

<ヨウ素の溶媒抽出>

溶媒抽出法(Solvent extraction method) : 分配の違いを利用する目的成分の分離法

1つの溶質が、2つの液相間に分配する(distribute)現象を利用した物質分離のための操作

I. 分配平衡の原理

溶解度

物質Aの飽和溶液が溶解平衡にある時、固相と液相の物質Aの化学ポテンシャルを $\mu_s(A)$ 、 $\mu_l(A)$ とすると

$$\mu_s(A) = \mu_l(A) \quad (1)$$

ここで、 $\mu_s(A)$ は一定であるので、 $\mu_l(A)$ は溶媒の種類に無関係に一定。

→溶質Aを水相と有機相に別々に飽和させた場合、飽和溶液である限り、水相と有機相の化学ポテンシャルは等しい。

物質Aの液相での活量を $a_l(A)$ とすると、固相での活量は $a_s(A)=1$ であるため、液相での活量 $a_l(A)$ は

$$a_s(A) = \exp\left(\frac{\mu_s^\circ(A) - \mu_l^\circ(A)}{RT}\right) \quad (2)$$

分配定数

互いに交じり合わない水相(W)と有機相(O)間の物質 A の分配平衡を考える。

系のギブズ自由エネルギーは

$$G(A) = G_W(A) + G_O(A) \quad (1)$$

$G_W(A)$: 水相でのギブズ自由エネルギー

$G_O(A)$: 有機相でのギブズ自由エネルギー

物質 A の化学ポテンシャルを $\mu(A)$ 、物質質量変化を Δn とすると、ギブズ自由エネルギー変化(ΔG)は

$$\Delta G = \mu(A)\Delta n \quad (2)$$

物質 A の有機相から水相への移動に対しては、

$$\Delta G_O(A) = -\mu_O(A)\Delta n \quad (3)$$

$$\Delta G_W(A) = \mu_W(A)\Delta n \quad (4)$$

それ故、 ΔG は(1)式より、

$$\Delta G(A) = \mu_W(A)\Delta n - \mu_O(A)\Delta n \quad (5)$$

物質 A が有機相－水相で平衡状態にあるときは $\Delta G=0$ であるので、

$$\mu_O(A) = \mu_W(A) \quad (6)$$

* (6)式は物質の濃度には依存しない。

分配平衡にあるとき、飽和溶液にすることなく、常に、物質Aの水相での $\mu_W(A)$ は有機相の $\mu_O(A)$ と等しい。

有機相、水相での物質Aの活量をそれぞれ、 $a_o(A)$ 、 $a_w(A)$ とすると、

$$\mu_o(A) = \mu_o^o(A) + RT \ln a_o(A) \quad (7)$$

$$\mu_w(A) = \mu_w^o(A) + RT \ln a_w(A) \quad (8)$$

$\mu_o^o(A)$ 、 $\mu_w^o(A)$: 標準化学ポテンシャル

物質Aが分配平衡にあるとき、 $\mu_o(A) = \mu_w(A)$ より、

$$\mu_o(A) = \mu_o^o(A) + RT \ln a_o(A) = \mu_w(A) = \mu_w^o(A) + RT \ln a_w(A) \quad (9)$$

(9)式を変形すると

$$\frac{a_o(A)}{a_w(A)} = \exp\left(\frac{\mu_w^o(A) - \mu_o^o(A)}{RT}\right) \quad (10)$$

(10)式の左辺(活量の比)を K_D と置くと

$$K_D = \frac{a_o(A)}{a_w(A)} \quad (11)$$

K_D : 熱力学的分配定数(Thermodynamic partition constant)

ここで、 $\mu_o^o(A)$ 、 $\mu_w^o(A)$ は物質固有の値であり、 K_D 、すなわち、**両相間に分配した溶質Aの活量の比は一定温度では一定。**

$a_o(A) = [A]_o \gamma_o$ 、 $a_w(A) = [A]_w \gamma_w$ より、

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_w} \quad (12)$$

(12)式より

$$K_D = K'_D \frac{\gamma_o}{\gamma_w} \quad (13)$$

K'_D : 濃度分配定数

希薄溶液で活量係数(γ)が1とみなせる場合、水相、及び有機相の活量の比がほぼ等しく $\gamma_o/\gamma_w = 1$ の場合

$$K_D = K'_D \quad (14)$$

* 水相と有機相が飽和溶液の場合、分配平衡においても成立するため、**分配定数は両相での溶解度の比に等しい。**

分配比

単一化学種が水相と有機相に分配する例は極めて少ない。むしろ溶質は錯生成や解離(電離)などのため複数の化学種として水相に存在し、有機相では会合分子を生成することがある。→ (11)式は適用できない。

水相と有機相の全濃度比、すなわち**分配比D**を用いて分配平衡を記述する。

$$\begin{aligned} \text{分配比}(D) &= (\text{有機相中の溶質の全濃度}) / (\text{水相中の溶質の全濃度}) \\ &= (C_o / C_w) \end{aligned} \quad (15)$$

* 水相、有機相での溶質の化学変化に大きく依存するため、溶媒抽出系の機構や分離の選択性を示す指標。

* 2相間に分配する化学種が化学変化を受けない時、分配比は濃度分配定数に一致

抽出百分率

分配平衡を扱う場合、分配比が便利であるが、分析化学的には全溶質の何%が有機相に抽出されたかが、議論の対象になる。この場合、抽出百分率 $E(\%)$ を用いる。

有機相、水相の体積： V_o 、 V_w

有機相、水相の溶質の濃度： C_o 、 C_w とすると

抽出百分率 $E(\%)$ は

$$E(\%) = \frac{C_o V_o}{C_w V_w + C_o V_o} \times 100 \quad (16)$$

(15)式より、抽出百分率と分配比の関係は

$$E(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_o}} \times 100 \quad (17)$$

* (17)式 → 水相に比べ、有機相の体積をなるべく大きくすると抽出率が増加する。

水相と有機相の体積が等しいとき、 $V_w = V_o$ を (17)式に代入すると、

$$E(\%) = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad (18)$$

この場合、分配比 $D = 1$ の時、抽出百分率 $E(\%) = 50\%$ になる。

例) ヨウ素の抽出

中性の共有結合分子の抽出(Nernst の分配律が成立)

<Nernst の分配律について>

2つの混じり合わない二相間に1つの溶質分子が分配される系に、Gibbs の相律が適用される。

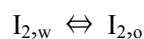
$$P + F = C + 2 \quad (a)$$

P : 相の数、 C : 成分の数、 F : 自由度

* ここでは $P=2$ 、 $C=3$ より、 $F=3$ となる。

Nernst の分配律：1つの溶質がほとんど混じり合わない2つの溶媒に分配される場合には、その溶質の分子量がどちらの相でも同じならば、一定温度では2相の溶質濃度の比は平衡状態では一定。

ヨウ素を水相と有機相との間に分配させる時、ヨウ素の分配平衡は



で表され、ヨウ素の分配比 $D(I_2)$ は

$$D(I_2) = \frac{C_o(I_2)}{C_w(I_2)}$$

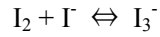
と定義されるが、2つの相において、ヨウ素は I_2 として存在しているので、この場合の分

配比は

$$D(I_2) = K_D(I_2)$$

となる。

ところが、ヨウ化物イオンを水相に加えると、水相では



$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

を考慮しなければいけない。それ故、分配比 $D(I_2)$ は

$$D(I_2) = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w + [I_3^-]_w}$$

となる。上記の2つの式より、

$$D(I_2) = K_D(I_2)(1 + K(I_3^-)[I^-])^{-1}$$

→ 分子状ヨウ素の分配は水相のヨウ化物イオンの濃度が低いときは一定で $K_D(I_2)$ に等しいが、ヨウ化物イオンの濃度の増加と共に、低下する(下図参照)

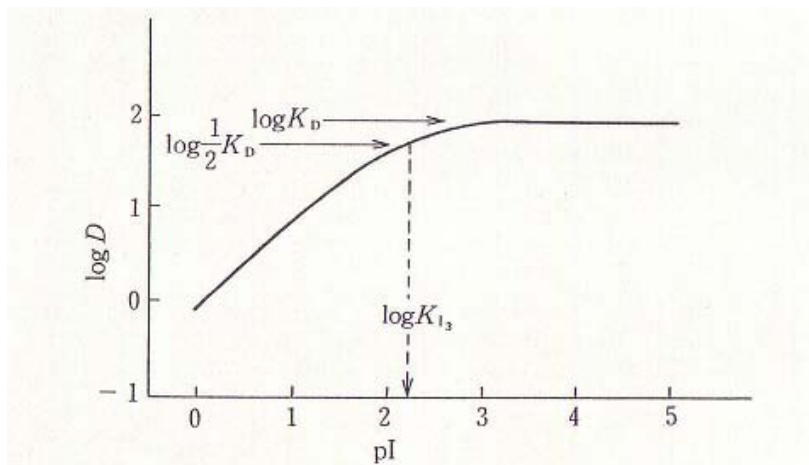
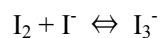
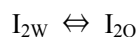


図 5・1 ヨウ素の分配比と $pI(-\log[I^-])$ の関係 (四塩化炭素-水)

***ヨウ素は臭化物イオンと I_2Br^- を、塩化物イオンと I_2Cl^- を生成する。**

また、水相がアルカリ性になると、平衡が右に偏るため、ヨウ素の分配が悪くなることは容易にわかる。

四塩化炭素とヨウ化カリウムを含む水溶液との間にヨウ素が分配するとき、以下の2つの平衡が存在する。



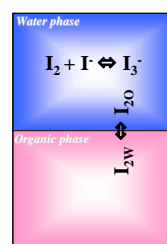
ここで、水相のヨウ素を I_{2w} 、有機相のヨウ素を I_{2o} 、とすると、これらの反応の平衡定数(K_D 、 K)は

$I_{2W} \Leftrightarrow I_{2O}$ の時

$$K_D = \frac{[I_2]_O}{[I_2]_W}$$

$I_2 + I^- \Leftrightarrow I_3^-$ の時

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2]_W [I^-]}$$



ここで、水に対するヨウ素の溶解度(s)は非常に低い($s=0.00134$ mol/l at 25°C)

分配比 D

$D = (\text{有機溶媒中のヨウ素の濃度}) / (\text{水溶液中の全ヨウ素の濃度} : I_2 + I_3^-)$

この D はヨウ化カリウムの濃度(c)によって変化する。それ故、 D と c に関して以下の式が成立する。

$$\begin{aligned} D &= \frac{\sum [I_2]_O}{\sum [I_2]} \\ &= \frac{[I_2]_O}{[I_2][I_3^-]} \end{aligned}$$

$$c = [I^-] + [I_3^-]$$

本章の実験では、 K_D 、 D と c の関係を求め、 K を決定。