

総合論文

金属ハロゲノ錯陰イオンと第四級アンモニウムイオンとの
イオン会合体の抽出挙動解明と分離・分析的応用

山本 幸市^{®*}, 本水 昌二^{**}

Elucidation of the liquid-liquid distribution behavior of ion associates of
metal-halogeno complex anions with quaternary ammonium counter
cations and its application to separation and analysis

Koichi YAMAMOTO* and Shoji MOTOMIZU**

*Department of Materials Science, Yonago National College of Technology, 4448, Hikona-cho, Yonago-shi, Tottori 683-8502

**Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama 700-8530

(Received 31 July 2000, Accepted 14 October 2000)

The distribution behavior of ion associates of both monovalent and divalent metal-halogeno complex anions with various quaternary ammonium cations between the aqueous phase and several organic phases {1,2-dichloroethane, chloroform (CF), chlorobenzene (Cl-B), benzene (B), toluene (T) and carbon tetrachloride (CTC)} was examined, and the extraction constants ($\log K_{ex}$) were determined. The larger is the size of the ligand ($Cl^- < Br^- < I^-$) and the coordination number, the greater is the ion associability. For the same coordination number, in general, the larger is the size of the metal ion, the greater is the ion associability. In general, the extractability of monovalent metal-halogeno complex anions is larger than that of divalent metal-halogeno complex anions. A linear relationship was obtained between $\log K_{ex}$ and the number of carbon atoms in quaternary ammonium ion, and the contribution of a methylene group to the extraction constant ($\Delta \log K_{ex}/-CH_2-$) was found to be about 0.4~0.8. Among the ion associates examined, the order of the extractability of the extracting solvent was generally $CTC < T < B < Cl-B < CF$. Also, the order of the extractability of the ion associates for dihalogenocuprate(I), tetrahalogenoaurate(III) and tetrahalogenothallate(III) complex ions was as follows, respectively: $CuCl_2^- < CuBr_2^- < CuI_2^-$; $AuCl_4^- < AuBr_4^-$; $TlCl_4^- < TlBr_4^- < TlI_4^-$. The values of $\Delta \log K_{ex}$ between the complex anions were almost equal, even though the extracting solvents were changed. From these results, several extraction-spectrophotometric methods for the determination of metal based on the formation of an ion associate of metal-halogeno complex anion with hydrophobic cations were developed.

Keywords : liquid-liquid distribution; metal-halogeno complex anion; quaternary ammonium ion; ion association; solvent extraction.

1 緒 言

分離・分析化学において、溶媒抽出法は、無電荷化学種

である金属キレート化合物やイオン会合体の分離・濃縮・定量に幅広く用いられている。これまでに無電荷の化学種の有機化合物については、水-オクタノール溶媒間の分配係数に関する情報を基に、置換基の寄与分 (π 値とする) が求められており¹⁾²⁾、薬物の構造活性相関等に利用されている。またこれらの π 値を用いることにより、有機化

* 米子工業高等専門学校物質工学科: 683-8502 鳥取県米子市彦名町 4448

** 岡山大学理学部: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

Table 1 Salts of quaternary ammonium ions examined

Salt(abbreviation)	Formula	Supplier ^{a)}	Purity, %
Alkyltrimethylammonium salts			
Hexyltrimethylammonium bromide (HTMA)	C ₆ H ₁₃ N(CH ₃) ₃ Br	A	>98
Octyltrimethylammonium chloride (OTMA)	C ₈ H ₁₇ N(CH ₃) ₃ Cl	A	>98
Decyltrimethylammonium chloride (DTMA)	C ₁₀ H ₂₁ N(CH ₃) ₃ Cl	A	>95
Dodecyltrimethylammonium chloride (DDTMA)	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Cl	A	>98
Tetradecyltrimethylammonium chloride (TDTMA)	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Cl	A	>95
Cetyltrimethylammonium chloride (CTMA)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Cl	A	>95
Stearyltrimethylammonium chloride (STMA)	C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃ Cl	A	>97
Alkyldimethylbenzylammonium salts			
Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride (Zeph)	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₂ (CH ₂ C ₆ H ₅)Cl	B	>98
Cetyldimethylbenzylammonium chloride (CDMBA)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₂ (CH ₂ C ₆ H ₅)Cl	A	>95
Tetraalkylammonium salts			
Tetramethylammonium chloride (TMA)	(CH ₃) ₄ NCl	A	>98
Tetraethylammonium chloride (TEA)	(C ₂ H ₅) ₄ NCl	A	>98
Tetrapropylammonium chloride (TPA)	(C ₃ H ₇) ₄ NCl	C	>90
Tetrabutylammonium chloride (TBA)	(C ₄ H ₉) ₄ NCl	A	>98
Tetraamylammonium chloride (TAA)	(C ₅ H ₁₁) ₄ NCl	C	>95

a) A, Tokyo Kasei Co., Ltd.; B, Dojindo Laboratories; C, Wako Pure Chem. Ind.

化合物の抽出性がある程度推算することが可能であり、抽出分離の改善にも利用されている。しかし、イオン会合体の分配に関してはかなりのデータの蓄積はあるが^{3)~6)}、いまだ十分とは言えない。

金属ハロゲン錯体を利用した金属の分離・定量法は、これまでも数多く報告されてきた。例えばテルルの定量では、プロモ錯体のイオン会合抽出/原子吸光法⁷⁾又はヨード錯体のイオン会合抽出/吸光光度法⁸⁾が報告されており、ガリウムの定量では、クロロ錯体のイオン会合抽出/吸光光度法⁹⁾が報告されている。また、タリウムの定量では、クロロ錯体のイオン会合体のベンゼン抽出/吸光光度法¹⁰⁾、TiCl₄⁻のイオン会合体のキシレン抽出/炭素炉原子吸光法¹¹⁾又はプロモ錯体のイオン会合抽出/吸光光度法¹²⁾¹³⁾が報告されている。このほかにも、金の定量、白金の定量、金と白金の同時定量、アンチモンの定量、ビスマスの定量、パラジウムの定量などが報告されている。インジウムの分離では、プロモ錯体¹⁴⁾又はヨード錯体¹⁵⁾のイオン交換抽出法が報告されており、インジウムの定量では、プロモ錯体のイオン会合体のベンゼン抽出/吸光光度法¹⁶⁾が報告されている。

しかし、これら金属ハロゲン錯体の抽出に関する系統的な平衡論的研究は少なく、ほとんど報告されていない。著者らはこれらの金属ハロゲン錯体のイオン会合抽出挙動を把握するため、対イオンに第四級アンモニウムイオンを用いた場合の抽出定数を求め、ハロゲン錯イオンの抽出性に関する考察を進めてきた。例えば、これまでにジクロロ銅(I)酸イオン(CuCl₂⁻)¹⁷⁾、テトラハロゲンパラジウム(II)酸イオン(PdX₄²⁻)¹⁸⁾、テトラヨードビスマス(III)酸イオン(BiI₄⁻)¹⁹⁾、テトラハロゲン金(III)酸イオン(AuX₄⁻)²⁰⁾、テトラハロゲンタリウム(III)酸イオン(TiX₄⁻)²¹⁾、テ

ラブロモインジウム(III)酸イオン(InBr₄⁻)²²⁾、ヘキサクロロ白金(IV)酸イオン(PtCl₆²⁻)²³⁾、ヘキサプロモテルル(IV)酸イオン(TeBr₆²⁻)²⁴⁾、テトラクロロガリウム(III)酸イオン(GaCl₄⁻)²⁵⁾、ヘキサクロロアンチモン(V)酸イオン(SbCl₆⁻)²⁶⁾などについて検討した。

本稿においては、金属ハロゲン錯陰イオンと第四級アンモニウムイオンとの間で形成される、イオン会合体の抽出に及ぼす諸因子の影響を全体的に検討して明らかにした。また、金属ハロゲン錯陰イオンのイオン会合を利用する、金属のより良い分離・分析法の開発設計の指針になるものと思われる、抽出定数の推算法を提案し、併せてこれまでに開発してきた実例を簡単に紹介する。

2 実 験

2・1 装 置

分光光度計: 吸光度及び吸収スペクトルの測定には日本分光製 Ubest-560 型分光光度計を用い、セルは光路長 10 mm の石英セルを使用した。

pH 測定: 日立-堀場製 F-8DP pH メーターを用いた。

抽出操作: 共栓付き試験管を抽出器として用い、イワキ製 KM シェーカー V-SX 型を使用し、水平に振り混ぜた。

遠心分離: 遠心分離にはクボタ製モデル 5010 型遠心分離機を使用した。

2・2 試 薬

第四級アンモニウムイオン(Q⁺)溶液: Table 1 の試薬を必要量正確に量り取り、水に溶かして用いた。使用に際して、水で正確に希釈して用いた。

抽出有機溶媒: 四塩化炭素(CTC)、トルエン(T)、ベンゼン(B)、クロロベンゼン(CI-B)、1,2-ジクロロエタ

Table 2 Optimal conditions for the formation of metal-halogeno complexes in aqueous media

Metal	Ligand(Halide ion)	Metal-halogeno complex	Conditions
Te(IV)	Br ⁻	TeBr ₆ ²⁻	3.43 M Br ⁻ , 319 nm, 442 nm, 3.4 × 10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 442 nm
Cu(I)	Cl ⁻	CuCl ₂ ⁻	pH 6, 0.1 M Cl ⁻
Ga(III)	Cl ⁻	GaCl ₄ ⁻	6 M Cl ⁻
Tl(III)	Cl ⁻	TlCl ₄ ⁻	0.3 M Cl ⁻ (0.19 ~ 1.8 M Cl ⁻), 247 nm, 1.48 × 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 247 nm
	Br ⁻	TlBr ₄ ⁻	0.05 M Br ⁻ (0.034 ~ 0.34 M Br ⁻), 269 nm, 1.50 × 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 269 nm
	I ⁻	TlI ₄ ⁻	0.05 M I ⁻ (0.035 ~ 0.07 M I ⁻), 388 nm, 1.06 × 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 388 nm
Au(III)	Cl ⁻	AuCl ₄ ⁻	0.036 M Cl ⁻ (0.03 ~ 0.5 M Cl ⁻), 312 nm, 5.24 × 10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 312 nm
	Br ⁻	AuBr ₄ ⁻	0.034 M Br ⁻ (0.016 ~ 3.0 M Br ⁻), 381 nm, 4.52 × 10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 381 nm
Sb(V)	Cl ⁻	SbCl ₆ ⁻	6 M Cl ⁻ , 3 M H ₂ SO ₄ , 270 nm, 6.6 × 10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 280 nm
In(III)	Br ⁻	InBr ₄ ⁻	5.15 M Br ⁻
Bi(III)	I ⁻	BiI ₄ ⁻	pH 1.2 (<pH 2), 0.1 M I ⁻ (0.07 ~ 0.11 M I ⁻), 452 nm, 9 × 10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 452 nm
Pd(II)	Cl ⁻	PdCl ₄ ²⁻	0.8 M Cl ⁻ (0.7 ~ 1.0 M Cl ⁻), 280 nm, 1.0 × 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 280 nm
	Br ⁻	PdBr ₄ ²⁻	0.18 M Br ⁻ (0.15 ~ 0.20 M Br ⁻), 330 nm, 1.0 × 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 330 nm
	I ⁻	PdI ₄ ²⁻	0.3 M I ⁻ (0.2 ~ 0.4 M I ⁻), 407 nm, 1.0 × 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 407 nm
Pt(IV)	Cl ⁻	PtCl ₆ ²⁻	1 M Cl ⁻ , 262 nm, 2.4 × 10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ at 262 nm

ン (特級, 和光純薬製) はそのまま用いた。クロロホルム (CF) (特級, 和光純薬製) は使用時に蒸留水で飽和させ, 安定剤を除いた後, 使用した。

その他の試薬はすべて市販特級試薬を使用した。

2.3 金属ハロゲノ錯陰イオンと第四級アンモニウムイオンとのイオン会合体の抽出操作

共栓付き試験管 (25 ml) に所定量の金属イオン溶液, ハロゲン化物イオン (X⁻) 溶液, Q⁺ 溶液, 抽出溶媒を加え, 一定時間振り混ぜた後, 遠心分離し, 水相又は有機相中の金属イオン濃度を求め, それらの結果と物質収支の関係から抽出定数 K_{ex} を求めた。

3 結果及び考察

3.1 金属ハロゲノ錯陰イオンの生成

金属イオンは配位子である X⁻ との錯体形成反応により, 金属ハロゲノ錯陰イオンに変えれば, 電荷は元のイオンと反対になるがはるかに抽出されやすくなる。主として一価又は二価の金属ハロゲノ錯陰イオンが生成される最適条件を Table 2 に示す。また, 例としてテトラハロゲノタリウム (III) 酸イオン, ヘキサクロロ白金 (IV) 酸イオンの吸収曲線を Fig. 1 と 2 に示す。

3.2 抽出定数の決定

金属ハロゲノ錯陰イオンと Q⁺ とのイオン会合体の抽出定数を決定するに当たり, 化学平衡を次のように考えた。

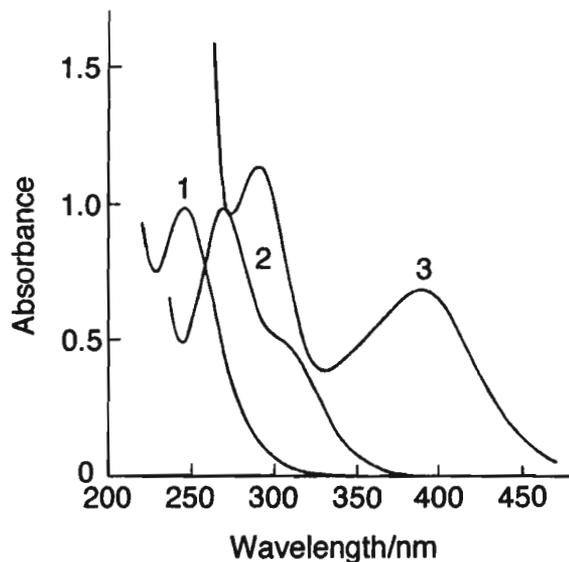


Fig. 1 Absorption spectra of the thallium(III)-halogeno complex in water

Thallium(III): 6.49 × 10⁻⁵ M; Halide ion: (1) 0.3 M Cl⁻, (2) 0.05 M Br⁻, (3) 0.05 M I⁻; Reference: distilled water

金属イオン (M^{m+}) は X⁻ と反応して MX_n^{(n-m)-} [n - m = 1, 2] を生成する。



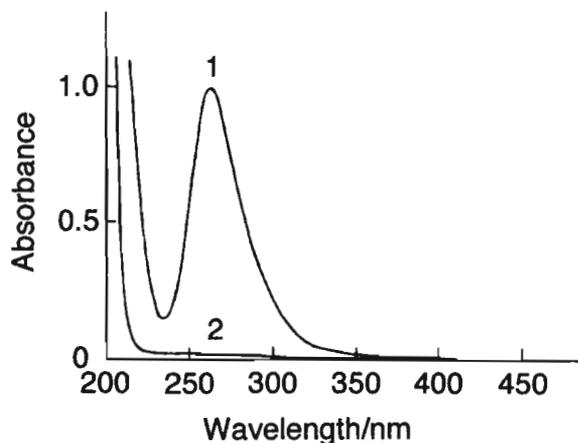
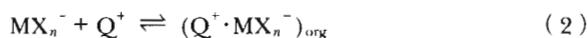


Fig. 2 Absorption spectra of the platinum(IV)-chloro complex in water

Platinum(IV): (1) 4.1×10^{-5} M, (2) 0 M; Chloride ion, 1 M; Reference: distilled water

生成した一価陰イオン MX_n^- は Q^+ と 1:1 のイオン会合体 $\text{Q}^+ \cdot \text{MX}_n^-$ を生成し、有機溶媒に抽出される。



式(2)の抽出定数 K_{ex1} は次式で表される。

$$K_{\text{ex1}} = [\text{Q}^+ \cdot \text{MX}_n^-]_{\text{org}} / [\text{Q}^+][\text{MX}_n^-] \quad (3)$$

金属イオンの分配比 (D_M) は次式で示される。

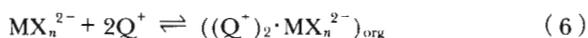
$$D_M = [\text{Q}^+ \cdot \text{MX}_n^-]_{\text{org}} / [\text{MX}_n^-] = K_{\text{ex1}} \cdot [\text{Q}^+] \quad (4)$$

両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\log D_M = \log K_{\text{ex1}} + \log [\text{Q}^+] \quad (5)$$

$\log D_M - \log [\text{Q}^+]$ のプロットをとると、傾きが1となり、切片の値が $\log K_{\text{ex1}}$ となる。

一方、生成した二価陰イオン MX_n^{2-} では Q^+ と 1:2 のイオン会合体 $(\text{Q}^+)_2 \cdot \text{MX}_n^{2-}$ を生成し、有機溶媒に抽出される。



抽出定数 K_{ex2} は次式で表される。

$$K_{\text{ex2}} = [(\text{Q}^+)_2 \cdot \text{MX}_n^{2-}]_{\text{org}} / [\text{Q}^+]^2 [\text{MX}_n^{2-}] \quad (7)$$

金属イオンの D_M は次式で示される。

$$D_M = [(\text{Q}^+)_2 \cdot \text{MX}_n^{2-}]_{\text{org}} / [\text{MX}_n^{2-}] = K_{\text{ex2}} \cdot [\text{Q}^+]^2 \quad (8)$$

両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\log D_M = \log K_{\text{ex2}} + 2\log [\text{Q}^+] \quad (9)$$

$\log D_M - \log [\text{Q}^+]$ プロットをとると、傾きが2となり、切片の値が $\log K_{\text{ex2}}$ となる。

また副反応として、 Q^+ は X^- (主としてハロゲン化物イオンであるが、ほかの一価の陰イオンも含む) とも 1:1 のイオン会合体を生成し、有機溶媒に抽出される場合もある。



抽出定数 $K_{\text{ex}}(\text{X}^-)$ は次式で表される。

$$K_{\text{ex}}(\text{X}^-) = [\text{Q}^+ \cdot \text{X}^-]_{\text{org}} / [\text{Q}^+][\text{X}^-] \quad (11)$$

副反応係数 $\alpha(\text{Q}^+(\text{X}^-))$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Q}^+(\text{X}^-)) &= [\text{Q}^+]'/[\text{Q}^+] \\ &= ([\text{Q}^+] + [\text{Q}^+ \cdot \text{X}^-]_{\text{org}}) / [\text{Q}^+] \\ &= 1 + K_{\text{ex}}(\text{X}^-) \cdot [\text{X}^-] \end{aligned} \quad (12)$$

$$[\text{Q}^+] = [\text{Q}^+]'/\alpha(\text{Q}^+(\text{X}^-)) \quad (13)$$

ここで $[\text{Q}^+]'$ は $\text{MX}_n^{(n-m)-}$ とイオン会合体を形成していない Q^+ の全濃度である。

$$[\text{Q}^+] = C(\text{Q}^+) - [\text{Q}^+ \cdot \text{MX}_n^-]_{\text{org}} \quad (14)$$

又は

$$[\text{Q}^+] = C(\text{Q}^+) - 2[(\text{Q}^+)_2 \cdot \text{MX}_n^{2-}]_{\text{org}} \quad (15)$$

$C(\text{Q}^+)$ は Q^+ の初濃度である。

式(12)~(15)より $[\text{Q}^+]$ を求めることができる。

抽出定数を求める過程で、金属イオンの分配比を求める操作条件を Table 3 に示す。

1:1 及び 1:2 イオン会合体の $\log D_M - \log [\text{Q}^+]$ プロットの例として、テトラハロゲノタリウム(III)酸イオンとヘキサクロロ白金(IV)酸イオンについて、それぞれ Fig. 3 と 4 に示す。

各種抽出溶媒、対陽イオンを用いて得た抽出定数を Table 4~9 にまとめて示す。

Table 3 Method for the determination of distribution ratio of metals

Metal-halogeno complex	Method
TeBr ₆ ²⁻	Measurement of absorbance at 442 nm
CuCl ₂ ⁻	Ethyl Violet method(ref.17)
GaCl ₄ ⁻	Rhodamine B method(ref.25)
TiCl ₄ ⁻	Measurement of absorbance at 247 nm
TlBr ₄ ⁻	Measurement of absorbance at 269 nm
TlI ₄ ⁻	Measurement of absorbance at 388 nm
AuCl ₄ ⁻	Measurement of absorbance at 312 nm
AuBr ₄ ⁻	Measurement of absorbance at 381 nm
SbCl ₆ ⁻	Measurement of absorbance at 280 nm
InBr ₄ ⁻	PAN method(ref.22)
BiI ₄ ⁻	Measurement of absorbance at 452 nm
PdCl ₄ ²⁻	Measurement of absorbance at 280 nm
PdBr ₄ ²⁻	Measurement of absorbance at 330 nm
PdI ₄ ²⁻	Measurement of absorbance at 407 nm
PtCl ₆ ²⁻	Measurement of absorbance at 262 nm

Table 4 Extraction constants (log K_{ex}) in 1,2-dichloroethane extraction system

	log K _{ex}
	TeBr ₆ ²⁻
HTMA ⁺	5.24
OTMA ⁻	9.63
DTMA ⁺	13.11
DDTMA ⁺	15.56
TDTMA ⁺	18.17
CTMA ⁺	20.97
STMA ⁺	22.68
TPA ⁺	7.63
TBA ⁺	14.16
TAA ⁺	20.06
Zeph ⁺	24.15

3・3 イオン会合抽出性に及ぼす各種因子

イオン会合には次の二つの型があると考えられている⁴⁾.

(1) 静電引力型イオン会合

この型のイオン会合性は次の三つにまとめられる.

(i) 比誘電率 (ϵ) の小さい溶媒中ほどイオン会合しやすい.

(ii) 陽イオン, 陰イオンの最近接距離が短いものほどイオン会合しやすい.

(iii) イオンの電荷が大きいほどイオン会合性は大きい. この型のイオン会合は, イオンにあまり溶媒和しない溶媒(多くの有機溶媒)中及び水溶液中での多価イオン間で比較的よく成り立つ.

(2) 疎水構造型イオン会合

これは, 基本的に水溶液中で起こるイオン会合である. 電荷が小さく, イオン半径が大きいイオンあるいは大きな疎水性基を持つイオン間でイオン会合が起こる. 生成した

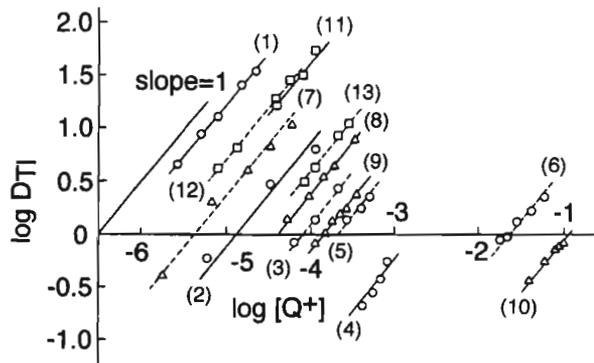


Fig. 3 Plots of log D_π vs. log [Q⁺]

Counter anion: (1)~(6) (○) TiCl₄⁻, (7)~(10) (△) TlBr₄⁻, (11)~(13) (□) TlI₄⁻; Extracting solvent: chloroform; Q⁺: (1) DDTMA, (2) DTMA, (3) and (7) OTMA, (4), (8) and (11) HTMA, (5) TPA, (6), (9) and (12) TEA, (10) and (13) TMA

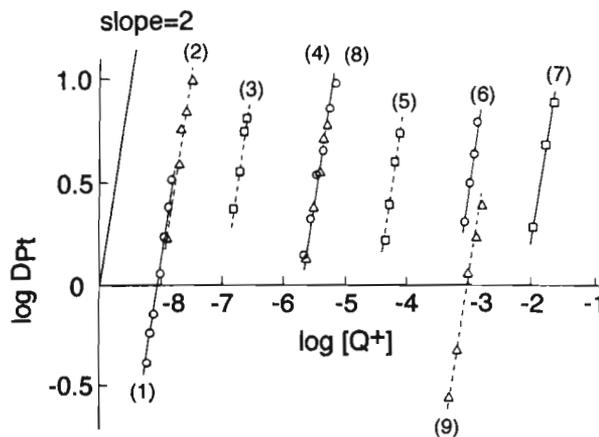


Fig. 4 Plots of log D_π vs. log [Q⁺]

Q⁺: 1(○) Zeph, 2(△) STMA, 3(□) CTMA, 4(△) TDTMA, 5(□) DDTMA, 6(○) DTMA, 7(□) OTMA, 8(○) TAA, 9(△) TBA; Extracting solvent: chloroform

イオン会合体は水中に存在しにくく, 系外へ除かれやすくなるため, 有機相へ移行しやすくなる.

Q⁺ 中のアルキル鎖は疎水構造型の性質を持ち, イオン会合反応に大きく寄与している.

本論文では, 疎水構造型イオン会合に基づいて金属ハロゲン錯陰イオンと Q⁺ とのイオン会合抽出性に及ぼす各種因子を考察した.

3・3・1 抽出性に及ぼす配位子のかさ高さの影響 単純な静電理論が成り立つとすると, 溶媒和ギブスエネルギーは電荷 z の 2 乗に比例し, 半径 r に逆比例する. したがって水からも一つの溶媒への移行のギブスエネルギー ΔG_r° は次式で示される⁴⁾.

Table 5 Extraction constants ($\log K_{ex}$) in chloroform extraction system

	CuCl_2^-	CaCl_2^-	TlCl_4^-	AuCl_4^-	SbCl_6^-	InBr_3^-	AuBr_3^-	TlBr_3^-	BiI_4^-	TlI_4^-	PdCl_4^{2-}	PtCl_6^{2-}	PdBr_4^{2-}	TeBr_6^{2-}	PdI_4^{2-}
HTMA ⁺			2.72 (2.47)		3.70 (3.70)		3.33 (3.51)	4.39 (4.22)		5.61					
OTMA ⁺	1.57 (1.51)	3.22 (3.85)	3.66 (3.75)	4.23 (4.07)	4.98 (4.98)	2.31 (2.92)	4.97 (4.79)	5.33 (5.50)	5.31 (4.99)			4.22 (4.16)	4.26 (4.49)		10.16 (9.98)
DTMA ⁺	2.83 (2.79)	4.84 (5.13)	4.95 (5.03)	5.46 (5.35)		4.39 (4.20)			6.23 (6.27)		4.59 (4.74)	6.49 (6.56)	6.87 (6.89)		12.14 (12.38)
DDTMA ⁺	4.12 (4.07)	6.76 (6.41)	6.24 (6.31)	6.36 (6.63)		5.90 (5.48)			7.55 (7.55)		7.71 (7.14)	8.97 (8.96)	9.26 (9.29)		14.72 (14.78)
TDTMA ⁺	5.21 (5.35)	8.10 (7.69)							8.57 (8.83)		9.40 (9.54)	11.39 (11.36)	11.79 (11.69)		17.30 (17.18)
CTMA ⁺		9.22 (8.97)									12.01 (11.94)	13.97 (13.76)	14.27 (14.09)		
STMA ⁺		10.14 (10.25)									14.00 (14.34)	15.95 (16.16)			
Zeph ⁺		10.92									14.79	16.11	17.27	19.15	22.45
CDMBA ⁺		11.80													
TMA ⁺							1.63 (1.03)	0.92 (1.14)		4.59					
TEA ⁻			1.62 (1.62)	2.15 (1.96)	2.90 (2.80)		3.20 (3.51)	3.84 (3.62)	3.74 (2.00)	5.71					
TPA ⁻	1.93 (1.72)	3.42 (3.85)	4.11 (4.10)	4.71 (4.44)	5.18 (5.28)	2.35 (2.80)	5.70 (5.99)		4.52 (4.48)						
TBA ⁻	4.10 (4.20)	6.19 (6.33)		6.46 (6.92)		5.73 (5.28)			6.16 (6.96)		5.11 (4.84)	6.04 (6.18)	7.90 (8.07)		
TAA ⁻	6.57 (6.68)	9.39 (8.81)							8.48 (9.44)		9.62 (9.88)	11.36 (11.22)	13.27 (13.11)		

The values in parentheses are extraction constants estimated by using equations (18)~(23).

$$\Delta G_{ir}^{\circ} = k \cdot \frac{z^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}} \right) \quad (16)$$

ここで k は定数項である。式(16)によれば電荷が倍になれば ΔG_{ir}° は4倍となり、移行しにくくなる事が分かる。式(16)からも予想されるように、イオン半径が大きいほど水和しにくく ΔG_{ir}° も小さい。例えばゼフィラミン (Zeph⁺) を用いた X⁻ の log K_{ex} は次の順となる²⁷⁾。F⁻ (イオン半径, 1.33 Å) < Cl⁻ (1.81 Å) < Br⁻ (1.96 Å) < I⁻ (2.20 Å)。イオン半径の大きいものほどイオン会合性は大きい。金属ハロゲン錯陰イオンの配位子の違いによる抽出定数の差 ($\Delta \log K_{ex}$) については Fig. 5 に示す。抽出溶媒による $\Delta \log K_{ex}$ の大きな差は見られない。各種金属ハロゲン錯陰イオンの log K_{ex} の順は次のとおりである。Cu(I) については、各錯陰イオンの抽出性の順序は CuCl₂⁻ < CuBr₂⁻ < CuI₂⁻ であり、 $\Delta \log K_{ex}$ はそれぞれ 1.17, 1.34 であった。Au(III) については、錯陰イオンの抽出性は AuCl₄⁻ < AuBr₄⁻ の順であり、 $\Delta \log K_{ex}$ は 1.16 であった。また、Tl(III) では、抽出性の順は TlCl₄⁻ < TlBr₄⁻ < TlI₄⁻

Table 6 Extraction constants (log K_{ex}) in chlorobenzene extraction system

	log K_{ex}					
	TlCl ₄ ⁻	AuCl ₄ ⁻	InBr ₄ ⁻	AuBr ₄ ⁻	TlBr ₄ ⁻	TlI ₄ ⁻
HTMA ⁺	2.84			3.75	4.88	6.77
OTMA ⁺	3.54	3.82		5.03	6.14	
DTMA ⁺	4.33	5.02	3.25			
DDTMA ⁺	4.85		4.24			
TDTMA ⁺			5.12			
TMA ⁺					1.64	3.66
TEA ⁺	1.57	1.71		3.01	4.16	5.92
TPA ⁺	3.84	4.21		5.44	6.27	
TBA ⁺	4.80	5.90	3.94			
TAA ⁺			5.98			

Table 7 Extraction constants (log K_{ex}) in benzene extraction system

	log K_{ex}							
	GaCl ₄ ⁻	TlCl ₄ ⁻	AuCl ₄ ⁻	SbCl ₆ ⁻	InBr ₄ ⁻	AuBr ₄ ⁻	TlBr ₄ ⁻	TlI ₄ ⁻
HTMA ⁺		2.69		3.45		3.01	4.00	6.66
OTMA ⁺	2.80	3.08	3.12	4.46		4.35	5.36	
DTMA ⁺	4.03	4.31	4.49	5.32	2.59			
DDTMA ⁺	5.09				3.75			
TDTMA ⁺	6.03				4.52			
CTMA ⁺	6.22				4.73			
STMA ⁺	5.97							
Zeph ⁺	6.46							
CDMBA ⁺	6.95							
TMA ⁺								3.34
TEA ⁺			1.87	2.90		3.30	3.51	5.76
TPA ⁺	2.29	2.94	3.91	3.88		5.32	5.06	
TBA ⁺	4.21	4.64	4.95	5.43	2.71	6.18		
TAA ⁺	5.90	6.23			4.29			

であり、 $\Delta \log K_{ex}$ はそれぞれ 2.09, 2.17 であった。配位子が Cl⁻, Br⁻, I⁻ と変わるにつれ、この順に抽出性は良く

Table 8 Extraction constants (log K_{ex}) in toluene extraction system

	log K_{ex}				
	GaCl ₄ ⁻	AuCl ₄ ⁻	SbCl ₆ ⁻	InBr ₄ ⁻	AuBr ₄ ⁻
HTMA ⁺			2.90		2.97
OTMA ⁺	2.42	2.74	3.95		4.04
DTMA ⁺	3.69	4.11	5.02	2.43	5.32
DDTMA ⁺	4.76	5.07		3.58	
TDTMA ⁺	5.74			4.41	
CTMA ⁺	5.99			4.70	
STMA ⁺	5.72				
Zeph ⁺	6.45				
CDMBA ⁺	6.64				
TEA ⁺		1.93	2.45		3.28
TPA ⁺	2.02	3.94	3.78		5.33
TBA ⁺	3.84	5.17	4.89	2.56	6.11
TAA ⁺	5.92			4.18	

Table 9 Extraction constants (log K_{ex}) in carbon tetrachloride extraction system

	log K_{ex}				
	GaCl ₄ ⁻	AuCl ₄ ⁻	SbCl ₆ ⁻	AuBr ₄ ⁻	PtCl ₆ ²⁻
HTMA ⁺				3.05	
OTMA ⁺		2.36	3.53	3.65	
DTMA ⁺	2.78	3.71	4.08	4.66	4.49
DDTMA ⁺	4.08	4.50	4.87		7.04
TDTMA ⁺	5.13				9.02
CTMA ⁺	4.95				10.24
STMA ⁺	4.57				9.68
Zeph ⁺	5.79				
CDMBA ⁺	5.54				
TEA ⁺			2.44		
TPA ⁺		4.11	4.06	5.28	
TBA ⁺	3.42	5.93	5.33	6.51	
TAA ⁺	5.21				5.01

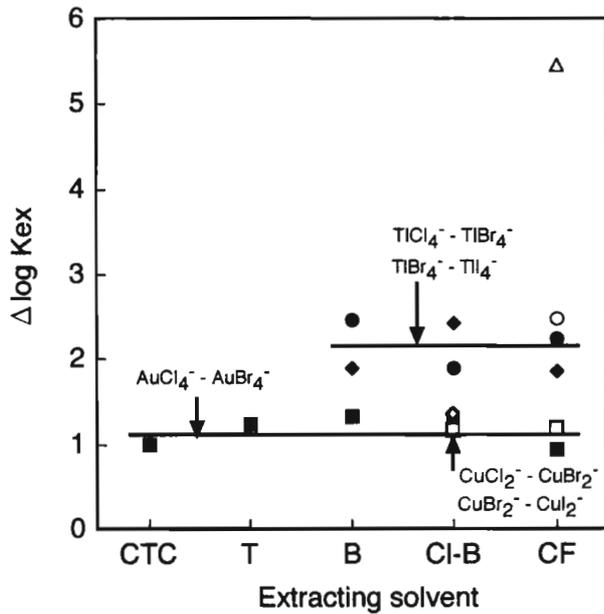


Fig. 5 Differences in $\log K_{ex}$ ($\Delta \log K_{ex}$) between metal-halogeno complex ions

Solvent: CTC (carbon tetrachloride), T (toluene), B (benzene), Cl-B (chlorobenzene), CF (chloroform); Extractability: $\text{CuCl}_2^- < \text{CuBr}_2^- < \text{CuI}_2^-$, $\text{AuCl}_4^- < \text{AuBr}_4^-$, $\text{TlCl}_4^- < \text{TlBr}_4^- < \text{TlI}_4^-$, $\text{PdCl}_4^{2-} < \text{PdBr}_4^{2-} < \text{PdI}_4^{2-}$; Between metal-halogeno complex ions: \square ($\text{CuCl}_2^- - \text{CuBr}_2^-$, counter ion, 4-(4-diethylamino-phenylazo)-*N*-alkylpyridinium cation; ref.28), \diamond ($\text{CuBr}_2^- - \text{CuI}_2^-$), \blacksquare ($\text{AuCl}_4^- - \text{AuBr}_4^-$), \blacklozenge ($\text{TlCl}_4^- - \text{TlBr}_4^-$), \bullet ($\text{TlBr}_4^- - \text{TlI}_4^-$), \circ ($\text{PdCl}_4^{2-} - \text{PdBr}_4^{2-}$), \triangle ($\text{PdBr}_4^{2-} - \text{PdI}_4^{2-}$)

なる。すなわち、配位子イオンがかさ高いほど抽出性は良い。2配位のCu(I)，4配位のAu(III)のCl⁻錯体とBr⁻錯体の $\Delta \log K_{ex}(\text{Cl}^- - \text{Br}^-)$ は大体同じであり、配位数の違いによる影響は見られない。Tl(III)の $\Delta \log K_{ex}(\text{Cl}^- - \text{Br}^-)$ の値はCu(I)，Au(III)よりかなり大きい。Cu(I)やTl(III)では、 $\Delta \log K_{ex}(\text{Cl}^- - \text{Br}^-)$ と $\Delta \log K_{ex}(\text{Br}^- - \text{I}^-)$ の値は大体同じである。しかし、Pd(II)では $\Delta \log K_{ex}(\text{Br}^- - \text{I}^-)$ の値は $\Delta \log K_{ex}(\text{Cl}^- - \text{Br}^-)$ の値よりはるかに大きく2倍以上である。このことは、1:2イオン会合体のほうが1:1イオン会合体より配位子のかさ高さの影響を大きく受けることを意味している。

3.3.2 金属ハロゲノ錯陰イオンの抽出性の順序 金属ハロゲノ錯陰イオンの抽出性の順序及び錯陰イオン間の抽出定数の差($\Delta \log K_{ex}$)についてまとめたものをFig. 6に示す。Fig. 6から、配位子別の金属ハロゲノ錯陰イオン間の $\Delta \log K_{ex}$ について、抽出溶媒による大きな差は見られない。また、一価のクロロ錯陰イオンでは、抽出性の順は $\text{CuCl}_2^- < \text{GaCl}_4^- < \text{TlCl}_4^- < \text{AuCl}_4^- < \text{SbCl}_6^-$ であり、 $\Delta \log K_{ex}$ はそれぞれ2.23, 0.29, 0.46, 0.52であった。CF抽出系における二価のクロロ錯陰イオンでは、 $\text{PdCl}_4^{2-} <$

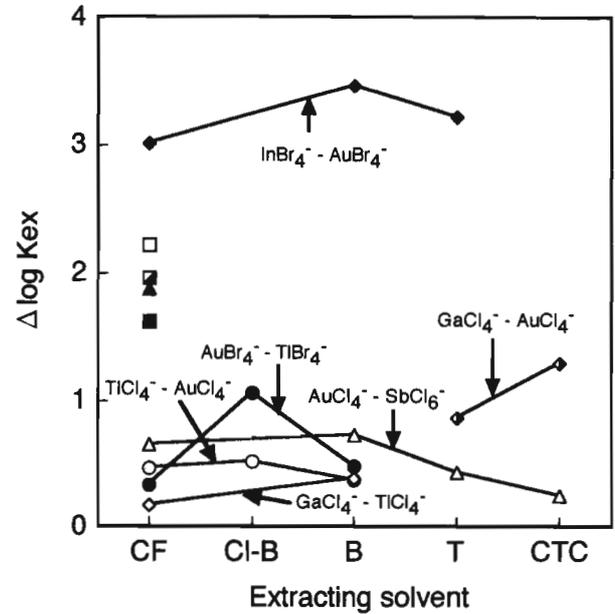


Fig. 6 Differences in $\log K_{ex}$ ($\Delta \log K_{ex}$) between metal-halogeno complex ions

Solvent: CF, Cl-B, B, T, CTC; Extractability: $\text{CuCl}_2^- < \text{GaCl}_4^- < \text{TlCl}_4^- < \text{AuCl}_4^- < \text{SbCl}_6^-$, $\text{PdCl}_4^{2-} < \text{PtCl}_6^{2-}$, $\text{InBr}_4^- < \text{AuBr}_4^- < \text{TlBr}_4^-$, $\text{PdBr}_4^{2-} < \text{TeBr}_6^{2-}$, $\text{BiI}_4^- < \text{TlI}_4^-$, $\text{GaCl}_4^- < \text{AuCl}_4^- < \text{SbCl}_6^-$; Between metal-halogeno complex ions: \square ($\text{CuCl}_2^- - \text{GaCl}_4^-$), \diamond ($\text{GaCl}_4^- - \text{TlCl}_4^-$), \circ ($\text{TlCl}_4^- - \text{AuCl}_4^-$), \triangle ($\text{AuCl}_4^- - \text{SbCl}_6^-$), \blacksquare ($\text{PdCl}_4^{2-} - \text{PtCl}_6^{2-}$), \blacklozenge ($\text{InBr}_4^- - \text{AuBr}_4^-$), \bullet ($\text{AuBr}_4^- - \text{TlBr}_4^-$), \blacktriangle ($\text{PdBr}_4^{2-} - \text{TeBr}_6^{2-}$), \blacksquare ($\text{BiI}_4^- - \text{TlI}_4^-$), \blacklozenge ($\text{GaCl}_4^- - \text{AuCl}_4^-$), \blacktriangledown ($\text{AuCl}_4^- - \text{SbCl}_6^-$)

PtCl_6^{2-} の順となり、 $\Delta \log K_{ex}$ は1.63であった。CF抽出系の二価のプロモ錯陰イオンでは、 $\text{PdBr}_4^{2-} < \text{TeBr}_6^{2-}$ の順となり、 $\Delta \log K_{ex}$ は1.88であった。以上の結果から、金属ハロゲノ錯陰イオンの電荷及び配位子が同じ場合、配位子数が多くなるに従い、抽出性は良くなること分かる。これは金属ハロゲノ錯陰イオンがかさ高いほど、抽出性は高いことを意味している。一価のクロロ錯陰イオンの抽出性の順については上述しているように、 $\text{GaCl}_4^- < \text{TlCl}_4^- < \text{AuCl}_4^-$ である。一価のプロモ錯陰イオンでは、抽出性の順は $\text{InBr}_4^- < \text{AuBr}_4^- < \text{TlBr}_4^-$ であり、 $\Delta \log K_{ex}$ はそれぞれ3.23, 0.63であった。以上の結果から、金属ハロゲノ錯陰イオンの電荷、配位子及び配位子数が同じ場合、抽出性はほぼ中心金属イオンの大きさの順 $\{\text{Ga}^{3+} (0.62 \text{ \AA}) < \text{In}^{3+} (0.81 \text{ \AA}) < \text{Tl}^{3+} (0.95 \text{ \AA})\}$ となること分かる。また、T及びCTC抽出系では、 $\text{GaCl}_4^- < \text{AuCl}_4^-$ の順となり、 $\Delta \log K_{ex}$ は1.08であった。CF抽出系の一価のヨード錯陰イオンでは、 $\text{BiI}_4^- < \text{TlI}_4^-$ の順となり、 $\Delta \log K_{ex}$ は1.97であった。一価と二価の金属ハロゲノ錯陰イオンの抽出性について考察する。水相と有機相を同体積とすると、金属イオンの抽出率(%)は次式となる。

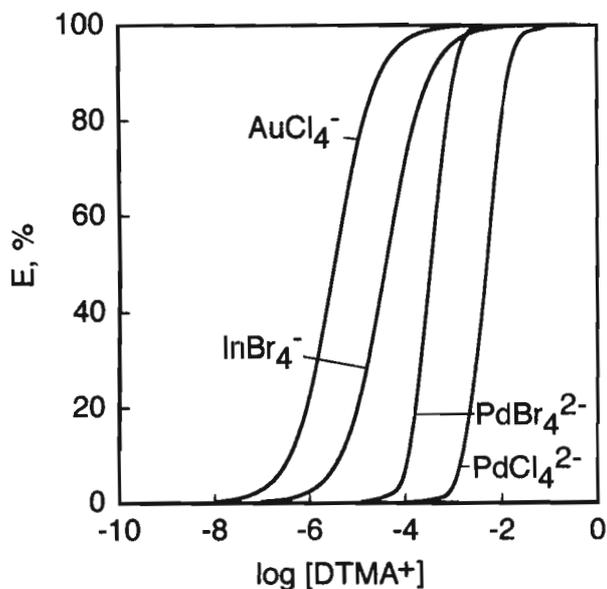


Fig. 7 Percentage extraction of AuCl_4^- , InBr_4^- , PdCl_4^{2-} and PdBr_4^{2-} in chloroform as a function of the concentration of DTMA

$$E = \frac{D_M}{1 + D_M} \times 100 \quad (17)$$

一価及び二価の金属イオンの分配比 D_M は, それぞれ式 (4), (8) から求まる. 例えば, 水-CF 抽出系で Q^+ として DTMA⁺ を用いた場合の AuCl_4^- , InBr_4^- , PdCl_4^{2-} , PdBr_4^{2-} についての $\log[Q^+] - E(\%)$ のプロットした結果を Fig. 7 に示す. 一般に二価の金属ハロゲノ錯陰イオンよりも一価の金属ハロゲノ錯陰イオンのほうが抽出されやすいことが分かる.

3.3.3 Q^+ のアルキル鎖長の抽出性に及ぼす影響

用いた Q^+ をその分子構造により分けると, アルキルトリメチルアンモニウムイオン型 (group I), テトラアルキルアンモニウムイオン型 (group II) 及びアルキルジメチルベンジルアンモニウムイオン型 (group III) となる. 一般的に, Q^+ の抽出性は構成炭素数の増加とともに増大する. group I と group II のメチレン基 1 個当たりの抽出定数の増加分 ($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$) をそれぞれ Fig. 8 と 9 に示す. 金属ハロゲノ錯陰イオンによる ($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$) の値の大きな差は見られない. Fig. 8 より, CF, Cl-B, B, T, CTC 抽出系における group I の ($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$) の平均値はそれぞれ 0.63, 0.54, 0.56, 0.55, 0.49 となり, 溶媒の極性が小さくなるにつれて小さくなる傾向にある. また, Fig. 9 より, CF, Cl-B, B, T, CTC 抽出系における group II の ($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$) はそれぞれ 0.59, 0.53, 0.42, 0.39, 0.40 であり, group I の場合と同様に極性の小さい溶媒ほど小さくなる. このことは極性の大きい溶媒ほど,

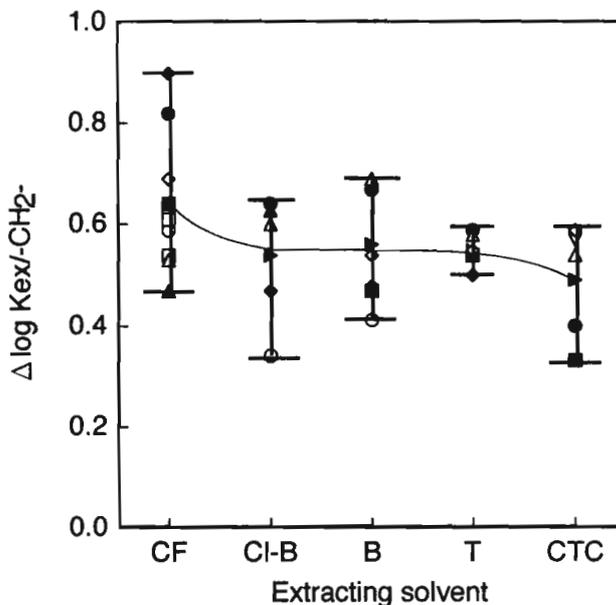


Fig. 8 Contribution of a methylene group of alkyltrimethylammonium ions to extraction constant

$\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$: contribution of a methylene group to extraction constant ($\log K_{ex}$); Solvent: CF, Cl-B, B, T, CTC; \square (CuCl_2^-), \diamond (GaCl_4^-), \circ (TiCl_4^-), \triangle (AuCl_4^-), \blacksquare (SbCl_6^-), \blacklozenge (InBr_4^-), \bullet (AuBr_4^-), \blacktriangle (TlBr_4^-), \blacksquare (BiI_4^-), \blacklozenge (PdCl_4^{2-}), \blacktriangledown (PtCl_6^{2-}), \blacklozenge (PdBr_4^{2-}), \blacklozenge (PdI_4^{2-}), \blacktriangleright (Average)

溶媒和しやすいためであると考えられるが, 明らかではない. group III の ($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$) は CuCl_2^- -CF 抽出系で 0.44, GaCl_4^- -B 抽出系で 0.25 であった. また, 二価陰イオンの TeBr_6^{2-} の 1,2-ジクロロエタン抽出系における ($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$) は group I で 0.73, group II で 0.78 であった. これらの ($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$) の値はほかの研究者によりこれまでに報告された値とほぼ一致している^{29)~34)}. Q^+ 中のアルキル基の構成炭素数の増加とともに $\log K_{ex}$ 値が増大することは, 陽イオンのかさ高さの寄与によるものである.

3.3.4 抽出溶媒の抽出能

イオン会合抽出においては, 抽出性に及ぼす溶媒の影響はキレート抽出におけるよりもはるかに顕著である. 各金属ハロゲノ錯陰イオンについての抽出溶媒間の抽出定数の差 ($\Delta \log K_{ex}$) を Fig. 10 に示す. 抽出溶媒の抽出能の順序は $\text{CTC} < \text{T} < \text{B} < \text{Cl-B} < \text{CF}$ である. 極性の非常に小さい (誘電率が約 2) CTC, T, B などでは, 金属ハロゲノ錯陰イオン間の $\Delta \log K_{ex}$ に, 抽出溶媒間の差はあまり見られない. しかし, 極性の小さい (誘電率が約 5~6) Cl-B, CF では, B-Cl-B, Cl-B-CF 間で金属ハロゲノ錯陰イオンにより, 溶媒間の $\Delta \log K_{ex}$ に差が見られる. このことは後に述べる陰イオンの抽出性と関連するパラメーター A 値 (Table 11 参照, A 値が大きいほど, 陰イオンの抽出性が高いことを示して

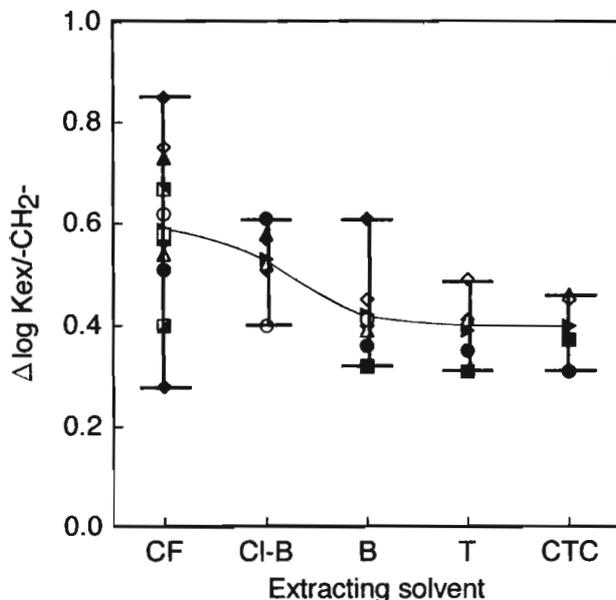


Fig. 9 Contribution of a methylene group of tetraalkylammonium ions to extraction constant

$\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$: contribution of a methylene group to extraction constant ($\log K_{ex}$); Solvent: CF, Cl-B, B, T, CTC; \square (CuCl_2^-), \diamond (GaCl_4^-), \circ (TlCl_4^-), \triangle (AuCl_4^-), \blacksquare (SbCl_6^-), \blacklozenge (InBr_4^-), \bullet (AuBr_4^-), \blacktriangle (TlBr_4^-), \blacksquare (BiI_4^-), \blacklozenge (TlI_4^-), ∇ (PdCl_4^{2-}), \blacklozenge (PtCl_6^{2-}), \blacklozenge (PdBr_4^{2-}), \blacktriangleright (Average)

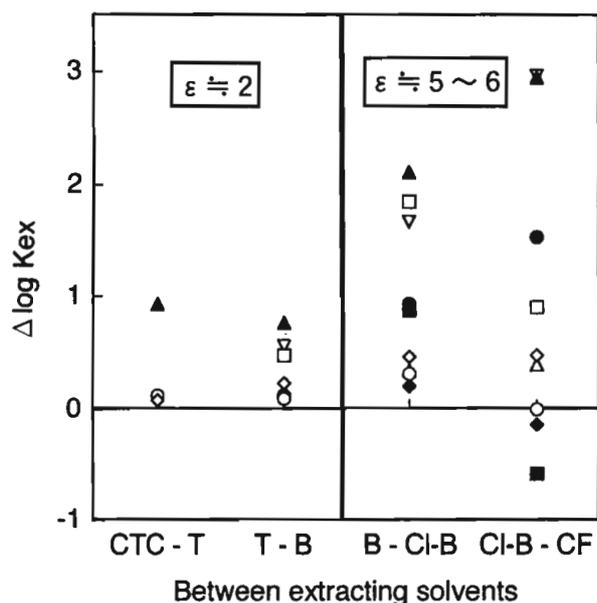


Fig. 10 Differences in $\log K_{ex}$ ($\Delta \log K_{ex}$) between extracting solvents

Solvent: CTC, T, B, Cl-B, CF; ϵ : dielectric constant, $\epsilon \simeq 2$ (CTC, T, B), $\epsilon \simeq 5 \sim 6$ (Cl-B, CF); \square (CuX_2^-), \diamond (AuCl_4^-), \circ (AuBr_4^-), \triangle (TlCl_4^-), \blacksquare (TlBr_4^-), \blacklozenge (TlI_4^-), \bullet (InBr_4^-), \blacktriangle (X^- , organic anion), ∇ (X^-)

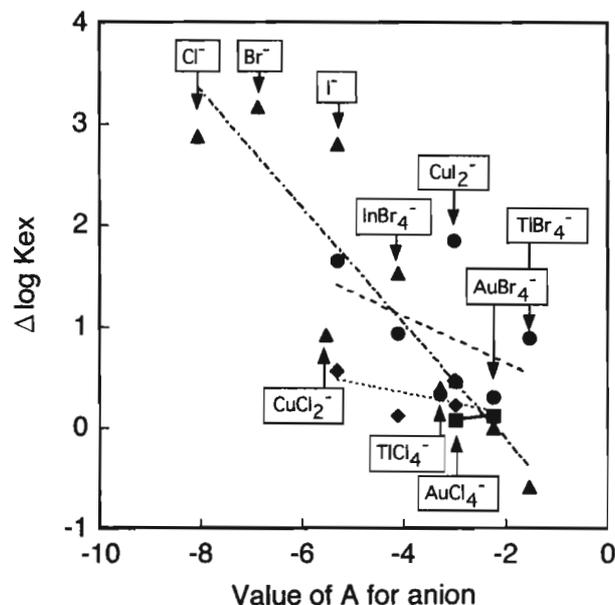


Fig. 11 The relation between difference in $\log K_{ex}$ ($\Delta \log K_{ex}$) between extracting solvents and value of A for anion

Solvent: CTC, T, B, Cl-B, CF; \blacksquare (CTC-T), \blacklozenge (T-B), \bullet (B-Cl-B), \blacktriangle (Cl-B-CF)

いる)と関連づけて考察した。Fig. 11の金属ハロゲン錯陰イオンのA値-抽出溶媒間の抽出定数の差 ($\Delta \log K_{ex}$)の関係において、CTC-T, T-B, B-Cl-B, Cl-B-CF間の順に直線の負の傾きは大きくなり、特にCl-B-CF間で顕著である。このことはCTC, T, B, Cl-B, CFの順で陰イオンに対する溶媒和が強くなる、特にCFは溶媒和しやすいことを意味している。特に、 CuX_2^- のB-Cl-B間の $\Delta \log K_{ex}$ 値と InBr_4^- のCl-B-CF間の $\Delta \log K_{ex}$ 値はほかと比べて大きい。前者については、 CuX_2^- のB-Cl-B間の $\Delta \log K_{ex}$ 値が X^- のそれとほぼ同じであることから、 CuX_2^- の抽出性の低いことに基づくものと考えられる。後者については、CF抽出系における($\Delta \log K_{ex}/-\text{CH}_2-$)の値がCl-B抽出系のそれと比較して大きいことも一因であると考えられるが、明確な理由は分からない。また、Fig. 12より、 PtCl_6^{2-} のCTC-CF間の $\Delta \log K_{ex}$ 値は用いる Q^+ により異なり、構成炭素数の大きい Q^+ ほど、 $\Delta \log K_{ex}$ 値は大きくなっている。これはアルキルトリメチル型 Q^+ の構成炭素数(Nc)と抽出定数($\log K_{ex}$)の関係において、CTC, CF抽出系とも、Ncの増加とともに $\log K_{ex}$ 値は直線的に増加するが、CTC抽出系ではNcの大きいCTMA⁺, STMA⁺において、イオン会合体生成反応及びイオン会合体の抽出溶媒への抽出の抑制による頭打ち現象が見られ、その結果として $\Delta \log K_{ex}$ 値が大きくなったためであるが、その理由については明らかではない。トリフェニルメタン

系染料陽イオンを対イオンとする, X^- 及び有機陰イオン³⁵⁾³⁶⁾と, アゾ系染料陽イオンを対イオンとする, X^- ³⁷⁾ についての, 抽出溶媒間の抽出定数の差 ($\Delta \log K_{ex}$) を Fig. 10 に参考値として示した. 前者における抽出溶媒の抽出性の順序は $CTC < T < B < Cl-B < CF$ であり, それぞれの $\Delta \log K_{ex}$ の値は 0.93, 0.76, 2.11, 2.95 である. 後者のそれは $T < B < Cl-B < CF$ であり, それぞれの $\Delta \log K_{ex}$ の値は 0.56, 1.66, 2.96 である. Fig. 10 と 11 から分かるように, X^- の Cl-B-CF 間の $\Delta \log K_{ex}$ 値が金属ハロゲノ錯陰イオンの場合と比較して特に大きい. その理由として, X^- には CF の溶媒和が強く, CF により抽出されやすくな

るためと考えられる. Fig. 10 から分かるように, 各金属ハロゲノ錯陰イオンにより抽出溶媒の抽出能が異なる. このことは金属ハロゲノ錯陰イオンのイオン会合抽出において, 抽出溶媒が特異性を発現させる重要な因子であると言える. また, Table 10 には B を基準とした場合の $\Delta \log K_{ex}$ を S_{ex} として示している. この S_{ex} を溶媒の抽出能ということにする. S_{ex} を用いれば抽出溶媒を取り替えた場合にも抽出定数を予測することが可能である. Fig. 13 に S_{ex} と溶媒の各種パラメーター (遷移エネルギー, 誘電率, 双極子モーメント, 溶解パラメーター) との関係を示している. 比較的良好な相関を示すパラメーターは遷移エネルギー (E_T) である. 溶媒のパラメーター E_T 値が既知であれば, Fig. 13(A) の関係から溶媒の抽出能を予測することができる.

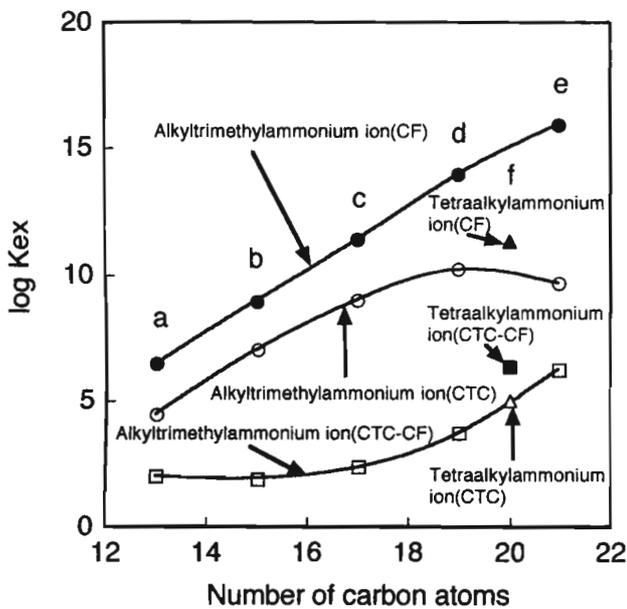


Fig. 12 The relation between extraction constant ($\log K_{ex}$) and the number of carbon atoms in quaternary ammonium ions for $PtCl_6^{2-}$

Extracting solvent: CTC and CF; Q^+ : a ($DTMA^+$), b ($DDTMA^+$), c ($TDTMA^+$), d ($CTMA^+$), e ($STMA^+$), f (TAA^+); ○ (alkyltrimethylammonium ion(CTC)), ● (alkyltrimethylammonium ion(CF)), □ (alkyltrimethylammonium ion(CTC-CF)), △ (tetraalkylammonium ion(CTC)), ▲ (tetraalkylammonium ion(CF)), ■ (Tetraalkylammonium ion(CTC-CF))

3.4 イオン会合体の抽出性の予測

イオン会合抽出系の設計のためには, 対イオンと抽出溶媒の選択が重要である. 抽出溶媒の違いによる抽出性の予測は抽出溶媒の抽出能を参考にすれば良い. ここでは対陽イオンの選択について考察する.

抽出定数の見積り (推算) の可能性については, これまでも一価-一価イオン会合体について検討されてきた³⁴⁾. また, 著者らは Q^+ を対イオンとする一価及び二価のスルホフタレイン系染料陰イオンとのイオン会合抽出系について, 一価-一価イオン会合体のみならず, 初めて一価-二価イオン会合体の抽出定数の推算法を提案した⁴¹⁾. また, 本稿においても, 一価及び二価の金属ハロゲノ錯陰イオンについて, 一価-一価及び一価-二価のイオン会合抽出における抽出定数の推算法を提案する.

抽出性の予測には (i) 比較類推法, (ii) 置換基の寄与及びその加成性に基づく方法などがあるが, ここではイオン会合体を陽イオンと陰イオンに分け, それぞれの寄与分の和として抽出定数を計算で求めようとする考え方に基づいて行う.

多くの抽出定数が求められている水-CF 抽出系について検討した. Q^+ の構成炭素数-抽出定数 ($\log K_{ex}$) プロ

Table 10 A parameter of extraction ability of solvents, S_{ex}

Extracting solvents	S_{ex} ¹⁾										
	CuX_2^-	$AuCl_4^-$	$AuBr_4^-$	$TiCl_4^-$	$TlBr_4^-$	TlI_4^-	$InBr_4^-$	$GaCl_4^-$	$SbCl_6^-$	$X^-, \text{organic anion}^{a)}$	$X^{-b)}$
CTC		-0.31	-0.21					-1.06	-0.54	-1.69	
T	-0.47	-0.23	-0.09				-0.12	-0.25	-0.41	-0.76	-0.56
B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl-B	1.85	0.46	0.31	0.34	0.88	0.20	0.93			2.11	1.66
CF	2.75	0.93	0.30	0.73	0.29	0.05	2.46	2.55	0.52	5.06	4.62

Solvent: CTC, carbon tetrachloride; T, toluene; B, benzene; Cl-B, chlorobenzene; CF, chloroform; 1,2-DCIE, 1,2-dichloroethane.

¹⁾ The difference in $\log K_{ex}$ between a given solvent and benzene is defined as S_{ex} : a parameter of the extraction ability of a solvent for an ion associate. a) ref.35, 36, b) ref.37.

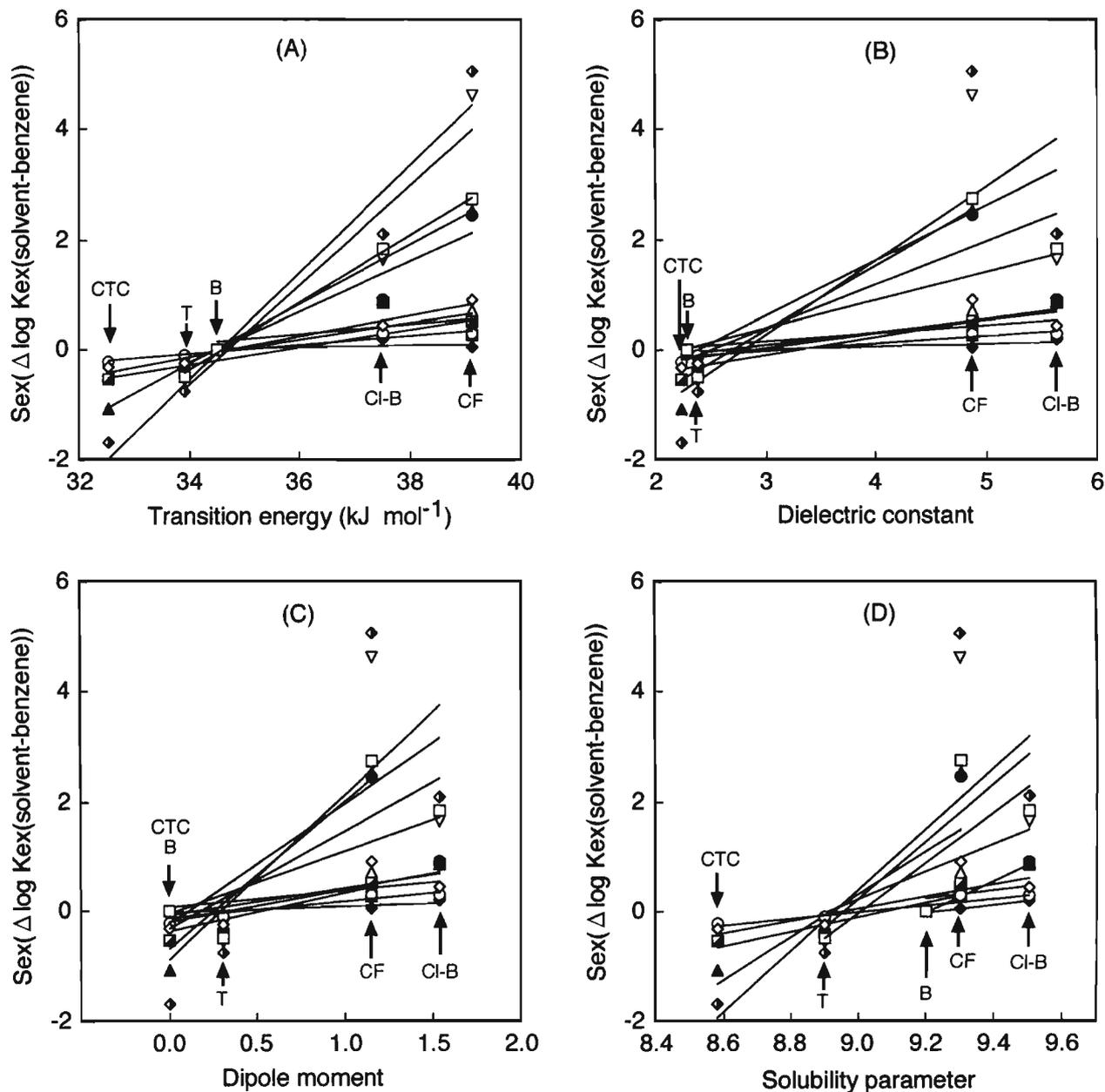


Fig. 13 Plots of S_{ex} ($\Delta \log K_{ex}(\text{solvent-benzene})$) against different solvent parameters: (A) transition energy (E_T); (B) dielectric constant (ϵ); (C) dipole moment (μ); (D) solubility parameter (δ)

Solvent: CTC, T, B, Cl-B, CF; E_T (ref.38): CTC (32.5), T (33.9), B (34.5), Cl-B (37.5), CF (39.1); ϵ (ref.39): CTC (2.23), T (2.38), B (2.28), Cl-B (5.62), CF (4.86); μ (ref.39): CTC (0), T (0.31), B (0), Cl-B (1.54), CF (1.15); δ (ref.40): CTC (8.58), T (8.9), B (9.2), Cl-B (9.5), CF (9.3); \square (CuX_2^-), \diamond (AuCl_4^-), \circ (AuBr_4^-), \triangle (TiCl_4^-), \blacksquare (TlBr_4^-), \blacklozenge (TlI_4^-), \bullet (InBr_4^-), \blacktriangle (GaCl_4^-), \blacksquare (SbCl_6^-), \blacklozenge (X^- , organic anion), \blacktriangledown (X^-)

ットにおける直線をアルキルトリメチルアンモニウムイオンの構成炭素数ゼロへ外挿することにより得られる縦軸上の切片は、陰イオンの抽出性と関連するパラメーター (A) を求める際に用いることができる。また、陽イオンの抽出性と関連するパラメーター (C) を求めるために、陽イオンの基本骨格でアルキル基を持たない仮想的なアルキルトリメチルアンモニウムイオン $[\text{-N}^+]$ に対して、 $C=0$ を割り当てた。したがって、1:1 イオン会合体におけるア

ルキルトリメチルアンモニウムイオンに関する C 値は、式(18) から求めることができる。

$$C = 0.64n \quad (18)$$

ここで、 n は Q^+ の構成炭素数、0.64 は抽出定数 ($\log K_{ex}$) に及ぼす Q^+ の炭素 1 個当たり (メチレン基) の寄与分である。1:1 イオン会合体についての $\log K_{ex}$ の値は、C 値

Table 11 Values of A for metal-halogeno complex anions and halide ions

Anion	A
CuCl ₂ ⁻	-5.53 ± 0.10 (4)
GaCl ₄ ⁻	-3.19 ± 0.41 (6)
TlCl ₄ ⁻	-3.29 ± 0.17 (4)
AuCl ₄ ⁻	-2.97 ± 0.24 (3)
SbCl ₆ ⁻	-2.06 ± 0.00 (2)
InBr ₄ ⁻	-4.12 ± 0.54 (3)
AuBr ₄ ⁻	-2.25 ± 0.25 (2)
TlBr ₄ ⁻	-1.54 ± 0.24 (2)
BiI ₄ ⁻	-2.05 ± 0.24 (4)
PdCl ₄ ²⁻	-10.86 ± 0.35 (5)
PtCl ₆ ²⁻	-9.04 ± 0.14 (6)
PdBr ₄ ²⁻	-8.71 ± 0.16 (5)
PdI ₄ ²⁻	-3.22 ± 0.19 (4)
Cl ⁻	-8.08 ^{a)}
Br ⁻	-6.89 ^{a)}
I ⁻	-5.32 ^{a)}

Values of A for metal-halogeno complex anions: mean value ± standard deviation; the figures in parentheses are the numbers of measurements.

a) ref.4.

と A 値の和と考えることができる。

$$\log K_{ex} = C + A \quad (19)$$

Table 5 の log K_{ex} と式(18), (19) から求められた各一価の金属ハロゲノ錯陰イオンについての A 値を Table 11 に示す。テトラアルキルアンモニウムイオンにおける Q⁺ の構成炭素数-抽出定数 (log K_{ex}) のプロットから, 1:1 イオン会合体におけるテトラアルキルアンモニウムイオンに関する C 値は, 式(20) から求めることができる。

$$C = 0.62n + a \quad (20)$$

ここで, 0.62 は抽出定数 (log K_{ex}) に及ぼす Q⁺ の炭素 1 個当たり (メチレン基) の寄与分である。a 値は Q⁺ に関する定数であり, 各一価の金属ハロゲノ錯陰イオンについて, Table 5 の log K_{ex} 値, Table 11 の A 値, 式(19), (20) から求められた。結果を Table 12 に示す。Table 13 に示すようにアルキルトリメチルアンモニウムイオンとテトラアルキルアンモニウムイオンの両方において, 1:2 イオン会合体に関する Q⁺ の構成炭素数-抽出定数 (log K_{ex}) のプロットの傾きが 1:1 イオン会合体に関する Q⁺ の構成炭素数-抽出定数 (log K_{ex}) のプロットの傾きの約 2 倍であることから, 1:2 イオン会合体についての log K_{ex} の値は式(21) で表すことができる。

$$\log K_{ex} = 2C + A \quad (21)$$

Table 12 Values of a and b for tetraalkylammonium ions

Anion	a ¹⁾	b ¹⁾
CuCl ₂ ⁻	-0.19 ± 0.18 (3)	
GaCl ₄ ⁻	-0.40 ± 0.52 (3)	
TlCl ₄ ⁻	-0.05 ± 0.01 (2)	
AuCl ₄ ⁻	-0.03 ± 0.40 (3)	
SbCl ₆ ⁻	-0.10 ± 0.14 (2)	
InBr ₄ ⁻	-0.52 ± 0.64 (2)	
AuBr ₄ ⁻	0.80 ± 0.52 (3)	
TlBr ₄ ⁻	0.20 ± 0.31 (2)	
BiI ₄ ⁻	-0.91 ± 1.24 (4)	
PdCl ₄ ²⁻		-2.23 ± 0.19 (2)
PtCl ₆ ²⁻		-2.47 ± 0.10 (2)
PdBr ₄ ²⁻		-1.69 ± 0.11 (2)

¹⁾ Mean value ± standard deviation. The figures in parentheses are the numbers of measurements.

Table 13 Slopes of the plots of log K_{ex} vs. carbon number of the quaternary ammonium ion

Cation	Anion	Slope
1:1 ion associates		
Group I	CuCl ₂ ⁻	0.61
	GaCl ₄ ⁻	0.69
	TlCl ₄ ⁻	0.59
	AuCl ₄ ⁻	0.53
	SbCl ₆ ⁻	0.64
	InBr ₄ ⁻	0.90
	AuBr ₄ ⁻	0.82
	TlBr ₄ ⁻	0.47
	BiI ₄ ⁻	0.54
		Mean 0.64
Group II	CuCl ₂ ⁻	0.58
	GaCl ₄ ⁻	0.75
	TlCl ₄ ⁻	0.62
	AuCl ₄ ⁻	0.54
	SbCl ₆ ⁻	0.57
	InBr ₄ ⁻	0.85
	AuBr ₄ ⁻	0.51
	TlBr ₄ ⁻	0.73
	BiI ₄ ⁻	0.40
		Mean 0.62
1:2 ion associates		
Group I	PdCl ₄ ²⁻	1.18
	PtCl ₆ ²⁻	1.18
	PdBr ₄ ²⁻	1.26
	PdI ₄ ²⁻	1.20
	Mean 1.21	
Group II	PdCl ₄ ²⁻	1.12
	PtCl ₆ ²⁻	1.34
	PdBr ₄ ²⁻	1.34
	Mean 1.27	

式(21)における C 値, A 値は, 式(19)での C 値, A 値と同様に評価された。1:2 イオン会合体におけるアルキルトリメチルアンモニウムイオンとテトラアルキルアンモニウムイオンに関する C 値は, それぞれ式(22), (23) から求めることができる。

$$C = 0.60n \quad (22)$$

$$C = 0.63n + b \quad (23)$$

ここで、式(22)における0.60と式(23)における0.63は抽出定数 ($\log K_{ex}$) に及ぼす Q^+ の炭素1個当たり (メチレン基) の寄与分である。 b 値は Q^+ に関する定数であり、各二価の金属ハロゲノ錯陰イオンについて、Table 5の $\log K_{ex}$ 値、Table 11の A 値、式(23)から求められた。結果をTable 12に示す。Table 5の $\log K_{ex}$ 値、式(21)、(22)から求められた各二価の金属ハロゲノ錯陰イオンについての A 値をTable 11に示す。この A 値は金属ハロゲノ錯陰イオンの抽出性を反映しており、値が大きいほど抽出性が大きいことを示している。求められた A 値から、金属ハロゲノ錯陰イオンの抽出性は $1:1$ イオン会合体において、 $CuCl_2^- < InBr_4^- < TiCl_4^- < GaCl_4^- < AuCl_4^- < AuBr_4^- < SbCl_6^- < BiI_4^- < TiBr_4^-$ 、 $1:2$ イオン会合体において、 $PdCl_4^{2-} < PtCl_6^{2-} < PdBr_4^{2-} < PdI_4^{2-}$ の順であること

が明らかとなった。 $1:1$ イオン会合体における金属ハロゲノ錯陰イオンの抽出性について、 $TiCl_4^-$ と $GaCl_4^-$ の順

Table 14 Values of C for dye cations

Cation	C ^{a)}
Methylene Blue	8.16
Azo-dye cations(R-AD ⁺) [†]	
R = CH ₃ - (CH ₃ - AD ⁺)	8.21
= C ₂ H ₅ - (C ₂ H ₅ - AD ⁺)	8.85
= C ₃ H ₇ - (C ₃ H ₇ - AD ⁺)	9.39
= C ₄ H ₉ - (C ₄ H ₉ - AD ⁺)	9.97
Triphenylmethane dye cations	
Ethyl Violet	14.31
Brilliant Green	13.14
Hofmann's Violet	12.54
Crystal Violet	11.95
Malachite Green	11.20
New Fuchsin	8.63
Para Roseaniline	6.69

[†] 4-(4-Diethylaminophenylazo)-*N*-alkylpyridinium cation.
a) ref.4.

Table 15 Methods for determination of metal based on extraction of ion-associate of metal-halogeno complex anion with hydrophobic cation

Metal	X ⁻	Metal-X ⁻ complex	Pairing ion	Extracting solvent	Reference data
Te(IV)	Br ⁻	TeBr ₆ ²⁻	Zeph ⁺	1,2-Dichloroethane	(ref.25), 442 nm
Cu(I)	I ⁻	CuI ₂ ⁻	MEP ⁺ a)	Chlorobenzene	(ref.28), 575 nm, ϵ : $5.7 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, reagent blank: 0.153Abs
	Br ⁻	CuBr ₂ ⁻	PEP ⁺ b)	Chlorobenzene	(ref.28), 575 nm, ϵ : $6.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, reagent blank: 0.111Abs
			CV ⁺ c)	Benzene	(ref.37), 100 ml of sample solution containing up to $7.5 \times 10^{-7} \text{ M}$ copper, 5 ml of benzene, 608 nm, ϵ : $8.2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	Cl ⁻	CuCl ₂ ⁻	EV ⁺ d)	Toluene	(ref.42), Determination range Aqueous volume/ml ppm 10 ~0.90 30 ~0.22 110 ~0.04 612 nm, ϵ : $9.65 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Application to sample, Steel (ref.43), Stainless steel (ref.43), Aluminium alloys (ref.43), River water (ref.44), Tap water (ref.44), Sea water (ref.44)
Tl(III)	Br ⁻	TlBr ₄ ⁻	MB ⁺ e)	Chlorobenzene	(ref.21), 658 nm
Au(III)	Cl ⁻	AuCl ₄ ⁻	TBA ⁺	Chloroform	(ref.20), 321 nm
			TAA ⁺	Chloroform	(ref.20), 321 nm, Volume(aqueous: organic = 20 : 1) Determination range: $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ M}$
	Br ⁻	AuBr ₄ ⁻	TBA ⁺	Benzene	(ref.20), 324 nm
			TBA ⁺	Chloroform	(ref.20), 400 nm, Volume(aqueous: organic = 20 : 1) Determination range: $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ M}$
Sb(V)	Cl ⁻	SbCl ₆ ⁻	DDTMA ⁺ RB ⁺ f)	Chlorobenzene Benzene	(ref.20), 402 nm (ref.26), DDTMA ⁺ · SbCl ₆ ⁻ → Benzene extraction, [Exchange extraction] RB ⁺ · SbCl ₆ ⁻ → Benzene extraction, 564 nm
Bi(III)	I ⁻	BiI ₄ ⁻	TDTMA ⁺	1,2-Dichloroethane	(ref.19), 490 nm, Volume(aqueous: organic = 20 : 1) Determination range: $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ M}$
Pd(II)	I ⁻	PdI ₄ ²⁻	OTMA ⁺	Chloroform	(ref.18), 407 nm, Volume(aqueous: organic = 10 : 1), ϵ : $1.0 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Pt(IV)	Cl ⁻	PtCl ₆ ²⁻	TAA ⁺	Chloroform	(ref.23), 269 nm, Volume(aqueous: organic = 10 : 1), Determination range: $\sim 4.1 \times 10^{-6} \text{ M}$

a) 4-(4-Diethylaminophenylazo)-*N*-methylpyridinium cation, b) 4-(4-Diethylaminophenylazo)-*N*-propyl pyridinium cation, c) Crystal Violet, d) Ethyl Violet, e) Methylene Blue, f) Rhodamine B

序が(3・3・2)における結果と逆転しているが, 両者の抽出性には大差がなくあまり問題ではない。これは上記の式(18), (19)の仮定に基づくものである。

吸光光度分析においてよく用いられる陽イオン染料のC値をTable 14に示す。C値とA値を知れば, 式(18)~(23)より容易に $\log K_{ex}$ を求め, 新しい抽出系の評価をすることができる。Table 5には $\log K_{ex}$ の実測値と計算値を示す。両者は大体一致していることが分かる。Table 11, 12, 14の数値は水-CF系のものであるが, Table 10又はFig. 13(A)の關係を用いてほかの抽出系へ換算することができる。

3・5 金属ハロゲノ錯陰イオンと疎水性陽イオンとのイオン会合抽出を利用する金属の分離・定量法の開発

金属ハロゲノ錯陰イオンと Q^+ とのイオン会合抽出における抽出平衡データに基づいて, 金属ハロゲノ錯陰イオンのイオン会合抽出を利用する金属の定量法を開発した。それらの方法をTable 15に示す。抽出/吸光光度法では, 抽出濃縮倍率を上げることにより, 測定感度を向上させることができる。イオン会合抽出/吸光光度法には二通りの方法がある。一つは対陽イオンに Q^+ を用い, 金属ハロゲノ錯陰イオン自身の光吸収を利用する直接法であり, もう一つは金属ハロゲノ錯陰イオンの対イオンに染料陽イオンを用い, 染料陽イオンの光吸収を利用する間接法である。前者は試薬空試験値の増大はほとんど見られないが, 測定感度は金属ハロゲノ錯陰イオンのモル吸光係数に依存する。後者では実験条件によっては試薬空試験値が増大する場合もあるが, モル吸光係数の大きい染料を用いることにより測定感度の大幅な増大が期待できる。例えば, Table 14の染料陽イオンとTable 10の抽出溶媒の組み合わせの中から, 微量銅の定量法として可能性のある抽出系を選択し, 実際にそれらの良否を確認したところ, 感度と試薬から試験値の点から $CuBr_2^-$ とクリスタルバイオレット陽イオンを用いるCl-B抽出法が最良であると判断した。また, 原子吸光法等の前処理法としても有用である。金属ハロゲノ錯陰イオンと疎水性陽イオンとのイオン会合抽出を利用するより良い金属の分離・定量法を開発する上で, 3・4で示した抽出定数の推算法は有用である。

しかし, 現在は有機溶媒の人の健康に及ぼす悪影響並びに環境汚染から, 有機溶媒の使用は敬遠され, 制限されてきている。したがって, 抽出/吸光光度法においても, 低毒性の有機溶媒への転換が重要となってくるが, 本研究のデータ及び考察は新しい抽出溶媒選択のための有用な知見を与える。更に有機溶媒を使用しない水溶液反応を利用する分析法, 固相抽出法等の開発が望まれるが, 本研究の抽出平衡データは有用な基礎的知見となる。

これまでに金属ハロゲノ錯体のイオン会合抽出を利用するより良い金属の定量法を開発してきた。1980年代には, イオン会合抽出の平衡論的研究が行われ, それらを基に新しい分離・分析法の開発設計指針が示された。しかし, 疎水性相互作用に基づくイオン会合抽出挙動についてより深く理解するためには, 更にこれらの抽出平衡論的研究が重要であると考えられる。

文 献

- 1) A. Leo, C. Hanch, D. Elkins: *Chem. Rev.*, **71**, 525 (1971).
- 2) 構造活性相関懇話会編: “薬物の構造活性相関”, 化学の領域増刊 122号, p. 96 (1979), (南江堂).
- 3) 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 31 (1984).
- 4) 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 147 (1989).
- 5) 本水昌二: “最新の分離・精製・検出法”, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 中村 洋監修, p. 147 (1997), (エヌ・ディーエス).
- 6) 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 151 (1999).
- 7) I. Tsukahara, T. Yamamoto: *Talanta*, **28**, 585 (1981).
- 8) M. Vijayakumar, T. V. Ramakrishna, G. Aravamudan: *Talanta*, **26**, 323 (1979).
- 9) A. G. Fogg, C. Burgess, D. T. Burns: *Analyst* (London), **98**, 347 (1973).
- 10) 鈴木俊雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **14**, 130 (1965).
- 11) 鈴木俊雄, 諏訪部正人, 澤田 清, 白井文雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 757 (1983).
- 12) Z. Gregorowicz, J. Ciba, B. Kowalczyk: *Talanta*, **28**, 805 (1981).
- 13) M. Sager, G. Toelg: *Mikrochim. Acta*, **1982**, 231.
- 14) 鈴木俊雄, 外林 武: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **12**, 910 (1963).
- 15) 鈴木俊雄, 外林 武: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **14**, 420 (1965).
- 16) 松尾 力, 船田俊佑, 小出博行, 鈴木幹夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **13**, 763 (1964).
- 17) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Talanta*, **36**, 561 (1989).
- 18) K. Yamamoto, T. Fujibayashi, S. Motomizu: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **10**, 459 (1992).
- 19) K. Yamamoto, M. Endo: *Anal. Sci.*, **10**, 755 (1994).
- 20) K. Yamamoto, S. Inada: *Anal. Sci.*, **11**, 643 (1995).
- 21) K. Yamamoto, M. Endo: *Anal. Sci.*, **12**, 739 (1996).
- 22) K. Yamamoto, A. Matsumoto: *Talanta*, **44**, 2145 (1997).
- 23) K. Yamamoto, S. Katoh: *Talanta*, **43**, 61 (1996).
- 24) K. Yamamoto, K. Adachi: *Talanta*, **47**, 1065 (1998).
- 25) K. Yamamoto, N. Katoh: *Anal. Sci.*, **15**, 1013 (1999).
- 26) K. Yamamoto, T. Shimakawa: *Anal. Sci.*, **16**, 641 (2000).
- 27) 本水昌二, 浜田正一, 桐栄恭二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 648 (1983).
- 28) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **5**, 195 (1989).
- 29) 笠原一世, 大垣順久, 松井薫子, 加納和仁, 田口茂, 後藤克己: 日本化学会誌, **1986**, 894.

- 30) 松永英之, 四ツ柳隆夫: 日本化学会誌, **1982**, 785.
31) R. Modin, G. Schill: *Acta Pharm. Suecica*, **7**, 585 (1970).
32) G. Schill: *Acta Pharm. Suecica*, **2**, 13 (1965).
33) K. O. Borg, D. Westerlund: *Z. Anal. Chem.*, **252**, 275 (1970).
34) B.-A. Persson, S. Eksborg: *Acta Pharm. Suecica*, **7**, 353 (1970).
35) S. Motomizu, S. Fujiwara, K. Toei: *Anal. Chim. Acta*, **128**, 185 (1981).
36) 本水昌二, 藤原章弘, 桐栄恭二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 91 (1983).
37) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **5**, 745 (1989).
38) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann: *Liebigs. Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).
39) J. A. Riddick, W. B. Bunger: "*Organic solvent*", (1970), (Wiley-Interscience, New York).
40) "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", 62nd ed., Edited by R. C. Weast, C-700 (1981), (CRC Press Inc., Boca Raton).
41) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Talanta*, **38**, 477 (1991).
42) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Analyst* (London), **112**, 1011 (1987).
43) 山本幸市, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 343 (1987).
44) K. Yamamoto, T. Kumamaru: *Anal. Sci.*, **11**, 307 (1995).

要 旨

第四級アンモニウムイオンを対イオンとする一価、二価金属ハロゲン錯陰イオンのイオン会合抽出挙動を把握し、分離・分析的応用を図るために、炭素数及び形状の異なる第四級アンモニウム陽イオンを用いて、水-各種抽出溶媒 {1,2-ジクロロエタン, クロロホルム (CF), クロロベンゼン (Cl-B), ベンゼン (B), トルエン (T) 及び四塩化炭素 (CTC)} 系での抽出定数を求めた。得られた抽出定数から次の知見を得た。(1) 配位子の抽出性に及ぼす影響: 配位子が Cl^- , Br^- , I^- と変わるにつれ、この順に抽出性は良くなる。(2) 配位子数の影響: 配位子数が多くなるに従い、抽出性も良くなる。(3) 中心金属の影響: 配位子数が同じ場合には、抽出性はほぼ中心金属イオンの大きさの順となる。(4) 金属錯陰イオンの電荷の影響: 一般に二価陰イオンよりも一価陰イオンのほうが抽出されやすい。(5) 対陽イオンのアルキル鎖のメチレン基の寄与: メチレン基一つ当たり、大体 0.4~0.8 の抽出定数 ($\log K_{ex}$) の増大となる。(6) 抽出溶媒の影響: 抽出溶媒の抽出能は次の順となる: $\text{CTC} < \text{T} < \text{B} < \text{Cl-B} < \text{CF}$ 。(7) 金属ハロゲン錯陰イオンの配位子の違いによる抽出定数の差 ($\Delta \log K_{ex}$) は溶媒によらず、ほぼ一定である。これらの知見を基に、金属ハロゲン錯陰イオンと疎水性陽イオンとのイオン会合抽出を利用する幾つかの金属の分離・定量法を開発した。