

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 (その2)*1

— アニオンの影響および温度降下度と塩濃度との関係 —

相 沢 紘*2・伝 井 栄

Effects of Additions on the Solubilities of Liquids, Triethylamine and Water II.

Effects of Anions and Relation between Depression of Consolute Temperature and Concentration of Salts

Hiroshi AIZAWA • Sakae TSUTAI

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を知るため、純水の代わりにフッ化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウムおよび臭化カリウムを第三成分とした種々の濃度の水溶液を用い、トリエチルアミン-水溶液系の完溶温度を測定し、それらの影響を検討した。完溶温度の降下の大きさは、 $F > Cl > Br > I$ の順序であり、ヨウ化物イオンだけはアルコールの場合と同様に純水の場合よりも完溶温度を上昇させた。

完溶温度の降下度 dt と水溶液の塩濃度 C との間に、 $\log dt = a \log C + b$ (a, b はトリエチルアミン濃度および塩の種類で決まる定数) の関係があり、しかも塩濃度が 0.1 mol/l 付近の前で傾きの異なる二つの直線として表わされる。これは塩濃度が 0.1 mol/l の前と後で水の構造に与える塩類の影響が不連続であることを示唆する。しかしアルコールおよびヨウ化ナトリウムに関しては、 dt と C との関係式は直線にはならず適用できない。

1 緒 言

さきに著者等は、トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する第三成分の影響を知るために、アルカリ金属とアルカリ土類金属の塩化物およびアルコールを第三成分として系の完溶温度の測定を行ない、カチオンについてその影響を与える順序は、 $K \approx Na > Rb > Li$ であることを見い出した。また第三成分の濃度と相分離の起こ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 $\log dt = a \log C + b$ (dt は温度差、 C は塩類の濃度、 a と b は塩の種類、トリエチルアミンの濃度によって決まる定数) の関係があることを見出した。¹⁾ 今回は第三成分の影響をさらに詳しく理解するために、カチオンをナトリウムに保って、アニオンをハロゲン化物イオンのシリーズについて測定を行ない、また前報において紙面の都合で詳しく述べられなかった、さ

きに見出した関係についても詳しく報告する。

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。
フッ化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム：市販特級品をそのまま使用。

2.2 測定方法

前報と同様であるので省略する。

3 結 果

第三成分として、フッ化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウムを含む水溶液を用いて、完溶温度の測定を行ない、相互溶解温度曲線の変化を調べた。

前報と同様に、これらの塩類は水の不純物のように考えて表示している。用いた水溶液の塩濃度をパラメーターとして、図1から図4まで平衡図として示す。用いたハロゲン化アルカリ水溶液の塩濃度は 0.02 mol/l から

*1 この報文を「トリエチルアミン-水系の研究 (第2報)」とする。

*2 秋田大学教育学部化学教室

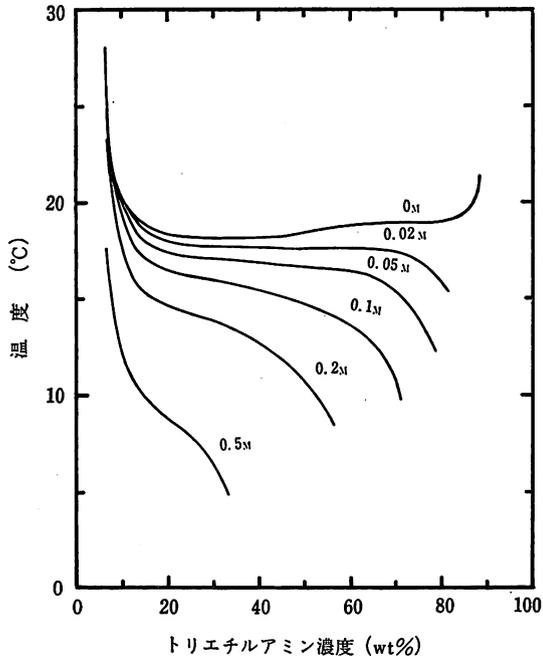


図 1 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対するフッ化ナトリウムの影響

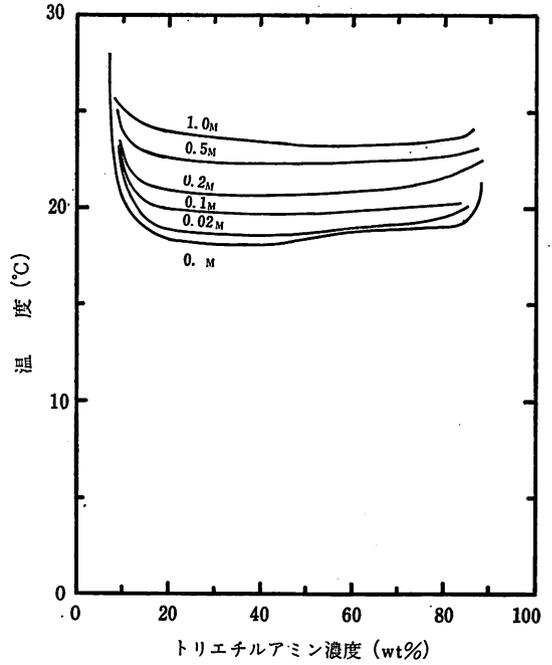


図 3 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対するヨウ化ナトリウムの影響

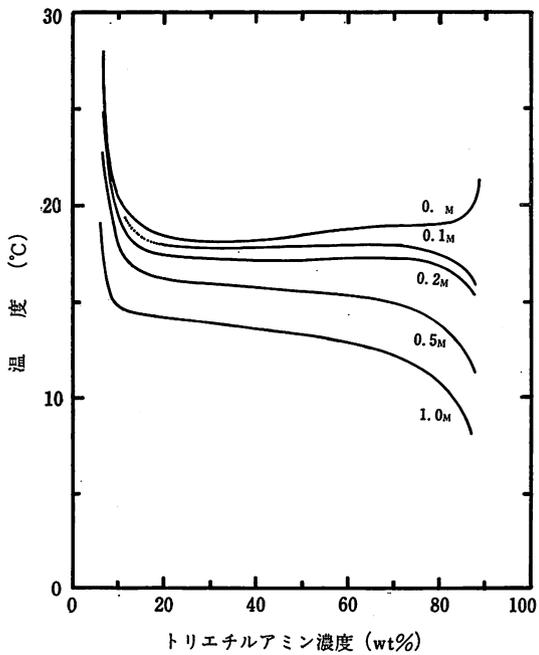


図 2 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する臭化ナトリウムの影響

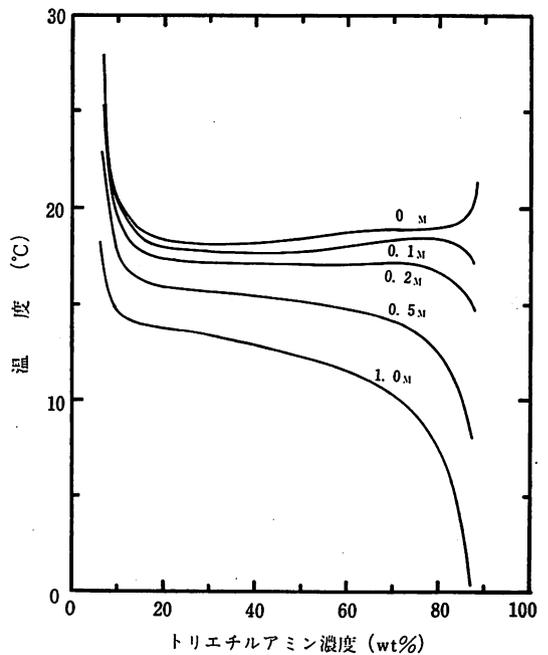


図 4 トリエチルアミン-水系の相互溶解に対する臭化カリウムの影響

表 1 温度降下度 (°C)

第三成分 (0.5 mol/l)	トリエチルアミン濃度 (wt%)							
	10	20	30	40	50	60	70	80
NaF	8.81	9.56	11.66	—	—	—	—	—
NaCl	6.7	5.8	6.4	6.9	8.0	9.6	11.9	—
NaBr	2.93	2.23	2.45	2.48	2.82	3.28	4.12	6.78
NaI*	-3.02	-4.23	-4.20	-4.19	-4.05	-3.83	-3.53	-2.22
KBr	3.13	2.45	2.57	2.77	3.13	3.68	4.79	7.90

— 温度降下度が大きく、測定不能のもの

* 負号は温度上昇度を表わす

1 mol/l の間で6種類から9種類について測定を行ったが、塩濃度の低い水溶液を用いた場合の平衡図は純水を用いた場合のそれと比べて、温度降下度も小さく図が煩雑になるので大部分省略してある。なお前報と同様に塩濃度が0.5 mol/lでの温度降下度について表1に示す。

前報において、アニオンを塩化物イオンに固定して、カチオンをリチウムからルビジウムに変えた場合の各トリエチルアミン濃度における完溶温度の降下度の差は、塩濃度0.5 mol/lでトリエチルアミン濃度が10 wt%から60 wt%位ではだいたい2°Cから5°C位であり、塩の種類が変わっても各トリエチルアミン濃度で大きくは変化しないが、カチオンを変えた場合よりも温度降下度の変化の程度は少くとも6°C程度より大きくなり、特にヨウ化物イオンの場合には、トリエチルアミン-純水の完溶温度よりも高い温度で完溶するようになることがわかった。フッ化ナトリウムの場合には完溶温度が著しく下がるために、0.5 mol/lの場合トリエチルアミン濃度が40 wt%を越えると今回の測定装置では測定不可能となった。

4 考 察

4.1 アニオンの影響

トリエチルアミン濃度の全ての範囲にわたって、アニオンの完溶温度の降下への影響を与える順序はF>Cl>Brであり、ヨウ化物イオンは逆に完溶温度を上昇させ、トリエチルアミン濃度が低い場合と高い場合には比較的影響が小さく、トリエチルアミン濃度が20 wt%から50 wt%のときに比較的大きい。

これらアニオンの水和数はRennyによれば、塩濃度が1 mol/lの場合には塩化物イオンは3、臭化物イオンは2、ヨウ化物イオンは3から4であり、フッ化物イオンは4より大きいと、考えられている。降下度への影響が水和数に依存すると考えると、ヨウ化物イオンは臭化物イオンに比べて水和数が大きい完溶温度はこのようになっておらず、単純に水和数の大きさだけで完溶温度

の降下に差が出たとは考えられない。

M. Kaminsky²⁾によれば、Gurneyの模型におけるイオン近傍の水の構造^{3),4)}に対して、カチオンはRb>K>Na>Liの順に構造破壊的であり、アニオンではI>Br>Cl>Fの順に構造破壊的である。このうちLiとNaそれにFはむしろ構造形成的であることが知られている。塩化アルカリのカチオンがこの系に与える影響はこの順序とほぼ一致している。しかしハロゲン化ナトリウムがこの系に与える影響はこの逆の順序と一致しており、カチオンの完溶温度の降下よりはるかに大きいので、これらのアニオンはトリエチルアミン自体と大きい相互作用があるものと考えられる。

アニオンの場合には、アニオンが水の構造に与える影響に加えて、アニオンとトリエチルアミンとの相互作用の大きいことが、例えばヨウ化物イオンの場合に完溶温度が純水の場合より高くなることから示唆される。またフッ化物イオン、塩化物イオンおよび臭化物イオンの場合には、トリエチルアミン濃度が高くなるほど温度降下度が増加する傾向がみられ、ヨウ化物イオンの場合には逆に、トリエチルアミン濃度が高くなるに従って温度上昇度はわずかながら減少している。

このことはヨウ化ナトリウムが相反する二つの作用を同時に行なっていることを意味する。すなわちトリエチルアミン濃度が高くなるほど温度上昇度が小さくなるのは、完溶温度を下げる作用をする相互作用が支配的になり、これがヨウ化物イオン自体の持つ影響力例えば水和現象などよりも大きく効いてくるためではないかと考えられる。またこの相互作用はヨウ化物イオンがトリエチルアミンに溶解する程度に応じているものと考えられる。

4.2 塩濃度と温度降下度との関係

トリエチルアミンと平衡にある水溶液の塩濃度と、純水-トリエチルアミンの完溶温度と水溶液を用いた場合の完溶温度との差、すなわち温度降下度との関係は前報でもふれたように $\log \Delta t = a \log C + b$ (Δt は温度降下

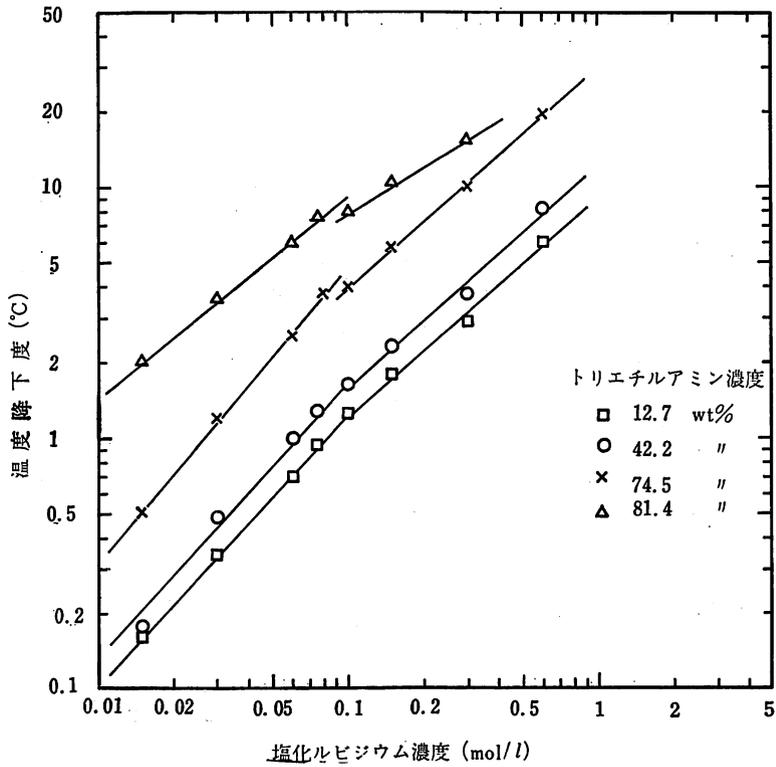


図 5 塩濃度と溶解温度の降下との関係 (塩化リチウム)

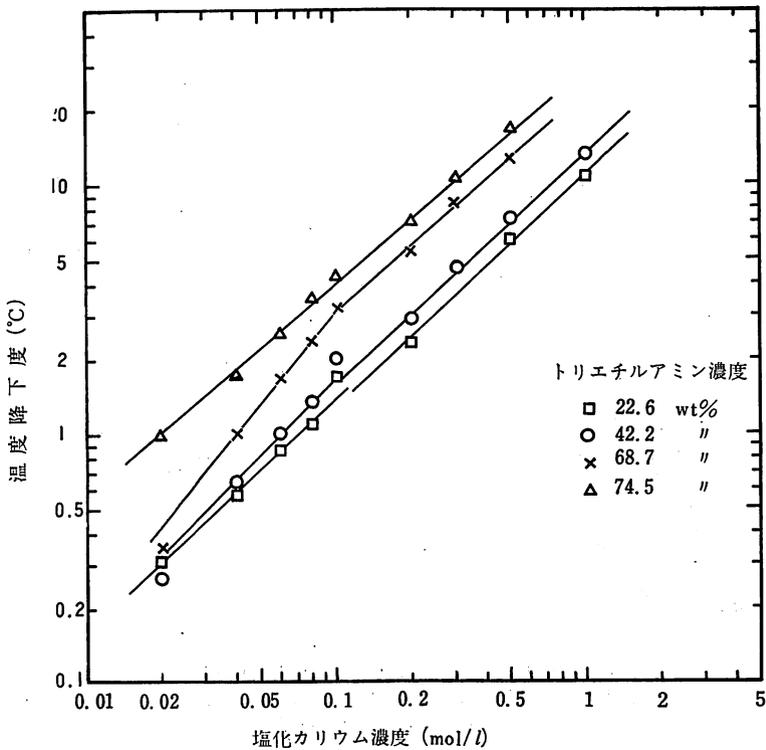


図 6 塩濃度と溶解温度の降下との関係 (塩化カリウム)

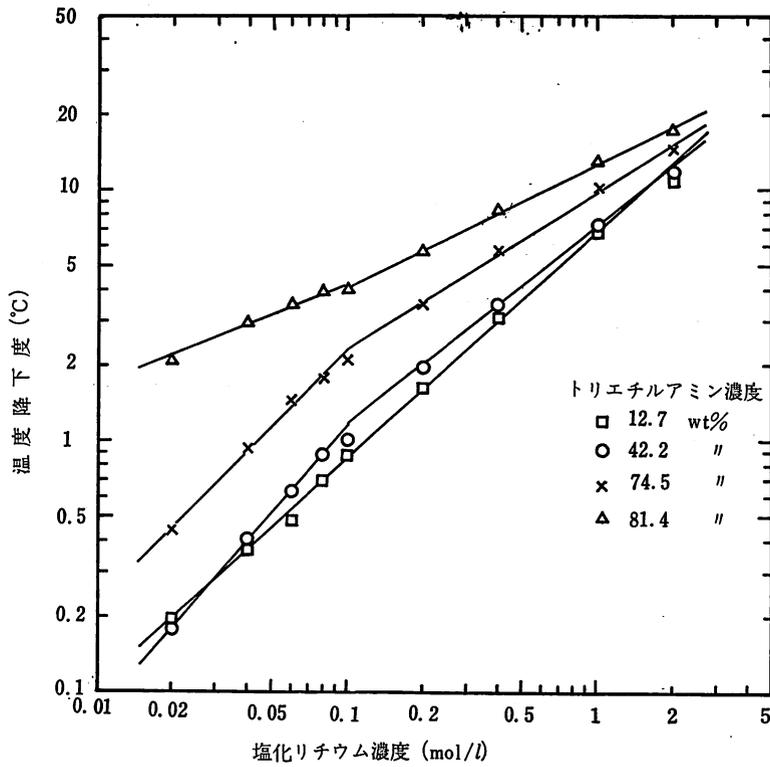


図 7 塩濃度と溶解温度の降下との関係 (塩化リビジウム)

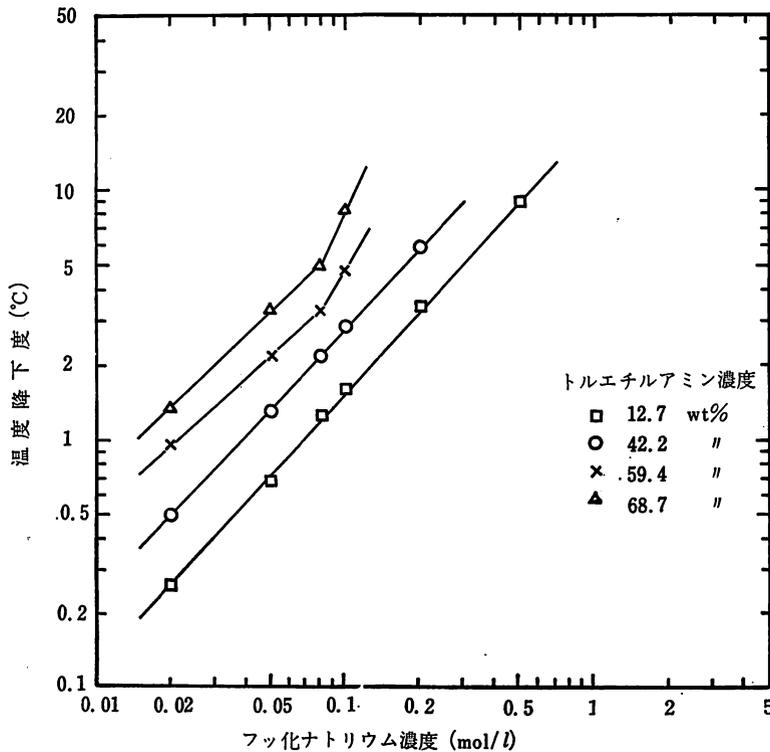


図 8 塩濃度と溶解温度の降下との関係 (フッ化ナトリウム)

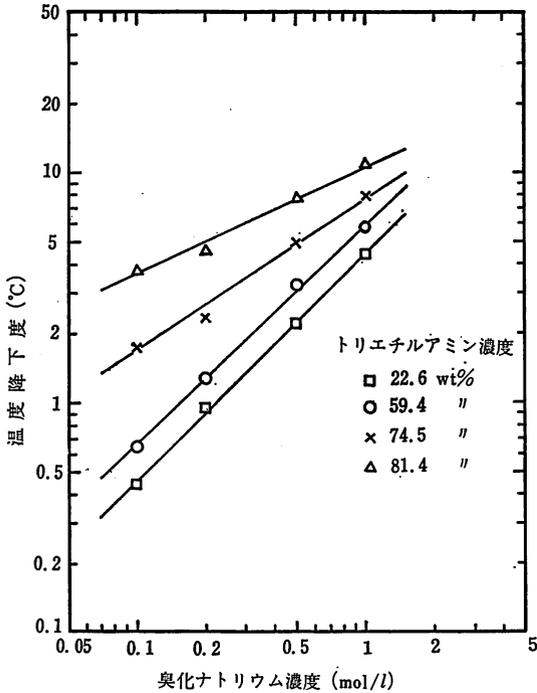


図 9 塩濃度と溶解温度の降下との関係 (臭化ナトリウム)

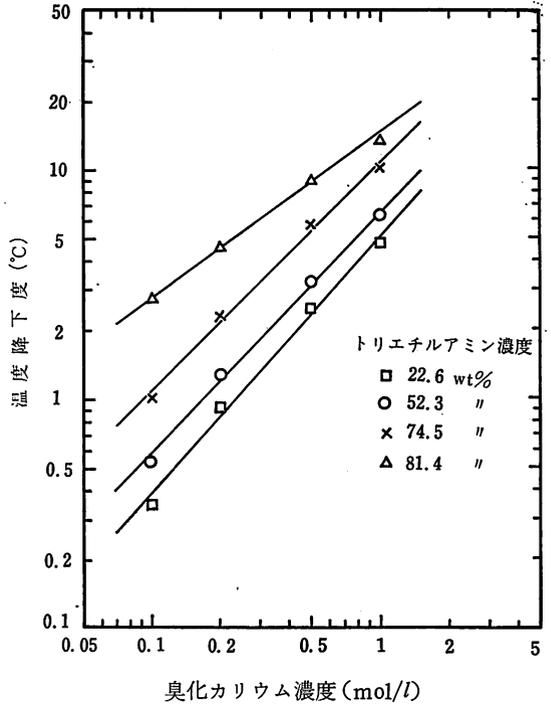


図 10 塩濃度と溶解温度の降下との関係 (臭化カリウム)

Cは塩濃度、 a と b はトリエチルアミン濃度と塩の種類によって決まる定数)で表わされる。

この関係がどの程度よく成り立つかを図5から図10に示す。(塩化ナトリウムについては前報に示したので省略する。)これらの直線関係は水溶液の塩の初期濃度(トリエチルアミンとの平衡到達後は分配のため濃度は減少していると考えられ、また溶媒も純水だけではなく、トリエチルアミンとの混合溶媒と考えられるため初期濃度としたが以後単に濃度と示すことにする。)が、 0.08 mol/l から 0.1 mol/l 付近で傾きが異なる二つの部分に別れる。

塩化リチウムの場合は、トリエチルアミン濃度が74.5 wt%程度までは、水溶液の塩濃度が 0.1 mol/l を越えると傾きは小さくなる。トリエチルアミン濃度が81.4 wt%になると、やはり 0.1 mol/l で傾きが変わるがトリエチルアミン濃度の低い場合と逆の関係、すなわち高塩濃度でかえって傾きが大きくなった。しかしいずれにせよ塩化リチウムの場合には、傾きに変化の現れる濃度はトリエチルアミン濃度が低い方から高い方まで 0.1 mol/l の点で一致している。

塩化ナトリウムに関しては、トリエチルアミン濃度が

低い12.7 wt%の場合には、傾きの変わる水溶液の塩濃度は 0.07 mol/l であり、トリエチルアミン濃度が比較的高い42.2 wt%から74.5 wt%の場合にはほぼ 0.1 mol/l 程度である。さらにトリエチルアミン濃度の高い81.4 wt%では、傾きは変わらずに全体にわたって同一の傾きの直線になるのがみられる。

塩化カリウムの場合には、トリエチルアミン濃度が68.7 wt%以下では、水溶液の塩濃度がほぼ 0.1 mol/l の点で傾きが変わるが、トリエチルアミン濃度が74.5 wt%では傾きが変わらずに測定を行なった全範囲にわたって一つの直線で表わされる。

塩化ルビジウムの場合には、トリエチルアミン濃度が42.2 wt%以下では水溶液の塩濃度が 0.1 mol/l の点で傾きの異なる二つの直線に別れるが、トリエチルアミン濃度が74.5 wt%ではほぼ 0.09 mol/l 、81.4 wt%では 0.08 mol/l の塩濃度の点で二つの直線に別れるのがみられる。

次にカチオンをナトリウムに固定して、アニオンをハロゲン化物イオンとした場合について述べる。

フッ化ナトリウムの場合には、トリエチルアミン濃度が42.2 wt%以下では同一の傾きの直線で表わされ、ト

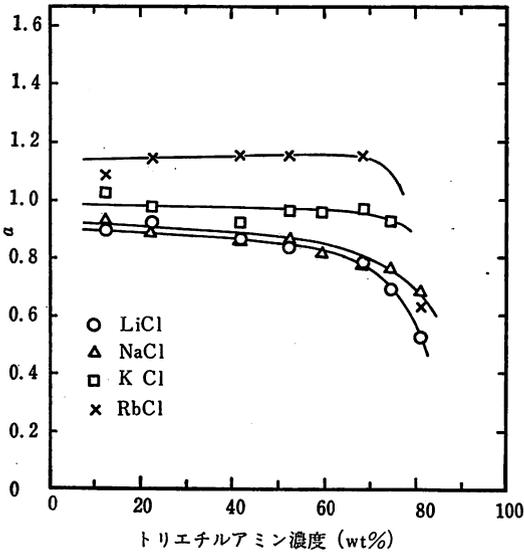


図 11 トリエチルアミン濃度と a との関係

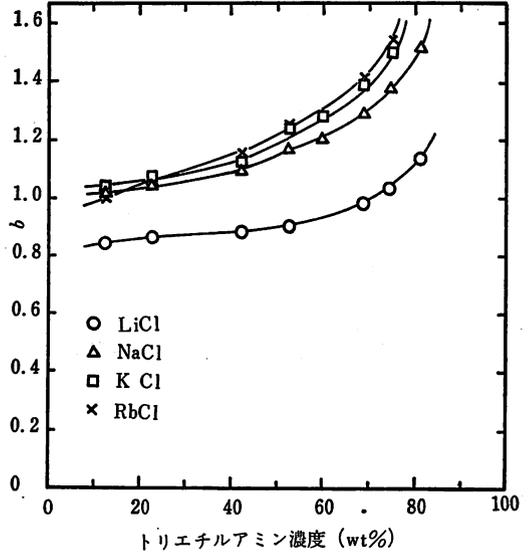


図 12 トリエチルアミン濃度と b との関係

リエチルアミン濃度 59.4 wt% から 68.7 wt% 位になると水溶液の塩濃度が 0.08 mol/l よりも濃い場合にはそれ以下に比べて、傾きは大きくなるようであるが、前にも述べたように測定範囲を広くとることができないために確定的に述べることはできない。

塩化ナトリウムに関してはカチオンのところで述べたとおりである。

臭化ナトリウムの場合には、水溶液の塩濃度が 0.1 mol/l より大きい側ではかなりよい直線が得られるが、これよりも薄い濃度では傾きが異なっているらしいことは推察されるが、良い直線関係が得られないので明確には述べられない。この関係をより明らかにするために臭化ナトリウムに最も近い臭化カリウムについて同様に測定を行なったが、やはり低濃度側については良い直線関係は得られなかった。

ヨウ化ナトリウムの場合には完溶温度が純水を用いた場合よりも高くなるために、さらに複雑な関係しか得られないので、0.1 mol/l 付近ではたして傾きが変わるかどうかは不明であった。図も省略した。

このように臭化物イオンとヨウ化物イオンが複雑な関係を示すのは、これらのイオンが単に、水の構造に与える影響の程度よりも、さらに大きな影響をトリエチルアミンに与えているためと考えられる。

従来より水の構造に関する研究は数多くあり、最近 Drost-Hansen⁵⁾ によってまとめられたものによれば、水の構造が変化すると考えられる転移温度は 15°C、30°C、45°C および 60°C 付近にあり、これらは表面張力、

密度、粘度、熱伝導度、比熱および核磁気共鳴などによって確かめられている。さらに水溶液についてもそのようなことが指摘されている。

先に述べたように、本実験における 0.1 mol/l 付近において、先に得た関係式の傾きが変わるのは、水の構造自体が 15°C 前後で変ることと関係があるようにも思われる。すなわち、水溶液に用いる塩の種類によって、0.1 mol/l のときの完溶温度は、トリエチルアミン濃度が 20 wt% から 70 wt% においては、ヨウ化ナトリウムを除いた全てがほぼ 16°C ないし 17°C の間に入っており、本来水の構造が変わるといわれている 15°C 付近とほぼ一致している。このことから考えて、水に加えられた塩類は、ヨウ化物イオンのようにトリエチルアミンと特別な相互作用がないものに関しては、主として水の構造を変化させるような相互作用が支配的に系に影響を与えているとも考えられる。

図5から図10までは、図が複雑にならないように、多くの測定点のトリエチルアミン濃度のうちから4点だけをとって示したが、これらの直線を表わす式 $\log dt = a \log C + b$ の定数 a と b (塩化アルカリの高濃度側の直線の値) をトリエチルアミンの全濃度について図11と図12にそれぞれ図示する。

図11より、直線関係を表わす式の傾き a の値は、トリエチルアミン濃度がほぼ 70 wt% 以下では大きな変化はなく、それより濃くなれば小さくなり、トリエチルアミン濃度の増加にしたがって前述の直線の傾きが小さくなる傾向がみられる。

図12より、塩化リチウムの場合だけ他の塩化アルカリに比べて b の値が小さくなっている。また b の値は a の値に比べてトリエチルアミン濃度の影響を大きく受け、50 wt % 以上になるとさらに大きく増加する傾向を示す。

5 結 言

前報において述べた完溶温度の降下度と塩濃度との関係式は、塩化ナトリウムの場合のみならず、ヨウ化ナトリウムを除けば、塩化アルカリおよびハロゲン化ナトリウムの各塩について成り立つことを見出した。完溶温度の降下に及ぼす作用は、カチオンを変えた場合よりも、カチオンをナトリウムに固定してハロゲン化物を変える方が著しく、その順序は $F > Cl > Br > I$ であり、ヨウ化物イオンでは純水の場合よりも完溶温度を上昇させている。この場合おそらく、ヨウ化物イオンがトリエチルアミンと特別な相互作用を有するために、完溶温度が純水の場合よりも高くなるものと思われる。

著者等は、トリエチルアミン-水系に対する塩類の溶解を塩折効果として、さらにこの系の他の物性が、水溶

液の塩濃度が 0.1 mol/l 付近で変わるかを今後調べたいと考えている。

終りに臨み、本研究を行なうに際して、御懇篤な御指導を賜った秋田大学松尾茂樹教授に心から感謝申し上げます。またこの研究を種々援助された新池良雄氏に厚く感謝する。

(1970年3月、秋田化学技術協会研究発表会にて一部講演)

文 献

- 1) 相沢 紘, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 第5巻, 48 (1970).
- 2) M. Kaminsky, Discussions Faraday Soc., 24, 171 (1957).
- 3) H. S. Frank, M. W. Evans, J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
- 4) H. S. Frank, M. Y. Wen, Discussions Faraday Soc., 24, 33 (1957).
- 5) W. Drost-Hansen, Ann. New York Acad. Sci., 125, 471 (1966).