U.D.C. 541.8:547.233.1/.2

183. 石黒武雄, 亀谷富士夫, 岡 恒: アミン-水-苛性アルカリ系の相互溶解度 (第10報)
Propylamine-H₂O-NaOH, Dipropylamine-H₂O-NaOH 及び Dipropylamine-
H₂O-NaCl 系

Takeo Ishiguro, Fujio Kametani, and Hisashi Oka: Mutual Solubility of the
System of Amine-Water-Caustic Alkali. X. Propylamine-H₂O-NaOH,
Dipropylamine-H₂O-NaOH, and Dipropylamine-H₂O-NaCl Systems.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

Mutual solubility at 20° of the three systems of propylamine-water-sodium hydroxide, dipropylamine-water-sodium hydroxide, and dipropylamine-water-sodium chloride was measured and it was found that in these systems also, a linear relationship existed, within a certain concentration range, between the amine concentration (molar fraction) in the upper layer and the sodium hydroxide concentration (molar fraction) in the lower layer. Approximate straight line of these solubility curves was obtained and its slope was found to be about the same in these systems, and very similar to that of the aliphatic primary amines.

(Received July 27, 1955)

アミン-水-苛性アルカリ系の相互溶解度に関し、著者等は先に第1報¹⁾並びに第2報²⁾でデエチルアミン及びトリエチルアミン-水-苛性アルカリ系について報告したが、その当時は専らこれらアミン類の水溶液からの分離及び脱水に関する基礎的研究に興味の中心が置かれ、未だ現在のように conjugation curve の直線的関係が発見されていなかった。著者等はその後炭素数 4~7 個の脂肪族第1級及び第2級アミンについてそれらの苛性ソーダ水溶液に対する相互溶解度を研究し報告したが、その結果より一般にアミン-水-苛性アルカリ系に共通の性質として、その mol 分率で表わした conjugation curve が、実験的にある濃度範囲では直線式で近似されることを見出した。そして更に興味あると思われる問題は、直線式の傾斜が温度が変わってもアミンの種類によつてほぼ同じ値を持つということである。この傾斜の大小は実際にアミンの被脱水性と関係があると考えられるもので、これらの関係については更に稿を改めて考察したい。今回はただ著者等が報告して来た部分的直線の関係が、低級なアミンにも適合するかどうかを確認するために、propylamine 及び dipropylamine について研究した。また苛性アルカリの代りに中性塩類を用いた場合のアミン-水-塩類系の相互溶解度が如何に変化し、如何なる一般的性質を与えるかを調べる手始めとして先ず dipropylamine-H₂O-NaCl 系の相互溶解度を測定した。

propylamine は常温で液体として取扱える最低級なアミンで、これは水と完全混和性であるが、dipropylamine は水と部分的混和性になる。故に propylamine は苛性ソーダの添加により初めて水と2液層に分れるのに反し、dipropylamine は苛性ソーダ無しでも水と2液層に分れ、苛性ソーダまたは塩化ナトリウムの添加により脱水されて更に濃厚になることは他のアミンの場合と同様である。実験に用いた propylamine は Podbielniak 精留装置で精留し bp₇₆₀ 47.2~47.7° の留分をとり、 d_4^{20} 0.7177, n_D^{20} 1.38835 であつた。dipropylamine は同様に精留して bp₇₆₀ 109.5~109.8° の留分をとり、 d_4^{20} 0.7401, n_D^{20} 1.40484 であつた。塩化ナトリウムは局方品を使用し、その分析は硝酸銀定規液で Volhard 法によつた。

実験結果 propylamine-H₂O-NaOH, dipropylamine-H₂O-NaOH 及び dipropylamine-H₂O-NaCl 系の 20° における相互溶解度はそれぞれ Fig. 1, 2, 3 に示されるようにそれぞれ特異な曲線を表わしている。すなわち propylamine は水と完全混和性であるため binodal curve は連続的であるが、dipropylamine は水と部分的混和性であるので曲線は二つの部分に分れる。そして塩化ナトリウムの場合には苛性アルカリの場合よりも相互溶解度の減少の割合は著しく緩慢で、一種の塩析曲線を示すものと思われる。以上三系の conjugation curve (wt. % 単位) はいずれも滑らかな曲線で表わされるが、ここではその記載を省略する。mol 分率で表わした conjugation curve は Fig. 4 及び 5 に示されるようにある濃度範囲においては殆んど直線と見なされる。これらの直線的部分の実験式を求めると、

1) 本誌 74, 1391(1954).

2) 本誌 75, 188(1955).

propylamine-H ₂ O-NaOH 系	$y = 3.95x - 0.112$
dipropylamine-H ₂ O-NaOH 系	$y = 3.73x + 0.340$
dipropylamine-H ₂ O-NaCl 系	$y = 3.94x + 0.340$

となる。ここで y は上層のアミンの mol 分率を, x は下層の苛性ソーダまたは塩化ナトリウムの mol 分率を表わしている。これらの直線は大体平行と見なすことが出来る。また他の脂肪族第 1 級アミン, butylamine, amylamine 及び heptylamine と比較しても大体同じ傾斜であることが知られた。塩化ナトリウム系では飽和濃度まで大体直線的であるが, 苛性ソーダ系では濃厚部において他のアミンと同様に直線の関係から外れる。これはアミンが苛性ソーダ系では非常に高い濃度まで脱水されたためであり, 塩化ナトリウム系ではそれまで脱水されないためであると考えられる。また直線の関係から外れる点は他のアミン同様, アミン濃度約 0.8 付近より濃厚な部分である。

Fig. 1.

Propylamine-NaOH-Water
System at 20°C

Fig. 2.

Dipropylamine-NaOH-Water
System at 20°C

Fig. 3.

Dipropylamine-NaCl-Water
System at 20°C

Fig. 4. Conjugation Curves of Propylamine-
H₂O-NaOH and Dipropylamine-
H₂O-NaOH Systems

Fig. 5. Conjugation Curve of Dipropylamine-
H₂O-NaCl System

総 括 以上の結果より著者等は propylamine 及び dipropylamine 系においても他のアミン類と同様に conjugation curve を mol 分率で表わすときは、ある濃度範囲では実験的に殆んど直線に近くなることを知った。そしてその直線的部分の傾斜は既報の butylamine, amylamine, heptylamine 等と大体同じ値であることも知られた。濃厚部で直線的関係から外れることについては、その理論的考察は次報にゆずる。

京都大学医学部薬学科

U.D.C. 541.8 : 536.423 : 547.233.1/2

184. 石黒武雄, 亀谷富士夫, 岡 恒 : アミン-水-苛性アルカリ系の相互溶解度 (第 11 報)
蒸気圧と溶解度との関係; Conjugation Curve の部分的直線性について

Takeo Ishiguro, Fujio Kametani, and Hisashi Oka : Mutual Solubility of the System of Amine-Water-Caustic Alkali. XI. Correlation of Vapor Pressure and Mutual Solubility; On the Partial Lineation of the Conjugation Curve.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

Total vapor pressure of the dipropylamine-water and butylamine-water systems was measured by a differential tensimeter and the partial pressure of each component of these systems was calculated from the values so obtained by the Van Laar equation. Mutual solubility of the amine-water-sodium hydroxide system indicated that the upper layer could experimentally be taken as a mixture of amine and water and lower layer, an aqueous solution of sodium hydroxide. Assuming that such two liquid phases exist in equilibrium, isopressure point of the partial vapor pressure of the amine water system and vapor pressure of the aqueous sodium hydroxide solution was obtained. The amine concentration of the amine layer at this isopressure point and sodium hydroxide concentration in the lower aqueous layer at this point were calculated and the values were found to agree well with the conjugation curve obtained from the measured values of butylamine- and dipropylamine-water-sodium hydroxide systems. These facts supply theoretical explanation of the approximate lineality of the conjugation curve of the mutual solubility of amine-water-sodium hydroxide system within a certain concentration range.

(Received July 27, 1955)

著者等は前報までに種々のアミンについて、苛性ソーダ水溶液との間の相互溶解度を測定し、その実験結果を報告した。そして mol 分率で表わした conjugation curve は、ある濃度範囲ではほぼ直線と見なし得ることを見出だした。即ち互いに平衡にある上層のアミン濃度と下層の苛性ソーダ濃度との間には、ある濃度範囲で実験的に直線式で表わされるような関係のあることが知られた。しかし何故これが直線 (或いは直線に近い曲線) で表わされるかという証明を欠き、また何れのアミンの場合にも濃度が大きくなるとこの直線的関係から大きく外れ、しかもその外れる点はアミンの種類に関係なく何れも上層のアミン濃度 0.8 附近からとなつていくことの理由が説明されなかつた。著者等はここに原因があるのではないかと考えた。一般にアミン-水-苛性ソーダ系の平衡ではアミン濃度約 75% (mol 分率にして 0.4~0.5) 以上のアミン層には実験的には苛性ソーダが殆んど溶けていないと見なすことが出来る。従つてアミン-水の二成分系の他の性質、例えば蒸気圧の関係を調べたならばこの問題に何らかの解明が得られるのではないかと考え、著者等は今回 dipropylamine-H₂O 及び butylamine-H₂O の各二成分系についてその蒸気圧を測定した。その結果多くの仮定の上に立脚したとはいえ、この conjugation curve の特異な性質に対して理論的に説明が与えられたと思うので報告する。

アミン-水系の蒸気圧 現在までにアミン-水系の蒸気圧についてはピリジン¹⁾、ニコチン²⁾、ジエチルアミン³⁾、

1) J. Zawidzki : Z. physik. Chem. **35**, 129(1900); N. Ibl, G. Dändliker, G. Trümpler : Helv. Chim. Acta **37**, 1661(1954).

2) A. Schükarew : Z. physik. Chem. **71**, 102(1910).

3) J. L. Copp, D. H. Everett : Discuss. Faraday Soc. **15**, 174(1953).