



分析化学II No.3



東京大学 理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)

2017.5.22

【9】《分配比》

ヘキサン/水の分配比が3.0の物質Sを体積が水相の2倍のヘキサンで抽出した。その時の抽出率はいくらになるか。また、同じ操作を3回繰り返すと、溶質Sの何%をヘキサン相に抽出できるか。

【10】《抽出》

抽出に関する以下の語は何を意味するか。

1. 以下の3つの違いを述べよ。

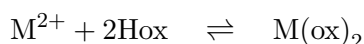
分配係数、 分配比、 抽出率

2. 液-液抽出に関する次の用語は何を意味するか。

キレート抽出、 イオン対抽出

【11】《抽出》

金属イオンのキレート抽出では、分配比 $\log_{10} D = 0$ となる pH を、半抽出 pH ($\text{pH}_{1/2}$) という。 $\text{pH}_{1/2}$ は、キレート剤の濃度で変わるが、濃度が一定なら、抽出可能な pH 域を金属イオンごとに比べる良い指標となる。たとえば、8-キノリノール (Hox) は、 M^{2+} と次のように反応してクロロホルムに抽出される。



クロロホルム中の Hox の濃度が 0.1 mol dm^{-3} のとき、 Zn^{2+} の $\text{pH}_{1/2}$ は 3.5 となる。 $\log_{10} K_{\text{ex}}$ はいくらか。また、定量的な抽出 ($\log_{10} D > 2$) ができる pH 域を求めよ。

【12】《抽出》

一塩基酸でもある抽出試薬 (HR) について、水相の pH をいろいろ変えて分配比を測定したところ、次の関係が得られた。抽出試薬の分配比 D は、pH 4 以下では $\log D = 3.0$ となり一定となった。また、 $\text{pH} \geq 8$ では $\log D$ と pH の傾き -1 の直線関係が得られ、 $\text{pH}=9.0$ では $D = 1.0$ となった。ただし、HR は有機相では、会合も解離もしないことが判っている。

この抽出試薬 (HR) を用いて、2 価の金属イオン (M^{2+}) を $[\text{HR}]_0 = 0.50 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH}=5.30$ ($[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) で抽出したところ抽出率は 20% であった。この抽出試薬により M^{2+} は $\text{MR}_2(\text{HR})_2$ としてのみ抽出され、水相では M^{2+} 以外の M の化学種は無視できることが確認されている。次の問いに答えよ。

1. この抽出試薬の酸解離定数と分配定数を求めよ。
2. $\text{MR}_2(\text{HR})_2$ の抽出定数を求めよ。
3. $\text{pH}=5.40$ ($[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) として、この抽出試薬で、 M^{2+} を 99% 以上抽出するための条件を求めよ。

【13】《イオン交換》

弱酸 HX の共役塩基 X^- の陰イオン交換樹脂に対する分配比が 25 であった。同じイオン強度、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$ で分配比を求めたところ 5.0 となった。HX に酸解離定数を求めよ。

【14】《イオン交換》

0.5 mol dm^{-3} 塩酸溶液中では、 H^+ 形の陽イオン交換樹脂の Na^+ 、 Ca^{2+} に対する分配比 D_V は、それぞれ 10、120 である。以下の問いに答えよ。

1. $NaCl$ と $CaCl_2$ をそれぞれ 0.010 mmol 含む 0.5 mol dm^{-3} 塩酸溶液 100 cm^3 に 1.0 cm^3 の陽イオン交換樹脂を加えて、吸着平衡に達するまで攪拌した。それぞれのイオンはどれだけ陽イオン交換樹脂に濃縮されたか。
2. 上の溶液を水で正確に 10 倍に希釈して、吸着平衡に達するまで再び攪拌した。それぞれのイオンの吸着量はどのように変わるか。ただし、 K_H^{Na} と K_H^{Ca} はこの条件では変化しないものとする。

【15】《イオン交換》

1. Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の Na^+ 形の陽イオン交換樹脂に対する分配比 D_V は、 0.20 mol dm^{-3} 塩化ナトリウム溶液中でそれぞれ 4.8×10^2 、 7.5×10^2 である。この樹脂をカラムに詰めたところ、交換体の体積が 2.5 cm^3 、間隙体積が 1.0 cm^3 であった。このカラムに $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 混合溶液を少量しみ込ませた後、 0.20 mol dm^{-3} 塩化ナトリウム水溶液を連続して流した。それぞれのイオンの溶出体積を求めよ。
2. 上記 1. と同じカラムに少量の Mg^{2+} と Ca^{2+} を吸着させ、 0.10 mol dm^{-3} EDTA (pH 4.5) で溶離した。この条件で、EDTA 錯体の条件生成定数は Mg^{2+} については $1.0 \times 10^2 \text{ (mol}^{-1} \text{ dm}^3\text{)}$ 、 Ca^{2+} については $1.0 \times 10^4 \text{ (mol}^{-1} \text{ dm}^3\text{)}$ であるとして、それぞれのイオンの溶出体積を計算せよ。なお、生成する EDTA 錯体はいずれも -2 価の陰イオンである。

【16】《溶媒抽出》

I_2 の水溶液から四塩化炭素中への I_2 の分配比 D は分配係数 K_d と一致する。しかし、水溶液に NaI を添加すると、 D と K_d は一致しなくなる。この現象について、以下の問いに答えよ。

1. 分配比 D が NaI の添加で変化する様子を関係式を用いて説明せよ。
2. $\log D$ (縦軸) と $-\log [I^-]$ (横軸) との関係の概略をグラフに示せ。

○ 今回のレポートの締切は 6 月 5 日 (月) 14:40.

○ コメント、感想、質問等も記載してください。

○ http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/lecture17_tmu.html に解法のヒントを載せます。後日、解答も掲載します。