

(日本化学会誌, 1972, p. 659~661)

テトラヒドロフラン-水系混合溶媒に対するアルカリ土類 および遷移金属元素のヨウ素酸塩の溶解度¹⁾²⁾

(1971 年 8 月 31 日 受理)

宮 本 弘*

1 緒 言

著者は有機溶媒-水系混合溶媒に対するハロゲン酸塩の溶解度を測定し、若干の考察を加えて報告してきた²⁾³⁾。本研究はこれらの研究につづき、テトラヒドロフラン (以下 THF と略記する)-水系混合溶媒に対する Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) および Ag(I) のヨウ素酸塩の溶解度を 25°C で測定し、若干の考察を加えたので報告する。

THF-水系溶媒に対する無機塩の溶解度は著者ら⁴⁾の報告以外あまり見あたらない。また無機塩に対する THF の溶媒特性に関する報告^{5)~7)}は少なく、溶媒和についての報告⁸⁾⁹⁾が見られる程度である。

THF の双極子モーメント 1.70 Debye¹⁰⁾, 誘電率 7.39¹¹⁾であることなどから水との混合系に対するヨウ素酸塩 10 種の溶解平衡に対して、すでに取り扱った典型的な極性溶媒との類似性が期待できる。

2 実 験

THF の精製: 和光純薬製特級 THF に 0.5% NaOH を加え一昼夜放置蒸留後、固体 NaOH を加え蒸留し、さらに金属ナトリウムを加えて脱水蒸留を行なった。採取した留分は bp 65.9~66.1°C で文献値¹²⁾と一致した。精製 THF は酸化しやすいので

- 1) この報文を“2成分系混合溶媒に対する難溶塩の溶解度に関する研究 (第 16 報)”とする。
- 2) 前報 (第 15 報), 宮本 弘, 名畑和幸, 日化, 91, 499 (1970)。
- * 新潟大学教育学部化学教室, 新潟市旭町通
- 3) たとえば, 宮本 弘, 渡辺幸義, 日化, 88, 36 (1967); および文献 2)。
- 4) E. Koizumi, H. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 29, 193 (1956); 小泉 英, 宮本 弘, 戸祭秀雄, 日化, 77, 1728 (1956)。
- 5) V. I. Mikheeva, L. V. Titov, *Zh. Neorg. Khim.*, 9, 794 (1964)。
- 6) H. Lamprey, P. F. Fosyth, *Talanta*, 7, 264 (1961)。
- 7) A. Finke, E. M. Kirmse, *Z. Chem.*, 193 (1965); *Chem. Abstr.*, 63, 6376 h (1965)。
- 8) K. Rossmanith, *Monatsh. Chem.*, 100, 1484 (1970)。
- 9) たとえば, A. Fratiello, R. E. Lee, V. M. Nishida, R. E. Schuster, *Inorg. Chem.*, 8, 69 (1969) など。
- 10) C. P. Smyth, “Dielectric Behavior and Structure”, McGraw-Hill, New York (1955) p. 299。
- 11) F. E. Critchfield, J. A. Gibson, J. L. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 6044 (1953)。

Table 1 Preparation of iodates of alkali earth metal and transition element

Products iodates	Reactants		Litera- tures
	Metallic salts	Iodates	
Ca(IO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	CaCl ₂	KIO ₃	a)
Sr(IO ₃) ₂ ·H ₂ O	SrCl ₂ ·6 H ₂ O	HIO ₃	b)
Ba(IO ₃) ₂ ·H ₂ O	BaCl ₂ ·2 H ₂ O	KIO ₃	c)
Mn(IO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	KIO ₃	f)
Co(IO ₃) ₂ ·2 H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	KIO ₃	f)
Ni(IO ₃) ₂ ·2 H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	KIO ₃	f)
Cu(IO ₃) ₂ ·H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O	KIO ₃	d)
Zn(IO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	KIO ₃	f)
AgIO ₃	AgNO ₃	KIO ₃	e)
Cd(IO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	KIO ₃	f)

- a) W. C. Wise, C. W. Davies, *J. Chem. Soc.*, 1938, 273.
- b) W. F. Linke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 5797 (1953).
- c) C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1233.
- d) R. M. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 476 (1948).
- e) 宮本 弘, 渡辺幸義, 日化, 88, 36 (1967)。
- f) These were prepared by a method similar to that given in literature (d)。

使用直前に精製を行なった。

ヨウ素酸塩の調製: 合成したヨウ素酸塩の組成およびその合成に用いた試薬を表 1 に示す。合成に用いた試薬はいずれも和光純薬製特級品である。これらの試薬の適当な濃度の水溶液を調製し、無限希釈法によりヨウ素酸塩を合成した。晶出した塩は母液から分離後十分冷水で洗浄し、減圧乾燥し、冷暗所に保存した。

ヨウ素酸塩の溶解度測定: ヨウ素酸塩の飽和溶液は既報³⁾と同様な方法で調製した。ヨウ素酸塩の濃度は通常のヨウ素滴定法で求めた。THF 50% 以上におよぶと滴定値が不正確になること、精製後いちじるしく日時を経た試料は滴定の終点を不明確にすることを知ったので、これらの諸点に十分留意して実験を行なった。

3 結果と考察

THF-水系溶媒に対するアルカリ土類金属のヨウ素酸塩の溶解度に関する諸数値を表 2 に、遷移元素に関する諸数値を表 3 に示す。混合溶媒の誘電率は Critchfield ら¹¹⁾の値から図式的に求めた。

難溶塩の溶解度の対数は、溶媒の誘電率の逆数に比例することは Born¹³⁾によって示されている。この関係をアルカリ土類金属

12) Merk Index p. 1026 (1968)。

13) M. Born, *Z. Physik*, 1, 45 (1920)。

Table 2 Solubility of iodates of alkali earth metal in tetrahydrofuran-water mixtures at 25°C

THF (wt %)	Dielectric constant	Solubility (mol/l)		
		Ca(IO ₃) ₂ × 10 ³	Sr(IO ₃) ₂ × 10 ³	Ba(IO ₃) ₂ × 10 ⁴
0	78.48	7.84 ^{a)}	5.87 ^{b)}	8.12 ^{c)}
		(5)	(1)	(6)
		7.84	5.78	8.18
5	75.18	5.67	3.98	5.77
10	71.76	4.10	2.78	3.98
15	68.29	2.88	1.96	2.71
20	64.60	2.09	1.34	1.84
25	60.69	1.47	0.96	1.23
30	56.59	1.06	0.68	0.78
40	48.22	0.51	0.36	0.24

* The mean of solubilities described in the literatures is given at (a), (b) and (c) in Table 2, and the number of the literatures is given in parentheses after the mean values.

a) G. Kilde, *Z. Anorg. Chem.*, 218, 113(1934); I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, *J. Phys. Chem.*, 38, 639(1934); C. W. Davies, B. E. Hoyle, *J. Chem. Soc.*, 1951, 233; C. B. Monk, *ibid.*, 1951, 2723; R. P. Bell, J. H. B. George, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 619(1953).

b) C. A. Colman-Porter, C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1312.

c) C. MacDougall, C. W. Davies, *ibid.*, 1935, 1416; T. W. Davis, J. E. Ricci, C. G. Sauter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 3274(1939); R. M. Keefer, H. G. Reiber, C. S. Boisson, *ibid.*, 62, 2951(1940); P. E. Derr, W. C. Vosburgh, *ibid.*, 65, 2405(1943); C. W. Davies, P. A. H. Wyatt, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 770(1949); C. B. Monk, *ibid.*, 47, 1233(1951).

** The author wishes to thank Mr. T. Azuma and Mr. M. Endo for solubility determinations.

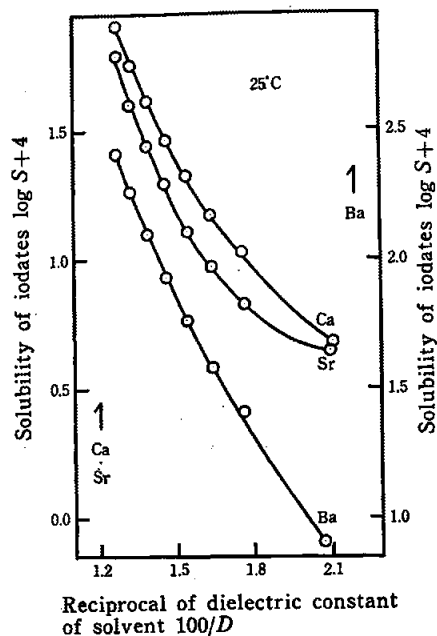


Fig. 1 Relation between solubility of iodates of alkali earth metal and dielectric constant of solvent mixture

Table 3 Solubility of iodates of transition element in tetrahydrofuran-water mixtures at 25°C

THF (wt %)	Dielectric constant	Solubility (mol/l)						
		Mn(IO ₃) ₂ × 10 ³	Co(IO ₃) ₂ × 10 ³	Ni(IO ₃) ₂ × 10 ³	Cu(IO ₃) ₂ × 10 ³	Zn(IO ₃) ₂ × 10 ³	AgIO ₃ × 10 ⁴	Cd(IO ₃) ₂ × 10 ⁴
0	78.48	6.58 ^{a)}	11.65 ^{b)}	— ^{c)}	3.44 ^{d)}	15.48 ^{e)}	1.79 ^{f)}	21.09 ^{g)}
		(1)	(1)		(3)	(1)	(5)	(1)
		6.20	11.59	16.52	3.47	15.56	1.92	18.40
5	75.18	4.50	9.43	11.83	2.35	11.03	1.46	13.75
10	71.76	3.29	7.32	8.34	1.72	7.71	1.09	9.87
15	68.29	2.50	5.66	6.12	1.25	5.23	0.77	7.11
20	64.60	1.89	4.33	4.52	0.92	3.57	0.51	5.17
25	60.69	1.42	3.32	3.42	0.64	2.39	0.31	3.84
30	56.59	1.07	2.57	2.76	0.50	1.52	0.19	2.85
40	48.22	0.65	1.69	1.55	0.26	0.79	— ^{h)}	1.43

* The mean of solubilities described in the literatures is given at (a)~(g) in Table 3, and the number of the literatures is given in parentheses after the mean values.

a) A. M. Hayes, D. S. Martin, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 4853(1951). mol/1000 g H₂O unit.

b) H. M. Trimble, *ibid.*, 58, 1868(1936). gm mol/1000 g sat. soln. unit.

c) Solubility at 25°C has not yet been measured.

d) J. F. Spencer, *Z. Phys. Chem.*, 80, 701(1912); B. H. Peterson, E. L. Meyers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 4853(1930); R. M. Keefer, *ibid.*, 70, 476(1948).

e) J. E. Ricci, G. J. Nesse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2305(1942).

f) A. Seidell, W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds", 4 ed, Vol.1, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C. (1958) p. 101; 宮本 弘, 渡辺幸義, 日化, 88, 36(1967).

g) 三枝文彦, 日化, 71, 136, 233(1950). mol/1000 g H₂O unit.

h) Under iodometry, the presence of excess THF interferes with the clear color change at the end point, so that the accurate solubility did not determined.

** The author wishes to thank Mr. T. Azuma and Mr. M. Endo for solubility determinations of Cu(IO₃)₂, Mr. K. Sato for Mn(IO₃)₂, Co(IO₃)₂, Ni(IO₃)₂, and AgIO₃, and Mr. H. Nishinaka and Mr. A. Takahashi for Zn(IO₃)₂ and Cd(IO₃)₂.

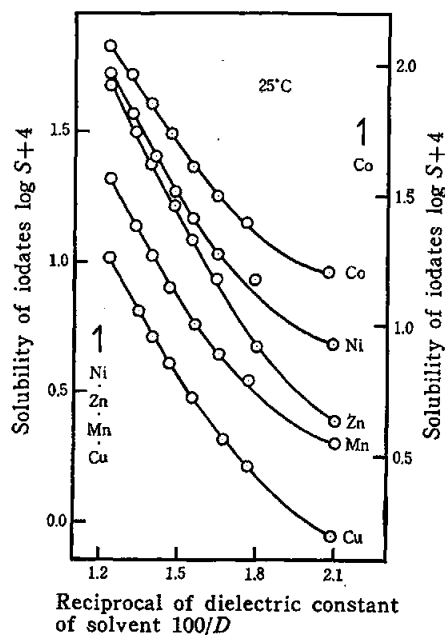


Fig. 2 Relation between solubility of iodates of transition element and dielectric constant of solvent mixture

The Solubilities of Iodates of Alkali Earth and Transition Metal Elements in Tetrahydrofuran-Water Mixtures

Hiroshi MIYAMOTO

Faculty of Education, Niigata University; Niigata-shi, Japan

The solubilities in tetrahydrofuran-water mixtures have been determined iodometrically at 25°C for iodates of Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Ag(I).

The logarithm of the solubility of a sparingly soluble salt decreased almost linearly with the reciprocal of dielectric constant of the solvent, as expected from Born's equation. Factors which cause the deviations from the linearity were discussed.

のヨウ素酸塩について図1、遷移元素について図2に示す。いずれの図においても、混合溶媒の誘電率の逆数の増加すなわち溶媒中の THF 濃度の増加はヨウ素酸塩の溶解度の減少をもたらすことを示している。このことをさらに Born の式と対応すると、測定に用いた THF の全濃度範囲にわたっては、Born の式から期待される直線関係は成立しない。しかしとくに THF 濃度 20% 以下にかぎってみると直線関係が成立しているとみることができるが、濃度の濃い領域では偏差はいちじるしい。これは Born の式において考慮されていないイオン-イオン間あるいは溶媒分子間の相互作用などの他の因子の効果が、THF 濃度の支配をかなり受けているものと考えられる。これらの結果は著者⁹⁾がすでに取り扱ったいくつかの有極性有機溶媒-水系の溶媒に対するハロゲン酸塩の溶解度に関する結果と類似である。また本実験における Cd(II), Ag(I) についても類似の結果がみられた。

(1969 年 7 月 4 日, 日本化学会関東支部, 高分子学会北陸支部合同新潟地方大会; 1971 年 4 月 1 日, 日本化学会第 24 年会講演)