

ハロゲン化アルカリ水溶液に対する トリエチルアミンの溶解エンタルピー*

傳井 栄**・相沢 紘***

(昭和61年10月31日受理)

Enthalpies of Dissolutions of Triethylamine in Aqueous Solutions of Alkali Metal Halides

Sakae TSUTAI, Hiroshi AIZAWA

Enthalpies ($-\Delta H_{\text{soln}}$) of dissolutions at solubilities of triethylamine in aqueous solutions of several alkali metal halides were calculated by the equation of van't Hoff (Equation (2)). Enthalpies of dissolutions decrease with added salts and with the increase of concentrations of the salts, as shown in Table 1 and Figure 3 to Figure 5. The degrees of the effects on the depression of the enthalpy of dissolution are $\text{LiCl} > \text{RbCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ in alkali chlorides and $\text{NaF} > \text{NaBr} > \text{NaCl}$ in sodium halides. These orders are in agreement with the inversive order of the salting-out effect, if NaF is excluded.

1. 緒言

親水性有機化合物-水の系に、第三成分として無機塩を添加することにより、これら系の相互溶解の仕方に大きな変化が見られ、一般に、ヨウ化物を除いたハロゲン化アルカリは完溶温度を低下させることが知られている¹⁾。一方、ヨウ化物はチオシアン酸塩や過塩素酸塩とともに、トリエチルアミン(以下TEAと略記する)-水系において下部臨界温度を上昇させ²⁾、チオシアン酸塩は1-ブタノール-水系および2-ブトキシエタノール-水系の上部臨界温度を低下させることが報告されている³⁾。

温度を一定にして変えることなく、水に対する有機物の溶解度を、無機塩を加えることにより自由に変えることができれば、工学的には、物質の濃縮、精製や回収などに広く利用される可能性があり、また、純正化学における溶液系の研究にも有用性が大

きく便利である。

著者等は、これらの系の一つとしてTEA-水の液々二成分系について以前より研究を続けてきており、TEA-水系の相互溶解に対する第三成分の影響¹⁾および塩濃度と完溶温度の降下度との関係²⁾、塩水溶液に対するTEAの溶解度⁴⁾⁵⁾、溶解度の推算式としての塩析式の検討⁶⁾および新しい塩析式の導出⁷⁾について検討を加えてきた。

本報においては、既報にて報告した⁴⁾⁵⁾⁷⁾、塩水溶液に対するTEAの溶解度の値をもとに、van't Hoffの定圧平衡式を用いて溶解エンタルピー(ΔH_{soln})を算出し、第三成分としてのハロゲン化アルカリが溶解エンタルピーに及ぼす影響の仕方について検討を加えたので報告する。

2. 実験

塩水溶液に対するTEAの溶解度の測定に関しては、既報⁴⁾⁵⁾に詳しく述べてあるので省略する。

ただし、溶解度の単位は既報⁵⁾においては100 mlの塩水溶液に対するTEAのグラム数で表わしてあるが、容量濃度では温度により数値が変わる難点があるため、重量モル濃度(純水1kgに溶解するTEAのmole数)にて表示し計算に供した。

* この報文を「トリエチルアミン-水系の研究(第7報)」とする;前報(第6報),伝井栄,相沢紘,秋田工業高等専門学校研究紀要,9,37(1974).

** 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

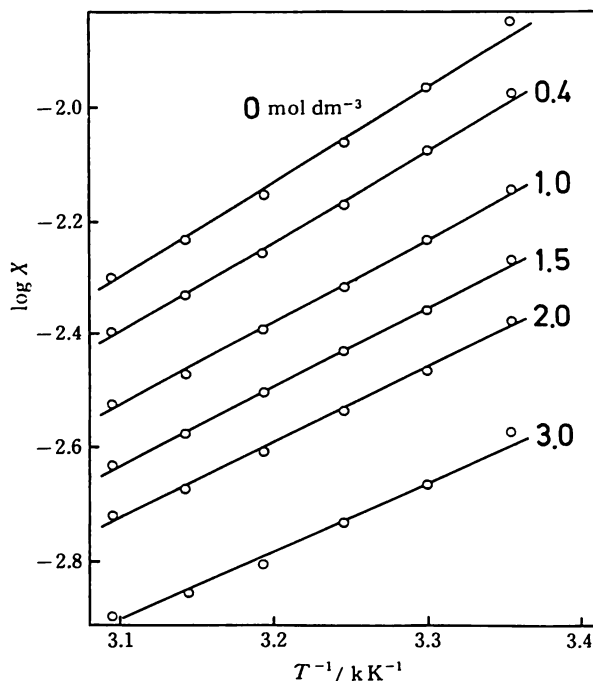


図1 塩水溶液中のTEAモル分率と絶対温度との関係 — NaClの場合 —
(図中の数字は塩濃度 mol dm⁻³を表わす)

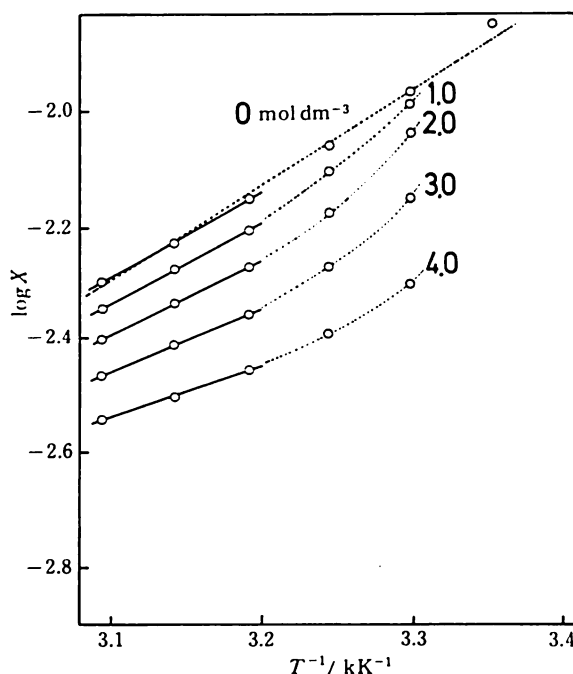
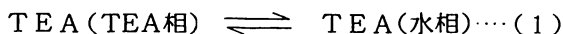


図2 塩水溶液中のTEAモル分率と絶対温度との関係 — NaIの場合 —
(図中の数字は塩濃度 mol dm⁻³を表わす)

3. 溶解エンタルピーの算出

TEA—水の系が下部臨界温度を有することは良く知られており、相互溶解平衡図からも明らかなように、下部臨界温度より高い温度においては、二液は互いに freely に混じり合うことなく、ある一定量のみ溶解し合い、それ以上は溶解せずに二相に相分離することが知られている。溶解平衡に達したのちTEA相と水相との間において、見た目にはわからないが、TEAが水に溶け込む速度と相分離して析出する速度が等しい(1)式の平衡状態になっている。



このような見方をすると、次の(2)式(van't Hoffの定圧平衡式^{*1})が成立し、この式は平衡定数 K_P の温度による変化を表わすことになる。(1)式の平

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \dots (2)$$

^{*1} Gibbs-Helmholtzの式 $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)\right]_P = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}$

にGibbsの標準自由エネルギー変化の式 $-\Delta G^\circ = RT \ln K_P$ を代入すると得られる。

衡を普通の化学反応の場合と同様に考えると、 K_P は水相中のTEAのモル分率 X に置き換えることが可能となり、(2)式は(3)式となる。

$$\left[\frac{\partial \ln(X)}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \dots (3)$$

物質の内部エネルギーとエンタルピーは温度により変化するから、反応熱も一般には温度の関数である。狭い温度範囲では定圧熱容量変化 ΔC_P は変わら

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \dots (4)$$

ないものとみなし、(4)式の積分によりKirchhoffの式((5)式)が導びかれる。厳密には標準溶解エン

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT \dots (5)$$

タルピー $\Delta H_{\text{soln}}^\circ$ も(5)式により求められなければならないが、この $\Delta H_{\text{soln}}^\circ$ が温度によって変化しないものとする(3)式は積分可能となり、 ΔH° は溶解エンタルピー ΔH_{soln} となる。(3)式を積分することにより(6)式が得られる。

$$\log X = \frac{-\Delta H_{\text{soln}}}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + C \dots (6)$$

ここで、 X は水相中のTEAのモル分率で

表1 van't Hoffの式による溶解エンタルピー (発熱)

塩濃度 mol dm ⁻³	溶解エンタルピー: $-\Delta H_{\text{soln}} / \text{kJ mol}^{-1}$						
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	NaF	NaBr	NaI
0.0	32.9	32.9	32.9	32.9	32.9	32.9	28.5
0.1	32.7	32.4	32.6	32.5	32.0	32.7	28.4
0.2	31.6	32.2	32.3	32.0	31.1	31.8	28.3
0.3	31.1	31.9	32.1	31.6	30.7	—	28.2
0.4	30.5	31.5	31.8	31.1	29.9	31.3	28.0
0.5	29.8	31.1	31.5	30.7	29.5	—	27.9
0.6	29.0	30.7	31.1	30.2	29.0	30.5	27.8
0.7	—	—	—	—	28.1	—	—
0.8	27.9	30.0	30.6	29.4	27.5	29.8	27.6
1.0	26.9	29.4	29.9	28.6	—	28.9	27.4
1.5	25.5	27.6	28.4	26.4	—	27.5	26.9
2.0	23.9	25.7	26.9	—	—	25.2	25.4
3.0	21.1	22.6	24.0	—	—	21.5	21.0
4.0	18.3	18.7	14.4	—	—	17.6	16.9

(—: 溶解度の測定値がないため計算してない)

$$X = \frac{m(\text{TEA})}{m(\text{TEA}) + m(\text{H}_2\text{O})}$$

R 気体定数: $8.31441 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T 絶対温度 $T = 273.15 + t$

C 積分定数 である。

水溶液中のTEAのモル分率の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると、その直線の傾きより、溶解エンタルピー ΔH_{soln} が求められる。

また狭い温度範囲 t_1, t_2 におけるTEAのモル分率をそれぞれ X_1, X_2 として(3)式を積分すると(7)式が得られ、さらに(8)式に変形すると、やはり溶解エンタルピーが求められる。

$$\log \frac{X_1}{X_2} = - \frac{\Delta H_{\text{soln}}}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots \dots (7)$$

$$\Delta H_{\text{soln}} = 2.303 R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{X_2}{X_1} \right) \dots \dots (8)$$

4. 結果

既報で報告⁵⁾した、塩水溶液に対するTEAの溶解度 (TEA g / 100 ml 塩水溶液) を重量モル濃度に置き換え、(6)式 (van't Hoffの定圧平衡式を積分した式) を用いて、塩水溶液中のTEAのモル分率 X と絶対温度の逆数 T^{-1} を、測定した温度毎に片対数グラフにプロットし、その直線性を調べた。

NaCl水溶液の場合を図1に示す。図中、 0 mol dm^3 は純水に対するTEAの溶解度をもとにしたプロットである。なお、各塩水溶液の濃度は $0.1 \sim 4 \text{ mol dm}^3$ まで測定してあるが図が煩雑になるため一部省略して示してある。計算を行った $20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 45^\circ$ および 50°C において、 25°C 以上 ($T^{-1} < 3.35 \text{ kK}^{-1}$) のプロットは極くわずかながら下に凸の傾向は示すもののかなり良い直線性を示し、前項〔3. 溶解エンタルピーの計算〕にて(3)式を積分可能として扱ったことの妥当性を示したことになる。図には示していないが、 20°C ($T^{-1} = 3.41 \text{ kK}^{-1}$) の値は直線性を著しく乱している。この良好な直線関係はNaCl水溶液の場合だけでなく、ヨウ化物を除いた全てのハロゲン化アルカリの場合にも示された。最小二乗法により求めた直線の傾きより溶解エンタルピー ΔH_{soln} を算出した。

一方、ヨウ化物の例としてNaI水溶液の場合を図2に示す。水に対するTEAの溶解に関して塩入 (Salting-in) を示す塩の場合、図1に示したNaClのような塩析 (Salting-out) を示す塩の場合と異なり、 35°C 以下 ($3.25 \text{ kK}^{-1} < T^{-1}$) では直線性は認められず (LiI と KI も同様の傾向を示す)、やむを得ず、 $40^\circ \sim 50^\circ \text{C}$ ($3.09 \text{ kK}^{-1} < T^{-1} < 3.19 \text{ kK}^{-1}$) の間の直線関係より溶解エンタルピーを算出した。そのため、純水に対する溶解エンタルピーも、ヨウ化物以外の

25°~50°Cの間の直線近似を用いた塩の場合と異なり、40°~50°Cの間における直線近似により算出した。その結果を表1に示す。ここで、水に対するTEAの溶解現象は発熱であり、化学熱力学においては負の値となるが、本報で扱うときは、溶解エンタルピーの量を表わす記号にマイナスを付け、 $-\Delta H_{\text{soln}}$ とすることにより値をプラスで表示し、大小関係は絶対値にて論ずるものとする。なお、表には比較のため純水に対するTEAの溶解エンタルピーも併せて示してある。

5. 考 察

図1に示したvan't Hoffの定圧平衡式の積分式に関する、水相中のTEAのモル分率の対数と絶対温度の逆数とのプロットにおいて、20°Cの値が著しく直線性を乱している理由として、次の事が考えられる。この温度がTEA-水系の相互溶解平衡図における下部臨界温度(18.46°C⁸⁾)に近いため、水相とTEA相の組成が接近している。すなわち、TEA相に溶解する水の量が多くなり、それに伴って塩のTEA相への溶解が増し、他方で、水相に溶け込むTEAの量が多くなり、こちらでは塩の溶解がおさえられる。これらの理由で、TEA相と水相に対する塩の分配の仕方^{*2}は下部臨界温度から比較的離れたより高い温度での場合に比べて著しくなくなり、水相中の塩濃度が初期濃度から大きくずれて低下するためと考えられる。

図2において、35°C以下(3.25 kK⁻¹ < T⁻¹)のプロットが全く直線性を示さないのは、NaIが他のハロゲン化アルカリと異なり、TEAとヨウ化物イオンが直接何らかの静電的な相互作用を有するため、第一に、水に対するTEAの溶解に関して、28°C以下では塩入を示し、30°C以上でもNaClなどの塩の場合と異なり、塩濃度が増してもさほど強い塩析を示さない性質を有しているためと考えられる。第二に、ヨウ化物はTEA-水系の相互溶解における完溶温度を高める効果があり、塩濃度0.5 mol dm⁻³の場合、最大で4.23°C(状態図におけるTEA濃度: 20wt%)²⁾も下部臨界温度を高めている。これらの理由により、40°C以上でようやく(6)式に関して直線関係が現われてくるのである。

*2 水とTEAに対するハロゲン化アルカリの分配については、現在研究を進めており、後報⁹⁾において別に報告する予定である。

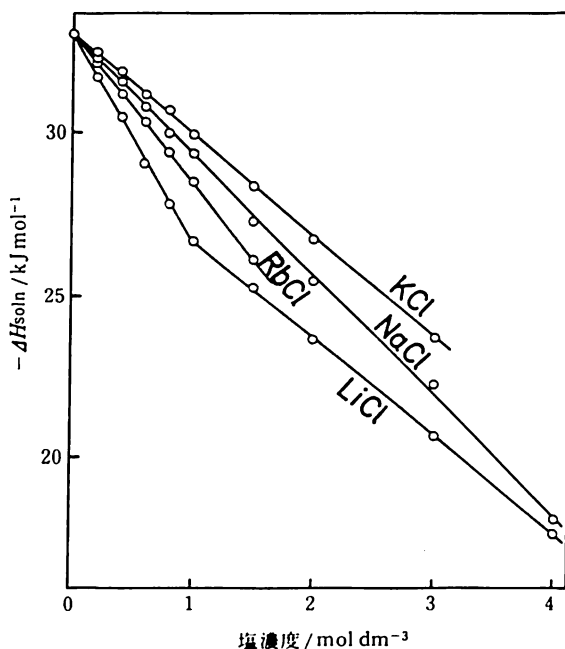


図3 溶解エンタルピー(- ΔH_{soln})と塩濃度との関係 —塩化アルカリの場合(1)—

5. 1 塩化アルカリの場合

表1に示した溶解エンタルピー(- ΔH_{soln})の値を塩濃度に対してプロットしたものを図3に示す。LiClの場合のみ塩濃度1 mol dm⁻³付近で傾きの異なる折線で示されているが、LiClの1 mol dm⁻³以下の濃度の場合を含めて、NaCl, KClおよびRbClのいずれの場合も、塩濃度とその塩濃度におけるTEAの溶解エンタルピーの間には良好な直線関係が成立し、塩濃度をzeroに補外すれば、純水に対するTEAの溶解における溶解エンタルピーの値(32.9 kJ mol⁻¹)に一致している。

なお、純水に対するTEAの溶解熱として、無限希釈において42 kJ mol⁻¹と報告¹⁰⁾されており、(8)式(van't Hoffの式)により算出した著者等の溶解エンタルピー32.9 kJ mol⁻¹の値とは22%程度違いがある。著者等の値は、25°~50°Cにおける広い温度範囲で算出したものであり、ちなみに、温度範囲を狭めて25°Cと30°Cにおける溶解度の値を用いて(10)式にて算出すると41.0 kJ mol⁻¹となり、差はわずかに2.4%弱となる。厳密には、熱量計による溶解エンタルピーの直接測定により論じる方が望ましい。また、この実測により(2)式の積分による ΔH_{soln} 算出の可否および(6)式の適用温度範囲の言及が可能になるといえる。

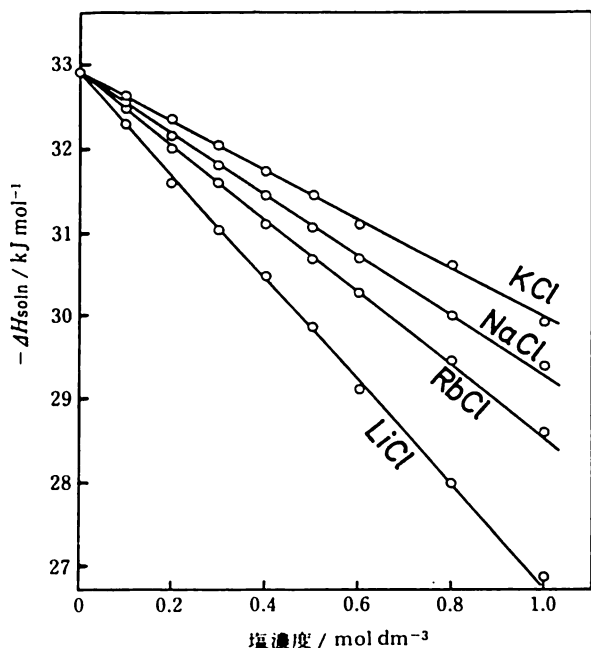


図4 溶解エンタルピー(- ΔH_{soln})と塩濃度との関係 —塩化アルカリの場合(2)—

図3の塩濃度 1 mol dm^{-3} 以下の部分を拡大して図4に示す。この直線の傾きより、水にTEAが溶解する際の溶解エンタルピーに及ぼす各塩の影響の仕方は、いずれの場合も塩が加わるにより溶解エンタルピーは低下しており、塩濃度が高くなるにつれてその程度が強くと現われている。また、各塩の溶解エンタルピーに及ぼす効果の強さは、LiClが最も強く、次いでRbCl, NaClの順で、最も弱い塩はKClとなっている。水に対するTEAの溶解に及ぼす塩析効果の強さが、 25°C で $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{LiCl}$ であり、 50°C で $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{RbCl} > \text{LiCl}$ となっており、塩析効果の強さの逆順にはほぼ一致している。

5.2 ハロゲン化ナトリウムの場合

塩化アルカリの場合と同様、各塩濃度におけるTEAの溶解エンタルピーを塩濃度に対してプロットしたものを図5に示す。NaFの場合、塩の水に対する溶解度が小さいため 0.8 mol dm^{-3} までしか測定していない。またNaIの場合には、前にも述べたように、 $40\sim 50^\circ\text{C}$ の間でのみ良好な直線関係が得られたので、純水に対するTEAの溶解エンタルピーも同じ温度範囲での直線近似によって算出した。そのため、この値は他の塩の場合のように、 $25\sim 50^\circ\text{C}$ の間

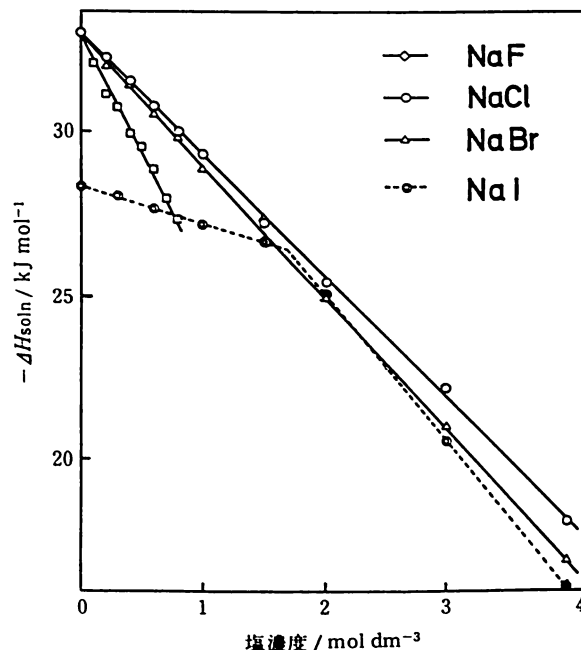


図5 溶解エンタルピー(- ΔH_{soln})と塩濃度との関係 —ハロゲン化ナトリウムの場合—

におけるプロットの傾きから算出した $-\Delta H_{\text{soln}} = 32.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ と異なり、 28.6 kJ mol^{-1} と、小さい値となっている。

また、NaIの場合、他の塩の場合と異なり、塩濃度 1.7 mol dm^{-3} 付近で傾きが著しく異なる折線で示されている。これは、TEA-NaI水溶液の系において、この塩濃度前後で、系全体としての性質に、あるいは相互溶解の仕方に、著しい違いが生じるためと考えられる。

水にTEAが溶解する際の溶解エンタルピーの低下に及ぼすハロゲン化ナトリウムの影響の強さは、NaFが最も強く、次いでNaClで、NaBrがさらに弱くなり、NaFを除いてやはり塩析効果の強さの逆順に一致している。

NaIの場合には、 $40\sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲でしか(8)式は適用できなかったのだが、他のハロゲン化アルカリと同様に扱って、 $25\sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で強い直線近似して溶解エンタルピーを算出すると、他の塩の場合と異なり、 2 mol dm^{-3} 付近までは塩が加わるにより逆に溶解エンタルピーを増加させる効果があり、 3 mol dm^{-3} 付近からようやく純水に対する場合より減少してくる傾向が現われていることが知られる。

6. 結 言

ハロゲン化アルカリの塩水溶液に親水性有機化合物の一つであるTEAが溶解する際の溶解エンタルピー（既に測定してある溶解度の値をもとに）を、van't Hoffの定圧平衡式（(6)式）を用いて算出した。この式の適用は、TEA-水の系で塩析を示す塩は25~50°C、塩入を示す塩は40~50°Cの温度範囲でのみ可能であった。塩化アルカリとハロゲン化ナトリウムは共に水に対するTEAの溶解エンタルピーを低下させ、その効果は塩濃度が高くなるにつれて強く現われている。溶解エンタルピーを低下させる強さの順は、塩化アルカリにおいては $\text{LiCl} > \text{RbCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ であり、ハロゲン化ナトリウムでは $\text{NaF} > \text{NaBr} > \text{NaCl}$ となり、NaFを除いていずれの場合も塩析の強さの逆順に一致している。

NaIのように、TEA-水系の相互溶解に対して完溶温度を高める効果があり²⁾、かつ、水に対するTEAの溶解の際塩入を示す塩⁵⁾⁶⁾に関しては、広い温度範囲での(8)式の適用に難点があるため、TEA-水系においてNaIと同様の性質を有する、他のヨウ化アルカリ、チオシアン酸塩および過塩素酸塩について、より狭い温度範囲で(10)式を用いて溶解エンタルピーを算出し、次報にて言及を予定している。

(昭和47年4月、日本化学会第26春季年会一部講演¹¹⁾)

参 考 文 献

- 1) 相沢紘, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 5, 48 (1970).
- 2) 相沢紘, 伝井栄, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 6, 40 (1971).
- 3) 米山俊夫, 篠田耕三, 日化, 1977, 1.
- 4) 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).
- 5) 伝井栄, 相沢紘, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 7, 70 (1972).
- 6) 伝井栄, 相沢紘, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 9, 37 (1974).
- 7) 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).
- 8) 日本化学会編, "化学便覧 (基礎編II)", 丸善 (1984) p. II - 204.
- 9) 別に報告するが, 伝井栄, 相沢紘, 化学系6学協会連合東北地方大会講演予稿集, p.28 (1977).
- 10) "International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology," Vol.V, McGraw Hill (1929) p.150.
- 11) 伝井栄, 相沢紘, 松尾茂樹, 日本化学会第26春季年会講演予稿集第I分冊, p. 516 (1972).