

9707 塩化ナトリウムの水への高圧溶解度

助成研究者：澤村 精治 (立命館大学 理工学部)

共同研究者：鈴木 良尚 (立命館大学 理工学部)

最近の圧力晶析、食品の高圧殺菌など産業界における高圧利用は、従来のプラントなどにおける数百気圧のスケールから数千気圧に拡張し、それに伴い利用分野もこれまで及びもつかなかった方面へも展開が図られつつある。こういった状況の中で、数千気圧の高圧力下における溶解度などの基礎物性データの欠如が産業界の高圧分野への展開を大いに阻害している。本研究ではこういった状況の中で、現在最も基本となるべき塩化ナトリウムなど典型的な結晶の高圧溶解度データを公表することを目的としている。

自作の高圧溶解度測定システムを用いて測定を行った。結晶と水と攪拌用のテフロン球を高圧容器に入れて加圧し、数日間静かに攪拌して飽和溶液を調製した後、容器内の圧力を維持したまま飽和溶液を取り出して、乾燥重量法により飽和濃度を見積もった。溶質としては塩化ナトリウムの他に塩化ルビジウムと塩化セシウムを用い、273.2–313.2 K、0.1–300 MPaの広い範囲で測定をおこなった。

塩化セシウムと塩化ルビジウムの溶解度は温度の上昇と共に増加するが、圧力の増加に対しては前者が減少するのに対して、後者は増加した。この両者に対してはこれまで溶解度の常圧温度曲線しか知られていなかったが、今回初めて溶解度-温度-圧力曲面が描けるようになった。この図は滑らかな一枚の曲面であり、測定範囲で相転移は見られなかった。

塩化ナトリウムの溶解度は塩化ルビジウムと同様に加圧とともに増加し、塩化セシウムとは異なる挙動をとった。これは前二者の結晶構造が NaCl 型であるのに対して、塩化セシウムが CsCl 型と結晶のタイプの違いが影響している可能性がある。塩化ナトリウムでは低温の200 MPa 以上の高圧力下で溶解度の再現性が乏しくなった。今回の実験では塩化ナトリウムは常圧室温下で存在する NaCl の結晶を試料として用いたが、高圧力下で結晶水を含んだ化合物に変化している可能性がある。他の文献からこのものは $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と推定される。それ故、この低温高圧部分での溶解度測定のためには常温・常圧では存在しない $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を試料として用いた高圧溶解度測定が必要になる。

いずれにせよ今回、これまで一世紀近くの間、部分的にしか知られていなかった塩化ナトリウムの水への高圧溶解度がようやく温度・圧力曲面として描かれるようになった。今後 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の高圧溶解度曲面と併せることで初めて塩化ナトリウムの高圧溶解度曲面が完成することになる。

9707 塩化ナトリウムの水への高圧溶解度

助成研究者：澤村 精治 (立命館大学 理工学部)

共同研究者：鈴木 良尚 (立命館大学 理工学部)

1. 研究目的

最近の圧力晶析、食品の高圧殺菌など産業界における高圧利用は、従来のプラントなどにおける数百気圧のスケールから数千気圧に拡張し、それに伴い利用分野もこれまで及びもつかなかった方面へも展開が図られつつある。こういった状況の中で、数千気圧の高圧力下における溶解度などの基礎物性データの欠如が産業界の高圧分野への展開を大いに阻害している。本研究ではこういった状況の中で、現在最も基本となるべき塩化ナトリウムなど典型的な結晶の高圧溶解度データを公表することを目的としている。

因みに、我々の知る範囲でこれまでの100MPa以上の高圧力下での塩化ナトリウムの水への溶解度の測定は E. CohenとL. R. Sinnige(1910)¹により 297.2 Kで 152 MPaまで、H. F. Sill(1916)²により298.15 Kで74 MPaまで、L. H. Adamsと R. E. Hall(1931)³により303.8 Kで200 MPaまで行われている。その他に L. H. Adams (1931)⁴が298.15 Kで1600 MPaまで密度測定から溶解度を推定している。いずれもほぼ1世紀前の研究であり、当時の圧力発生技術、圧力制御技術、圧力計測技術などからして、大変困難な測定であったと思われる。それ故測定データも一定温度での数点の測定に限られ、温度と圧力の両方をパラメータとした溶解度測定にまでは及ばなかった。その後は溶解度を直接測定するよりも、熱力学的に誘導される(1)式から高圧溶解度を推定する方向に主流が移ってきた。もちろんこの場合あくまでも推定でしかない。

$$\theta = \left(\frac{\partial \ln m_s}{\partial p} \right)_T = \frac{-\Delta V}{\nu RT[1 + (\partial \ln \gamma / \partial \ln m)_s]} \cdot \frac{A}{(A - nm_s)} \quad (1)$$

ここで m は重量モル濃度、 γ はイオンの平均活量係数、 ν は電解質1分子から解離により生じたイオンの数、 A は水1 kgの物質質量、 n は溶質1分子あたりの結晶水の数である。例えば $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ では $\nu=2$ 、 $A=7$ である。下付の s は飽和を意味する。⁵

我々のグループは、数千気圧の高圧発生、制御技術に関しては20年来開発してきており、この間長時間安定した高圧力を発生する技術も開発してきた。本研究ではこの技術を溶解度測定に当てはめる。高圧溶解度測定装置についても、数年前から開

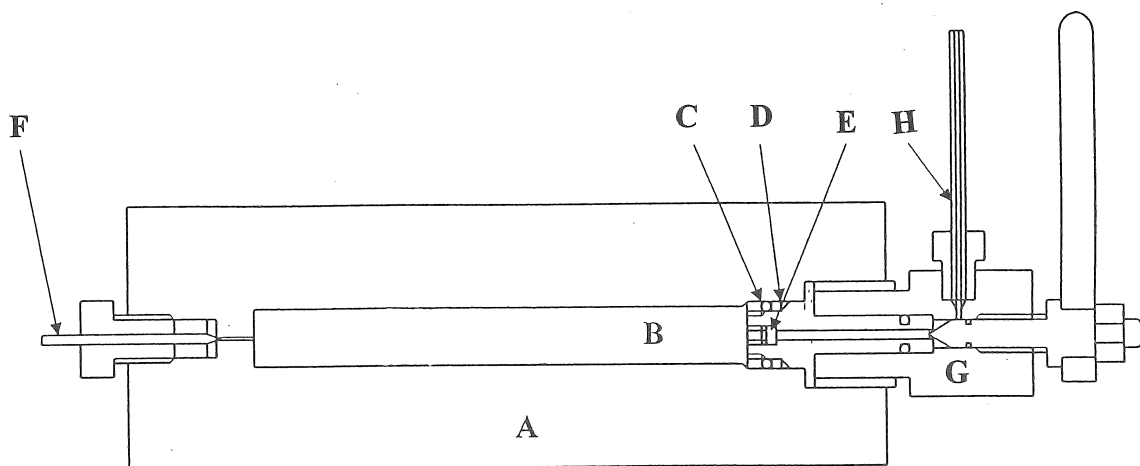


Fig. 1 High pressure vessel for solubility measurement.

A, cylinder; B, sample room; C, o-ring; D, back-up ring;
E, glass filter; F, pressure tube (connected with a hydraulic
pump); G, valve; H, outlet.

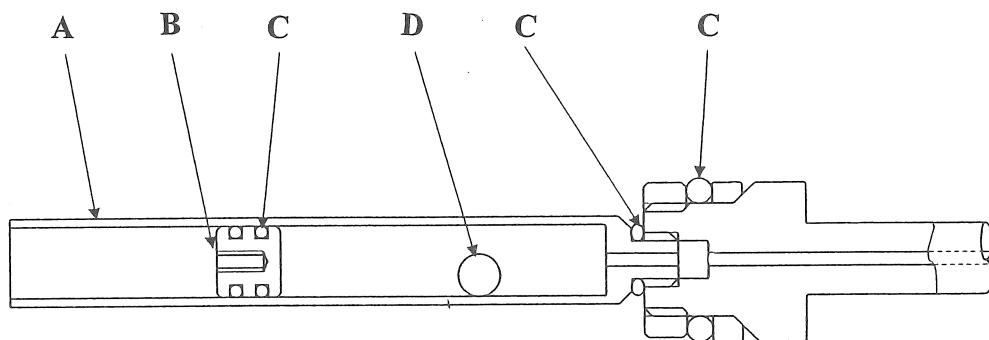


Fig. 2 Inner cell

A, cylinder; B, piston; C, o-ring; D, Teflon ball.

発してきている。溶解平衡時間などの基礎的な実験データも蓄積してきた。これらを集大成した本格的な高圧溶解度測定的第一号として塩化ナトリウムの水への高圧溶解度を測定した。また比較のため同じアルカリ金属の塩化物である塩化セシウムと塩化ルビジウムについても高圧溶解度を測定した。

2. 測定方法

高圧力下での飽和溶液の調製にはFig. 1に示したステンレス鋼(SUS630)製高圧容器を用いた。この容器のシリンダー内部にはFig. 2の三フッ化テフロン製の内部セルが挿入できるようになっている。この内部セルに塩化ナトリウム結晶と水と攪拌用のテフロン球を入れて加圧し、高圧力下での飽和溶液を調製する。

この高圧容器をFig. 3の増圧機付き高圧ポンプ(C)で加圧し、圧力はHeise社製ブルドン管式圧力計(700 MPa, 0.5 MPa目盛り)(B)で読みとった。ポンプと高圧容器は

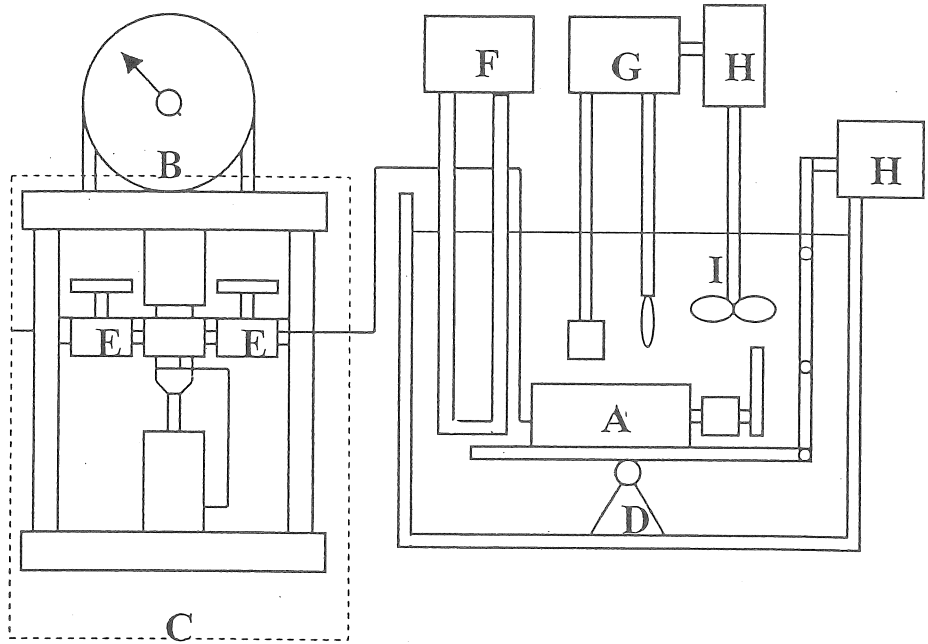


Fig. 3 A measurement system for high-pressure solubility.
 A, pressure vessel; B, pressure gauge; C, pressure generator;
 D, seesaw; E, valve; F, cooler unit; G, thermostat; H, motor;
 I, stirrer.

1/16"のフレキシブルな圧力チューブで接続されている。この高圧容器を ± 0.05 Kに制御された恒温水槽内のシーソー(D)に載せ、このシーソーを動かすことにより高圧容器内のテフロンボールが転がり試料溶液が攪拌される。本高圧装置の特徴はこの高圧容器を振り回すことにある。従来高圧容器というものは重いので、丈夫な実験台の上に設置固定するものであるというイメージがあるが、今回はフレキシブルな高圧チューブとシーソーとの組み合わせにより、高圧容器をスムーズに振り回せるようにしたために、溶解度の測定にとって大切な操作である攪拌が高圧でも確実に行えるようになった。

高圧容器内での長時間の攪拌後、高圧ポンプにより高圧容器内の圧力を一定に維持したまま、バルブ(G)から静かに溶液をとりだした。その際最初の2~3 cm³を捨て次の5~10 cm³を採取し、440 Kの電気乾燥機に入れ、乾燥重量法によって試料濃度を決定した。以上の操作を攪拌時間を変えておこない、溶解平衡時間を調べた。塩化ナトリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウムいずれの結晶でもおよそ1~2昼夜で一定濃度に到達することがわかった。

実際の測定においては、高圧力下の等圧溶解度曲線を描く意図があったので、以下の操作で飽和溶液を調製した。すなわち結晶と水と球を高圧容器に入れ所定の圧力に加圧し、ポンプ側のバルブ(Fig. 3 (E))を閉めて密閉する。この容器を恒温水槽に入れて攪拌する。数時間後結晶が溶解する(または析出する)につれてルシャトリエの原理に従って容器内の圧力が低下するので、所定の圧力まで再加圧して攪拌を続ける。数時間後さらに結晶の溶解が進み圧力が低下するので再度圧力を調製する。この操作を圧力の低下がなくなるまで続けた後、さらに1昼夜攪拌を続けてから試料を取り出した。この間およそ数日を要した。

3. 結果と考察

Fig. 4と5に塩化セシウムと塩化ルビジウムの測定した等温溶解度曲線を描いた。いずれも一定圧力下では温度の上昇とともに溶解度が増加している。一方一定温度で圧力を増加させると、前者は減少するのに対して、後者は増加し結晶による圧力依存性の違いを示している。いずれにせよ測定温度範囲では滑らかな曲線を描いており、高圧力下での相転移などは認められなかった。Fig. 4の点線は密度測定からの(1)式による推算値で、常圧では $\theta = 6.8 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ である。⁶ 今回の測定に比べて勾配が少しづれているのがわかる。これは推算の元になった体積変化 ΔV 値の見積りりの曖昧さによると考えられる。今回298.2 Kでの常圧の θ 値を推算し直したところでは、飽和濃度での部分モル体積と結晶のモル体積から見積もられる ΔV 値(4.25 cm³ mol⁻¹)を(1)式に代入して $\theta = 8.5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ が得られる。ただし(1)式の $(\partial \ln \gamma / \partial \ln m)$ の項は常圧で0.01程度しかないので圧力依存性を無視した。これは実測値 $8.3 \times$

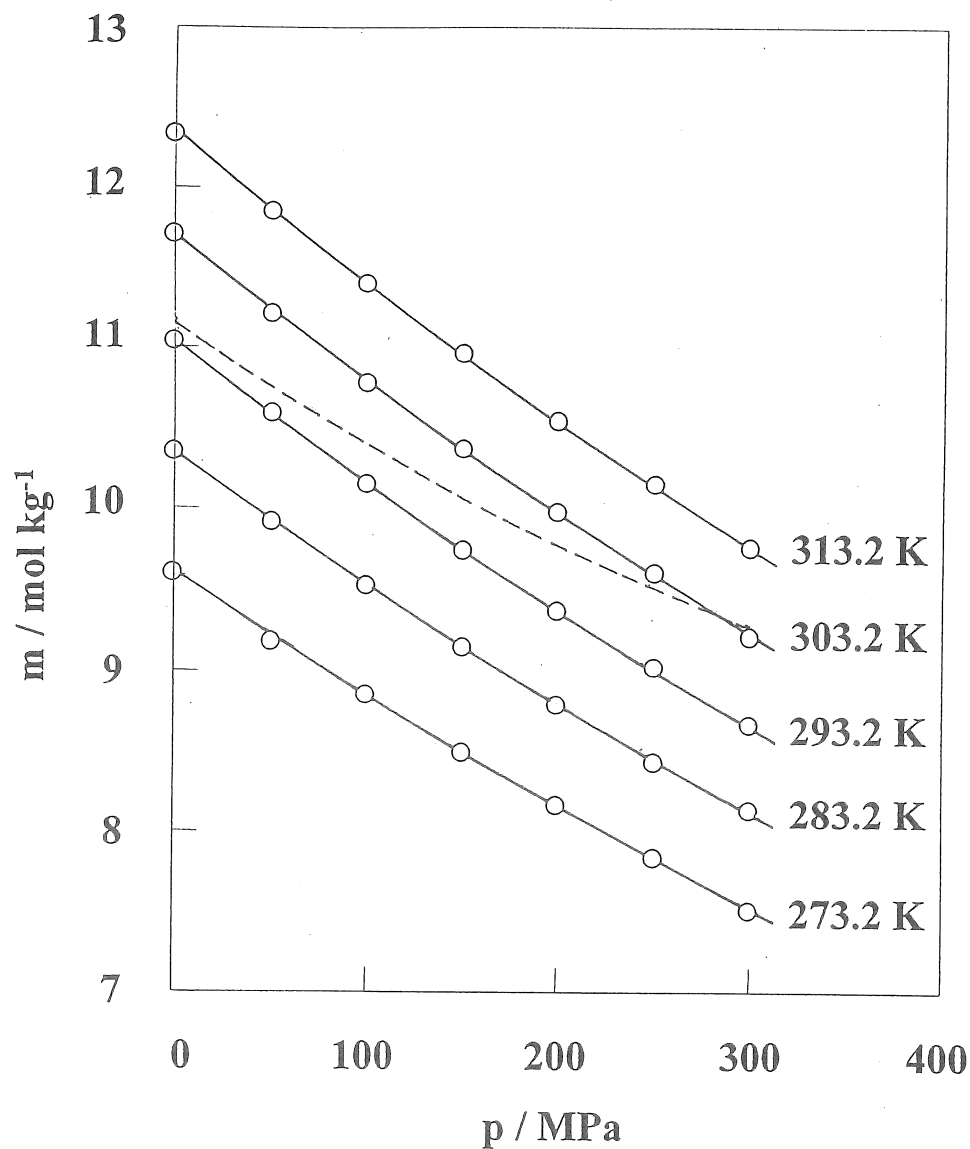


Fig. 4 Pressure dependence for the solubility of cesium chloride in water. ---- ; ref. 6 (at 291.2 K).

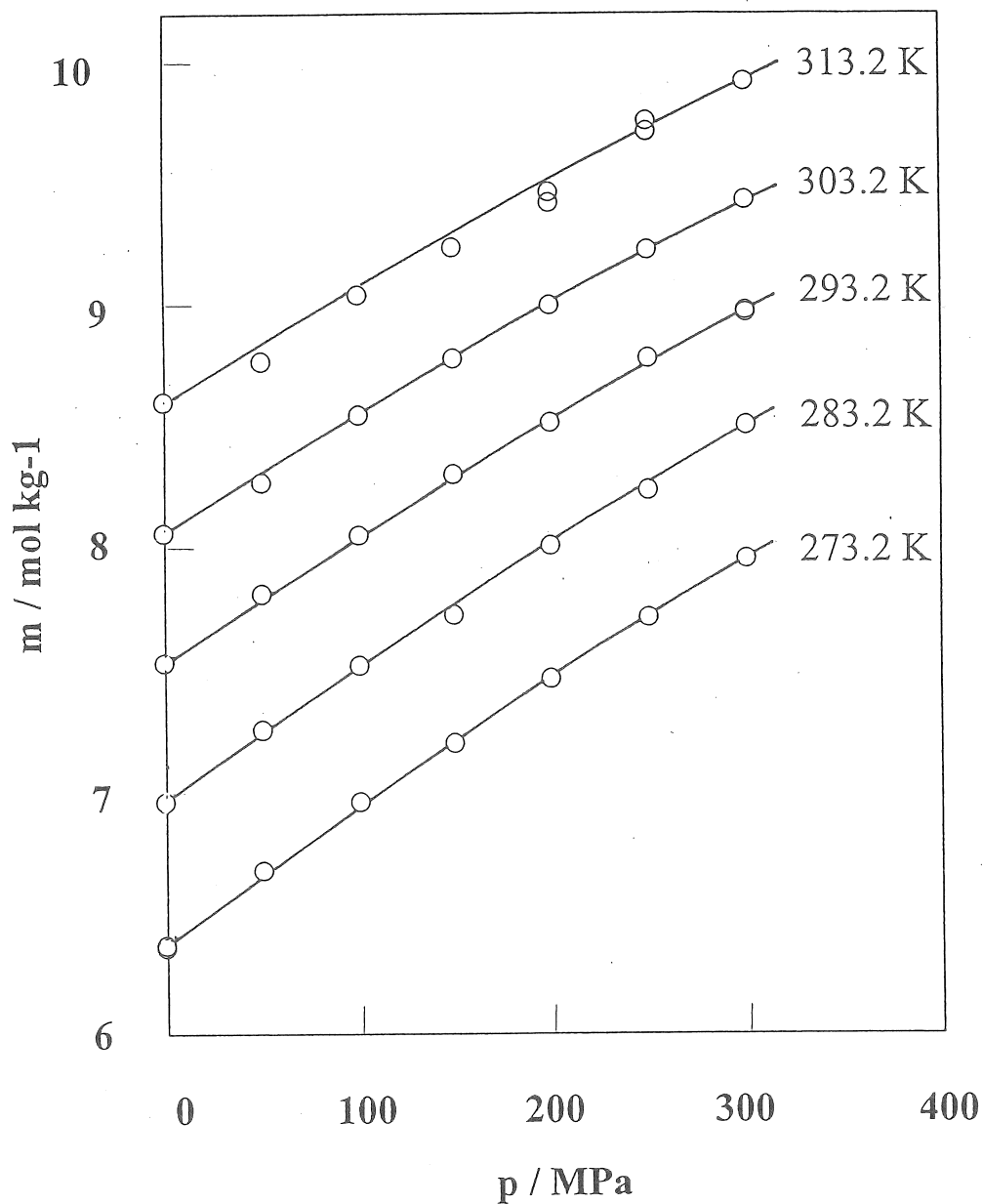


Fig. 5 Pressure dependence for the solubility of rubidium chloride in water

は実測値 $8.3 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ にほぼ近い。このことから我々の測定方法の妥当性が熱力学的にも裏付けされたことになる。

Fig. 6に測定した溶解度を等温曲線で示した。塩化ルビジウムと同様に加圧とともに増加し、塩化セシウムとは異なる挙動をとっている。これは、前二者の結晶構造が NaCl 型であるのに対して、塩化セシウムが CsCl 型と結晶のタイプの違いが影響している可能性がある。283.2 K での200 MPa 以上の測定では再現性が乏しくなった。2昼夜攪拌後の濃度測定値の1例を参考として Fig. 5にプロットしてある。勾配が負の点線は溶解にともなうエンタルピーが負であることを意味し正常とは言い難い。常圧で 273.3 K 以下では結晶水を含んだ $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ への相転移が知られており、また Adams ら¹⁾の調べたこの系の高圧状態図では200MPa で284 K 付近に相転移があることになっている。本研究では高圧容器に入れた結晶は $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではなく NaCl であり、高圧下で両者が共存した非平衡のために測定値が乱れた可能性がある。それ故、常温・常圧で存在しないこの $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた高圧溶解度測定が今後の課題である。

この部分を省いた NaCl の溶解度曲面を Fig. 7に示す。これまで一世紀近くの間、部分的にしか知られていなかった塩化ナトリウムの水への高圧溶解度が本研究の結果ようやく温度・圧力曲面として描かれるようになったことになる。

4. 今後の課題

上述のように NaCl の温度・圧力溶解度曲面は描けたが、それに隣接するはずの $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の高圧溶解度曲面が残ったままである。当然これまでに報告されたことはない。塩化ナトリウムの水への高圧溶解度データを提供する立場からすれば、当然この曲面も今後描いていく必要がある。これによって初めて食塩の高圧溶解度曲面が世間に紹介できることになる。

5. 文献

1. E. Cohen, L. R. Sinnige, Z. Phys. Chem., 69, 102 (1910)
2. H. F. Sill, J. Am. Chem. Soc., 38, 2632 (1916)
3. L. H. Adams, R. E. Hall, J. Wash. Acad. Sci., 21 183 (1931).
5. S. Sawamura, T. Ishigami, N. Egoshi, M. Tsuchiya, Y. Taniguchi, and K. Suzuki, High Press. Res. 11, 347 (1994)
4. L. H. Adams, J. Am. Chem. Soc., 53, 3769 (1931).
6. H. Gehlen and H. Dieter, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 196, 258 (1950).
7. L. H. Adams and R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc., 52, 4252 (1930)

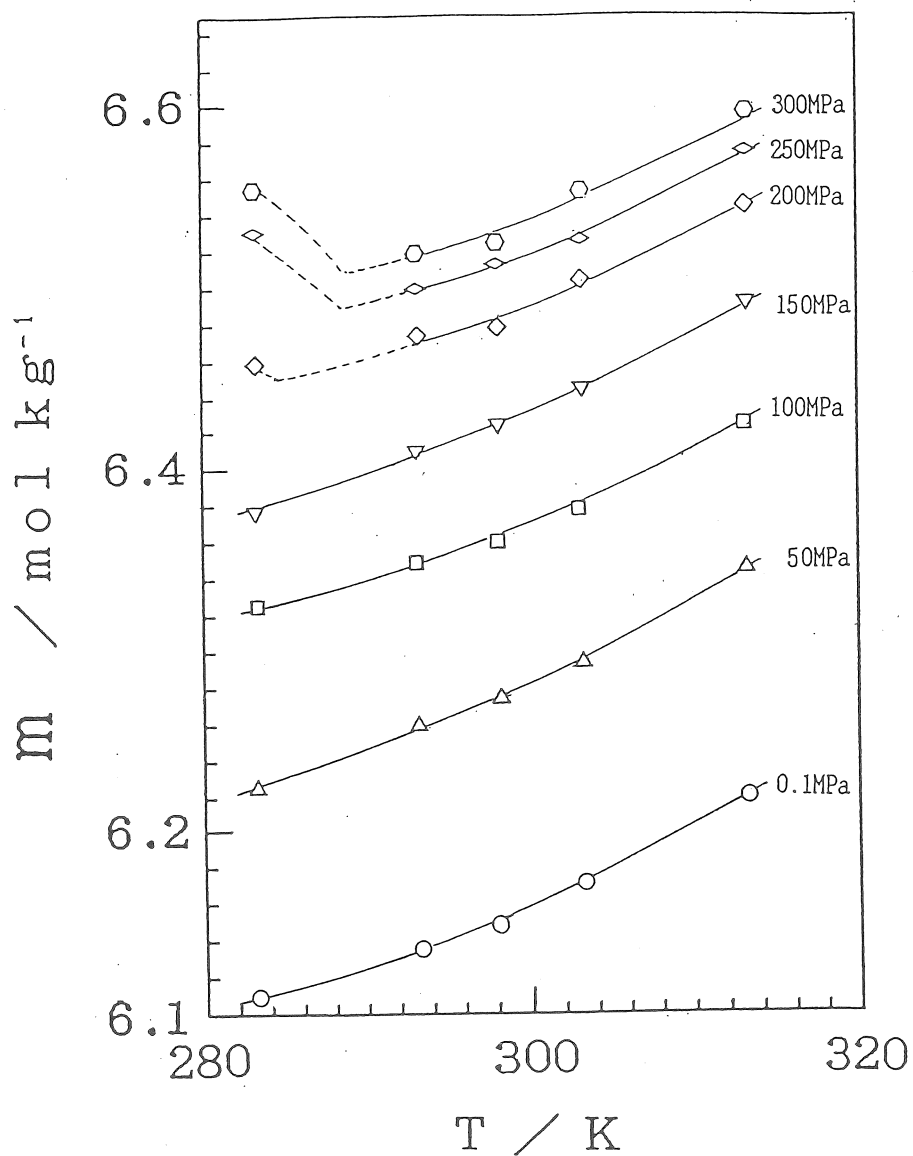


Fig. 6 High-pressure solubility of sodium chloride in water

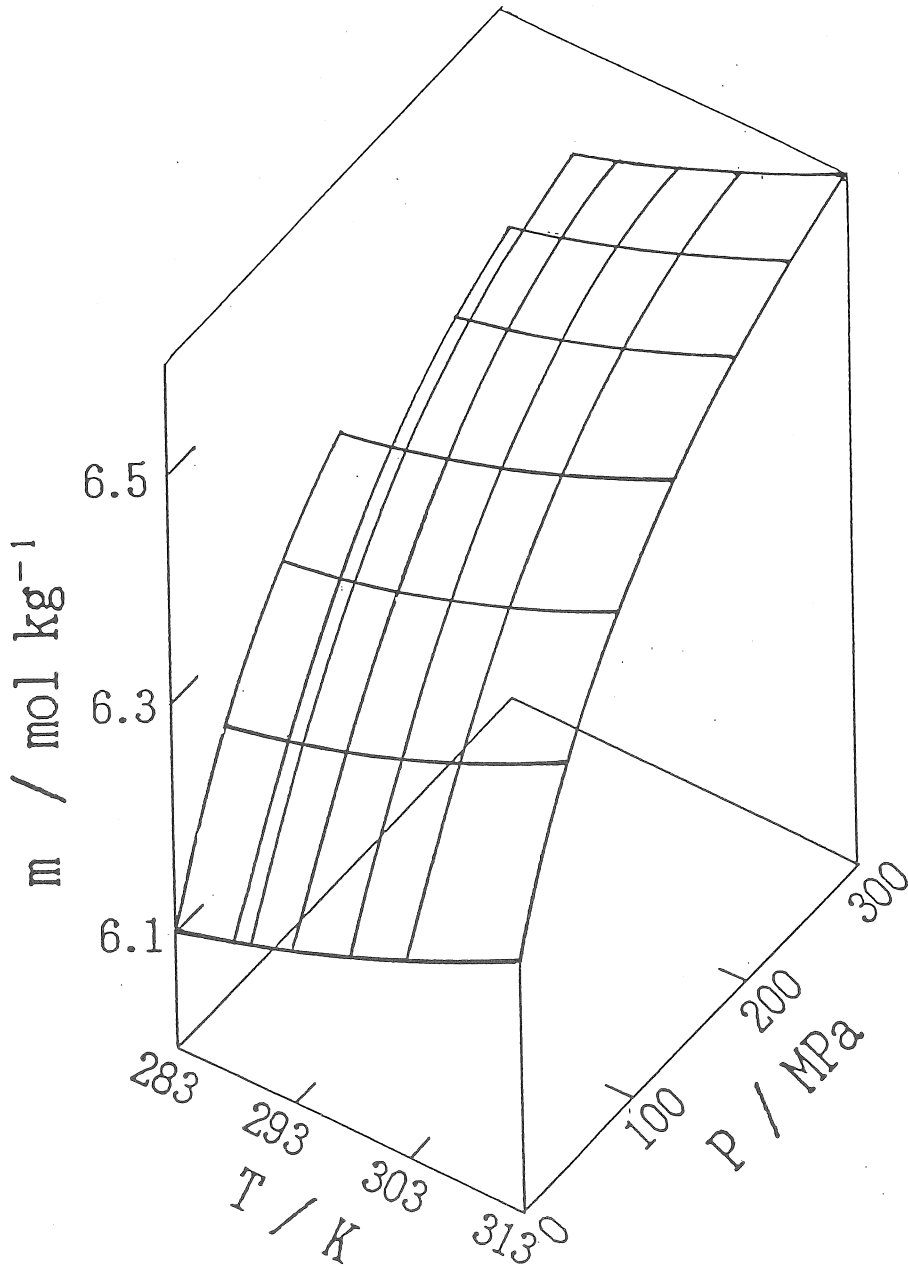


Fig. 7 Solubility surface of sodium chloride in water

High-Pressure Solubility of Sodium Chloride in Water

SAWAMURA, Seiji and SUZUKI, Yoshihisa

Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Ritsumeikan University

In the present work, high-pressure solubility of sodium chloride, and also rubidium and cesium chlorides, in water were measured using a high-pressure vessel with a valve designed by us. The sample of the electrolyte and water and Teflon ball (for stirring the sample) were placed in the vessel and pressure was applied to it. The vessel was put on a seesaw in the thermostatic water bath and shaken for a few days. After that, saturated solution was slowly taken out from the valve holding the pressure at a constant. The concentration of the sample was measured by drying it in an electric oven. The measurement was done in the ranges of 273.2-313.2 K and 0.1-300 MPa.

Solubility of rubidium and cesium chloride in water increased with increasing temperature at all pressures. On the other hand, pressure dependence of them differed each other even in the sign of the slopes, that is, the former increased with increasing pressure but the latter decreased. We showed solubility surfaces, not solubility curves, as a function of both pressure and temperature. Any breaking suggesting a phase transition can not be observed on the surfaces.

Solubility of sodium chloride was increased with increasing pressure as well as that of rubidium chloride. Both solutes have the same structure of NaCl type. On the other hand, cesium chloride has that of CsCl type. The difference may cause the different sign for the pressure coefficient of the solubility. Reproducibility of the solubility for sodium chloride suddenly becomes poor in low temperature and high pressure region. It suggests a phase transition to hydrated crystal, i. e., $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. To obtain a precise solubility surface in the region, we have to use a crystal of $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ though it is not present at normal pressure and temperature.