会合およびそれに対する希釈剤効果の過剰体積からの考察

— トリ-*n*-オクチルアミンと低級脂肪酸系について —†

陳 福明・田中裕之・仲 勇治・大島栄次

東京工業大学 資源化学研究所††

トリ-*n*-オクチルアミン(TOA)と有機酸との会合状態およびそれに対する希釈剤の影響を明らかにするために、TOAと低級脂肪酸($C_1 \sim C_4$)の2成分系、およびTOA、酢酸と5種類の希釈剤の3成分系の過剰体積(v^E)を30°Cで測定した。会合モデルを用いて実測の v^E を用いて解析したところ、次のことが明らかになった。

- 1) TOA/低級脂肪酸2成分系の v^E の極小組成 $X_B^{\min}$ は酸の種類によって異なる。
- 2) 支配的会合種は $X_B^{\min}$ から推定され、その会合平衡定数は v^E と会合モデルを用いて求めることができる。
- 3) 希釈剤の会合に対する影響を検討するために3成分系の v^E からTOA/酢酸擬2成分系の v^E を定義した。このような擬2成分系の v^E の極小組成 $X_B^{\min}$ と希釈剤のアクセプター数の間には強い相関がある。

緒 言

近年、水溶液からの有機酸抽出のための効果的な抽剤として、脂肪族長鎖アルキルアミンが注目を集めている。アミンが塩基性であることから、有機酸は極めて容易にアミン相に抽出されることが予想される。しかし、アミンだけを抽剤として用いると、高粘度のため操作性が悪く、粘度を下げるため、また分配係数を大きくするため等の目的で、アミンに希釈剤を加えた混合溶媒が一般に使用される。既往の研究によれば、アミンと有機酸との会合が有機酸抽出機構に重要な役割を演じていることや、希釈剤がその抽出機構に影響し、分配係数を高くする場合があることなどが明らかにされている^{2,3,5)}。しかし、アミンと有機酸との会合形式、会合平衡定数、および会合への希釈剤の影響に関する研究はまだ不十分である。

小原ら³⁾は四塩化炭素中におけるトリ-*n*-オクチルアミン(以下TOAと略す)とジクロル酢酸との会合状態をIRとNMRスペクトルを用いて検討した。その結果、まずジクロル酢酸からアミンの窒素にプロトンが移動してイオンが形成され、さらに過剰の酸が存在すると、この過剰の酸とイオン対のジクロル酢酸イオンとの間で水素結合による多重体化が起こることが示されたが、この多重体化反応はジクロル酢酸3分子程度までであると推測された。Kohler F.ら⁴⁾らはトリエチルアミン/低級脂

肪酸2成分系を用い、NMRスペクトル、粘度、過剰体積等の物性への混合の影響を測定した。その何れの結果からもトリエチルアミンと低級脂肪酸との間に、主に1:1から1:3までの会合体が形成されると推定した。この研究結果から、上記の物性のうちどれか一つを選んで測定すれば、支配的会合を知ることができると考えられる。一方、これらの物性のうち過剰体積は測定が最も簡単であり、会合状態を示す物性として実用性が高いと思われる。

アミンと有機酸の会合状態の把握が完全でなくても、支配的会合種および会合平衡定数を予測することができれば、アミンを用いた有機酸の抽出プロセスの設計に非常に有用な情報を提供できると考えられる。また、支配的会合種および会合平衡定数に対する希釈剤の影響を明らかにすることにより、希釈剤の選択に指針を与えることができるであろう。

本研究はTOAと直鎖低級脂肪酸との会合状態および、TOAと酢酸との会合に対する希釈剤の影響を明らかにすることを目的として、30°CにおけるTOA/低級脂肪酸2成分系、およびTOA/酢酸/希釈剤3成分系の過剰体積を測定し、これらの実験結果から会合モデルを用いて、TOAとこれらの酸との支配的会合種を明らかにし、その会合平衡定数を求める。そして、TOAと酢酸とに異なる5種類の希釈剤を加えたとき、これらの希釈剤がTOAと酢酸との会合状態にどのような影響を与えるかを検討する。最後に希釈剤選定の手掛かりを得るため、会合に対する希釈剤の効果と希釈剤のアクセプター性と

† 1987年11月4日受理；化学工学協会第53年会(仙台，1988年4月)にて発表

†† 〒227 横浜市緑区長津田 4259

との関連性について検討を行う。

1. 実験と実験方法

測定する混合系 (a) TOA / 低級脂肪酸 2 成分系。ただし、低級脂肪酸として蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸を用いた。(b) TOA / 酢酸 / 希釈剤 3 成分系。ただし、希釈剤として *n*-ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、2-プロパノール、エタノールを用いた(以下同)。(c) 酢酸 / 希釈剤 2 成分系。(d) TOA / 希釈剤 2 成分系。ここで、(c) と (d) は (b) の 3 成分系データから TOA と酢酸の会合への希釈剤の影響を検討する場合に必要な補正データである。以上の全ての試薬は特級を使用した。

試料の混合 2 成分の場合は、所定の分率でそれぞれの成分を混合した。3 成分の場合は、まず体積比 1 : 1 の TOA / 希釈剤混合溶液 (d) を作り、この溶液の過剰体積を測定しておき、この混合溶液と酢酸をいくつかの分率で混合した。

過剰体積の測定 30°C の水槽中で 3 時間程度振とうしてから比重瓶で混合溶液の密度を測定した。混合溶液の過剰体積 v^E は Eq.(1) で計算される。

$$v^E = (X_B M_B + X_A M_A + X_D M_D) / \rho_{\text{mix}} - (X_B M_B / \rho_B + X_A M_A / \rho_A + X_D M_D / \rho_D) \quad (1)$$

ただし、添え字 B, A, D, mix はそれぞれ TOA, 低級脂肪酸, 希釈剤と混合溶液を表し, X はモル分率, M はモル質量, ρ は密度を表する。

2. TOA / 低級脂肪酸系の混合比による過剰体積変化

2.1 実験結果

TOA / 低級脂肪酸 2 成分系の過剰体積 (v_{BA}^E) を TOA モル分率に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。この図から分かるように、用いた 4 種類の何れの酸についても過剰体積は、負値であり、しかも組成に対して極小値を持つ。これは TOA と低級脂肪酸との間に水素結合による会合が起こるため、分子間距離が減少すると考えられる。ただし、過剰体積の極小値を取る組成 (以下 X_B^{min} と記す) は酸の種類によって異なる。 X_B^{min} は酢酸、プロピオン酸と酪酸については 0.27 の近傍にあるが、蟻酸の場合では 0.38 の近傍にある。このような酸の種類による極小値の変化の傾向は、Kohler F. らの研究したトリエチルアミンと蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの低級脂肪酸の 2 成分系の示す傾向と一致している⁴⁾。

2.2 会合による過剰体積の表現

異分子間会合が起こるアミン / 低級脂肪酸系の過剰体積変化は、0 ~ -6.8 cm³/mol の範囲で大きいものに対して、分子構造から異分子間会合が起こりにくいと推測される

Fig. 1 The excess volume vs. the composition of the TOA/carboxylic acid mixture at 30°C

希釈剤 / 酢酸系の過剰体積変化は、-0.6 ~ 0.9 cm³/mol の範囲で小さい (Fig. 2 を参照)。従って、アミン / 低級脂肪酸系の過剰体積にはアミンと低級脂肪酸との会合による寄与が非常に大きいと考えられる。このような系の過剰体積をより正確に表現するため、また過剰体積からアミンと低級脂肪酸との会合に関する情報を取り出すためには、その会合に伴う過剰体積の変化を記述するモデルが必要である。

ここで、低級脂肪酸 n_A° [mol] とアミン n_B° [mol] を混合したときの過剰体積を考える。

従来からの研究^{2,3,5)}によれば、アミンと低級脂肪酸の混合溶液では、Eq. (2) のように鎖状会合体 BA_i ($i=1, \dots, N$) が形成される。

ここで、純成分間の会合を無視し、また各会合体と遊離の単量体は無熱溶液をつくると仮定すると、混合溶液系全体の体積 V_{mix} は Eq. (3) で表すことができる。

$$V_{\text{mix}} = n_A v_A + n_B v_B + \sum_{i=1}^N n_i v_i \quad (3)$$

ここで、 n は物質質量, v はモル体積, i は会合体 BA_i を示す。物質収支により、 n_A , n_B および n_i の間には次の関係が成立しなければならない。

$$n_A^\circ = n_A + \sum_{i=1}^N i n_i \quad (4)$$

$$n_B^\circ = n_B + \sum_{i=1}^N n_i \quad (5)$$

また、1 mol の A が B と会合したときの体積変化 Δv は会合度によらず一定であると仮定すれば、次式が成立する。

$$v_i = v_B + i(v_A + \Delta v) \quad (6)$$

Fig. 2 The excess volume vs. the composition of the acetic acid/diluent mixture at 30°C

以上の式から、混合溶液系全体の体積変化 ΔV_{mix} ($= V_{\text{mix}} - (n_A^\circ u_A + n_B^\circ u_B)$) は次のように計算される。

$$\Delta V_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N i n_i \Delta v \quad (7)$$

したがって、混合系の過剰体積 v_{BA}^E ($= \Delta V_{\text{mix}} / (n_A^\circ + n_B^\circ)$) は、Eq. (8) のようになる。

$$v_{BA}^E = \frac{\sum_{i=1}^N i n_i \Delta v}{(n_A^\circ + n_B^\circ)} \quad (8)$$

モル濃度基準に換算すると、Eq. (8) は Eq. (9) になる。

$$v_{BA}^E = \frac{\sum_{i=1}^N i [\text{mol}] \Delta v}{(C_A^\circ + C_B^\circ)} \quad (9)$$

ただし、 C_A° と C_B° はそれぞれ酸とアミンの量論的なモル濃度である。また、 $[BA_i]$ は、会合体 BA_i のモル濃度で、Eq. (2) の会合平衡より次式から計算される。

$$[BA_i] = K_i [B][A]^i \quad (10)$$

Eqs. (4), (5) の左辺を V_{mix} で割ると、Eqs. (11), (12) が得られる。

$$C_A^\circ = [B] + \sum_{i=1}^N i [BA_i] \quad (11)$$

$$C_B^\circ = [B] + \sum_{i=1}^N [BA_i] \quad (12)$$

Eq. (10) を Eqs. (9), (11), (12) に代入すると、Eqs. (13) ~ (15) が得られる。

$$v_{AB}^E = \frac{\sum_{i=1}^N i K_i [B][A]^i \Delta v}{(C_A^\circ + C_B^\circ)} \quad (13)$$

$$C_A^\circ = [A] + \sum_{i=1}^N i K_i [B][A]^i \quad (14)$$

$$C_B^\circ = [B] + \sum_{i=1}^N K_i [B][A]^i \quad (15)$$

Eqs. (13) ~ (15) において、 v_{BA}^E 、 C_A° 、 C_B° は実験で測定できるので、この3つの式から、 N を適当に選べば、 K_i 、

Δv の値を求めることができる。

2.3 支配的会合とその平衡定数

トリエチルアミン/低級脂肪酸2成分系の過剰体積の極小値はアミンのモル分率が0.25 (蟻酸を除く) の近傍に現れる。Kohler F. らによれば、これはアミンと酸との会合体に1対3のものが支配的であることを意味する。つまり、アミンのモル分率が0.25の組成ではアミンと酸とのモル比はちょうど1対3に相当するので、この組成で過剰体積の極小値が現れることはアミン1分子対酸3分子の会合体が支配的に形成することを示している。上述のモデルに支配的会合種を適用して、 v_{BA}^E のシミュレーションを行えば、 X_B^{min} はその系に存在する支配的会合種によって変わることが分かる。例えば、支配的会合種は、 BA なら $X_B^{\text{min}}=0.5$ 、 BA_2 なら $X_B^{\text{min}}=0.33$ 、 BA_3 なら $X_B^{\text{min}}=0.25$ である。2種類の会合種が同時に形成するような場合には X_B^{min} はその中間の値を取ると考えられる。モデルを用いたこのシミュレーションの結果は、Kohler F. らの提案と一致している。 X_B^{min} が0.33~0.5の区間は BA と BA_2 が支配的な区間 (1-2 区間)、 X_B^{min} が0.25~0.33の区間は BA_2 と BA_3 が支配的な区間 (2-3 区間) であると考えられる。

本研究の TOA /低級脂肪酸2成分系の X_B^{min} は Table 1 の右に示しているが、蟻酸の場合1-2区間、酢酸、プロピオン酸と酪酸の場合2-3区間にある。従って、これらの2成分系の支配的会合種は蟻酸の場合 BA 、 BA_2 であるのに対して、酢酸、プロピオン酸と酪酸の場合 BA_2 、 BA_3 であることが分かる。過剰体積の実験データ、 X_B^{min} から推定した支配的会合種と Eq. (16) に示す評価関数を用いて2.2で議論したモデルのパラメータをSIMPLEX法で求めた。

$$F = \sum_{\text{all data points}} (v_{\text{exp}}^E - v_{\text{cal}}^E)^2 \quad (16)$$

求められた K_i 、 Δv の値は Table 1 に示した。Table 1 から分かるように、炭素数の多い酸ほど会合平衡定数が小さい、すなわち TOA と低級脂肪酸との会合体は、酸の炭素数の増加に伴いできにくくなる傾向がある。Table 1 のパラメータとモデルを用いて計算した各2成分系の過剰体積は破線で Fig. 1 に示した。この図から、モデルの計算結果は酢酸、プロピオン酸と酪酸の場合の実験結果をよく説明していることがわかる。また、蟻酸の場合のモデルを用いた計算結果は低 X_B 領域ではわずかに誤差があるものの、比較的広範囲の X_B 領域で実験結果をよく説明している。

一方、支配的会合種を用いずに、最大会合数 N を4と固定して、パラメータを求めた。その結果、蟻酸の場合では K_3 と K_4 がほぼ零になり、また、酢酸、プロピオン酸と酪酸の場合では K_1 と K_4 がほぼ零になった。この結

Table 1 The equilibrium constants of the dominant association, Δv and $X_B^{\min}$ for the TOA/carboxylic acid mixture at 30°C

ACID	K_1 [L·mol ⁻¹]	K_2 [L ² ·mol ⁻²]	K_3 [L ³ ·mol ⁻³]	Δv [cm ³ ·mol ⁻¹]	$X_B^{\min}$ [-]
FoRmic	4.04×10^3	6.98×10^3	—	-10.42	0.383
Acetic	—	5.96×10^2	1.63×10^3	- 8.57	0.283
Propionic	—	3.02×10^1	8.78×10^1	- 9.79	0.269
Butyric	—	2.29×10^1	5.59×10^1	-10.14	0.271

果からも、蟻酸が TOA と主に BA , BA_2 を形成するのに対して、酢酸、プロピオン酸、酪酸が TOA と主に BA_2 , BA_3 を形成することを示唆している。このように求めた支配的会合種は $X_B^{\min}$ から推定したものと一致している。

3. 希釈剤の過剰体積への影響

TOA / 低級脂肪酸 2 成分系の過剰体積、或は TOA と低級脂肪酸の会合に対する希釈剤の影響を明らかにするために、TOA / 希釈剤 3 成分系の過剰体積を測定した。希釈剤としては、抽出に利用できる、水に不溶な四塩化炭素、クロロホルム、 n -ヘキサンだけでなく、希釈剤の性質を比較するために、エタノール、2-プロパノールのような水溶性の希釈剤も用いた。

前述のモデルを拡張して希釈剤中における TOA と酢酸との会合状態を検討するために、希釈剤中における TOA / 酢酸擬 2 成分系の過剰体積を求める必要がある。ここで、TOA / 酢酸 / 希釈剤 3 成分系の過剰体積 U_{BAD}^E は、次式のように仮定する (Appendix)。

$$U_{BAD}^E = (X_B + X_A) U_{BA(D)}^E + (X_A + X_D) U_{AD(B)}^E + (X_B + X_D) U_{BD(A)}^E \quad (17)$$

ここで、 $U_{BA(D)}^E$, $U_{BD(A)}^E$ と $U_{AD(B)}^E$ はそれぞれ 3 成分混合溶液中における TOA / 酢酸、TOA / 希釈剤と酢酸 / 希釈剤の擬 2 成分系の過剰体積である。一般に、擬 2 成分系の過剰体積は第 3 成分の組成にも依存する。

3.1 実験結果

Fig. 2 に希釈剤 / 酢酸 2 成分系の過剰体積 U_{AD}^E と組成 X_A との関係を示した。ここで、これらの系の過剰体積は Eq. (18) の Redlich-Kister 式で表されるとして、実験データから $m=4$ または 5 のもとで a_i 値を求めた (Table 2)。これらの a_i 値と Redlich-Kister 式を用いて計算した結果が Fig. 2 に実線で示されている。

$$U_{AD}^E = X_A X_D \sum_{i=0}^m a_i (X_A - X_D)^i \quad (18)$$

これらの系では過剰体積の変化が $-0.6 \sim 0.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の範囲内である。また、体積比 1:1 の TOA / 希釈剤 2 成分系の過剰体積 U_{BD}^E は Table 3 に示されているが、 n -ヘキサンを除いては、 $-0.01 \sim 0.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と小さい。従って分子間相互作用から見ると、 B と A の間には強い会

合があるのに対して、 A と D の間には主に会合以外の相互作用が働くと考えられる。ここで B と A の間の会合は一種の反応であり、 D の影響を受けやすいが、 A と D の間及び B と D の間の相互作用は第 3 成分によってあまり影響されないと仮定する。つまり、第 3 成分の影響による U_{AD}^E と U_{BA}^E の場合よりはるかに小さく、 $U_{BA(A)}^E = U_{BD}^E$ 及び $U_{AD(B)}^E = U_{AD}^E$ が成立すると仮定する。これらの仮定に基づいて、Eq. (17) を Eq. (19) のように仮定して、希釈剤中における TOA / 酢酸擬 2 成分系の過剰体積を計算することができる。

$$U_{BA(D)}^E = \frac{U_{BAD}^E - (X_A + X_D) U_{AD}^E - (X_B + X_D) U_{BD}^E}{(X_A + X_B)} \quad (19)$$

ただし、 U_{AD}^E を求めるとき、TOA を除く酢酸 / 希釈剤擬 2 成分系を対象としているので、補正モル分率を用いて Eq. (18) を次のように変形しなければならない。

$$U_{AD}^E = \frac{X_A X_D}{(X_A + X_D)^2} \sum_{i=0}^m a_i \left(\frac{X_A + X_D}{X_A + X_D} \right) \quad (20)$$

Eq. (19) で定義した TOA / 酢酸 2 成分系の過剰体積 $U_{BA(D)}^E$ と TOA の補正モル分率 X'_B との関係を Fig. 3 に示す。ただし、TOA の補正モル分率は次の式から計算される。

$$X'_B = X_B / (X_A + X_B) \quad (21)$$

Fig. 3 より、希釈剤を使う場合の $U_{BA(D)}^E$ と X'_B との関係は、希釈剤がない場合の U_{BA}^E と X_B との関係と同様に、極小値を持ち、この極小値に対する X'_B (以下 $X'_B^{\min}$ と記す) は希釈剤の種類によって異なることが分かる。各希釈剤の場合の $X'_B^{\min}$ は、Table 4 に示したが、 n -ヘキサンの場合は、希釈剤がない場合と同じであるのに対して、他の希釈剤の場合は高い X'_B の方へシフトし、しかもそのシフトの程度は希釈剤によって異なっている。なお、本研究で使用した希釈剤のうち最も大きな U_{BD}^E を持つ n -ヘキサンの $X'_B^{\min}$ が、希釈剤無しの場合の $X_B^{\min}$ と一致していることから、 n -ヘキサンの場合も含めて、上述のような補正法には妥当性があるように思われる。

3.2 支配的会合

実験結果から分かるように、 $X'_B^{\min}$ は、 n -ヘキサンまたは四塩化炭素の場合 2-3 区間、クロロホルム、2-

Table 2 The parameters of Redlich-Kister equation for the acetic acid/diluent mixture at 30°C (unit = $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Diluent	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Ethanol	-2.05	-0.0756	0.0644	-0.00503	-0.653	—
2-Propanol	-0.931	-0.419	0.0116	0.159	0.729	—
CHCl_3	2.20	0.566	0.889	-0.280	-0.0355	-1.37
CCl_4	3.65	0.201	0.697	3.52	1.09	-4.39
<i>N</i> -Hexane	3.73	-0.673	0.746	0.211	-3.71	-1.65

Table 3 The excess volume of the TOA/diluent mixture (vol. ratio = 1 : 1) at 30°C
Unit = $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Diluent	CCl_4	<i>n</i> -Hexane	CHCl_3	2-Propanol	Ethanol
U_{BD}^E	0.94	-1.72	0.55	0.11	-0.01

プロパノール及びエタノールの場合 1-2 区間にある。つまり、希釈剤中における TOA と酢酸の支配的会合種は *n*-ヘキサン及び四塩化炭素の場合では BA_2 , BA_3 , クロロホルム, 2-プロパノール及びエタノールの場合では BA , BA_2 であることが推定できる。

2.2 のモデルに含まれる各希釈剤中における TOA と酢酸との支配的会合の平衡定数及び U を求めた結果を Table 4 に示した。これらのパラメータとモデルを用いて計算した結果は Fig. 3 に破線で示されているが、実験結果をよく表現している。したがって、希釈剤中における TOA/酢酸擬 2 成分系の過剰体積も支配的会合を考慮した本研究のモデルでよく表せることがわかる。

3.3 支配的会合と希釈剤のアクセプター数

以下、TOA と希釈剤の混合比 (体積基準) を 1:1 に固定して、希釈剤は会合状態に如何に影響を与えるかについて定性的に検討する。TOA と酢酸の会合では、TOA がドナーで、酢酸がアクセプターである。希釈剤は TOA のドナー性または酢酸のアクセプター性に作用すると考えられる。まず、 X_B^{min} とドナー数¹⁾ との関係を検討する。エタノールと 2-プロパノールのドナー数は共に 20 であるが、 X_B^{min} は Table 4 から 0.471 と 0.451 をそれぞれ取っている。このことから X_B^{min} とドナー数との相関は小さいと考えられる。次に、 X_B^{min} とアクセプター数との関係を検討する。Fig. 4 は X_B^{min} と希釈剤のアクセプター数¹⁾ (AN) との関係を示している。この図から分かるように、 X_B^{min} と AN の間に線形的な相関がある。しかも、AN の増大に従って X_B^{min} も増大し、1-2 区間へと変化する。この結果は、AN の大きい希釈剤中では TOA と酢酸との会合が低次数へ抑制されると解することができる。

以上の結果を利用して、適当なアクセプター数を持つ希釈剤を選択することにより TOA と酢酸との会合を制

Fig. 3 The excess volume vs. the composition of the pseudo-binary mixture of TOA and acetic acid in diluent at 30°C (TOA : diluent = 1:1 (volume))

御できることが分かる。TOA による酢酸の抽出プロセスにおいては、会合を制御できれば抽出分配係数を制御できるということになる。したがって、この結果は、TOA による酢酸の抽出プロセスにおける分配係数を制御するための希釈剤選択に有用となるであろう。

結 言

TOA と低級脂肪酸との会合状態を調べるために、TOA / 低級脂肪酸 2 成分系と TOA / 酢酸 / 希釈剤 3 成分系の過剰体積を測定した。3 成分系の過剰体積から TOA / 酢酸擬 2 成分系の過剰体積を定義した。TOA 低級脂肪酸 2 成分系の過剰体積は鎖状会合体 BA_i を仮定した会合モデルでよく表現できた。過剰体積の測定結果とモデルを用いて検討した結果、以下のことが明らかになった：

- 1) TOA / 低級脂肪酸 2 成分系、または TOA / 酢酸擬 2 成分系の過剰体積は、組成に対して極小値を持つ。その極小値をとる組成から支配的会合種を推定できる。
- 2) TOA と低級脂肪酸との支配的会合平衡定数は、2 成分系または擬 2 成分系の過剰体積と組成との関係か

Table 4 The equilibrium constants of the dominant association, Δv and $X_B^{\min}$ for the pseudo-binary mixture of TOA and acetic acid in diluent at 30°C

Diluent	(AN)	K_1 [$l \cdot mol^{-1}$]	K_2 [$l^2 \cdot mol^{-2}$]	K_3 [$l^3 \cdot mol^{-3}$]	Δv [$cm^3 \cdot mol^{-1}$]	$X_B^{\min}$ [—]
N-Hexane	(0.0)	—	3.01×10^2	8.61×10^2	-11.30	0.283
CCl ₄	(8.6)	—	2.61×10^3	2.01×10^3	-12.55	0.321
CHCl ₃	(23.1)	3.04×10^1	3.89×10^1	—	-18.22	0.396
2-Propanol	(33.5)	2.32	1.11×10^{-2}	—	-26.63	0.451
Ethanol	(37.1)	4.73	7.28×10^{-4}	—	-22.56	0.471

Fig. 4 Effect of AN of diluent on $X_B^{\min}$ (TOA:diluent = 1:1 (volume))

ら推定できる。

3) 希釈剤中における TOA と酢酸との支配的会合種と希釈剤のアクセプター数との間に良好な相関がある。

Appendix

過剰体積の定義から、次式が得られる。

$$\begin{aligned} v^E &= \sum X_i \bar{v}_i - \sum X_i v_i \\ &= \sum X_i \delta v_i \end{aligned} \quad (A-1)$$

ここで、 $\delta v_i = \bar{v}_i - v_i$

δv_i は成分間の相互作用によって生じた i 成分のモル体積変化であると考えられる。B/A の 2 成分系の過剰体積は Eq. (A-1) から、次のようになる。

$$v_{BA}^E = X_B \delta v_B + X_A \delta v_A \quad (A-2)$$

ここで、 δv_B と δv_A は次のように書ける。

$$\left. \begin{aligned} \delta v_B &= \delta v_{B-A} \\ \delta v_A &= \delta v_{A-B} \end{aligned} \right\} \quad (A-3)$$

ただし、 δv_{i-j} は、成分 j との相互作用による成分 i のモル体積の変化である。したがって

$$v_{BA}^E = X_B \delta v_{A-A} + X_A \delta v_{A-B} \quad (A-4)$$

同じように、B/A/D の 3 成分系の過剰体積 v_{BAD}^E は、Eq. (A-1) から次式のようになる。

$$v_{BAD}^E = X_B \delta v_B + X_A \delta v_A + X_D \delta v_D \quad (A-5)$$

ここで、3 成分系間の相互作用を 2 つの成分間の相互作用の和として以下のように表現できると仮定する。

$$\left. \begin{aligned} \delta v_B &= \delta v_{B-A(D)} + \delta v_{B-D(A)} \\ \delta v_A &= \delta v_{A-B(D)} + \delta v_{A-D(B)} \\ \delta v_D &= \delta v_{D-B(A)} + \delta v_{D-A(B)} \end{aligned} \right\} \quad (A-6)$$

ただし、 $\delta v_{i-j(k)}$ は成分 k が存在するときの成分 j との相互作用による成分 i のモル体積の変化で、一般に X_i , X_j , X_k の関数である。Eq. (A-6) を Eq. (A-5) に代入して整理すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} v_{BAD}^E &= (X_B + X_A) \left(\frac{X_B}{X_B + X_A} \delta v_{B-A(D)} + \frac{X_A}{X_B + X_A} \right. \\ &\quad + \delta v_{A-B(D)} + (X_A + X_D) \left(\frac{X_B}{X_A + X_D} \delta v_{A-D(B)} \right. \\ &\quad + \frac{X_D}{X_A + X_D} \delta v_{D-A(B)} + (X_B + X_D) \left(\frac{X_B}{X_B + X_D} \right. \\ &\quad \left. \left. + \delta v_{B-D(A)} + \frac{X_D}{X_B + X_D} \delta v_{D-B(A)} \right) \right) \end{aligned} \quad (A-7)$$

ここで、2 成分系の過剰体積を表す Eq. (A-4) からの類推により、3 成分系中における擬 2 成分系の過剰体積を次式のように定義する。

$$v_{ij(k)}^E = \frac{X_i}{X_i + X_j} \delta v_{i-j(k)} + \frac{X_j}{X_i + X_j} \delta v_{j-i(k)} \quad (A-8)$$

Eq. (A-8) を Eq. (A-7) に代入すれば、本文中の Eq. (17) が得られる。

Nomenclature

AN = acceptor number [—]

a_i = coefficient in Ridlich-Kister equation [$cm^3 \cdot mol^{-1}$]

C = total concentration [$mol \cdot l^{-1}$]

K_i = equilibrium constant of association [$l^i \cdot mol^{-i}$]

M = molar mass [$g \cdot mol^{-1}$]

N = maximum number of acid molecules associating with an amine molecule [—]

n = amount of substance [mol]

V = total volume [cm^3]

X = mole fraction [—]

X' = mole fraction of pseudo-binary mixturi [—]

Δv = volume change accompanied by association

of unit mole of organic acid with amine
 $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
 $\delta v = (\bar{v} - v)$ $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
 δv_{i-j} = change in molar volume of i due to the
 interaction between i and j $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
 $\delta v_{i-j(k)}$ = change in molar volume of i due to the
 interaction between i and j under the
 existing k $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
 ρ = density $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$
 v = molar volume $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
 v^E = excess volume $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
 $\bar{v}$ = partial molar volume $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
 <Subscripts>
 A = acid
 B = amine
 D = diluent
 ij = i / j binary mixture

ij(k) = i / j pseudo-binary mixture under the
 existing k
 mix = mixture
 <Superscript>
 min = minimum value of the excess volume

Literature cited

- 1) Gutmann V.: "The Dono-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York (1978).
- 2) Kawano Y., K. Kusano, T. Takahashi, K. Kondo, and F. Nakashio: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, 404 (1982).
- 3) Kohara H., N. Ishibashi and S. Fujita: *Japan Analyst*, 17, 854 (1968).
- 4) Kohler F., R. Gopal, G. Gotze, H. Atrops, A.M. Demiriz, E. Liebermann, E. Wilhelm, F. Ratkovics and B. Palagyi: *J. Phys. Chem.*, 85, 2524 (1981).
- 5) Ricker N.L., J.N. Michaels and C.J. King: *J. Separ. Proc. Technol.*, 1, 36 (1979).

Studies of the Association Mechanism and Diluent Effect Using Excess Volume

— Systems of Tri-*n*-octylamine and lower carboxylic acids —

Fuming Chen, Hiroyuki Tanaka, Yuji Naka
 and Eiji O'Shima

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo
 Institute of Technology, Yokohama 227

Key Words : Physical Property, Excess Volume, Association, Diluent Effect, Acceptor Number, Trioctylamine, Carboxylic Acid

To investigate the association mechanism of tri-*n*-octylamine (TOA) with organic acids as well as the diluent effect on the association equilibrium of the systems, excess volumes different (v^E) of the mixtures of TOA with four lower carboxylic acids and mixtures of TOA and acetic acid with five different diluents were measured at 30°C. For the ternary mixtures, evaluation of the diluent effect was based on an approximation of the pseudo-binary mixture of TOA and acetic acid.

The findings in the present investigation are as follows.

- 1) For the binary and pseudo-binary mixtures, the composition ($X_B^{\min}$), which gives the minimum volume of v^E , varies according to the kinds of acids and diluents.
- 2) The dominant associating species of TOA with an acid can be estimated from the $X_B^{\min}$. And the equilibrium constants of the association are obtainable from the model proposed in this study by fitting the observed v^E values of the binary and pseudo-binary mixtures.
- 3) There is a significant relationship between $X_B^{\min}$ and the acceptor number of the diluent. The stronger in acceptor characteristics the diluent is, the smaller the number of the acid associated with TOA becomes.