

## グリセリン—水混合溶媒における硫酸ナトリウムのカセイ化

笹倉 寿介 中本 久慶  
吉岡 紘史 大井 信一

## Reaction of Sodium Sulfate with Calcium Hydroxide in Glycerine-Water Solvent Mixture.

Toshisuke SASAKURA Hisayoshi NAKAMOTO  
Hiroschi YOSHIOKA Nobuichi OHI

According to K. H. Lauer (U. S. Patent No. 2, 862, 793), it had been discovered that the concentrations and yields of NaOH from the reaction of sodium sulfate and calcium hydroxide could be very increased by conducting the reaction in the presence of a glycerine-water solvent.

The present work was performed to know the detail of this reaction takes place under various conditions. The solubility of each of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{CaSO}_4$  in the solution mixing of glycerine was also determined to find the effect of the addition of glycerine to water and to expect the suitable conditions proceeding the reaction of sodium sulfate with Calcium hydroxide.

The results obtained were as follows :

- (1) It was found that glycerine increases the solubility product of Calcium hydroxide and decreases the solubility product of Calcium sulfate.
- (2) Most suitable condition for causticization was found in the presence of 60% glycerine-water solvent and maximum concentration of NaOH obtained at 30°C was 0.75 M.
- (3) No effect for causticization was given by temperature to variation.

## 1. 緒 言

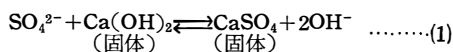
硫酸ナトリウムのカセイ化反応については古くから研究されており、水溶液での反応については、H. J. Bittrich<sup>1)</sup> 等による総説もある。

しかしながら水溶液においては希薄な水酸化ナトリウム溶液しか得られないので、グリセリンその他の比較的安価な多価アルコール混合水溶液において、カセイ化率を高める研究が行なわれているのは注目すべきである。

著者等はグリセリン—水混合溶媒中における硫酸ナトリウムの水酸化カルシウムによるカセイ化反応に関する K. H. Lauer<sup>2)</sup> の特許について、その詳細を知る目的をもって、本実験を遂行したので報告する。

グリセリン—水混合溶媒中においても水溶液と同様

に、反応にあずかる各塩は電離し、グリセリン溶媒和化合物、塩相互の複塩の生成などを無視すればカセイ化反応は次式の如く示される。



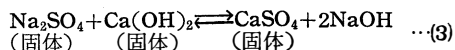
従ってその平衡定数は

$$K_{C1} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{L_p \text{Ca}(\text{OH})_2}{L_p \text{CaSO}_4} \quad \dots\dots\dots(2)$$

Lp : 溶解積を示す

で示される。

また硫酸ナトリウム濃度が高くなって硫酸ナトリウムも固相の場合には、次の平衡が成立すると考えられる。



この平衡については三成分固相の不変点条件とな

り、(4)式の平衡定数が適用される。

$$Kc_2 = \frac{[Na^+]^2[OH^-]^2}{\frac{LpNa_2SO_4 \times LpCa(OH)_2}{LpCaSO_4}} \dots\dots\dots(4)$$

(2), (4)式の平衡定数からグリセリン-水混合溶媒における硫酸ナトリウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム等それぞれの溶解度が大きく影響してくることがわかるので、反応平衡の実験に先立ち各塩の溶解度を求め、温度とグリセリン濃度の条件について上記  $Kc_1$ ,  $Kc_2$  を溶解積比の関係から検討して実験を行なった。

2. 試料および実験方法

2.1. 試料

2.1.1. グリセリン水溶液

市販特級グリセリンを必要量秤取し、メスフラスコ中で純水を用いて標線迄希釈し、グリセリン含量それぞれ20, 40, 60, 70, 80 (%) 付近の水溶液を調整した。その溶液の比重を測定し、化学便覧記載の比重表からグリセリン濃度を決定した。

2.1.2. 塩類

硫酸ナトリウム(無水塩, 10水塩) 水酸化カルシウム、硫酸カルシウム(2水塩)は、試薬特級品を使用した。水酸化カルシウムは粒度、生成条件により、かなり溶解度が異なることが知られているので100~250 mesh のものを用いた。

2.2. 実験方法

2.2.1. 溶解度測定法

空気中の湿気および炭酸ガスを遮断するため、ソーダライム管をつけたゴム栓を通し、電動かきまぜ器をつけた大型試験管に、予め濃度のわかったグリセリン水溶液の一定量(50~150ml)を加え、これに測定すべき塩を溶解度以上になるように過剰に加え、所定温度に調節した恒温水槽につけて、モーターでかきまぜ溶解平衡に達したのち飽和溶液の一定量を濾過綿づきピペットで分取し、硫酸ナトリウムの場合はその硫酸根を、水酸化カルシウムおよび硫酸カルシウムの場合は、カルシウムイオンをそれぞれE.D.T.A.標準溶液でもってキレート滴定<sup>4)</sup>することにより、その濃度を決定し、溶解度を求めた。

2.2.2. カセイ化反応法

2.2.1.の場合に使用したのと同じ大型試験管を反応容器として用い、所定濃度のグリセリン水溶液をみだし、水酸化カルシウムが固相として存在するに十分な量を加え、さらに一定量の硫酸ナトリウムを加え、恒

温槽中で一定温度でかきまぜ3~4時間反応せしめ、充分平衡に達せしめたのち、その平衡液を尹過綿を通して一定量分取し、OH<sup>-</sup> および Ca<sup>2+</sup> の濃度をそれぞれ中和滴定およびキレート滴定により決定し、使用したグリセリン-水混合溶媒 1000g あたりの OH<sup>-</sup> および Ca<sup>2+</sup> のモル濃度に換算した。なお、3~4時間の反応で充分反応平衡に到達する事を確認した。

3. 実験結果および考察

3.1. 溶解度測定

硫酸ナトリウム、水酸化カルシウムおよび硫酸カルシウム各塩の溶解度測定結果をグリセリン-水混合溶媒1000g に対する溶解塩のモル数に換算して図-1に示した。

なお、グリセリン濃度0%, すなわち、純水における各塩の溶解度は化学便覧、その他<sup>5)</sup>を参照して得た数値を上記濃度単位に換算してプロットしたものである。

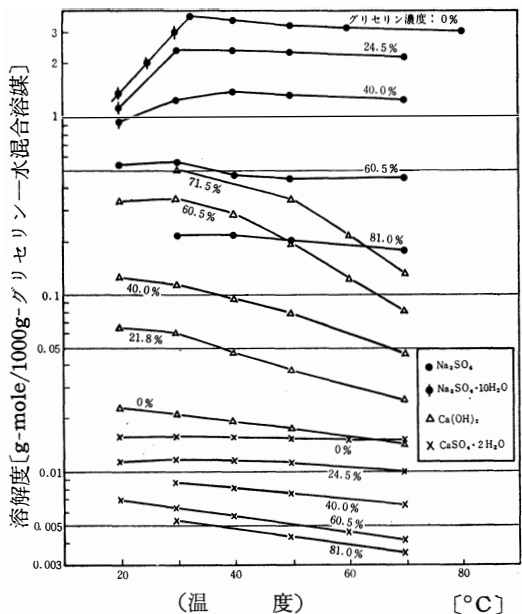


図-1 グリセリン-水混合溶媒における各塩の溶解度

硫酸ナトリウムは10水和物との間に転移点が存在するので、転移点以下の条件については液底体として10水和物を使用した。純水の場合(転移点32.38°C)にくらべて、グリセリン濃度が高くなるにつれて、次第にその転移点は下降する傾向がみられたので飽和溶液の水分組成変化をカールフィッシャー水分測定法な

どによって検討した結果、グリセリン溶液 40.0%, 60.5%では30°Cで、液底体は無水物と認められたが、60.5%では20°Cで、24.5%では30°Cで無水物と10水塩が混在している様子であったが、溶解度曲線の傾向から無水物としての値をとった。

硫酸カルシウムおよび水酸化カルシウムはグリセリン濃度が高くなるにつれ乳濁し、飽和溶液の採取に困難を生じ、10mmφのガラス管に脱脂綿をつめた内管を浸漬し、浸液滲過して飽和液を分離後、改めてピペットで定量採取した。

40%までのグリセリン濃度の溶液においては3時間内で充分平衡濃度に達し、溶解度測定値は再現性のよい値が得られたが、60%以上のグリセリン溶液になると、60°C以下の温度では7時間以上のかきまぜを行なわなくては飽和溶液が得られなかった。また80%においては、かきまぜ1時間程はカルシウムイオン濃度が急上昇したが、以後時間の経過と共に溶液中のカルシウムイオン濃度が減少し、一定値に近づくことから液底体の種類（おそらく、溶媒和化合物が生成すると思われる）が変るものと予想されたが、確認するに至らなかった。これらの結果は測定法、その他から考えて勿論厳密な意味の物性値を求めたものではないが、溶解度傾向を知る上には充分であると考えられる。

図-1に示した溶解度測定結果にもとづいて、カセイ化反応の傾向を予想することができる。すなわち、グリセリン濃度が増大するにつれて水酸化カルシウムの溶解度は増大し、一方硫酸カルシウムのそれは、減少する傾向が明らかであるから  $Kc_1$  はグリセリン濃度が高い程大となり、カセイ化反応は進行し易いことがわかる。また硫酸ナトリウムの溶解度はグリセリン濃度の上昇につれて減少する傾向を示しているので  $Kc_2$  の方は(4)式の関係 ( $Kc_2 = Kc_1 \times LpNa_2SO_4$ ) から明らかな如く、或るグリセリン濃度のところで最大値を示す事がわかる。

同様に温度変化による  $Kc_1$  の傾向を考えると水酸化カルシウムと硫酸カルシウムの溶解度では互いに逆になるが、溶解積としては溶解度の3乗に比例する水酸化カルシウムの方がその2乗に比例する硫酸カルシウムより  $Kc_1$  に及ぼす影響が大きい。従って高いグリセリン濃度程、水酸化カルシウムの溶解度は30°Cで最大になり、 $Kc_1$  もこの温度で最高となる。 $Kc_2$  の方は硫酸ナトリウムがグリセリン濃度の如何にかかわらず30°C前後で溶解度は最大となるので、 $Kc_1$  同様30°C前後が最も大きいと見なされる。

以上の  $Kc_1$ 、 $Kc_2$  の溶解積から計算した値をグリセ

リン濃度、温度に対してプロットしたのが図-2、図-3である。この結果  $Kc_1$ 、 $Kc_2$  の傾向から最適温度として30°Cが考えられる。

一方グリセリン濃度条件としては  $Kc_1$ 、 $Kc_2$  とが一致していないが、グリセリン濃度を高めれば高める程硫酸ナトリウムの濃度を増大せしめ難いのと、高い水酸化ナトリウム溶液をうる事が望ましいので  $Kc_2$  の最良条件をとり、グリセリン濃度60%についてカセイ化反応を行なった。

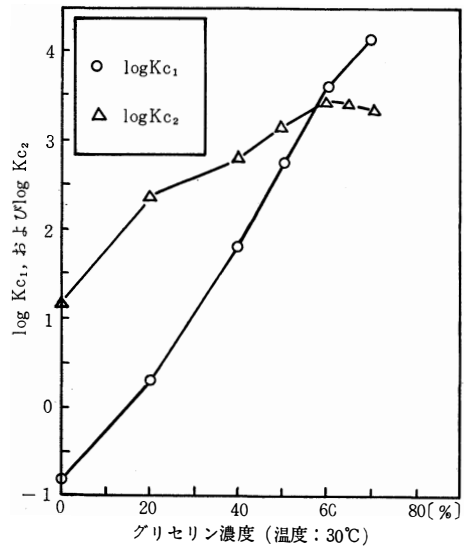


図-2 グリセリン濃度による反応傾向

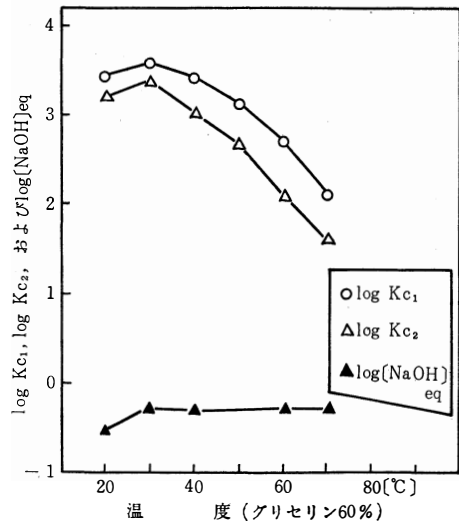


図-3 温度による反応傾向

3・2. カセイ化反応

3・2・1. グリセリン濃度および硫酸ナトリウム濃度とカセイ化率の関係

上述の考察にもとづき、反応温度を 30°C としグリセリン濃度を70%まで、硫酸ナトリウム濃度を0.1~1.5Mの範囲に変化して反応を行なった。水酸化カルシウム濃度は一定になるように固相として存在せしめた。

その結果、グリセリン濃度の異なった混合溶媒において、硫酸ナトリウムの濃度に対して OH<sup>-</sup> および Ca<sup>2+</sup> の濃度変化をプロットしたのがそれぞれ、図-4および図-5である。

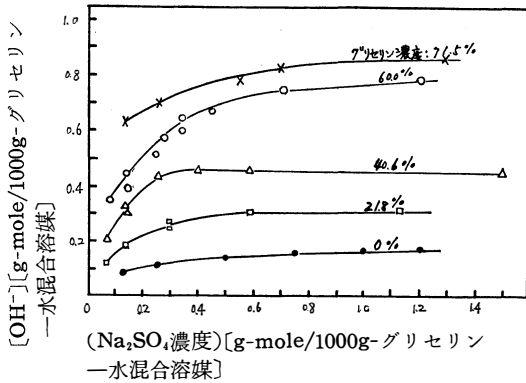


図-4 反応平衡液における [OH<sup>-</sup>] の傾向

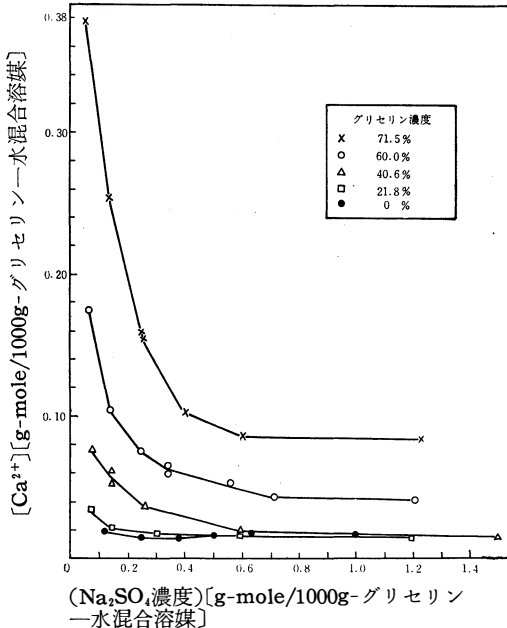


図-5 反応平衡液における [Ca<sup>2+</sup>] の傾向

なお、両図ともグリセリン濃度 0%, すなわち、水溶液における値は前出の文献値<sup>1)</sup> による。図-4か

ら OH<sup>-</sup> 濃度は 71.5%の溶液において最大になり、各グリセリン濃度において一定値に近づくことがわかる。また図-5から Ca<sup>2+</sup> 濃度がグリセリン濃度が高い程急激に減少し、それぞれ一定値に近づくことがわかる。

この反応における実際の反応の進行は、(1)式の平衡が右に移動すること、すなわち、固相の水酸化カルシウムが溶解して硫酸カルシウムが固相として析出することである。従ってこの移動にもなって液相成が変化することになり、OH<sup>-</sup> と Ca<sup>2+</sup> の濃度に差を生じ、その結果平衡水酸化ナトリウム濃度は(5)式で示されることになる。

$$[\text{NaOH}]_{eq} = [\text{OH}^-] - 2[\text{Ca}^{2+}] \dots\dots\dots(5)$$

各グリセリン濃度における平衡水酸化ナトリウム濃度を(5)式により求め、その値と硫酸ナトリウム濃度との関係をもとめる実験式として(6)式が得られた。

$$[\text{NaOH}]_{eq} = a - bc^{m_2} \dots\dots\dots(6)$$

m<sub>2</sub>: 硫酸ナトリウム濃度

a, b, c: 温度30°C, グリセリン濃度によってきまる定数

その結果を図-6に示した。

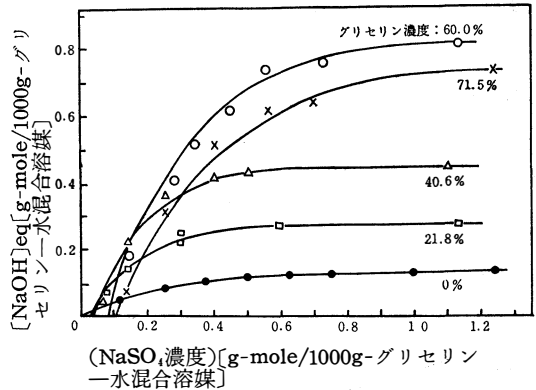


図-6 [NaOH]<sub>eq</sub> の傾向

すなわち、図-6の曲線は(6)式を用いて画いたものであり、各点は(5)式から求めた実測値を示す。グリセリン濃度が高くなる程実測値のバラツキが多くなるがほぼ(6)式を満足していることがわかる。

(6)式において [NaOH]<sub>eq</sub> = 0 のときの硫酸ナトリウム濃度を m<sub>a</sub><sup>o</sup> とすると、

$$a = bc^{m_a^o}, \text{ この } m_a^o \text{ と(6)式とから次の(7)式が得られる。}$$

$$[\text{NaOH}]_{eq} = a - bc^{m_2} = a(1 - c^{m_2 - m_a^o}) \dots\dots\dots(7)$$

但し m<sub>a</sub> = m<sub>a</sub><sup>o</sup> + m<sub>x</sub>

なお、この上の実験式における定数 a, b, c については図解析の結果、次の表のようになった。

表

グリセリン% \ 定数	a	b	c
0	0.135	0.140	$2.70 \times 10^{-2}$
21.8	0.270	0.350	$1.00 \times 10^{-3}$
40.6	0.445	0.625	$5.36 \times 10^{-4}$
60.0	0.835	1.18	$1.82 \times 10^{-2}$
71.5	0.757	1.12	$3.16 \times 10^{-2}$

上記  $ma_0$  は水酸化カルシウムと硫酸カルシウムの二成分が固相として、(1)式の平衡が成立する瞬間の硫酸ナトリウム濃度にあたる。

実際にカセイ化反応は(1)式の平衡成立によって進行すると考えられ、 $[\text{NaOH}]_{eq}$  の増加も  $ma_0$  から濃度変化した硫酸ナトリウム濃度、 $m_x$  に対するものとみることができ、各グリセリン濃度についてのカセイ化率は(8)式で示されることになる。

$$\text{カセイ化率} = \frac{[\text{NaOH}]_{eq}}{2[\text{Na}_2\text{SO}_4]} = \frac{a(1-cm_x)}{2m_x} \dots (8)$$

(8)式によって求めたカセイ化率を図-7に示した。

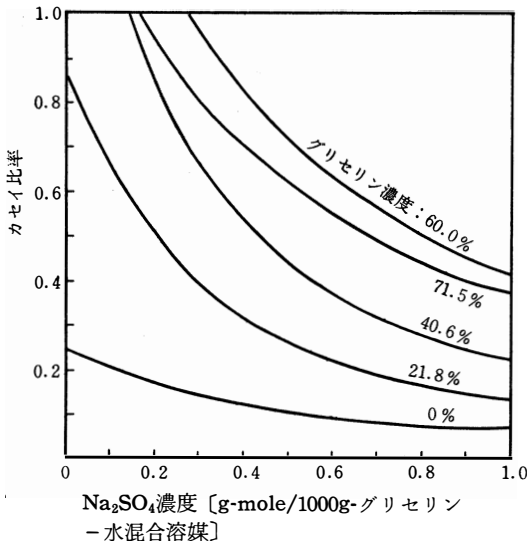


図-7 グリセリン-水混合溶媒におけるカセイ化率

カセイ化率はグリセリン濃度 60% 付近で最高となり、グリセリン濃度の如何にかかわらず硫酸ナトリウム濃度がませば、カセイ化率が減少することがみられる。

以上の結果は 3・1 でのべた溶解積から検討した結果と定性的に一致する傾向もみられるが、厳密にはグリセリン溶媒和化合物、グリセリン-水混合溶媒中における塩相互の状態変化および各塩の活量の検討を必要とするので今後の問題である。

### 3・2・2. 温度による影響

グリセリン濃度 60%、硫酸ナトリウム濃度 0.34M の条件で、温度のみを 20~70°C の範囲で変えて、平衡水酸化ナトリウム濃度について検討した結果を図-3 に併記した。30°C 以上ではほとんど変化はみられなかった。

従って同図の  $Kc_1$ 、 $Kc_2$  とは傾向も異なり、溶解度のみから推察出来ないことがわかる。これは水溶液の場合でも温度 30°C 以上において生成する複塩、Glauberit  $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$  が反応に影響するとされておりグリセリン-水混合溶媒中においても、このような複塩が生成し、30°C 以上でそれが反応に影響をあたえているものと考えられる。この点に関しては特に検討しなかったが、実験結果からカセイ化条件として温度 30°C で良いことがわかる。

## 4. 総括

グリセリン-水混合溶媒における硫酸ナトリウムのカセイ化条件をグリセリン濃度 (~70%)、(硫酸ナトリウム濃度 (0.1~1.5M)、反応温度 (20~70°C)) について検討した結果、グリセリン濃度 60% 前後でカセイ化率は最高となり、硫酸ナトリウム濃度の増加とともにカセイ化率は減少した。30°C 以上ではほとんど温度変化の影響は見られなかった。

なお、60% のグリセリン濃度、0.6M 以上の硫酸ナトリウム濃度および温度 30°C の条件で最高平衡水酸化ナトリウム濃度 0.75M 程度がえられた。

### 文献

※ 電気化学協会北陸支部秋季大会 (昭和40年10月) に発表

- 1) H. J. Bittrich, E. Leibnitz : J. Prakt. Chem. (4), 3, (126~136). (1958).
- 2) K. H. Lauer : U. S. Patent, 2, 862, 793. (1958).
- 3) J. W. Meller: "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry". Vol III.
- 4) 上野景平: "キレート滴定法" (南江堂)

(昭和40.10.30受付)