

無機塩類によるスクロースの塩溶・塩析現象 ～三成分系水溶液の溶解度曲線の決定～

和泉 研二・吉田 凌*

Salting-in and Salting-out Phenomenon of Sucrose by Inorganic Salts
- Determination of the Solubility Curves of the Ternary Solution -

WAIZUMI Kenji, YOSHIDA Ryo*

(Received September 28, 2018)

1. はじめに

小学校では、「物が水に溶ける量には限度があること、物が水に溶ける量は水の温度や量、溶ける物によって違うこと」について、食塩や砂糖を使って学習する。かつて小学校教諭である金児は、水溶液の単元の教材研究中に、塩と砂糖の溶解度に関して次の問題を考えた⁽¹⁾。

問 1

溶け残りのある塩水と、同じく溶け残りのある砂糖水を混ぜ合わせると、それぞれ溶け残りはどうなるだろうか(塩20g, 砂糖150g程度をそれぞれ水50gにいれて)。

問 2

溶け残りのある塩水の上澄み液をとり、その中に砂糖を少しずつ入れていったらどうなるだろうか(水100gに対して、塩50g, 砂糖は10gずつ入れるとして)。

20°Cの水100gに対する塩及び砂糖の溶解度は、それぞれ35.83g及び203.9gなので、問1の塩水及び砂糖水は、それぞれ飽和状態に達し、溶け残りが生じている。金児は実際にそれぞれの実験を行い、問1では「両方とも溶け残りは消えてしまった」、問2では砂糖が「不思議なことにどんどん溶けていく」と報告している。また、金児はこれらの実験から「水溶液の不思議さを改めて実感することになった」、「「水が物を溶かす量には限界がない」のではないかという気にさせられる実験だった」と述べている。しかし、その現象を化学的に考察することはなかった。

私たちは、金児の報告から、「おそらく多くの教員や

大学生も、同様の実験を行えば、そのように感じるのではないだろうか」、また、「溶解現象は小学校から繰り返し習っているが、それらの現象を三成分系溶液の溶解現象として化学的に理解している人は、少ないのではないだろうか」との疑問をもった。そこで私たちは、大学生がこれらの現象をどのように捉えているかを、金児の問題を含むいくつかの質問を作成して、教育学部で理科の授業を受講している学生34人に対してアンケート調査したところ、多くの大学生があやふやにしか考えられず、溶解現象の粒子レベルでのイメージがほとんどできていないことがわかった⁽²⁾。

これらの溶液中には、食塩を砂糖と水の3つの成分が存在しているため、金児の行ったような実験を理解するためには、三成分系の溶液としての溶解度を知ることが基本となる。そこで本研究では、溶解現象の理解促進のための基礎データを得ることを目的とし、砂糖(C₁₂H₂₂O₁₁シヨ糖, スクロース(以下, スクロース))と無機塩化物(MCl: M=Li,Na,K,Rb)の三成分系水溶液(C₁₂H₂₂O₁₁-MCl-H₂O三成分系)の溶解度曲線を決定するとともに、それぞれの三成分系の溶解現象について考察を行った。

2. 実験

C₁₂H₂₂O₁₁-MCl-H₂O三成分系の溶解度の決定は、後述のように、実験手順A(スクロースの飽和水溶液に塩を加えていく場合)と実験手順B(塩(MCl: M=Li,Na,K,Rb)の飽和水溶液にスクロースを加えていく場合)の2つの手順を併用しながら行った。試薬としては、スクロースはスクロース(和光純薬工業株式会社, 試薬特級)を、塩類は、塩化リチウム(和光純薬工業株式会

* 福岡県糸島市立志摩中学校

社、試薬特級)、塩化ナトリウム(半井化学薬品株式会社、99.9%)、塩化カリウム(片山化学工業株式会社、試薬特級)、塩化ルビジウム(和光純薬工業株式会社)を用いた。水に対するスクロースの溶解度は、例えば30°Cの水100gに対して216.1gと大きいので、実験の都合上、すべての実験において水の量は20gとした。

実験手順Aは、次の通りである。①スクロースの飽和水溶液とわずかに未飽和水な溶液数種類を作成する。②そこに一定量の塩を少量溶かす。③その三成分溶液にさらにスクロースを溶けきれなくなるまで加えて、その組成の三成分溶液でのスクロースの溶解度とする。②③の工程をどちらかの物質がそれ以上溶けなくなるまで繰り返しながら、各々で溶解度を決定する。今回の実験では、スクロースの飽和水溶液にわずかにMClを加えた際、MClは全く溶けなかった。①の段階で、飽和濃度よりやや低い濃度のスクロース溶液も用意し、その溶液から実験を進めたのは、そのためである。

実験手順Bは、手順Aでのスクロースと塩を入れ替えて行う実験である。手順Aと手順Bのそれぞれから溶解度を決定していき、三成分溶液の溶解度を完成させた。

3. 結果

図1に30°Cの水100gに対するスクロース-MCl系の溶解度曲線を、表1にそのデータを示す。

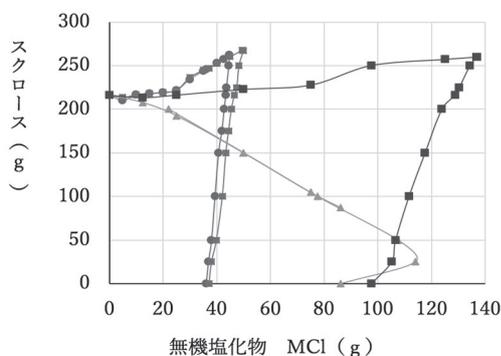


図1 30°Cの水100gに対するスクロースとMCl (M=Li,Na,K,Rb)の溶解度

図1から明らかなように、それぞれの三成分系の溶解度曲線は折れ曲りを持つ。その折れ曲り点を境に、析出する相はスクロースと塩に分かれており、その屈曲点が後述する不変点(Invariant Point)に相当する。

実験Aの手順にしたがって、スクロースの飽和水溶液にNaCl,KClまたはRbClを少量添加すると、スクロースの溶解度は純粋の水に比べ溶けにくくなり、いわゆる「塩析」を示した(表1中の下線部データ参照)。しかし、その後さらに塩を加えて塩濃度を高くしていくと、スクロースは溶けやすくなり、いわゆる「塩溶」を示す

ようになった。

これらの傾向は、NaClとKClに関しては、Kelly^(3,4)の報告にも見られるが、今回の実験によって、RbClも同様の興味深い傾向を持つことが明らかになった。一方、LiClでは他の3つの塩と異なり、スクロースが飽和濃度以上溶けることはなく、LiClの添加によって塩析が急激に進むことが、今回初めて確認された。

図2に、実験手順A, Bそれぞれの三成分系水溶液の質量パーセントをプロットした三角ダイアグラムを、それらのデータを表2に示す。決定したNaClとKClの溶解度及び不変点の組成は、Kelly⁽³⁾も報告しているが、その値は今回得られた値とほぼ一致している。LiClとRbClの三角ダイアグラムおよび不変点の組成の決定は、筆者の知る限り、今回が初めての報告である。

図3に、実験Aのデータから得た、スクロースの溶解度係数(純溶媒に対する溶解度C*とその他の物質が添加されたときの溶解度Cの比C/C*)に与えるMCl (M=Li,Na,KまたはRb)の影響を示す。NaCl,KCl及びRbClの場合は、MClを少量加えたときにはわずかに塩析するため、溶解度係数は1.0を下回ること、さらにMClの量を増やすと塩溶に転じ、スクロースの溶解度係数が増加し、1.0を上回ってくるのがわかる。一方、LiClの場合は、LiClの増加に従ってスクロースは溶けやすくなるため、その溶解度係数は単調に減少している。

図4に、実験Bから得られた、MClの各溶解度係数に与えるスクロースの影響を示す。横軸は、溶かしている溶質を100gとしたとき、含まれているMClの質量である。

NaCl,KCl及びRbClの場合は、スクロースを加える量が増加すると、それぞれの溶解度係数が増加していった。特にスクロースが50g程度、MClが50g程度溶かしたときの点から、溶解度係数は大きく増加していった。

一方、LiClの溶解度係数は、スクロースを20g程度、LiClを80g程度のとき、LiClの溶解度係数が最も大きい。スクロースの量がそれ以上になると、LiClの溶解度係数は減少に転じており、NaCl,KCl及びRbClの場合とは異なることがわかった。

表1 30°Cの水100gに溶けるスクロースとMCl (M=Li,Na,K,Rb) の質量 (飽和状態となった溶液中のスクロース及びMClの質量 (g))

(1) LiCl			(2) NaCl			(3) KCl			(4) RbCl		
スクロース	LiCl	実験手順	スクロー	NaCl	実験手順	スクロー	KCl	実験手順	スクロー	RbCl	実験手順
216.06	0.00	A	216.06	0.00	A	216.06	0.00	A	216.06	0.00	A
207.50	12.50	A	210.01	5.00	A	213.50	5.00	A	213.18	12.50	A
200.00	23.00	B	216.56	10.00	A	217.05	10.00	A	216.26	25.00	A
192.50	25.00	A	217.96	15.00	A	218.05	15.00	A	222.76	50.00	A
150.03	50.00	A,B	219.15	20.00	A	219.36	20.00	A	227.75	75.00	A
105.00	75.00	A	221.76	25.00	A	221.91	25.00	A	250.25	97.62	A
100.00	75.00	B	234.31	30.00	A	236.55	30.00	A	257.30	125.00	A
66.01	86.22	A	243.85	35.00	A	244.81	35.00	A	259.96	137.00	A
50.00	107.52	B	245.61	36.05	A	247.06	37.17	A	260.00	136.88	B
25.00	114.01	B	252.81	40.00	A	252.56	40.00	A	250.00	134.38	B
0.00	86.22	B	257.11	42.50	A	260.18	45.00	A	225.00	130.38	B
			261.18	44.75	A	267.81	49.50	A	216.06	128.88	B
			262.50	44.76	B	267.50	49.92	B	200.00	123.88	B
			250.00	44.55	B	250.00	48.32	B	150.00	117.63	B
			225.00	43.71	B	225.00	47.42	B	100.00	111.63	B
			216.06	43.40	B	216.05	46.57	B	50.00	106.63	B
			200.00	42.81	B	200.00	45.42	B	25.00	105.13	B
			175.00	41.95	B	175.00	44.42	B	0.00	97.63	B
			150.00	40.71	B	150.00	43.37	B			
			100.00	39.35	B	100.00	42.08	B			
			50.00	38.06	B	50.00	39.87	B			
			25.00	36.91	B	25.00	38.07	B			
			0.00	36.05	B	0.00	37.17	B			

表2 30°Cにおけるスクロース-MCl-水 (M=Li,Na,K,Rb) 三成分系飽和溶液の組成の質量百分率 (%) *

(1) LiCl			(2) NaCl			(3) KCl			(4) RbCl		
スクロース	LiCl	実験手順	スクロー	NaCl	実験手順	スクロー	KCl	実験手順	スクロー	RbCl	実験手順
216.06	0.00	A	216.06	0.00	A	216.06	0.00	A	216.06	0.00	A
207.50	12.50	A	210.01	5.00	A	213.50	5.00	A	213.18	12.50	A
200.00	23.00	B	216.56	10.00	A	217.05	10.00	A	216.26	25.00	A
192.50	25.00	A	217.96	15.00	A	218.05	15.00	A	222.76	50.00	A
150.03	50.00	A,B	219.15	20.00	A	219.36	20.00	A	227.75	75.00	A
105.00	75.00	A	221.76	25.00	A	221.91	25.00	A	250.25	97.62	A
100.00	75.00	B	234.31	30.00	A	236.55	30.00	A	257.30	125.00	A
66.01	86.22	A	243.85	35.00	A	244.81	35.00	A	259.96	137.00	A
50.00	107.52	B	245.61	36.05	A	247.06	37.17	A	260.00	136.88	B
25.00	114.01	B	252.81	40.00	A	252.56	40.00	A	250.00	134.38	B
0.00	86.22	B	257.11	42.50	A	260.18	45.00	A	225.00	130.38	B
			261.18	44.75	A	267.81	49.50	A	216.06	128.88	B
			262.50	44.76	B	267.50	49.92	B	200.00	123.88	B
			250.00	44.55	B	250.00	48.32	B	150.00	117.63	B
			225.00	43.71	B	225.00	47.42	B	100.00	111.63	B
			216.06	43.40	B	216.05	46.57	B	50.00	106.63	B
			200.00	42.81	B	200.00	45.42	B	25.00	105.13	B
			175.00	41.95	B	175.00	44.42	B	0.00	97.63	B
			150.00	40.71	B	150.00	43.37	B			
			100.00	39.35	B	100.00	42.08	B			
			50.00	38.06	B	50.00	39.87	B			
			25.00	36.91	B	25.00	38.07	B			
			0.00	36.05	B	0.00	37.17	B			

表3 各三成分系で溶質が最も溶けたときの各成分のモル分率と、その状態でのスクロール分子と各イオンの数の総和に対する水分子の比率 (%)

	スクロース	MCl	水分子	水分子/ (スクロース+M ⁺ +Cl ⁻)
LiCl	0.9	32.3	66.8	1.0
NaCl	10.8	10.8	78.4	2.4
KCl	11.2	9.5	79.3	2.6
RbCl	10.2	15.2	74.6	1.8

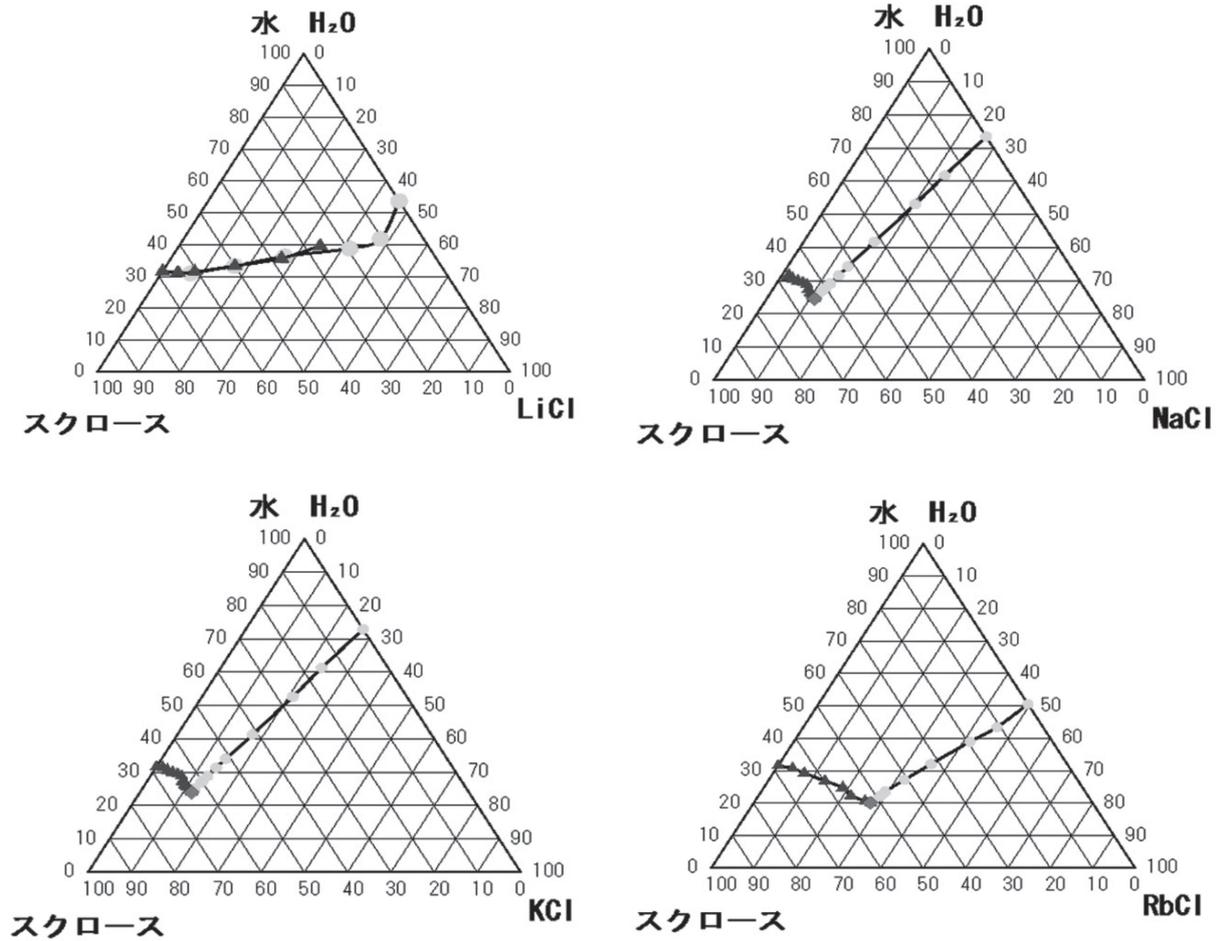


図2 スクロース-MCl-水 三成分系溶液の三角ダイアグラム (M=Li,Na,K,Rb)

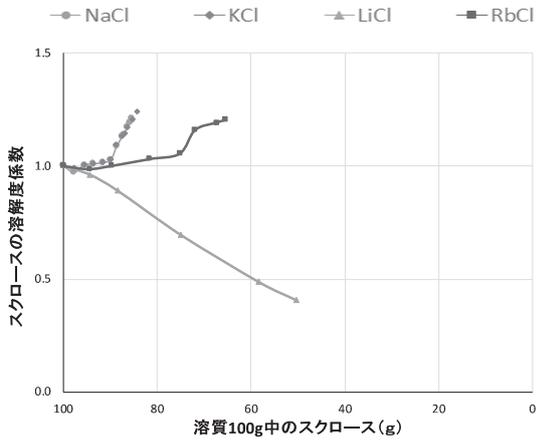


図3 MClがスクロースの溶解度係数に与える影響

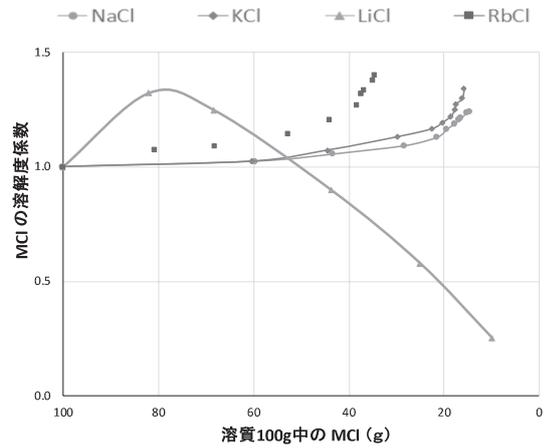


図4 ショ糖がMClの溶解度係数に与える影響

4. 考 察

1) 一般的な塩溶・塩析との対比

タンパク質やコロイドの溶解度は、添加した塩濃度が低い場合には増加し、さらに塩濃度が高くなると逆に減少することが一般的である。その場合には、塩溶は、塩を加えたことによりクーロン相互作用が静電遮蔽を受け、反発力が及ぶ領域が短くなるため、電荷を持った分子同士がさらに接近でき、同じ体積中により多くの分子が溶解できるようになるためと解釈されている。また、塩析は、塩濃度が増大すると、たんぱく質やコロイド同士のクーロン反発力はさらに静電遮蔽されていく一方、その分、近距離力であるファン・デル・ワールス力の影響が大きくなり、分子同士は凝集しやすくなるためと理解されている。

一方、今回の実験AにおけるNaCl, KCl及びRbClの場合には、塩を加えていくにつれて、スクロースの溶解はタンパク質やコロイドとは逆に、塩析から塩溶へと変化した。また、LiClの場合では、塩を加えてもスクロースの塩析現象が常に起こっている。したがって、そもそも中性分子であるスクロースの溶解度に及ぼす塩の作用は、タンパク質やコロイドの場合のように、静電的な相互作用によって説明することはできない。

また、実験BのNaCl, KCl及びRbClの場合は、常に塩の溶解量が増加し、LiClの場合は溶解量は増加から減少へと変化しているが、スクロースは電荷をもたない分子として溶液中で存在しているため、これらの場合も静電的相互作用によって説明することはできない。

2) 水和構造と複合体形成による解釈

FrankとWenの水和モデル⁽⁵⁾によれば、アルカリ金属イオンのうち、 Li^+ , Na^+ は構造形成イオン、 K^+ , Rb^+ は構造破壊イオンである。実験Aにおいて、NaCl, KCl, RbClでは、少量加えた場合のみに、LiClにおいては量とともに塩析現象が顕著になった。これは、これらの塩がイオンとなって溶ける際に水分子を必要とし、そのためスクロースをと溶かすのに使われていた水分子が現象するためと考えられる。LiClで塩析が顕著なのは、イオン半径が最も小さな Li^+ は、水分子を引き付ける力が最も強く、スクロースと結びついていた水分子が Li^+ への引き剥がされるであろう。つまり、実験Aの Li^+ は強い水和殻を形成し、バルク層から水分子を奪うために、スクロースは塩析に向かうと解釈することができる。

構造破壊イオンである K^+ と Rb^+ では、構造破壊によって自由度が増した水分子の量が増えるため、スクロースの溶解量が増すという解釈も成り立つように思われる。しかし、このようなことが起こり得るのは、基本的には希薄溶液の場合である。表3にそれぞれの三成分

系で溶質が最も溶けたときのモル分率を示す。アルカリ金属イオンの水和数が4個～6個程度⁽⁶⁾、 Cl^- が6個～10個程度⁽⁶⁾、スクロースが3個～8個程度⁽⁷⁾の値であることから、本実験条件下では、各イオン及びスクロースを十分に水和するだけの水分子は存在しない。したがって、構造破壊や構造形成といった水和構造の違いにより、スクロースの溶解度の増減を議論することは困難である。

濃度から考えると、今回の溶液中では、スクロースには M^+ や Cl^- が結合しているであろう。結晶としては、スクロースナトリウム臭化二水和物の存在が報告されており⁽⁸⁾、その結晶中は、 Na^+ と Br^- が接触イオン対を形成した形でスクロース分子と結合していることから、溶液中においても、スクロース分子はいくつかのイオンやイオン対などと結合していると考えられるであろう。そのような複合体を形成することによって、それぞれが単独で溶けているよりも少ない水に対して、溶解することが可能になっているものと考えられる。

まとめ

今回の研究の結果、例えば、金児が考えた実験など、スクロースとMClを混合して溶解させる実験についての定量的な予測が可能となった。溶液構造の詳細なメカニズムについては不明であるが、本実験で確認された塩溶・塩析現象は、スクロース及び各イオンの水和による影響と、スクロースへのイオンやイオン対の結合による影響の兼ね合いによるものと考えられる。

参考文献

- (1) 金児敏久, 化学と教育, 40巻, 12号, p.877 (1992) .
- (2) 吉田凌, 山口大学教育学部卒業論文 (2018) .
- (3) F.H.C.Kelly, Journal of Applied Chemistry, 4, p.401 (1954) .
- (4) F.H.C.Kelly, Journal of Applied Chemistry, 4, p.411 (1954) .
- (5) H.S.Frank, W.Y.Wen, Discuss. Faraday Soc.44, p.133 (1957) .
- (6) 例えば, Y.Marcus, "Ion Solvation", Wiley & Son, 1985; 大滝仁志, 「溶液の化学」, 大日本図書 (1996) .
- (7) M.Mathlouthi, J.Genotelle, Carbohydrate Polymers 37, p.335 (1998) ; 上平恒, 逢坂昭, 「生体系の水」, 講談社サイエンティフィック社 (1989) .
- (8) C.A.Beevers, W.Cochran, Proceedings of the Royal Society, A, Mathematical, Physical and Engineering Science, 190, p.257 (1947) .