

ノ ー ト

ヘキサン希釈によるメチルイソブチル
ケトンからの水銀(II) ヨウ化物, タリ
ウム(III) 塩化物金属錯体の逆抽出

関根達也, 栗原信治, 増井直人*

(1975年4月1日受理)

1 緒 言

メチルイソブチルケトン (俗称 MIBK) を用いて, 水溶液中の金属イオンをハロゲン化物, チオシアン酸塩, 硝酸塩などの錯体として溶媒抽出する方法は, 各種金属イオンの分離精製法として広く用いられている. このように抽出された有機相中の金属イオンを逆抽出して, 更に次の操作を行う場合には通常, 問題の金属がその中から MIBK 中に抽出され難い水溶液を選ぶ. しかしながら, このような水相中では時によっては金属イオンが加水分解したり, 器壁に吸着されたりするなどの不都合なこともあり, 又錯形成リガンドがヨウ化物, チオシアン酸, 硝酸イオンのように酸の形で¹⁾, あるいは共存する他のイオンとの塩の形で MIBK によって抽出されやすい場合には, これら共抽出されたリガンドも又逆抽出されて期待される水相の条件が満たされず, 問題の金属イオンの逆抽出が妨害され, 水相を何回も取り替えては操作を繰り返さねばならぬこともある.

著者らは, 極性で溶媒和性の純溶媒を無極性溶媒で希釈することにより, 金属錯体の抽出が極端に低下する現象を逆抽出に応用しようと考え, 二つの抽出系を例にとって実験を行った. その結果この方法が有効であることを結論した.

2 実 験

実験はすべて 298K で行った. 水銀(II) ヨウ化物の実験は既に報告した²⁾ ²⁰³Hg トレーサーを用いる方法²⁾によった. タリウム(III) 塩化物の実験はこれも既に報告したインジウム(III) の実験³⁾ に準じて行った. この場合タリウム(III) の定量は塩化物錯陰イオンの形でマラ

カイトグリーンとともに, ベンゼン中に抽出して 635nm の吸光度を測定して行った⁴⁾. 逆抽出の実験では, 金属錯体をこれらのリガンドのナトリウム塩の溶液から抽出した MIBK の 2cm³ を共せん付き遠沈管に取り, これに色々な量のヘキサンを加え, 更に 5cm³ の水溶液を加えて十分に振り混ぜてから, 両者の一定量を取りその中の金属イオンを上記の方法で定量し, 分配比を求めた.

3 結果と考察

金属イオンMの分配比は次のように定義する.

$$D = [M]_{\text{org. total}} / [M]_{\text{total}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで org は有機相を, 添字なしは水相を, 又 total はその金属イオンのすべての錯形成状態のものの総和を示す.

Fig. 1 にイオン強度 0.5 mol dm⁻³ の水溶液中の水銀(II)²⁾ をヨウ化物錯体として, あるいは 1 mol dm⁻³ の水溶液中のタリウム(III) を塩化物錯体として MIBK 中に抽出したときの分配比を示した. 水銀(II) のヨウ化物錯体は既に報告したように, 又タリウム(III) の塩化物錯体はリン酸トリブチルのヘキサン溶液への抽出曲線⁴⁾ から判断したところによれば, リガンド濃度の高い領域では中性錯体としてよりも, HgI₃⁻, HgI₄²⁻, あるいは TlCl₄⁻ 型錯陰イオンとナトリウムイオンとのイオ

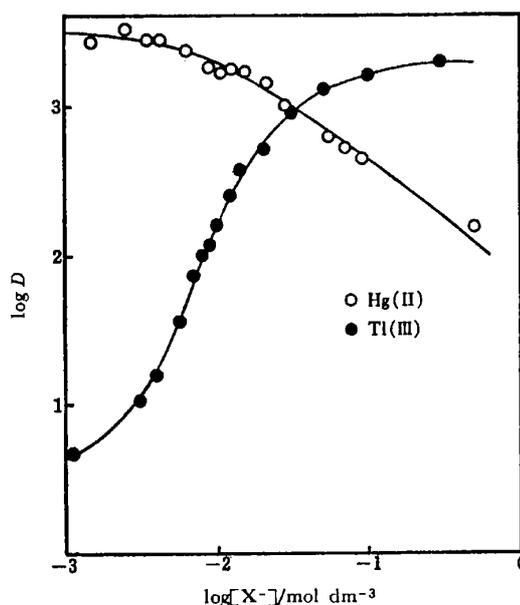


Fig. 1 MIBK extraction of mercury(II) iodide (ionic strength 0.5 mol dm⁻³) and thallium(III) chloride (ionic strength 1 mol dm⁻³) as a function of halide ion (X⁻) concentration

* 東京理科大学理学部化学科 : 東京都新宿区神楽坂 1-3

ン対として抽出されている。又、水相中でもこれらの金属は錯陰イオンとして例えば金属濃度の低い場合でも極めて安定に溶存している。

なお別に行った四塩化炭素、ベンゼンなどを希釈剤とした実験では、少なくともこれらの系では効率の良い逆抽出にはヘキサンが最も優れていることが判明した。

MIBK をヘキサンの希釈したときのこれら金属イオンの高いリガンド濃度の水相への逆抽出の例として、水銀(II)の系ではリガンド濃度が 0.1 mol dm^{-3} 、タリウム(III)の系では 0.3 mol dm^{-3} における分配比を Table 1 に与える。

Table 1 Back extraction of Hg(II) iodide and Tl(III) chloride complex from MIBK by its dilution with hexane

	$R_v^{a)}$	Organic phase {MIBK : Hexane (by volume)}					
		1:0	1:0.5	1:1	1:2	1:3	1:7
Hg(II) ^{b)}	$\{\log D^d)\}$	2.58	1.60	0.42	-0.90	-1.53	-1.80
	$\{E_b\%^{e)}\}$	0.26	1.7	16	71	90	89
Tl(III) ^{c)}	$\{\log D^d)\}$	3.33	2.14	0.56	-1.14	-1.69	-2.18
	$\{E_b\%^{e)}\}$	0.05	0.48	12	81	93	95

a) v_{org}/v ; b) Aqueous phase: $[I^-]=0.1 \text{ mol dm}^{-3}$; c) Aqueous phase: $[Cl^-]=0.3 \text{ mol dm}^{-3}$; d) Eqn. 1; e) Eqn. 2

いずれも希釈による分配比の低下は極めて顕著で、この種の系における抽出、特にイオン対の抽出が有機相の性質のわずかな変化によって大きく影響を受けることを示している。

逆抽出を効率良く行うには、分配比の相対的低下の割合よりも、その絶対値が低下することが必要である。更に両相の体積比の問題を考えなければならない。すなわち有機相を希釈すればその体積が増大し、もし逆抽出の水相の体積を一定とするならば、次の式から分かるように両相の体積比が変化して逆抽出の効率が低下する。従って、分析化学的な考察には次の逆抽出率 ($E_b\%$) に換算したほうが便利である。

$$E_b\% = \frac{[M]_{\text{total}} \times v \times 100}{[M]_{\text{org. total}} \times v_{\text{org}} + [M]_{\text{total}} \times v} \dots\dots\dots (2)$$

ここで v_{org} , v はそれぞれ有機相、水相の体積を表す。もし抽出を行った有機相とこれから逆抽出を行う水相の体積が等しいとき、水相の体積 v を一定とし有機相を MIBK の何倍かの体積のヘキサンで希釈していくと逆抽出率は、

$$E_b\% = \frac{[M]_{\text{total}} \times 100}{R_v [M]_{\text{org. total}} + [M]_{\text{total}}} = \frac{100}{R_v D + 1} \dots\dots\dots (3)$$

ここで R_v は逆抽出時の両相の体積比 (v_{org}/v) を表す。Table 1 には、得られた分配比を用いて式 (3) で計算した色々な希釈割合における逆抽出率をも与える。

Fig. 1 から分かるように、これら金属イオンのハロゲン化物溶液から MIBK への抽出は極めて効率が良く、多量の水相から少量の有機相への濃縮すら可能である。又、極めてリガンド濃度が低い領域でも金属イオンの分配比が高いことから、有機相中に共抽出されたハロゲン化水素酸あるいはハロゲン化ナトリウムが逆抽出時に水相に移って逆抽出の効率を悪くすることも著しい。しかし Table 1 に見られるように、金属錯体を抽出した有機相に、3倍量のヘキサンを加えることによって最初の有機相と同体積の水相へ 90% 以上が逆抽出され、これを更に 1 回繰り返せばほぼ定量的な逆抽出が可能となる。あるいは、逆抽出の水相の体積を小さくし回数を増加すればより効率は改善される。

以上はわずか 2 例についてのみ検討したに過ぎないが、MIBK などの溶媒和性極性溶媒による抽出では水素イオン、あるいはナトリウム、アンモニウムなどの共存陽イオンと、金属錯陰イオンとのイオン対の抽出が起こることが多く、同様な無極性溶媒による著しい希釈の効果が期待される。従って逆抽出時に水相中の微量金属の溶存状態が不安定で、吸着やコロイド化の現象を起したり、金属量がやや多く沈殿が生成したりして実験が円滑に行われない場合、このように十分安定な錯陰イオンとして存在しうる水相を用いることは有利であり、場合によってはそのまま陽イオン性の色素とともに第二の有機溶媒に抽出し比色定量できることも利点であろう。なお両者の沸点 (ヘキサン 342K, MIBK 389K) が異なることは、実験後廃液を蒸留してそれぞれの溶媒を回収することも容易であり、この面からも有利といえる。

(1975 年 4 月 4 日, 日本化学会第 32 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) T. Sekine, T. Fukushima, Y. Hasegawa: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 2638 (1970).
- 2) T. Sekine, T. Ishii: *ibid.*, **43**, 2422 (1970).
- 3) Y. Hasegawa, H. Takeuchi, T. Sekine: *ibid.*, **45**, 1388 (1972).
- 4) 関根達也, 栗原信治, 増井直人: 日本化学会第 32 春季年会講演予稿集, I, p. 620 (1975).

☆

Back-extraction of iodo-mercurate(II) and chlo-

rothallate(III) from methylisobutyl ketone diluted with hexane. Tatsuya SEKINE, Shinji KURIHARA and Naohito MASUI (Department of Chemistry, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

A method for the back-extraction of metal complexes in methylisobutyl ketone (MIBK) by its dilution with hexane is proposed on the basis of drastic decrease in the metal extraction into this solvent as a result of dilution with a nonpolar solvent.

Extraction and back-extraction of mercury(II) iodide and thallium(III) chloride complexes were demonstrated as examples. The metal ion was first extracted from the sodium halide solution into MIBK. Then a portion of this MIBK was diluted with a certain volume of hexane and was agitated with a solution of the same sodium halide. The distribution ratio of this back-extraction was calculated. The extraction was impaired very much by the dilution; dilution of one volume of MIBK with three volumes of hexane enabled back-extraction of more than 90% of the metal ion into one volume of the halide solution from which more than 99% of the metal ion was extracted into undiluted MIBK.

The statistical treatment of this back-extraction is given and the possibility of the use of this method for various metal ions is considered.

(Received Apr. 1, 1975)

Keywords

Back-extraction

Mercury(II)-iodide complexes

MIBK/hexane dilution

Thallium(III)-chloride complexes

インドロ- α -ピロンの生成による インドール-3-酢酸のけい光分析

山本大二郎, 塚田正道, 瀬川俊章*

(1975年5月1日受理)

1 緒 言

インドール-3-酢酸 (IAA) はトリフロロ酢酸 (TFA) の触媒作用によって無水酢酸と環化縮合し, インドロ-

α -ピロンを生ずる. Stoessl, Venis¹⁾はこの反応によって IAA のけい光分析を行ったが, 著者らはこの縮合触媒がルイス酸であることに着目し, 他のルイス酸による反応と比較し, 溶媒抽出操作を加えて検討した. その結果, IAA と無水カプロン酸を三フッ化ホウ素 (BTF) の触媒で縮合させ, これをアルコール系溶媒のうち *n*-ブタノールに抽出することによって, 更に強いけい光強度を得て微量の IAA のけい光分析が可能となった.

2 装置及び試薬

2.1 装 置

けい光スペクトルとけい光強度測定には, 日立製 EPS-3 型自記分光光度計に超高圧水銀ランプをつけた L-3 型けい光付属装置と励起光フィルター (東芝 KL-45 干渉膜フィルター) を用いた.

励起スペクトルとけい光強度測定には, 日立 EPU-2A 型光電光度計に 500W キセノンランプ付き G-1 型けい光付属装置を取り付けて用いた.

2.2 試 薬

IAA 標準溶液: IAA (メタノール-クロロホルムで再結晶) $6 \times 10^{-4}M$ の水溶液を調製し, 希釈して使用した.

無水酸: 無水酢酸, 無水プロピオン酸, 無水酪酸, 無水イソ酪酸, 無水カプロン酸 (以上特級).

酸塩化物: プロピオン酸クロライド, フェニルアセチルクロライド (以上 1 級).

酸触媒: BTF (エーテル化合物), TFA (以上 1 級), トリクロロ酢酸 (TCA), 無水塩化アルミニウム, 無水塩化第二鉄, 硫酸, 過塩素酸 (60%, w/v) (以上特級).

その他: 抽出溶媒, 反応停止液.

3 実験操作

IAA 水溶液 1 ml を試験管に取り, 五酸化リンの入った真空デシケーター中で減圧乾固した. これに無水酸又は酸塩化物と触媒との混合液 (1:1 v/v, 固体の場合は w/w) 0.5 ml を加え, 氷冷しながら 15 分間反応させた. 次に, 氷冷した停止液 5 ml を加えてから 5 ml の抽出溶媒に移し, 励起波長 440nm, けい光波長 500 nm (無水安息香酸を使用した場合は 520nm) で測定した. なお, このときの最大励起波長は 440nm, 最大けい光波長は 480nm であったが, 散乱光の影響を避けるために上記の波長を使用した.

4 結果及び考察

4.1 無水酸又は酸塩化物との組み合わせ

IAA と無水酸又は酸塩化物との混合液にルイス酸を触媒として反応させ, *n*-ブタノールに抽出し, Table 1

* 明治大学農学部農芸化学科: 神奈川県川崎市多摩区生田 5158