クラフト法薬液の分析に関する研究

(第4報) NaOH 及び Na_2CO_3 定量法に関する考察並びに検討

五十野 善四郎*

Studies on the Analysis of Kraft Liquors

(Part 4) Considerations and Investigations on the Determination of Sodium Hydroxide and Sodium Carbonate.

Zenshiro Isono

The value for sodium hydroxide content in kraft liquor obtained by Tappi Standards T 624 m-44 is high corresponding to sodium silicate content due to its disturbing effect. With a view to improving this deficiency, the titration procedures of active alkali and effective alkali, and the suitable indicator for the latter titration were investigated. The results are as follows:

1. For the elimination of the error caused by the presence of silicate, the value for sodium hydroxide content must be calculated from the result of effective alkali.
2. Nile blue B (chloride) is the most suitable indicator of those used for effective alkali titration. Titration is made on a twenty time dilute sample treated with BaCl_2 , and the appearance of blue color shows the endpoint.
3. The procedure of active alkali titration shown in Tappi Standards has a tendency to give somewhat a high value, even in the case of silicate free sample if it contains a small amount of sodium carbonate. Accordingly, in such a case, NaOH value calculated from active alkali is also high.
4. It is rational to include the error originated in the presence of silicate into the value for sodium carbonate content, in both cases of white and green liquor analysis. Such value may be calculated from total alkali mentioned in previous report ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) by subtracting NaOH, Na_2S and Na_2SO_3 .

結 言

クラフト法薬液中の NaCO 定量法として Tappi 標準法 T 624 m-44¹⁾ では試料 25ml に 10% BaCl_2 溶液を加えて全容を 500ml (緑液分析の場合は 250ml) に希釈し、その上澄液 50ml を滴定して $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ (活性アルカリ) を求め、これより Na_2S (沃素法により定量) を控除して NaOH を算出する方法を採用している。しかし該法の脚註に明記しているごとく、この方法で求めた NaOH 定量値は珪酸ソーダに起因する誤差のためにやや高い値となる。他方 Na_2CO_3 定量法としては全アルカリ ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3$) と上記活性アルカリとの差から $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3$ (沃素法により定量) を控除して求める方法を採用しているが、両滴定の差を求める際に珪酸ソーダによる誤差は大部分消去される結果、 Na_2CO_3 定量値はこの場合ほぼ正確に得られる。ゆえにこれらの定量法は主要成分たる NaOH の定量値に前記の誤差が集まる点で

不合理であると言ひ得る。

著者はこの点からも Tappi 標準法を再検討する必要があると考えて、その NaOH 及び Na_2CO_3 定量法を考察、吟味すると共に、より正確な NaOH 定量法、より合理的な Na_2CO_3 定量法を確立せんとした。

その結果、通常の白液、緑液に含有される程度の珪酸ソーダ含量の場合に、その影響をほとんど受けない NaOH 定量法、並びに白液、緑液の両分析共 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ を合わせて Na_2CO_3 として定量する方法を設定し、ほぼ満足し得る結果を得たのでここに報告するが、本報ではその基礎的な考察と、硫化ソーダ溶液を試料として検討した結果について報告し、調製白液、同緑液についての結果は後報する。

A. NaOH 定量法に対する考察

珪酸ソーダを含有するクラフト法薬液を Tappi 標準法によって分析した場合、NaOH 定量値は前述のごとくやや高い値となるが、その根本的原因是珪酸ソーダを BaCl_2 処理によってバリウム塩として完全に除去し得ない点にある。更に今一つの原因はメチルオ

* 原稿受付 36. 1. 19

** 大阪府立大学農学部

レンジ終点まで滴定する点にあると考えられる。ゆえに NaOH を正確に定量するためには、溶存する BaSiO₃ を滴定系より除去する方法を採らねばならない。それには微アルカリ性において変色する適当な指示薬を選定して、NaOH+ $\frac{1}{2}$ Na₂S (有効アルカリ) を滴定するのが合理的である。

有効アルカリ滴定の際の指示薬としてはフェノールフタレイン (P.P.)、チモールフタレイン (T.P.)、ナイルブリュー-A (N.B.A.) が古くから用いられている。前二者を使用する場合は試料の BaCl₂ 処理を不可欠条件とするに反して、N.B.A. ではこの処理を必要としない²⁾が、この場合の終点における N.B.A. の色調 (帯青赤色) の発見は非常に困難である^{3), 4)}。しかし BaCl₂ 処理を行った場合は N.B.A. が青色に変化した点をもって終点とする³⁾が、この終点識別は比較的容易である。

但し N.B.A. には次のごとく欠点がある。すなわちこれは熱湯にはかなり溶解するが、冷水には難溶性である。従ってアルコール溶液とした後水で希釈して使用しなければならない。その上この指示薬は滴定中に析出し、析出物自体が青色を呈するために終点識別は一層困難である。

ここにおいて著者は N.B.B. の適用を企てた。A, Bは両者共に塩基成分は Diethylamino-aminonaphtho-phenazonium であるが、Aが硫酸塩であるのに対してBは塩酸塩である。しかるにBは冷水にもよく溶解し、従って滴定中指示薬を析出することはない。変色範囲は pH 9.0~10.4 (Aは 10.2~13.0)、色調はアルカリ性で桃赤色 (Aは煉瓦赤色)、酸性側では両者共青色である⁵⁾がBの方が鮮明である。

以上の諸点から N.B.B. が適しているとは考えられるが、これを有効アルカリ滴定の指示薬として適用した報告はいまだになく、しかも有効アルカリ滴定結果から NaOH を求める方法は全く新しい試みであるゆえ、N.B.B. の適否については各方面から詳細に検討する必要がある。

B. Na₂CO₃ 定量法に対する考察

Tappi 標準法の Na₂CO₃ 定量法については前述したが、この方法によれば白液分析において Na₂CO₃ 定量値がほぼ正確となると考えられるに反し、緑液分析においてはその BaCl₂ 処理法が 10 倍希釈であるために、珪酸ソーダの除去率は白液分析の場合よりも大となる筈であるから、Na₂CO₃ 定量値は珪酸ソーダの影響によって大きな値となり、逆に NaOH 定量値はかなり正確となる。

しかしながら緑液分析において Na₂SiO₃ が Na₂CO₃ として定量されることは実際的に差支えないと言うよりも、むしろ有意義と考えられる。Dolgov⁶⁾によれば Na₂SiO₃ は室温においても約 80% 苛性化され、工場における苛性化条件ではそれが 97.5%にも達すると言う。ゆえに Na₂CO₃ と共に Na₂SiO₃ を Na₂CO₃ として定量する点では、この方法は緑液分析法として合理的であると言ひ得る。

これに対して白液分析において Na₂CO₃ 定量値がほぼ正確に得られることは、NaOH 定量値に誤差が入る結果であるから、主要成分たる NaOH の値が不正確となる点でこれは不適当である。ゆえに白液分析においても緑液分析同様 Na₂SiO₃+Na₂CO₃ を Na₂CO₃ として定量しなければならない。これは前述のごとくして NaOH を正確に求めることによって初めて可能となる。しかしこの Na₂CO₃ は前報⁷⁾で明らかにした全アルカリ (NaOH+Na₂S+Na₂CO₃+Na₂SO₃+Na₂SiO₃) から、別法で求めた NaOH, Na₂S, Na₂SO₃ を控除して定量し得る。

C. 実験方法

1. 試料 本報で述べる実験は NaOH 定量の基礎となる有効アルカリ滴定に前述の指示薬、ことに N.B.B. を使用し得るや否やを検討することを目的としたので、試料には市販特級硫化ソーダを選び、Na₂CO₃ 定量法検討の際はその一級品を使用した。又指示薬の呈色に対する珪酸塩の影響に関する検討の際には、後述する方法で無水珪酸をアルカリ熔融して調製した Na₂SiO₃ 溶液を試料とした。

Na₂S 溶液の分析は Tappi 標準法 T 624 m-44 を準用した。Na₂SiO₃ 溶液の分析法は後述する。

2. 滴定方法 滴定は 1/50ml 目盛の 10ml 精密ビュレットを用い、1N HCl 溶液を使用して行った。

D. 実験結果

1. 有効アルカリ滴定に使用する指示薬の呈色に及ぼす珪酸塩の影響

前述のごとく NaOH を正確に定量するためには試料を BaCl₂ 処理することによって珪酸を除去した上澄液について有効アルカリを滴定する外ないが、この際使用する指示薬の選定には次の 2 点からまず検討する必要がある。その第 1 はその滴定結果の正確さの問題であって、その基礎の実験については後述するが、第 2 の点としては BaCl₂ 処理による除去が不完全のために溶存している BaSiO₃ が有効アルカリ滴定における誤差の原因となるや否やの問題がある。以下に示

す実験はこれに関する基礎的実験である。しかしこれには Na_2SiO_3 溶液に BaCl_2 溶液を添加して、その際の指示薬の呈色を検することによって判定し得る。

これに使用する Na_2SiO_3 溶液は次のごとくして調製した。すなわち市販一級無水珪酸（純度 92.50%）を濃塩酸と共に加温し、蒸留水で希釈後濾過し、これを数回反復して精製したもの（純度 97.25%）2.5022g を秤取し、計算量の $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ （両者はほぼ等量、いずれも市販特級品使用）を混和し、白金皿中で熔融した。これを蒸留水に溶解し、メスフラスコを用いて全容を 250ml とした。この Na_2SiO_3 溶液の分析は次のごとくして行った。試料 20ml を 0.2 N HCl 溶液で滴定（指示薬メチルオレンジ）した所その結果は 32.60ml であった。又別に 20ml 中の SiO_2 を定量した結果 2.4263 g/250ml となった。これは使用した SiO_2 ($2.5022\text{g} \times 0.9725 = 2.4334\text{g}$) に対して 0.3% の差で一致している。又 20ml 中の SiO_2 に対応する Na_2SiO_3 は 0.2 N HCl 溶液 32.32ml に相当するから、過剰のアルカリは $32.60 - 32.32 = 0.28$ (ml) となり、これは Na_2CO_3 として 0.0371 g/250ml となる。又後述するごとく本液中には遊離 NaOH を検出することが出来なかった。ゆえに本液は SiO_2 9.71 g/l (Na_2SiO_3 として 19.72 g/l), Na_2CO_3 0.1 g/l を含有する溶液である。しかし次の実験には本液 25ml を 1l に希釈して使用した。

上記の希釈液 5ml に蒸留水 45ml を加え、これに 10% BaCl_2 溶液 2ml を加えたが沈澱は生成しなかった。このような混液を 4 個調製し、前記 4 種の指示薬各 4 滴を添加した所、いずれもアルカリ性色を呈した。しかるにこの混液に 特級炭酸ソーダの 10% 溶液を 0.5 ml ずつ添加した結果、N.B.A, B は共に酸性色に変化した。この現象は次のごとく説明し得る。すなわち Na_2CO_3 の添加によって BaCO_3 の沈澱を生成し、これによって BaSiO_3 が幾分共沈したためであって、その添加前に指示薬がアルカリ性色を呈したのは溶存 BaSiO_3 によるものである。従って希薄 Na_2SiO_3 溶液中に遊離の NaOH は存在しなかったと言い得る。

以上の実験結果から次のことが考えられる。すなわち上記の呈色比較の供試液中の SiO_2 量は SiO_2 含量 0.5g/l のクラフト法薬液の 20 倍希釈液 50ml 中の量に相当する。ゆえにこのような場合にもし原試料の Na_2CO_3 含量が微量の時、有効アルカリ滴定結果は溶存 BaSiO_3 の影響を受けて幾分高い値となる。しかしながら原試料が Na_2CO_3 をかなり含有する場合は、 BaCl_2 処理によって Na_2SiO_3 をある程度除去し得るゆえ、N.B.A, B を指示薬とする際はその影響を受け

ない。これに対して P.P., T.P. ではなおわずかに溶存する BaSiO_3 の影響を受ける（なおこの二者については Na_2SiO_3 希釈液の添加量を減じて同様の実験を行った結果、 SiO_2 0.2~0.3g/l 含有試料の 2) 倍希釈液 50ml を滴定する際すでにその影響を受ける虞があることを示した）。従って NaOH の定量を目的とする本滴定では、P.P., T.P. の使用は不適當である。

次に N.B.A, B について、溶存珪酸塩の影響が現われる限界の概略を知るために、 Na_2SiO_3 希釈液添加量を増加して同様の実験を行ったが、前記の結果から BaSiO_3 を幾分でも除去するには Na_2CO_3 の共存によって BaCO_3 と共沈させる必要が判然としたので、今回は 10% Na_2CO_3 溶液、希 Na_2SiO_3 溶液各一定量の混液に蒸留水を加えて全容を 50ml とし、これに 10% BaCl_2 溶液を添加した後指示薬を加えてその呈色を比較した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 指示薬の呈色に対する珪酸塩量の影響

No.	希 Na_2SiO_3 ml	10% Na_2CO_3 ml	10% BaCl_2 ml	Nile blue A	Nile blue B
1	5	0.5	3	酸性色	酸性色
2	10	0.5	3	"	アルカリ性色 ¹⁾
3	15	0.5	3	"	"
4	20	0.5	3	"	"
5	5	2.0	8	"	酸性色
6	10	2.0	8	"	"
7	15	2.0	8	"	"
8	20	2.0	8	"	アルカリ性色 ²⁾
9	15	2.5	10	"	酸性色
10	20	2.5	10	"	アルカリ性色 ³⁾

備考 1) 1N HCl 溶液 0.02ml 添加により酸性色に変化

2) " 0.03ml " "

3) " 0.01ml " "

上表によれば N.B.A の場合は、供試料の Na_2SiO_3 含量がかなり多量の場合においてもその影響を受けないが、N.B.B を使用した場合は No. 2, 8, 10 で影響が現われてアルカリ性色を示した。しかしその影響は Na_2CO_3 共存量の増加に従って減少している。このことは緑液分析にとって非常に重要である。すなわち白液に比べて緑液は多量の SiO_2 を含有するが、同時に著量の Na_2CO_3 を当然含有するから、かなり多量の SiO_2 を含有する緑液においても NaOH を正確に定量することは不可能ではないと考えられる。

以上の実験結果によれば、4 種の指示薬が珪酸塩の影響を受けてアルカリ性色を呈する限界 SiO_2 量に関する順位は指示薬の変色範囲の高低の順位と一致し、その影響を受け難い点では変色範囲が 4 種の内で最も高い N.B.A が最もすぐれ、N.B.B がこれに次ぐ。

2. 有効アルカリ滴定における指示薬としての適性比較

次に指示薬の適性、すなわちその指示薬の変色点が

正確な有効アルカリ滴定終点を示すや否やを検討しなければならない。それにはまず NaOH をほとんど含有しない Na_2S 溶液を試料としてその有効アルカリ (この場合は $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$) を滴定し、この際の滴定数と、沃素法によって求めた Na_2S から算出した $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ とを比較するのが最も簡単である。そこで次の実験を行った。

試料の調製には市販特級硫化ソーダの結晶を用いたが、その純度 (Tappi 標準法による分析結果より算出) は 98.55% であった。しかし NaOH 含量はこの場合 0.1% を示したが、後記のごとく Tappi 標準法に従う時は Na_2CO_3 含量の少ない試料の分析の場合 NaOH 定量値がやや高くなる傾向にあるゆえ、この実験に使用した硫化ソーダは NaOH をほとんど含有しないと考えられる。

この結晶 33.4654g を取り、蒸留水に溶解して全容を 200ml となし、その 20 倍希釈液 50ml に 10% BaCl_2 溶液 2ml を加え、1N HCl 溶液で滴定した。指示薬には N.B.A, B を使用し、その結果を沃素法による Na_2S 定量結果から求めた計算値と比較したが、滴定終点は両者共帯青赤色から青色に変化した点とした。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表 ナイルブルー A, B を指示薬とし
た $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ 滴定数の比較

ナイルブルー	滴 定 数	計算値 ($\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$)
A	1.65 ml	1.72 ml
B	1.71	

備考 $\text{Na}_2\text{S} = 3.43 \text{ ml } 1\text{N HCl}$
(Na_2S による沃素消費量より換算)

本表の結果は本滴定の指示薬としては N.B.B が最も適していることを示している。これに対して N.B.A を使用した場合は計算値より 0.07ml 過少となった。

なお同様の実験を別に購入した特級品について数回行ったが、大抵の場合上記結果と同様の傾向を示した。ただ時には N.B.B を使用した場合においても 0.03ml 程度計算値よりも小となった場合もあったが、これは恐らく NaHS の共存によるものと考えられる。

3. BaCl_2 処理法の検討

Tappi 標準法においては前述のごとく BaCl_2 処理した上澄液を滴定するが、同法の活性アルカリ滴定とは異なり、有効アルカリ滴定は上澄液の滴定を不可欠条件としない。しかしながら沈澱の共存が滴定結果に影響を及ぼすや否やは Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 、ことに後者の含量を異にする種々の試料について検討しなければならない。又 N.B.A を指示薬とした場合、その帯青赤色を滴定終点とすることによって BaCl_2 処理は省

略し得ると言われているが、N.B.B においてもこの関係が成立するや否やも確かめる必要がある。これらの問題について著者は後報のごとく、組成既知の白液、緑液試料を調製して検討したのであるが、まず濃厚 Na_2S 溶液を試料として行った実験並びにその結果を次に述べる。

BaCl_2 処理法には次の 3 種を適用した。

- I. 試料の 20 倍希釈液 50ml を直接滴定 (BaCl_2 無処理)
- II. 上記の 50ml に 10% BaCl_2 溶液適量を添加し、沈澱の共存において滴定
- III. 原試料 25ml に 10% BaCl_2 溶液適量を加え、全容を 500ml 希釈し、その上澄液 50ml を滴定

しかし各場合の有効アルカリ滴定数 (1N HCl) を比較したが、滴定終点はまず帯青赤色として滴定数を読取し、引続いて注意しつつ半滴ずつ 1N HCl を添加して青色となるまで滴定した。その結果を第 3 表に示すが、Tappi 標準法による原試料 (市販一級品の溶液) の分析結果は次のごとくである。

Na_2S 85.1, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1.6, Na_2SO_3 0.3, NaOH 1.9, Na_2CO_3 1.5 (g/l)

第 3 表 $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ 滴定における BaCl_2 処理法の比較

ナ イ ル ブ リ ュー	滴定終点に おける色調	BaCl_2 処 理 法		
		I (無処理)	II	III
A	帯青赤色	2.70 ml	2.63 ml	2.70 ml
	青 色	2.80	2.78	2.76
B	帯青赤色	2.82	2.80	2.80
	青 色	2.85	2.82	2.82

この結果から Na_2S 溶液中に含有される程度の Na_2CO_3 含量の場合、その 20 倍希釈液の有効アルカリ滴定において沈澱の共存が影響しないことは明らかであって、上澄液の滴定結果と全く一致した。又 N.B.B を用いた場合、処理法 I において帯青赤色を終点とした滴定数は、II, III において青色まで滴定した場合と一致する結果となったが、これは Oeman 法で指示している N.B.A における終点色調の関係とよく一致する。しかるに N.B.A を使用した場合にこの関係が見られなかった。(その原因は N.B.A の変色が鋭敏でない点及び滴定中に起る指示薬の析出にあると思われる。なお試料組成が通常のクラフト法薬液とかなり相違することが原因とも考えられるが、白液、緑液調製試料について行った結果 (後報) も同様の関係を示した)。又その滴定数も N.B.B を指示薬とした際の滴定数より小となり、第 2 表の結果と同一の傾向を示した。

本滴定の値はこの場合 2.82ml が正しいと思われる

が、これより NaOH 値を算出した所 14.9g/l となり、Tappi 標準法によって得た数値 1.9g/l と 0.5g/l の差を示した。この差は 20 倍希釈液 50ml に対して 1N HCl 溶液 0.03ml ($0.5 \div 400 \div 0.04$) に相当する。滴定数としてはわずかな差ではあるが、これが誤差とすれば約 1% の相対誤差となり、又 NaOH 定量値として 0.5g/l の差は十分検討しなければならない問題である。しかしてこの原試料について SiO₂ を定量したが、こん跡程度であったから、前記の差は Na₂SiO₃ の存在に起因するものではない。従ってその原因は活性アルカリ滴定における操作上の不備にあると考えられる。ゆえに有効アルカリ滴定の検討と同時に、Tappi 標準法の活性アルカリ滴定もこの際検討しなければならない。

4. Tappi 標準法活性アルカリ滴定法の検討

前記の実験結果において活性アルカリ、有効アルカリ両滴定結果から求めた NaOH 定量値が一致しなかった原因の一つに次のことが考えられる。すなわち原試料の Na₂CO₃ 及び Na₂SO₃ 含量が微量の場合は、その BaCl₂ 処理の際にこれらの Ba 塩の過飽和溶液を作りやすく、又沈澱の沈降が不十分な場合はこれが滴定試料中に混入するなどの原因によって活性アルカリ滴定結果が過大となるのではないかと言う問題である。これを検討すれば上記の定量値のいずれがより正確かの問題を解決し得る。

そこで別の濃厚 Na₂S 溶液 2 種 (いずれも一級品使用) を試料とし、次の 2 種の BaCl₂ 処理試料の上澄液 50ml について活性アルカリ及び有効アルカリを滴定し、又全アルカリについては Tappi 標準法並びに前報⁷⁾ 記載の方法によって滴定し、その他の成分は Tappi 標準法によって定量した。

- 原法に従って、蒸留水適量を入れた 500ml メスフラスコに試料 25ml を取り、10% BaCl₂ 溶液適量を加えた後標線まで希釈。
- 蒸留水適量を入れた 500ml メスフラスコに試料 25ml を取り、特級無水炭酸ソーダ 0.2g を少量の蒸留水に溶解して添加し、これに 10% BaCl₂ 溶液を加えた後標線まで希釈。

しかしして活性、有効両アルカリ滴定結果より算出した NaOH 及びこれら両滴定と全アルカリ滴定の結果より求めた Na₂CO₃ 定量値を比較した。但し比較のため両滴定共 1N HCl 溶液を用いて行った。

右表より明らかなごとく、a、b 両処理法による活性アルカリ滴定数は後者の方が 0.03~0.04ml 小となり、従ってこれから算出した NaOH 定量値は後者の場合 0.5~0.7g/l 小となった。しかして前者が過大

第4表 活性アルカリ滴定結果が NaOH 及び Na₂CO₃ 定量値に及ぼす影響

試料 I の分析結果

A	B	C	D	E	D'	E'
ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml
9.47/0.5	1.10/2.5	0.98/2.5	4.98/2.5	a.4.86/2.5 b.4.82/2.5	4.83/2.5	a.2.50/2.5 b.2.50/2.5

備考 A: Na₂S+Na₂S₂O₃+Na₂SO₃, B: Na₂S₂O₃+Na₂SO₃, C: Na₂S₂O₃, D: NaOH+Na₂S+Na₂CO₃+1/2Na₂SO₃, E: NaOH+Na₂S D': NaOH+Na₂S+Na₂CO₃+Na₂SO₃+Na₂SiO₃, E': NaOH+1/2Na₂S, A~D の詳細は既報⁸⁾ 参照。分母は原試料相当量を示す。

試料 I の組成

Na ₂ S	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₃	SiO ₂
g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
77.2	a. 3.7 b. 3.0	a. 1.3 b. 2.1	6.2	0.3	trace
NaOH+ 1/2Na ₂ Sより	2.9	2.3			

試料 II の分析結果

A	B	C	D	E	D'	E'
ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml
10.23/0.5	1.19/2.5	1.01/1.5	5.22/2.5	a.5.11/2.5 b.5.08/2.5	5.23/2.5	a.2.57/2.5 b.2.57/2.5

試料 II の組成

Na ₂ S	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₃	SiO ₂
g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
7.79	a. 1.8 b. 1.3	a. 2.1 b. 2.8	6.4	0.5	trace
NaOH+ 1/2Na ₂ Sより	1.1	3.0			

な値を示す原因が Na₂SiO₃ によるものでないことは SiO₂ 定量結果から明らかであって、これは BaCO₃ 及び BaSO₃ の過飽和溶液となったためである。又処理法 b による活性アルカリ滴定結果から算出した NaOH 定量値は有効アルカリ滴定結果 (これは両処理法の場合共よく一致した) より算出した値とほぼ一致した。又 Na₂CO₃ 定量値は処理法 b の活性アルカリと Tappi 標準法全アルカリとの両結果より算出した値が、著者提案の全アルカリと有効アルカリとを基礎とした値とよき一致を示した。

ゆえに Na₂CO₃ 含量の少ない試料の活性アルカリ滴定を Tappi 標準法に従って行えば過大なる結果を与える傾向があることは明らかである。しかしながら通常の白液試料はその 25ml 中に本実験の処理法 b で添加した程度の Na₂CO₃ を含有する (約 3g/l に相当する) から、これをもって直ちに Tappi 標準法の不備とすることは出来ないが、Na₂CO₃ 含量の少ない試料の分析にはその適用に当って注意を要する事項である。

E. 実験結果の考察

NaOH 定量を目的とした有効アルカリ滴定における指示薬 N.B.B の適否並びにこれを使用した場合の

滴定結果の正確さに関しては更に詳細に検討しなければならないが、上記の諸結果を総合して考察するに、珪酸ソーダを含まない濃厚 Na_2S 溶液の NaOH 定量法としては十分適用し得る方法であると信じられる。しかも Na_2CO_3 含量の少ない場合、その影響を受けない点では活性アルカリより NaOH を算出する方法よりすぐれている。

Na_2CO_3 定量法については $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ を Na_2CO_3 として定量する限り、有効アルカリ滴定を検討すれば十分である(全アルカリ滴定については既報⁷⁾で検討した)。従って第4表の結果から十分近似する値が得られるものと考えられる。ただ Na_2CO_3 定量値には Na_2S , NaOH , Na_2SO_3 定量における誤差が影響し、ことに前報⁷⁾で述べたごとく、試料の Na_2SO_3 含量が 5g/l を越えて多い場合程全アルカリ滴定数はやや低くなる傾向にあるゆえ、正確度の良好は望めないが、その正確度が問題となる緑液分析においては多量の Na_2CO_3 を含有する試料を分析するゆえ、相対誤差としては大きくなる虞はない。

要 約

クラフト法薬液の NaOH , Na_2CO_3 定量法について考察し、 Na_2S 溶液を試料として $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ 滴定法並びにこれに使用する指示薬、及び Tappi 標準法活性アルカリ滴定法について検討した結果を要約すれば

1. Na_2SiO_3 の存在に起因する誤差の混入を避けて NaOH を定量するには、 $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ から、沃素法で求めた Na_2S の半量を控除して算出する方法を採らねばならない。

2. $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ 滴定の指示薬にはナイルブリ

ュ-B (塩酸塩) が最適である。しかして滴定は BaCl_2 処理した 20 倍希釈試料について行い、指示薬が帯青赤色から青色に変化した点を終点とする。

3. Tappi 標準法活性アルカリは試料の Na_2CO_3 含量が少ない場合、やや大なる値となる。従ってこのような場合これより算出した NaOH 定量値もやや高くなる。

4. 白液、緑液分析いずれの場合も、 Na_2SiO_3 の存在に起因する誤差は Na_2CO_3 定量値に含めるのが合理的である。しかしてこれは全アルカリ ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) から NaOH , Na_2S , Na_2SO_3 を控除して求めることが出来る。

終りに臨み御指導を賜った大野一月教授並びに有益な御教示を頂いた工学部武部宗一郎教授に厚く感謝の意を表する。

引用文献

- 1) Tappi Standard T 624m-44 (1944)
- 2) Oeman E.: Massanalytische Verfahren (1928) P. 19
- 3) R. Sieber: Die Chemisch=Technischen Untersuchungs=Methoden der Zellstoff=und Papier=Industrie (1951) p. 184
- 4) 右田伸彦: パルプ及製紙工業実験法 (1950) p. 314
- 5) 吉村寿人: pH の理論と測定法 (1950) p. 193
- 6) Dolgov K. A.: Bumazhnaya Prom., 23. No. 1, 6 (1948)
- 7) 五十野: 本誌,
- 8) 大野, 五十野: 本誌, 12, No. 3, 184 (1958)