UDC 541.122.3 : 547.821 : 547.412.133 : 546.212

松本 克, 曾根節子: ピリジン-水-四塩化炭素系の相互溶解度

Koku Matsumoto and Setsuko Sone: Mutual Solubility of Pyridine-Water-Carbontetrachloride System.

(Osaka College of Pharmacy*)

Mutual solubility of a pyridine-water-carbontetrachloride system was measured at 15° and 30° in order to examine whether carbontetrachloride is best suited for the extraction of pyridine from aqueous solution of pyridine and to find out the extraction effect. Selective power of carbontetrachloride to pyridine was also examined. It was thereby found that the selective power P was 2.5 (15°) and 2.2 (30°) at the upper end of the solutrope and 4.2 (15°) and 3.5 (30°) at its lower end. For the sake of comparison, the selective power of benzene to pyridine was calculated from Smith's data and the value was found to be smaller than that of carbontetrachloride. This indicates that carbontetrachloride is better than benzene as the extraction solvent for pyridine and that its extraction effect is greater at the lower end of the solutrope at a low temperature.

(Received March 9, 1957)

Smith 等¹⁾ はベンゼンを用いてピリジンの水溶液からピリジンの抽出を試みているが、著者等は別に CCl_4 を用いてピリジンの抽出を行うため、 CCl_4 が抽出溶媒として適しているか否か、またピリジンに対する抽出効果がベンゼンのそれに比較して大きいかな否かを検討する目的で、ピリジン-水-四塩化炭素系の相互溶解度を 15° 及び 30° で測定し、その基礎的データより抽出に関する CCl_4 の selective power²⁾ を求め、また比較のため Smith のデータよりベンゼンの selective power を計算した。その結果ピリジンに対する CCl_4 の抽出効果に関し、一新知見を得た。

実験と結果 使用したピリジン及び CCl_4 の物理恒数は次の通りである。

ピリジン bp 114.5~115.5°, n_D^{20} 1.50360, n_D^{25} 1.50731, d_4^{20} 0.9827

CCl_4 bp 77°, n_D^{20} 1.46010, n_D^{25} 1.45401, d_4^{20} 1.5948, d_4^{30} 1.5755

実験方法は混濁法³⁾ と分析法⁴⁾ を併用した。即ち混濁法は binodal curve を求める場合に使用し、先ずピリジンと CCl_4 の既知混合物及びピリジンと水との既知混合物に対し、第 3 の物質 (前者は水、後者は CCl_4) を恒温槽中でマイクロビュレットより混濁が生ずるまで滴加してその容量を読み、相互溶解度を測定した。この結果を Fig. 1 に示す。次に分析法は tie-line を求めるために使用し、恒温槽中で上下二層に別れた三成平衡混合液を注意深く分離し、メチルオレンジを指示薬として、0.1 N HCl または N HCl で滴定し、混合液中のピリジンの濃度を求めた。これを溶解度曲線上にプロットして上下二層の点を結び tie-line とし、Fig. 1 にはその一部を示す。

考 察 15° 及び 30° に於けるこの系の相互溶解度は、温度の高い方が大きい。この系は solutropic system^{1,5)} であり、水平 tie-line の位置は Smith 等の表わし方によれば、それぞれ 0.19(15°) 及び 0.21 (30°) となり、温度の上昇と共に水平 tie-line の位置は上昇する。また各温度に於けるピリジンの水相と CCl_4 相とに対する分配曲線を求めこれを Fig. 2 に示す。この図上で 45° の対角線と分配曲線との交点は plait point K_1

* Takaminosato, Matsubara-shi, Osaka.

1) J. C. Smith: J. Phys. Chem. **46**, 376(1942); J. C. Smith, V. D. Stibolt, W. Day: Ind. Eng. Chem. **43**, 190(1951); A. S. Smith: Ibid. **42**, 1206(1950).

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

3) R. E. Treybal: "Liquid Extraction" 1st Ed. (1951); D. F. Othmer, et al.: Ind. Eng. Chem. **32**, 1240(1941); J. F. McGants, J. H. Jones, W. H. Hopson: Ibid. **45**, 454(1953).

4) 石黒, 河口, 松本: 本誌 **75**, 1410(1955).

Fig. 1. Equilibrium Diagram of the System of Pyridine-Water-Carbondichloride at 15°C and 30°C

Fig. 2. Distribution Curve of the System of Pyridine-Water-Carbondichloride

(15°) 及び K_2 (30°) 並びに solutrope の位置を示す。また分配曲線上の × 印は conjugation curve より推定した tie-line より求めたものである。

ピリジンを CCl_4 で抽出する場合、次式より CCl_4 の selective power を求めた。

$\text{selective power} = (\log K_{py} - \log K_w) / (x_2 - x_1)$. 但し $K_{py} = (\text{CCl}_4 \text{ 相中のピリジンのモル分率}) / (\text{水相中のピリジンのモル分率})$. $K_w = (\text{CCl}_4 \text{ 相中の水のモル分率}) / (\text{水相中の水のモル分率})$.

$x_1 = \text{水相中の } \text{CCl}_4 \text{ のモル分率}$, $x_2 = \text{CCl}_4 \text{ 相中の } \text{CCl}_4 \text{ のモル分率}$.

その結果 CCl_4 の selective power は solutrope より上側ではそれぞれ 2.5(15°) 及び 2.2(30°) となり, solutrope より下側ではそれぞれ 4.2(15°) 及び 3.5(30°) となる。これにより明らかなように CCl_4 を用いてピリジンの水溶液からピリジンを抽出する場合, selective power の大きい方が能率がよいわけであるから, 温度の低い方及び solutrope の下側の方が抽出効果は大きい事が判る。なお比較のため Smith 等のデータより求めたベンゼンの selective power は 15° に於いて solutrope より上側では 1.9, 下側では 3.1 となり, 同じ温度に於ける CCl_4 の値の方が大きく, 従つてピリジンの抽出溶媒として CCl_4 は適し, 且つベンゼンよりも CCl_4 の方が優つている事が判る。一般に溶媒を用いて水溶液から溶質を抽出する場合, 最も適当な溶媒を選ぶ一つの方法として selective power の値を知ることは重要な意味を持つと考えられる。

終りに臨み本研究に対し終始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つ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。

大阪薬科大学

- 5) A. Seidell: "Solubilities of Organic Compounds" 3rd Ed. (1940); W. L. Miller, R. H. McPherson; J. Phys. Chem. **12**, 706(1908); G. N. Vriens: Ind. Eng. Chem. **45**, 1098(1953); S. Horiba: Mem. Coll. Eng. Kyoto Imp. Univ. **3**, 63(1911).