UDC 541.122.3 : 547.426.1 : 547.264 : 546.212

松本 克, 曾根節子: グリセリン-水-ブタノール系の相互溶解度

Koku Matsumoto and Setsuko Sone: Mutual Solubility of Glycerol-Water-Butanol System.

(Osaka College of Pharmacy)

Mutual solubility of a glycerol-water-butanol system was measured at 20° and 40° and the solubility was found to be greater at higher temperature. Distribution curve of glycerol in the water-rich and butanol-rich phases was calculated and glycerol was found to be distributed in larger amount in the former phase. It would not be suitable to determine the amount of water in glycerol from the mutual solubility of a three-componental system, with butanol as an entrainer and butanol is not a good extraction solvent for extracting glycerol from its aqueous solution since the selective power of butanol as a solvent is 0.449 (20°) and -0.128 (40°). The tie-line data was linear in Bachman's equation but was only partially linear by Hand's and Major's equations.

(Received March 9, 1957)

著者等は前に¹⁾ベンゼン, トルエン及びキシレン等の炭化水素を用いて, 高級グリコール中に含まれている水分の測定を行い, 良好なる結果を得たことを報告したが, 更にブタノールを entrainer として低級グリコール中に含まれている水分を測定した際, グリコール, 水及びブタノールの三成分が部分的に混和せる二液層に分離し, 正確な水分測定が出来なかつたので, これを理論的に検討する必要がある, モノ-, ジ-, トリエチレングリコール-水-ブタノール系の相互溶解度を測定し, その結果を前報²⁾に報告した. 今回は更にブタノールを entrainer としてグリセリン中に含まれている水分を定量出来るか否か, またグリセリンの水溶液からグリセリンの抽出を行うとき, ブタノールが溶媒として適しているか否かを検討する目的で, グリセリン-水-ブタノール系の相互溶解度を 20° 及び 40° で測定し, 抽出に関するブタノールの selective power³⁾を求めた. また前報のモノ-, ジ-, 及びトリエチレングリコール-水-ブタノール系の相互溶解度のデータより計算したグリコール類に対するブタノールの selective power と比較し, 溶媒としてのブタノールの抽出効果について結論が得られたのでその結果を報告する.

実験と結果 本研究に用いた試料の物理恒数は次の通りである.

Fig. 1. Refractive Index-wt% of Glycerol in Mixture Curve for the System of Glycerol-Water-Butanol

Fig. 2. Equilibrium Diagram of the System of Glycerol-Water-Butanol

1) 石黒, 松本: 本誌 75, 1418(1955).

2) 松本, 曾根: 本誌 76, 475, 478(1956).

3) L. Alder: "Liquid-Liquid Extraction" 85(1955).

Butanol bp 120~121°, d_4^{20} 0.8099, $d_4^{16.5}$ 0.8143, n_D^{20} 1.39882

Glycerol bp₄ 130~134°, d_4^{20} 1.2611, n_D^{20} 1.47289.

相互溶解度及び tie-line は前報に準じて、混濁法並びに混合物中のグリセリンの濃度と屈折率との関係曲線 (Fig. 1) より求めた。それらの結果を Fig. 2 に示す。

考 察 グリコール-水-ブタノール系の場合と同じように、この系に於いても温度の高い方が相互溶解度は大きくなる。然しその度合はグリコールの場合よりは小さい。またこの系の相互溶解度はグリコールの系のそれよりも小さいが、三成分が部分的に混和するため、グリコール類の場合と同様にブタノールは entrainer として不適当であることが考えられる。なお Fig. 3 はグリセリンの分配曲線を示す。これによるとグリセリンはブタノール相よりも水相に多く分配されることが判る。

Fig. 3.
Distribution Curve of the System of Glycerol-
Water-Butanol

グリセリン及びグリコール類をブタノールで抽出する場合、次式よりブタノールの selective power を求め、その結果を Table I に示す。

selective power = $(\log K_G - \log K_W) / (x_2 - x_1)$. 但し K_G = (ブタノール相中の溶質の mol 分率) / (水相中の溶質の mol 分率). K_W = (ブタノール相中の水の mol 分率) / (水相中の水の mol 分率). x_1 = 水相中のブタノールの mol 分率. x_2 = ブタノール相中のブタノールの mol 分率.

selective power の値が負になる場合は、ブタノール相及び水相から溶媒としてのブタノールを除いた時に前者よりもむしろ後者の方からグリセリン含有率の高い溶液が得られることを示すものである。

また溶質がグリセリンの場合、低温のときの方が抽出効果は大きい、グリコール類の場合は逆に小さくなっている。この事はブタノールの抽出効果が binodal curve の大きさよりもむしろ tie-line の傾斜と密接な関係がある³⁾ことを示している。

溶質		Table I			
温度		グリセリン	モノエチレン グリコール	ジエチレン グリコール	トリエチレン グリコール
20°		0.449	0.204	0.412	0.614
40°		-0.128	0.563	0.778	0.873

以上の結果よりブタノールはグリセリンをその水溶液から抽出する場合の溶媒としては良好でないということになる。なお tie-line data は Bachman⁴⁾の表わし方により (水相中の水の重量%) を縦軸にとり、(水相中の水の重量%) / (ブタノール相中のブタノールの重量%) を横軸にとつてグラフに表わせれば直線になる。然し Hand⁵⁾及び Major⁶⁾の方法では部分的な直線しか得られない。

終りに臨み本研究に対し終始懇篤なる御指導を賜つた京都大学教授石黒武雄博士並びに御鞭撻下さった大阪薬科大学学長柿沼三郎博士に対し感謝の意を表する。また研究に協力せられた小出明子嬢に感謝する。

大阪薬科大学

4) I. Bachman: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 38(1940).

5) D. B. Hand: J. Phys. Chem. 34, 1961(1930).

6) C. J. Major, O. J. Swenson: Ind. Eng. Chem. 38, 834(1946).