

トリエチルアミン-水系の相互溶解に 対する第三物質の影響*

相 沢 紘

水-トリエチルアミンの相互溶解に対する第三成分の影響を知るために、塩類として、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、塩化カルシウム及び塩化バリウム、またアルコールとしてメタノール及びエタノールを第三成分とした水溶液を用いた場合の相互溶解度を界面消失温度を測定して求め、それらの影響を検討した。塩類水溶液では、下方臨界完溶温度は純水の場合より低下し、アルコール水溶液では上昇した。同一組成の完溶温度の降下を大きくする順序は、 $K \approx Na > Rb > Li$ であった。第三成分の濃度と相分離の起らなくなる温度の降下分は、トリエチルアミン濃度をパラメーターとして、

$\log \Delta t = a \log C + b$ の関係 (Δt は温度差, C は塩類等の濃度, a, b は塩の種類, トリエチルアミン濃度によって決る定数) があることを見出した。また塩濃度が 0.1 mol/l 程度を境界として、系に与える影響が変化するものは、水の構造に与える塩類の影響が塩濃度に関して連続的ではないことを示唆する。

1 緒 言

水溶液を水と溶質とに分離するには、蒸留法、冷凍法、溶媒抽出法等のように、溶媒の水を取り出す方法と、逆に、イオン交換膜等によって溶質を取り除く方法との二つの主な考え方があつた。この種の操作は化学工業において近時重要性が増して来ている。これらの方法は水溶液の性質、即ち溶質の種類、濃度等によってそれぞれ有効性が異なるため、方法の選定は重要な問題である。

一般に、適当な温度範囲では完全には溶解しない二液相は、上部臨界(完溶)温度以上ではエントロピー効果によって完全溶解するようになるが、水-アミン系などでは、下部臨界(完溶)温度が存在し、上記のような水-溶質分離の操作には場合によっては望ましい性質を具えている。

アミンとしては水との相互溶解度曲線が平衡図において常温付近にあり、価格も高くはなく、工業的に利用される可能性も考慮して、トリエチルアミンを選定した。水-トリエチルアミン系については、詳細な研究、測定は殆んど見られなく、わずかにトリエチルアミン-(純)水の相互溶解度が知られているだけで、水が純水でなく、溶液の場合については測定は見当たらない。著者はその基礎的な関係を知るため、いくつかの塩とアルコールを第三成分として加えた水溶液-トリエチルアミン系

の相互溶解度を調べ、平衡図、水に対するトリエチルアミンの溶解における塩析効果、塩濃度と温度降下度との関係について少しく知見を得たので報告する。

2 方 法

2.1 試 薬

トリエチルアミン：市販1級品をそのまま使用。

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、メタノール、エタノール：市販特級品をそのまま使用。

2.2 測定方法

測定装置は図1のように組立てられている。100ml三口フラスコに0.1度目盛二重管水銀温度計を取付け、50mlの水溶液(または60mlのトリエチルアミン)をホールピペットを用いて入れ、組成を変えるためにホールピペットを用い2~10mlずつトリエチルアミン(または水溶液)を加え、界面消失時の系の温度、即ち相分離の起らなくなる温度、および界面生成時の系の温度、即ち相分離の生ずる温度を測定する。平衡系を得るために界面消失、生成温度付近では、温度変化をゆるやかにするようにし、一点では3回温度を上下させ、さらに冷却過程に重きを置いて測定を行なった。温度を相分離しない低い方から相分離する高い方へ変化させるときには、相分離の起る少し前から、溶液は無色透明からわずかに青色を帯び、いわゆる臨界蛋白光と思われるものが見られる。

*1 この報文を「トリエチルアミン-水系の研究(第1報)」とする。

表 2 臨 界 値

	トリエチルアミン	水	温度 (°C)
V. Rothmund ¹⁾	51.90(16.10)	48.10(83.90)	18.6
I. C. T. ⁶⁾	50.0 (15.1)	50.0 (84.9)	18.7
本 実 験	33.5 (8.2)	66.5 (91.8)	18.0

注 単位：wt% (mol%)

著者の値は "International Critical Tables" の値 (この値は文献 3. 4. 5. によっている) に近い。本実験ではトリエチルアミンは市販品をそのまま用いたので厳密な値の比較はできない。また著者の相互溶解度曲線の全体は参考のために図 2 以下図 9 までの全部の平衡図に示してある。

3. 2 塩類水溶液-トリエチルアミン

第三成分として塩化リチウム, 塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 塩化ルビジウム, 塩化カルシウム, 塩化バリウムを含む溶液を用いて測定した結果を示す。これらでは主として相分離が起らなくなる温度を知ることを主とした目的としたので, 第三成分は不純物のように考えて, 水溶液の容量に水の密度を掛け重量を求めて, 組成を決定している。その第三成分が溶解しても水の体積が変化しないものと看做したことになる。実際には, 例

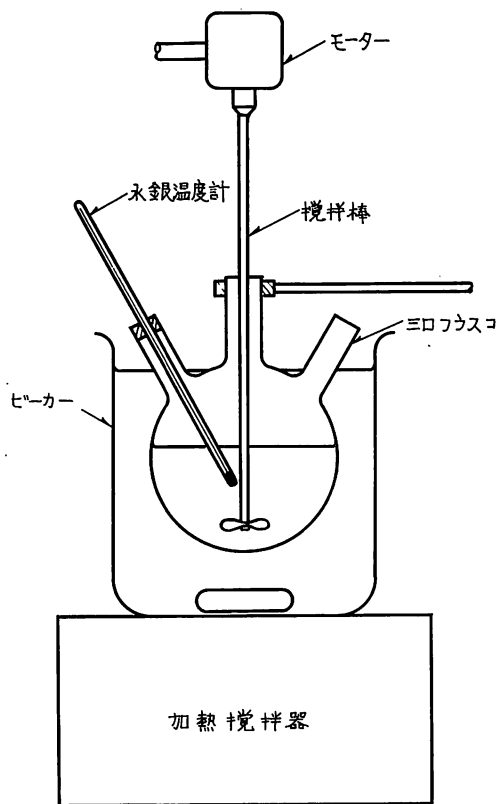


図 1 測 定 装 置

3 結 果

3. 1 水-トリエチルアミン

全測定の基礎となる水-トリエチルアミン系については, 既に V. Rothmund,¹⁾ P. A. Meerburg,²⁾ Alekseev,³⁾ Guthrie,⁴⁾ Timmermans⁵⁾ 等によって測定が行われている。著者の値と共に表 1 および表 2 に示す。

表 1 水-トリエチルアミン系の平衡組成 (20°C)

	上相 (トリエチルアミン層)	
	トリエチルアミン	水
V. Rothmund ¹⁾	72.00 (31.38)	28.00 (68.60)
I. C. T. ⁶⁾	81.0 (43.1)	19.0 (56.9)
本 実 験	86.2 (52.6)	13.8 (47.4)
	下相 (水層)	
	トリエチルアミン	水
V. Rothmund ¹⁾	14.24 (2.87)	85.76 (97.10)
I. C. T. ⁶⁾	14.0 (2.8)	86.0 (97.2)
本 実 験	11.6 (2.3)	88.4 (97.7)

注 単位：wt% (mol%)

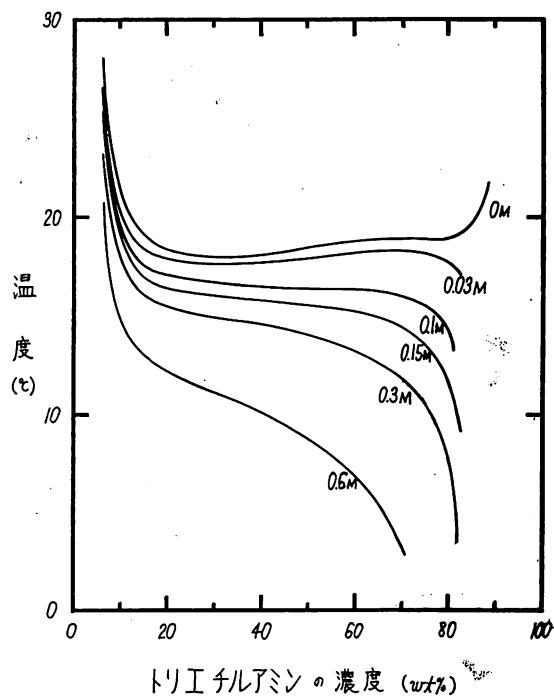


図 2 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する塩化リチウムの影響

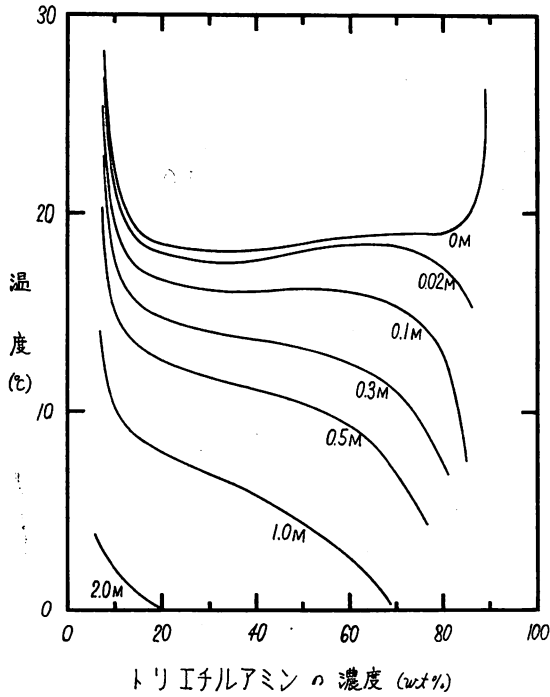


図3 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する塩化ナトリウムの影響

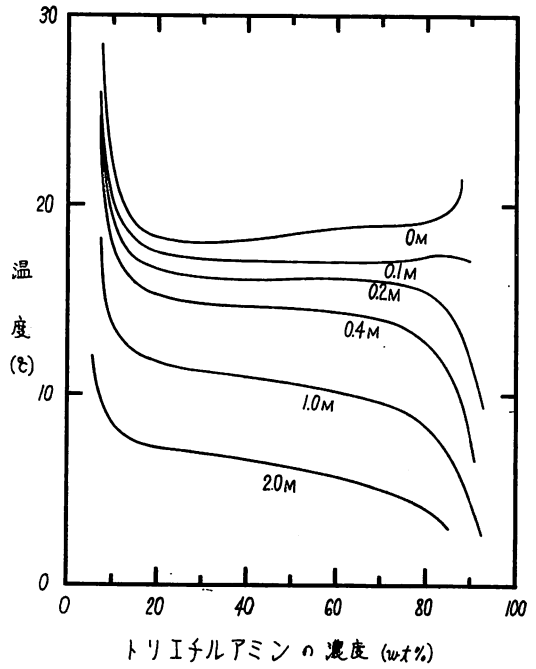


図5 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する塩化ルビジウムの影響

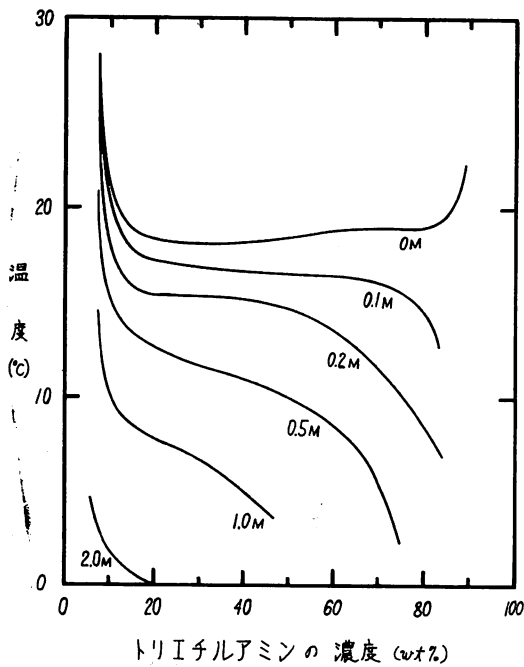


図4 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する塩化カリウムの影響

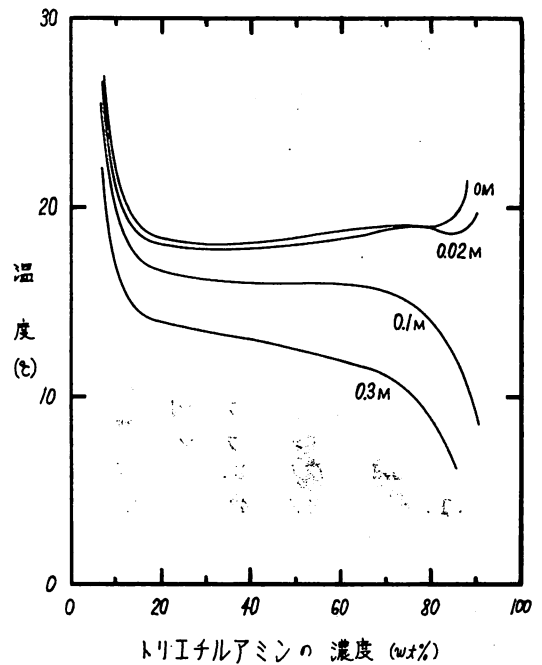


図6 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する塩化カルシウムの影響

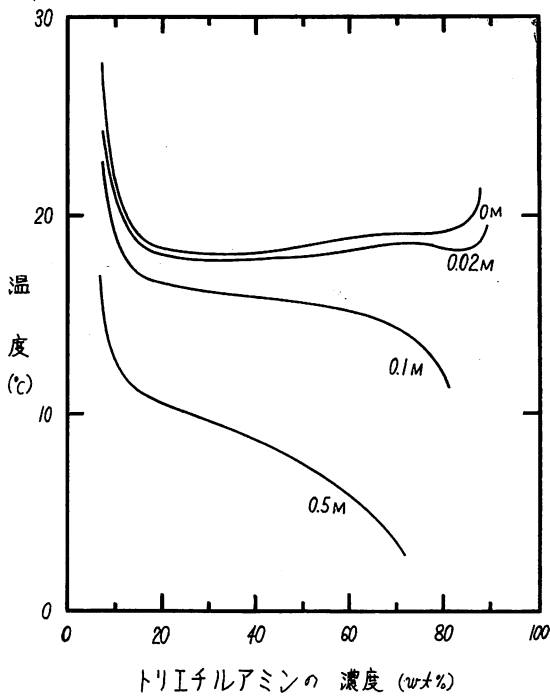


図7 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する塩化バリウムの影響

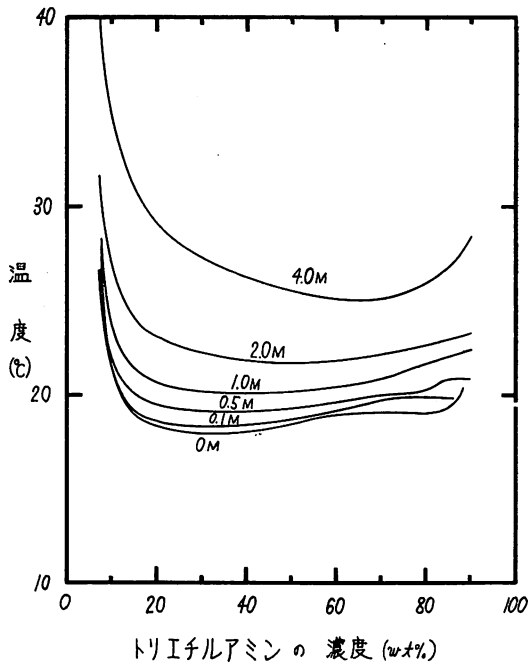


図8 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対するメタノールの影響

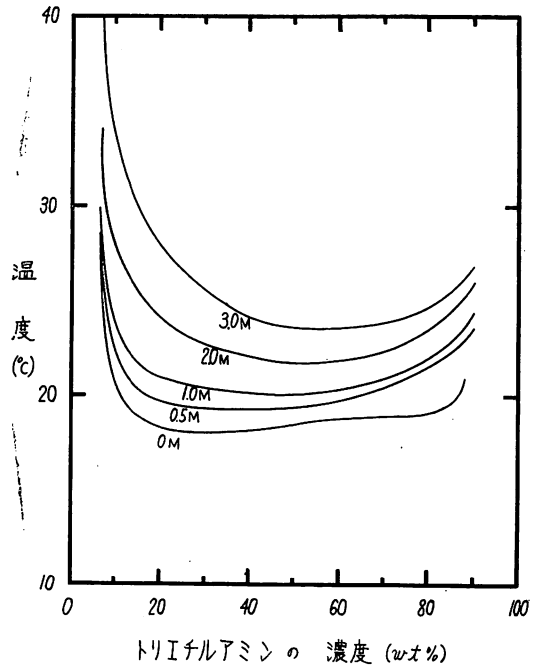


図9 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対するエタノールの影響

例えば塩化ナトリウムの 1 mol/l 水溶液では、密度は 1.038 で、 100 ml の溶液のうち水の重さは 98 g である。即ち横軸に水-トリエチルアミンの重量%をとると、水の濃度の高い側で最大 0.18% 程、真の値よりも低くプロットされることになるが、トリエチルアミン濃度が増せば、この差は減少する。したがって前のように無視しても大きい誤りとはならない。また 0.1 mol/l 以下の希薄水溶液では無視しても差支えない。それぞれの得られた平衡図は、用いた水溶液の塩濃度をパラメーターとして、図2から図7までに示す。

3.3 アルコール水溶液-トリエチルアミン

溶質として無機電解質だけでなく、有機非電解質で水への溶解度があまり小さくないもの、水への溶解度が大きいものも分離の操作では必要になることがあり、そのため、アルコールとして、メタノール、エタノールを取り上げた。メタノール、エタノールの水溶液とトリエチルアミンとの相互溶解度を表わす図を図8、9に示す。塩類水溶液の場合と異って、相分離は純水-トリエチルアミン系よりも温度の高い方で起るように変化が見られる。

4 考 察

これらの平衡関係を厳密に取扱うには、三成分系平衡

として考えねばならないが、本実験では、第三成分を不純物のように看做して水-トリエチルアミンの二成分系のようにして、第三成分の濃度をパラメーターとして表示している。

塩類の場合、トリエチルアミン濃度の小さい場合は、水へのトリエチルアミンの溶解に対する塩析効果として理解できる。またトリエチルアミン濃度の大きな場合はトリエチルアミンへの水の溶解に対する塩析効果として理解できる。今回の測定では後者の部分は平衡図には測定困難のため現われていない。さらに、系の組成が一方の成分に極端に富んでいない領域(例えばトリエチルアミン15~85wt%)では第三成分の分配の問題、あるいは相互溶解度の変化の問題として取扱える。

アルコールの場合は、第三成分が水およびトリエチルアミンの両者と良く混和し、完全に溶解すると思われるので、三成分系平衡として理解した方が良いと思われる。

4.1 理論式による臨界成分および臨界温度の検討

正則溶液理論⁷⁾によれば、溶液を考えるとき、純粋な液体状態にある成分2のフガシチーを f_2^0 とし、溶液と平衡にある気相でのフガシチーを f_2 とすると、

$$RT \ln \frac{f_2}{f_2^0} = RT \ln a_2 \approx RT \ln X_2 + V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

の溶解度の基本式が得られている。臨界点では $(\partial a / \partial X)_{P,T} = 0$ 、 $(\partial^2 a / \partial X^2)_{P,T} = 0$ となるので、(1)式より

$$X_{1c} = \frac{(V_1^2 + V_1 V_2 + V_2^2)^{1/2} - V_1}{V_2 - V_2} = 1 - X_{2c} \quad (2)$$

$$RT_c = - \frac{2 X_1 X_2 V_1^2 V_2^2}{(X_1 V_1 + X_2 V_2)^2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

となる。

今、成分1を水、2をトリエチルアミンとして、 $V_1 = 18.0$ 、 $V_2 = 139.1$ の値を(2)式に代入して計算すると、 $X_{2c} = 0.07$ となる。即ちwt%では29.7になる。この値はRothmundの値とはかなり異なるが、本実験の値には近い。

次に臨界温度を(3)式によって推定する。今、トリエチルアミンの溶解パラメーター δ_2 は知られていないが、溶解パラメーター δ は次のように定義されている。

$$\delta = \left(\frac{\Delta H^V - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (4)$$

したがって、その温度での分子蒸発熱が知られていれば求められるが、これも知られていない。しかし、幸い蒸気圧の温度変化が知られているので、Clausius-Clau-

peyronの關係を用いて、18°C付近の平均蒸発熱を算出し、これを分子蒸発熱に代用する。蒸気圧の値⁸⁾は、10°C

$$\Delta \bar{H}^V = \frac{4.571 T_1 - T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{p_1}{p_2} \quad (5)$$

で37.4mmHg、26°Cで76.8mmHgである。これから(5)式によって $\Delta \bar{H}^V$ は7547 cal/molとなる。この値を(4)式に代入し、 $\delta_2 = 7.0$ を得る。そこで、(3)式に $X_{1c} = 0.93$ 、 $X_{2c} = 0.07$ 、 $V_1 = 18.0$ 、 $V_2 = 139.1$ 、 $\delta_1 = 23.8$ 、 $\delta_2 = 7.0$ を代入して T_c を求めると6225°Kとなる。この値は非現実的である。このようになる原因は、トリエチルアミン-水のように共に極性の大きい分子では正則溶液論の仮定が成り立たないためであると考えられる。正則溶液から極性によるずれは δ の値を変えて補正することができる。本実験の値よりも臨界値では正しい考えられる"International Critical Tables"の値、即ち $X_{1c} = 0.849$ 、 $X_{2c} = 0.151$ 、 $T_c = 291.9$ を(3)式に代入し δ_2 を求めると、 $\delta_2 = 19.7$ を得る。これはアンモニアの値が $\delta = 13$ であるのと比べると、少しく大きすぎるようであるが、本例のように、下方臨界点からの推定であるので、厳密な比較には適しないのかもしれない。

4.2 トリエチルアミン濃度の低い組成での塩析効果について

この厳密な取扱いは上相、下相の組成を調べねばできないが、今回平衡図を検討してみると、一般に水相の塩濃度が増加すると、トリエチルアミン組成大なる側では温度降下が著しい。これは水-トリエチルアミンの水素結合を妨げるためと考えられる。また水の割合が少ないところでは相分離の温度はある程度高くなるものと考えられる。いわゆるこの関係が成り立つためには二層が存在する以上、一方の組成が定るならばもう一方の組成も定るはずである。そこで、平衡図から見て高トリエチルアミン濃度側では水がトリエチルアミンに塩類水溶液を用いなかった場合よりも多く溶解しないか、少くとも多くはならないと仮定できる。そこで、この低トリエチルアミン濃度側を塩析効果として取扱って見る。

塩析に関してはSetschenowの経験式、Debyeの理論式、中島の式などがあり、これらは皆塩濃度の小なるときに成立し、適用できる一種の極限式である。さらに和田の理論式があるが、これは可成り適用濃度範囲も広いが、本実験の測定値は、直接的に溶解度の変化を測定したのではないため、理論的考察に適する程の精度は無いので、今回はSetschenowの経験式⁹⁾

$$\log \frac{S^0}{S} = kC \quad (6)$$

に従うかを調べてみる。溶解度の単位としては mol/l あるいは mol/kg を用いるのが普通であるが、今のところ溶液の密度が知られていないので wt % から換算できないので、溶解度は wt % で表示したものを用いる。20°C と 25°C について(6)式の関係をもとに、塩濃度のあまり大きくないところ (0.2 > M) を図に描くと図10, 11 のようになる。(6)式からわかるように原点を通る直線になるはずであるが 25°C の方では原点からのずれはかなり大きくなっている。これらの図より Setschenow の塩析係数 k を求めると表3 のようになる。 k の順序は 20°C で

表 3 塩析係数

	20°C	25°C
LiCl	0.53	0.22
NaCl	0.79	0.27
KCl	0.54	0.38
RbCl	0.68	0.36

は、Na > Rb > K > Li、25°C では K > Rb > Na > Li で、20°C と 25°C で良く一致してはいないが、Li が一番小さく他は大体同程度でそれよりは大きいことがわかる。図には描いていないが、塩濃度の範囲を広くすると 0.1 mol/l 付近を境界として、 k が変わるために二つの直線に分れるようである。一般に非電解質に成り立つ順序¹⁰⁾ NaCl > KCl > RbCl > CsCl > LiCl > NH₄Cl と大体一致している。いわゆる Hofmeister の順序 Li > Na > K > Rb > Cs とは一致していない。即ち、この塩析では、単にイオンの水和の現象としては理解できなくて、むしろ、これらのイオンが水の構造に与える影響が大きく支配していることを示唆する。これと温度降下度との関係を調べてみると、トリエチルアミン濃度の低い側、例えばトリエチルアミン 20 wt % での第三成分による温度降下度の大きさの順序は Na ≈ K > Rb > Li で一致してい

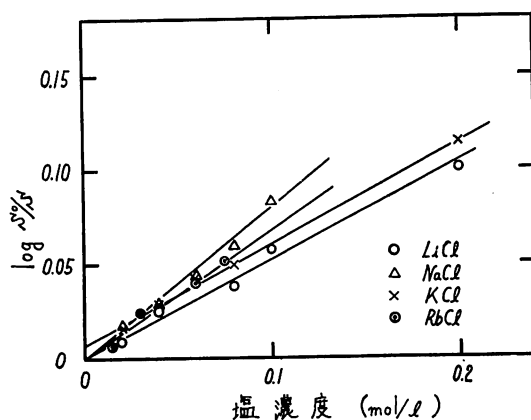


図 10 塩析係数の決定 (20°C)

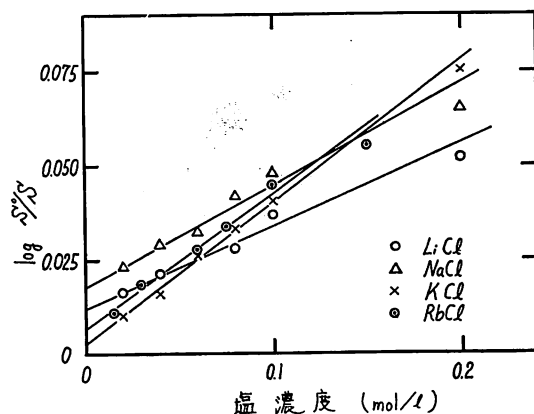


図 11 塩析係数の決定 (25°C)

る。なお同一濃度での温度降下度の比較は表4 のようになっている。影響が Na > K > Rb > Li の順序になるのは、トリエチルアミンが 30 wt % までで、40 wt % 以上

表 4 温度降下度の比較 (°C)

第三成分	(濃度 mol/l)	アミン濃度 (wt%)							
		10	20	30	40	50	60	70	80
LiCl	(0.5)	4.7	3.9	3.7	4.1	4.7	5.3	5.3	7.1
NaCl	(0.5)	6.7	5.8	6.4	6.9	8.0	9.6	11.9	—
KCl	(0.5)	6.6	5.8	6.4	7.0	8.3	10.2	13.2	—
RbCl	(0.5)	5.5	5.0	5.4	5.9	6.9	8.5	11.8	—
CaCl ₂	(0.25)	4.6	3.9	3.9	4.4	5.1	5.9	6.7	8.9
BaCl ₂	(0.25)	.1	4.4	4.6	5.2	6.1	7.4	9.1	—
CH ₃ OH	(0.5)	-0.4	-1.0	-1.1	-1.0	-0.9	-0.8	-1.1	-1.2
C ₂ H ₅ OH	(0.5)	-0.7	-1.2	-1.3	-1.2	-1.0	-1.0	-1.6	-2.4

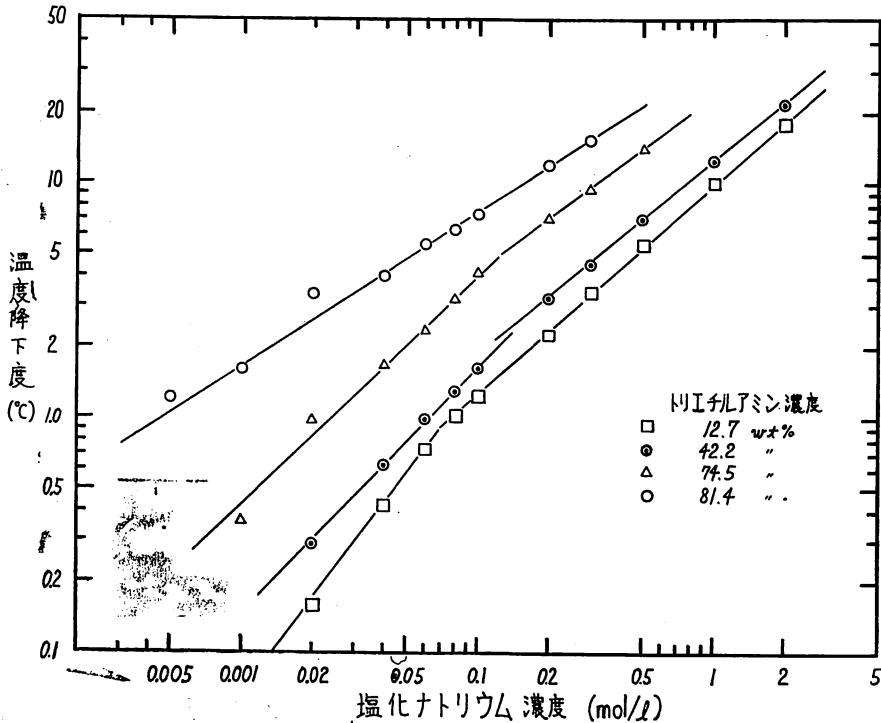


図 12 塩濃度と溶解温度の降下との関係 (塩化ナトリウム)

では $K > Na > Rb > Li$ となり, さらに高濃度になると, NaとRbの影響が同程度になってくる。以上のことより相互作用があることがわかり, 単一の要因によってはいないことがわかる。

4.3 温度降下度と塩濃度の関係

用いた水溶液に溶解させておいた塩は, 平衡に達したときに, 上下両相に分配されているはずであるが, 上相, 即ちトリエチルアミン濃度の大きなる方では電解質の濃度が小さいことが予想される。例えば水と1-ブタノールの系では塩の分配のされ方は水相の方が10ないし200倍程度になっている。水-トリエチルアミンの相互溶解の程度は, 相が分離するような温度では, 水-1-ブタノールの系よりも少く, トリエチルアミンへの水の溶解は少ないので, 加えた塩の大部分は下相にあるものと考えられる。そこで用いた水溶液の塩あるいはアルコール濃度の同一のところをとって温度降下度と組成の関係を調べてみると, 表4のようになる。なお2価の塩では別の濃度で比較している。なおメタノール, エタノールは負になっているのは, 相分離の温度が, 純水の場合より

も高くなることを意味している。

次に, 測定に用いた水溶液の塩濃度と相分離の起らなくなる温度の降下度の関係を調べてみると, 塩化ナトリウムの場合, トリエチルアミンの濃度をパラメータとして図12の関係をj得る。即ち, 温度降下度 Δt の対数 $\log \Delta t$ と塩濃度の対数 $\log C$ との間に直線関係^{*2}が存在することが見出される。塩濃度が0.1 mol/l付近を境界として, 勾配の異なる二つの直線に分れる傾向が認められる。前の塩析効果についても0.1 mol/l付近で勾配が変わる傾向が見られたが, このことと合わせ考えて, 水溶液の塩濃度が0.1 mol/l付近より大きい場合と小さい場合で, 水の構造に与える影響が連続的でなくなっていることを示唆する。この温度降下と濃度の関係は第2報において詳しく述べたい。

5 結 言

トリエチルアミン-水系の相互溶解は第三成分によっ

*2 $\log \Delta t = a \log C + b$ の関係で, a, b はトリエチルアミン濃度および塩の種類で決る定数。

て、塩類では温度のより低いところで、アルコールでは温度のより高いところで一相になるように影響を受け、それらの塩類では温度降下度と濃度の間に関係式の存在することを見出した。

著者はこの関係が他の系でも成り立ち、一般性があるかを今後検討し、溶液論の発展に資したい。

本研究を行うに際して終始御懇篤な御指導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。またこの研究を種々援助された高橋久昭氏に厚く感謝する。

(1969年3月、秋田化学技術協会研究発表会で一部講演)

記号

C : 溶液の容量モル濃度	[mol/l]
H : エンタルピー	[cal/mol]
M : 容量モル濃度	[mol/l]
R : 気体定数	[cal/deg·mol]
S : 溶解度	[wt%]
T : 絶対温度	[°K]
V : モル容積	[ml/mol]
X : モル分率	[—]
a : 相対活動度	[—]
f : フガシチー	[atm]
k : Setschenow の塩析係数	[l/mol]
p : 蒸気圧	[mmHg]
δ : 溶解パラメーター	$[(\text{cal/ml}^3)^{1/2}]$
ϕ : 容積分率	[—]

上付き文字

v : 蒸発過程

° : 標準状態

下付き文字

P : 定圧

T : 定温

1, 2 : 成分 1, 2

c : 臨界値

文献

- 1) V. Rothmund, Z. Physik. Chem., **26**, 433, 475 (1898).
- 2) P. A. Meerburg, Z. Physik. Chem., **40**, 647 (1902).
- 3) Alekseev, Annalen der Physik und Chemie, **28**, 305 (1836).
- 4) Guthrie, Phil. Mag., **18**, 22 (1884).
- 5) Timmermans, Z. Physik. Chem., **58**, 129 (1907).
- 6) "International Critical Tables", Vol. III, p 390 (1928).
- 7) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Solubility of Nonelectrolytes", Reinhold (1950); J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **51**, 66 (1929).
- 8) "International Critical Tables", Vol. III, p 366 (1928).
- 9) J. Setschenow, Z. Physik. Chem., **4**, 117 (1889).
- 10) F. A. Long, W. F. McDevit, Chem. Rev., **51**, 119 (1952).