報 文

油脂と溶媒との混合容積

草 野 一 仁*

Volume of Mixing Fatty Oil with Various Solvents

Kazuhito KUSANO

1. 緒 言

一般に油脂と溶媒とは分子の形および大きさが異なっているから、両者を混合してできる溶液の物理化学的な諸性質は、理想溶液のそれから偏倚するであろうことは容易に想像される。事実混合熱は0でなく^{(1),(2),(3)}、また溶液の蒸気圧もラウールの法則に従わない^{(4),(5),(6),(7),(8)}。さらにまた混合溶液の容積も、成分の容積の和にならない^{(1),(9),(10),(11),(12),(13),(14)}。したがって混合に伴う容積変化を測定することは、油脂溶液の物理化学的特性を明らかにするために必要であるばかりでなく、それを求める過程において測定される溶液の密度は、工業上において必要な基礎の数値を与えるものである。

油脂溶液の密度、したがって、比容あるいは混合に伴う容積変化はJhonstone⁽¹⁾、Magne および Skau^{(9),(10),(11)}、⁽¹²⁾、宮崎⁽¹³⁾、Arnold⁽¹⁴⁾ らによって測定されてきた。特に Skau らは、多くの油脂を各種の溶媒と混合してその密度を測定し、油脂と溶媒との混合に伴う容積変化を求め、これに関する一般式を提出した⁽¹²⁾。すなわち混合に伴う容積変化 $\Delta_m V$ は油脂の種類に関係せず溶媒によって異なるが、 $\Delta_m V$ の極値は重量分率において 0.5 の点にあり、ここを頂点として左右対称な放物線をなすというのである。しかし、これらの測定はいずれも測定の誤差が大きく、測定者によってはその符号さえも異なることがある。したがって油脂-溶媒系の物理化学的諸特性を計算するための基礎数値としては不充分であると思われるので、あらためて精密測定を行なった。

2. 実験装置および方法

$\Delta_m V$ の測定は混合溶液の密度を測定し、これから計算して求める方法をとった。すなわち、成分の比容、重量分率をそれぞれ v_1, v_2, w_1, w_2 とし、両成分の混合によって容積が変化しないとすれば、その全容積 V^i は

$$V^i = w_1 v_1 + w_2 v_2$$

となるが、一般には混合に伴う容積の変化があって全容積は V^i とならず、これより $\Delta_m V$ だけ異なった容積 V を占める。 V は溶液の比容であるから、 $\Delta_m V$ を精密に

求めることは、結局溶液の密度 ρ と成分の密度 ρ_1, ρ_2 とを精密に測定することに帰する。

密度の測定に使用した比重ビン、内容約 12 cc のスプレングルオストワルド型のもので、両端の毛細管の内径 1 mm、すり合わせフタ付のテレックスガラス製のものである。約 10 個を作って、この中から特にすり合わせの良い 3 個を選んで用いた。テンピンは守谷製化学テンピン、ヒョウ(秤)量 100 g のものを未使用のまま 8 年枯らしてのち、充分に補正を施したものと、ザルトリウス製微量テンピンに補正を施したものとを使った。実験には主として前者を用い、ときどき同一試料を両テンピンで測定して測定に誤りのないことを確かめた。ヒョウ量するときの各種の補正は常法に従ったが⁽¹⁵⁾、 $\Delta_m V$ は

$$\Delta_m V = V - V^i$$

であって、 V と V^i との差として与えられるから、その測定精度を上げるためには、テンピンの腕比の温度ならびに荷重による変化、空気密度に及ぼす温度、大気圧、湿度の影響、ならびにおのおのの分銅の容積までも考慮し、さらにまた比重ビンを恒温ソウから出してのちの放置時間、放置状況などについても配慮した。これらの精細については別に報告した⁽¹⁶⁾。

3. 試 料

油脂は代表として精製大豆油を用いた。その特数は

表-1 溶媒の物理的性質

溶 媒	沸点(°C)	密 度 (g/cm ³ at 30.0°C)
ベンゼン	80.1	0.86866(0.86845)
シクロヘキサン	80.7	0.76927(0.76928)
n-ヘキサン	68.8~69.0	0.65094(0.65482) ^a
四塩化炭素	76.7	1.57613(1.57480)
1,2-二塩化エタン	83.5	1.24046(1.23831)
1,1,2,2-四塩化エタン	146.0	1.57974(1.57860)
二硫化炭素	46.2~46.4	1.24701(1.24817)
クロロホルム	61.2	1.47104(1.47060)
トリクロルエチレン	86.9~87.0	1.44753(1.4514)
酢酸エチル	77.1	0.88825(0.90455) ^a
アセトン	56.3	0.78315(0.78508) ^a

カッコ内は文献値、a は 25.0°C の値

* 宮崎大学工学部工業化学教室(宮崎市西丸山町 118)
Faculty of Engineering, Miyazaki University

は、ヨウ素価 134.9 (ハヌス法)、ケン化価 189.6、酸価 0.01、 n_D^{20} 1.4755 のものである。溶媒は無極性のものとして、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、四塩化炭素、1,2-二塩化エタン、1,1,2,2-四塩化エタン、および二硫化炭素を、極性のあるものとしてクロロホルム、トリクロルエチレン、酢酸エチル、およびアセトンを使用した。これらの溶媒は常法に従って精製した¹⁷⁾。そしてその物理的性質は表-1 に示すとおりである。

また密度測定基準となる水は、電導度用水の製法に従って作り、使用に当っては煮沸して溶存空気を除いた。

4. 測定結果

測定の結果を表-2~表-12、ならびに図-1 に示す。これらの諸表中大豆油の比容が異なっているのは、保存中にそれが変化したためである。しかし比容以外の諸特数にはその変化がほとんど認められなかった。比容の実測値はそれぞれ 3 個の比重ビンによる測定値の平均であり、測定誤差は有効数字の最後から 2 桁目で 2 以下、測定温度はすべて $30.0 \pm 0.001^\circ\text{C}$ である。

表-2 大豆油—ベンゼン系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	1.151198	1.151198	0.000000
0.04962	1.148564	1.148344	+0.000220
0.21277	1.139472	1.138959	+0.000513
0.35844	1.131181	1.130580	+0.000601
0.54305	1.120594	1.119961	+0.000633
0.75531	1.108226	1.107752	+0.000474
0.84863	1.102722	1.102384	+0.000338
0.91026	1.099038	1.098839	+0.000190
1.00000	1.093677	1.093677	0.000000

表-3 大豆油—シクロヘキサン系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	1.299926	1.299926	0.000000
0.10745	1.278232	1.277814	+0.000418
0.20186	1.259028	1.258387	+0.000641
0.40795	1.216827	1.215976	+0.000851
0.60173	1.176973	1.176099	+0.000874
0.87159	1.120932	1.120566	+0.000366
1.00000	1.094142	1.094142	0.000000

表-4 大豆油—*n*-ヘキサン系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	1.536247	1.536247	0.000000
0.09904	1.488645	1.492411	-0.003766

0.19615	1.452400	1.459429	-0.007029
0.31592	1.387719	1.396417	-0.008698
0.39022	1.354428	1.363531	-0.009103
0.52307	1.295629	1.304731	-0.009102
0.60626	1.259046	1.267910	-0.008864
0.75302	1.196244	1.202952	-0.006708
0.85741	1.152000	1.156748	-0.004748
0.93809	1.118729	1.121038	-0.002309
1.00000	1.093636	1.093636	0.000000

表-5 大豆油—四塩化炭素系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	0.634464	0.634464	0.000000
0.06384	0.663310	0.663796	-0.000486
0.12135	0.689375	0.690221	-0.000846
0.18967	0.720453	0.721612	-0.001159
0.32732	0.783350	0.784858	-0.001508
0.49816	0.861737	0.863354	-0.001617
0.58711	0.902625	0.904224	-0.001599
0.79197	0.997293	0.998351	-0.001058
0.91129	1.052677	1.053175	-0.000498
0.95815	1.074399	1.074706	-0.000307
1.00000	1.093935	1.093935	0.000000

表-6 大豆油—1,2-二塩化エタン系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	0.806153	0.806153	0.000000
0.09652	0.835269	0.833948	+0.001321
0.21324	0.869978	0.867560	+0.002418
0.38633	0.920669	0.917406	+0.003263
0.51777	0.958613	0.955256	+0.003357
0.73385	1.019972	1.017481	+0.002491
0.87610	1.059780	1.058445	+0.001335
1.00000	1.094125	1.094125	0.000000

表-7 大豆油—1,1,2,2-四塩化エタン系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	0.633014	0.633014	0.000000
0.13865	0.696218	0.696944	-0.000726
0.25164	0.747906	0.749042	-0.001136
0.36532	0.800146	0.801458	-0.001312
0.51010	0.866818	0.868214	-0.001396
0.80991	1.005607	1.006452	-0.000845
1.00000	1.094100	1.094100	0.000000

表-8 大豆油一二硫化炭素系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	0.80192	0.80192	0.00000
0.12912	0.84167	0.83959	+0.00208
0.23327	0.87358	0.86997	+0.00361
0.40139	0.92342	0.91901	+0.00441
0.58267	0.97648	0.97190	+0.00458
0.74063	1.02167	1.01798	+0.00369
0.86654	1.05725	1.05470	+0.00255
1.00000	1.093631	1.093631	0.000000

表-9 大豆油一クロロホルム系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	0.679791	0.679791	0.000000
0.09263	0.717337	0.718148	-0.000811
0.14776	0.739697	0.740976	-0.001279
0.20549	0.763417	0.764881	-0.001464
0.29202	0.798913	0.800712	-0.001799
0.44504	0.861972	0.864075	-0.002103
0.55327	0.906883	0.908891	-0.002008
0.66325	0.952618	0.954432	-0.001814
0.83990	1.026374	1.027580	-0.001206
0.91101	1.056251	1.057026	-0.000775
1.00000	1.093875	1.093875	-0.000000

表-10 大豆油一トリクロルエチレン系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	0.690833	0.690833	0.000000
0.14816	0.749718	0.750569	-0.000851
0.25769	0.793436	0.794730	-0.001294
0.50420	0.892482	0.894119	-0.001637
0.59118	0.927580	0.929188	-0.001608
0.76930	0.999739	1.001008	-0.001269
0.84978	1.034370	1.033452	-0.000918
1.00000	1.094019	1.094019	0.000000

表-11 大豆油一酢酸エチル系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	1.125808	1.125808	0.000000
0.13625	1.122102	1.121471	+0.000631

0.29836	1.117445	1.116310	+0.001135
0.49017	1.111570	1.110204	+0.001366
0.64983	1.106403	1.105121	+0.001282
0.81230	1.100873	1.099949	+0.000924
1.00000	1.093974	1.093974	0.000000

表-12 大豆油一アセトン系混合容積 (30.0°C)

大豆油 重量分率 w	比容積 (実測値) $V(\text{cm}^3/\text{g})$	理想溶液 の比容積 $V^i(\text{cm}^3/\text{g})$	混合に伴う 容積変化 $\Delta_m V(\text{cm}^3/\text{g})$
0.00000	1.276839	1.276839	0.000000
0.20236	1.239545	1.239766	-0.000221
0.37242	1.208053	1.208611	-0.000558
0.57649	1.170553	1.171225	-0.000672
0.77936	1.132573	1.134059	-0.000486
1.00000	1.093636	1.093636	0.000000

5. 考 察

混合溶液に関する理論はおよそつぎの二つに分類することができる。第一は格子模型による理論で、Hildebrand¹⁸⁾によって提出され、Fowler や Guggenheim^{19), 20)}によって発展したいわゆる正則溶液の理論がこれである。第二は格子模型によらない理論で、Longuet-Higgins の conformal solution²¹⁾ や、Prigogine の cell 模型²²⁾によるものである。これらの理論はいずれも、分子間ポテンシャルを分子間距離の関数として与えて分配関数を計算するものであるから、第一の格子模型の理論よりある点では進んでいるが、それでもなお実験と満足な一致を示すに至っていない。特に油脂のような複雑な分子を成分に持つ溶液では、その理論的取扱いはなほだ困難となるのでここでは簡単な考察を行なうに止める。

さて、本実験で得た $\Delta_m V$ の値と、Jhonston¹⁾, Magne, Skau^{9), 10), 11), 12)}によって得られた値を比較のために図-2~図-5に示す。文献より引用した値は、本実験と溶媒が同じでかつ測定温度ならびに油脂の性質が似かよった系のみを選んだ。

図-1からわかるように、 $\Delta_m V$ が極大または極小になる点は Skau, Magne らが指摘したとおり¹²⁾、重量分率でほぼ0.5の点にあって著しく片寄ることはないのであるが、必ずしも中央に近く、またそこを中心とする放物線にもなっていない。しかし、概略的にいえば、Skau らの指摘は正しいのであって、これはつぎのように考えればよからう。すなわち、いま溶液は準格子模型を作り、油脂と溶媒とはそれぞれその格子点を占めるとする。そしてそれらの分子容の比を r とし、溶媒分子1個が一つの格子点を占めるとき、油脂分子1個は r 個の格子点を占めるとする。さらに、各格子点における cell

の自由体積の増減が、油脂と溶媒とを混合したとき、それらに配分される格子点の割合に従うものとするれば、分子間に特別に強い力が作用せず、かつそれらの密度があまり変わらない限り、 $\Delta_m V$ の極値は重量率でほぼ 0.5 の点にくるであろう。

このような仮定は、混合される両分子の性質が似ていて、その大きさだけが異なるときに満足さるべきものと思われる。たとえば van der Waals は炭素数の異なった二種の飽和炭化水素を混合して $\Delta_m V$ を測定した²³⁾が、 $\Delta_m V$ を重量分率として計算しなおせば、その極値はほぼ中央にくるようになる。しかし、油脂-溶媒系の場合は、かりに溶媒が無極性であっても、油脂が極性を持っており、また溶液の成分分子相互の性質が異なるから、上の仮定からはずれて $\Delta_m V$ の極値が中央からずれると想像される。また特に極性の大きい溶媒、たとえばクロロホルム、トリクロルエチレン、アセトンなどを使ったときは、極値が中央からずれる傾向はさらに大きいと考えられるのであるが、実験の結果は予想と異なって極端なずれは見られない。これは、このような系においては油脂の極性はあまり問題とならず、油脂と溶媒分子との間の交渉は、主として油脂のアルキル部と溶媒との間で行な

われることを意味するものと考えられる。つまり溶液中のおおのこの格子点は、1 個ずつの溶媒分子と、 $1/r$ 個ずつの油脂分子とで占められるという上の仮定が、ほぼ満足されていることを示すものであろう。

このことはまたつぎのような事実からもいうことができる。すなわち、油脂および溶媒の相対偏比容積 $4/V_1$, $4/V_2$ を、それぞれ油脂分率 $w=0$ および $w=1$ の点において計算すれば、これは油脂または溶媒 1g が同種分子同志の結合から完全に切り離されて、他の分子から取り囲まれたときの容積変化量を示すものであって、溶媒の種類を問わずこの一対の値はほとんど相等しい。すなわち油脂と溶媒との間に重量においてほぼ 1:1 の当量関係の存在することを意味する。ただし、これらの議論は常に油脂と溶媒との密度の差異を考慮して行なうべきであって、これを考えれば、この当量関係は重量よりもむしろ容積について成立すべきものと推察される。

しかしそれぞれなお完全には説明できない点があるのであって、この現象を説明するためには、上の仮定を少し変更するとともに、混合溶液中における分子の充てん状態、つまり隣接格子点の数が油脂の濃度とともに変ることや、また油脂分子がある連続した構造を持ったものであるなどの効果を入れて考える必要があろう。

つぎに $\Delta_m V$ の値は、溶媒の種類によって正または負の種々な値をとるが、概略的にいえば、油脂を無極性溶媒と混合すれば膨張し、極性溶媒と混合すれば収縮する。しかしいずれの場合も例外があつて、四塩化炭素、四塩化エタン、 n -ヘキサンの場合には無極性であっても収縮し、酢酸エチルは極性溶媒であっても膨張している。

一般的にいえば、混合に伴う容積変化 $\Delta_m V$ は、エネルギー変化、つまり混合熱の符号と大きさに支配される。すなわち、二種の液体が混合されて均一な溶液を作るとき、異種分子間の結合エネルギーが、成分分子同志の間の結合エネルギーの平均値より大であれば、混合に際してエネルギーを放出し、より安定な溶液となると同時に、分子間距離も成分が単独に存在するときより小となるであろう。逆に混合に際して熱を吸収するような系では分子間距離も増大するであろうから、発熱と収縮、吸熱と膨張とが相伴うことになる。

たとえば、ベンゼンと四塩化炭素とはともに無極性で、かつその形が球に近く、さらに分子容がほとんど相等しいにもかかわらず、大豆油をベンゼンと混合すれば膨張し、四塩化炭素と混合すれば収縮する。これは両者の場合の混合熱の符号が異なるからであって、前者の場合では吸熱であり、後者のときは発熱である²⁾からにはかならない。

ここで興味のあることは、大豆油を n -ヘキサンと混合したときの容積変化である。この系の混合熱は、大

図-1 大豆油-溶媒系の混合に伴う容積変化 (30.0°C)

●大豆油—ベンゼン系 (30.0°C) (本実験)
○綿実油—ベンゼン系 (25°C) (文献12)

図-2 大豆油—ベンゼン, 綿実油—ベンゼン系混合容積

●大豆油—アセトン系 (30.0°C) (本実験)
○綿実油—アセトン系 (25°C) (文献9)

図-3 大豆油—アセトン, 綿実油—アセトン系混合容積

●大豆油—トリクロロエチレン系 (30.0°C) (本実験)
○大豆油—トリクロロエチレン系 (25°C) (文献1)
⊕粗綿実油—トリクロロエチレン系 (30°C) (文献10)

図-4 大豆油—トリクロロエチレン, 粗綿実油—トリクロロエチレン系混合容積

豆油—ベンゼン系とはほぼ同じ程度のわずかな吸熱であるにもかかわらず²³⁾, $\Delta_m V$ は負で, しかも異常に大きな値を示す。Skau ら¹²⁾ も n -ペンタンから n -デカンに至る直鎖状炭化水素と油脂との混合容積の変化を, 10~60°C の範囲で測定して, 炭素数が少ないほど, また温度が高いほど収縮量が多いことを指摘した。したがって溶媒の炭素数がさらに多ければ, これと逆に膨張を起すことが想像されるのであるが, 事実 30.0°C において大豆油と流動パラフィンとを同重量ずつ混合すれば 0.000073 cm³/g

●大豆油— n -ヘキサン系 (30.0°C) (本実験)
○大豆油—Skelysolve B 系 (25°C) (文献9)
⊕大豆油— n -ヘキサン系 (25°C) (文献1)

図-5 大豆油— n -ヘキサン系混合容積

の容積膨張を示すのがみられた。

油脂—炭化水素系と同じような現象は, これまで漠然と理想溶液を作ると考えられていた, 炭素数の異なった二種の直鎖炭化水素の混合系においても見られるのであって, 混合される二種の炭化水素の炭素数の差が大きいほど吸熱が大きく^{24), 25)}, かつ大きな容積収縮を示す²³⁾。たとえば, n -ヘキサン— n -ヘキサデカン系の 20°C における混合熱の値は Brønsted が測定しているが²⁴⁾, これから重量分率 0.5 における値を推定すれば, 0.19 cal/g の吸熱であって, また同じ温度および濃度における混合容積は, van der Waals²³⁾ の測定から 0.00042 cm³/g の収縮を示すことがわかる。

van der Waals は, このような直鎖炭化水素の二成分等モル混合溶液の容積変化 $\Delta_m V_{w=0.5}$ が, つぎの実験式で与えられることを示した²³⁾。

$$\Delta_m V_{w=0.5} = k \left(\frac{1}{K_1 + 1} - \frac{1}{K_2 + 1} \right)^2$$

ここで k は温度のみに関する定数, K_1, K_2 はそれぞれ成分の炭素原子数である。

いま, この式を使って, n -ヘキサン— n -オクタデカン系の $\Delta_m V_{w=0.5}$ を求め, さらにこれから等重量混合溶液の 30°C における $\Delta_m V$ の値を推定すれば, この系は 0.008 cm³/g の収縮を示すことになる。大豆油が主として C₁₈ 脂肪酸のグリセリドであることを考えれば, 大豆油— n -ヘキサン系について本実験で得られた重量分率 0.5 の点における容積収縮量 0.0092 cm³/g と, 上記の推定値 0.008 cm³/g との一致は偶然のことであるとは思われない。両者間の約 10% の差は, 油脂がグリセリド

でありかつ不飽和結合を持つなどのことによるものと考えれば、油脂と直鎖炭化水素とからなる混合溶液の場合も、油脂分子が溶媒分子との間に行なう交渉は、もっぱら油脂のアルキル部が主役を演じているものとしてよからう。

Hildebrand¹⁸⁾ や Longuet-Higgins²¹⁾ によれば、混合に伴う容積変化 $\Delta_m V$ は、成分の圧縮率 κ の関数として与えられる。これは容積が内部エネルギーの圧力に関する偏微係数で与えられることに由来する。したがって一般に、 $\Delta_m V$ はつぎのように書くことができる。

$$\Delta_m V = A + B \kappa$$

ここで A , B はそれぞれ濃度、圧力、温度などを含む関数であるが、いまかりにこれらを一定とすれば、 $\Delta_m V$ は κ に比例することとなる。溶媒の圧縮率の信頼できる値は少ないが、直鎖炭化水素については van der Waals が、比熱、膨張係数、密度および音速度から 20°C に

図-6 油脂-直鎖炭化素系の混合に伴う容積変化と、溶媒の圧縮率との関係

ける κ の値と $d\kappa/dT$ とを計算している²⁵⁾。これを用いて各温度における κ を計算し、一方 Skau らの $w=0.5$ における $\Delta_m V$ の値とから、両者の関係を示したのが図-6 であって、上式の関係がよく満足されていることがわかる。図中 C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} などと示したのは、油脂の溶媒がそれぞれ n -ヘキサン, n -ヘプタン, n -オクタン, n -デカンであることを意味する。同一溶媒であっても、温度が上昇すれば圧縮率が増加するから、 $\Delta_m V$ もそれにつれて増加するようすが見られる。しかし κ はほぼ温度の一次関数と考えてよいにもかかわらず、同一溶媒についての κ と $\Delta_m V$ とが直線関係を示さないのは、温度の上昇に伴って溶液中の分子の運動が激しくなり、そのために混合の状態が変化するためであろうと考

えられる。

また大豆油を四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルムなどと混合すれば、この順序で混合熱が大となっていて、大豆油-クロロホルム系は大豆油-四塩化炭素系の約 8 倍の発熱を示す³⁾。それにもかかわらず、これらの $\Delta_m V$ の値はほとんど等しく、最大約 20% の差しか見られないで、容積の収縮には混合熱と異なったある限度のあることを思わせる。すなわち異種分子間の結合力に比例して分子間距離は小さくならないのであってこれも炭化水素のときと同様に、溶媒の圧縮率によるものであると考えられる。トリクロロエチレンについての圧縮率の値は見当たらないが、四塩化炭素およびクロロホルムの圧縮率は 20°C においてそれぞれ 1.04 および $0.95 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ であって²⁶⁾、両者の値はほぼ相等しいので、これらの場合の容積の収縮がほぼ同じ大きさになるものと考えてよいと思われる。

最後に本研究を行なうに当って常に御指導御鞭撻下さった宮崎大学工学部宮崎一教授、ならびに九州大学工学部坂井渡教授に厚く御礼申上げる。

(昭和 33 年 3 月 10 日受理)

文 献

- 1) H.F. Jhonstone, I.H. Spoor, W.H. Goss, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 832 (1940)
- 2) G. Gee, W.J.C. Orr, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 507 (1946)
- 3) 草野, 本誌, **7**, 406 (1958)
- 4) E.F. Pollard, H.F.L. Vix, E.A. Gastrock, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 1022 (1945)
- 5) A.S. Smith, F.J. Wechter, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 381 (1950)
- 6) A.S. Smith, *ibid.*, **28**, 356 (1951)
- 7) A.S. Smith, B. Florence, *ibid.*, **28**, 360 (1951)
- 8) 草野, 宮崎, 日化第 10 年会講演 (昭 32)
- 9) F.C. Magne, E.L. Skau, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 1097 (1945)
- 10) F.C. Magne, E.J. Huges, E.L. Skau, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 552 (1950)
- 11) F.C. Magne, R.L. Durr, E.L. Skau, *ibid.*, **30**, 8 (1953)
- 12) E.L. Skau, F.C. Magne, R.R. Mod, R.L. Durr, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1043 (1955)
- 13) 宮崎, 工業化学会第 46 年会 (昭 18); 日化第 2 年会 (昭 24)
- 14) L.K. Alnord, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 81 (1953)
- 15) International Critical Table, **Vol. III** (1923); Weissberger, "Technique of Organic Chemistry", **Vol. I** Physical Method part 1 (1952)
- 16) 草野, 宮崎大学工学部研究報告, **4**, (昭 33)

- 17) Weissberger, "Technique of Organic Chemistry", **VII**; "Organic Solvents" (1955); 桑田, "溶剤", 丸善 (昭26)
- 18) J.H. Hildebrand, R.L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes" (1950); J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 66 (1929)
- 19) R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics" (1939), (1956)
- 20) E.A. Guggenheim, "Mixtures" (1952)
- 21) H.C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc., A* **205**, 247 (1952)
- 22) I. Prigogine, A. Bellemans, *Discussion of Faraday Soc.*, No.15, 80 (1953); I. Prigogine, A. Bellemans, A. Englert-Chwoles, *J. Chem. Phys.*, **24**, 518 (1956)
- 23) J.H. van der Waals, 私信; *Rec. trav. chim.*, **77**, 53 (1958)
- 24) J.N. Brønsted, J. Koefoed, *Kgl. Danske Vid. Selsk.*, **22**, No.17,1 (1946)
- 25) J.H. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 916 (1956)
- 26) 芝, "物理常数表", 岩波書店 (昭23)

油脂と溶媒との混合熱

草 野 一 仁*

Heats of Mixing of Fatty Oil with Various Solvents.

Kazuhito KUSANO

1. 緒 言

油脂と溶媒とよなる系の示す物理化学的諸性質の測定は、単に学問上のみならず、工業上においても重要な基礎的数値を与えるものであるにもかかわらず、従来研究の最も手薄な部門であった。なかでも混合熱の測定は、混合溶液の蒸気圧の測定とともに、系の熱力学的特性を決定する上に必要欠くべからざるものであるが、わずかに一、二の報告があるに過ぎない。たとえば Jhonstone¹⁾ は大豆油を各種の溶媒と等重量ずつ混合して、そのときの温度変化を定性的に調べ、また Ferry²⁾ はオリーブ油—ベンゼン系の混合熱を 16°C において 3つの濃度で測定して、その希釈熱 ΔH_0 が

$$\Delta H_0 = 250 v^2 \text{ cal/mol}$$

で与えられることを示した。ここで v はオリーブ油の容積分率である。

著者は油脂抽出工業における基礎数値を得るとともに、油脂—溶媒系の熱力学的特性を明らかにする目的で、油脂を各種の溶媒と混合したときの混合熱を、30.0°Cにおいて全濃度範囲にわたって精密に測定したので、その結果について報告する。

2. 実験装置

熱量計としてはジュワービンを使い、恒温および断熱熱量計として両用できるものを考案した。すなわち恒温熱量計は 図-1 に示すように、内径 6 cm, 深さ 15 cm,

内容約 400 cc のジュワービンに、ピペット、電熱器、カキマゼ機および示差熱電対を取り付けたものである。そのフタはジュワービンとスリ合ワセになっていて、その内部はジュワービンと同様に銀メッキしてのち真空にしてある。ピペットは測定を始める前に混合すべき液体のいずれか一方を入れておくもので、0.2 mm 厚の銅板から作った縦長のドーナツ型、内容約 90 cc のもので、上下に径 2.5 mm の銅管が付けてある。ピペットの外側には 0.32 mm DSC マンガン線線長を約 5 m 無誘導に巻いてこれを電熱器の電熱線とする。電熱線の両端にはそれぞれ電圧および電流導線を銀ロウ付けし、これらにはベークライトワニス塗ったのち 160°C で焼き付けて、電気的に絶縁した。電圧および電流導線は熱量計のフタを通して外部へ導くが、導線を通して熱量計中に熱が出入するのを防ぐために、これらにビニル管をかぶせて恒温ソウ中を通してから計測器へ導いた。

カキマゼ機はガラス製プロペラ型、翼幅 8 mm, 翼長 20 mm のものを 45° にひねったもので、注射筒型スリ合ワセでフタを貫いている。プロペラはピペットを熱量計内に納めたとき、ピペットの下端にくるように取り付け、かつ液を吸上げる方向に回転した。したがって液はピペットの中央部を上昇し、その外側とジュワービンの間を下降するから、液はよくかきまぜられ、ピペットの温度を速かに一様にする。またカキマゼ速度が 150 rpm 以下ではジュール熱の影響は見られなかった。したがって測定の場合は通常この速度でかきまぜたが、高濃度溶液を取り扱う場合、すなわち油脂中に少量の溶媒を加えるときは、混合の不均一が起るのを防ぐために、特にカ

* 宮崎大学工学部工業化学教室 (宮崎市西丸山町)
Faculty of Engineering, Miyazaki University.