

エタノールの塩析の原理とその条件

北海道札幌南高等学校科学部

橋飛羽 永井悠聖 原井絢叶 米原昂汰 松浦健太

【要約】

「なぜ炭酸カリウム以外の塩では塩析は起きないのだろうか」という問をもとに、種々の塩をエタノール溶液に加え、塩析によって生じたエタノール層を分析し、イオンの含有量等を試験して仮説を検証した。それらの結果から、エタノールの塩析の原理や条件について考察をした。

1. 動機

一般に高校化学において塩析とはコロイドの塩析を指すが、エタノールなどの低分子有機化合物においても適切な条件下では塩析が起き、油状となって上層に浮かんでくる。この理由は「有機化合物が多量の無機塩を溶解させた水には溶けにくい」「無機塩が有機化合物の水和水を剥ぎ取り固定するため」等と説明されているが、この説明によると他の無機塩でも塩析は起こるのではないかと考えられる。しかし、エタノールの塩析では無機塩として炭酸カリウムがよく用いられており、実際に塩化ナトリウム等の電解質を多量に加えても塩析は起こらなかった。本研究では「なぜ炭酸カリウム以外の塩では塩析は起きないのだろうか」という問いの解決のため、エタノールの塩析の原理およびその条件について研究した。

2. 仮説

エタノールの塩析の原理について以下の仮説を立てた。

(A) 塩の水和によってエタノールの水和水が塩に奪われる
(B) 塩の電離によって生じたイオンがエタノールの極性を打ち消す
(C) (A)と(B)の現象が同時に起こる
(A)についてはエタノールの水和水が塩と水合し、エタノールが水と混和しなくなる。よってエタノールが析出する。このとき塩の電離によって生じるイオンのほうがエタノールよりも電気的な偏りが大きいと塩の方に水が引き寄せられると考えられる。この仮説は従来の低分子有機化合物の塩析の原理の説明を元に立てた。

(B)については塩の電離によって生じた多くのイオンがエタノールの水和水の代わりに結びつき、エタノールの極性を打ち消す。これによってエタノールは水合しにくくなり、析出する。この仮説はコロイドの塩析の原理を元に立てた。

3. 実験

「基本操作」：塩を水10.0mLとエタノール10.0mLを混合したもの（以下「エタノール溶液」）に加えて5分間攪拌した後、蒸発防止フィルムを被せて10分以上静置する。



本研究では、以下の2つの基準を同時に満たすとき、塩析が起きたと判定する。

- ・塩を加えて攪拌し静置した後、液体が二層に分離する（上層がエタノール層）
- ・塩を加える前後で溶液のエタノール濃度に有意差がある（今回はサンプル数が少ないためパーミュテーション検定を用いた）

溶液のエタノール濃度は、公開されているエタノール水溶液の密度と濃度の表を利用して決定する。

塩を加えた後、液相が二層に分離した場合は液体をすべてメスシリンダーに移し、上層の体積を計った後、上層5.00mLをメスシリンダーで計りとり、その質量を測定しエタノール層の密度を決定する。

実験(1)～(4)においては、塩が溶解する質量の上限を調べるために、水10.0mLに溶ける最大量を加えた。

- (1) 塩化カリウム2.76gを加えて「基本操作」を行った。

結果 すべてのメートルグラスにおいて塩析が起きなかったため、溶け残った塩化カリウムを濾過で回収して乾燥した後、質量を測定した。その測定値から塩化カリウムの溶解した物質質量を求めた。それを以下の表に示す。

溶解した物質質量 ($\times 10^{-2}$ mol)	2.00	1.89	1.74	1.81	1.86
-------------------------------------	------	------	------	------	------

- (2) 臭化カリウム5.35gを加えて「基本操作」を行った。

結果 すべてのメートルグラスにおいて塩析が起きなかったため、(1)と同様の操作を行った。溶解した物質質量を以下の表に示す。

溶解した物質質量 ($\times 10^{-2}$ mol)	2.87	2.71	2.74	2.60	2.61
-------------------------------------	------	------	------	------	------

(3) ヨウ化カリウム12.75gを加えて「基本操作」を行った。

結果 すべてのメートルガラスにおいて塩析が起きなかったため、(1)と同様の操作を行った。溶解した物質量を以下の表に示す。

溶解した物質量 ($\times 10^{-2}$ mol)	5.85	5.96	6.01	5.83	5.84
------------------------------------	------	------	------	------	------

次に、参考文献にあった炭酸カリウムを用いて塩析するかどうかを実験した。

(4) 炭酸カリウム11.35 gを加えて「基本操作」を行った。

液相が二層に分離したため、上層5.00mLに過剰量の塩化カルシウム水溶液を加えて濾過した。濾過の前後での質量変化から、生じた炭酸カルシウムの質量を計算し、上層中に存在していた炭酸カリウムの質量を求めた。塩の溶解による体積の変化は極めて小さいため体積は変化しないと考え、エタノールの正確な質量と体積から、得られたエタノールの密度を計算した。エタノールの密度と濃度の関係は知見から引用し決定した。

結果 沈殿物が見られ、液相は二層に分離した。その後沈殿物を濾過し、乾燥した後、一部生じたと思われる炭酸水素カリウムを熱水で分解して炭酸カリウムにし、過剰量の塩化カルシウムを加えて、生じた沈殿の質量を測定した。測定値を次の表に示す。

上層から生じた炭酸カルシウムの質量(g)	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02
エタノール濃度(vol%)	97	99	100	100	99
溶解した物質量 ($\times 10^{-2}$ mol)	7.130	7.669	7.764	7.662	7.762

これらの濃度をもとにパーミュテーション検定を行ったところ、p値は0.0079であり有意差があった。

(5) 炭酸カリウム4.98gを加えて「基本操作」を行った。

(3)でヨウ化カリウムの電離によって生じたイオンの全物質量と、炭酸カリウムの電離によって生じたイオンの全物質量が一致するように質量を変えて実験をした。

結果 加えた炭酸カリウムがすべて溶け、液相は二層に分離した。上層の体積と上層5.00mLの質量を測定した後、上層5.00mLに過剰量の塩化カルシウム水溶液を加えて濾過し、生じた炭酸カルシウムの質量を測定した。測定値を以下の表に示す。

上層から生じた炭酸カルシウムの質量(g)	0.17	0.01	0.00	0.00	0.05
エタノール濃度(vol%)	94	88	94	94	91

p値は0.0079であり有意差があった。

(6) 炭酸カリウム3.73gを加えて「基本操作」を行った。

(3)でヨウ化カリウムの電離によって生じたカリウムイオンの物質量と、炭酸カリウムの電離によって生じたカリウムイオンの物質量が一致するように質量を変えて実験をした。

結果 加えた炭酸カリウムがすべて溶け、液相は二層に分離したため、(5)の分離後の操作と同様の操作を行った。測定値を次の表に示す。

上層から生じた炭酸カルシウムの質量(g)	0.06	0.01	0.06	0.00	0.03
エタノール濃度(vol%)	97	91	97	88	88

p値は0.0079であり有意差があった。

(7) 水とエタノールを5.00mLずつ混合した溶液を試験管に入れ、さらに炭酸ナトリウム十水和物を0.73g加え完全に溶解させた後、静置した。

結果 すべての試験管で液相の分離が見られたため、(5)の分離後の操作と同様の操作を行った。測定値を以下の表に示す。

上層から生じた炭酸カルシウムの質量(g)	0.10	0.19	0.10
エタノール濃度(vol%)	70※	100	85

※については、下層の体積がメスシリンダーの最小目盛り(0.15mL)より小さかったため、正確な濃度は計測することができなかった。ただし、全体の体積は9.60mLであったため、上層の体積は約9.50mLであると考えられ、この値からエタノール濃度を決定した。

(8) 炭酸カリウム0.35gを加えて以下の操作を行った。

(7)で行った炭酸ナトリウム十水和物0.73gと同物質量の炭酸カリウムを用いて、実験を行った。水5.50mLとエタノール5.00mLを試験管に加えた溶液に炭酸カリウムを完全に溶解させ、静置した。水の体積については、(7)で使用した炭酸ナトリウム十水和物に含まれる結晶水の分だけ増やし、補正した。

結果 液相は二層に分離しなかった。

4. 考察

(i) 実験(1)~(4)より、炭酸カリウムはエタノール溶液においても他の塩より多くの物質量のイオンを生じると考えられる。

(ii) 実験(3),(5)より、炭酸カリウムはヨウ化カリウムと同物質量のイオンが生じても塩析を起こした。実験(3),(6)より、炭酸カリウムはヨウ化カリウムと同物質量のカリウムイオンを生じても塩析を起こした。

このことから、塩析には単純な物質質量以外の原因がある。その原因としては、炭酸カリウムが他の塩と異なり、炭酸イオンという二価のイオンを生じることや、炭酸イオンが加水分解によって水酸化物イオンを生じることが挙げられる。

(iii) 実験(7),(8)より、エタノール溶液に完全に溶解するという条件下では、ナトリウムイオンの方がカリウムイオンよりも塩析を起こしやすいと考えられる。

(iv) (ii)(iii)の考察は、クーロンの法則によって説明できる。

考察(ii)については、価数が大きい炭酸イオンの方が電荷が大きくクーロン力が大きくなり、炭酸イオンの加水分解によって生じる水酸化物イオンは、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンよりもイオン半径が小さい(炭酸イオンは1.35Å、塩化物イオンは1.81Å、臭化物イオンは1.96Å、ヨウ化物イオンは2.20Å)ためクーロン力が大きい。

考察(iii)については、考察(ii)の水酸化物イオン同様、イオン半径が小さい方がクーロン力が大きい。

クーロン力が大きい方が、水やエタノールのヒドロキシ基と結合した後、結合が切れにくい。しかし、無機塩の多くはエタノールに溶けづらく、炭酸カリウムの実験で、分離されたエタノール中にイオンは微量にしか存在しなかったことから、混合液中のイオンは水の方に強く結合すると考えられる。

そのため、仮説(B),(C)よりも仮説(A)のほうが適切であると考えられる。また溶媒和はイオン一つ一つで起こるため、仮説(A)のもとでは溶解した物質が多い方がより多くの水分子と結合し、塩析が起きやすいと考えられる。

5. 結論

①塩析の原理

塩析は塩の電離で生じたイオンがエタノールの水和水を奪うことによって起こる。

②塩析の条件

塩が水に極めて溶けやすく、かつ水と強く結合するようなイオンを電離によって生じることである。またより純粋なエタノールを分離するには、エタノールには難溶な塩が好ましい。

6. 受賞にあたって

この度は日本化学会北海道支部研究奨励賞を頂き、誠にありがとうございました。現在も本研究の代表者である橘を中心として研究を行っています。このような賞を頂けたことを励みに、今後も研究を続けていきたいと思います。

7. 参考文献

- ・実教出版編修部.サイエンスビュー化学総合資料.実教出版株式会社,2024,p.121,巻末
- ・エタノール水溶液の濃度と密度との対照表(旧表)

<https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/legalmetman/doc/alchol120530.pdf>

- ・塩を加えて混合溶液を分離する

<https://apec.aichinit.aist.go.-c.ed.jp/kyouka/rika/kagaku/2018/muki/enseki/enseki.html>

- ・2層の壁を超えろ！降っても混ざらない「3層に分離した溶液」を作ってみた,リケラボ,

<https://www.rikelab.jp/post/4714.htm>

- ・富士フィルム和光純薬株式会社,"塩化カリウム"

<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0116-0354.html>

- ・富士フィルム和光純薬株式会社,"臭化カリウム"

<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0116-0347.html>

- ・富士フィルム和光純薬株式会社,"よう化カリウム"

<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0116-0397.html>

- ・富士フィルム和光純薬株式会社,"炭酸カリウム"

<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0116-0349.html>

- ・イオン半径

<https://research.kek.jp/people/hironori/nakao/lab/info/ionradii.html>

- ・23656588 研究成果報告書

<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-23656588/23656588seika.pdf>