塗料原料とする魚油塩素化物の製造に関する研究—II. 塩素化物を四塩化炭素溶液より沈殿として 分離する方法

鈴木 康 策

(東京水産大学)

Preparation of a Coating Material by Chlorination of Fish Oil—II. Separation of the Product from the Solution in Carbontetrachloride by Precipitation Method

Kosaku SUZUKI

The chlorination product prepared in carbontetrachloride can be separated more neatly by precipitation method than by evaporating off the solvent. For, when the solution is heated on a water bath, it yields a product not only dark coloured but also hardly separable from the flask. The precipitation method adopted in the present work will be summarized as follows: First of all the concentration of the product in carbontetrachloride is adjusted to 15% referring to a preliminary test made on a small fraction of the whole solution. Methanol should be added to this 15 % solution till the three components (the product, methanol and carbontetrachloride) stand at equilibrium, and then the mixture is gradually poured into a weighed amount of methanol that is being stirred throughout this process. Thus the product is precipitated in the form of white powder with the yield of 90 % or so. Subsequently it is air-dried. The yield does not reach 100 %, since the equilibrium exists among these components.

本製造において、まず四塩化炭素溶液として生成される¹⁾塩素化物を分離するのに溶剤の加熱留去による時は、塩素化物が容器内壁に固く附着して、取出すのに不便を来たすばかりでなく、焦げ色を生じる。それで、出来れば加熱によらず、溶液から沈殿として分離する方がよい。塩素化物はメタノールに殆ど溶解せず¹⁾、しかも四塩化炭素とメタノールは自由に相互溶解するから、四塩化炭素溶液からメタノール処理によって、沈殿として析出分離することが出来るわけであるが、単に溶液にメタノールを加えるだけでは分離しないので、その方法を報告する。

実 験、結 果

1. 三成分系の平衡 塩素化物は四塩化炭素に溶解して均一相を作る。これに非溶媒であるメタノールを加える時は、均一相は破られるが、塩素化物の沈殿は得られない。逆に四塩化炭素溶液を大量のメタノール中に加えれば、二層の液相に分れたり、あるいは白色ゼリー状のものを器底に分離したりはするが、塩素化物を固体の沈殿として液から分離することは出来ない。所が四塩化炭素溶液にその均一相を破らない程度にメタノールを加えたものを“注加液”とし、別に沈殿析出用として大量のメタノールをかきまぜながら、その中に注加液を加えれば、始めて塩素化物が粉状の沈殿として分離されるので、これを汙別風乾すればよい。以上の事が数回の予備実験で判つたが、相の均一、不均一、沈殿の析出等は根本的には試料たる塩素化物、四塩化炭素、メタノールの三成分系の平衡に支配される。故に 25°C においてまず三成分系の平衡を求めた。試料とした塩素化物はメカジキ油を塩素素化¹⁾して得たもので、四塩化炭素、メタノールは共に精製²⁾

Table 1. Three components at equilibrium (25°C)

CCl ₄	Sample	Conc. of sample in CCl ₄ solution*	CH ₃ OH	
3.41 g	5.50 g	61.8 %	0.60 cc	0.48 g
4.73	4.51	48.7	1.00	0.80
6.37	3.50	35.5	1.80	1.43
7.91	2.50	24.0	2.50	1.99
5.57	1.01	15.4	1.90	1.51
4.71	0.51	9.8	2.20	1.75
7.94	0.26	3.2	4.80	3.82

* Into this solution methanol is added to get equilibrium.

Table 2. Solubility of the sample in methanol—carbontetrachloride system (25°C)

CH ₃ OH	CCl ₄	Sample
100 %	0 %	0 %
81.9	18.1	0
66.8	33.2	0
53.9	46.1	0
42.8	56.7	0.5
32.7	65.1	2.2

したものを用いた。結果を Table 1. に示す。四塩化炭素溶液における試料の濃度が 3.2 % 以下の場合にはこれにメタノールを滴下して行つても、平衡点を見出し難いので、メタノール、四塩化炭素の二成分系に対する試料の溶解度を求めて Table 2. を得、Table 1, 2. から Fig. 1. の a, b, c, d の曲線を描いた。平衡は温度が違えば移動する。たとえば 7°C と 25°C における平衡曲線は、Fig. 1. のようで、低温になると四塩化炭素濃度の大きい方に動く。以下の実験は 25°C において行つたものである。

2. 注加液の組成 Fig. 1. において平衡曲線 a, b, c, d は更に頂点まで続くわけであるが、既に d 点においてさえも試料濃度が大き、液は極めて粘稠となり、注加液として析出用メタノール中に注加するということが出来ないし、これをメタノール中でかきまぜても混合しない。一方、b 点においては試料濃度が小さく、メタノールを増加しても薄い乳濁液を生ずるばかり

Fig. 1. Phase diagrams of CCl₄—CH₃OH—Sample system at 25°C. and 7°C.

—○—○—, 25°C; —×—×—, 7°C

で沈殿は析出しない。以上の理由から注加液として適当な組成は b, c, d の範囲内にあると推量される。b, c 上の一点 m の組成の液に更にメタノールを加えると、勿論平衡は破れて乳濁し、更にメタノールを追加して m' に至ると、乳濁相は破れて透明な二液相に分れてしまう。このような限界点を b, c 上の各組成に対応して求めると、b', m' c の曲線となる。c, d 間においては平衡が破れると直ちに二液相に分離してしまつて乳濁相を経過することがないので注加液の組成には適しない。二液相に分離してしまえばもはや沈殿を生じないからである。従つて注加液として適当なる組成は b, m, c, m', b' の範囲内にあるものと予想される。試料の四塩化炭素溶液として 5~35 % の濃度のものを作り、これに対応する b, c 線上の組成の注加液を Table 3. のように調製し、一定量の沈殿析出用メタノールに注加して試料の沈殿率(回収率)を求めた。沈殿用メタノールに注加液を徐々に加えると、始めは試料を粉状沈殿として分離するが、ある注加量を越せば沈殿は白色ゼリー状となり、これは試料と共に他の溶剤を含むものであるから、試料のみを分離する

には粉状の沈殿が生ずる限度内に注加液の注加量を制限しなければならない。制限量は注加液の組成によって違う。Table 3. の第6欄の通りである。各注加液より試料が沈殿として回収された割合は Table 3. に見られるように、No. 3 が最大で、しかも一定量のメタノールで処理出来る試料の量も最大であり、注加液の組成として最適である。

No. 3 の注加液は試料の

四塩化炭素溶液として 15 % の濃度のものにメタノールを加え、Fig. 1. の b, c 線に乗るように組成を定めたものであるが、メタノール濃度が僅かながらこれより小さい場合 (b, c 線の外側の均一相)、多い場合 (b, c 線と b', c 線間の乳濁相) は試料の沈殿率すなわち回収率がどう変つて来るか。これを調べた結果を Table 4. に示す。No. 1 のようにメタノールが多くなると試料は粉状沈殿として分離せず、No. 2, 3 のものも No. 4 より回収率が悪い。故に、Fig. 1. の b, c 線と b', c 線間の乳濁液は注加液として過当でないことが分る。No. 5. は b, c 線の外側の組成であり、やはり回収率が劣る。No. 4. は b, c 線上の組成のもので最大の回収率を示している。結局注加液の組成は三成分が丁度平衡するように調製しなければならない。

3. 析出用メタノールの量について 注加液を沈殿析出用メタノールに注加するに当り、もしメタノール量が過少なれば、試料は溶剤を含んだゼリー状の沈殿物となるから、必要量以下に減らすことは出来ないが、必要以上に多くても粉状の沈殿が得られる。この場合、試料の沈殿回収率と析出用メタノール量との関係を見よう。沈殿を汜別した後の母液には僅かの試料が懸濁質、溶質として残存している。Table 4, No. 4 の場合母液の組成は次の通りであつた。

四塩化炭素	24.5 %
試 料	0.4 %
メタノール	75.1 %

故にこれより逆算すれば析出用として有効なメタノールの最小量を求めることが出来る。今、ある試料 3g を用い、Tabl 4, No. 4 の注加液 24.7 g を得た。これを処

Table 3. Recoveries of the sample from impouring solutions of different compositions

No.	Conc. of sample in CCl ₄ solution	Impouring solution				Sample used*	Recovery of sample	
		CCl ₄	Sample	CH ₃ OH	Volume used*			
1	5%	67.4%	3.5%	29.1%	13.2 ^{cc}	0.584 g	0.274 g	46.9%
2	10	68.9	7.6	23.5	16.7	1.655	1.355	81.9
3	15	68.8	12.1	19.1	20.0	3.300	2.950	89.4
4	20	66.0	16.7	17.3	9.7	2.190	1.950	89.1
5	25	63.0	20.9	16.0	**	—	—	—
6	30	60.3	25.7	14.0	—	—	—	—
7	35	56.7	30.8	12.5	—	—	—	—

* for 50 cc of metanol as precipitant

** Impouring solutions, No. 5, 6, 7, gave no powdery precipitates of the sample.

Table 4. Recovery of the sample and concentrations of metanol in the impouring solutions

No.	Composition of impouring solutions*			Recovery of sample
	CCl ₄	Sample	CH ₃ OH	
1	66.7%	11.7%	21.6%	** — %
2	68.0	12.0	20.0	83.8
3	68.3	12.1	19.6	84.4
4	68.9	12.1	19.0	90.5
5	69.7	12.3	18.0	79.3

* 15 % solution of the sample in CCl₄ was used to prepare these solutions, No. 1~5.

** The sample was separated as one block accompanied by solvents. The desirable powdery precipitates were not obtained.

Table 5. Recovery of the sample and volume of metanol used for precipitation

Metanol for precipitation	Recovery of sample*	Composition of mother liquids		
		CCl ₄	Sample	CH ₃ OH
60 ^{cc}	2.576 g 85.9%	24.3%	0.6%	75.1%
70	2.513 83.8	21.8	0.6	77.6
80	2.444 81.5	19.8	0.6	79.6

* 3g of the sample was used.

理し得るメタノール最小量は前記計算で、59.7 cc となる。そこで析出用メタノールを 60, 70, 80 cc 用いた時の試料の沈殿回収率を見ると、Table 5. のようにメタノール量は少い程よい。

Table 6. Purification of the sample by repeat of precipitation

Repeat of precipitation	Yield of the sample precipitated	Mean molecular weight	Chlorine content
initial sample	100 %	1081	57.6 %
1 st	83.3	—	57.9
2 nd	69.7	1197	57.7
3 rd	61.6	—	56.8
4 th	55.5	—	57.7
5 th	50.0	1091	56.9

加液全量を処理するに足るだけのメタノールに対し、注加液を等量ずつ 5 回に分注し、各回毎に収率、平均分子量、塩素含有率を調べた。この分注法では第 1 回の沈殿を取出しても、母液中に試料が幾分残っているし、これに前回と全く同じ組成の注加液が第 2 回の分注として加えられるので、この時の沈殿は前回と同じ沈殿をも含むことになる。分別沈殿を行っていないわけではないが、Table 7. に示すように、分子量の大きい

Table 7. Samples precipitated out of each fraction of the impouring solution

*Fraction of impouring solution	Precipitated sample	
	Chlorine content	Mean molecular wt.
1 st	55.9 %	1441
3 rd	55.7	1263
5 th	55.8	1027

* Each fraction is about 20 % of the whole.

もの程、始めに沈殿することが分る。また、分子量の大小によらず、同じ割合で塩素化されていることが分る。沈殿の収率を見ると Fig. 2 の (1) のように、沈殿は注加液がある量だけ注加された時に一時に生ずるというものでなく、注加の殆んど最初から注加量に比例して生じている。(1) は約 5 % の所で横軸を切るが、ここまでは試料が母液中に溶解、分散していることを示している。(1) の傾斜は 45 度より大きい。これは沈殿率の漸増を示す。各回分注迄に沈殿した試料の和をそれ迄に注加された全試料に対する析出率として求めれば同図 (2) のよう漸増の様子が明かである。

4. 精製 前述のようにして得た試料につき、精製のため溶解沈殿を 5 回繰返し、各回試料の塩素含有率 (カリウス法)、平均分子量 (ベンゼン溶液氷点降下法) を見ると、Table 6. のように繰返しても変わらない。

5. 沈殿の析出状態について 本試料については通常の分別沈殿法を用いることが出来ないが、所定量のメタノール中に注加液を逐次注加しつつ沈殿操作を行う時、注加量によって母液組成を異にするから、収率、分子量、塩素含有率の異なるものが得られると思われる (本試料は単一物質ではない)。今注

Fig. 2. Yields of the sample at each fraction of the impouring solution used

$$(1) = \frac{\text{sample precipitated from each fraction}}{\text{sample precipitated from the whole of the impouring solution}} \times 100$$

$$(2) = \frac{\text{sample precipitated from each fraction}}{\text{sample contained in each fraction of the impouring souttion}} \times 100$$

考 察

1. 本沈殿法は試料、メタノール、四塩化炭素の三成分系の平衡を基礎とした。しかし、塩素化の実際過程においては遊離塩素、塩化水素が液中に含まれてくるから、これを除去してから沈殿操作に移らねばなら

ない。

2. 三成分間に平衡が存在するので試料の全量を沈殿として析出させるわけには行かない。ただし未回収試料を塩素化の工程に戻してやれば実際上の損失は防がれる。

3. 沈殿の生成について 試料の四塩化炭素溶液は濃度の増加につれて粘度の増加が著しく、溶媒和を起し Fig. 3. a のように多数の自由な四塩化炭素分子間に少数の溶媒和した試料分子が散在し均一系を構成しているものと考えられる。これに大量のメタノールを加えると二層に分離して同図

Fig. 3. Scheme of the sample dissolved in CCl_4

b のようになる。何故なら試料、四塩化炭素、メタノールの比重はそれぞれ 1.5¹⁾, 1.6, 0.8 であるから溶媒和した試料は下層になり、かつ、この状態では溶媒和した試料分子間の凝集力のため上層は下層に拡散出来ないで二層を構成し、試料分子は溶媒和した四塩化炭素に隔てられている故に沈殿となり得ない。注加液は図の a の状態の溶液にメタノールを加えて三成分が丁度平衡状態にあるようにしたものであるから、相変化の点より見れば最も不安定な状態である。その一滴が大量のメタノール中に加えられると、小滴中のメタノールおよび四塩化炭素は大量のメタノール中に自由に拡散してしまい、溶媒和した試料分子の 1 個 1 個が多数のメタノール分子によつて、互に隔絶され凝集することがない。そこで始めて試料分子に溶媒和している四塩化炭素分子がメタノール中に拡散し、溶媒和が破壊され、試料は沈殿すると考えられる。Fig. 3. a の溶液は安定な均一系であるから、これを大量のメタノール中に注加しても、平衡系の場合に比べ、相の混乱は起りにくい。多少は起るので Fig. 3. b の下層に試料の沈殿を混入したような状態の層が分離する。この層は沈殿が多ければ白く固いし、少ければ白い液状となる。注加液のメタノール濃度が平衡濃度以下の場合も同様である。

要 約

試料の約 15 % 四塩化炭素溶液にメタノールを加え、三者平衡溶液を作る。これを計算量のメタノール中にかきまぜながら徐々に注加すると試料は粉状に沈殿する。メタノール所要量は一度沈殿操作を行い、その母液の三成分の割合を求めておき、これより算出する。

終りに御指導を仰いだ東京工業大学舟木教授に深謝します。

文 献

- 1) 鈴木康策: 本誌, **24**, 45 (1958).
- 2) 桑田勉: 溶剤, 丸善, 東京, (1951).