

VII 分配平衡論

液-液抽出（溶媒抽出、solvent extraction）においては互いに混和しない2種の液相間（Ex. 水とエーテル）の物質の濃度分布（分配平衡）が問題となる。

VII-1 分配則

Ex. 解離性物質 H_2A を互いに混和しない水と有機溶媒に溶かして平衡に達させたとき
（分液漏斗に水とエーテルを入れ、 H_2A を加えてよく振り混ぜる）

$$K_D = \frac{[H_2A]_O}{[H_2A]_W} \quad : \text{分配係数 Distribution coefficient}$$

が成り立つ。ただし、o は有機相、w は水相を表す。これは、各相における溶解度の比である。

分配係数は同一化学種についてのみ成り立つことに留意せよ！

これに対して、全ての化学種を含むとき（全濃度 or 分析濃度）の比を分配比 **Distribution ratio (D)** という。

$$D = \frac{[H_2A]_O + [HA^-]_O + [A^{2-}]_O}{[H_2A]_W + [HA^-]_W + [A^{2-}]_W} = \frac{c_O}{c_W}$$

c_O : 有機相に存在する H_2A の分析濃度（全濃度）

c_W : 水相に存在する H_2A の分析濃度（全濃度）

抽出百分率 **Percentage Extraction, E(%)**

$$E(\%) = \frac{c_O V_O}{c_O V_O + c_W V_W} \times 100 = \frac{100D}{D + \frac{V_W}{V_O}} \quad V_O, V_W : \text{各有機相、水相の容量}$$

抽出の度合いの指標となる。

- 1) D が大きい程、抽出率が良い
- 2) D が等しいときは、 V_W/V_O が小さい程、抽出率が良い

VII-2 分配に影響を及ぼす因子

VII-2-1 抽出回数

Ex. 溶質 Wg を含む水溶液 V_W mL を有機溶媒 V_O mL で n 回抽出を繰り返したとき、水相中に残存する溶質の量 Wn を求める。

【解】分配係数を K_D とし、1 回目の抽出で x_1g が有機相に移行して平衡に達したとすると、

$$K_D = \frac{\frac{x_1}{V_O}}{\frac{W - x_1}{V_W}} \quad \text{より、} \quad x_1 = \frac{WK_D V_O}{K_D V_O + V_W}$$

1 回目の抽出後に水相中に残る物質の量を W_1g とすると、

$$W_1 = W - x_1 = W - \frac{WK_D V_O}{K_D V_O + V_W} = W \cdot \frac{V_W}{K_D V_O + V_W}$$

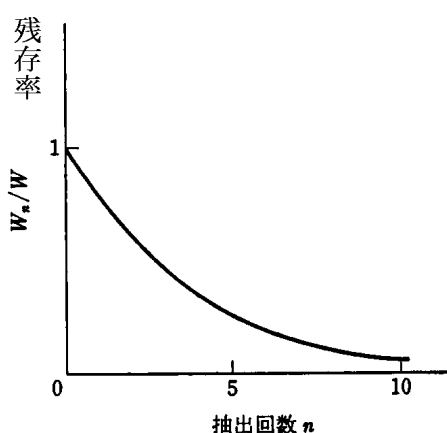
同様に、2 回目の抽出後に水相中に残る物質の量を W_2g とすると

$$W_2 = W_1 \cdot \frac{V_W}{K_D V_O + V_W} = W \left(\frac{V_W}{K_D V_O + V_W} \right)^2$$

よって、 n 回抽出後は、

$$W_n = W \left(\frac{V_W}{K_D V_O + V_W} \right)^n$$

図に示すように、大量の溶媒で 1 回で抽出するより、少量の溶媒で抽出回数を多くした方が抽出効率は良くなる(=水相への残存率 $\frac{W_n}{W}$ は小さくなる)。



【問】 抽出効率を上げるには抽出回数を増やせばよい。しかし、抽出回数が余りに多くなるとき (5 回以上) は、抽出溶媒を選び直した方がいい。どのような溶媒を選ぶべきか。

【問】 有機溶媒相と水相を分液漏斗などで完全に分離するのは困難である。分離が不十分だと抽出効率に対してどのような影響がでるか。

VII-2-2 水素イオン濃度

溶媒抽出法は電氣的に中性な共有結合性化合物には有効であるが、電解質については電氣的に中性な「分子型」には有効であるが、「解離型」は抽出されない。従って、抽出時の水素イオン濃度が抽出効率に大きな影響を与える。

Ex. 安息香酸を水相からエーテルで抽出する

水-エーテル間の分配係数を K_D とすると、

$$K_D = \frac{[C_6H_5COOH]_O}{[C_6H_5COOH]_W} \dots\dots\dots ①$$

安息香酸は水相では、

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]_W [H^+]}{[C_6H_5COOH]_W} \dots\dots\dots ②$$

この抽出系における分配比を D とすると、

$$\begin{aligned} D &= \frac{[C_6H_5COOH]_O + [C_6H_5COO^-]_O}{[C_6H_5COOH]_W + [C_6H_5COO^-]_W} \cong \frac{[C_6H_5COOH]_O}{[C_6H_5COOH]_W + [C_6H_5COO^-]_W} \\ &= \frac{[C_6H_5COOH]_O}{[C_6H_5COOH]_W + K_a \cdot \frac{[C_6H_5COOH]_W}{[H^+]}} = \frac{[C_6H_5COOH]_O}{[C_6H_5COOH]_W \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)} \\ &= \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \dots\dots\dots ③ \end{aligned}$$

よって、③式より、

- 1) 酸性が強く ($[H^+] > K_a$) になると、 $D \rightarrow K_D$ となり、安息香酸は限界まで抽出される
- 2) 塩基性側 ($[H^+] < K_a$) になると、 $D \rightarrow 0$ となり、安息香酸は抽出されなくなる
- 3) 塩基性物質の有機溶媒による抽出も同様に考える (アルカリ性で抽出される)

VII-2-3 塩析 Salting-Out

水溶性化合物の溶液に多量の無機塩類 (NaCl、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $CaCl_2$ など) を加えると溶解度が減少して析出することがある。この現象を**塩析 salting-out** という。これは、塩類の添加によって生じた多量のイオンが水和するため、溶媒の活量が減少し、溶解度を低下させるためである。

$$\log s = C - K_s \mu \quad (s: \text{溶解度} \quad \mu: \text{イオン強度})$$

K_s : 塩析定数 (溶質および塩の種類を決めれば一定)

C : pH や温度依存性の定数

この現象を利用すると有機溶媒への溶解度が上昇するため、抽出率が增大する。

cf. 塩溶 salting-in: 少量の塩の存在下で溶解度が著しく増大すること

∵ 溶質分子の大きな電気双極子と塩のイオンとの相互作用により可溶性複合体を形成するため

VII-2-4 溶媒の極性

一般に、極性化合物は極性溶媒に、無極性化合物は無極性溶媒によく溶ける。従って、抽出率は溶媒の極性に大きく影響される。