

塩溶性無機塩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

Enthalpies of Dissolutions of Triethylamine in Aqueous Solutions of Inorganic Salts Having the Property of Salting-in*

Sakae TSUTAI

(1994年8月22日受理)

Enthalpies ($-\Delta H_{\text{soln}}$) of dissolutions at solubilities of triethylamine in aqueous solutions of alkali iodides, alkali thiocyanates and sodium perchlorate having the property of salting-in on the system of triethylamine and water, were calculated by the equation of van't Hoff (Equation (11)) at 25~50°C and on $\Delta T/K = 1$ and 5. Enthalpies of dissolutions increase with added salts and with the increase of concentrations of the salts at lower temperatures, but are little affected by added these salts at higher temperatures, as shown in Table 1 to Table 3 and Figure 1 to Figure 4.

The degree of the effects on the increase of the enthalpy of dissolution at lower temperatures are $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI}$ in alkali iodides, and $\text{NaSCN} > \text{KSCN}$ in alkali thiocyanates, and $\text{NaSCN} > \text{NaI} > \text{NaClO}_4$ in sodium salts. These orders are in agreement with the order of the salting-in effect of inorganic salts, and the inversive order of the salting-out effect of alkali metal cations on the system of triethylamine and water.

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みられ、一般に、溶解性が減少することが多く¹⁻¹⁰⁾、塩もしくはイオンによる非電解質の salting-out (塩析) として知られている。一方、塩析を示す多くの無機塩と異なり、逆に溶解性を増大させる効果を示す例が有り、種々の液液二成分系に関して salting-in (塩溶もしくは塩入) 作用を示す塩として報告されている。

ヨウ化物はチオシアン酸塩や過塩素酸塩とともに、下部臨界温度(以下 LCT と略記する)を有するトリエチルアミン(以下 TEA と略記する)-水の液

液二成分系において完溶温度を上昇させ⁶⁾、水に対する TEA の溶解において塩溶を示し⁸⁾、水に対するアニリンの溶解におけるヨウ化物¹⁾およびエチルエーテルの溶解における塩酸とチオシアン酸アンモニウム²⁾は塩溶を示し、テトラブチルアンモニウムブロミドはメタン等の気体の溶解に対して塩溶を示し¹¹⁾、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作用を有する¹²⁾ことが報告されている。

添塩により、一定温度で溶解度を自由に変えることができれば、工学的に分離・精製への応用の可能性があり、また、純正化学における溶液系の研究にも有用性が大いに考えられる。

一般に、純物質を混合して溶液をつくる時は程度の差はあるものの必ず熱の出入りがある。この溶液をつくる時に出入りする熱、すなわち系のエンタルピー変化が溶解エンタルピーと定義されている。さらに、溶解エンタルピーと混合後の体積変化

* この報文を“トリエチルアミン-水系の研究(第8報)”とする;前報(第7報),傳井 栄,相沢 紘,秋田高専研究紀要,22,35(1987).

に関しては、普通、発熱のときには溶解することにより体積が減少し、吸熱のときには増加する傾向がある。このことは混合のエンタルピーが zero でないことを意味し、言い換えれば、実在の溶液は厳密には理想溶液ではないことを意味している。希薄溶液については多くの理想溶液の法則の適用が可能であるが、TEA-水系は相互溶解度も大きく⁵⁾、希薄溶液に適用できる理想溶液に対する種々の法則に従わず、これらの法則を適用することは困難である。

著者らは、この理想溶液からの隔たりが室温付近で特に大きい、TEA-水系の溶液物性について以前より研究を続けてきている。前報¹³⁾において、既報^{7,8)}にて報告した塩水溶液に対する 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_{soin}) を算出し、水に対する TEA の溶解における溶解エンタルピーに及ぼす無機塩の影響の仕方について検討を加え、主として、この系に対して塩析を示すヨウ化物を除いたハロゲン化アルカリの場合について報告した。

引き続き、本報において、TEA-水系に対して塩溶を示すヨウ化アルカリ、チオシアン酸アルカリおよび過塩素酸ナトリウムが TEA の溶液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^{7,8)}に詳しく述べてあるので省略する。ただし、“第4報⁸⁾”においては溶解度の単位は容量濃度 (100 ml の塩水溶液に対する TEA のグラム数) で表示してあるが、温度により水の密度が変わるため、容量濃度も数値が変わる難点があることから、前報同様本報においても、容量濃度を重量モル濃度 m (純水 1 kg に溶解する TEA のモル数) に換算してから計算に供した。

3. 溶解エンタルピーの算出

TEA-水の系が LCT ($T_c/^\circ\text{C} = 18.46^{14)}$ 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、LCT 以下では互いに freely に溶解し合い一相で存在するが、それより高い温度においては、両液は互いに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、見た目には分からないが、TEA が水に溶け込む速度と過飽和となり相分離して析出する速度が等しい、(1)式の状態になっているものと考えられる。



このような見方をもとに、Gibbs-Helmholtz の式

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \dots\dots\dots(2)$$

((2)式) に、標準 Gibbs エネルギー変化の式 ((3)式)

$$\Delta G = -RT \ln K_P \dots\dots\dots(3)$$

を代入すると、van't Hoff の定圧平衡式 ((4)式) が

$$\left[\frac{\partial (\ln K_P)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \dots\dots\dots(4)$$

成立する。ここで、 K_P は平衡定数で、気体反応にならって溶質の分圧と溶液中の分圧の比で表されることから、(1)式の場合も同様に考えると、 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、(4)式は(5)式のように表される。

$$\left[\frac{\partial (\ln x)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \dots\dots\dots(5)$$

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り、定圧熱容量の式 ((6)式) で表される。

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \dots\dots\dots(6)$$

(6)式の積分により Kirchhoff の式 ((7)式) が導かれる。厳密には溶解エンタルピー ΔH_{soin} も(7)式によ

$$\Delta H = \Delta H^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \dots\dots\dots(7)$$

り求められなければならないが、この ΔH が温度によって変化しないものとする(5)式は積分可能となり、 ΔH° は溶解エンタルピー ΔH_{soin} となる。(5)式を積分することにより(8)式が得られる。

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{\text{soin}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \dots\dots\dots(8)$$

ここで、 x は水相中の TEA のモル分率で、(9)式にて表される。

$$x = \frac{m(\text{TEA})}{m(\text{TEA}) + m(\text{H}_2\text{O})} \dots\dots\dots(9)$$

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

T : 絶対温度 ($T/\text{K} = 273.15 + t/^\circ\text{C}$)

C : 積分定数

(8)式より、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_{soin} が求められる。

前報¹³⁾のように、TEA—水系に対して塩析作用を有する無機塩の場合は、かなり広い温度範囲(25~50°C)で極わずかながら下に凸の傾向を示すものの良好な直線関係が得られ、ヨウ化物を除いたハロゲン化アルカリにおいては25~50°Cにて、ヨウ化物については40~50°Cの温度範囲において、(8)式をもとに、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} を算出することが可能であった。

しかし、TEA—水系に対して塩溶を示す無機塩の場合、広い温度範囲で(8)式のプロットが良好な直線性を示さないため、より狭い温度範囲を設定し、狭い温度範囲 ($\Delta T/K = 1$ および 5) では溶解エンタルピーは変化せず一定であるものとして定積分により算出できるものと考えた。

狭い範囲の温度 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(5)式を積分すると(10)式が得られ、さらに(11)式に変形すると、やはり溶解エンタルピーが求められる。

$$\ln \frac{x_1}{x_2} = \frac{\Delta H_{\text{soln}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots\dots\dots(10)$$

$$\Delta H_{\text{soln}} = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{x_2}{x_1} \dots\dots\dots(11)$$

本報では、この(11)式を用いて溶解エンタルピーの算出を試み、検討を加えた。

4. 結果および考察

既報で報告⁸⁾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、 t_1 , t_2 (絶対温度: T_1 , T_2) における塩水溶液中の TEA のモル分率をそれぞれ x_1 , x_2 として、(11)式を用いて溶解エンタルピーを算出した。

前報のように、TEA—水系に対して塩析を示す無機塩の場合、この系の相互溶解における完溶温度を降下させる効果もあることから、この系の LCT 近くの 20°C まで溶解度の測定が可能であった。しかし、ヨウ化物のように、この系において塩溶を示す無機塩水溶液の場合は、相互溶解において完溶温度を高める効果も併せて有しており⁸⁾、20°C 付近で両相は互いに freely に溶解し合い、溶解度の測定ができなかった。そのため、(11)式による、20°C 付近における溶解エンタルピーの算出は不可能であった。

塩濃度が 0.1~4.0 mol dm⁻³ での 3 種のヨウ化アルカリ (LiI, NaI および KI) 水溶液に対する TEA の溶解エンタルピーの計算結果を、 $\Delta T/K = 5$ (25~30°C, 35~40°C および 45~50°C) の場合について表 1 に示す。

同じく、塩濃度が 0.1~1.5 mol dm⁻³ での 3 種のヨウ化アルカリ水溶液に対する TEA の溶解エンタルピーを、 $\Delta T/K = 1$ (25~26°C) の場合、および同じ塩濃度の NaI 水溶液に対する溶解エンタルピーを $\Delta T/K = 1$ (24~25°C, 25~26°C, 26~27°C および 27~28°C) の場合を併せて表 2 に示す。

表 1 ヨウ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：発熱 ($\Delta T/K = 5$ の場合)

塩濃度 mol dm ⁻³	$-\Delta H_{\text{soln}}/\text{kJ mol}^{-1}$								
	25~30°C			35~40°C			45~50°C		
	LiI	NaI	KI	LiI	NaI	KI	LiI	NaI	KI
0.0	40.4	40.4	40.4	32.7	32.7	32.7	26.8	26.8	26.8
0.1	45.1	45.1	40.9	33.4	34.6	33.1	26.8	27.2	27.0
0.2	51.5	49.5	44.8	33.6	34.6	31.7	26.8	28.1	27.7
0.4	79.1	59.2	53.3	34.4	35.4	32.4	27.2	28.1	28.2
0.6	—	73.0	62.6	34.9	35.8	32.9	28.0	28.7	27.2
0.8	—	93.5	71.5	36.1	36.7	33.7	27.8	28.8	26.3
1.0	—	112.5	81.4	39.4	37.2	33.2	27.5	28.7	26.2
1.5	—	—	104.4	—	36.9	33.9	—	28.0	24.5
2.0	—	—	87.9	84.3	34.9	34.1	27.4	26.5	24.0
3.0	—	—	51.3	—	31.3	28.0	—	21.8	19.6
4.0	—	149.0	30.7	—	23.7	19.1	—	15.4	17.5

(—: その塩濃度での溶解度の測定値がないもの)

表2 ヨウ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：発熱 ($\Delta T/K = 1$ の場合)

塩濃度 mol dm ⁻³	$-\Delta H_{\text{soin}}/\text{kJ mol}^{-1}$					
	24~25°C		25~26°C		26~27°C	27~28°C
	NaI	LiI	NaI	KI	NaI	NaI
0.0	50.0	44.3	44.3	44.3	42.3	39.7
0.1	59.4	49.5	53.6	47.9	47.9	42.8
0.2	69.9	63.4	61.7	49.7	52.4	48.0
0.3	83.2	85.6	70.6	56.2	59.2	51.5
0.4	106.5	134.1	80.6	65.0	66.7	56.1
0.5	130.9	—	95.4	70.8	73.6	60.1
0.6	157.2	—	114.1	80.0	82.3	63.3
0.8	—	—	168.3	99.9	104.3	—
1.0	—	—	199.1	127.4	139.1	—
1.5	—	—	—	221.5	288.9	—

(—: その塩濃度での溶解度の測定値がないもの)

チオシアン酸塩および過塩素酸塩がヨウ化アルカリ以外で、この系に対して塩溶を示す無機塩であることは前に報告してある⁹⁾。表2と同様に、0.1~1.5 mol dm⁻³の塩濃度でのNaSCN, KSCNおよびNaClO₄水溶液に対するTEAの溶解エンタルピーを、 $\Delta T/K = 5$ (35~40°Cおよび45~50°C)の場合について表3に示す。なお、表3には比較のため、NaI水溶液に対する溶解エンタルピーの値も併せて表示してある。

また、水に対するTEAの溶解現象は発熱過程であり、化学熱力学においては負の値となるが、前報

と同様に本報で扱うときは、溶解エンタルピーの量を表す記号にマイナスを付け、 $[-\Delta H_{\text{soin}}]$ とすることにより溶解エンタルピーをプラスで表示し、大小関係は絶対値にて論ずるものとする。なお、いずれの表にも比較のため純水に対するTEAの溶解エンタルピー(塩濃度: 0.0 mol dm⁻³として)も併せて表示してある。表中、ブランク[—]は t_1 , t_2 のいずれかの温度における溶解度の測定値がないために、(II)式による溶解エンタルピーが算出できなかったことによる。

また、表中の塩濃度を容量モル濃度で表したのは、

表3 ヨウ化ナトリウム、チオシアン酸塩および過塩素酸ナトリウム水溶液に対する、トリエチルアミンの溶解エンタルピー：発熱 ($\Delta T/K = 5$ の場合)

塩濃度 mol dm ⁻³	$-\Delta H_{\text{soin}}/\text{kJ mol}^{-1}$							
	35~40°C				45~50°C			
	NaI	NaSCN	KSCN	NaClO ₄	NaI	NaSCN	KSCN	NaClO ₄
0.0	32.7	32.7	32.7	32.7	26.8	26.8	26.8	26.8
0.1	34.6	32.4	35.7	32.9	27.2	26.4	28.5	27.2
0.2	34.6	34.3	36.6	32.7	28.1	26.7	26.9	27.0
0.3	—	—	39.5	—	—	—	25.9	—
0.4	35.4	39.5	39.7	33.5	28.1	27.6	25.1	27.2
0.5	—	—	45.3	—	—	—	24.2	—
0.6	35.8	47.9	46.1	35.8	28.7	28.7	23.9	27.0
0.8	36.7	62.0	56.2	42.3	28.8	28.7	23.5	28.2
1.0	37.2	84.8	68.6	51.3	28.7	28.6	23.7	27.2
1.5	36.9	—	108.5	75.4	28.0	30.5	24.4	22.9

(—: その塩濃度での溶解度の測定値がないもの)

個々の塩ごとに塩水溶液の密度の違いで重量モル濃度 m が変わるため紛らわしく、表が煩雑になることから、容量モル濃度で表記することとした。つぎの〔4・1〕および〔4・2〕で用いる図における横軸の塩濃度も、傾向を知る上でさほど大きな支障がないため、同じく容量モル濃度で図示してある。

4.1 ヨウ化アルカリの場合

4.1.1 $\Delta T/K = 5$ の場合

表1の溶解エンタルピーの値をもとに、3種のヨウ化アルカリ水溶液に対するTEAの溶解エンタルピーと塩濃度との関係を図1に示す。縦軸に溶解エンタルピー： $-\Delta H_{\text{soln}}/\text{kJ mol}^{-1}$ を、横軸に塩濃度： $C/\text{mol dm}^{-3}$ をとり0.0~1.5 mol dm^{-3} の塩濃度範囲について、測定温度をパラメーターにして図示してある。

25~30°Cの場合、いずれの塩も塩濃度が高くなるにしたがい溶解エンタルピーを増させる傾向がみられ、その程度はLiIが最も強く、次いでNaI, KIの順に弱くなっており、KIの場合1.5 mol dm^{-3} 付近に極大値をもち、塩濃度の増加で再び溶解エンタルピーが減少する傾向を示している。

これは、TEA—水系に対して塩溶を示す塩は、この系の相互溶解において完溶温度を高める効果を有

しており⁶⁾、塩濃度が高くなるほどその傾向が強くと現れる。しかし、25°CにおけるKI水溶液に対するTEAの溶解度は、約1.5 mol dm^{-3} までは塩濃度の増加と共に大きくなっているが、さらに塩濃度が高くなると逆に溶解度は減少し始め、2.05 mol dm^{-3} 付近で純水に対する溶解度とほぼ等しくなり、さらに高い塩濃度では添塩による溶解度の減少現象すなわち塩析を示すようになる⁸⁾。これと同じ傾向が溶解エンタルピーにも現れていると言える。

また、35~40°Cや45~50°Cの場合と異なり、25~30°Cの場合は、わずかな塩濃度の違いで溶解エンタルピーが大きく変化しているのは、この温度がこの系のLCTに近く低いため、ヨウ化物イオンとTEA間に働く静電的な相互作用がより強く影響するためと考えられる。

35~40°Cおよび45~50°Cの場合は、表示した範囲において、NaIとKIの場合、1.0 mol dm^{-3} 前後で極わずかに上に凸の曲線になっており、さらに塩濃度が高くなると溶解エンタルピーは微減するもののほとんど変化せず、ほぼ一定値を示している。

しかし、35~40°Cの範囲でのLiIの場合は0.8 mol dm^{-3} 付近まではNaIとKIの場合とほぼ同様の挙動を示しているが、さらに高い塩濃度になると、溶解エンタルピーは急激に増大していく傾向を示している。

4.1.2 $\Delta T/K = 1$ の場合

図2および図3にヨウ化アルカリ水溶液に対するTEAの溶解エンタルピー($\Delta T/K = 1$)と塩濃度との関係を示した。図示の仕方は、表2に示した、ヨウ化アルカリ水溶液に対するTEAの溶解エンタルピー($\Delta T/K = 1$)の値をもとに、図1と同様に示してある。

図2は、ヨウ化アルカリ水溶液に対するTEAの溶解エンタルピーと塩濃度との関係を25~26°Cの場合について図示したものである。LiI, NaIおよびKIとアニオンをヨウ化物イオンに固定してカチオンを変えた場合について図示してあるので、アルカリ金属イオンの違いによる溶解エンタルピーに及ぼす影響の程度が明確にされている。いずれの塩の場合も、塩濃度が高くなると溶解エンタルピーは著しく増大し、その増加量は塩濃度の高い側ほど大きくなる傾向を示し、今回測定した範囲においては下に凸の曲線で表される単調増加を示した。この温度付近ではヨウ化物イオンの塩溶作用が強く現れ、アルカリ金属イオンの塩析効果^{7,8)}をはるかに凌いでい

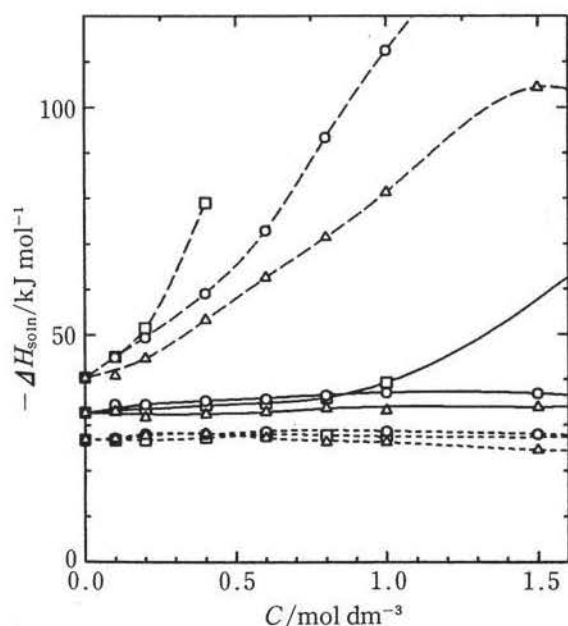


図1 ヨウ化アルカリ水溶液に対する溶解エンタルピーを塩濃度との関係 ($\Delta T/K = 5$ の場合)

□ : LiI, ○ : NaI, △ : KI

破線 : 25~30°C, 実線 : 35~40°C, 点線 : 45~50°C

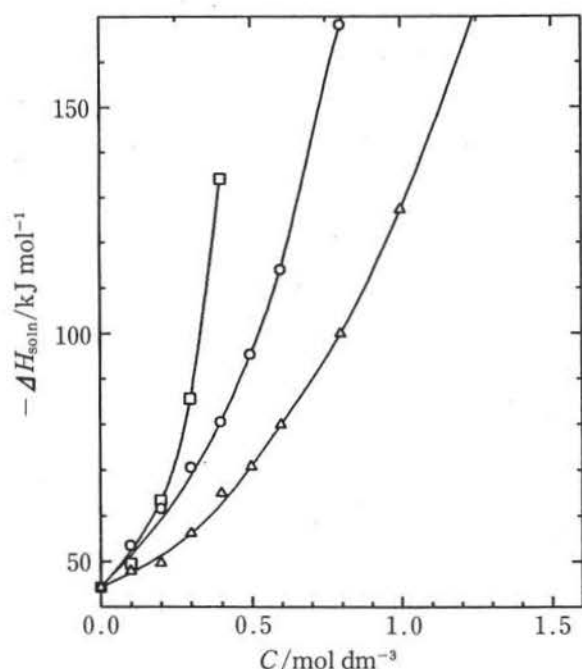


図2 ヨウ化アルカリ水溶液に対する溶解エンタルピーと塩濃度との関係 (25~26°Cの場合)

□: LiI, ○: NaI, △: KI

ることがうかがわれる。

その強さの順は、LiIが最も強く次いでNaI, KIと続いている。これは、ヨウ化アルカリがこの系に対する相互溶解における完溶温度を上昇させる作用の強さの順⁶⁾と一致しており、また、塩化アルカリ水溶液に対するTEAの溶解度に及ぼす塩析の強さ^{7,8)}の逆順とも一致している。LiIが最も強く影響している理由は、他のアルカリ金属イオンに比べ、リチウムイオンの水和数、水和イオン半径および水和熱が大きい点、すなわち“structure maker”としての性質(水の構造形成的性質)が関与しているものと考えられる。

図3は、表2の値をもとに、NaI水溶液に対するTEAの溶解エンタルピーと塩濃度との関係を、測定温度(24~25°C, 25~26°C, 26~27°Cおよび27~28°C)をパラメーターとして図示したものである。今回計算したいずれの温度の場合においても、塩濃度が高くなるにつれて溶解エンタルピーは大きく増大しており、その程度は温度が低い側ほどより顕著に現れている。このことは、ヨウ化物イオンがTEAと強い相互作用をすることを示唆しており、その相互作用は低い温度側ほど強く現れていることから、TEAとヨウ化物イオンの間で静電的ななんらかの相互作用(たとえば、配位結合などの求電子的相互作用のようなもの)が生成しているものと推測される。

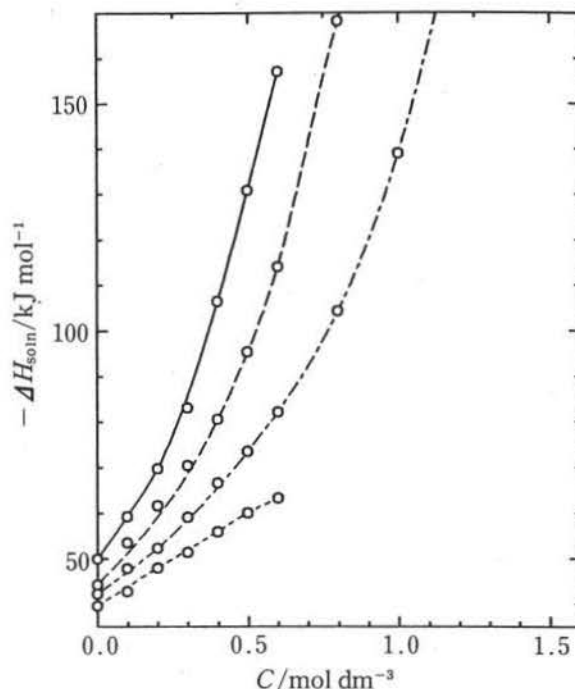


図3 ヨウ化ナトリウム水溶液に対する溶解エンタルピーと塩濃度との関係 ($\Delta T/K = 1$ の場合)

実線: 24~25°C, 破線: 25~26°C
鎖線: 26~27°C, 点線: 27~28°C

しかし、完溶温度から遠ざかる27~28°Cになると、下に凸の単調増加でなく、むしろ上に凸の傾向を示すようになる。このことは、温度が高くなるにしたがい個々の分子運動(熱運動)が大きくなり、TEAとヨウ化物イオンの間の静電的相互作用が阻害され、むしろ塩濃度の増加による塩析効果の度合いが相対的に強くなり、結果として塩析が徐々に現れてきたものと考えられる。

4.2 塩溶を示すナトリウム塩の場合

図4は、表3のデータをもとに、3種のナトリウム塩(NaI, NaSCNおよびNaClO₄)水溶液に対するTEAの溶解エンタルピーを塩濃度に対してプロットして示してある。チオシアン酸塩ならびに過塩素酸塩は塩溶効果が強いため、相互溶解における完溶温度が引き上げられ、30°C以下での溶解度の実測値が得られず、35~40°Cおよび45~50°Cの場合についてのみ図示してある。

また、カチオンをナトリウムイオンに固定してあることから、塩が溶解エンタルピーに及ぼす影響の違いは全てアニオンであるヨウ化物イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオンのみに依存するものと考えて良い。

35~40°Cと高い温度側においては、NaSCNの場

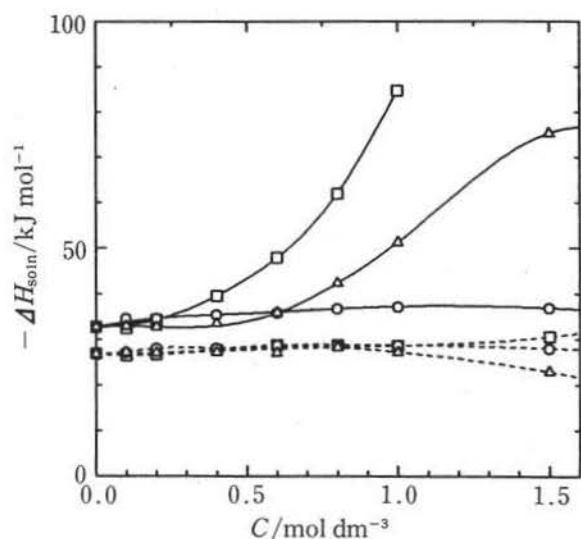


図4 ナトリウム塩水溶液に対する溶解エンタルピーと塩濃度との関係 ($\Delta T/K = 5$ の場合)

□: NaSCN, ○: NaI, △: NaClO₄
 実線: 35~40°C, 点線: 45~50°C

合、塩濃度が高くなるほど TEA の溶解エンタルピーは大きく増加しており塩溶作用の強さをうかがわせる。NaClO₄ の場合、図には 1.6 mol dm⁻³ の塩濃度までしか図示していないが、1.7 mol dm⁻³ 付近にピークを有する曲線で示され、極大以降は塩濃度が高くなると溶解エンタルピーは減少する傾向にある。NaClO₄ 水溶液に対する TEA の溶解度曲線にも極大がみられ、35°C では 1.5 mol dm⁻³ において、40°C では 0.7 mol dm⁻³ に極大溶解度が現れている^{15,16)} ことから、溶解エンタルピーにも同様の傾向が示されたものと思われる。NaI の場合、1.0 mol dm⁻³ 付近に極わずかな極大を有する曲線で示されている。

45~50°C の場合、1.0 mol dm⁻³ 付近までの 3 種のナトリウム塩とも塩濃度の変動に関係なく、溶解エンタルピーにはほとんど変化がみられない。しかし、1.0 mol dm⁻³ より高くなると、NaI の場合は極わずかながら、NaClO₄ の場合は徐々に減少する傾向がみられる。一方、NaSCN の場合は、逆にわずかながら増大する傾向がみられる。

5. 結 言

TEA-水の液液二成分系において、塩溶を示す LiI, NaI, KI, NaSCN, KSCN および NaClO₄ の水溶液に対する TEA の溶解度をもとに、van't Hoff の定圧平衡式の積分式 (III式) を用いて、 $\Delta T/$

$K = 1$ および 5 の場合について溶解エンタルピーを算出した。

ヨウ化アルカリ (LiI, NaI, KI)、チオシアン酸アルカリ (NaSCN, KSCN) および NaClO₄ はいずれも、水に TEA が溶解する際の溶解エンタルピーを増加させる傾向を示し、その効果は塩濃度が高くなるにつれて強く現れている。しかし、溶解温度が高くなるにしたがい溶解エンタルピーの増加量は減少している。これは、塩溶を増させるイオンの効果よりも、温度の上昇による分子の熱運動の増大分、および塩濃度が増すことによるさらなる塩析の二つの因子が強く現れて、溶解エンタルピーの増加量が著しく抑えられ、塩濃度が高くなることにより、逆に減少傾向を示すようになったものと推測される。

ヨウ化アルカリの溶解エンタルピーを増大させる強さの順は、 $\Delta T/K = 1$ および 5 のいずれの場合も、低い温度側では LiI > NaI > KI であり、これら塩の塩溶の強さの順に一致している。しかし高い温度側では 3 種の塩に大きな差はなく、塩濃度が高くなると溶解エンタルピーはわずかに減少するが、いずれの場合も溶解エンタルピーに対する塩の影響はほとんど見られなかった。

3 種のナトリウム塩について塩の溶解エンタルピーに及ぼす影響の強さは、35~40°C では NaSCN > NaClO₄ > NaI の順に弱くなっている。45~50°C では、ヨウ化アルカリの場合と同様 3 種の塩にほとんど差はなく、1.0 mol dm⁻³ 付近まではいずれの場合も溶解エンタルピーに対して塩の影響はほとんど見られなかった。

謝辞: 終わりに臨み、本研究を行うに際して終始御懇篤な御指導を賜った、秋田大学教育学部 助教授 相沢 紘先生に対し心から感謝申し上げます。

(昭和47年10月, 化学系学協会連合東北地方大会¹⁵⁾
 および昭林48年4月, 日本化学会第28春期年会¹⁶⁾
 にて一部講演)

参考文献

- 1) 和田悟朗, 伊藤千賀子, 日本化学雑誌, 78, 1500 (1957).
- 2) 和田悟朗, 伊藤千賀子, 日本化学雑誌, 78, 1694 (1957).
- 3) 和田悟朗, 伊藤千賀子, 日本化学雑誌, 80, 705 (1959).
- 4) 油井敬夫, 黒川洋一, 日本化学雑誌, 88, 276

- (1967).
- 5) 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, 5, 48 (1970).
 - 6) 相沢 紘, 傳井 栄, 秋田高専研究紀要, 6, 40 (1971).
 - 7) 相沢 紘, 傳井 栄, 秋田大学教育学部研究紀要 (自然科学), 22, 19 (1972).
 - 8) 傳井 栄, 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, 7, 70 (1972).
 - 9) 相沢 紘, 傳井 栄, 秋田大学教育学部研究紀要 (自然科学), 23, 43 (1973).
 - 10) 傳井 栄, 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, 9, 37 (1974).
 - 11) Andre Feillolay, Michel Lucas, *J. Phys. Chem.*, 76, 3068 (1972).
 - 12) 米山俊夫, 篠田耕三, 日本化学会誌, 1977, 1.
 - 13) 傳井 栄, 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, 22, 35 (1987).
 - 14) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編II)”, 丸善 (1984) p. II-204.
 - 15) 相沢 紘, 傳井 栄, 化学系学協会連合東北地方大会 講演予稿集, p. 41 (1972).
 - 16) 傳井 栄, 相沢 紘, 日本化学会第 28 春期年会 講演予稿集 I, p. 83 (1973).