



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	遷移金属塩溶液による有機イオウ化合物の液液抽出反応における平衡論的および速度論的研究 : サルファイド類の研究
Author(s)	青村, 和夫; Aomura, Kazuo; 四ツ柳, 隆夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 165-179
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41040">https://hdl.handle.net/2115/41040</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_165-180.pdf



遷移金属塩溶液による有機イオウ化合物の  
液液抽出反応における平衡論的  
および速度論的研究

— サルファイド類の研究 —

青村和夫\* 四ツ柳隆夫\* 上館民夫\*

大内国一\*\* 逸見荘三\*

(昭和45年9月30日受理)

The Study of Equilibrium and Rate on the Liquid-Liquid  
Extraction Reaction of Organic Sulfur Compounds  
with Transition Metal Salt Solution

— The Study of Sulfides —

Kazuo AOMURA Takao YOTSUYANAGI Tamio KAMIDATE  
Kuniichi OHUCHI Syozo HENMI

**Abstract**

In order to establish a new extraction method for the separation and the determination of individual sulfides ( $C_2 \sim C_6$ ) in petroleum, a preliminary investigation was conducted on the extraction mechanism with an aqueous solution containing transition metal ions and various anions. It was found that the  $d^9 \sim d^{10}$  metal ions ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Hg^{2+}$ ) formed stable complexes with the sulfides, and were applicable to the present purpose.

The extraction efficiency of metal ion was strongly influenced by the salting out reagents. This effect was well explained in terms of the cation effect, by which the activity of  $H_2O$  was decreased and the anion effect by which concentration of the metal-anion complex was increased.

The absorption spectrum of these complexes indicated the peak, e.g., at 245 nm for  $Hg^{2+}$  and at 350~360 nm for  $Cu^{2+}$ ; the composition of  $[Me]:[sulfide]=1:1$  was estimated from the results obtained by the Job's method as well as by the slope of the linear relation between  $\log D$  and  $\log [metal\ ion]$ . The distribution and extraction rate of the sulfides were enhanced by the presence of a particular anion in the aqueous phase in the order of  $CN^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^- \sim NO_3^-$  and this order corresponded well to that of the stability of the metal sulfide complexes. This effect of the anionic ligand seems to be attributed to the trans effect of the complex found in the substitution reaction of square planer complexes. The applicability of this extraction system to the separation of sulfides by the partition liquid-liquid chromatography was also predicted.

\* 工業分析化学第二講座

\*\* 北日本カラーフォーム株式会社

## 目 次

1. 緒 言 .....	166
2. 実 験 .....	167
2.1 操 作 .....	167
2.2 試 薬 .....	167
2.3 装 置 .....	167
3. 実験結果ならびに考察 .....	167
3.1 サルファイドの抽出力をもつ遷移金属イオングループ .....	167
3.2 金属イオン濃度と分配比との関係 .....	168
3.3 塩析剤の影響 .....	169
3.4 金属イオンの抽出能力および抽出速度に及ぼすアニオンの効果 .....	170
3.4.1 金属イオンの抽出能力に及ぼすアニオンの効果 .....	170
3.4.2 銅 (II) イオンの抽出速度に及ぼすアニオンの効果 .....	172
3.5 有機サルファイド錯体の組成と安定度 .....	174
3.5.1 分配平衡式による銅 (II) および水銀 (II) 錯体の組成の決定 .....	174
3.5.2 Job の連続変化法による錯体の組成と安定度定数の決定 .....	176
3.6 分配クロマトグラフィーによるサルファイド類の分離に関する検討 .....	177
4. 結 言 .....	178
参 考 文 献 .....	179

## 1. 緒 言

石油中には、種々のイオウ化合物が含まれている。これらのイオウ化合物をサルファイド類、メルカプタン類など、その形態別に分別し定量する方法として、UOP 法<sup>1)</sup>、Ball 法<sup>2)</sup>およびハンブルスキム<sup>3)</sup>などがある。しかし、個々のイオウ化合物の定量法は、まだ確立されていない。他方、金属塩溶液による有機相中のサルファイドの分離に関しては、Birch<sup>4)</sup>らが水銀 (II) イオンによって、*n*-ブチルサルファイドを抽出できることを明らかにして以来、これまでに水銀 (II) イオン、亜鉛 (II) イオンを抽出剤として用いた研究は多数報告されている<sup>5)~8)</sup>。また、さらに金属塩溶液をシリカゲルに保持させた液体クロマトグラフィーによるサルファイド類の分類の試みが Orr<sup>7),8)</sup>によってなされている。しかし、金属塩溶液によりサルファイド類を個別に定量するためには、さらに、金属イオンとサルファイドとの間の錯形成反応および抽出条件に関する詳細な研究が必要である。

そこで、著者らは石油中の有機イオウ化合物のうちサルファイド類を抽出分離法または液体カラムクロマトグラフィーによって個別に定量する方法を確立するための基礎的研究を行ってきた<sup>9),10)</sup>。今回は以下の点について報告する。まず、サルファイド—遷移金属イオン抽出系における各種金属イオンの特性を考察した。また、本抽出系に対する塩析剤の効果を調べ、従来考えられてきた塩析剤の効果に対する理論と比較検討した。また、塩析剤のアニオンによる金属イオンの抽出能力の増大効果ならびに抽出速度の増大効果に関して詳細な検討を行なった。その結果、金属イオンの抽出能力は、電子受容性配位子が配位することにより著しく増大すること、この増大効果は、サルファイド—金属イオン錯体の安定度の増大によるものであること、および、この効果は銅 (II) イオンの場合にとくに顕著であることなどが明らかとなった。さらに、抽出に関与するサルファイド—金属イオン錯体についても検討し、1:1 錯体の存在を明らかにした。

また、サルファイドの炭素数の差異による分配比の変化を利用して、分配クロマトグラフィーによるサルファイド類の分別の可能性について検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 操 作

抽出はバッチ法で行なった：共通すり合わせ試験管 (40 ml) に、遷移金属塩水溶液 9 ml を水相とし、有機溶媒 9 ml を有機相として入れ、これにサルファイド 60  $\mu$ l、内部標準物質 40  $\mu$ l を加えた。水相に塩析剤を加える場合は、金属塩水溶液 4.5 ml に塩析剤の水溶液 4.5 ml を加えて 9 ml とした。なお、各サルファイドの抽出に使用した有機相の組成を Table 1 に示す。

Table 1. Composition of organic phase

Sulfide	Solvent	Internal standard material
Dimethyl sulfide (DMS)	n-Heptane	Benzene
Diethyl sulfide (DES)	n-Pentane	Toluene
n-Propyl sulfide (nPS)	n-Pentane	p-Xylene

抽出後、系が平衡に達したのち、有機相に残存するサルファイド ( $R_2S$ ) の濃度をガスクロマトグラフィーにより定量し、分配比 ( $D$  = 水相中の  $R_2S$  の濃度/有機相中の  $R_2S$  の濃度) を次式によって求めた。

$$D = \frac{[R_2S]_{\text{total}} - [R_2S]_0}{[R_2S]_0}$$

なお、 $[R_2S]_{\text{total}}$  はサルファイドの全濃度、 $[R_2S]_0$  は平衡後、有機相中に残存するサルファイドの濃度を示す。

### 2.2 試 薬

本報において使用した試薬はいずれも、市販の一級品ならびに特級品である。

### 2.3 装 置

有機相中のサルファイドの定量には、柳本 G 8 型ガスクロマトグラフを使用した。抽出のための振り混ぜには、K.K. イワキ製小型シェーカーを用いた。pH は日立一堀場製 M-5 型ガラス電極 pH メーターで測定した。吸光度の測定には日立製 124 型ダブルビーム自記分光光度計に光路長 1.0 cm の石英セルを使用した。

## 3. 実験結果ならびに考察

### 3.1 サルファイドの抽出力をもつ遷移金属イオングループ

各種遷移金属塩飽和溶液としては、Table 2 に示した濃度の水溶液を使用した。金属塩はいずれも塩化物であるが、水銀 (II) イオンの場合は酢酸水銀 (II) を用いた。

Table 2. Concentration of metal ions

Ion	M	Ion	M
Mn <sup>2+</sup>	4.74	Cu <sup>2+</sup>	4.57
Fe <sup>3+</sup>	3.61	Zn <sup>2+</sup>	8.65
Co <sup>2+</sup>	3.12	Cd <sup>2+</sup>	4.23
Ni <sup>2+</sup>	4.23	Hg <sup>2+</sup>	0.05

まず、抽出平衡に達するために要する時間について検討した結果、いずれの場合にも 30 分間以内の振り混ぜによって分配比は一定となった。ジメチルサルファイドの例を Fig. 1 に示す。そこで、以下の実験においては、振り混ぜ時間を 1 時間とした。また、抽出系が平衡に達してから、24 時間放置後に分配比を求めたが、その値は変化せず、この系においては酸化その他の原因による 2 次的な変化は認められなかった。なお、実験データの再現性はよく、相対誤差は約 2% であった。

Table 2 に示した 8 種類の金属塩水溶液を用いて、各種サルファイドの抽出を行なった。分配比とサルファイドの炭素数との関係に整理した実験結果を Fig. 2 (曲線 1, 2, 3, 点 4) に示す。

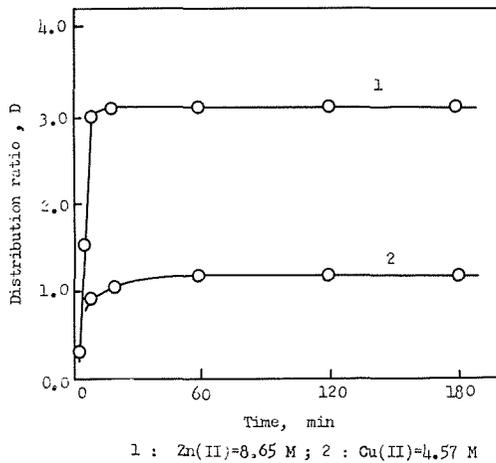


Fig. 1. Relationship between distribution ratio and shaking time

従来報告されてきた亜鉛(II)イオン、水銀(II)イオンのほかに銅(II)イオン、カドミウム(II)イオンも有効な抽出剤であることがわかった。各金属イオンはいずれも炭素数の増大とともに、その分配比の値が減少している。しかし、水銀(II)イオンの場合、その分配比の値はかなり大きい、炭素数の増大に伴う分配比の減少割合が小さい特性をもつことが明らかとなった。なお、カドミウム(II)イオンの場合 (Fig. 2, 点4)、ジメチルサルファイドより炭素数の大きなサルファイドに対しては抽出力のないことがわかった。

各種遷移金属イオンによりサルファイド類の抽出を行なった結果、抽出には  $d^9 \sim d^{10}$  電子構造をとる遷移金属イオン (Pearson のいう軟い酸<sup>11)</sup>) のグループが有効であることがわかった。これに対して、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  など錯体の安定度に関する Irving-Williams の系列に属する金属イオンには、抽出力は認められなかった。これらの結果は、つぎのように説明される。すなわち、サルファイド類のイオウ原子は空席の  $d$  軌道による電子受容能力と  $SP^3$  混成軌道による強い電子対供与能力とをもつ軟い塩基であるから、中心金属イオンとしては金属原子上に荷電の過度の集中が起こらないイオン、すなわち、その  $d$  電子対を配位子の適当な空軌道に逆配位できるもの ( $d^9 \sim d^{10}$  電子構造の金属イオン) が望ましいわけである。

中心金属イオン上の荷電の集中の問題がサルファイド類との結合力および抽出能力と関係があるとすれば、 $d^9 \sim d^{10}$  金属イオンにおいても、その荷電の集中を除去する作用をもつ逆配位結合の可能な配位子を結合することにより、サルファイド類に対する親和力をさらに強めることができ、その結果、抽出能力を増大させることができるものと予想される。この種の配位子の効果について、次節以下に論ずる。

### 3. 2 金属イオン濃度と分配比との関係

ジメチルサルファイドの分配比に対する金属イオン濃度の影響について検討した。

実験結果を Fig. 3 (曲線 1, 2) に示す。金属塩溶液の濃度が変化した場合、分配比は大きく変化するがわかった。

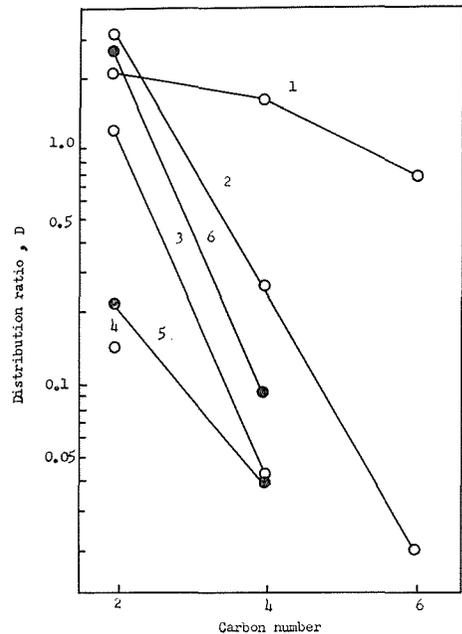


Fig. 2. Relationship between distribution ratio and carbon number of sulfide

Fig. 3 に示した分配比と金属イオン濃度 [Me] との関係を示す直線の傾斜  $R = \partial \log D / \partial \log [Me]$  はきわめて大であり、この傾斜の大きさはジメチルサルファイド錯体の生成反応 (1) 式に対する金属イオン濃度の質量作用の効果だけによるものとは考えられない。すなわち、金属塩濃度の変化による水相の pH 変化、水溶液中の各化学種の存在割合の変化、水の活量およびその誘電率の変化の効果も考慮しなければならない。

### 3.3 塩析剤の影響

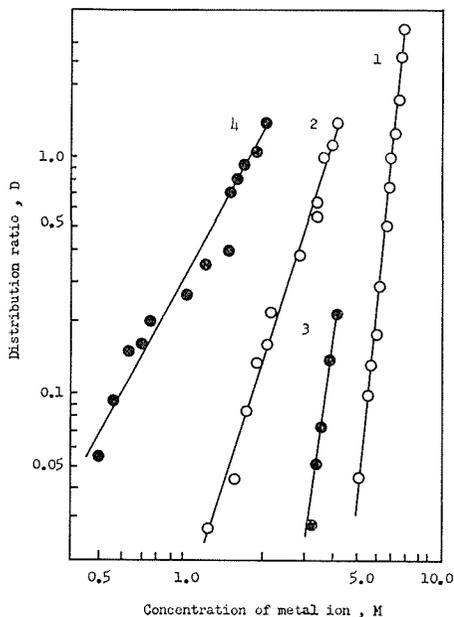
そこで、それ自身単独では、サルファイド類をまったく抽出しない電解質を金属塩水溶液に添加し、分配比に対する影響を調べた。

銅 (II) イオンおよび亜鉛 (II) イオン溶液にアルミニウム飽和溶液を加えたときの実験結果を Fig. 3 (曲線 3, 4) に示す。

Fig. 3 において、水相に銅 (II) イオンあるいは亜鉛 (II) イオンだけが存在する場合 (曲線 1, 2) について分配比を比べると、同じ金属濃度でも分配比が約 10 倍となっている。この種の現象は電解質溶液の添加によって抽出率が增大するオキソニウム抽出系の挙動ときわめてよく類似している<sup>12)</sup>。

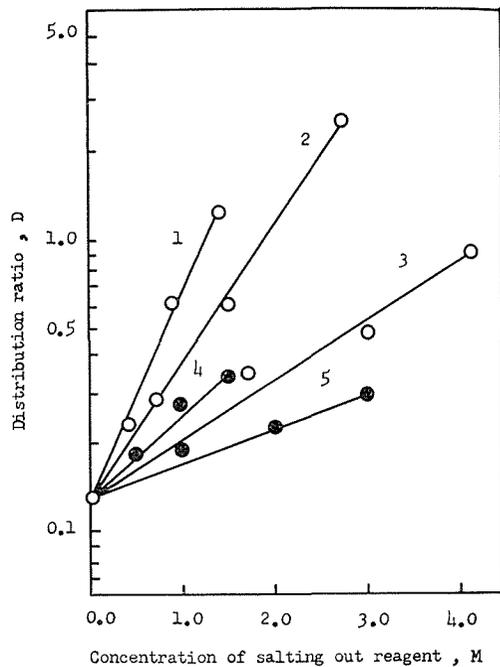
そこで、この現象をジメチルサルファイド—銅 (II) イオンの系について、さらに詳細に検討した。すなわち、銅 (II) イオン濃度を 2.28 M に一定にして、種々の濃度の塩化物塩および硝酸塩とを塩析剤として添加し、それぞれの場合についてジメチルサルファイドの分配比を求めた。

実験結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から明らかなように、各塩析剤の効果を同じ濃度で比較すると、 $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$  の順になっていることがわかった。また、塩化物の塩析剤のほうが、硝酸塩の塩析剤より分配比をより大きく増大させることがわかった。



1: Zn (II); 2: Cu (II); 3: Zn (II), Al=1.41 M; 4: Cu (II), Al=1.41 M

Fig. 3. Relationship between distribution ratio and metal ion concentration



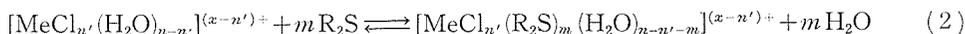
1: Cu(II),  $AlCl_3$ ; 2: Cu(II),  $CaCl_2$ ; 3: Cu(II),  $NaClO_4$ ; 4: Cu(II),  $Al(NO_3)_3$ ; 5: Cu(II),  $Ca(NO_3)_2$

Fig. 4. Relationship between distribution ratio and concentration of salting out reagent

オキソニウム抽出系における塩析剤の効果は、共通イオン効果、誘電率の変化および水の活量の変化によるものとして説明されている<sup>12)</sup>。ここで、問題としている抽出系においては、金属イオンと塩化物イオンの間には次式のような平衡関係がある。



そこで、サルファイドと遷移金属イオンとの錯形成反応は、(1)式に示す金属錯体に結合している水分子とサルファイド ( $\text{R}_2\text{S}$ ) との配位子置換反応は



であると考えられる。 $\text{R}_2\text{S}$ は比較的極性の小さな化合物であるので、本抽出系における塩析剤の効果は、誘電率の変化による効果(イオン会合)として説明することはできない。これに対して、水の活量を減少させる効果は、水和能力の大きなイオンほど、すなわち水和エネルギーの大きなイオンほど大きい。銅(II)イオン錯体をほとんどつくりださない硝酸イオンの共存する場合について、Fig. 4とTable 3とを比べると、両者はよく対応することがわかる。したがって、本抽出系においては、塩析剤の添加が水相中の水の活量を減少させるために、(2)式の平衡は右に移動し、サルファイド錯体の生成はより容易になり、その結果、サルファイドの分配比は増大したものと考えられる。塩化物を用いた場合には硝酸塩を用いた以上に分配比は増大した。このことは、上述したカチオンの作用のほかに、 $[\text{MeCl}_{n'}(\text{H}_2\text{O})_{n-n'}]^{(x-n')+}$ の錯形成反応に対する $\text{Cl}^-$ イオンの共通イオン効果も考慮に入れなければならないことを示すものである。したがって、分配比を増大させるためには、塩析剤のカチオンとアニオンの両者の影響を考慮しなければならない。

Table 3. Heat of hydration

Ion	$-\Delta H$ (Kcal·mol <sup>-1</sup> )
$\text{Na}^+$	96.5
$\text{Ca}^{2+}$	377
$\text{Al}^{3+}$	1120

塩析剤により分配比を増大させる目的には、Fig. 4から明らかなようにその効果の最も大きい塩化カルシウム飽和溶液が適当である。塩化カルシウムが塩化アルミニウムよりも有効な理由は、その飽和濃度が約2倍であることによるものである。そこで、銅(II)イオン飽和溶液および亜鉛(II)イオン飽和溶液とカルシウムイオン飽和溶液とを1:1の容積比で混合してサルファイドの抽出を行なった実験結果をFig. 2(曲線5, 6)に示す。塩析剤の効果は、銅(II)イオンと亜鉛(II)イオンとの場合で若干異なり、銅(II)イオンの場合には、銅(II)イオン濃度が飽和濃度の半分でも塩析剤を添加することによって、分配比がより増大することがわかった。

### 3. 4 金属イオンの抽出能力および抽出速度に及ぼすアニオンの効果

塩化銅(II)でジメチルサルファイドを抽出するとき、塩析剤として塩化カルシウムおよび硝酸カルシウムを用いた場合とで、分配比に差異が生じた。このことから、3.3において塩析剤の効果は、カチオンの効果のほかに、アニオンの効果についても考慮しなければならないと論じた。

そこで、アニオンの効果をより詳細に検討するために、金属イオンの抽出能力および抽出速度に及ぼす影響について検討した。

#### 3. 4. 1 金属イオンの抽出能力に及ぼすアニオンの効果

Table 4に示した種々遷移金属塩溶液に、種々のカルシウム塩を添加し、ジメチルサルファイドの抽出分配比に対するアニオンの影響を調べた。遷移金属塩として、水溶液中でほぼ完全解離している硝酸銅(II)と硝酸亜鉛(II)とを用いた。なお、水銀(II)化合物では、硝酸塩の溶解度が非常に小さく、他に適当な溶解度をもつ化合物が無いので、酢酸水銀(II)を用いた。また、酢酸イオンの場合、そのカルシウム塩の溶解度の都合上、3M以上の溶液を作れないため、銅(II)イオ

Table 4. Effect of anions on the distribution ratio of DMS

Metal salt	Concentration	Distribution ratio				
		Salting out reagent				
		Not added	CaBr <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.50 M	0.00 <sub>1</sub>	17.8	0.17	—	0.04
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.00 M	0.00 <sub>0</sub>	0.04	0.02	—	0.02
Hg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.02 M	0.53	0.50	0.47	0.06	0.81

Table 5. Stability constant (K<sub>1</sub>) of metal ion-anion (L) complex<sup>13)</sup>

	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
log K <sub>Cu-L</sub>	-0.64	0.11	1.62	no ev cpx <sup>b)</sup>	a)
log K <sub>Zn-L</sub>	2.3	2.2	1.59	no ev cpx <sup>b)</sup>	no ev cpx <sup>b)</sup>
log K <sub>Hg-L</sub>	17.3	13.2	8.43	-0.21	ev cpx <sup>c)</sup>

a)  $K_s[\text{Cu}^{2+}(\text{OH}^-)_{1.71}\text{L}_{0.25}] \sim -17$

b) no evidence for the existence of the complex

c) evidence for the existence of the complex

ンおよび亜鉛(II)イオンに及ぼす酢酸イオンの効果については実験できなかった。

分配比の値は、抽出系が完全に平衡になる振りまぜ時間、1時間と2時間の測定値の平均値である。実験結果をTable 4に示す。

Table 4から明らかなように、銅(II)イオンの場合に、そのアニオンの効果はとくに明確に現われ、条件によってはその分配は、数百倍にも増大した。Table 5<sup>13)</sup>に示した銅(II)―臭素錯体と銅(II)―塩素錯体の安定度定数の値は塩素錯体のほうが大きい、この定数を用いて錯体の存在割合を計算すると、実験条件においては、いずれもアニオンが銅(II)イオンに1個配位した錯体が主体となっている。したがって、Table 4の実験結果は遷移金属イオンに結合したアニオンが、分配比の増大に寄与していることを示すものである。しかし、水銀(II)イオンの場合、臭化カルシウムおよび塩化カルシウムの共存によって分配比が減少し、負のアニオン効果を示した。これは、水銀(II)イオンとハロゲンイオンとの錯体が非常に大きな安定度定数をもっているため<sup>13)</sup>、ジメチルサルファイドと水銀(II)イオンとの錯形成反応が抑えられたことによるものである。なお、硝酸塩による分配比の値の若干の増大は、主としてカチオンの塩析効果と考えられる。亜鉛(II)イオンの場合には、銅(II)イオンに比較して、それほどアニオンの効果は顕著に現われなかった。

そこで、アニオンの効果がより顕著な銅(II)イオンを用いて、より詳細にアニオンの効果について検討した。試薬として、硝酸銅(II)、過塩素酸銅(II)、塩化銅(II)、臭化銅(II)、シアン化銅(II)およびチオシアン化銅(II)を用いた。なお、シアン化銅(II)およびチオシアン化銅(II)としては、硝酸銅(II)溶液に硝酸銅(II)と等モルのシアン化カリウムおよびチオミアン化カリウムを添加したものを用いた。この場合、シアンイオンおよびチオシアンイオンの添加によって、銅(II)イオンの一部が沈澱するため、実際の銅(II)イオン濃度はFig. 5に表示した値よりも減少しているものと考えられる。各種銅(II)塩溶液を用いてジメチルサルファイドの抽出を行なった結果をFig. 5に示す。Fig. 5より、硝酸銅(II)溶液および過塩素酸銅(II)溶液においては、その抽出作用は水和銅(II)イオンによるものであるから、塩化銅(II)、臭化銅(II)、チオシアン化銅(II)およびシアン化銅(II)溶液を用いた場合の分配比の増大は、明らかに銅(II)イオンに配位したアニオン

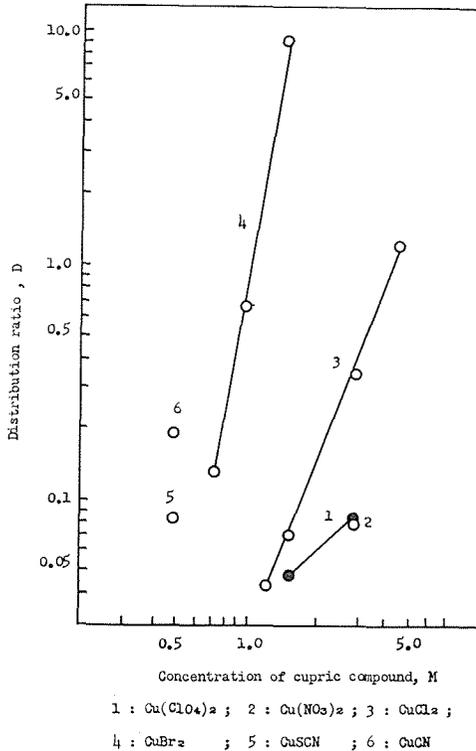


Fig. 5. Relationship between distribution ratio (DMS) and concentration of cupric compound

平面四配位型の錯体と同じ反応特性をもつことが知られている<sup>15)</sup>。そこで、銅(II)イオンを用いた錯形成反応においても、平面四配位型白金(II)化合物にみられるトランス効果が期待できるものと考えられる。Fig. 5から、アニオンの効果の増大する順序は、 $\text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- \sim \text{NO}_3^-$ の順序であり、一般的にいわれているトランス効果の序列と全く一致している。そこで、従来トランス効果が速度論的に検討されてきたことから、アニオンの効果が顕著にあらわれた銅(II)イオンについて抽出速度へのアニオンの影響を検討した。

#### 3. 4. 2 銅(II)イオンの抽出速度に及ぼすアニオンの効果

銅塩としては、臭化銅(II)、塩化銅(II)および過塩素酸銅(II)を用いた。なお、水相中の金属塩濃度は、電解質濃度の変化による影響を防ぐため、 $\text{CuL}_2 + \text{CaL}_2 = 4.0 \text{ M}$  一定の条件で行なった。ここで、Lは $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ および $\text{ClO}_4^-$ を示す。抽出操作は室温(16~18°C)で行なった。それぞれの銅(II)塩によるジメチルサルファイドの抽出率の経時変化をFig. 6, 7に示す。

臭化銅(II)を抽出剤として用いた場合、Fig. 6から明らかなように、濃度が高くなるほど、その抽出能力と抽出速度が増大していくことがわかる。塩化銅(II)の場合も濃度が高くなるほど、抽出能力および抽出速度が増大していくことがわかる。しかし、臭化銅(II)を用いた場合と比較すると、その抽出能力と抽出速度はかなり小さいことがわかる(Fig. 7)。なお、過塩素酸銅(II)の場合、その抽出能力はさらに小さく、4.0 Mの場合にのみ測定可能な実験データが得られた(Fig. 7)。以上の結果から、各種銅(II)塩によって抽出速度が大きく異なることがわかるが、各アニオンの抽出速度の増大に寄与する相対比を求めるため、速度式の解析を行なった。

の効果によるものと考えられる。なお、シアニオンおよびチオシアニオンを添加する場合、銅(II)イオンに対するモル比( $[\text{CN}^-]/[\text{Cu}^{2+}]$  または  $[\text{SCN}^-]/[\text{Cu}^{2+}]$ )が2以上の場合、全く抽出能力が認められなかった。

平面四配位型白金(II)化合物では、ある種の配位子はこれとトランス位置にあるグループを活性化する性質があることが知られている(トランス効果)。その効果の増大する順序は、配位子による電子受容性 $\pi$ 結合の強さの増大する順序とほぼ一致し、配位子分子が割りこんでくるためには、錯体の遷移状態において金属イオンから電荷がとり除かれねばならないというモデルによって説明されてきた<sup>14)</sup>。いま、3.1で考察したように、配位原子がイオウ原子の場合には、金属イオンから電荷がとり除かれていたほうがより安定な錯体を形成し、サルファイドの抽出率が増大するものと考えられる。いま、銅(II)イオンの錯体の構造はひずんだ八面体構造をとるとされているが、Jahn-Teller効果から八面体構造において、 $z$ 軸上の2個の配位子が、他の $x, y$ 軸上の4個の配位子とくらべて、銅(II)イオウとの結合距離が長いこと銅(II)イオンは

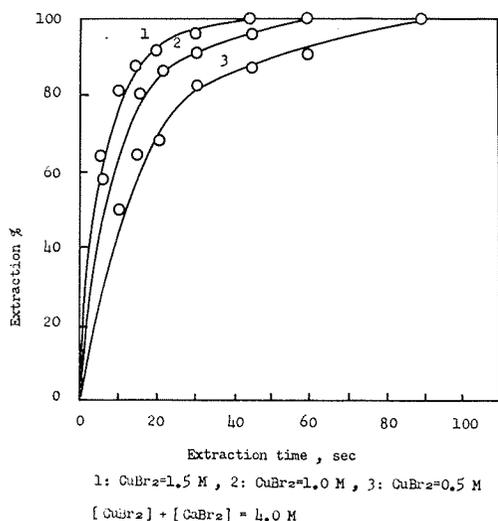


Fig. 6. Variation of extraction efficiency with extraction time for the extraction of DMS by various concentration of copper (II) bromide solutions

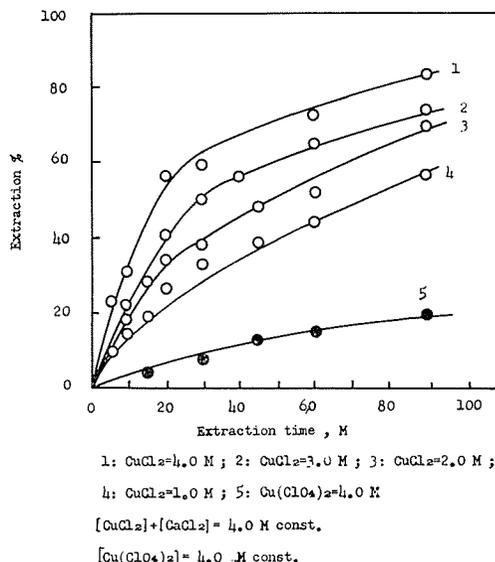


Fig. 7. Variation of extraction efficiency with extraction time for the extraction of DMS by various concentration of copper (II) chloride and copper (II) perchlorate solutions

いま、抽出に有効である化学種として、過塩素酸銅(II)の場合は、水和銅(II)イオン、ハロゲン化銅(II)の場合は、ハロゲンイオンと銅(II)イオンとの安定度定数から<sup>13)</sup>、銅(II)–ハロゲン錯体が大部分であると考えられる。そこで、過塩素酸銅の場合、 $[\text{Cu}(\text{II})]_{\text{total}} = [\text{Cu}(\text{II})_{\text{aqueous}}]$ 、ハロゲン化銅(II)の場合は、 $[\text{Cu}(\text{II})]_{\text{total}} = [\text{Cu}(\text{II})\text{L}]$ として速度式の解析を行なったところ、(3)式に示す見かけの一次速度式で整理できることがわかった。

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{DMS})\text{L}]}{dt} = -\frac{d[\text{DMS}]_0}{dt} = K_{\text{app}}[\text{DMS}]_0 \quad (3)$$

ここで、

$$K_{\text{app}} = k_1 \cdot K \cdot [\text{Cu}(\text{II})]_{\text{total}} \quad (4)$$

で、 $k_1$ は真の速度定数、 $K$ はDMSの分配係数を表す。Fig. 8に(3)式に従って塩化銅(II)によるジメチルサルファイドの抽出率経時変化を整理した結果を示す。Fig. 8から明らかのように、よい直線関係が成立していることがわかる。他の銅塩の場合も同様な結果が得られた。いま、Fig. 8の各直線の勾配は、各 $[\text{Cu}(\text{II})]_{\text{total}}$ の $K_{\text{app}}$ の値であり、各種銅(II)塩の各濃度溶液の場合の $K_{\text{app}}$ を求め、 $[\text{Cu}(\text{II})]_{\text{total}}$ に対してプロットすると(4)式から直線関係が得られることが予想できる。各種銅(II)塩について、 $[\text{Cu}(\text{II})]_{\text{total}}$ と $K_{\text{app}}$ の間の直線関係をFig. 9に示す。いま、(4)式の関係からFig. 9の各直線の勾配は、 $k_1 \cdot K$ の値であるが、 $K$ の値が測定できないため、真の速度定数は決定できない。そこで、過塩素酸銅(II)の場合の真の速度定数、つまり、直線の勾配を基準として、各直線の勾配の比から、ハロゲンイオンが銅(II)イオンに配位することによる抽出速度の増加比を求めた。その結果、 $k_{\text{Br}^-} : k_{\text{Cl}^-} : k_{\text{ClO}_4^-} = 360 : 13 : 1$ となり、より電子受容性配位子が銅(II)イオンに配位することにより抽出速度は増大し、トランス効果とよい対応のつくことがわかった。また、この結果は、臭素イオンより、より電子受容性配位子が銅(II)イオン配位す

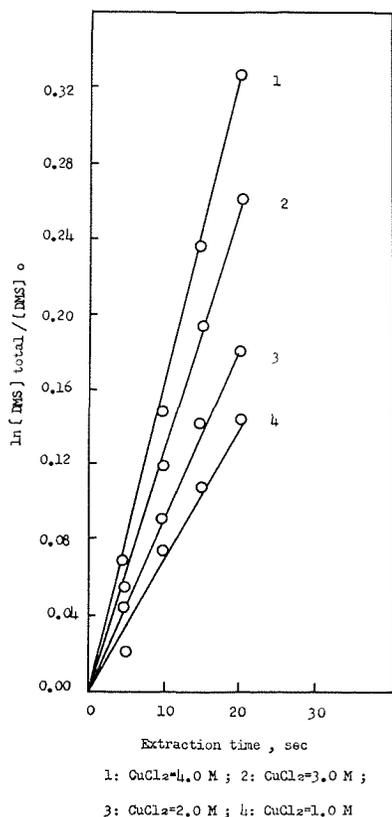
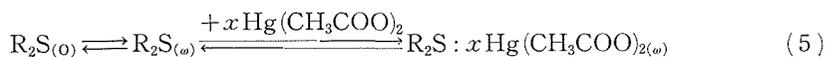


Fig. 8. First-order plot  $\ln [\text{DMS}]_{\text{total}}/[\text{DMS}]_0$  against extraction time

抽出に関与する化学種は、酢酸水銀(II)とサルファイドとの付加生成物であると報告している。



しかし、著者らは、塩析剤の効果およびアニオンの効果も考慮に入れ、サルファイドと遷移金属イオンとの錯形成反応は、(6)式に示す金属錯体に結合している水分子とサルファイドとの配位子置換反応であるとし、本抽出系における化学種の分配平衡式を解析することにより錯体の組成を決定できることを報告した。



なお、Lはアニオンを、下つきの0および $\omega$ はそれぞれ有機相および水相に存在する化学種を示す。

そこで、銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンによるジメチルサルファイドの抽出反応において、生成する錯体の組成を決定するために、電解質濃度の変化による影響を防ぐために、 $(\text{Cu}^{2+} + \text{Ca}^{2+})\text{Cl}_2=4.57$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{NaClO}_4=0.05 \text{ M}$ 一定とし、種々の銅(II)イオンおよび水銀(II)イオン濃度における分配比を測定した。なお、水銀(II)イオンについては、ジエチルサルファイド、n-プロピルサルファイドの場合についても分配比を測定した。実験結果をFig. 10に示す。Fig. 10から、分配比と銅(II)イオンおよび水銀(II)イオン濃度との間にはこう配  $\partial \log D / \partial \log [\text{Cu}^{2+}] = \partial \log D / \partial \log [\text{Hg}^{2+}] = 1.1$ の直線関係の成立することがわかった。この実験結果に基づい

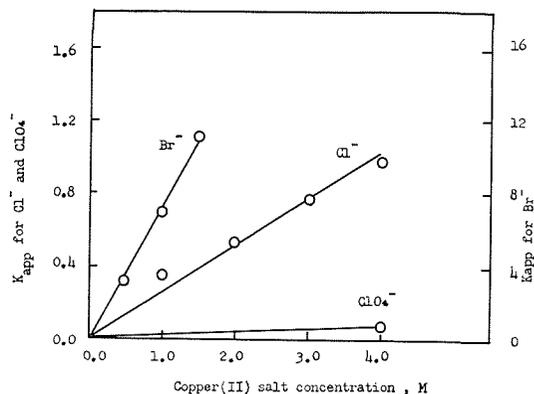


Fig. 9. Relationship between the apparent first-order rate constant  $K_{\text{app}}$  and initial (total) copper (II) salts concentration

ることにより、サルファイドの抽出速度をより増大させることが可能であることを示唆している。

### 3.5 有機サルファイド錯体の組成と安定度

まず、分配平衡式による解析法と吸光度法を利用するJobの連続変化法とによって、抽出反応に関与する錯体の組成を決定し、ついで、その安定度を求めた。

#### 3.5.1 分配平衡式による銅(II)および水銀(II)錯体の組成の決定

酢酸水銀(II)によるサルファイド( $\text{R}_2\text{S}$ )の抽出において、Orr<sup>7)</sup>らは(5)式に示した抽出機構を考え、抽

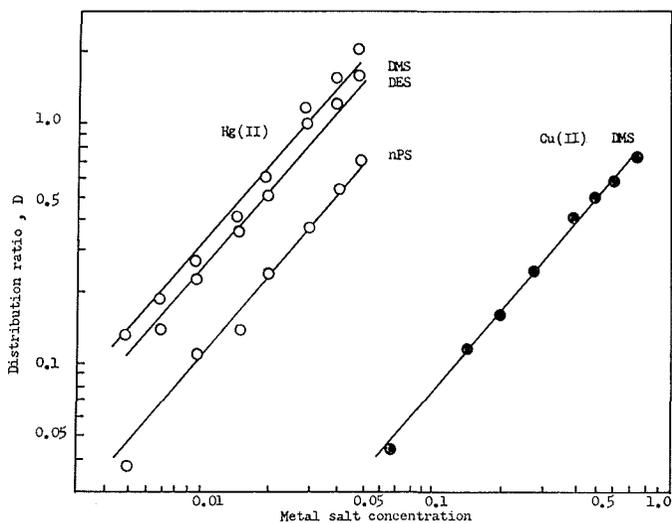


Fig. 10. Relationship between distribution ratio and metal ion concentration

て以下のように錯体組成を決定した。

水相中における錯形成反応は前述の(6)式で表わされる。そこで、錯生成定数は(7)式で表わされる。

$$K_n = \frac{[\text{MeL}_{n'} \cdot (\text{R}_2\text{S})_m (\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_w}{[\text{MeL}_{n'} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-n'}^{x-n'}]_w [\text{R}_2\text{S}]_w^n} \quad (7)$$

また有機サルファイド ( $\text{R}_2\text{S}$ ) の分配数は、(8)式で定義される。

$$K = \frac{[\text{R}_2\text{S}]_w}{[\text{R}_2\text{S}]_0} \quad (8)$$

水相中に存在する遊離のサルファイドの濃度および有機相中におけるサルファイド錯体の濃度がともにきわめて小であることから、分配比は(9)式で表わすことができる。

$$D = \frac{[\text{R}_2\text{S}]_w + \sum n [\text{MeL}_{n'} \cdot (\text{R}_2\text{S})_m (\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_w}{[\text{R}_2\text{S}]_0 + \sum n [\text{MeL}_{n'} \cdot (\text{R}_2\text{S})_m (\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_0} \doteq \frac{\sum n [\text{MeL}_{n'} \cdot (\text{R}_2\text{S})_m (\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_w}{[\text{R}_2\text{S}]_0} \quad (9)$$

また、(1)式で示した金属塩の錯形成定数は(10)式で表わされる。

$$\beta_{n'} = \frac{[\text{MeL}_{n'} (\text{H}_2\text{O})_{n-n'}^{x-n'}]}{[\text{Me} (\text{H}_2\text{O})_n^{x+}] [\text{L}^-]_{n'}} \quad (10)$$

したがって、(7)、(8)、(9)、(10)式より(11)式を導くことができる。

$$D = \sum n \cdot K \cdot K_n \cdot \beta_{n'} \cdot [\text{Me}]_w [\text{R}_2\text{S}]_w^{n-1} [\text{L}^-]_{n'} \quad (11)$$

今、錯体組成が1:1 ( $n=1$ ) の場合には、(11)式の両辺の対数をとることによって(12)式が得られる。

$$\log D = \log [\text{Me}]_w + \log K + \log K_n + \log \beta_{n'} + \log [\text{L}^-]_{n'} \quad (12)$$

したがって、 $[\text{L}^-]_{n'}$  の項は実験条件においてはほぼ一定であるから、1:1 錯体が生成する場合には、分配比と濃度の対数の間にはこう配1の直線関係の成立を示している。

(12)式と Fig. 10 に示される実験結果とから、銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンと各種サル

ファイドとの錯体の組成は1:1であることがわかった。

### 3. 5. 2 Job の連続変化法による錯体の組成と安定度定数の決定

銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンとジメチルサルファイドとの錯体の水相における紫外部吸収スペクトルを調べた結果、両者はそれぞれ、350~360 m $\mu$  および 245 m $\mu$  の紫外部に極大吸収をもつことを見出した。吸収スペクトルをFig. 11に示す。なお、サルファイドの炭素数が4以上になると、水溶液には難溶となり連続変化法により錯体の組成を求めることはできなかった。

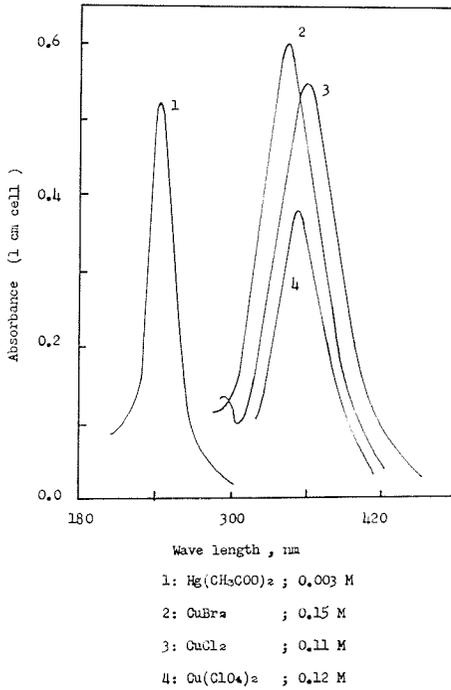


Fig. 11. Absorption spectra for the DMS-metal ion complex

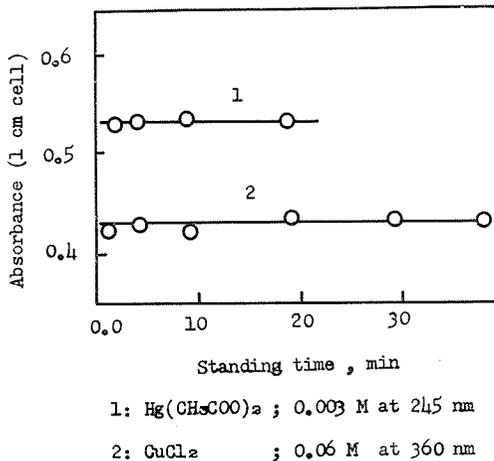


Fig. 12. Effect of standing time on the absorbance of DMS-metal complex

また、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  など抽出力のない金属イオンとジメチルサルファイドとの錯体についても検討したが、いずれも可視・紫外部には吸収が認められなかった。そこで、このスペクトルを利用して、希薄溶液中において、連続変化法により、ジメチルサルファイド—銅(II)イオンおよび水銀(II)イオン錯体の組成を求めた。所定濃度の金属塩水溶液にジメチルサルファイドを添加したときの室温(18°C)における金属イオ

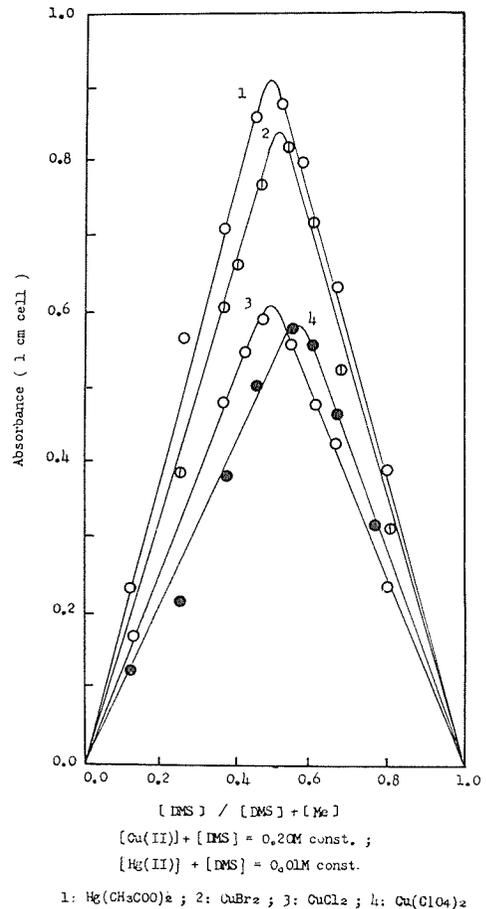


Fig. 13. Continuous variation plots for the DMS-metal ion complex

ン-サルファイド錯体の発色の経時変化を Fig. 12 に示す。Fig. 12 より、銅 (II) イオンおよび水銀 (II) イオンとの反応速度は大きく、1~3 分以内で完全に発色することがわかる。そこで、銅 (II) イオンのとき、イオン強度=1.2, pH=2.6, 水銀 (II) イオンのとき、イオン強度=0.03, pH=1.7 の一定条件で錯体組成を求めた。結果を Fig. 13 に示す。

Fig. 13 に示すように、銅 (II) イオン、水銀 (II) イオン-ジメチルサルファイド錯体の組成は共に 1:1 であり、3.5.1 において分配比と金属イオン濃度との関係から求めた錯体の組成と一致した。また、連続変化法の結果から、錯体の安定度定数 ( $\log K$ ) を求めた。その結果を Table 6 に示す。Table 6 より、安定度定数の値の大きさの順序と、それらのイオンの共存する場合の抽出力の順序およびトランス効果の順序とはよく対応することがわかった。アニオンによる抽出能力の顕著な増大効果は、水銀 (II) イオンおよび亜鉛 (II) イオンについては認められず、銅 (II) イオンの特性である。銅 (II) イオンとこれらのイオンとの差異は、その錯体の立体構造の差異によるものと考えられる。すなわち、 $d^{10}$  電子構造をとる水銀 (II) イオンおよび亜鉛 (II) イオンは一般に四面体型錯体を形成するのに対し、前述のごとく、銅 (II) イオンだけは近似的な平面四配位型構造をとる性質をもつ<sup>16)</sup>。銅 (II) イオンだけがトランス効果とよい対応がついたのはこのためであろう。

なお、サルファイド錯体の安定度定数は pH の影響を受けない (Fig. 14)。

### 3.6 分配クロマトグラフィーによるサルファイドの分離に関する検討

サルファイド類の個別定量は抽出分離法または液体カラムクロマトグラフィーによって個別に分離することにより可能となる。そこで、銅 (II) イオンと水銀 (II) イオンの場合について、サルファイド類の分離に対する特性を検討した。

銅 (II) イオンについては、Table 4 において最大の分配比を与えた硝酸銅 (II)=1.50 M, 臭化カルシウム=1.50 M の溶液を用いた。この条件で、ジエチルサルファイドおよび *n*-プロピルサルファイドの分配比は、それぞれ  $D=1.75$ ,  $D=0.088$  であった。水銀 (II) イオンについては、Fig. 2 のデータを使用した。

不連続向流分配抽出法により、各種サルファイドを分離する場合の各種サルファイドの分離度を Craig<sup>17)</sup> によって提出された次式によって計算を行なった。

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \left( \frac{1}{1+D} \right)^n \cdot D^r$$

なお、 $T_{n,r}$  は  $n$  回移しかえをした場合の  $r$  番目の管にある溶質の全溶質に対する割合である。いま、操作回数  $n=10$ , 抽出管の数  $r=10$  の場合について行なった結果を、Fig. 15 に示す。

Fig. 15 より、銅 (II) イオンを使用する分配クロマトグラフィーにより各種サルファイドの分

Table 6. Stability constant of metal ion-DMS complex

	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
log K <sub>Cu-L-DMS</sub>	4.23	3.52	2.91	—
log K <sub>Hg-L-DMS</sub>	—	—	—	5.19

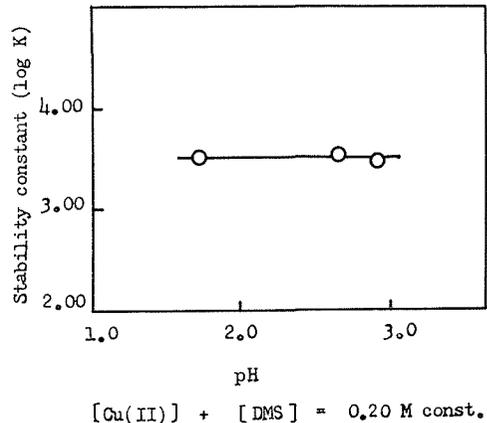


Fig. 14. Relationship between pH and stability constant of Cu-DMS complex

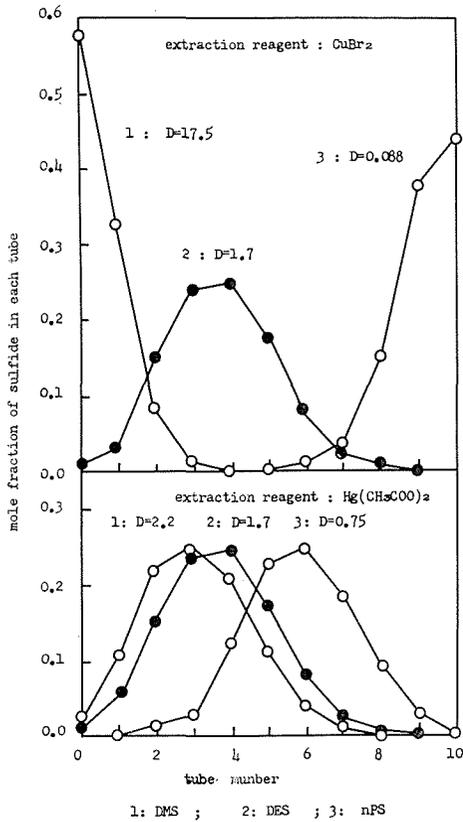


Fig. 15. Discontinuous countercurrent distribution extraction curve

抽出剤として秀れており、水銀(II)イオンはサルファイド類を無差別に抽出する場合に有用な抽出剤であることが明らかとなった。

なお、3.4で述べたアニオンの効果は銅(II)イオンを固定相とした分配クロマトグラフィーによってサルファイド類を個別分離する場合、非常に有用となってくる。Fig. 16に示すように、添加する臭化カルシウムの濃度をかえることにより、任意の分配比が得られるという利点をもっている。また、従来炭素数8~12のサルファイド類の分離に有用な固定相が見いだされていないことから、銅(II)-臭素錯体を固定相とすることにより、それらのサルファイドの分離も可能と考えられる。

#### 4. 結 言

石油中のサルファイド類を個別に分離・定量するための基礎として、遷移金属イオンとサルファイドとの錯形成反応を利用し、有機相中のサルファイドの抽出を各種金属イオンを用いて行った結果、 $d^9 \sim d^{10}$ 電子構造をとる遷移金属イオンが有効であることがわかった。

塩析剤の効果は、塩析剤中のカチオンによる水の活量の減少およびアニオンによる錯形成反応に対する共通イオン効果に基づくものとして説明できることを示した。なお、銅(II)イオンに対するアニオンの効果を検討した結果、トランス効果と同様のモデルによって説明されることがわかった。

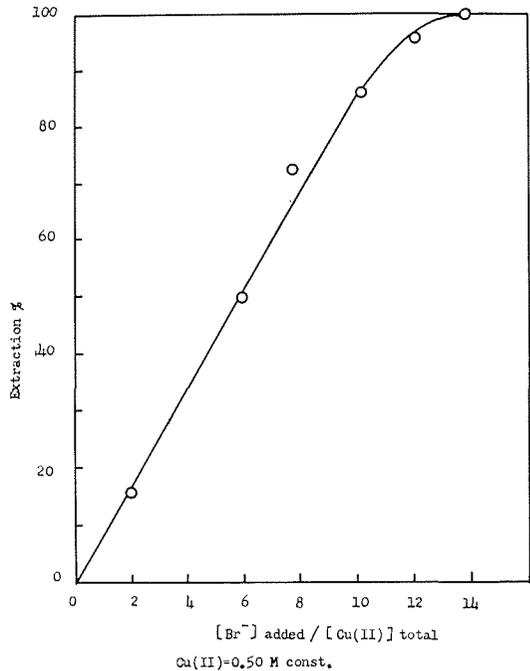


Fig. 16. Effect of bromide ion on the distribution ratio for DMS

離が可能であることがわかった。これに対して、水銀(II)イオンの場合、サルファイドを個別に分離する目的には向かないことを示している。したがって、銅(II)イオンはクロマトグラフィー用の

さらに、遷移金属イオン—サルファイド錯体の組成について、分配平衡式と Job の連続変化法とによって検討した結果、いずれの方法によっても、 $[\text{Me}] : [\text{R}_2\text{S}] = 1 : 1$  であることがわかった。また、錯体の安定度定数の値の大きさの順序と、それらのイオンの共存する場合の抽出力の順序およびトランス効果の順序とはよく対応することがわかった。

なお、アニオンの効果を利用することにより、分配クロマトグラフィーによりサルファイド類の分離を行なう場合、その分離条件を任意に変化させうる可能性のあることを明らかにした。

#### 参 考 文 献

- 1) W. F. Faragher, J. C. Morrell, G. S. Monroie: *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1281 (1927).
- 2) J. S. Ball: *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 3591 (1941).
- 3) J. H. Karchmer: *Anal. Chem.*, **26**, 271 (1954).
- 4) S. A. Birch, D. T. McAllan: *J. Inst. Petroleum Tech*, **37**, 443 (1951).
- 5) R. Emmoff: *ibid.*, **39**, 695 (1953).
- 6) R. H. Hopkins, H. J. Coleman, C. J. Thompson, H. T. Rall: *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 6458 (1964).
- 7) W. L. Orr: *Anal. Chem.*, **38**, 1558 (1966).
- 8) W. L. Orr: *ibid.*, **39**, 1163 (1967).
- 9) 四ツ柳隆夫, 上館民夫, 青村和夫: *分析化学*, **18**, 1487 (1969).
- 10) 上館民夫, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: *ibid.*, **19**, 1376 (1970).
- 11) R. G. Pearson: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 12) 田中元治, 金森悟訳: “溶媒抽出分析法”, p. 41 (1959), (丸善).
- 13) “Stability Constants”, special publication, No. 17 (The Chemical Society, London).
- 14) L. E. Orgel: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 137 (1956).
- 15) F. Basolo, R. G. Pearson: “Mechanisms of Inorganic Reactions”, 2nd Ed., p. 421 (1967), (John Wiley and Sons, Inc., New York. London. Sydney).
- 16) 上野景平: “入門キレート化学”, p. 23 (1969), (南江堂).
- 17) L. C. Craig, D. Craig: “Technique of Organic Chemistry”, Vol. III, Part I, 2nd Ed., (1956), (Interscience Publishers. Inc., New York).