8-キノリノールの塩酸水溶液中への抽出過程の研究

神原 富民，速水 邦勝，大関 邦夫*

(1969 年 7 月 1 日受理)

シュリーレン法を用いて、四塩化炭素に溶解した 8-キノリノール(オキシシン)が塩酸水溶液中に抽出される時のキノリノリウムイオンの拡散定数の測定を行なった。拡散セルとして下半分内面をシリコーン処理した吸光セルを用いることにより、四塩化炭素と水溶液の安定した界面を実現することができた。得られた拡散定数の値は 0.3*N* 塩酸水溶液中、 $18.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ において $(0.437 \pm 0.009) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ 、1*N* 塩酸水溶液中、 $16.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ において $(0.325 \pm 0.005) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

1 緒 言

シュリーレン法^{1)~4)}は、拡散セル内の濃度こう配に比例して光線がずれることを利用した巧妙な光学的方法により、濃度こう配曲線を直接乾板上に撮影するものである。

時間 $t=0$ で一様な初濃度 C^* を持ち、距離 $x=0$ で一定界面濃度 C° を有する拡散物質の一次元半無限空間における濃度こう配は、 D を拡散定数として、次式で与えられる⁵⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{(C^* - C^\circ)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで濃度 C は x と t の関数である。

(1) 式の両辺の絶対値の常用対数を取り、定数項を K とすると

$$\log \left| \frac{\partial C}{\partial x} \right| = -\frac{1}{2.303 \times 4Dt} x^2 + K \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。 $-\log |\partial C / \partial x|$ を x^2 に対してプロットした直線の傾きを m とすると、

$$m = \frac{1}{2.303 \times 4Dt} \quad \dots\dots\dots (3)$$

となり、拡散定数 D を求めることができる。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

東芝シリコーン SW 820：ベンゼン（特級）により希釈して用いた。

1 および 0.3*N* 塩酸溶液：特級品を使用し、常法により標定した。

0.3*M* オキシシン溶液：特級品を使用し、四塩化炭素（特級）に溶解した。

2.2 装 置

電気泳動部を除いた日立製 HTB-2 型チゼリウス装置を使用した。

拡散セル：島津製吸光セル（ガラス製）を使用した。

乾板：富士写真フィルム製 FUJI Seat Film を使用した。

3 操 作

3.1 拡散セルのシリコーン処理⁶⁾

有機溶媒相と水相との安定した界面を得るために、吸光セルをシリコーンで処理した。シリコーンをベンゼンで倍に希釈したものを、まずシリンジで吸光セルの下半分に液面を乱すことなく注入する。次にふたたびシリンジで液を静かに吸い上げて除去し、 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ で約 2 時間加熱乾燥する。放冷後同じ操作をくりかえし、拡散セルの下半分をシリコーン処理した。

3.2 界面の調整

オキシシンの四塩化炭素溶液を、拡散セルのシリコーン処理を行なった高さまでシリンジで注入する。この場合経験によれば液面がシリコーン処理を行なった位置よりごくわずかに上にくるまで溶液を注入したほうが安定した界面を得ることができる。次に塩酸水溶液をシリンジで、セルの内壁を伝わらせて静かに注入する。塩酸を注入したときが実験開始の時間 ($t=0$) である。

* 北海道大学理学部化学教室：札幌市北 10 条西 8 丁目

3.3 温度制御

拡散セルを収納するシュリーレン装置内の温度は、室温に応じて、氷と水の量を調節して、その変動を一定範囲内に押さえた。本実験では 0.3N 塩酸の系の場合は $18.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、1N 塩酸の系の場合は $16.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ であった。

3.4 シュリーレンパターンの測定と撮影

実験開始後ピントグラス上に映るシュリーレンパターンを見ながら、適当と思われる時間に撮影を行なう。ダイヤモンド角を変えることにより、シュリーレンパターンの高さを調節することができる。本実験では、ダイヤモンド角 10 度、スリット幅 0.08 mm、露出時間 2 秒とした。現像を終えた原板に、1 mm 目のかつ色線の方眼紙を重ねて写真引き伸しを行なった。

4 結 果

Fig. 1 に撮影されたシュリーレンパターンの 2 例を示す。オキシンを含まない四塩化炭素と塩酸水溶液の界面、すなわち、から試験の界面は安定しており、シュリーレンパターンが現われてこないことから、Fig. 1 に示すパターンはキノリノリウムイオンの拡散によるものと結論した。0.3M オキシニ四塩化炭素溶液と 0.3M 塩酸水溶液について得られたパターンから、各時間における濃度こう配の絶対値の対数を界面からの距離の 2 乗に対してプロットした結果を、Fig. 2 に示す。最小自乗法により求められたこれらの直線の傾きと、傾きの標準偏差および (3) 式により算出された拡散定数の値を Table I に示す。この結果、0.3M オキシニ四塩化炭素溶液と 0.3M 塩酸溶液の系においては、 $18.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ においてキノリノリウムイオンの拡散定数として $(0.437 \pm 0.009) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ を得た。さらに 0.3M オキシニ四塩化炭素溶液と 1.0N 塩酸水溶液の系については $(0.325 \pm 0.005) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ を得た。

Table I Slope of the plot shown by equation (2) and the diffusion constant

Curve No. in Fig. 2	Slope (standard deviation) $m \pm s_m$	Diffusion constant of H_2Ox^+ evaluated ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)
1	4.493 ± 0.392	0.447×10^{-5}
2	4.107 ± 0.189	0.441 "
3	3.153 ± 0.181	0.441 "
4	2.676 ± 0.133	0.423 "
5	2.362 ± 0.126	0.438 "
6	2.183 ± 0.133	0.436 "
Mean		$(0.437 \pm 0.009) \times 10^{-5}$

Fig. 1 The diagonal schlieren pattern

The vertical line shows the interface between the CCl_4 soln. containing 8-quinolinol (HOx) in 0.3M and the aqueous soln. of 1.0N HCl . The horizontal line indicates the diagonal schlieren zero line observed when there is no concn. gradient. The left and right side of the peak corresponds to the diffusion of oxine molecule in CCl_4 and that of 8-quinolinolium ion (H_2Ox^+) in aqueous phase, respectively. These pictures are prepared by superimposing a sheet of 1-mm section paper, transparent and printed in brown, onto the negative at the photographic enlarging. One division corresponds correctly to 1-mm distance. The diffusion time is 1554 min (upper) and 1886 min (lower).

Fig. 2 Plot of equation (2)

The data were obtained with the system of 0.3M 8-quinolinol in CCl_4 in contact with an aqueous 0.3N HCl soln. at $18.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The diffusion times are: Curve (1) 90, (2) 100, (3) 130, (4) 160, (5) 175 and (6) 190 min, respectively.

5 考 察

シリコン処理を施さない吸光セル中に、有機溶媒と水溶液の界面を作ると、界面はわん曲し、水溶液はガラスと有機溶媒の間げきにしみ込んでゆき、拡散層の観測は不可能であった。

Hahn⁶⁾ は、内壁の全部をシリコン処理した吸光セルを用い、両液を流動させて接触させたときに、コックを閉じて流動を止め、吸光光度法で濃度分布を求めた。この方法では多数点の測定は困難である。

シュリーレン法は濃度こう配を観測するのには巧妙適切な手段ではあるが、本実験で用いたオキシンの濃度よりも濃度が低くなると、シュリーレンパターンは小さくなり、誤差は大きくなる。

250 分以上の長時間にわたって、観測を続行すると、シュリーレンピークははじめの位置よりずれて水相側に移動した。理論的にいえば、水相中では、キノリノールが水素イオンと結合してキノリノリウムイオンとなって移動するから、水素イオンの濃度こう配は様でなく、電位こう配の効果も加わった結果が観測されたと考えるべきであろう。

なお、水相中の濃度こう配に対応するシュリーレンパターンは拡散開始後ただちに現われるが、有機相中の濃度こう配に対応する像は、基線の近傍にのみ生じ、その輝度はきわめて弱かった。そのため、Fig. 2 に示されるプロットは得られず、四塩化炭素中でのオキシンの拡散定数を求めることは不可能であった。

文 献

- 1) L. G. Longworth : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*,

18, 219 (1946).

- 2) 化学工業会編：“物性定数”，I, p. 21 (1963), (丸善).
 3) C. A. Coulson, J. T. Cox, A. G. Ogston, J. St. L. Philpot : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A192**, 382 (1947).
 4) J. St. L. Philpot : *Nature*, **141**, 283 (1938).
 5) W. Jost : “Diffusion in Solids, Liquids, Gases”, (1952), (Academic Press, New York).
 6) H. T. Hahn : *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4625 (1957).

☆

Study of extraction process of 8-quinolinol into aqueous hydrochloric acid solution. Tomihito KAMBARA, Kunikatsu HAYAMI and Kunio OHZEKI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo-shi)

The extraction process of 8-quinolinol from CCl_4 phase into aqueous HCl solution is investigated, and diffusion constant of 8-quinolinolium ion (H_2Ox^+) is determined by means of the diagonal schlieren method.

The lower half of the inner wall of a diffusion cell was treated with silicone oil to keep a sharp and stable interface between the aqueous and organic phases. To it was added by a syringe 0.3M 8-quinolinol solution in CCl_4 just to the siliconized level, and then an aqueous 0.3N HCl solution was poured carefully thereon. Assuming this time of addition to $t=0$, the schlieren pattern was recorded on the photograph at the appropriate time intervals and the diffusion constant was calculated according to equations (1)~(3).

The diffusion constant obtained for H_2Ox^+ ion in aqueous HCl solution was $4.37 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ for 0.3N HCl at 18.5°C, and $0.325 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ for 1.0N HCl at 16.5°C.

(Received July 1, 1969)

☆

☆