

トリエチルアミン—水系に対する アルカリハライドの分配 (予報)*

—イオン電極法によるトリエチルアミン共存下におけるハロゲン化物イオンの定量—

傳 井 栄

Distributions of Alkaline Halides between Triethylamine and Water*

—The determination of Halide Ions coexisting with Triethylamine
by the Ionic Electrode Method—

Sakae TSUTAI

(1996年11月29日受理)

For the purpose of studying distributions of alkaline halides between triethylamine (TEA) and water, it is necessary to investigate the method of the determination of concentrations of halide ions coexisting with TEA.

The equation of Nernst (Equation (1)) has been commonly known to hold the relationship between the electrode potential and the activity. But, at the time of measuring the electrode potential in the presense of TEA, TEA lowers the potential of the aqueous chloride solution, inversely, raises the potential of the aqueous iodide solution. These effects appear strongly with the increase of the concentration of TEA, and in case of the low concentrations of aqueous chloride solutions, inversely in case of the high concentrations of aqueous iodide solutions.

In order to remove the interference of TEA, TEA was evaporated and removed under the reduced pressure in the vacuum desiccator. Electrode potentials for several aqueous alkaline halide solutions were measured at $20.0^{\circ}\pm 0.3^{\circ}\text{C}$, ionic strength = 0.1 by the use of the ionic electrode method. A plot of the logarithm of the concentration of the alkaline halide versus the observed voltage gave a straight line (Figure 1, 2 and 7).

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、これら液液二成分系の相互溶解の仕方に影響を及ぼすことが知られている。アルカリ金属のハロゲン化物 (除, ヨウ化物) やアルカリ土類金属の塩化物などは相互溶解における完溶温度を降下させる作用を有し^{1,2)}, ヨウ化アルガ

リ, チオシアン酸アルカリおよび過塩素酸塩は逆に完溶温度を上昇させる作用を有する^{2,3)}。また、これら液液二成分系を、水に対する親水性有機化合物の溶解現象として捉えた場合、前者の無機塩はその溶解度を減少させる作用すなわち塩析効果⁴⁻¹¹⁾を示し、後者の無機塩は逆に溶解度を増大させる作用すなわち塩溶効果を示す^{8,12-15)}。

著者らは、室温付近 ($18.46^{\circ}\text{C}^{16)$) に下部臨界温度を有するトリエチルアミン (以下 TEA と略記する) —水の液液二成分系の溶液物性について、以前より種々研究を続けてきている。両者の相互溶解における完溶温度の降下や上昇の程度と第三物質としての

* この報文を“トリエチルアミン—水系の研究 (第9報)”とする。; 前報 (第8報), 傳井 栄, 秋田高専研究紀要, 30, 105-112 (1994).

無機化合物の塩濃度および低級アルコールの濃度との関係¹⁻²⁾、無機塩水溶液に対する TEA の溶解に及ぼす塩濃度の影響⁷⁻¹⁰⁾、さらに、その溶解度の値をもとに van't Hoff の定圧平衡式を用いての溶解エンタルピーの算出^{17,18)}等について報告してきた。

前報までの、TEA-水の液液二成分系に関する相互溶解温度や完溶温度に及ぼす無機塩の影響を評価する場合、さらに、塩水溶液に対する TEA の溶解度および溶解エンタルピーを論ずる場合には、いずれも、三成分系としては扱わず、用いた無機塩の初期塩濃度をパラメーターとした、水と TEA の二成分系として論じてきた^{1,2,7,8,10)}し、他の系においても同様に扱った例は多く見られる³⁻⁶⁾。すなわち、用いた無機塩の初期塩濃度を用いることで、両液相中の無機塩の塩濃度を、厳密に測定する必要はなかった。

たとえば、かつて著者らはこの系に関して塩析や塩溶について論じてきたが、無機塩水溶液に対する TEA の溶解度を求める場合、二相に相分離後の有機相の体積が 1 vol% 以下になるように、予備実験により量り採る最適 TEA 量を決定してから測定してきた^{7,8)}。さらに、もともと無機塩が水との二成分系における有機相に溶けにくいこともあり、無機塩の全ては水相に溶解しているものとして扱うことができ、TEA-水系の場合も有機相に溶解している無機塩の量は極く微量との判断で無視できた。

しかし、今回、この二成分系を、TEA-水系に対する無機塩の分配として捉え、検討を加える場合には、これら二液相中の無機塩の正確な濃度の決定が不可欠である。この場合、水相中のハロゲンの濃度は、場合によっては、硝酸銀滴定法による容量分析により測定は可能と考えられる。しかし、有機溶媒に対する無機塩類の溶解度は一般に小さく、純粋な TEA に対するアルカリ金属のハロゲン化物の溶解度の値⁹⁾からも、無機塩は TEA 相に行き難いと考えられ、TEA 相中のハロゲン化物イオンの濃度は著しく小さくなり、硝酸銀滴定による分析手法でその濃度を決定することは不可能である。

そこで今回は「TEA-水系に対する無機塩の分配に関する研究」を実施するにあたり、イオン電極法によるハロゲン化アルカリの分析方法の検討を試みた。まず、固体膜イオン電極を用いてハロゲン化アルカリ水溶液の電極電位を測定する際、その測定電位に及ぼす TEA の影響の仕方とその強さについて調べ、つぎに、その電極電位に及ぼす影響の除去もしくは緩和の手だてを種々試みた。これらの検討を元に、電極電位測定による微量ハロゲンの定量法を

確立したので、「イオン電極法によるトリエチルアミン共存下におけるハロゲン化物イオンの定量」として報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

実験に用いた TEA は、東京化成工業(株)製の特級試薬(純度99.0%以上、ガスクロマトグラフィーによる分析値)を使用した。

第三成分に用いた、塩化ナトリウム(NaCl)は松永化学(株)製の一次標準試薬(純度99.99%)を使用し、塩化リチウム(LiCl)およびヨウ化ナトリウム(NaI)は和光純薬工業(株)製の特級試薬の乾燥したものを、Mohr 法による沈澱滴定により純度を測定してから使用した。

また、実験に用いた塩水溶液は、濃度の factor が全て“1.000”になるよう調製したものを使用した。

被検溶液のイオン強度調整に使用した硝酸ナトリウム(NaNO₃)は和光純薬工業(株)製の特級試薬(純度99.5%)を使用した。

測定に供した純水は、イオン交換した水をさらに蒸留して使用した。

2.2 装 置

電極電位の測定には、オリオン・リサーチ社製、デジタル・イオンメーター701A型およびデジタル・アナライザー EA940型を使用した。

イオン電極も全てオリオン・リサーチ社製のものを使用し、塩化物イオンの測定には固体膜塩素電極94-17型、ヨウ化物イオンの測定には固体膜ヨウ素電極94-53型を使用し、比較電極としてダブルジャンクション比較電極90-02型を併用して測定を行った。

3. 塩濃度と電極電位との関係

3.1 Nernst の式

電極電位とイオンの活量との間には一般に(1)式が成り立つことが知られている。

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a \dots\dots\dots(1)$$

E : 被検溶液の電極電位 (E/mV)

E₀ : 標準電極電位 (E₀/mV)

- R : 気体定数 ($R/\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} = 8.31441$)
- T : 絶対温度 ($T/\text{K} = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$)
- z : イオンの電荷
- F : Farady 定数 ($F/\text{C mol}^{-1} = 9.648456 \times 10^4$)
- a : イオンの活量

この(1)式は“Nernst の式”といわれ、このうち、 $[2.303RT/zF]$ は“Nernst 係数”といわれ、イオン電極法では“検量線の濃度勾配”と同義語として使われることが多い。

強電解質に適用される活量“ a ”は重量モル濃度“ m ”と平均活量係数“ γ ”との間で(2)式の関係がある。

$$a = \gamma m \dots\dots\dots(2)$$

水溶液が希薄な場合、無機塩の溶解による水の密度の増加量は無視できるほど小さいことから、容量モル濃度“ C ”と“ m ”がほぼ等しくなり、(1)式は(3)式と書き換えられる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma + \frac{RT}{zF} \ln C \dots\dots\dots(3)$$

電極電位を測定する際には、全ての被検溶液のイオン強度を“0.1”一定にした後に測定することから、“ γ ”はほぼ定数として扱える。このことより、(3)式において、右辺第2項 $[(RT/zF) \ln \gamma]$ は定数となり、定数部のみをまとめて“ E_c ”で置き換えると(4)式となる。

$$E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma = E_c \dots\dots\dots(4)$$

ハロゲン化物イオンの電荷は“1”だから $z = 1$ となり、これと(4)式より、(3)式は(5)式と書き換えられる。

$$E = E_c + \frac{RT}{F} \ln C \dots\dots\dots(5)$$

(5)式より、塩濃度の対数と電極電位との間で直線関係が成り立つことになる。

3. 2 塩濃度と電極電位との関係

0.0001~0.1000 mol dm⁻³ の NaCl 水溶液 5 cm³ を 100 cm³ メスフラスコに採り、希釈したときのイオン強度が“0.1”となるようイオン強度調整剤 (2 mol dm⁻³ NaNO₃ 水溶液) を加えて調整し、100 cm³ に希釈したものを被検溶液とした。その溶液の電極電位を 20.0 \pm 0.3 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中において、マグネチックスターにて攪拌しながら、固体膜塩素電極を備えたイオンメーターにより測定し、塩濃度と電極電位との関係を調べた。それらの結果をもとに、縦

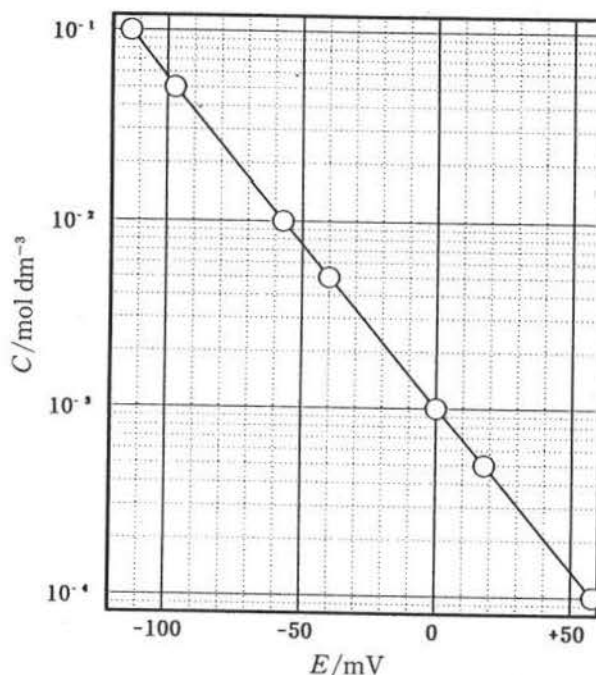


図1 塩濃度と電極電位の関係 (NaCl の場合)

軸には NaCl の塩濃度を対数目盛りで、横軸に測定電位をとったものを、図1に示す。

塩濃度の対数と電極電位との間に大変良好な直線関係が得られた。このことから、イオン電極法によりハロゲン化物イオンの濃度を測定する場合、今回の測定範囲においては、Nernst の式において活量の替わりに容量モル濃度を用いた(5)式を適用したことの正当性についても確認された。

なお、固体膜電極の性質および比較電極の構造上、長時間にわたる連続使用により測定電位のドリフトが起こり易く、電位安定に長時間を要することになる。それに伴い、Nernst 係数に多少の変化を来す恐れもある。そこで、イオン電極の状態を把握し電位の再現性を常時確認しながら測定を行うために、直接、絶対電位を測定するのではなく、まず 0.001 mol dm⁻³ 濃度のハロゲン化物イオンの電極電位を測定して、その測定値を基準電位として電的に“0 mV”となるよう設定してから、被検溶液の相対電位を測定した。

4. 結果および考察

4. 1 電位に及ぼす TEA の影響

電極電位の測定に及ぼす TEA の影響を調べるため、0.0001~0.1000 mol dm⁻³ の NaCl 水溶液に、同濃度の TEA 水溶液を任意に混合した種々濃度の

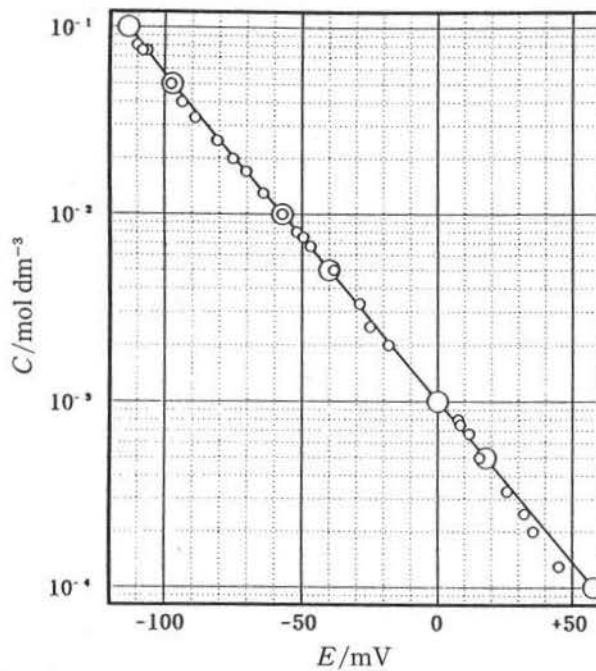


図2 塩化物イオン水溶液の電極電位に及ぼす
トリエチルアミンの影響 (NaClの場合)
○ : NaCl 水溶液
○ : NaCl-TEA 混合水溶液

被検溶液を多数用意し, [3. 2]に倣って電位を測定した。それらのプロットを TEA 非添加の場合の図1の上に重ねて図2に示す。

この実験では, TEA の添加量を塩濃度に対して 1/4~6 倍強まで種々の割合で加えて測定してあるが, 塩濃度の高い側 ($0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上) では, TEA 非添加の塩水溶液のプロットに比較的良くフィットしている。しかし, 塩濃度が $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ より低い溶液では, プロットが低電位側に徐々にシフトしてきており, TEA の低塩濃度溶液への影響が顕在化してきていることが分かる。

4. 1. 1 TEA 濃度と塩化物イオンの関係

電極電位に及ぼす TEA の影響をより詳しく調べるため, LiCl の塩濃度を一定にして TEA 濃度を $0.0001 \sim 0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$ まで変化させたときの電極電位を測定し, 測定電位と TEA 濃度の関係を調べた。塩濃度が $0.0001, 0.0010$ および $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ の場合について図3に示す。縦軸に電位を “mV” 単位で, 横軸は TEA の容量モル濃度を対数軸でとって示してある。また, TEA を添加しない塩水溶液のみの電極電位を水平線 (実線) で示してある。

図3より, 加えられる TEA の濃度が増すにつれ

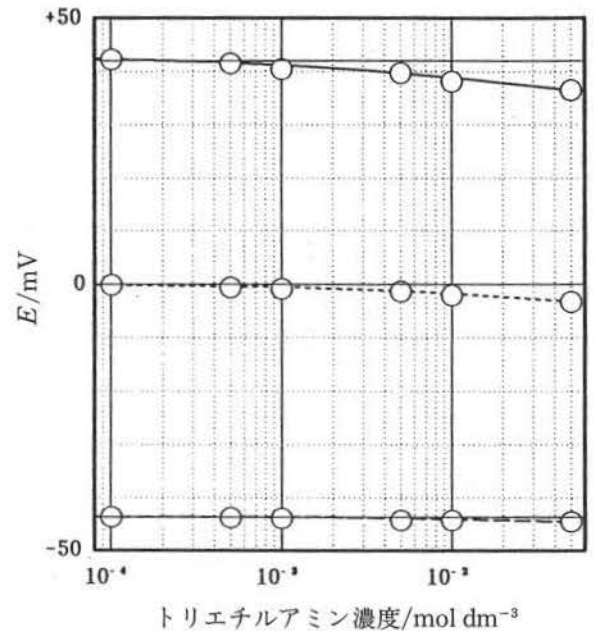


図3 塩化物イオン水溶液の電極電位に及ぼす
トリエチルアミンの影響 (LiClの場合)
実線: $0.0001 \text{ mol dm}^{-3}$ LiCl 水溶液
点線: $0.0010 \text{ mol dm}^{-3}$ LiCl 水溶液
破線: $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ LiCl 水溶液

て測定電位の低下がみられ, 元の電極電位からの変位が大きくなっている。また, その程度は塩化物イオンの濃度が低い場合ほどより強く現れている。このことより, TEA が共存する状態で, 測定電位をもとに, 検量線を用いて塩化物イオン濃度を算出する場合, TEA は測定電位を低くすることから, 算出濃度にプラスの誤差を与えることになる。

4. 1. 2 TEA 濃度とヨウ化物イオンの関係

固体膜ヨウ素電極を用い, NaI 水溶液について, [4. 1. 1]と同様の測定を行った。その結果を図4に示す。ヨウ化物イオンに対する共存 TEA の作用の仕方は, 図3に示した塩化物イオンの場合とは逆に, 元の電極電位を上昇させる作用がある。その作用の強さは TEA 濃度が高いほど強く現れている。同じ TEA 濃度の場合には, 塩化物イオンに対する場合とは逆に, ヨウ化物イオン濃度が高い場合ほどより強い影響がみられる。これは, TEA とヨウ化物イオンが化学結合に相当する何らかの静電的相互作用をしている⁸⁾ことが考えられる。このことより TEA が共存する状態で, 検量線を用いて測定電位よりヨウ化物イオン濃度を算出する場合, TEA は算出濃度にマイナスの誤差を与えることになる。

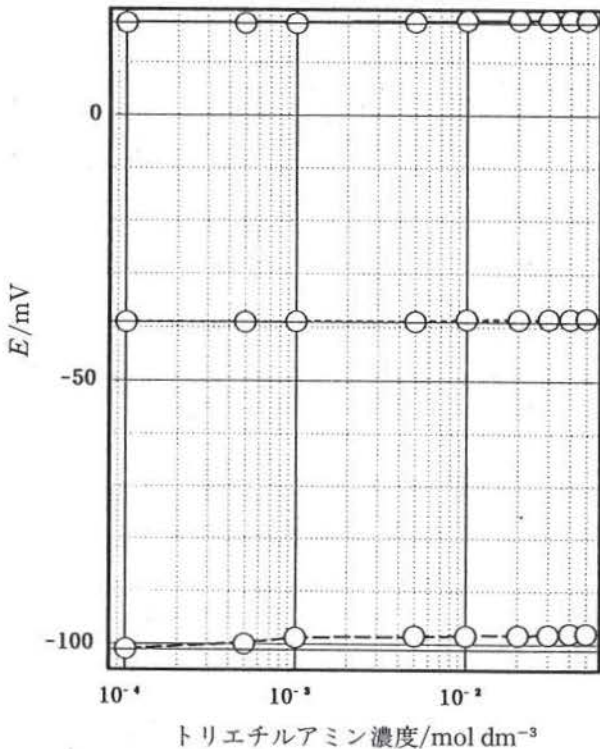


図4 ヨウ化物イオン水溶液の電極電位に及ぼすトリエチルアミンの影響 (NaIの場合)

実線: 0.0005 mol dm⁻³ NaI 水溶液
 点線: 0.0050 mol dm⁻³ NaI 水溶液
 破線: 0.0500 mol dm⁻³ NaI 水溶液

4. 2 TEAの減圧による蒸発除去法

TEA—水系に対する無機塩の分配を検討するためには、電極電位を測定する際に、TEAの影響を回避するか、もしくは、TEAそのものを除去してから電位を測定する必要がある。固体膜イオン電極による塩水溶液の電位の測定において、TEAの妨害を“masking”してくれる物質は見あたらなかった。

そこで、共存するTEAの電位測定に対する妨害を無くするために、TEAの減圧による蒸発除去法を考えた。TEA—水—無機塩系の混合物を減圧にすることにより、TEAの沸点は89.35°C¹⁹⁾と比較的低いことから、TEAと水の一部は蒸発させて除去できるものと考えた。その際、無機塩は高沸点ゆえに気化することではなく、アスピレーター程度の低い減圧度であれば、気化する液体に同伴する無機塩も皆無と考えられ、以下の実験を行った。

4. 2. 1 塩化物イオンの場合

一定濃度のLiCl水溶液 5 cm³に、純粋なTEAを

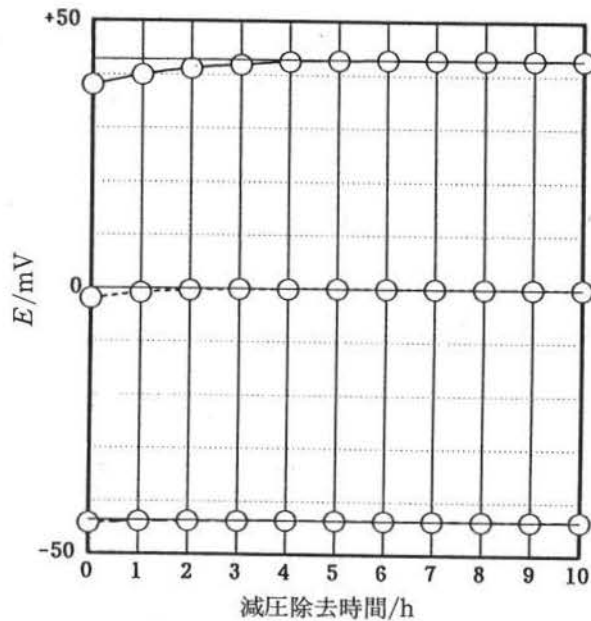


図5 減圧除去時間と電極電位との関係(1) (LiClの場合)

実線: 0.0001 mol dm⁻³ LiCl 水溶液
 点線: 0.0010 mol dm⁻³ LiCl 水溶液
 破線: 0.0100 mol dm⁻³ LiCl 水溶液

5 cm³*1ずつ加えたメスフラスコを多数用意し、それらを真空デシケーター中で、アスピレーターにより10~20 mmHg (常温における水の蒸気圧²⁰⁾)の減圧度でTEAを蒸発除去し、1時間毎に1本ずつ取り出し、[3. 2]により電位を測定し、測定電位と減圧時間との関係を調べた。塩濃度が0.0001, 0.0010 および0.0100 mol dm⁻³のLiCl水溶液の場合について、測定電位と減圧除去に要した時間との関係を、用いたLiCl水溶液の濃度をパラメーターにしてプロットしたものを図5に示す。図にはTEAを全く含まない塩水溶液の電極電位を水平線(実線)で示してある。

0.0001 mol dm⁻³の濃度の溶液の場合、無添加の試料からの変位が最も大きく、加えたTEAを全く除去していない試料は、TEAの影響で大きく電位が低下しており、減圧除去時間とともに電位は上昇してTEA無添加の電位に漸近していき、6時間で完全に一致している。図よりこの一致するまでに要する時間は、塩濃度の低い溶液の場合ほど長くかかることが分かる。これより、電位測定時にTEAの減

*1 次報で詳しく述べるが、分配させる後の試料採取の際は、水相と有機相から5 cm³ずつ採取するため、最大5 cm³のTEAが混入する可能性があることにより、5 cm³と決めた。

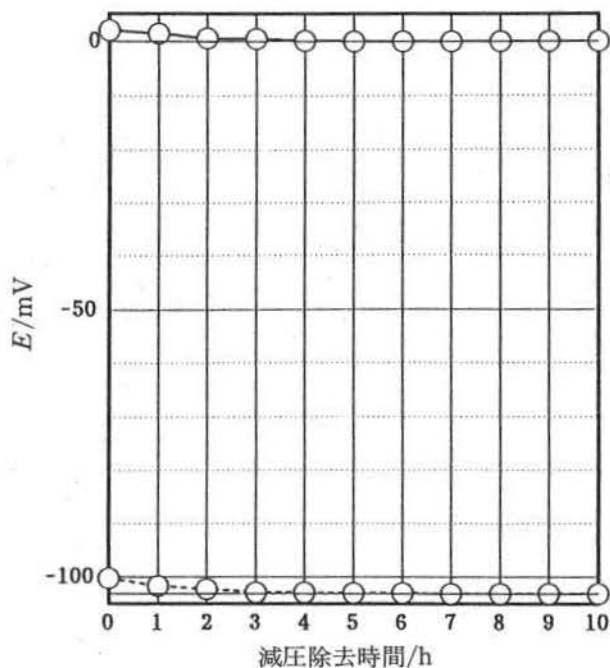


図6 減圧除去時間と電極電位との関係(2)
(NaIの場合)
実線: $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ NaI 水溶液
破線: $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ NaI 水溶液

圧除去を6時間以上行えば、TEAの妨害を完全に除去できることが分かった。

4. 2. 2 NaIの場合

LiClの場合と同様に、 0.001 および $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ のNaI水溶液の場合について、図5に倣って測定電位と減圧除去時間との関係を、用いたNaI水溶液の濃度をパラメーターにしてプロットしたものを図6に示してある。

図からは明瞭には読み取れないが、添加したTEAを全く除去していない試料は、TEAの影響が強く現れ、測定電位は非添加の場合に比べて上昇しており、減圧除去時間とともに徐々に降下してTEA無添加の電位に漸近していき、5~7時間で完全に重なっている。この一致するまでに要する時間は、塩化物イオンの場合とは逆に、ヨウ化物イオン濃度が高い溶液の場合ほど長くかかるという結果が得られた。これより、電位測定時にTEAの減圧除去を7時間以上行えば、TEAの妨害を完全に除去できることが分かった。

4. 3 検量線

以上の結果をもとに、[4. 2]によりTEAの減

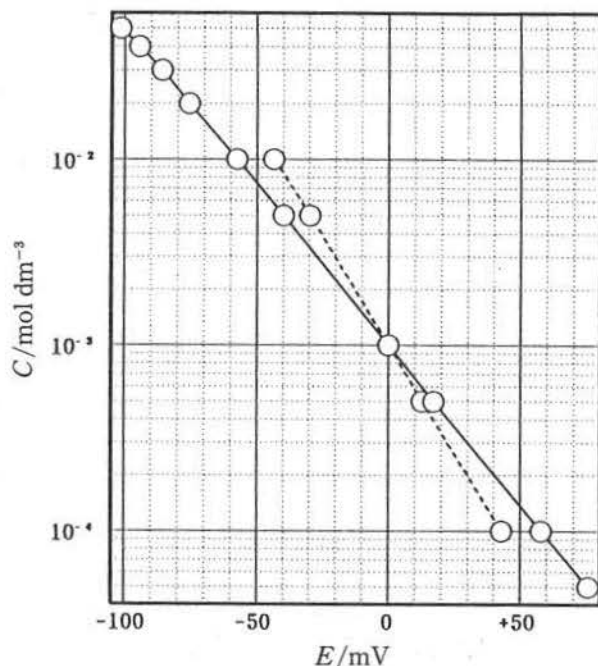


図7 ハロゲン化物イオン濃度と電極電位との関係 (LiCl および NaI の場合)
実線: LiCl 水溶液
点線: NaI 水溶液

圧除去を実施した後、[3. 2]により塩水溶液の電位を測定した。LiClおよびNaIの場合を図7に示す。(NaClの場合は、図1にすでに示してある。)

なお、[3. 2]で述べたように、相対電位で測定してあるので、電極電位が“0 mV”のときのハロゲン化物イオン濃度は常に“ $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ”となり、図中の2本のプロットとも[0 mV, $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$]点を通っている。

今回の測定に用いた、LiCl, NaClおよびNaIの3種の無機塩のいずれの場合も、“log C”と“E”との間に良好な直線関係が得られ、TEAが混合したハロゲン化物イオン溶液中のハロゲンの定量が可能であることが裏付けられた。しかし、測定の性質上、測定電位の基準となる“ $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ”濃度の基準溶液を用いて、たびたび校正する必要がある。

5. 結 言

電極電位と電解質の活量の間になり立つNernstの関係式をもとに、イオン電極法により、LiCl, NaClおよびNaI水溶液について、固体膜ハロゲン電極を備えたイオンメーターを用いて、被検溶液の電位を測定した結果、“log C”と“E”との間に良好な直線関係が得られた。

トリエチルアミン-水系に対するアルカリハライドの分配 (予報)

しかし、TEA が共存すると溶液の電位に異常を来たし(5)式の適用ができなくなる。TEA は、塩化物イオンに対しては電位を下げ、ヨウ化物イオンに対しては逆に電位を上げる作用を示し、結果としてハロゲン化物イオンの濃度の測定に有意の誤差をもたらすことが分かった。その程度はいずれの場合も、TEA 濃度が高いほど強く現れており、また、塩化物イオンに対しては濃度の低い溶液ほど、逆に、ヨウ化物イオンに対しては濃度の高い溶液ほど強く現れている。

TEA を含む被検溶液を、採取したメスフラスコごと真空デシケーターに入れ、アスピレーターを用いて、常温で7時間以上減圧にして蒸発除去してやることにより、TEA の電極電位に及ぼす影響を取り除くことができることが分かった。

採取した塩水溶液の濃度を考慮して、希釈後のイオン強度が0.1となるよう調整して被検溶液とし、20.0°C 定温にて、固体膜ハロゲン電極を用いて電極電位を測定することにより、水相および有機層 (TEA 相) の塩濃度を、あらかじめ作製してある検量線により算出できることが分かった。

ただし、固体膜電極の性質上、測定が長時間にわたる場合、その前後で測定電位が変動することが考えられることから、ハロゲン化物イオンの標準溶液 (濃度 factor = 1.000) によるキャリブレーション (zero 補正) を、頻繁に行う必要がある。

分配実験およびその結果については、次報にて言及する予定である。

謝辞：本研究を行うにあたり、ご助言いただいた、秋田大学教育学部 助教授 相沢 紘先生に感謝申し上げます。

(昭和52年10月、化学系6学協会連合東北地方大会²¹⁾にて一部講演)

参考文献

- 1) 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, **5**, 48-55 (1970).
- 2) 相沢 紘, 傳井 栄, 秋田高専研究紀要, **6**, 40

- 47 (1971).
- 3) 米山俊夫, 篠田耕三, 日本化学会誌, **1977** (1), 1-3.
- 4) 和田悟朗, 伊藤千賀子, 日本化学雑誌, **78** (10), 1500-1503 (1957).
- 5) 和田悟朗, 伊藤千賀子, 日本化学雑誌, **78** (11), 1694-1699 (1957).
- 6) 和田悟朗, 伊藤千賀子, 日本化学雑誌, **80** (7), 705-708 (1959).
- 7) 相沢 紘, 傳井 栄, 秋田大学教育学部研究紀要 (自然科学), **22**, 19-29 (1972).
- 8) 傳井 栄, 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, **7**, 70-78 (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**, 43-49 (1973).
- 10) 傳井 栄, 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, **9**, 37-45 (1974).
- 11) 油井敬夫, 黒川洋一, 日本化学雑誌, **88** (3), 276-279 (1967).
- 12) 油井敬夫, 黒川洋一, 日本化学雑誌, **88** (3), 272-275 (1967).
- 13) Michel Lucus, Anne de Trobriand, *J. Phys. Chem.*, **75** (12), 1803-1807 (1971).
- 14) Andre Feillolay, Michel Lucus, *J. Phys. Chem.*, **76** (21), 3068-3072 (1972).
- 15) Tsuneo OKUBO, Shou-Xyng CHEN, Norio ISE, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46** (2), 397-400 (1973).
- 16) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編 II)”, 丸善 (1984) p. II-204.
- 17) 傳井 栄, 相沢 紘, 秋田高専研究紀要, **22**, 35-40 (1987).
- 18) 傳井 栄, 秋田高専研究紀要, **30**, 105-112 (1987).
- 19) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編 I)”, 丸善 (1984) p. I-307.
- 20) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編 II)”, 丸善 (1984)p. II-117.
- 21) 傳井 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).