	0.1	0.101	0.759	0.763	0.6	0.267	0.269	0.7
	0.2	0.202	0.721	0.732	1.5	0.255	0.259	1.6
	0.4	0.406	0.655	0.672	2.6	0.235	0.241	2.6
	0.6	0.614	0.599	0.615	2.6	0.218	0.224	2.5
	0.8	0.824	0.548	0.558	1.8	0.203	0.206	1.6
	1.0	1.038	0.501	0.501	0.0	0.189	0.189	0.0
	1.5	1.588	0.402	0.355	-11.8	0.157	0.145	-7.9
	2.0	2.159	0.315	0.200	-36.6	0.131	0.098	-25.3
	3.0	3.378	0.193	-0.149	—	0.089	-0.008	—
	4.0	4.710	0.121	-0.570	—	0.059	-0.135	—
LiI			30°C	$S_0 : 0.607$				
	0.1	0.101	0.620	0.630	2.3	0.284	0.283	-0.3
	0.2	0.202	0.636	0.661	3.9	0.287	0.286	-0.3
	0.4	0.406	0.672	0.716	6.6	0.294	0.293	-0.4
	0.6	0.614	0.721	0.777	7.8	0.301	0.300	-0.4
	0.8	0.825	0.785	0.844	7.6	0.309	0.308	-0.4
	1.0	1.039	0.920	0.920	0.0	0.317	0.317	0.0
2.0	2.161	—	(1.512)	—	0.366	0.386	5.3	
NaI	0.1	0.101	0.820	0.844	3.0	0.277	0.277	0.0
	0.2	0.202	0.840	0.885	5.3	0.273	0.274	0.4
	0.4	0.407	0.890	0.966	8.5	0.267	0.268	0.5
	0.6	0.614	0.967	1.048	8.4	0.261	0.263	0.6
	0.8	0.825	1.096	1.136	3.6	0.255	0.257	0.6
	1.0	1.039	1.228	1.228	0.0	0.250	0.250	0.0
	1.5	1.589	—	(1.490)	—	0.235	0.232	-1.4
	2.0	2.160	—	(1.810)	—	0.220	0.209	-4.9
	3.0	3.380	—	(2.758)	—	0.190	0.143	-24.7
	4.0	4.711	0.753	(4.624)	—	0.159	0.013	-92.0
KI	0.1	0.101	0.805	0.820	1.8	0.279	0.276	-1.0
	0.2	0.202	0.821	0.837	1.9	0.277	0.273	-1.5
	0.4	0.408	0.858	0.870	1.4	0.272	0.266	-2.1
	0.6	0.618	—	(0.902)	—	0.265	0.260	-1.9
	0.8	0.832	0.931	0.935	0.4	0.257	0.254	-1.4
	1.0	1.050	0.968	0.968	0.0	0.247	0.247	0.0
	1.5	1.616	1.039	1.055	1.6	0.226	0.230	1.7
	1.8	1.970	0.955	1.112	16.4	—	(0.219)	—
	2.0	2.212	0.822	1.151	40.0	0.205	0.211	3.1
	3.0	3.506	0.437	1.376	—	0.164	0.167	2.0
4.0	4.963	0.248	1.670	—	0.120	0.110	-8.6	
NaSCN			40°C	$S_0 : 0.392$				
	0.1	0.100	0.408	0.403	-1.3	0.294	0.285	-3.0
	0.2	0.202	0.420	0.413	-1.7	0.304	0.290	-4.4
	0.4	0.407	0.440	0.433	-1.7	0.315	0.300	-4.8
	0.6	0.615	0.455	0.452	-0.6	0.321	0.310	-3.6
	0.8	0.827	0.473	0.473	-0.1	0.326	0.320	-2.0
	1.0	1.043	0.494	0.494	0.0	0.330	0.330	0.0
	1.5	1.598	0.559	0.552	-1.3	0.331	0.358	8.2
	2.0	2.179	0.653	0.618	-5.4	0.320	0.391	22.1
	3.0	3.429	0.874	0.788	-9.8	0.281	0.474	68.7
4.0	4.804	0.605	1.041	72.0	0.227	0.598	—	

表3 種々電解質水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度の実測値  $S_{obs}$  と計算値  $S_{cal}$  の比較 (3)

電解質	C (mol/l)	m (mol/kg)	Sobs	Scal	Error	Sobs	Scal	Error
			(mol/kg)	(mol/kg)	%	(mol/kg)	(mol/kg)	%
			35°C	$S_0: 0.485$		50°C	$S_0: 0.280$	
KSCN	0.1	0.101	0.498	0.513	3.0	0.285	0.285	0.1
	0.2	0.202	0.511	0.537	5.1	0.291	0.290	-0.5
	0.3	0.305	0.531	0.560	5.6	0.297	0.294	-1.1
	0.4	0.409	0.543	0.582	7.2	0.302	0.298	-1.4
	0.5	0.513	0.565	0.604	6.9	0.307	0.302	-1.7
	0.6	0.619	0.584	0.625	7.1	0.311	0.306	-1.7
	0.8	0.834	0.641	0.668	4.2	0.317	0.313	-1.2
	1.0	1.054	0.710	0.710	0.0	0.321	0.321	0.0
	1.5	1.625	0.948	0.817	-13.9	0.318	0.340	7.0
	1.8	1.982	1.102	0.882	-20.0	0.307	0.352	14.5
	2.0	2.229	1.150	0.927	-19.4	0.295	0.360	22.1
	2.2	2.481	1.129	0.972	-13.9	0.284	0.369	29.8
	3.0	3.552	0.840	1.164	38.6	0.239	0.403	68.8
4.0	5.067	0.340	1.436	-	0.191	0.453	-	
NaClO <sub>4</sub>	0.1	0.101	0.490	0.494	0.9	0.286	0.281	-1.5
	0.2	0.202	0.495	0.502	1.5	0.290	0.283	-2.6
	0.4	0.408	0.506	0.518	2.3	0.297	0.285	-4.0
	0.6	0.617	0.519	0.532	2.6	0.300	0.287	-4.3
	0.8	0.831	0.540	0.547	1.3	0.296	0.289	-2.4
	1.0	1.050	0.562	0.562	0.0	0.291	0.291	0.0
	1.5	1.614	0.586	0.601	2.5	0.270	0.297	9.8
	2.0	2.209	0.484	0.642	32.7	0.246	0.302	23.2
	3.0	3.505	0.281	0.739	-	0.190	0.316	66.4
	4.0	4.967	0.210	0.863	-	0.128	0.334	-

ており、いずれの場合も臭化アルカリの方が誤差は小さい。塩入効果をもたらすヨウ化物の場合は、低い温度において溶解度に極大値があり、(2)式ではこの点を考慮できないので、高い温度で塩析のみが現れる場合、例えば50°Cについて1 mol/lまでの範囲で比較すると、ヨウ化リチウムでは0.3% (ヨウ化リチウムは、リチウムイオンの塩析作用が著しく弱いため、50°Cでも塩入だけが現れる)、ヨウ化ナトリウムでは0.35%、ヨウ化カリウムでは1.3%となっており、ヨウ化アルカリの場合の平均誤差の方が臭化アルカリの場合よりさらに小さくなっている。このことから、(2)式では塩析効果の弱い塩の場合ほど実測値が良く再現されていることがわかる。しかし、低温で塩入効果を示すヨウ化物などの高い温度の場合を除いては、いずれの場合も、1 mol/lを越える塩濃度範囲では、計算値と実測値との一致が極端に悪くなっている。

以上のことは、(2)式によっては、1 mol/lより濃厚な塩水溶液への非電解質の溶解度を推算することは不可能であることを示しているものと思われる。しかし、一般的に溶解度を推算する方法としては、Hildebrand<sup>6)7)</sup>らによる正則溶液論に基づく溶解パラメーターを用いる式が知られているだけである。この式に関しては第1

報<sup>8)</sup>で検討したように、トリエチルアミン-水系のように極性の大きな溶質や溶媒には正則溶液論の仮定が成り立ちがたく、この系のように非電解質の溶解度がかなり大きい場合には、全く適用できない。したがって、現在のところ(2)式などのような塩析式を利用する他はないのである。

(2)式においては、塩水溶液に対する非電解質の溶解度を、Stokes-Robinsonの水和模型に従って水和層内の溶解度と自由水への溶解度の二つの部分に分けて、その和として溶液全体の溶解度が決まるとする考え方をとっている。さらに塩濃度の代りに活量が用いられており、塩の活量を決定する活量係数は、Millerの活量係数の式\*に彼の定めた水和数 $h$ とイオンの見かけの大きさ $a$ を代入して得られる。種々の無機塩に対するMillerの活量係数の式の適用範囲と、塩水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度の(2)式による推算値と実測値の一致の上限濃度をまとめて表4に示す。これら塩類の活量係数は、リチウム塩だけは1.6 mol/l付近までであるが、他はかなり高塩濃度まで0.004以内の誤差で実測値と一

$$* \log \gamma = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} - \log \left\{ 1 - \frac{(h-\nu)Mm}{1000} \right\} \quad (4)$$

表 4 Miller の活量係数の式 ((4)式) の適用範囲<sup>5)</sup> と溶解度の(2)式による計算値と実測値の一致の上限濃度

電解質	活量係数の式	溶解度式(2)	
	25°C mol/l	25°C mol/l	50°C mol/l
LiCl	0.1 ~ 1.6	1.2	1.4
NaCl	0.1 ~ 5.0	1.2	1.3
KCl	0.001 ~ 4.5	1.2	1.3
RbCl	0.1 ~ 5.0	1.3	1.5
CsCl	0.1 ~ 5.0	1.3	1.6
LiBr	0.1 ~ 1.6	1.5	1.6
NaBr	0.1 ~ 4.0	1.3	1.5
KBr	0.1 ~ 5.0	1.4	1.6
LiI	0.1 ~ 1.6	(1.0)* <sub>a</sub>	(2.0)
NaI	0.1 ~ 3.0	(1.0)	2.4
KI	0.1 ~ 4.0	1.7	4.0
NaSCN	0.1 ~ 4.0	3.0* <sub>b</sub>	1.6
KSCN	0.1 ~ 5.0	1.4* <sub>c</sub>	2.0
NaClO <sub>4</sub>	0.1 ~ 6.0	1.6* <sub>c</sub>	1.4

\*<sub>a</sub>: 30°C, \*<sub>b</sub>: 40°C, \*<sub>c</sub>: 35°C

括弧内はその濃度までしか実測していない

致している。しかし溶解度の推算値が実測値と比較的良く一致する塩濃度の上限濃度は、リチウム塩などを除けば、活量係数の式の適用限界よりかなり低い塩濃度になっている。このことは、塩の存在による影響のすべてを水和数とイオンの見かけの大きさに含ませ、かつ、それらが塩の濃度によって全く変化しないとしたことによるもので、この考え方では溶解度の再現は困難であり、塩濃度が高くなると近似的にも表わし得なくなることを意味する。さらに表1の  $\Delta S_1$  の値から、塩析の見られるほとんど全部の塩に関して、 $\Delta S_1 > S_0$ 、すなわち水和層内の溶解度  $S_1$  が負になっていることがわかる。これは、非電解質の溶解に影響を及ぼすと考えられる水和層((2)式の右辺第一項)の値に、活量を正しく表わすために用いられる水和数をそのまま用いたことによるもので、実測溶解度の値から考えて、Miller の定めた水和数では小さすぎて溶解度をこの模型に従って正しく表わし得ないことを意味している。このように水あるいは塩水溶液に対する非電解質の溶解において、静電的な影響を考慮するだけでは、溶解という現象を十分正しく表わすことはできない。

水分子の集合状態はイオンの存在あるいは非電解質の溶解によって当然変化し、その程度もそれらの濃度によって異なると考えられる。水のこのようないわゆる構造

の変化によって、非電解質の溶解度も影響を受けるのは当然であり、溶液中での自由水をも含めた水分子の集合状態の変化を考慮に入れた塩析式でなければ、高塩濃度まで非電解質の溶解度を良く再現し得ないと思われる。

## 5. 結 言

塩水溶液に対するトリエチルアミンの溶解度の実測値を使用して、Stokes-Robinson の水和模型に基づく塩析式を、溶解度の推算式として利用することを考えており、これの検討を行なう準備として、計算値と実測値の比較を行なった。いずれの塩を用いた系の場合にも、塩濃度 1 mol/l までについては、数パーセント以内の誤差で実験値を再現できることが示され、温度が高い場合ほど誤差は小さくなる。塩濃度が 1 mol/l よりも高くなると、一般に、誤差は著しく大きくなる。しかし、低温で一部塩入の見られるヨウ化物などでは、塩析のみが見られる塩の場合に比べて、やや高い塩濃度まで(2)式で現わすことのできることを示された。

活量を用いることによって静電的效果に関しては十分に考慮されているにもかかわらず、このように高い塩濃度では満足すべき結果が得られないのは、溶解現象に対して、静電的效果に加えて水の構造的要因が大きく影響していることを示すものと思われる。

今回の結果と(1)式および(3)式について検討した結果を併わせて、塩水溶液に対する非電解質の溶解度の推算式の適性および使用法について別に報告する予定である。

計算には、東北大学大型計算機センターを利用した。

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。

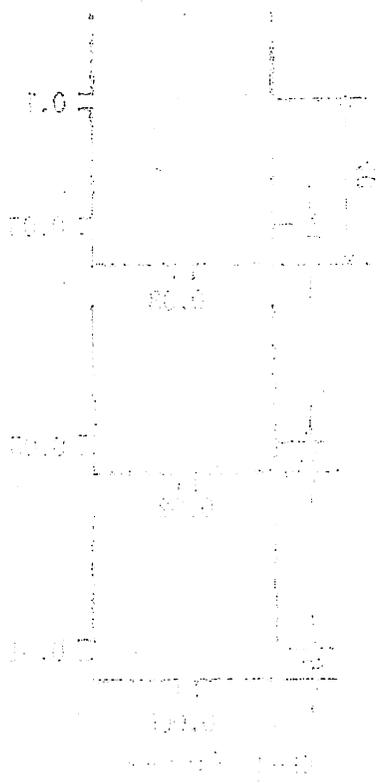
(昭和48年7月20日、日本化学会・高分子学会支部合同新潟地方大会で講演)

## 文 献

- 1) J. Setschenow, *Z. Physik. Chem.*, 4, 117 (1889).
- 2) 和田悟朗, 伊藤千賀子, 日化, 78, 1500 (1957).
- 3) 相沢 紘, 伝井 栄, 秋田大学教育学部研究紀要(自然科学) 22, 19 (1972).
- 4) 別に報告するが, 相沢 紘, 伝井 栄, 昭和48年度日本化学会・高分子学会支部合同新潟地方大会講演要旨集, 3 (1973).
- 5) D. G. Miller, *J. Phys. Chem.*, 60, 1296 (1956).

- 6) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Solubility of Nonelectrolytes," Reinhold (1950). 51, 66 (1929).
- 7) J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1970).
- 8) 相沢 紘, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 5, 48 (1970).

Chemical structure of a diatomic molecule is shown. The diagram illustrates the interaction between two atoms, with labels for the equilibrium distance  $r_0$  and the potential energy curve. The curve shows a minimum at  $r_0$  and a steep repulsive wall at shorter distances. The potential energy is denoted as  $V(r)$ .



The graph illustrates the potential energy curves for a diatomic molecule. The vertical axis represents the potential energy  $V(r)$ , and the horizontal axis represents the internuclear distance  $r$ . The curves show a minimum at the equilibrium distance  $r_0$ . The solid line represents a potential with a deeper well and a steeper repulsive wall, while the dashed line represents a shallower well and a less steep repulsive wall. The curves approach zero energy as the distance  $r$  increases.

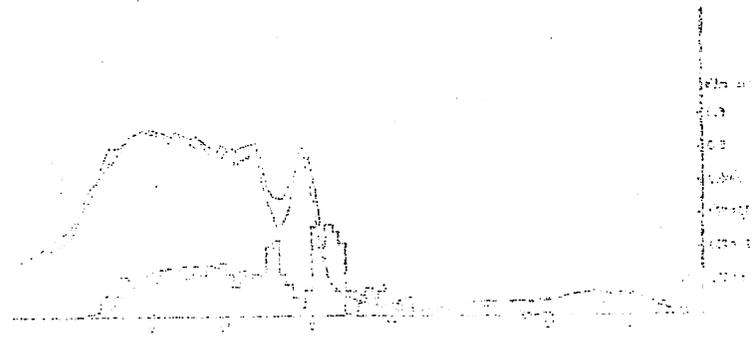


Figure 1. Potential energy curves for a diatomic molecule. The solid line represents a potential with a deep well and a steep repulsive wall, while the dashed line represents a shallower well and a less steep repulsive wall.