



Title	配位不飽和錯体の溶媒抽出における第4級アンモニウム塩の付加作用
Author(s)	乗木, 新一郎; NORIKI, Shinichiro
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 34(3), 264-277
Issue Date	1983-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23832
Type	departmental bulletin paper
File Information	34(3)_P264-277.pdf



配位不飽和錯体の溶媒抽出における第4級アンモニウム塩の付加作用

乗木 新一郎*

Adductive Effect of a Quaternary Ammonium Base on
Solvent Extraction of Coordination-
Unsaturated Chelates

Shinichiro NORIKI*

Abstract

The author has reported that a valence-saturated but coordination-unsaturated chelate can be extracted into inactive solvents by the action of a quaternary ammonium base. According to a series of the authors' studies, the effect of a quaternary ammonium base have been grouped in the two categories: I) Formation of an inactive solvent-soluble chelate by displacing the coordinated water molecule with the chelating molecule, II) formation of a highly ligand-coordinated anionic chelate which results in the formation of an ion-associated complex with the quaternary ammonium existing in the solution. In this paper, the author shows a new effect of a quaternary ammonium base (Q·Cl), that is, III) formation of an inactive solvent-soluble chelate by displacing the water molecule with a quaternary ammonium base, in the extraction of zinc (M)-salicylidene-o-aminothiophenol (L) chelate, copper (M)-dimethylglyoxime (L) chelate, and nickel (M)-cupferron (L) chelate. The equilibrium shift and the continuous variations method indicate that zinc is completely extracted as a Zn(L)(Q·Cl) species in the presence of a quaternary ammonium base. On the extraction of zinc chelate, a highly coordinated chelate is not observed and a quaternary ammonium base adducts to neutral Zn-L chelate. The ordinary copper-dimethylglyoxime 1:2 chelate can be extracted into 1,2-dichloroethane in the presence of a quaternary ammonium base, tetradecyldimethylbenzylammonium chloride (zephiramine, Z), as a M:L:Z=1:2:1 chelate in a low concentration of zephiramine, and a M:L:Z=1:2:2 chelate in a high concentration of zephiramine. Nickel-cupferron is also extracted as a M:L:Z=1:2:1 chelate in a low concentration of zephiramine, and a M:L:Z=1:2:2 chelate in a high concentration of zephiramine. The fact reveals that zephiramine adducts to the metal chelate by partial or full replacement of coordinated water molecules or their proton with zephiramine.

結 言

金属イオンと配位子との反応で生成した金属錯体を溶媒抽出する方法は、たとえば木羽¹⁾、赤岩²⁾が述べているように錯体組成や抽出機構の面から種々の系に分類できる。そのなかで、配位不飽和の無電荷錯体(金属イオンの配位数が配位子によって満たされないもの)は、強く結合した配位水を含む

* 北海道大学水産学部分析化学講座
(Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

乗木：配位不飽和錯体の抽出

ので、不活性溶媒（ベンゼン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなど）へは抽出されない。そのため、抽出性の向上に関心がもたれ、種々の試みがなされている。多数の例があるなかで比較的よく知られている TTA と 2 価金属³⁾、8-ヒドロキシキノリンと 2 価金属の錯体³⁾については、配位水を疎水性の有機塩基で置換する協同効果による抽出⁴⁾⁻⁶⁾や含酸素溶媒による溶媒和抽出⁷⁾等が行われている（多数の報告がなされているが文献は少数にとどめた）。

著者は、配位不飽和・無電荷錯体の不活性溶媒への抽出は重要な抽出系と考え、種々検討してきた。その結果、陽イオン界面活性剤の一種である第 4 級アンモニウム塩、たとえばテトラデシルジメチルベンジル・アンモニウムクロライド、の存在により、配位不飽和錯体が高次の配位飽和錯体に変化して抽出されるという新しい現象を見つけ、これまでに、グリオキザール・ビス (2-ヒドロキシアニル) 錯体⁸⁾、サリチリデン-0-アミノフェノール錯体⁸⁾、テノイルトリフルオロアセトン錯体⁹⁾、8-ヒドロキシキノリン錯体^{10), 11)}について報告してきた。これまでの結果を抽出機構の面からまとめてみると、次の 2 つのタイプがある。

Type I 第 4 級アンモニウム塩の存在により、配位子が中性の形でさらにもう 1 分子付加して配位飽和錯体をつくり抽出される一例例えばカルシウムのグリオキザール・ビス (2-ヒドロキシアニル) 錯体⁸⁾—。

Type II 第 4 級アンモニウム塩の存在により、配位子に関して高次の陰電荷錯体が形成され、それが第 4 級アンモニウム陽イオンとイオン会合体を作って抽出される一例例えばマグネシウムのオキシ錯体¹⁰⁾—。

一方で、第 4 級アンモニウム塩は高分子陽イオンとして陰電荷錯体との会合反応に広く使われてきている¹²⁾⁻¹⁴⁾。ミセル界面での錯体形成機構¹⁵⁾⁻¹⁸⁾や平衡論的取り扱い¹⁹⁾についても論じられている。さらに水溶性ばかりでなく非水性第 4 級アンモニウム塩²⁰⁾の応用も見られる。

この論文では、配位不飽和の無電荷錯体の第 4 級アンモニウム塩による抽出系に関して新しい Type III の“第 4 級アンモニウム塩自身が錯体に付加して配位飽和錯体を作り抽出される。この場合、配位子に関して高次の錯体は形成されない”という現象を、亜鉛—サリチリデン-0-アミノチオフェノール錯体、銅—ジメチルグリオキシム錯体、およびニッケル—クペロン錯体の抽出系において見出したので報告する。

試 薬

亜鉛溶液 ($1 \times 10^{-2} \text{M}$): 金属亜鉛約 0.65 g を塩酸で溶解の後、水で 1 l とする。

銅溶液 ($5 \times 10^{-3} \text{M}$): 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1.248 g を水に溶解して 1 l とする。

ニッケル溶液 ($1 \times 10^{-2} \text{M}$): 硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.628 g を水に溶解して 1 l とする。

金属濃度は EDTA 滴定で標定した。また、必要に応じて使用時にうすめて用いた。

SATP 溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{M}$): ドータイト・SATP の 0.1145 g を 1, 2-ジクロロエタン 500 ml に溶解する。

DGO 溶液 ($1 \times 10^{-1} \text{M}$): ジメチルグリオキシム 5.806 g を水に溶解して 500 ml とする。

クペロン溶液 ($1 \times 10^{-1} \text{M}$): ニトロソフェニルヒドロキシルアミン 7.757 g を水に溶解して 500 ml とする。

Zeph 溶液 ($2 \times 10^{-2} \text{M}$): ドータイト・ゼフィラミン 7.38 g を水に溶解して 1 l とする。必要に応じてカリボール滴定²¹⁾で濃度を決定した。

Capt 溶液 ($2 \times 10^{-2} \text{M}$): ドータイト・カプリコート 4.04 g を 1, 2-ジクロロエタン 500 ml に溶解する。

Phen 溶液 ($2 \times 10^{-3} \text{M}$): 1, 10-フェナントロリン 1 水塩 0.198 g を少量の塩酸に溶解し水で 500 ml とする。

TPAC 溶液 ($1 \times 10^{-3}M$): ドータイト・TPAC 0.209 g を水に溶解して 500ml とする。

緩衝溶液: 酢酸系ならびにホウ砂系緩衝溶液を用いた。

試薬はすべて市販の特級品をそのまま使用した。水は再蒸留水を用いた。

図1に配位子の構造を示す。また、次の略称、略記を用いた。

テトラデシルジメチルベンジル・アンモニウム塩: ゼフィラミン, Zeph, もしくは Q.

トリオクチルメチル・アンモニウム塩: カプリコート, Capt, もしくは Q.

サリチリデン-O-アミノチオフェノール: SATP, もしくは H₂L.

ジメチルグリオキシム: DGO, もしくは H₂L.

ニトロフェニルヒドロキシルアミン: クペロン, Cupf, もしくは HL.

1, 10-フェナントロリン: Phen.

テトラフェニルアルソニウム塩: TPAC, もしくは Q.

ピリジン: Py.

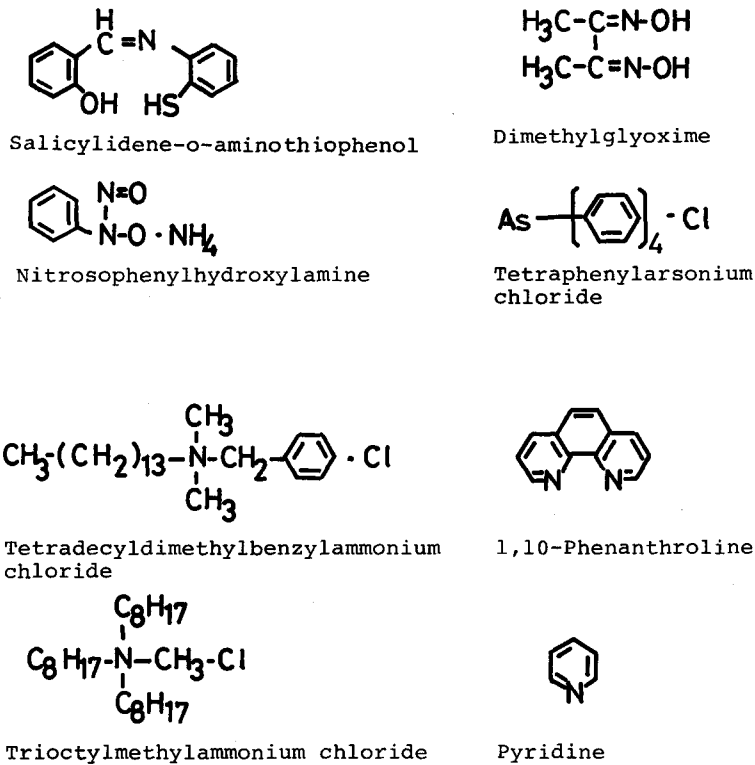


Fig. 1. Structure of the reagent.

実験操作

ゼフィラミン添加による抽出の基本操作を以下に示す。() は抽出の振とう操作をする前の濃度を表わす。

分液漏斗に金属溶液 (Zn: $1 \times 10^{-4}M$, Cu: $5 \times 10^{-4}M$, Ni: $1 \times 10^{-3}M$) と Zeph 溶液 (Zn の抽出

乗木： 配位不飽和錯体の抽出

の場合： $2 \times 10^{-4} \text{M}$ ，Cu と Ni の場合： $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$ ）をとり，緩衝溶液を加えて pH を調製する（Zn と Ni の抽出の場合：9.0，Cu の場合：8.0）。

配位子は SATP は 1, 2-ジクロロエタン 溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{M}$)，DGO ($1 \times 10^{-2} \text{M}$) と Cupf ($1 \times 10^{-2} \text{M}$) は水溶液として加える。

水相には水，有機相には 1, 2-ジクロロエタンを加えて，両相の容量を 10ml とした後，5 分間振とうする。

静置後，有機相を No. 5 A の濾紙を通して分取して，その吸光度を測定する。水相も No. 5 A の濾紙を通して分取し，pH を測定する。また，水相の金属濃度を原子吸光法で測定して抽出率を決定した。

なお，Phen ならびに TPAC は水溶液として，Capt および Py は 1, 2-ジクロロエタン溶液として加えた。

結果と考察

亜鉛-SATP 錯体

1. 第 4 級アンモニウム塩による抽出

ゼフィラミン抽出 有機相に抽出される亜鉛-SATP 錯体は，図 2 に示すように 425nm に吸収極大をもち，錯体は pH 7~11.5 の間で定量的に抽出される。このときのモル吸光係数は $1.05 \times$

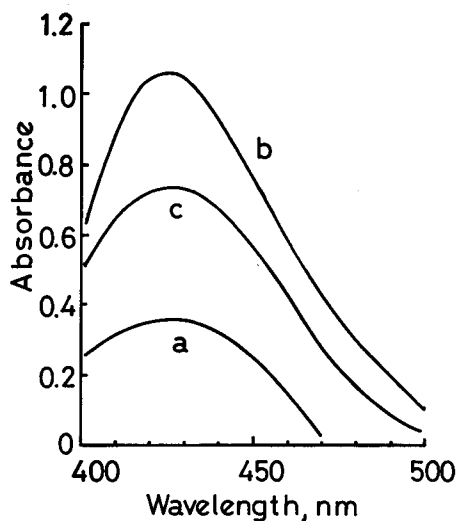


Fig. 2. Absorption spectra of Zn-SATP chelate in the presence of zephiramine. $[\text{Zn}] = 1 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{SATP}] = 1 \times 10^{-3} \text{M}$, and $[\text{zeph}] = 2 \times 10^{-4} \text{M}$. a: pH 5.75; b: pH 9.0; c: pH 12.0. Reference: Reagent blank.

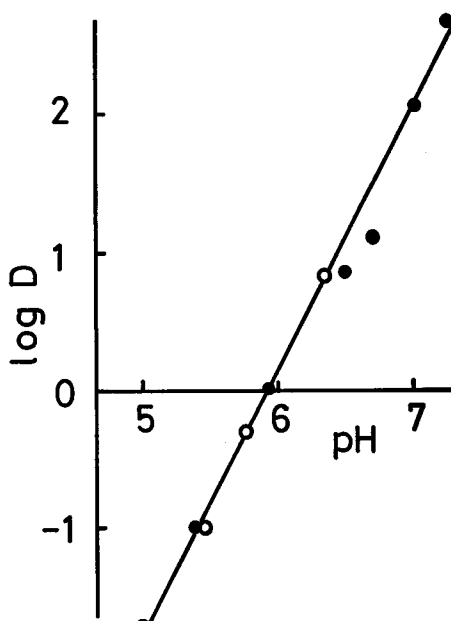


Fig. 3. Dependence of log D on pH in normal and back extractions of Zn-SATP chelate in the presence of zephiramine. $[\text{Zn}] = 1 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{SATP}] = 1 \times 10^{-3} \text{M}$, and $[\text{zeph}] = 2 \times 10^{-4} \text{M}$. -○- Normal extraction; -●- Back extraction.

10^4 である。亜鉛に対して2倍モル以上のSATP, 等モル以上の Zeph の存在で最大かつ一定の吸光値を与える。その他の基礎的条件を検討したのち, 抽出される錯体の組成について調べた。図2に示すように pH 約6~12の範囲で吸収極大が変らないこと, また, SATP と亜鉛のモル比を0.1~5まで変化させて吸収曲線を調べた結果, 極大が変化しないことから抽出される錯体は一種類であるといえる。図3に正抽出と逆抽出におけるpHと分配比との関係を示す。正, 逆抽出ともに傾きが2の直線であるので, SATP の2個のプロトン (OH, SH 基) の解離が認められる。また, Zeph 存在下における連続変化法により亜鉛: SATP=1:1の結果を得た(図4のa)。以上の結果, Zeph 抽出においては, 亜鉛とSATP は Zeph がない場合と同様に1:1錯体を形成していることが結論できる。

カプリコート抽出 Capt は非水性の第4級アンモニウム塩であるが, 錯体抽出における作用はほぼ Zeph と同じと考えてよい。他の条件

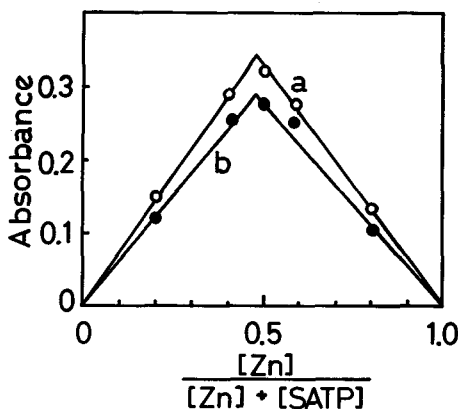


Fig. 4. Continuous variations method for zinc-SATP relationship in the presence of a quaternary ammonium base. $[Zn] + [SATP] = 1 \times 10^{-4}M$, and pH 8.0. a: $[zeph] = 2 \times 10^{-4}M$; b: $[capt] = 2 \times 10^{-4}M$.

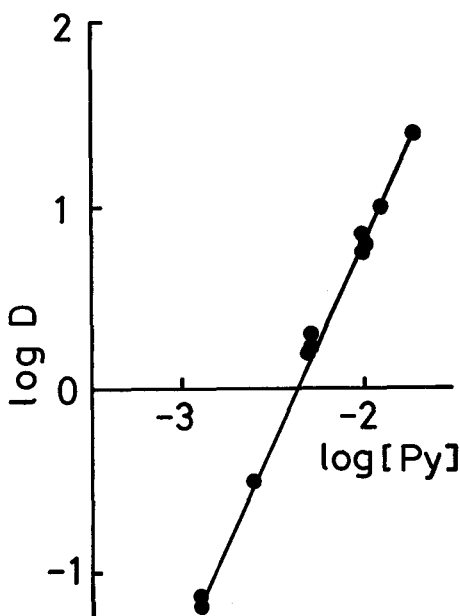


Fig. 5. Pyridine dependence for the formation of the Zn-SATP-pyridine chelate. $[Zn] = 1 \times 10^{-4}M$, $[SATP] = 1 \times 10^{-3}M$, and pH 9.0.

を Zeph 抽出のときと同じくして抽出を行った結果, 有機相に抽出された錯体は 424nm に吸収極大をもち, モル吸光係数は 0.98×10^4 であった。また, 連続変化法により亜鉛: SATP=1:1の結果を得た(図4のb)。吸収極大波長とモル吸光係数の値(表1)からも親水性(Zeph)と疎水性(Capt)の若干の違いはあるものの第4級アンモニウム塩が存在する場合でも亜鉛はSATPと1:1錯体を形成して抽出されると結論できる。なお, 第4級アンモニウム塩の錯体組成へのかかわりについては後に述べる。

2. 協同効果抽出

石井²²⁾によると亜鉛とSATPは1:1の無電荷錯体を形成し, Pyの存在下で協同効果による抽出が可能である。ここではPyの付加数を求めるとともに, 二座配位子であるPhenによる抽出についても検討した。

ピリジン抽出 pH 9.0, 亜鉛濃度 ($1 \times 10^{-4}M$) に対して10倍濃度のSATP ($1 \times 10^{-3}M$)の存在で, Py (0.1M) による抽出を行なった結果, 有機相に抽出される錯体は415nmに吸収極大をもち, そのモル吸光係数

は 1.07×10^4 であり、石井と一致した結果を得た²²⁾。連続変化法の結果は、亜鉛: SATP=1:1 であり、Py の付加数は 2 であった (図 5)。従って、三座の SATP (O, S, N 配位) 1 分子と一座の Py (N 配位) 2 分子が亜鉛の六座の配位数のうち 5 座を満たして Zn(SATP)(Py)₂ 錯体が抽出されることがわかった。

1, 10-フェナントロリン抽出 Phen は N-N の二座配位子である。Zn-SATP 錯体は亜鉛に対して等モル以上の Phen の存在下で定量的に有機相に抽出される。最大吸収波長は 410nm, モル吸光係数は 0.98×10^4 である (表 1)。モル比法, 連続変化法の結果から, 抽出される錯体の組成は, Zn(SATP)(Phen) であることがわかった。この場合も, 亜鉛の六配位座のうち五座を満たすことになる。

Table 1. Composition of extractable Zn-SATP chelate.

Added base	Extracted chelate		
	λ max, nm	ϵ , 10^4	Zn:SATP:base
zeph	425	1.05	1:1:1
capt	424	0.98	1:1:1
TPAC	421	0.97	1:1:1
phen	410	0.98	1:1:1
py	415	1.07	1:1:2
py*	415	1.07	1:1

* Ref. 22

3. 第 4 級アンモニウム塩の作用

これまで述べたように, 亜鉛と SATP は, 第 4 級アンモニウム塩, 有機塩基のどちらの存在下においても, 1:1 錯体を形成する。これは吸収極大波長が近接していること, モル吸光係数がほぼ同じ

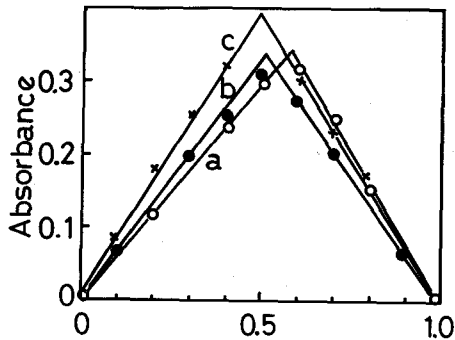


Fig. 6. Continuous variations method for zinc-zephiramine and zinc-tetraphenylarsonium ion relationships. a and b: $[Zn]/([Zn]+[zeph])$, $[Zn]+[zeph]=1 \times 10^{-4}M$, a: $[KCl]=0M$, and b: $[KCl]=0.01M$; c: $[Zn]/([Zn]+[TPAC])$, $[Zn]+[TPAC]=1 \times 10^{-4}M$, and $[KCl]=0.01M$.

値をとることからも支持される。協同効果抽出においては, 錯体組成と電荷の関係に矛盾はない。一方, 第 4 級アンモニウム塩は陽イオンであり, Zn-SATP 錯体は無電荷である。従って, この場合は, 第 4 級アンモニウム塩が単独の陽イオンとして抽出錯体組成に入っているとは思われず, 同時に存在する陰イオンとのイオン対が Zn-SATP 錯体に付加するか, もしくは第 4 級アンモニウム塩が錯体の組成に入っていないかのどちらかである。第 4 級アンモニウム塩は, 界面活性剤の一種であるとともに, 構造上大きな陽イオンであることが特徴であるので, テトラフェニルアルソニウム塩による抽出と比較しながら抽出錯体組成へのかかわりについて検討した。

抽出錯体組成と第 4 級アンモニウム塩

抽出錯体の Zeph 比を見るために, 連続変化法を行なった。図 6 の a に示すように, 過剰の Cl^- がないときは, Zn-SATP 錯体に対す

る Zeph の組成比は約 0.7 と非化学量論的な値であった。そこで共存する陰イオン、ここでは Cl⁻ の影響が大きいことを考慮して、KCl を添加し、Cl⁻ 過剰の条件で実験を行なった結果、Zn: Zeph=1:1 の結果を示し (図 6 の b), Zeph⁺·Cl⁻ イオン対が錯体に付加している可能性を示唆した。

連続変化法の結果から、共存する陰イオンと Zeph 陽イオンとのかわりが抽出に大きな影響をもつことが考えられるので、Zeph の Cl 型をイオン交換法によって OH、ならびに NO₃ 型とし、Cl 型との比較を試みた。表 2 に示すように、どの型の Zeph によっても Zeph⁺·X⁻ (X: OH, NO₃, Cl) の付加によって錯体が抽出され、対イオンの差が吸光度の差となっている。以上の結果から、Zn-SATP 無電荷錯体に Zeph⁺·X⁻ が付加して抽出すると考え、Cl 型について詳細に検証した。

Table 2. Effect of anion on the extraction of Zn-SATP chelate in the presence of zephiramine.

Zeph, 10 ⁻⁵ M	Cl ⁻		NO ₃ ⁻		OH ⁻	
	Abs.	E (%)	Abs.	E (%)	Abs.	E (%)
2.7	0.340	90	0.332	87	0.255	89
5.4	0.432	94	0.425	94	0.345	97
8.1	0.474	95	0.445	95	0.395	96
10.8	0.474	98	0.445	96	0.395	95
13.5	0.474	94	0.445	95	0.395	96

[Zn]=5×10⁻⁵ M; [SATP]=2×10⁻⁴ M; [anion]=1×10⁻² M.

図 7 に検討した抽出平衡系を示した。電荷を省略すると以下の関係が成り立つ。

$$P_Q = [QCl]_{org}/[QCl]_{aq} \quad (1)$$

$$K_Q = [QCl]_{aq}/[Q][Cl] \quad (2)$$

$$P_{Zn} = [ZnL \cdot QCl]_{org}/[ZnL \cdot QCl]_{aq} \quad (3)$$

$$K_{Zn} = [ZnL \cdot QCl]_{aq}/[Q][ZnL \cdot Cl] \quad (4)$$

$$K_{Cl} = [ZnL \cdot Cl]/[Zn][L][Cl] \quad (5)$$

$$K_{ox} = [ZnL \cdot QCl]_{org}/[Zn][L][Q][Cl] \quad (6)$$

$$D = [ZnL \cdot QCl]_{org}/([ZnL \cdot QCl]_{aq} + [ZnL \cdot Cl]) \quad (7)$$

$$E = [ZnL \cdot QCl]_{org}/[Zn]_{total} \quad (8)$$

また、第 4 級アンモニウム塩の総濃度は、次式で表わされる。

$$[Q]_{total} = [Q] + [QCl]_{aq} + [QCl]_{org} + [ZnL \cdot QCl]_{aq} + [ZnL \cdot QCl]_{org} \quad (9)$$

(1), (2), (8) 式を (9) 式に代入すると

$$[Q]_{total} = [QCl]_{org} \left[\frac{1 + K_Q[Cl] + P_Q K_Q [Cl]}{P_Q K_Q [Cl]} \right] + [Zn]_{total} \cdot E$$

よって

$$[Q]_{org} = \frac{P_Q K_Q [Cl] ([Q]_{total} - [Zn]_{total} \cdot E)}{1 + K_Q [Cl] (1 + P_Q)} \quad (10)$$

一方、(1), (2), (3), (4) と (7) 式より

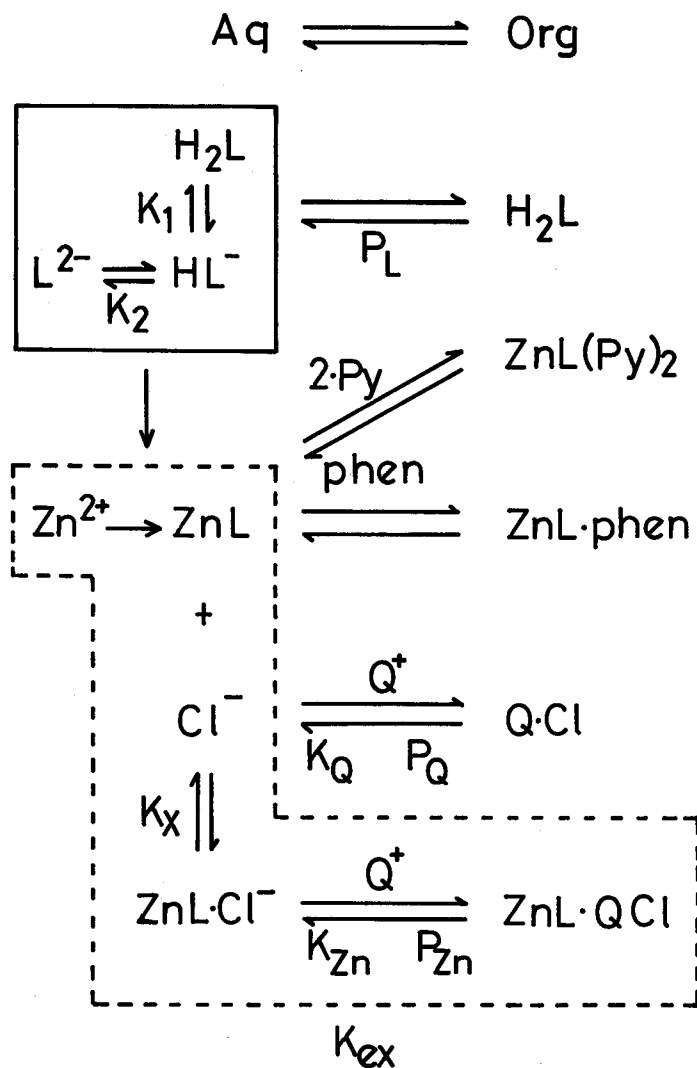


Fig. 7. Extraction equilibrium diagram of Zn-SATP system.

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{P_{Zn}} + \frac{P_Q K_Q [\text{Cl}]}{P_{Zn} K_{Zn} [\text{QCl}]_{\text{org}}} \quad (11)$$

Zeph(Q) に対して KCl を大過剰に添加した場合 $[\text{Cl}] = [\text{Cl}]_{\text{total}} = [\text{KCl}]_{\text{添加}}$ と近似できるので、(10), (11) 式はそれぞれ次の様に書ける。

$$[\text{QCl}]_{\text{org}} = \frac{P_Q K_Q [\text{Cl}]_{\text{total}} ([\text{Q}]_{\text{total}} - [\text{Zn}]_{\text{total}} \cdot E)}{1 + K_Q [\text{Cl}]_{\text{total}} (1 + P_Q)} \quad (12)$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{P_{Zn}} + \frac{P_Q K_Q [\text{Cl}]_{\text{total}}}{P_{Zn} K_{Zn} [\text{QCl}]_{\text{org}}} \quad (13)$$

Zeph(Q) に対して過剰の KCl 存在下で抽出を行ない, (12) より $[QCl]_{org}$ を求め (13) 式の $1/D$ とのプロットが直線関係であれば, ここで示した抽出機構 (図7の点線部分) が正しいことになる。そこで (12) 式から $[QCl]_{org}$ を求めるのに必要な定数, P_Q, K_Q をまず求めた。 $Q^+ \cdot Cl^-$ の分配比を D_Q とすると

$$\frac{1}{D_Q} = \frac{1}{P_Q} + \frac{1}{P_Q K_Q [Cl]} \quad (14)$$

の関係があるので, 一定量の Q(Zeph) を取り, 種々の濃度の KCl の存在下で抽出を行ない, 水相 (最大吸収波長 263 nm, $\epsilon=3.2 \times 10^2$) の吸光値から分配比を求め, (14) 式の Cl との関係より (図8) Zeph についての P_Q, K_Q を求めた (表3)。

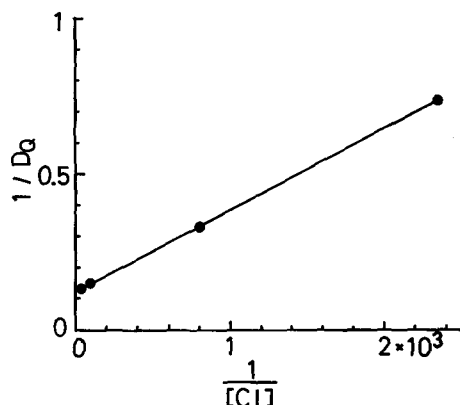


Fig. 8. Effect of chloride ion on distribution ratio of zephiramine. $[zeph]=1 \times 10^{-3}M$.

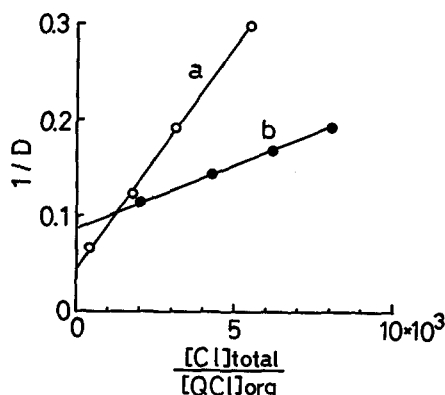


Fig. 9. Effect of chloride ion on distribution ratio of zinc.
a: $[Zn]=5 \times 10^{-4}M, [SATP]=2 \times 10^{-4}M, [zeph]=7.9 \times 10^{-5}M,$ and pH 8.1;
b: $[Zn]=5 \times 10^{-4}M, [SATP]=1 \times 10^{-3}M, [TPAC]=1 \times 10^{-4}M,$ and pH 8.0.

Table 3. Constants determined for zeph and TPAC.

Q	log value					
	K_Q	P_Q	K_{Zn}	P_{Zn}	K_{ex}	K_x
zeph	2.7	0.89	6.7	1.27	14.9	6.9
TPAC	1.6	0.77	6.4	1.01	14.5	7.1

次に, Zn-SATP-Zeph 抽出系に対する Cl の濃度依存について実験を行ない, (12), (13) 式の関係性を調べた。図9の a に示すように (13) 式を満足する直線を得た。このことより, Zn-SATP 錯体は, ゼフィラミン存在下で図7に示す機構で抽出されると結論できる。得られた P_{Zn}, K_{Zn} を表3に示す。

抽出された錯体の組成から考えると, 亜鉛の六配位座を SATP が三座, $Q \cdot Cl$ が一座, 合計四座を占めて抽出されている。通常, 六配位の金属イオンは四座を満しただけでは抽出されないが, 四座目を占めた $Q \cdot Cl$ が大きな分子であるために疎水性が増し, 抽出可能となったと考えられる。

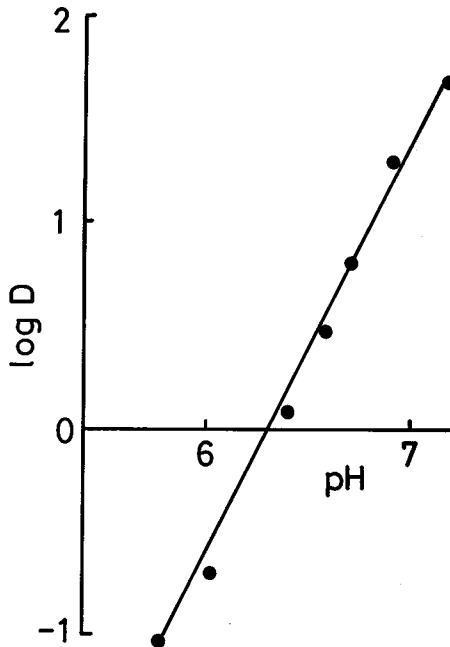


Fig. 10. Dependence of log D on pH in the extraction of Zn-SATP chelate in the presence of TPAC.
 $[Zn]=5 \times 10^{-5}M$, $[SATP]=1 \times 10^{-3}M$,
 and $[TPAC]=1 \times 10^{-4}M$.

テトラフェニルアルソニウム塩による抽出との比較 亜鉛-SATP 錯体が Zeph 存在下で抽出可能となるのは付加した $Zeph \cdot Cl^-$ が大きな構造をもち、疎水性が増したためであることがわかった。そこで、同じく大きな陽イオンである TPAC による抽出を行なって比較した。

TPAC 存在下で抽出される錯体の吸収極大波長は 421 nm, モル吸光係数は 0.97×10^4 である。またプロトンの解離が 2 である (図 10) ので, Zeph 抽出と同じ組成の錯体が抽出されているものと思われる。TPAC の錯体へのかかわりを連続変化法で調べた結果, Zeph と全く同じ結果を得た。すなわち過剰の Cl^- 存在下 ($KCl=0.01M$) で $Zn: TPAC=1:1$ であった (図 6)。

また, TPAC の解離定数と分配定数を常法で求めたのち (表 3), (13) 式を TPAC 抽出にそのまま適用した結果, 直線を与えた (図 9 の b)。従って, 抽出される錯体は, Zn (SATP) (TPAC) である。TPAC 抽出での P_{Zn} , K_{Zn} を表 3 に示す。

以上述べたように, Zeph による抽出, TPAC による抽出は同じ抽出機構で説明できる。さらに, 独立の反応定数 K_x が, 両方の抽出系

で等しい値を取れば, 検証になる。

全抽出定数 K_{ex} と K_x は次の関係がある。

$$K_x = \frac{K_{ex}}{K_{Zn}P_{Zn}}$$

図 3, 図 10 の結果, ならびに分光光度法で求めた SATP の諸定数 ($K_1 \times K_2 = 10^{-8.16}$, $P_L = 10^{0.66}$) から, それぞれの抽出系における K_{ex} を求めたのち, すでに求めたそれぞれの P_{Zn} , K_{Zn} の値を用いて K_x を算出した。その結果, Zeph 抽出では $K_x = 10^{6.9}$, TPAC 抽出では $K_x = 10^{7.1}$ となり, よい一致をみた。これは, これまでに述べた抽出機構を支持するものである。

銅-ジメチルグリオキシム錯体

ゼフィラミン存在下で不活性溶媒である 1, 2-ジクロロエタンに抽出される錯体は 315 nm に最大吸収をもち, モル吸光係数は 7.4×10^2 である。

抽出のための基礎的条件を検討した結果, $2.5 \times 10^{-4}M$ の Zeph の存在下では pH 7~9, 銅に対して 2 倍モル以上の配位子で抽出は完全であり, 錯体は抽出後, 少なくとも 3 時間は安定であった。

通常の銅-ジメチルグリオキシム錯体は, 図 11 に示すように水素結合をもつ 1:2 錯体であり, 2 つの配位水をもつ。

ゼフィラミン存在下で抽出される錯体の組成を 2 成分の連続変化法, 3 成分の同時連続変化法 (図 12) と平衡移動法 (図 13) により調べた。Zeph 低濃度域では $Cu: L: Zeph=1:2:1$, 高濃度域では

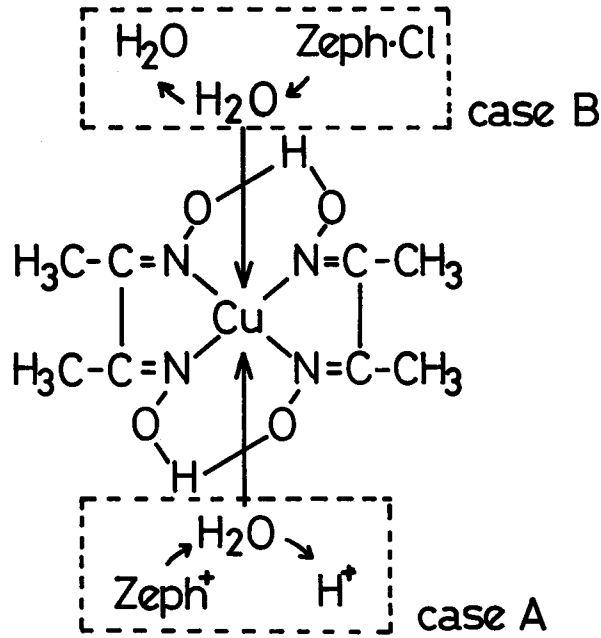


Fig. 11. Copper-dimethylglyoxime chelate.

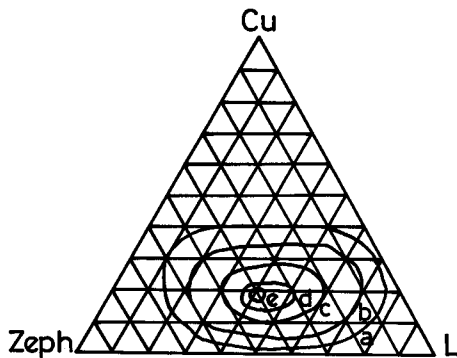


Fig. 12. Continuous variations method for three components in the extraction of copper chelate.

$[Zn + L + Zeph]_{total} = 2.5 \times 10^{-3}M$, and pH 8.00. Absorbance: a=0.45, b=0.55, c=0.65, d=0.70, and e=0.72.

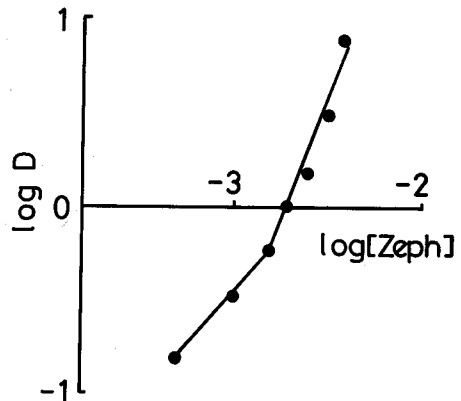


Fig. 13. Dependence of log D on log [Zeph] in the extraction of copper-dimethylglyoxime chelate.

$[Cu] = 5 \times 10^{-4}M$, $[L] = 1 \times 10^{-2}M$, and pH 8.00.

1:2:2 であり、配位子に関しての高次錯体は形成されなかった。

Dyrssen と Hennichs は銅とジメチルグリオキシムの錯形成と過塩素酸溶液への溶解度の実験結果から、この錯体のプロトン放出は水素結合からよりも配位水からが優先することを示した²³⁾。この事

乗木： 配位不飽和錯体の抽出

実と、ゼフィラミン存在下での錯体の組成、各因子の電荷を考えあわせ、錯体への Zeph の作用は次の2つの場合のいずれかであると結論した。

1. Zeph 陽イオンが配位水のプロトンと置換する (図 11 の A case)。
2. Zeph 分子 ($\text{Zeph}^+\cdot\text{Cl}^-$) が配位水を追い出し置換する (図 11 の B case)。

一方、銅-ジメチルグリオキシム錯体はメチルイソブチルケトンで抽出できる。この場合、水素結合が切れることなく、2つの配位水が溶媒それ自身によって追い出されて溶媒和抽出される。この時の極大吸収波長は 315 nm である。この波長は、Zeph 抽出と良く一致する。このことは水素結合を切ることなしに配位水のプロトンもしくは配位水を Zeph が置換するという仮説を強く支持する。

また、セチルトリメチルアンモニウム塩による抽出も全く同じ結果を与えることから、これは第 4 級アンモニウム塩の一般的作用と考えてよい。

ニッケル-クロペン錯体

ニッケル-クロペンの 1:2 無電荷配位不飽和錯体は、Zeph 存在下で不活性溶媒への抽出が可能であり、抽出された錯体の最大吸収波長は 400 nm、モル吸光係数は 3.25×10^2 である。基礎的条件を検討したのち、錯体の組成を調べた (図 14 と 15)。Zeph の低濃度域で $\text{Ni}:\text{L}:\text{Zeph}=1:2:1$ 、高濃度域で $1:2:2$ であった。これは、銅-ジメチルグリオキシム錯体の抽出の場合と全く同じである。錯体の組成と各因子の電荷とを考えて、この抽出系においてもゼフィラミンが配位子のプロトン、もしくは配位水と置換する作用のあることを結論した。

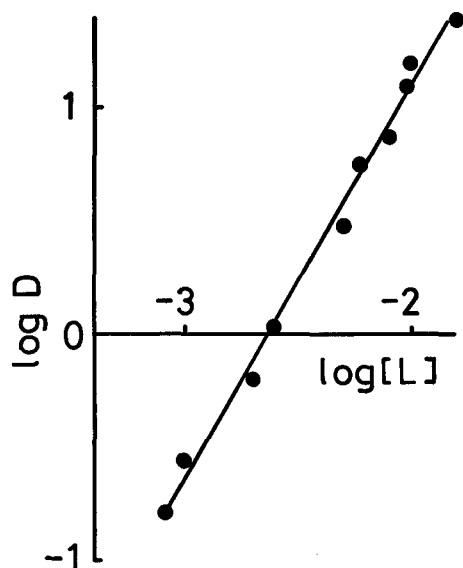


Fig. 14. Dependence of $\log D$ on $\log [L]$ in the extraction of nickel-cupferron chelate.
 $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Z}] = 2.5 \times 10^{-3}\text{M}$, and $\text{pH } 10.0$.

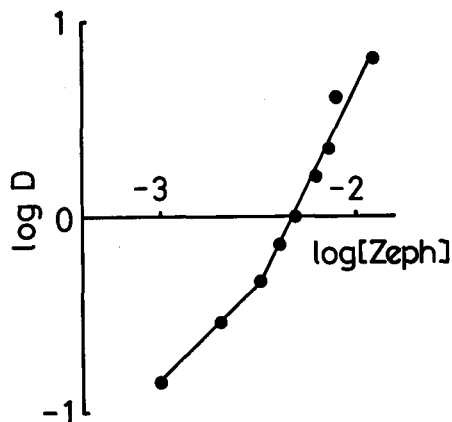


Fig. 15. Dependence of $\log D$ on $\log [\text{Zeph}]$ in the extraction of nickel-cupferron chelate.
 $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{L}] = 1 \times 10^{-2}\text{M}$, and $\text{pH } 10.0$.

ま と め

亜鉛-SATP 錯体, 銅-ジメチルグリオキシム錯体, およびニッケル-クペロン錯体を第4級アンモニウム塩の存在下で不活性溶媒へ抽出した。

抽出錯体の組成と抽出機構を検討した結果, 第4級アンモニウム塩が配位水のプロトンもしくは配位水との置換反応によって配位不飽和錯体に付加するという新しい現象を見出した。表4にこれまでの結果を3つの Type に分類してあげた。

Table 4. Composition of metal chelate.

Type	Ligand	In the absence of Q.A.B	In the presence of Q.A.B	M
I	GHA (H ₂ A)	M(A)	M(A)(H ₂ A)	Ca, Cd
II	SAPH (H ₂ A)	M(A)	M(A) ₂ (Q) ₂	Ni, Zn
	TTA (HA)	M(A) ₂	M(A) ₃ (Q)	Ni, Co
	Oxine (HA)	M(A) ₂	M(A) ₃ (Q)	Mg, Zn, Ni, Cd, Mn
III	SATP (H ₂ A)	M(A)	M(A)(QCl)	Zn
	DG (H ₂ A)	M(HA) ₂	M(HA) ₂ (QCl) ₂	Cu
	Cupf (HA)	M(A)	M(A) ₂ (QCl) ₂	Ni

ここで得た結果と, これまでの著者らの結果より, β-ジケトン類, オキシム誘導体, トロポロン, ニトロソフェノール, ジチオカルバメート, ジエチルジチオリン酸塩, ジチオール, チオオキシム, STTA などの配位子と2価金属との反応で形成される電荷飽和配位不飽和錯体に対しても第4級アンモニウム塩は Type I~III のいずれかの形で配位の効果を示して錯体は不活性溶媒へ抽出可能となることが予想出来る。従って, 金属錯体の溶媒抽出への第4級アンモニウム塩の応用範囲は増々広がるであろう。

謝 辞

角皆静男教授はじめ分析化学講座諸氏には議論や助言をいただいた。また, 田村隆行, 安田明弘両氏(水産学士, 北海道大学)には実験の遂行に助力をいただいた。記して謝意を表します。

西村雅吉名誉教授には, 関連した研究を通して, 終始, 有益なる助言をいただいた。厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 木羽敏泰 (1970). 液-液抽出分離 (I). 分析化学 19, 1448-1464.
- 2) 赤岩英夫 (1972). 抽出分離分析法. 186 p. 講談社, 東京.
- 3) Stary, J. (1964). *The solvent extraction of metal chelate*. 240p. Pergamon, Oxford.
- 4) Kawamoto, H. and Akaiwa, H. (1969). Synergistic effect of pyridine base on the solvent extraction of nickel (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1141-1148.
- 5) 中谷 周・西村雅吉 (1973). ピリジン塩基の協同効果による マグネシウム-8-キノリノール錯体の抽出. 分析化学 22, 733-737.
- 6) Chou, F.-C. and Freiser, H. (1968). The role of adduct formation in the extraction of

- zinc with substituted 8-quinolinols. *Anal. Chem.*, **40**, 34-39.
- 7) De, A.K. and Rahaman, M.S. (1962). Rapid extraction of nickel with 2-thenoyl-trifluoroacetone spectrophotometric determination in the organic phase. *Anal. Chim. Acta*, **27**, 591-594.
 - 8) Nishimura, M., Noriki, S. and Muramoto, S. (1974). Effect of quaternary ammonium bases on valence-saturated but coordination-unsaturated chelates. Part I. Extraction of chelates of glyoxal bis-(2-hydroxyanil) and o-(salicylideneamino) phenol. *Ibid.*, **70**, 121-126.
 - 9) Noriki, S. (1975). *Ditto*, Part III. Extraction of nickel-and cobalt-thenoyltrifluoroacetone chelates. *Ibid.*, **76**, 215-218.
 - 10) Noriki, S. and Nishimura, M. (1974). *Ditto*, Part II. Extraction of magnesium 8-hydroxyquinolate. *Ibid.*, **72**, 339-343.
 - 11) Noriki, S. and Nishimura, M. (1977). *Ditto*, Part IV. Extraction of some divalent metal 8-hydroxyquinoline. *Ibid.*, **94**, 57-62.
 - 12) 上野景平 (1971). 分析化学における陽イオン界面活性剤の応用. 分析化学 **20**, 736-748.
 - 13) 菅原正雄・神原富民 (1974). キレート陰イオンのイオン対抽出. 化学 **29**, 447-479.
 - 14) 山本勝巳 (1978). 三元錯体を利用する吸光光度法. ぶんせき, 240-246.
 - 15) 小原人司 (1974). 電荷集合体近傍での高次錯形成反応機構. 分析化学 **23**, 39-46.
 - 16) 小原人司 (1975). 電荷ミセル界面での多重錯体の生成に対する有機溶媒効果. 同誌 **24**, 525-528.
 - 17) 小原人司 (1975). 電荷ミセル界面を反応場とする各種の化学反応. 北九州工業高等専門学校報告 **9**, 15-31.
 - 18) 小原人司 (1978). 陽荷電ミセル界面に可溶化された 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールとバナジウム (V) との錯形成反応速度. 分析化学 **27**, 43-48.
 - 19) Hoshino, H., Yotsuyanagi, T. and Aomura, K. (1976). Extraction equilibria for the 4-(2-pyridylazo)-resorcinol-nickel(II)-quaternary-ammonium salt system. *Anal. Chim. Acta*, **83**, 317-328.
 - 20) 赤岩英夫・川本 博・竹ノ内敏一 (1978). カプリコート抽出を併用した 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールによるカドミウム (II) の吸光光度定量. 分析化学 **27**, 449-452.
 - 21) 上野景平・斎藤幹彦・玉奥克己 (1969). テトラフェニルホウ素ナトリウム——その分析化学的応用——. 同誌 **18**, 81-95.
 - 22) 石井 一 (1971). 2-(サリチリデンアミノ) チオフェノールを用いる微量亜鉛の抽出吸光光度定量. 同誌 **20**, 1018-1022.
 - 23) Dyrssen, D. and Hennichs, M. (1961). The solution chemistry of copper and nickel complexes with dimethylglyoxime. *Acta Chim. Scand.*, **15**, 47-61.