

ジチゾンによるモリブデン(V) の溶媒抽出

大橋弘三郎^①， 志々木雅子， 山本 勝巳*

(1980 年 8 月 2 日受理)

ジチゾンによるモリブデン(V)， $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ のリン酸トリブチル (TBP)，クロロホルム，ベンゼン及びクロロホルム-TBP への抽出について検討した。TBP への抽出では，pH 3.2 で $3.00 \times 10^{-4} \text{M}$ ジチゾン溶液により 1 回の抽出で， $1.01 \times 10^{-5} \text{M}$ のモリブデン(V) がほぼ完全に抽出される。クロロホルム及びベンゼンへの抽出の最適 pH はそれぞれ 3.4，2.6 で， $1.01 \times 10^{-5} \text{M}$ モリブデン(V) を $2.00 \times 10^{-3} \text{M}$ ジチゾンで抽出した場合，1 回の抽出でそれぞれ約 48%，80% の抽出率が得られた。クロロホルム及びベンゼンに抽出されるモリブデン(V)-ジチゾン錯体の組成は $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+} : \text{Dz}^- = 1 : 2$ と考えられる。ここで Dz^- はジチゾンのメルカプト基の水素イオンが解離した陰イオンを表す。クロロホルム-TBP 系では TBP の増加とともに抽出率が增大するのは TBP の協同効果によるものと思われる。クロロホルム-TBP 及び TBP へはモリブデン(V) は $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Dz})_2(\text{TBP})_2 \cdot 8 \text{TBP}$ として抽出されると推察される。

1 緒 言

モリブデンは生物体にとって重要な微量元素の一つであるとともに，工業化学的にも重要な触媒として多方面に利用されているが，モリブデンの吸光光度定量法に関する研究は，他の金属に比較して少ない。

金属イオンの抽出比色試薬として広く利用されているオキシシンを用いる 5 価¹⁾ 及び 6 価²⁾ モリブデンの吸光光度定量法について報告されている。前者のモリブデン(V)-オキシシン錯体はピリジンを含む水溶液に可溶性であることから，これを利用しモリブデン(V) を吸光光度定量している。この方法は後者のモリブデン(VI)-オキシシン錯体のクロロホルムによる抽出吸光光度法に比べて感度及び選択性の点で劣るが，水溶液中で定量できるのが利点である。オキシシンと比べて高感度な抽出比色試薬であるジチゾンは従来モリブデン(VI) と反応しないとされている。同一金属イオンでも異なる酸化状態をとる場合抽出試薬に対する抽出挙動が互いに異なる例が幾つか見いだされている。例えば，4 価の白金やスズ，3 価のタリウムは，2 価の白金やスズ，1 価のタリウムとは異なりジチゾンでは抽出されない³⁾。従って，種々の酸化状態をとりうるモリブデンの酸化状態を考慮しジチゾンによる抽出反応を検討することは意義あることと思われる。本研究では，5 価のモリブデンをジチゾンで TBP，クロロホルム，ベンゼン及びクロロホルム-TBP

へ抽出する際の抽出条件及び抽出される錯体の組成について検討した。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度及び吸収スペクトルの測定には EPS-3 型日立自記分光光度計，モリブデンの定量には日立 170-30 型原子吸光光度計を用いた。測定条件は本装置の取扱説明書に準じた。溶液の pH は，過塩素酸及び水酸化ナトリウム溶液を用いて調節した。pH の測定には日立堀場 M-5 型ガラス電極 pH メーターを用いた。溶液の振り混ぜには，イワキ KM 型シェーカーを使用した。

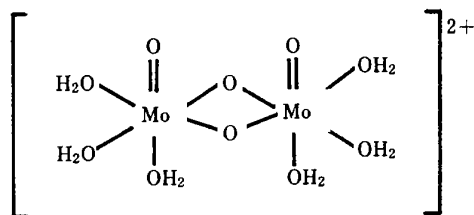
2.2 試 薬

モリブデン(V) ($\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$) 溶液：文献⁴⁾ に記載されている方法に従って $[\text{PyH}]_2[\text{MoOCl}_5]$ 錯体 (PyH はプロトン化したピリジンを表す) を合成単離し，これを過塩素酸に溶解し陽イオン交換樹脂で溶離したものを使用した。モリブデン(V) の濃度は 384 nm におけるモル吸光係数 ($103 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を用いて決定した。2.0 M 過塩素酸に溶解したものを冷蔵庫に保存すると 2 か月以上も安定である。使用の都度，保存溶液を希釈して用いた。溶離したモリブデン(V) は複核， $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ として存在し Fig. 1 に示す構造をとるものとされている⁵⁾。

ジチゾン：関東化学製試薬をクロロホルムより再結晶したものを使用した。濃度は使用の都度クロロホルムに溶解し，605 nm における吸光度と既知のモル吸光係数⁶⁾ ($4.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) により決定した。

クロロホルム，TBP 及びベンゼンは関東化学製特級

* 茨城大学理学部化学教室：茨城県水戸市文京 2-1

Fig. 1 The structure of $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$

試薬を蒸留したものを使用した。

その他の試薬はすべて特級試薬を使用した。

2.3 抽出操作

アルミはくでおおった分液漏斗 (100 ml) に pH を調節した $2.20 \times 10^{-5} \text{ M}$ モリブデン(V) ($\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$) 溶液を 20 ml 及び有機溶媒に溶解した $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ジチゾン溶液を 20 ml それぞれ採取し、振り混ぜ機で 10 分間振り混ぜる。静置し両相を分離した後水相の pH を測定した。残存する水相中のモリブデン濃度を原子吸光度法により決定し、モリブデン(V)-ジチゾン錯体の抽出率及び分配比を求めた。種々のモリブデン(V) 濃度及びジチゾン濃度についても同様の操作を行った。有機溶媒はすべて抽出操作を行う前に pH 8 で塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を用いて処理したものを使用した⁶⁾。

3 結果と考察

3.1 モリブデン(V)-ジチゾン錯体の吸収スペクトル

2.3 で述べた抽出操作に従って、 $1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ モリブデン(V) 溶液を $5.78 \times 10^{-5} \text{ M}$ ジチゾンの TBP 溶液で振り混ぜ有機相中の抽出種の吸収スペクトルを Fig. 2, (A) に示す。同濃度のジチゾンの TBP 溶液の吸収スペクトル (B) とは全く異なることからモリブデン(V) はモリブデン(V)-ジチゾン錯体として抽出されると推察される。(A) には未反応のジチゾンの吸収を若干含んでいるものと思われる。抽出された錯体は青紫色を呈し、室温で 10 時間以上は安定である。TBP 以外の有機溶媒にはモリブデン(V)-ジチゾン錯体は抽出され難く、高濃度のジチゾンを用いなければモリブデン(V)-ジチゾン錯体は抽出されない。従って、高濃度のジチゾンを用いた場合にはジチゾンの吸収が強いので錯体の吸収スペクトルは得られなかった。

3.2 モリブデン(V)-ジチゾン錯体の TBP への抽出

モリブデン(V) のジチゾンによる TBP への抽出を検討する前に、TBP だけによるモリブデン(V) の抽出について検討したところ、pH 3.2 で 7 回の繰り返し実験で

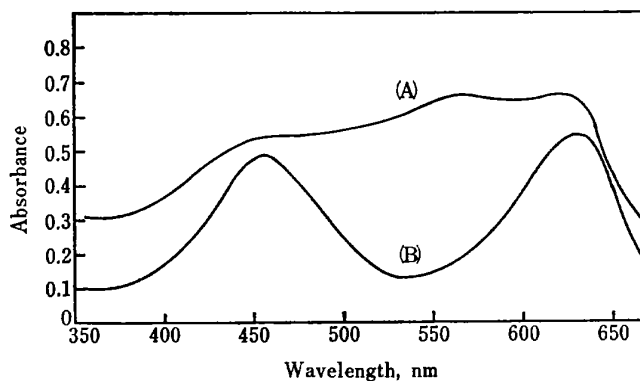
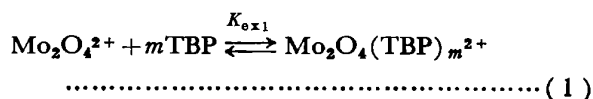


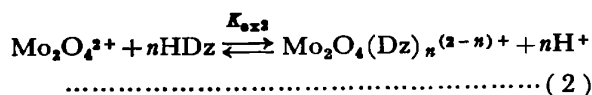
Fig. 2 The absorption spectra of the extracted molybdenum(V)-dithizone complex and dithizone in tributylphosphate

(A) The spectrum of molybdenum(V)-dithizone complex extracted with $5.78 \times 10^{-5} \text{ M}$ dithizone at $1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, reference solution: tributylphosphate; (B) The spectrum of $5.78 \times 10^{-5} \text{ M}$ dithizone, reference solution: tributylphosphate

平均 35 % の抽出率が得られた。抽出する前のモリブデン(V) 溶液の pH を 2~4 に調節しても、抽出後の pH はほぼ 3.2 と一定である。後述するが、pH の変化についてはジチゾンでモリブデン(V) を TBP に抽出する場合にも同様の結果が得られた。モリブデン(V) の TBP による抽出への過塩素酸イオンの影響について $6.00 \times 10^{-3} \text{ M} \sim 1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ の範囲で検討したが全く影響が認められなかった。金属イオンは過塩素酸溶液から TBP に抽出されることが見いだされている。溶媒和された金属イオンと過塩素酸イオンとがイオン対となって抽出されるものと考えられているが⁷⁾、今のところモリブデン(V) の TBP による抽出機構の詳細は明らかではない。モリブデン(VI) はジチゾンにより抽出されないとされているが、本研究で更に詳しく検討し、抽出されないことを確かめた。

pH 3.2 で $1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ モリブデン(V) を種々の濃度のジチゾンで TBP への抽出を検討したところ、 $3.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以上のジチゾンではモリブデン(V) はほぼ 100 % 抽出される。次に抽出されるモリブデン(V)-ジチゾン錯体の組成について検討した。もしジチゾン存在下でモリブデン(V) がモリブデン(V)-ジチゾン錯体及びモリブデン(V)-TBP 錯体として抽出されるならモリブデン(V) の抽出反応は式 (1) 及び式 (2) のように表され、それぞれの反応の抽出定数は式 (3) 及び式 (4) となる。





$$K_{\text{ex}1} = \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{TBP})_m^{2+}]_o}{[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}]_w [\text{TBP}]_o^m} \quad (3)$$

$$K_{\text{ex}2} = \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Dz})_n^{(2-n)+}]_o [\text{H}^+]_w^n}{[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}]_w [\text{HDz}]_o^n} \quad (4)$$

ここで添字 w, o はそれぞれ水相及び有機相を表す。モリブデン(V) の分配比は式 (5) で表される。

$$D = \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{TBP})_m^{2+}]_o + [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Dz})_n^{(2-n)+}]_o}{[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}]_w} \quad (5)$$

式 (3) 及び式 (4) を式 (5) に代入すると式 (6) が得られる。

$$D = K_{\text{ex}1} [\text{TBP}]_o^m + K_{\text{ex}2} [\text{HDz}]_o^n [\text{H}^+]_w^{-n} \quad (6)$$

$\log D$ と $\log[\text{HDz}]$ との関係を調べたところ傾斜比が 1 の直線が得られた。抽出条件下ではモリブデン(V) は単核に分解せず複核 ($\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$) として存在していると推察されることから抽出される錯体の組成は $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+} : \text{Dz}^- = 1 : 2$ と考えられる。ジチゾンのモリブデン(V) への配位のしかたとして二座配位 (窒素と硫黄あるいは窒素と窒素原子) と三座配位 (2 個の窒素と硫黄原子) の二とおりが考えられる。後述するように、配位能力を持つ TBP に比べて不活性なクロロホルムやベンゼンなどの有機溶媒にはモリブデン(V) はジチゾンで抽出されにくいという事実から推察すると、TBP 抽出系の錯体には中心モリブデン(V) に TBP が配位しているものと思われる。TBP の配位の可能性及び Fig. 1 に示すようにモリブデン(V) の配位数は 6 で配位した酸素を有することから推察すると、ジチゾンは三座配位子としてではなく二座配位子として配位している可能性が大きいように思われる。 $\text{Ni}(\text{Dz})_2^{8)}$, $\text{Hg}(\text{Dz})_2^{9)}$ 及び $\text{Zn}(\text{Dz})_2^{10)11)}$ などの多くのジチゾン錯体では、ジチゾンは窒素と硫黄原子を配位原子とする二座配位子として配位している。アルカリ性溶液から抽出される銅(II) のエノール型ジチゾン錯体では、ジチゾンは三座配位子として配位していると古くは考えられてきたが、立体的に考えて三座配位子として配位している可能性はないとされている¹²⁾。窒素原子は硬い塩基、硫黄原子は軟らかい塩基の性質を示し、一般に窒素原子のような硬い塩基の性質を示す配位子は軟らかい金属イオンより硬い金属イオンと、より安定な錯体を形成すると言われている¹³⁾¹⁴⁾。モリブデン(V) は硬い酸¹⁵⁾ に分類されていることからジチゾンは 2 個の窒素原子で配位すると予想されるが、メルカプト

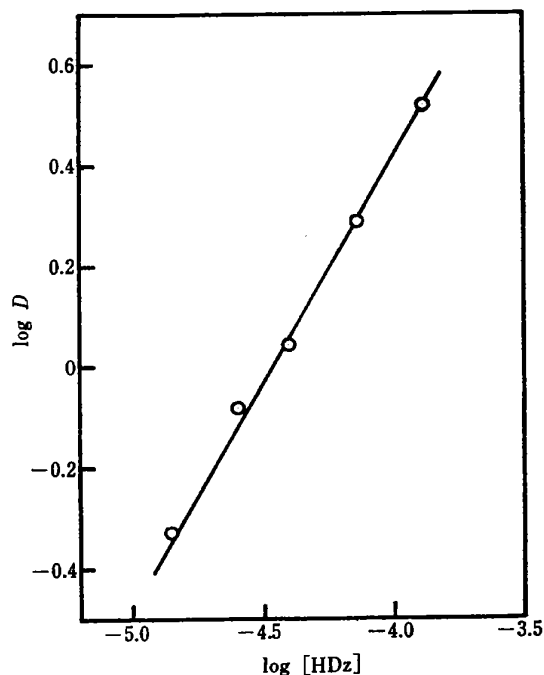


Fig. 3 The relationship between $\log D$ and $\log[\text{HDz}]$

$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+} : 1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH} : 3.2$; in tributylphosphate

基を有するシステインは硫黄原子を配位原子としてモリブデン(V) に配位する事実¹⁶⁾、及び多くのジチゾン錯体ではジチゾンは窒素と硫黄原子で配位していることから推察すると、モリブデン(V) にジチゾンは窒素と硫黄原子で配位している可能性が大きいように思われる。

3.3 モリブデン(V)-ジチゾン錯体のクロロホルムへの抽出

Fig. 4 に $1.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ モリブデン(V) の $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ジチゾンによるクロロホルムへの抽出の抽出率と pH との関係を示した。pH 3.4 で最大の抽出率 (48 %) が得られ、pH 3.4 以上では pH の増大とともに抽出率が減少する。数回の繰り返し抽出では pH 3.4 でほぼ 100 % 抽出される。pH が高くなるにつれて抽出率が低くなる原因として、モリブデン(V) からモリブデン(VI) への酸化が考えられるが、繰り返し抽出操作を行った場合、その都度ほぼ同じ程度の抽出率で抽出されることから推察するとむしろ抽出されにくい錯体の生成によるのではないと思われる。次にクロロホルムに抽出される錯体の組成を決定するためモリブデン(V) 濃度を $2.20 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH を 2.6 と一定にしジチゾン濃度を $(2.00 \times 10^{-4} \sim 1.00 \times 10^{-2}) \text{ M}$ の範囲で種々に変化させ $\log D$ と $\log[\text{HDz}]$ との関係を調べたところ、傾斜比がほぼ 1 であることから、溶媒として TBP を用いた

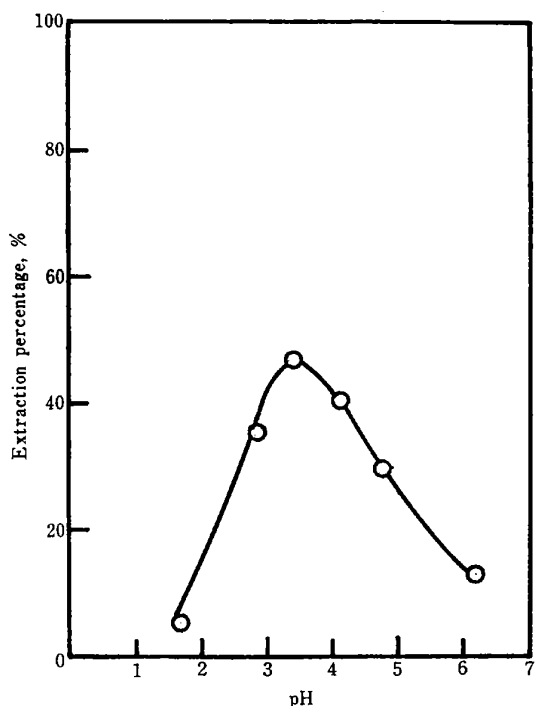


Fig. 4 Effect of pH on the extraction of molybdenum(V) in chloroform

$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$: 1.01×10^{-5} M; HDz : 2.00×10^{-3} M

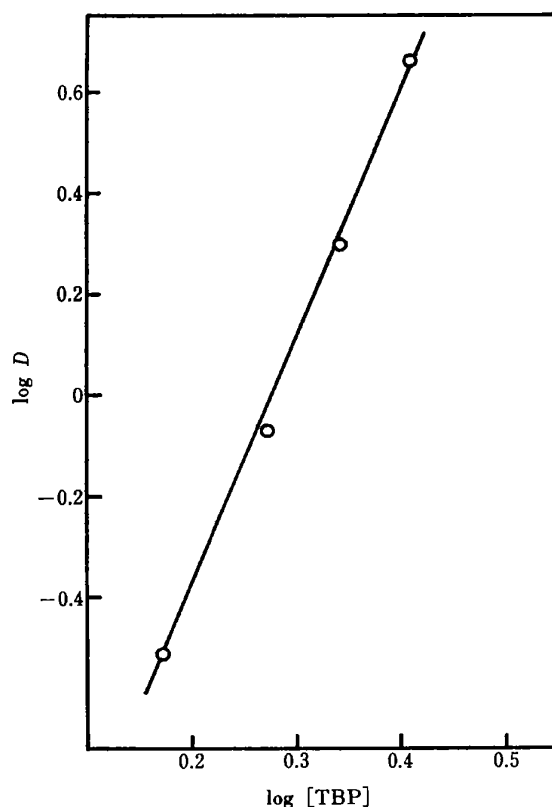


Fig. 5 The relationship between $\log D$ and $\log [\text{TBP}]$

$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$: 5.61×10^{-5} M; HDz : 2.00×10^{-3} M; pH: 2.6; in chloroform-tributylphosphate

場合と同じく抽出される錯体は $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$: $\text{Dz}^- = 1:2$ の組成を持つと考えられる。なお、モリブデン(V) はジチゾンが存在しない場合はクロロホルムには抽出されない。

3.4 モリブデン(V)-ジチゾン錯体のクロロホルム-TBP への抽出

TBP は配位能力を有する活性な溶媒である。上述したようにモリブデン(V) がジチゾンによりクロロホルムより TBP 相に抽出されやすいのは、モリブデン(V)-ジチゾン錯体の中心モリブデン(V) への TBP の配位に基づく協同効果によるものと考えられる。従って、モリブデン(V)-ジチゾン錯体に配位している TBP 分子の数を調べるため、配位不活性なクロロホルムと活性な TBP との混合溶媒系でのモリブデン(V) の抽出について検討した。モリブデン(V) 及びジチゾン濃度をそれぞれ 5.61×10^{-5} M 及び 2.00×10^{-3} M, pH を 2.6 と一定にし、TBP の濃度を 1.48 M から 2.57 M まで種々に変化させ $\log D$ と $\log [\text{TBP}]$ との関係を示したのが Fig. 5 である。傾斜比がほぼ 5 であることから複核であるモリブデン(V) の抽出には 10 分子の TBP が関与していると考えられる。

$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ とチオシアン酸との反応では $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6^{4-}$

が生成し、モリブデン(V) のアクシャル位の酸素は NCS^- によって置換されない⁴⁾。 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ のジチゾンによる抽出において TBP が協同効果を示すのは、1 個のモリブデン(V) 錯体に対して 2 個のジチゾンが配位し、アクシャル位の酸素 ($\text{Mo}=\text{O}$) に対して 2 個のトランス位の水分子が TBP によって置換されることによるものと考えられる。従って、抽出される錯体の組成は $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Dz})_2(\text{TBP})_2 \cdot 8\text{TBP}$ で、10 分子の TBP のうち 2 分子はモリブデン(V) に配位し残りの 8 分子はモリブデン(V)-ジチゾン錯体に溶媒和していると思われる。

3.5 モリブデン(V)-ジチゾン錯体のベンゼンへの抽出

Fig. 6 はモリブデン(V) のジチゾンによるベンゼンへの抽出における pH の影響を示したもので、クロロホルムの場合とは大きな違いがみられないが、pH 2.6 で最大の抽出率が得られた。クロロホルムの場合と同様に錯体は $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Dz})_2$ として抽出されているという実験結果が得られた。

なお、モリブデン(V) はジチゾンが存在しない場合

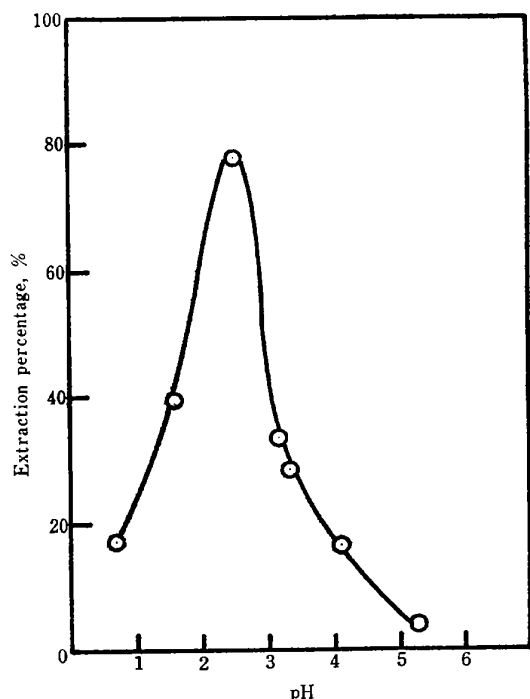


Fig. 6 Effect of pH on the extraction of molybdenum(V) into benzene

$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$: 1.01×10^{-5} M; HDz : 2.00×10^{-3} M

にはベンゼンに抽出されない。

モリブデン(VI) を硫酸ヒドラジンで還元¹⁷⁾ 後, 2.3 で述べた抽出条件でジチゾンによる TBP への抽出を検討したところ, モリブデンが 100% 抽出されることが分かった。従って, モリブデン(VI) をジチゾンで抽出される多くの金属イオンから分離後, モリブデン(VI) を還元しジチゾンで TBP に抽出すれば多くの金属イオンからの分離が可能と考えられる。

4 結 言

(1) モリブデン(V)-ジチゾン錯体は TBP, クロロホルム, ベンゼン, クロロホルム-TBP に抽出される。

(2) モリブデン(V)-ジチゾン錯体の溶媒による抽出されやすさの順は, TBP>ベンゼン>クロロホルムである。抽出の最適条件においてベンゼン及びクロロホルムではモリブデン(V) はジチゾンで 100% 抽出されないが, TBP ではほぼ 100% 抽出される。

(3) モリブデン(V)-ジチゾン錯体の最適の抽出 pH は, TBP, ベンゼン及びクロロホルムではそれぞれ 3.2, 2.6, 3.4 である。

(4) ベンゼン及びクロロホルムに抽出される錯体の組成は $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Dz})_2$ と推定される。

(5) TBP にモリブデン(V)-ジチゾン錯体が定量的に抽出されるのは, TBP による協同効果に基づくと考え

えられ, 抽出される錯体の組成は $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Dz})_2(\text{TBP})_2 \cdot 8\text{TBP}$ と推定される。

文 献

- 1) 西田 宏: 分化, **22**, 771 (1973).
- 2) K. Motojima, H. Hashitani: *Anal. Chem.*, **33**, 48 (1961).
- 3) ユ・ア・ゾロトフ著, 田中元治, 中須賀徳行, 小島 功, 舟橋重信訳: “キレート化合物の抽出”, p. 165 (1972), (培風館).
- 4) Y. Sasaki, R. S. Taylor, A. G. Sykes: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 396 (1975).
- 5) M. Ardon, A. Pernick: *Inorg. Chem.*, **12**, 2484 (1973).
- 6) K. S. Math, Q. Fernando, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **36**, 1762 (1964).
- 7) 田中元治: “溶媒抽出の化学”, p. 127 (1977), (共立出版).
- 8) M. Laing, P. A. Alsop: *Talanta*, **17**, 243 (1970).
- 9) M. Harding: *J. Chem. Soc.*, 4136 (1958).
- 10) K. S. Math, H. Freiser: *Talanta*, **18**, 435 (1971).
- 11) A. Mawby, H. M. N. H. Irving: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 109 (1972).
- 12) R. F. Bryan, P. M. Knope: *Proc. Chem. Soc.*, 203 (1961).
- 13) R. G. Pearson: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 14) R. G. Pearson: *J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 643 (1968).
- 15) R. G. Pearson: “*Hard and Soft Acids and Bases*”, (1973), (Dowden, Hutchinson & Ross, New York).
- 16) P. Kroneck, J. T. Spence: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3391 (1973).
- 17) 堀内芳蔵, 西田 宏: 分化, **18**, 1092 (1969).

☆

Solvent extraction of molybdenum(V) with dithizone. Kousaburo OHASHI, Masako SHISHIKI and Katsumi YAMAMOTO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Ibaraki University, 2-1, Bunkyo, Mito-shi, Ibaraki)

The solvent extraction of molybdenum(V), $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ with dithizone into tributylphosphate(TBP), chloroform, benzene, chloroform-TBP was investigated. A 1.01×10^{-5} M molybdenum(V) was completely extracted with 3.00×10^{-4} M dithizone into TBP at pH 3.2. When chloroform and benzene were used as solvent, about 48% and 80% of 1.01×10^{-5} M molybdenum(V) was extracted with 5.00×10^{-3} M dithizone by a single extraction process, respectively. The optimum pH of the extraction are 3.4 and 2.6 for chloroform and benzene. The molybdenum(V)-dithizone complexes extracted into chloroform and benzene have the ratio of $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+} : \text{Dz}^- = 1:2$, where Dz^- shows the acid-dissociated form of dithizone. The increase in the extraction percentage with the TBP content may be ascribed to the synergistic effect

of TBP. Molybdenum(V) may be extracted with dithizone into TBP and chloroform-TBP as $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{-(Dz)}_2(\text{TBP})_2 \cdot 8\text{TBP}$.

(Received Aug. 2, 1980)

Keyword phrases

solvent extraction of molybdenum(V) with dithizone; synergistic effect of tributylphosphate; composition of the extracted molybdenum(V)-dithizone, chloroform; benzene.

ニッケル(II)-キサントゲン酸錯体のクロロホルム抽出

林 謙次郎[®], 佐々木義明, 田頭 昭二,
森下 和美, 伊藤 正則, 相馬 良子*

(1980 年 7 月 30 日受理)

ニッケル(II) イオンはメチル-, エチル-, *n*-プロピル-, *n*-ブチル- 及びベンジルキサントゲン酸イオンと反応して水には難溶であるがクロロホルムには可溶の黄かっ色錯体を形成し, クロロホルム中での錯体はいずれも 480 nm, 420 nm 及び 320 nm 付近に吸収極大を持つ類似の吸収スペクトルを与える. いずれの錯形成反応も遅く, 抽出平衡に達するには1時間以上の抽出時間を要する. $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のニッケルイオンは pH 5.0~8.5 で $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の配位子濃度で定量的にクロロホルム相へ抽出される. 抽出化学種の 420 nm 付近の吸収極大波長におけるモル吸光係数を求めた. 又, ニッケルの分配比と配位子濃度との関係から抽出化学種として $[\text{Ni}(\text{xanthate})_2]$ が推定され, その生成定数及びクロロホルムへの分配定数を得た. 合成・単離した錯体はクロロホルムに易溶でその吸収スペクトルは溶媒抽出におけるそれと一致した. 又, クロロホルム中で測定した錯体の分子量は $[\text{Ni}(\text{xanthate})_2]$ という錯体の分子量に一致した. これらのことから, 抽出化学種は二座配位子としてキサントゲン酸イオンが2個配位した配位数4のニッケル錯体であると考えられる.

1 緒 言

各種のキサントゲン酸イオン (以下 X^- と略す) は多くの金属イオンと反応して有機溶媒には可溶であるが, 水には難溶の錯体を形成する. このため, キサントゲン酸塩は金属イオンの溶媒抽出用試薬としてよく利用されている¹⁾.

ニッケル(II) イオンも X^- と反応して水に難溶の黄かっ色錯体を形成し, この反応は溶媒抽出-原子吸光光度法²⁾や溶媒抽出-吸光光度法³⁾によるニッケルの定量に用いられている. $[\text{NiX}_2]$ の構造は平面四角形であるといわれており⁴⁾, 又, 水-アセトン混合溶媒中で配位子過剰の場合に $\text{Ni} : \text{X} = 1 : 3$ の緑色錯体が形成されるとの報告⁵⁾もある. しかし, 錯形成反応や抽出挙動に関する平衡論的な研究はほとんど行われていない.

著者らは各種キサントゲン酸塩の分析化学への応用を

企図し, これまでに幾つかのキサントゲン酸錯体についての抽出挙動を平衡論的に取り扱い, 錯体の組成や生成定数, 抽出化学種の分配定数など基礎的な知見を得てきた⁶⁾⁷⁾.

今回はメチル- (MeX^-), エチル- (EtX^-), *n*-プロピル- (n-PrX^-), *n*-ブチル- (n-BuX^-) 及びベンジルキサントゲン酸イオン (BeX^-) とニッケル(II) イオンとの錯体についてクロロホルムへの抽出挙動を調べた.

2 実 験

2.1 試 薬

キサントゲン酸カリウム (KX): KMeX , KEtX , Kn-PrX , Kn-BuX 及び KBeX はそれぞれ Price ら⁸⁾の方法に従って対応するアルコールを原料に用いて合成し, エタノールとエチルエーテルを用いて再結晶により精製した. 結晶の保存には冷蔵庫を用いたが, 1 か月を経たものは改めて精製した. KX 溶液は使用時に結晶を蒸留水に溶解して調製した.

* 山口大学理学部化学教室: 山口県山口市吉田1677-1