水酸化ナトリウム-塩化ナトリウム混合電解質溶液の熱拡散¹⁾²⁾

(1976年8月26日受理)

田中 良樹・新井 宣夫・廣田 鋼蔵*

NaOH-NaCl 混合溶液の熱拡散分離を測定した。使用した熱拡散管の長さは 65 cm で器壁間隔は 0.6(A), 0.8(B), 1.0 mm(C) の3種類である。高温部 $T_h=80^\circ\text{C}$ で行なった実験結果はつぎのとおりである。初濃度比 $R_0(\text{NaCl}/\text{NaOH})=1$ の場合, NaOH は定常的には約 2.3~5 倍に濃縮した。NaCl については Guthrie の理論から予測されるように, すべての管において異常熱拡散が認められた。管 A と B では上端の NaCl 濃度は約 6 時間で極大を示した。また異常熱拡散は $R_0<\text{約} 3.3$ (管 A), $R_0<\text{約} 4$ (管 B) で観測された。さらに $R_0>\text{約} 4$ の場合でも下端 NaCl の濃度の減少がみられた。この現象は管の下端の組成から判断して, NaCl の異常熱拡散によるものと説明できるであろう。

1 緒 論

著者の一人(廣田)は以前から種々の気体や液体に熱拡散法の適用を試みてきた。1941 年には $\text{HCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$ および $\text{HCl}-\text{NaCl}$ 混合電解質溶液において異常熱拡散効果³⁾⁴⁾, すなわち 2 種の電解質のうち, 一方の電解質は下端に濃縮し, 他方が上端に濃縮する現象を見だしている。その後 Guthrie ら⁵⁾⁶⁾によってこの現象に対する定量的な検討も行なわれている。また NaOH-NaCl 系についてはその効果が予想されるにもかかわらず, 当時は確認されていない。最近 NaOH の製造法の転換によって, 隔膜法による NaOH 中に含まれる NaCl の除去が重要な問題となっている。そこで著者らは NaOH の濃縮と NaCl の除去の目的に刺激されて, Clusius 型の熱拡散管を用いふたび NaOH-NaCl 混合電解質溶液における熱拡散効果について研究を行なった。なおこの種の研究は竹山ら⁷⁾によっても独立に行なわれている。

2 実 験

2.1 装 置

本研究で使用した熱拡散管⁸⁾はパイレックスガラス製(肉厚平均 1.2 mm)で, 有効管長がいずれも 65 cm, 器壁間隔が 0.6, 0.8, 1.0 mm の3種で, これらの間隔誤差は 0.1 mm である。その寸法を表 1 に示した。高温部 (T_h) は内管にベンゼン (bp 80°C) を入れ, これを電熱沸騰させ一定温度とした。低温部は外管

に水道水を流して冷却し, 水の入口と出口の平均水温が約 15°C となるように水量調節を行なった。実験時の水量は 60 l/hr, 水温変化 $12.7\rightarrow 17.3^\circ\text{C}$ であった(一例, 管 C)。

2.2 試 薬

NaOH は和光純薬工業の一級品の濃厚溶液を 1 週間以上放置して Na_2CO_3 を除去した溶液 (Sørensen 液) を希釈して使用した。

NaCl は和光純薬工業の特級品をそのまま使用した。

2.3 分 析

NaOH 濃度は HNO_3 を用いて中和滴定(指示薬: フェノールフタレイン)により, NaCl 濃度は AgNO_3 を用いて沈殿滴定(指示薬: K_2CrO_4)によって求めた。

2.4 操 作

装置内に所定濃度の混合溶液を入れ熱媒体の電熱を開始する。電熱開始後約 5 分で装置内は温度的に定常となる。電熱開始を実験開始として所定時間後, 上端の試料は注射器によって, 下端はコックを開きそれぞれ約 1.3 ml の試料を取り出す。そのうちの 1 ml をホールピペットで正確にとって分析に使用する。なお濃度の時間的変化を測定する場合は, 試料採取量の影響が無視できないので, 各測定時間についてそれぞれの実験を行なう方法をとった。

3 結 果 と 考 察

表 2 に 1N NaOH-1N NaCl 混合溶液について 3 種類の熱拡散管(表 1 参照)を $T_h=80^\circ\text{C}$ で操作したときの結果を示した。この結果の一部を図 1 にプロットすると⁹⁾, 分離の最大を与える器

Table 1 Dimensions of thermal diffusion columns

Column	Length (cm)	Hot wall radius (mm)	Cold wall radius (mm)	Wall space (mm)	Total volume (ml)
A	65	8.2	8.8	0.6	27
B	65	8.0	8.8	0.8	28
C	65	8.5	9.5	1.0	44

- 1) この報文を“溶液の熱拡散(第 8 報)”とする。
- 2) 前報(第 7 報), 廣田鋼蔵, 日化, 67, 91(1946).
- * 千葉工業大学工業化学教室, 275 習志野市谷津
- 3) 廣田鋼蔵, 日化, 63, 105(1941).
- 4) K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 16, 232(1941).
- 5) G. Guthrie, Jr., J. Norton Wilson, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.*, 17, 310(1949).
- 6) K. Hirota, *ibid.*, 18, 396(1950).
- 7) 竹山尚賢, 中島紀美枝, 宮地幸夫, 日本化学会第 32 春季年会予稿集, I, p. 8, 1H15(1975).
- 8) 構造は日本化学会第 34 春季年会予稿集, I, p. 230, 2M24(1976)を参照。

Table 2 Experimental results (I)

 $T_h=80^\circ\text{C}$

Concentration : equivalent/l

T : Top, B : Bottom

() : NaOH alone, * : With reservoir (18.5 ml)

Column	Time (hr)	NaOH (T)	NaCl (T)	NaOH (B)	NaCl (B)
A	0	1.000	1.014	1.000	1.014
	3	0.226	1.163	2.783	0.722
	6	0.106	1.396	3.632	0.646
	12	0.055	1.184	4.400	0.592
	24	0.035	1.130	4.982	0.568
	(0)	1.007		1.007	
	(24)	0.228		3.449	
B	0	0.982	1.002	0.982	1.002
	3	0.300	1.112	2.143	0.784
	6	0.168	1.171	2.615	0.678
	15	0.084	1.168	3.307	0.571
	24	0.065	1.141	3.574	0.561
	(0)	0.983		0.983	
	(24)	0.324		2.478	
B*	0	0.982	0.999	0.982	0.999
	3	0.698	1.044	2.113	0.811
	6	0.503	1.092	2.719	0.693
	11½	0.365	1.152	3.483	0.607
	24	0.175	1.170	4.236	0.487
C	0	0.988	1.004	0.988	1.004
	1.5	0.453	1.134	1.826	0.811
	3	0.325	1.156	2.076	0.746
	6	0.241	1.184	2.288	0.703
	(0)	1.014		1.014	
	(6)	0.551		1.710

Fig. 1 Plots of concentration C of NaOH and NaCl vs. wall spacing

○ : NaOH, ● : NaCl

--- : 3 hr, — : 6 hr, - · - : ∞

壁間隔は 0.6 mm より狭いことがわかる。NaOH の濃度変化は間隔が狭いほど大きい。またいずれの管の場合にも NaCl の存在によって定常値が約 1.4 倍に増大した (表の () 内の数値参照)。この NaCl の添加効果は、その存在によって Na^+ イオンと OH^- イオンとの移動速度の差によって生じる拡散電位を減少させ、 OH^- イオンが動きやすくなったためと説明されている⁹⁾¹⁰⁾。

NaCl の濃度変化については表に示したように、いずれの管においても下端濃度の単調減少と上端濃度の増大が認められた。こ

Table 3 Experimental results (II)

 $T_h=80^\circ\text{C}$, Time=6 hr

Concentration : equivalent/l

T : Top, B : Bottom, * : With reservoir (18.5 ml)

Column	NaOH ₀	NaCl ₀	NaOH (T)	NaCl (T)	NaOH (B)	NaCl (B)
A	0.102	—	0.034	—	0.269	—
	0.101	0.048	0.023	0.061	0.282	0.031
	0.097	0.097	0.014	0.112	0.307	0.060
	0.097	0.541	0.012	0.519	0.450	0.472
	0.105	0.967	0.007	0.878	0.603	0.909
B*	0.511	0.500	0.246	0.555	1.336	0.326
	0.514	1.000	0.231	1.051	1.537	0.772
	0.496	2.000	0.198	2.024	1.650	1.813
	0.489	3.000	0.192	2.927	1.858	2.925

Fig. 2 Plots of ratios C_T/C_0 vs. R_0

○ : Column A, NaOH=0.1 N

● : Column B, NaOH=0.5 N

れは Guthrie らの理論と定性的に一致する⁹⁾。しかし管 A と B では定常的にはほとんど同じ結果を示し、NaOH の濃度変化のように間隔の違いによる顕著な差は見られなかった。さらに A 管の場合には、NaCl 初濃度 1.014 N から 1.396 N まで増加し、24 時間後には 1.130 N まで低下した。管 B でも同じ傾向が見られた。これはこれまでに報告されていない新現象である。また表 2 に示したように、管 B の上部に溶液だめ (18.5 ml) を取り付けて上端濃度の極端な減少を防いだ場合には、上述の現象が認められなかった。そこでこの現象はつぎのように考えることができる。管 A と B では間隔が狭く熱拡散効果が大きいため、上端の NaOH 濃度が極端に減少する。その結果、管の上部では組成的に異常熱拡散が起こらなくなり、NaCl も通常の熱拡散による下方への移行が支配的となって逆に濃度減少することになる。

つぎに異常熱拡散がいかなる組成まで認められるかを NaOH 濃度を一定として調べた。その結果を表 3 に示した。図 2 は NaCl の濃度変化 (C_T/C_0) を初濃度比 $R_0(\text{NaCl/NaOH})$ に対してプロットしたものである。これからわかるように管 A は R_0 が約 3.3 以上、管 B は約 4 以上では上端の NaCl 濃度は減少を示し、異常熱拡散が起きないと考えられる。しかし下端濃度に注目すると、 R_0 が増大するにつれて変化は減少するが、やはり NaCl 濃度の減少が認められた。すなわち、この場合には NaCl は管の中間部に濃縮したことになる。この新現象については目下詳細に検討中である。

9) 器壁間隔 1.5 mm の値は引用文献 6) の値を補正して利用。

10) 廣田鋼蔵, 日化, 64, 112(1942)。

Table 4 Experimental results(III)

Column B, $T_h=80^\circ\text{C}$

Concentration: equivalent/l

T: Top, B: Bottom

Time(hr)	NaOH(T)	NaCl(T)	NaOH(B)	NaCl(B)
0	0.207	1.204	0.207	1.204
0.5	0.159	1.197	0.273	1.204
1	0.134	1.186	0.317	1.209
2	0.092	1.161	0.426	1.173
6	0.031	1.069	0.730	1.114

しかしこの結果は $t=6$ 時間一定の値を比較したものであるから、表2に示したように NaCl は一度上端に濃縮し、それから減少した可能性がある。そこでこれを検討するために、管Bを用いて NaOH=0.2N, NaCl=1.2N の混合溶液について初期の濃度変化を調べた。表4に示したように、上端の NaCl 濃度は最初から単調に減少しており、前述の疑問点は否定された。一方、下端の NaCl 濃度は期待されるように、 $t=1$ 時間でわずかに濃縮し、その後 NaOH の濃縮にともなって単調減少することが明らかと

なった。また NaCl 濃度が極大をとる1時間の NaCl/NaOH 比をみると3.8となり、異常熱拡散の起きうる濃度比の約4にほとんど一致する。そこで管Bにおいて $R_0>4$ の場合に、下端 NaCl 濃度が減少することについてはつぎのように説明したい。初期において、NaCl がほとんど濃縮しないのに対して、NaOH は NaCl の存在によって濃縮効果が増大されるため、時間とともに濃度比が減少し、ついには4以下となる。これとともに管の下部においては、NaCl の逆方向への熱拡散が起こり、そのため NaCl 濃度が減少する結果となる。

4 結 論

NaOH-NaCl 混合溶液 ($R_0=1$) においても、器壁間隔が 0.6 (A), 0.8 (B), 1.0 mm (C) の3種の熱拡散管を用いた場合、Guthrie らの理論から予測されるように NaCl の異常熱拡散が認められた。ただしこの現象が認められるのは管Aでは $R_0<3.3$ 、管Bでは $R_0<4$ であった。しかし $R_0>4$ の場合でも管下部では NaOH の濃縮によって $R<\text{約}4$ となると、異常熱拡散のため NaCl 濃度の減少が起きることが認められた。

Thermal Diffusion in Mixed Electrolyte Solutions of NaOH and NaCl†

Yoshiki TANAKA, Nobuo ARAI and Kozo HIROTA

Chiba Institute of Technology; Yatsu, Narashino-shi 275 Japan

Thermal diffusion separation was measured for sodium hydroxide-sodium chloride solutions in a 65 cm thermal diffusion column at wall spacings of 0.6 (A), 0.8 (B), and 1.0 mm (C). The results obtained at 80°C of the hot wall temperature are shown in Table 2~4. The anomaly in the thermal diffusion of NaCl in this system was found at the initial concentration ratio R_0 (NaCl/NaOH)=1, as expected by Guthrie's theory on thermal diffusion in mixed electrolyte solutions. In columns A and B, the concentration of NaCl at the top of the column showed a maximum at about 6 hours (Table 2). The anomaly was observed in the range of $R_0<\text{ca. } 3.3$ (column A) and $R_0<\text{ca. } 4$ (column B), respectively (Fig. 2). Even in the case of $R_0>3.3\sim 10$, the concentration of NaCl at the bottom was found to decrease in spite of a similar decrease of NaCl at the top. Judging from the composition at the bottom, the phenomenon may be explained by the anomaly of thermal diffusion.

† Studies on Thermal Diffusion in Solutions. VIII.