特集 — 生体関連物質と水溶液の高圧力科学 —

典型的な物質の高圧溶解挙動

High-Pressure Solubility of Two Typical Compounds

澤村 精治

Seiji SAWAMURA

High-pressure solubility of sodium chloride in water and fullerene C_{60} in toluene, two typical pairs of solute and solvent, was measured. Bird's-eye views of their solubility-pressure-temperature surfaces are shown. Each view consists of two surfaces of non-solvate and solvate solutes; $NaCl$ and $NaCl \cdot 2H_2O$, and C_{60} and $C_{60} \cdot 2C_6H_5CH_3$, respectively. Their high-pressure phenomena are thermodynamically discussed.

[solubility, pressure, sodium chloride, fullerene]

1. はじめに

溶解度は不均一系を取り扱う場合の基本物性の一つである。これまでに塩化アンモニウムや塩化セシウム等の無機電解質[1-4] およびアルキルベンゼンやアミノ酸等の有機化合物[5-12] など種々の化合物の高圧溶解度を測定してきた[13, 14]。特にアルキルベンゼン、ナフタレンといった疎水性物質では、水中への溶解度が小さいため溶液密度の濃度勾配から部分モル体積を見積もるといった一般的な手法を用いることができない。こういった場合、溶解度の圧力勾配から熱力学的に見積もるのが唯一の方法であるということで、高圧溶解度の重要性を示してきた[15]。その結果、ナフタレン、アントラセン等の疎水性物質の疎水性水和に伴う体積変化は正になることを示し、Kauzmann (1959)[16] 以来当然のごとく言われてきた「疎水性水和に伴う体積変化は負である」というのは一面しか見ていないことを明らかにしてきた[6, 17]。

今回は、難しい話は抜きにして「こんな物質の高圧溶解度ぐらい教科書にあってしかるべき」という典型的な物質の高圧溶解度として、塩化ナトリウム[18] とフラーレン C_{60} [19] の高圧溶解度を紹介する。

2. 水中の塩化ナトリウムの高圧溶解度

塩化ナトリウムの水への溶解度は、溶解現象の教材として小学校でもとりあげられ、高等学校では、溶解度-温度曲線が教科書に掲載されている。高圧の研究に従事する立場からは、溶解度-温度曲線ではなく溶解度-温度-圧力曲面という立体的なイメージで溶解度をとらえてほしいが、如何せんこれまで塩化ナトリウムの溶解度曲面は知られていなかった。

塩化ナトリウム+水 2 成分系の常圧における溶解度は 100 例を越えるほど多数の報告が有り[20]、溶解度に関するもっとも典型的な溶質と溶媒の例であろう。Fig. 1 は 3 MPa を越える高圧下での測定例をまとめたものである。この中で 50 MPa を越える測定は No. 2-5 の 4 報であるが、これらは 100 年も前に測定されたものである。当時としては 50 MPa という高圧を、溶解平衡になるまで長時間維持するなど、大変な実験であったと想像される。その後、約 100 年の間、誰も測定しなかった事になり、高圧力の研究に関わる者として少し残念である。代わりに溶液と溶質の密度からの熱力学的な推測がいくつか行われている[21, 22]。今回の測定では、結晶水を持った $NaCl \cdot 2H_2O$ の高圧溶解度も合わせて測定した。

高圧溶解度の測定には、前報[14] で紹介したバルブ付き円筒型高圧容器を用いた。この容器の中に塩

化ナトリウムと水、さらに攪拌用のテフロン球を入れ、恒温水槽中のシーソーにのせて攪拌し、飽和溶液を調製した。一定時間攪拌後、高圧容器内の圧力を維持しつつ、バルブを少しゆるめて試料を取り出し、乾燥重量法で濃度を見積もった。Fig. 2 は溶解平衡に到達するまでの試料濃度の経時変化を示したものである。おおよそ1日経過すると溶解平衡に到

Fig. 1. Diagram of solubility data of sodium chloride in water ($p > 3$ MPa). (1) Möller (1862)[23]; (2) Von Stackelberg (1896)[24]; (3) Cohen & Sinnige (1910)[25]; (4) Sill (1916)[26]; (5) Adams & Hall (1931)[27]; (6) Keevil (1942)[28]; (7) Olander & Liander (1950)[29]; (8) Bischoff, *et al.* (1986)[30]; (9) our work[18].

Fig. 2. Time course of the concentration of sodium chloride in water phase in the pressure vessel during mixing[18].

達していることがわかる。ただし後述するように $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の安定領域で、 NaCl 結晶を用いて溶解平衡を調べると（あるいはその逆）、溶解平衡に長時間を要し、溶解平衡の見極めが難しくなる場合がある。このことが一般に相境界線付近の溶解度測定を困難にしている。

Fig. 3 に得られた溶解度の温度－圧力曲面を示す。高温側が NaCl 、低温側が $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解度曲面である。それぞれの曲面は (1), (2) 式でフィッ

Fig. 3. Solubility of sodium chloride in water[31].

Fig. 4. Logarithm of relative solubility of sodium chloride in water. ●, our work[18]; ○, Cohen and Sinnige[25] at 297.2 K; △, Sill[26] at 298.15 K; □, Adams & Hall[27] at 303.08 K; ▽, Von Stackelberg[24] at 291.7 K.

トされた。測定値の対数の標準偏差 $\sigma(\ln m_{\text{sat}})$ は NaCl で 0.08%, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で 0.14% である ($\sigma(\ln m_{\text{sat}}) = \sqrt{\Sigma(\Delta \ln m_{\text{sat}})^2/(N-1)}$, N はデータ数)。

$$\begin{aligned} \text{NaCl: } \ln[m_{\text{sat}}(p, T)/(\text{mol kg}^{-1})] = & 2.86623 \\ & -571.361/(T/\text{K}) + 77128/(T/\text{K})^2 + 4.0479 \\ & \times 10^{-4}(p/\text{MPa}) - 7.445 \times 10^{-7}(p/\text{MPa})^2 \\ & + 6.209 \times 10^{-10}(p/\text{MPa})^3 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O: } \ln[m_{\text{sat}}(p, T)/(\text{mol kg}^{-1})] = & 5.35183 - 1366.040/(T/\text{K}) \\ & + 108664/(T/\text{K})^2 + [0.010331 - 5.8869(T/\text{K})^{-1} \\ & + 831.7(T/\text{K})^{-2}](p/\text{MPa}) \end{aligned} \quad (2)$$

Fig. 4 は NaCl (無水物) の溶解度の対数を常圧で規格して、プロットしてある。実線は (1) 式を用いて引かれており、これは温度に依存しない。Cohen と Sinnige[25] による値と Adams と Hall[27] による値は 50 MPa までは我々の値とよく一致しているが、それ以上の高圧側では我々の値より少し小さい (150 MPa で 0.8% 程度)。この差は当時の長時間高圧力を維持することの技術的困難さによるものかもしれない。

溶解度の対数の圧力係数 $\theta_p \equiv (\partial \ln m_{\text{sat}}/\partial p)_T$ は熱力学的に (3) 式のように表される[2]。

$$\theta_p = -[\Delta V/(2RTf_\pm)][A/(A - nm_{\text{sat}})] \quad (3)$$

ここで A は水の物質量で 55.51 mol, n は水和結晶 1 mol あたりの結晶水の数で, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合 $n = 2$ である。

$$f_\pm \equiv 1 + (\partial \ln \gamma_\pm / \partial m)_T \quad (4)$$

$\gamma_\pm$ はイオンの平均活量係数である。また ΔV は溶解に伴う体積変化で、(5) 式に示すように飽和濃度での溶質の部分モル体積 V_{sat} と結晶のモル体積 V_c の差である。

$$\Delta V = V_{\text{sat}} - V_c \quad (5)$$

それぞれの物性値を文献から引用して常圧での θ_p 値を見積もると、NaCl で $(3.82 \pm 0.25) \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.10 MPa, 273.2 K) で $-(0.94 \pm 0.47) \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ が見積もられ、(1), (2) 式からの実測値 $(4.05 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ と $-(0.74 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ に近い。

3. トルエン中のフラーレン C_{60} の高圧溶解度

フラーレン C_{60} は 1984 年に発見された物質であり、当然それ以前には溶解度データは存在しない。合成されたフラーレンの精製 (再結晶) あるいはフラーレンの反応溶媒の調査として、これまでに数十種の溶媒で溶解度が調べられている。その結果を見ると、常圧室温で、最もよく溶かす溶媒メチルナフタレン類でも 3% しか溶かさない。ヘキサン中では 0.005%, トルエン中ではその中間の 0.3% である[31]。一方で 100 MPa を超える高圧下での溶解度データは、知る限り今回紹介するトルエン[19] と前報[12] のヘキサン中のみである。

フラーレン C_{60} の分子構造が球形に近いことから、その結晶構造は室温で面心立方格子 (260 K 以下では格子上的分子回転が止まって単純立方格子) であり[32], 分子性結晶の溶解析出のメカニズムを調べる上でのモデル分子にとらえても良さそうである。ところが溶媒が共存すると溶媒と結晶を形成することが多数の溶媒中で知られることとなり、無溶媒と結晶の溶解度は高温側でのみ測定可能である。因みに、この無溶媒と結晶の溶解度は温度の上昇とともに減少し、これまで分子性結晶で一般に知られていた傾向 (温度の上昇に伴う溶解度の増加) とは逆の傾向であることが明らかになった[33]。

我々は以前の論文で、298.2 K でのヘキサン中では、400 MPa の加圧で常圧のおよそ 10 倍も増加することを報告した。このフラーレン C_{60} の溶解度の加圧による増加は、これまでの常識からすると異常な現象である。イオン性結晶のような特別な溶質溶媒間相互作用を持たない分子性結晶 (たとえばナフタレンやアントラセン) の溶解度は、加圧とともに減少する[12]。これは一般に液体より固体中の方が分子の占有体積が小さいことから熱力学的に類推されることである。今回は、ヘキサンより一般的な再結晶溶媒であるトルエン中のフラーレン C_{60} の溶解度を温度と圧力の関数として測定した。

高圧溶解度の測定には SUS630 製のクランプ式高圧光学セルを用いた[14]。このセル中にトルエン、フラーレン C_{60} と攪拌子を入れ、セルをシーソーにのせて攪拌した。セル中の溶液の吸光度の経時変化を Fig. 5 に示した。溶解平衡に到達した時点でさらに加圧して、攪拌と吸収スペクトルの測定を続けた。Fig. 5 で $t = 200 \text{ hr}$ で 85 MPa に加圧した直後に吸光度が一旦急上昇急降下しているのは結晶の溶媒和

結晶への転移によるものである。この図から溶解平衡までにおよそ4日程度要することがわかる。溶解平衡時の吸光度から、吸光係数とセルの光路長の圧力依存性を補正して溶解度を見積もった[11]。

トルエン中のフラーレン C_{60} の溶解度 (x , モル分率) の圧力依存性を Fig. 6 に示す。二つの曲面からなり、固相転移の存在が確認できる。高温低压側曲面での溶解度の加圧による増加は、先にも述べたように、ナフタレンやアントラセンのような非極性分子の固体の溶解度[5, 6, 34] でこれまで一般に知られてきたこと (加圧による溶解度の減少) に比べて、逆の傾向である。なお、高温低压側が溶媒和していない結晶 ($C_{60}(\text{fcc})$) の溶解度で、低温高压側は溶媒和結晶 ($C_{60} \cdot 2 \text{ tol}$, tol : トルエン分子) と推定している (詳細は後述)。二つの溶解度曲面は標準偏差 $\sigma(\ln x) = 0.05$ で、(6), (7) 式でフィットできる。塩化ナトリウムの溶解度の場合の

Fig. 5. Time dependence of absorbance (A) of C_{60} in toluene in a clamp-typed optical cell at 278.2 K ($l = 540 \text{ nm}$)[19].

Fig. 6. Solubility- p - T surface of C_{60} in toluene[19].

$\sigma(\ln x) = 0.001$ に比べるとかなり再現性がよくない。また、これらの式の境界を常圧へ外挿すると 275 K 付近になるが、これも DSC の測定結果 285 K と少しずれている。測定方法の違いによるものか、結晶の状態の違いによるものか現在のところわからない。

$$C_{60} \cdot 2 \text{ tol: } \ln x = +5.087 - 9.913 \times 10^{-3}(p/\text{MPa}) - 21.294 \times 10^6(p/\text{MPa})^2 + [-3448 + 1.411(p/\text{MPa}) + 0.006835(p/\text{MPa})^2]/(T/\text{K}) \quad (6)$$

$$C_{60}: \ln x = -10.9612 + 943.88/(T/\text{K}) + [30.5/(T/\text{K}) - 0.0852](p/\text{MPa}) \quad (7)$$

トルエン中でのフラーレン C_{60} の溶解に伴うエンタルピー (ΔH) は、(8) 式を用いて溶解度の温度勾配から見積もることができる。

$$[\partial \ln x / \partial (1/T)]_p = -\Delta H/R \quad (8)$$

一方で、直接の熱測定からも見積もられており、それらを Fig. 7 にまとめた。また、溶解度の圧力勾配からは (9) 式によってトルエン中のフラーレン C_{60} の溶解に伴う体積変化 ΔV が見積もられる。

$$[\partial \ln x / \partial p]_T = -\Delta V/RT \quad (9)$$

これらの値も併せて Fig. 7 に示した。溶媒和していないフラーレン C_{60} は溶液中より嵩高くエンタルピー的に不安定であることがわかる。一方、溶媒和結晶の方は、コンパクトでエンタルピー的に安定であり、一般的に知られている分子性結晶の性質と同じである。

ナフタレンやアントラセンのような非極性分子固体の溶解度は一般に圧力とともに減少すると知られてきた[5, 6, 34]。熱力学的には、この現象は溶解に伴う体積変化が正の値であることを意味する。分子

Fig. 7. Scheme of ΔV and ΔH for dissolution of C_{60} in toluene at 298.2 K and 0.10 MPa[19]. a) Estimated from the x-ray data of $C_{60}(\text{fcc})$ [35] and $C_{60} \cdot 2 \text{ tol}$ [36], b) Ref.[37], c) Ref.[38], d) Ref.[39], e) Ref.[40], f) Ref.[41].

論的なイメージとしては、溶液中の溶質分子は、固体中に比べて、動き回れるスペースを確保している分、分子あたりの体積が大きいと見ると理解できる。これに反して、トルエンやヘキサン中の溶媒和していない C_{60} (fcc) 結晶の溶解度は、加圧とともに溶解度が増加した。すなわち結晶の方が嵩高いことを意味している。これは、溶媒分子に比べてフラーレン C_{60} の分子直径が大きいので、分子結晶中での隙間が相対的に大きい（溶液中では溶媒分子が C_{60} (fcc) 結晶の分子間の隙間に相当する空間にも溶媒が充填できるので小さい）ことによると考えられる。溶解エンタルピーが負であることも、溶液中に比べて、 C_{60} (fcc) 結晶のほうが C_{60} 分子の周囲の分子（結晶中では隣接した C_{60} 分子、溶液中では溶媒分子）との接触面積（または分子数）が少ないので分子間力が弱くなるためと理解されている。

トルエン他のいくつかの溶媒中でのフラーレン C_{60} の部分モル体積が Ruelle ら[42]により測定された。 C_{60} (fcc) 結晶のモル体積より小さいということが知られている。この事実は、溶解度が加圧によって上昇するという我々の測定結果を支持している。

4. おわりに

固体の溶解度の圧力勾配の符号は、(3), (9) 式に示すように溶解に伴う体積変化すなわち固体のモル体積と溶液中の部分モル体積の差に依存している。分子性結晶のように特別に強い相互作用を持たない分子では溶液中での熱運動により動き回れる分、溶液中の方が体積は大きい。従って溶解度は高压で減少するというのが基本的な高压溶解現象として理解されてきた。これに対して塩化ナトリウムの溶解度の加圧による増加は、溶液中のイオンの周囲の溶媒に対する電縮効果により、溶液中の部分モル体積の方が、結晶のモル体積より小さいため引き起こされると理解されてきた。新規物質フラーレンでは、これに、溶質と溶媒の分子サイズの違いの寄与も付け加える必要が有ることを示してきた。また Fig. 3 と Fig. 6 での溶解度の増加を見ると、塩化ナトリウムでは 10% 程度の変化であるが、フラーレン C_{60} では数百%の変化をとらえている。分子量が 720 という大きな分子の高压溶解度はこれまでに測定されたことがない。一方で医薬品はじめ化学物質の複雑化（分子量増加）が進んでいくと、溶媒に溶けにくくなり、再結晶溶媒、反応溶媒等の選択肢が狭くなっ

ていくことになる[43]。そういった時に高压溶媒は選択肢の一つとして考えても良さそうである。

参考文献

- [1] S. Sawamura, S. Yasuhara, S. Sugi, N. Egoshi: Bull. Chem. Soc. Japan, **66**, 2406 (1993).
- [2] S. Sawamura, T. Ishigami, N. Egoshi, M. Tsuchiya, Y. Taniguchi, K. Suzuki: High Pressure Res., **11**, 347 (1994).
- [3] S. Sawamura, N. Yoshimoto, Y. Taniguchi, Y. Yamaura: High Press. Res., **16**, 253 (1999).
- [4] H. Matsuo, Y. Koga, S. Sawamura: Fluid Phase Equilibria, **189**, 1 (2001).
- [5] S. Sawamura, M. Tsuchiya, T. Ishigami, Y. Taniguchi, K. Suzuki: J. Solution Chem., **22**, 727 (1993).
- [6] S. Sawamura: J. Solution Chem., **29**, 369 (2000).
- [7] Y. Suzuki, H. Matsuo, Y. Koga, K. Mukae, T. Kawakita, S. Sawamura: High Press. Res., **21**, 93 (2001).
- [8] H. Matsuo, Y. Suzuki, S. Sawamura: Fluid Phase Equilibria, **20**, 227 (2002).
- [9] S. Sawamura, K. Suzuki, Y. Taniguchi: J. Solution Chem., **16**, 649 (1987).
- [10] S. Sawamura, K. Kitamura, Y. Taniguchi: J. Phys. Chem., **93**, 4931 (1989).
- [11] S. Sawamura, K. Nagaoka, T. Machikawa: J. Phys. Chem. B, **105**, 2429 (2001).
- [12] S. Sawamura, N. Fujita: Chem. Phys. Lett., **299**, 177 (1999).
- [13] S. Sawamura: Pure Appl. Chem., **79**, 861 (2007).
- [14] 澤村精治, 松尾博史: 高圧力の科学と技術, **11**, 129 (2001).
- [15] 澤村精治: 高圧力の科学と技術, **13**, 157 (2003).
- [16] W. Kauzmann: Adv. Protein Chem., **14**, 1 (1959).
- [17] S. Sawamura: AIP Conf. Proc. (Amer. Inst. Phys.), **716**, 175 (2004).
- [18] S. Sawamura, N. Egoshi, Y. Setoguchi, H. Matsuo: Fluid Phase Equilibria, **254**, 158 (2007).
- [19] S. Sawamura, N. Fujita: Carbon, **45**, 965 (2007).
- [20] R. Choen-Adad, J.W. Lorimer: *Solubility Data Series* 47, (Pergamon Press, 1991), where the solubility which is evaluated based on many reference data is called "rounded value."
- [21] L.H. Adams: J. Am. Chem. Soc., **54**, 3769 (1931).
- [22] H. Gehlen, H. Dieter: Z. Physik. Chem., **196**, 258 (1950).
- [23] K. Möller: Ann. Phys. Chem., **117**, 386 (1862).
- [24] E.F. von Stackelberg: Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsleh., **20**, 337 (1896).
- [25] E. Cohen, K. Inouye, C. Euwen: Z. Phys. Chem., **75**, 257 (1910).
- [26] H. Sill: J. Am. Chem. Soc., **38**, 2632 (1916).

- [27] L.H. Adams, R.H. Hall: J. Wash. Acad. Soc., **21**, 183 (1931).
- [28] N.B. Keevil: J. Am. Chem. Soc., **64**, 841 (1942).
- [29] A. Olander, H. Liander: Acta Chim. Scand., **4**, 1437 (1950).
- [30] J.L. Bischoff, R.J. Rosenbauer, K.S. Pitzer: Geochim. Cosmochim. Acta., **50**, 1437 (1986).
- [31] M.T. Beck, G. Mandi: Fullerene Sci. Tech., **5**, 291 (1997).
- [32] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T. Matsuo: Proc. R. Soc. London. A, **442**, 129 (1993).
- [33] R.S. Ruoff, R. Malhotra, D.L. Huestis, D.S. Tse, D.C. Lorents: Nature, **362**, 140 (1993).
- [34] E.P. Doane, H.G. Drickamer: J. Phys. Chem. **59**, 454 (1955).
- [35] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T. Matsuo: Proc Roy Soc London A, **442**, 129 (1993).
- [36] M.V. Korobov, E.B. Stukalin, A.L. Mirakyan, I.S. Neretin, Y.L. Slovokhotov, A.V. Dzyabchenko, A.I. Ancharov, B.P. Tolochko: Carbon, **41**, 2743 (2003).
- [37] A.L. Smith, E. Walter, M.V. Korobov, O.L. Gurvich: J. Phys. Chem., **100**, 6775 (1996).
- [38] G. Olofsson, I. Wadsö, R.S. Ruoff: Proc. Sym. Recent Adv. Chem. Phys. Fullerenes and Related Matter, **3**, 17 (1996).
- [39] J. Yin, B.H. Wang, Z.F. Li, Y.M. Zhang, X.H. Zhou, Z.N. Gu: J. Chem. Thermodyn., **28**, 1145 (1996).
- [40] M.V. Korobov, A.L. Mirakyan, N.V. Avramenko, G. Olofsson, A.L. Smith, R.S. Ruoff: J. Phys. Chem. B, **103**, 1339 (1999).
- [41] M.H. Herbst, G.H.M. Dias, J.G. Magalhães, R.B. Tôrres, P.L.O. Volpe: J. Mol. Liq., **118**, 9 (2005).
- [42] P. Ruelle, A. Farina-Cuendet, U.W. Kesselring: J. Am. Chem. Soc., **118**, 1777 (1996).
- [43] J. Dressman, C. Reppas: Adv. Drug Delivery Rev., **59**, 531 (2007).

[2008 年 1 月 24 日受理]

© 2008 日本高圧力学会