

NH₄Br-KBr-H₂O 系における固液平衡 および固溶体について

長谷昌紀・久保レイ子

(受理 昭和47年5月31日)

SOLID-LIQUID EQUILIBRIA AND SOLID SOLUTIONS IN THE SYSTEM NH₄Br-KBr-H₂O AT 50°, 70° AND 90°C

Masanori NAGATANI, Reiko KUBO

The solid-liquid equilibria in the system NH₄Br-KBr-H₂O have been determined at 50°, 70° and 90°C.

The solubility of KBr in NH₄Br shows retrograde solubility, which has the maximum value of 2.1 mole % at 55°C.

The temperature dependence of the limited solubilities in NH₄Br-KBr solid solution has been discussed thermodynamically.

1. 緒 言

NH₄Br-KBr-H₂O 三成分系^{*1)}については、Fock¹⁾や Flatt²⁾が 25°C における溶解平衡を研究し、これら二つの塩は溶解限のある固溶体を生成することが明らかにされた。その後、20°, 25°, 30°, 38°C における溶解平衡の測定が Bogoyavlenskii³⁾らによつて行われ、Vegard⁴⁾がX線回折法による広範な固溶体研究の一つとして KBr-NH₄Br 固溶体を取りあげ、18°C~150°C で研究を行っている。さらに、最近 Simanova^ら^{5),6)}は等圧法を用いて25°C における各成分の活量係数をほぼ全濃度域にわたつて決定し、この系の研究を進展させた。

塩の固溶体について、理論的研究では、Wasastjern⁷⁾、Hovi⁸⁾ および Durham^ら⁹⁾ が最も簡単なアルカリハライドについて行い、これに対し、多くの実験的検討¹⁰⁾が行われ、着実な進歩を示しつつある。今後 NH₄⁺ イオンを含む今回の系の様にやや複雑な場合にと研究の領域が広げられる傾向がみられる。

よく知られている様に、固体 KBr および NH₄Br のⅠ相^{*2)}は、どちらも岩塩型の結晶構造をしている

が、NH₄Br は温度域 137.8°~—39°C では塩化セシウム型構造のⅡ相が安定である。したがつて、この温度域では KBr と NH₄Br の結晶構造が異なるために、両者がある程度溶解しうるとしても、当然それには限度のあることが推論される。

前述の研究^{2),3)}によると、KBr 中には NH₄Br が数十モル%まで固溶するが、NH₄Br 中には KBr はわずか2モル%程度しか固溶し得ないことがわかる。また温度上昇と共に相互溶解度は増加する傾向が認められるが、38°C 以上では溶解平衡の測定は行われていない。この研究では KBr-NH₄Br 固溶体試料の調製に資するため測定した 50°, 70°, 90°C における表記の系の溶解平衡の結果を報告し、固溶体の溶解度について考察する。

2. 実 験

2-1 試料の調製

試料に使用した NH₄Br は、和光純薬工業の特級を再々結晶により精製したもの、KBr は和光純薬工業特級を十分乾燥させたものである。

分析、試料調製、試料取り扱い等の条件から一回分の使用量を約 10 g とし、これを大形の試験管に採り、これに適当量の水を加えゴム栓をした試料^{*3)}を電

*1) この系は古くからの難問であるところの濃い強電解質の溶液論をはじめ、多くの興味ある研究問題を含んでいる。一方、KBr, NH₄Br の両塩または水溶液は鎮静剤として医薬的にも重要な様である。

*2) 常圧では、転移点 137.8°C 以上で現われる相で昇華性である。

*3) 従来の文献を基にして、より高温の場合の平衡予想図を作成し、これを基に仕込量、試料採取量、必要試薬などの予想値をあらかじめ計算して、合理的に行なうようにした。

気恒温槽につけて固液平衡を待つ。(一度に試験管7本セットできる)。平衡到達時間は、Bogoyavlenskiiら³⁾の25°C及び30°Cでは5—8昼夜、38°Cでは3—4昼夜という研究報告より50°Cで3昼夜70°C、90°Cで36時間から48時間の平衡時間をとった。温度調節誤差は±1°Cである。平衡に達したら、素早くデカンテーションすることによって液相と固相側の各試料を分離採取した。固相の組成は液相および固相側の両試料の分析から定まるタイラインを図上で延長して求めた。なお、この固溶体の精確な相互溶解度を得るために、共晶点付近については測定点をかなり密にとった。

2-2 分析試薬及び分析

前節の様に採り出した各試料は精秤した後、ケルダール法¹¹⁾でNH₄Brを定量し、その残液についてトラフェニルボロン法¹²⁾(重量法)でカリウムを定量した。H₂Oについては初めに測定した全重量から、NH₄Br, KBrの分析量を差し引いて求めた。なお、ケルダール法に使用した0.5N H₂SO₄と0.1N NaOHは市販の規定液を使用した。又ナトリウムテトラフェニルボロンは和光純薬の商品名ドータイト・カリボールである。分析誤差は約1%以内である。

3. 実験結果

50°, 70°, 90°Cにおける実験結果を表1, 2, 3に

表1 NH₄Br-KBr-H₂O系の固液組成(50°C)

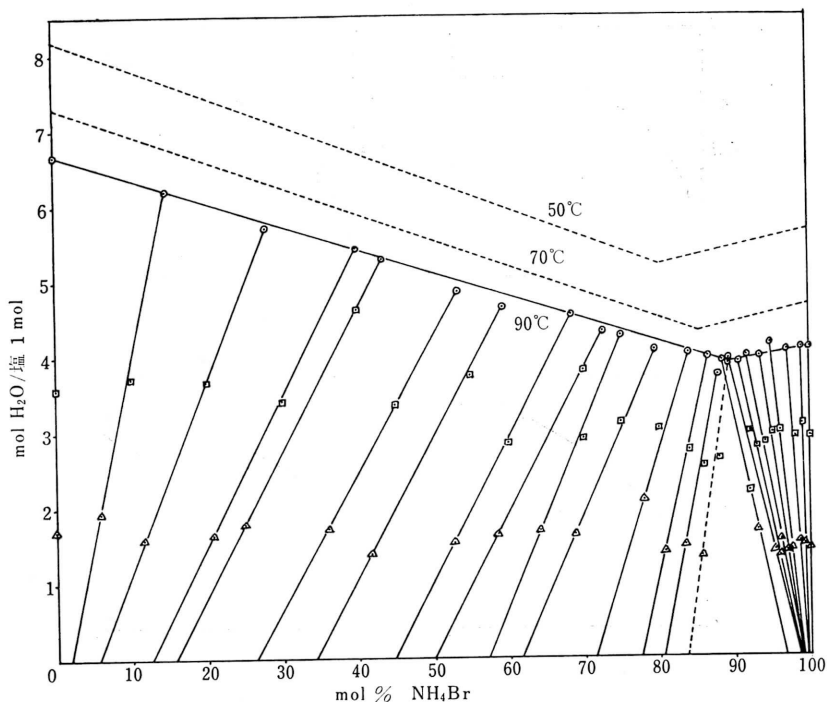
実験 No.	飽和液相		固相	
	モル% NH ₄ Br x	塩1モル 当り H ₂ O のモル数	モル% NH ₄ Br x'	結晶相
15	15.46	7.47	2.5	I
1	20.18	7.62	3.4	I
8	25.07	7.14	4.4	I
3	36.80	6.79	6.7	I
24	45.33	6.36	12.4	I
10	50.48	6.25	14.5	I
5	58.40	6.07	15.6	I
11	59.43	5.97	21.3	I
12	67.21	5.79	34.4	I
7	76.87	5.35	54.8	I
16	80.08	5.23	64.5	I+II
13	79.99	5.25	71.3	I+II
25	80.44	5.21	76.0	I+II
18	80.31	5.19	85.2	I+II
19	80.59	5.17	92.3	I+II
20	83.49	5.24	98.9	II
26	85.61	5.24	99.3	II
14	88.21	5.38	99.4	II
21	92.12	5.36	99.8	II
28	94.28	5.52	100	II

表2 NH₄Br-KBr-H₂O系の固液組成(70°C)

実験 No.	飽和液相		固相	
	モル% NH ₄ Br x	塩1モル 当り H ₂ O のモル数	モル% NH ₄ Br x'	結晶相
28	13.48	6.60	1.7	I
8'	20.32	6.51	5.5	I
22	25.75	6.30	3.8	I
2'	26.99	6.23	7.6	I
9	32.38	6.43	6.6	I
9'	38.61	5.81	12.5	I
23	44.12	5.57	11.5	I
3'	48.32	5.30	20.5	I
6	52.80	5.40	22.2	I
10'	55.31	5.41	23.3	I
5	61.33	5.12	31.9	I
11'	63.43	5.08	35.4	I
4	70.30	4.86	44.8	I
3	76.51	4.68	57.4	I
12'	77.42	4.79	54.8	I
5'	80.55	4.47	63.0	I
17	80.80	4.44	64.5	I
18	84.26	4.33	66.4	I+II
14	85.56	4.34	77.9	I+II
11	85.51	4.50	82.4	I+II
19	85.25	4.33	86.8	I+II
1	84.95	4.78	92.8	I+II
20	86.09	4.30	93.3	I+II
13	85.57	4.28	97.1	I+II
24	88.29	4.35	98.7	II
25	93.24	4.48	99.2	II
26	96.25	4.44	99.7	II

表3 NH₄Br-KBr-H₂O系の固液組成(90°C)

実験 No.	飽和液相		固相	
	モル% NH ₄ Br x	塩1モル 当り H ₂ O のモル数	モル% NH ₄ Br x'	結晶相
15	0.00	6.65	0.0	I
1	14.78	6.19	2.0	I
2	28.05	5.71	5.6	I
3	39.91	5.44	12.7	I
4	43.38	5.29	16.0	I
16	53.40	4.85	26.8	I
22	59.29	4.64	34.5	I
6	68.39	4.54	45.0	I
7	72.69	4.31	50.3	I
23	74.96	4.26	57.3	I
9	79.48	4.07	61.7	I
10	83.88	4.03	71.8	I
29	86.40	3.97	77.8	I
19	87.74	3.74	80.6	I+II
24	89.23	3.90	83.9	I+II
20	88.50	3.92	96.6	I+II
25	89.13	3.94	98.8	II
30	90.46	3.91	98.7	II
26	91.66	3.99	98.8	II
31	93.36	3.97	98.9	II
27	94.79	4.14	98.9	II
33	96.85	4.04	99.8	II
34	98.78	4.08	99.5	II
35	100.00	4.10	100.0	II

図 1 NH₄Br-KBr-H₂O 系の溶解度 (90°C)

- †1) 点線は 50° と 70°C の液相線を示す
 †2) ○は飽和溶液の分析組成
 †3) □は仕込液組成
 †4) △は分離採取した固相側試料の組成 (液相をわずかに含む)

まとめた。

90°C の結果を NH₄Br のモル分率を横軸に、縦軸には塩 1 モル当りの水のモル数をとってプロットして示したのが図 1 である。破線の溶解度曲線は上から 50°, 70°C である。

なお、○は飽和溶液の、□は仕込液の、△は分離採取し液相をわずかに含む固相側試料の各分析組成を示している。これら三点は同一直線上にのるべきものである。

図 2 には横軸に固相の NH₄Br のモル分率 x' 、縦軸に水を除いた塩のみに対する NH₄Br のモル分率 x をとって固溶体ととの間の塩成分の分配を表わした。固溶体 I 相、II 相の各限界溶解度は、図 2 の (d) の様に拡大したグラフを書いて、その折点から求めた。

上記のようにして得られた各温度における固溶体の相互溶解度を文献値と共に表 4 にまとめ図 3 に示す。

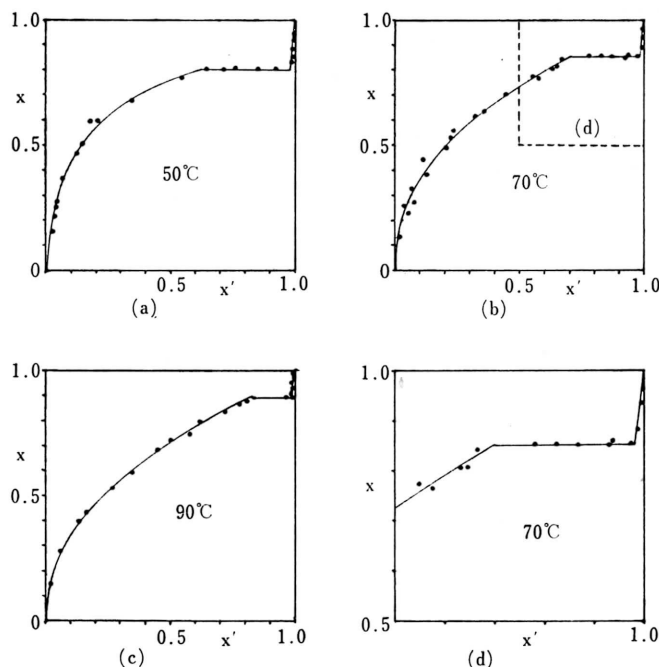
4. 実験結果の検討及び考察

今回測定された三成分系の液相線及びこれらの温度

表 4 NH₄Br-KBr の相互固溶解度の温度変化

T°K	x_B^I	x_B^{II}	$-\ln \frac{x_B^I}{x_B^{II}}$	$-\ln \frac{1-x_B^{II}}{1-x_B^I}$	文献
293	0.4741	0.985	0.7314	3.5577	3)
298	0.515 0.4884 0.504	0.983 0.981 0.983	0.6467 0.6976 0.6681	3.3516 3.2937 3.3740	6) 3) 2)
303	0.54	0.978	0.5942	3.0407	3)
311	0.56	0.973	0.5525	2.7915	3)
323	0.62	0.979 0.9875	0.4573 0.4655	2.8962 3.4151	
343	0.685 0.754	0.9775 0.9825	0.2596 0.3607	2.4959 2.8909	
363	0.83	0.987	0.1732	2.5713	

* KBr を成分 A, NH₄Br を成分 B と表わす

図2 NH_4Br に関する固相, 液相組成x: 液相の水を除いた塩のみに対する NH_4Br のモル分率x': 固相の NH_4Br のモル分率

による変化は, 強電解質の濃厚溶液論的に興味ある一つの問題と思うが, 理論的解析を行うにいたっていない。

ここでは, NH_4Br - KBr 固溶体の相互溶解度に対する知見を明確にするために考察を行う。

溶媒^{*4)} に対して Raoult の法則が成り立ち, 溶質に対して Henry の法則が成り立つ場合には, 次のような熱力学的関係¹³⁾ が導かれる。

$$\frac{X_B^I}{X_B^{II}} = \exp\left(\frac{\Delta\bar{S}_B^I}{R} - \frac{\Delta\bar{H}_B^I}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\frac{1-X_B^{II}}{1-X_B^I} = \exp\left(\frac{\Delta\bar{S}_A^{II}}{R} - \frac{\Delta\bar{H}_A^{II}}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで X_B^I は NH_4Br の I 相における, X_B^{II} は NH_4Br の II 相におけるモル分率, $\Delta\bar{S}_B^I$ は 1 モルの NH_4Br が純粋状態から I 相へ移るときの, 又, $\Delta\bar{S}_A^{II}$ は 1 モルの KBr が純粋状態から I 相へ移るときの振動エントロピー, $\Delta\bar{H}_B^I$ は純粋な NH_4Br が I 相に移る際, $\Delta\bar{H}_A^{II}$ は純粋な KBr が II 相に移る際に費されるエンタルピー

*4) この場合は I 相固溶体における KBr , あるいは II 相固溶体における NH_4Br が溶媒に対応する。

である。

一方, Simanova ら⁶⁾ は NH_4Br - KBr 系の 25°C における活量を測定しており, それによると I 相は組成域が広いにかかわらず, 両相について上記の法則がかなりよく満たされている。

そこで(1), (2)式に基いて解析を行う。

この為に(1), (2)式の対数の値を図4に示す様に I/T に対してプロットした^{*5)}。

(1)式によるプロットは, ほぼ直線上にのっている。 NH_4Br の II—I 転移点 T_t が 137.8°C (410°K) であることを考えると, この線は, この温度に対応する点を通る筈である。すなわち 410°K において $\Delta\bar{H}_B^I - T\Delta\bar{S}_B^I = 0$ となる。一方, (2)式の左辺の値は, わずかの分析誤差が大きく響き, プロットがばらつくが, 一応図4に示す様に(1)(2)式のプロットに対応する二本の直線を定めた。これらの直線の傾きから $\Delta\bar{H}_B^I$ と $\Delta\bar{H}_A^{II}$ が求まる。又切片より $\Delta\bar{S}_B^I$, $\Delta\bar{S}_A^{II}$ が求まる。ここでは $\Delta\bar{H}_B^I = 1.4_3 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta\bar{H}_A^{II} = 2.5_8 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta\bar{S}_B^I = 3.4_2 \text{ cal/mol, } ^\circ\text{C}$, $\Delta\bar{S}_A^{II} = 2.2_5 \text{ cal/mol, } ^\circ\text{C}$ を得

*5) (1), (2) 式の対数の値を表4の4列および5列に示している。

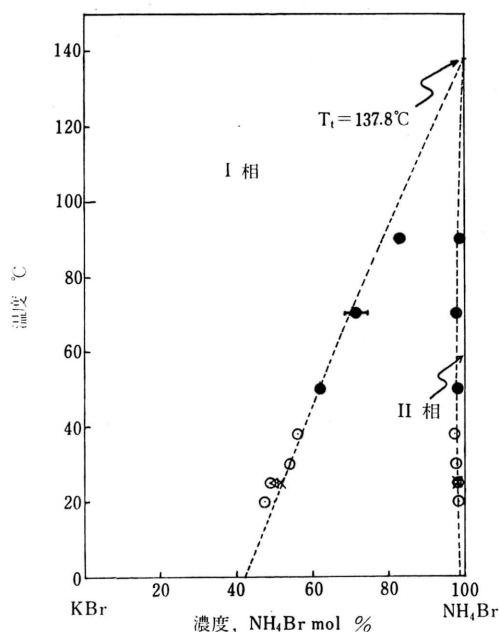


図3 NH₄Br-KBr 固溶体の相互溶解度
(実測値と理論曲線)

● 今回の測定 ○ Bogoyavlenskii ら³⁾
△ Flatt ら²⁾ × Simanova ら⁵⁾
... 理論

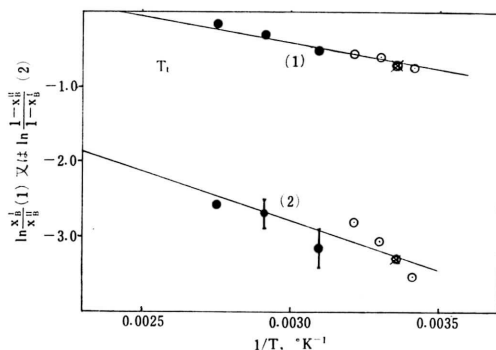


図4 NH₄Br-KBr 固溶体の溶解度
((1), (2) 式によるプロット)

●○△×: 測定者は図3に同じ

た。この様にして得られた各数値を(1), (2)式に用いて得られた溶解度対温度の理論曲線を図3に点線で示した。

この理論曲線によると、 X_A' の最大値は 0.021 でその温度は約 55°C になる。この温度より上では X_A' が昇温と共に減少し、いわゆる逆行溶解度を示す様子がわかる。しかし、この溶解度の理論曲線は、二、三の

仮定を含んでいるので、室温付近ではよいが、高温になるにつれて誤差を生ずると考えられる。

実際 NH₄Br の 137.8°C における転移熱は 0.77 Kcal/mol であつて図4の直線(1)から得られた値 1.4₃ の約 1/2 である。すなわち、転移のエンタルピーは温度によって変化し、(1)式によるプロットは転移点付近で傾斜が小さく、室温側では大きくなる様な曲線にのるものと考えられる。そうすると、(1), (2)式によつて試算した結果、高温では実際の X_B , X_B' は共に図3の理論曲線より幾分、右側にあるものと思われる。

前述の様に $\Delta \bar{H}_B$ が降温と共に増すのであれば、温度に対するエンタルピーの変化は、II 相の方が I 相よりも大きい筈であるから、II → I 転移に伴う比熱の変化 ΔC_p は負であることが推論される。しかし NH₄Br の比熱あるいは ΔC_p については確かな報告がない。機会があれば詳しい測定を行なつてみたいと思つている。

総 括

NH₄Br-KBr-H₂O 系の 50°, 70°, 90°C における固液平衡を化学分析によつて測定し、次の様な知見を得た。

1. 温度が上昇すると溶解度が増すと共に、共晶点は、NH₄Br の方へ移行する。

2. 得られた固溶体の相互溶解度の温度変化を解析し、さらに高温における溶解度曲線を推定した。

3. NH₄Br は II 相 (C₂Cl 型結晶構造)、KBr は I 相 (NaCl 型結晶構造) が室温付近では安定であるが、それぞれ不安定な I 相、II 相への変化の際のエンタルピーとエントロピーを求め、 $\Delta \bar{H}_{\text{NH}_4\text{Br}}^I = 1.4_3$ Kcal/mol, $\Delta \bar{S}_{\text{NH}_4\text{Br}}^I = 3.4_2$ cal/mol, °C $\Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^I = 2.5_8$ Kcal/mol, $\Delta \bar{S}_{\text{KBr}}^I = 2.2_5$ cal/mol, °C を得た。

4. KBr の NH₄Br への溶解度は、いわゆる逆行溶解度を示す。約 55°C に溶解度の最大があり、その値は約 2.1 mol % である。

5. NH₄Br の比熱は II 相における方が I 相におけるよりも大きいと推論される。

おわりに、実験の一部を手伝つて頂いた奥村雄三、浦部政年、豆谷寛の三君に感謝致します。

文 献

- 1) A. Fock : Kryst. Min. **28**, 365, 397 (1897)

- 2) R. Flatt and G. Burkhardt: *Helv. Chim. Acta* **27**, 1605 (1944)
 - 3) P. S. Bogoyavlenskii and A. S. Manannikova: *Zhur. Neorg. Khim.* **6**, 977 (1961)
 - 4) L. Vegard: *Skrifter Norske Videnskaps-Acad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse.* **1947**, No. 2, 19.
 - 5) S. A. Simanova and M. M. Shults: *Vestn. Leningr. Univ.* **21**(4), Ser. Fiz. i Khim. No. 1, 75 (1966) (Russ.)
 - 6) *ibid.*, 82 (1966)
 - 7) J. A. Wasastjerna: *Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys.-Math.*, [X IV] **3**, 1 (1948); *ibid.*, [X IV] **7**, 1 (1948); *ibid.*, [X V] **3**, 1 (1949)
 - 8) V. Hovi: *ibid.*, [X V] **12**, 1 (1950)
 - 9) G. S. Durham and J. A. Hawkins: *J. Chem. Phys.*, **19**, 149 (1951)
 - 10) 例えば
W. T. Barrett and W. E. Wallace: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 366, 370 (1954)
W. H. McCoy and W. E. Wallace: *ibid.*, **78**, 5995 (1956)
 - 11) 斎藤信房「大学実習分析化学」321, 裳華房, 第7版発行 (1967)
 - 12) 上野景平・斉藤幹彦・玉奥克己「分析化学」**18**, 81 (1969), 日本分析化学会.
 - 13) R. A. Swalin; "Thermodynamics of Solids" Chapter 10, §2 John Wiley & Sons, Inc., New York (1962)
-