

亜鉛(II)-及びカドミウム(II)-*O,O'*-ジアルキルジチオリ ン酸錯体の溶媒抽出*

佐々木義明[®], 田頭昭二, 村上良子, 岡田和彦, 林謙次郎^{**}

(1989年7月7日受理)

O,O'-ジアルキルジチオリン酸塩 (R_2dtp^-) の亜鉛(II) 及びカドミウム(II) 錯体について, そのクロロホルムへの抽出挙動を調べた. 実験に用いた R_2dtp^- はアルキル基がメチル, エチル, プロピル, 及びブチルの4種類である. 温度及びイオン強度一定のもとで, 金属イオンの分配比と R_2dtp^- 濃度との関係から抽出錯体の組成, 全生成定数, 及びクロロホルムへの分配定数を求めた. その結果, いずれの抽出系においても抽出化学種は $[M(R_2dtp)_2]$ ($M=Zn, Cd$) であり, これら錯体の分配定数及び全生成定数の値は配位子中のアルキル基が大きくなるに従い増加することが分かった. 又, カドミウム錯体のほうが対応する亜鉛錯体よりも常に安定であることも分かった.

1 緒 言

O,O'-ジアルキルジチオリン酸塩 $\{(RO)_2P(S)S^-\}$ (以下 R_2dtp^- と略記) はジアルキルジチオカルバミン酸塩 $\{R_2NC(S)S^-\}$ や *O*-アルキルジチオ炭酸塩 $\{ROC(S)S^-\}$ などと同じく, *S,S*-配位のキレート試薬である. しかし, ジアルキルジチオカルバミン酸塩や *O*-アルキルジチオ炭酸塩が容易に酸分解されるのに反し, R_2dtp^- は強酸性溶液中でも安定である. 従って, 強酸性溶液中での反応性をも含めた *S,S*-配位型配位子の化学的特性を理解するうえで, R_2dtp^- は興味ある試薬である.

古くは Busev¹⁾が, その後 Bode ら²⁾や Handley ら³⁾が R_2dtp^- と広範な金属イオンとの反応性を定性的に調べて以来, 多くの研究者により重金属イオンの溶媒抽出法が報告されてきた^{4)~6)}. しかし, 形成される錯体の組成や熱力学的安定度に関する研究例は少なく, R_2dtp^- の化学的性質についてはいまだ不明の点が多い.

著者らは R_2dtp^- の分析化学への応用を企図し幾つかの金属イオンについての研究を行ってきた. 前報ではルテニウム(III) のクロロホルム抽出/吸光光度定量法を

報告した⁷⁾.

今回は亜鉛(II) 及びカドミウム(II) のクロロホルムへの溶媒抽出について研究した. 調べた R_2dtp^- はアルキル基がメチル (Me_2dtp^- と略記), エチル (Et_2dtp^-), プロピル (Pr_2dtp^-), 及びブチル (Bu_2dtp^-) の4種類である. 金属イオンの分配比に及ぼす配位子濃度の影響を定量的に調べ, 抽出錯体の組成, 生成定数 (β_2), 及びクロロホルムへの分配定数 (K_D) を求めた. その結果, 抽出錯体はいずれも $[M(R_2dtp)_2]$ ($M=Zn, Cd$) であり, その K_D 値及び β_2 値は配位子中のアルキル基が大きくなるに従い増加すること, 又, カドミウム錯体のほうが対応する亜鉛錯体よりも安定であることが分かった.

2 実 験

2.1 試薬及び装置

KR_2dtp : 対応するアルキルアルコールと十硫化四リントをトルエン中で反応させ⁸⁾, できた HR_2dtp を水酸化カリウム水溶液に逆抽出した後, 濃縮して KR_2dtp の結晶を得た. 得られた結晶はエタノール中での再結晶により精製した. ヨウ素滴定法⁹⁾により求めたこれら試薬の純度はいずれも 98% 以上であった. 試薬溶液は使用日にその適量を精ひようし蒸留水に溶解, 定容として調製した.

亜鉛(II) 貯蔵溶液 (0.1 mol dm^{-3}): 金属亜鉛 (99.998%) を硝酸溶液で溶解した後, 溶液を蒸発乾固した. 次いで, 最終酸濃度が 1 mol dm^{-3} となるよう硝

* *O,O'*-ジアルキルジチオリン酸塩の分析化学的応用 (第7報). 前報は K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Tagashira, Y. Murakami, T. Suehiro: *Anal. Sci.*, **3**, 55 (1987).

** 山口大学理学部化学教室: 〒753 山口県山口市吉田 1677-1

酸と蒸留水を用いて蒸発残分を溶解し貯蔵溶液とした。

カドミウム(II)貯蔵溶液 (0.1 mol dm^{-3}): 特級硝酸カドミウムを最終酸濃度が 1 mol dm^{-3} となるよう硝酸と蒸留水とを用いて溶解した。そのカドミウム濃度は EDTA 滴定法により求めた。

亜鉛及びカドミウムの定量は島津 AA-610 形原子吸光光度計を用い、空気-アセチレンフレイムにて行った。又、pH の測定には東亜電波 HM-5A 形ガラス電極 pH メーターを用いた。

2・2 操作

容量 25 cm^3 の共栓付きメスシリンダー (最小目盛: 0.2 cm^3) に、最終濃度が $5.02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ になるよう硝酸亜鉛溶液あるいは $5.67 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ になるよう硝酸カドミウム溶液を採る。硝酸カリウム溶液を加えて最終イオン強度を 0.10 あるいは 1.0 mol dm^{-3} に調節する。硝酸あるいは水酸化カリウム溶液を用いて、抽出操作後における水相の pH が所定の値を示すように調節する。必要な場合には EDTA 溶液を加える。所定濃度になるよう KR_2dtp 溶液を加え、最後に蒸留水で全量を 10 cm^3 にする。 10 cm^3 のクロロホルムを加え両相をよく振り混ぜた後、メスシリンダーを 25°C の恒温水槽に浸す。その後、時々メスシリンダーを振り、 25°C での抽出平衡となるようにする。両相を遠心分離した後、クロロホルム相の一定量を分取し蒸発乾固する。蒸発残分に適量のヨウ化アンモニウム-ヨウ素溶液を加え錯体を酸化分解した後、再び蒸発乾固する。蒸発残分を 0.01 mol dm^{-3} 塩酸で溶解・定容とした後、AAS で亜鉛あるいはカドミウムを定量する。一方、クロロホルム相を分取した残りの試料溶液について水相の pH 値を測定する。

AAS での定量値に基づき金属イオンの抽出率及び分配比, D , を算定した。ただし, D の値が大きいときには、遠心分離後の水相を再度クロロホルムで抽出し、そのクロロホルム相について同様の定量操作を行い、その定量値から D の値を求めた。

3 結果及び考察

3・1 抽出条件の検討

3・1・1 抽出時間

抽出平衡に達するまでの時間を調べた。EDTA が存在しない抽出系では、いずれも抽出速度が大きく 5 分間で十分平衡に到達することが分かった。一方 EDTA が存在すると、抽出速度は極めて小さく平衡に達するのに 7 時間を要した。

3・1・2 水相の pH

EDTA 不在の条件下で、金属

イオンの抽出における最適 pH 範囲を、それぞれの配位子について特定の濃度において調べた。亜鉛イオンについて得られた (配位子の種類と濃度, 最適 pH 範囲) の組み合わせは次のとおりである: ($0.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KMe}_2\text{dtp}$, pH 1~6); ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KEt}_2\text{dtp}$, pH 1~7); ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KPr}_2\text{dtp}$, pH 2~8); ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KBu}_2\text{dtp}$, pH 2~9)。同様にカドミウムイオンについての結果は次のとおりである: ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KMe}_2\text{dtp}$, pH 1~8); ($0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KEt}_2\text{dtp}$, pH 1~9); ($0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KPr}_2\text{dtp}$, pH 1~11); ($0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KBu}_2\text{dtp}$, pH 1~12)。以後, KMe_2dtp 及び KEt_2dtp の系においては pH 3~6 で、又 KPr_2dtp 及び KBu_2dtp の系においては pH 4.5~6 で抽出を行った。

Zucal ら¹⁰⁾によれば HEt_2dtp 及び HBu_2dtp の pK_a 値はそれぞれ -0.10 及び 0.22 であり、これら配位子の四塩化炭素への半抽出 pH 値はそれぞれ 0.35 及び 2.70 である。又、 HBu_2dtp の 4-メチル-2-ペンタノン及び酢酸アミルへの半抽出 pH 値はそれぞれ 2.77 及び 2.40 である。従って本実験の pH 範囲内では、溶媒が異なるため確実とは言えないが、 HR_2dtp の生成及びその抽出を無視できるものと考えられる。

3・2 抽出平衡及び諸定数

抽出錯体を $[\text{M}(\text{R}_2\text{dtp})_2]$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$) であると仮定すると、金属イオンの分配比 (D) と配位子濃度 ($[\text{R}_2\text{dtp}^-]$) との間には次式が成立する。

$$D = K_D \times \frac{\beta_2 [\text{R}_2\text{dtp}^-]^2}{1 + \beta_1 [\text{R}_2\text{dtp}^-] + \beta_2 [\text{R}_2\text{dtp}^-]^2} \quad \dots (1)$$

ただし, β_1 は錯体の全生成定数であり K_D は抽出錯体の分配定数である。

さて、各抽出系についてイオン強度 0.10 及び 1.0 mol dm^{-3} のもとで配位子濃度と分配比との関係を調べた。結果の一部を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。得られたプロットはいずれも式(1)の関係をよく満たしている。すなわち、配位子濃度の低い領域で傾き 2 の直線関係を示し、又、高配位子濃度になるに従い直線から外れ、やがて分配比は一定値に達する。

従って、抽出錯体を $[\text{M}(\text{R}_2\text{dtp})_2]$ とした先の仮定は妥当であり、これらプロットに式(1)をカーブフィットさせ諸定数の値を求めた (Table 1)。ただし, β_1 の値は有意の大きさとはならなかった。Figs. 1 及び 2 における実線は得られた定数値を用いた式(1)による D の計算値である。実測値と良い一致を示しており、これら諸定数の値は妥当なものと思われる。

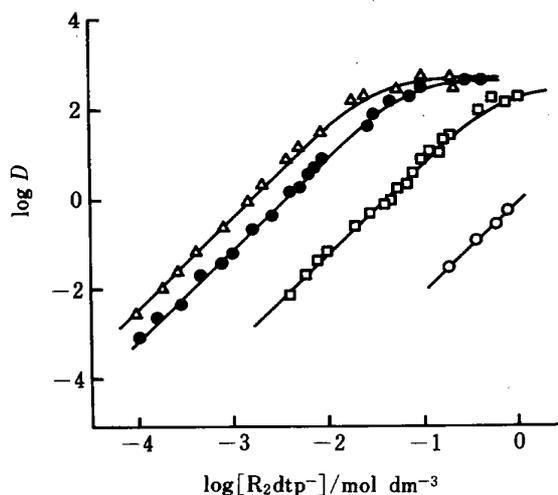


Fig. 1 Logarithmic plots of distribution ratio (D) of zinc(II) vs. $[R_2dtp^-]$ at an ionic strength of 1.0 mol dm^{-3}

R_2dtp^- : Me_2dtp^- (○), Et_2dtp^- (□), Pr_2dtp^- (●), Bu_2dtp^- (△)

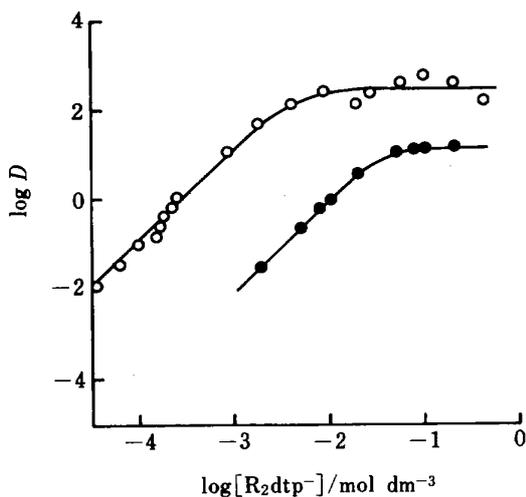


Fig. 2 Logarithmic plots of distribution ratio (D) of cadmium(II) vs. $[R_2dtp^-]$ at an ionic strength of 1.0 mol dm^{-3}

R_2dtp^- : Me_2dtp^- (●), Et_2dtp^- (○)

なお、カドミウムの KPr_2dtp 及び KBu_2dtp 抽出系においては、配位子濃度が金属イオン濃度の 2 倍以下では配位子が錯体として定量的に抽出され、又、2 倍以上ではカドミウムが定量的に抽出された。そのため、高配位子濃度領域でのデータから K_D 値は求められたが、低配位子濃度領域における $[R_2dtp^-]$ を正確に算定することができず、式(1)に基づく解析は不可能であった。

そこで、EDTA を共存させてこれら抽出系の平衡を移動させた。この場合、配位子濃度が十分に下げれば次の近似式が成立する。

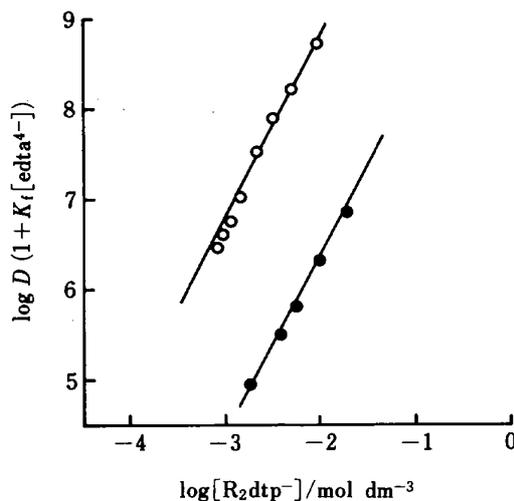


Fig. 3 Logarithmic plots of distribution ratio (D) of cadmium(II) vs. $[R_2dtp^-]$ at an ionic strength of 1.0 mol dm^{-3}

R_2dtp^- : Pr_2dtp^- with 0.5 mmol dm^{-3} EDTA (●), Bu_2dtp^- with 5 mmol dm^{-3} EDTA (○)

$$\log D(1 + K_r[\text{edta}^{4-}]) = \log K_D \beta_2 + 2 \log [R_2dtp^-] \quad (2)$$

ここで、 K_r は錯体 $[\text{Cd}(\text{edta})]^{2-}$ の生成定数である。

Fig. 3 に示す実測値は式(2)をよく満足しており、直線の切片から $K_D \beta_2$ 値を得ることができた。この値と前述の K_D 値とから β_2 が求められた (Table 1)。なお、解析に当たり K_r の値¹¹⁾として $10^{16.54}$ を、又 EDTA の酸解離定数 $K_1 \sim K_4$ の値¹²⁾として $10^{-2.0}$, $10^{-2.69}$, $10^{-6.18}$ 及び $10^{-10.15}$ を用いた。これらの値はいずれも 25°C 、イオン強度 0.1 mol dm^{-3} での値である。イオン強度 1.0 mol dm^{-3} での値が文献¹³⁾に記載されていないため、イオン強度 1.0 mol dm^{-3} でのデータの解析においても便宜的にこれらの値を用いた。従って、得られた数値はこのことに起因する誤差を含んでいる。

Table 1 から次のことが言える。

(1) イオン強度の増加は K_D 値に影響しないが β_2 値をわずかに減少させる。このことはイオンの活量係数の減少として定性的に理解可能である。

(2) 同一配位子の錯体において、カドミウム錯体のほうが亜鉛錯体よりも常に安定である。このことは相対的により軟らかいルイス酸であるカドミウムのほうが軟らかいルイス塩基である R_2dtp^- との反応性に優れていることを示すものである。

(3) 配位子中のアルキル基が大きくなるに従い K_D 値が大きくなる。これは配位子の疎水性の増大に基づくも

Table 1 Distribution (K_D) and overall formation (β_2) constants for O,O' -dialkyldithiophosphate (R_2dtp^-) complexes of zinc(II) and cadmium(II)

Metal ion	Constant	Ionic strength/ mol dm ⁻³	Me ₂ dtp ⁻	Et ₂ dtp ⁻	Pr ₂ dtp ⁻	Bu ₂ dtp ⁻
Zn(II)	log K_D	0.10	—	2.5	2.7	2.7
	log $\frac{\beta_2}{(\text{mol dm}^{-3})^{-2}}$	1.0	a	2.5	2.7	2.7
		0.10	—	0.4	2.3	3.1
		1.0	a	0.3	2.3	3.0
Cd(II)	log K_D	0.10	1.2	2.5	3.0	2.9
	log $\frac{\beta_2}{(\text{mol dm}^{-3})^{-2}}$	1.0	1.2	2.5	3.0	2.9
		0.10	3.0	4.7	7.1	9.4
		1.0	2.8	4.7	7.4 ^b	10.0 ^b

a : The extraction constant, $K_{ex} = K_D \beta_2 = 10^{-0.1}$, was obtained. b : These values are subject to error owing to the uncertainty of constants concerning EDTA.

のであろう。

(4) 配位子中のアルキル基が大きくなるに従い β_2 値が顕著に増加する。これはアルキル基の電子供与性の増大に伴う配位子の塩基性の増加によるものと考えられる。事実、報告されている HEt₂dtp 及び HBu₂dtp の酸解離定数, pK_a , の値¹⁰⁾はそれぞれ -0.10 及び 0.22 であり、このことを裏付けている。又、同じ *S,S*-配位子型配位子である *O*-アルキルジチオ炭酸錯体¹⁴⁾に比べこれら錯体の安定度が低いのも R_2dtp^- の塩基性が *O*-アルキルジチオ炭酸塩類の塩基性よりも小さいことが主要因だと考えられる。

なお、水-*N,N*-ジメチルホルムアミド混合溶媒中で $[Zn(R_2dtp)_3]^-$, $[Cd(R_2dtp)_3]^-$ 及び $[Cd(R_2dtp)_4]^{2-}$ の存在が確認されている¹⁵⁾。しかし、本実験においてはこのような可溶性錯体の生成は認められなかった。溶媒抽出法においては難溶性錯体, $[M(R_2dtp)_2]$, の有機相への分配が優先するため、可溶性の高次錯体は生成しにくいものと思われる。

本研究費の一部は文部省科学研究補助金によった。

文 献

- 1) A. I. Busev : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **66**, 1093 (1949); *Chem. Abstr.*, **43**, 7859a (1949).
- 2) H. Bode, W. Arnsward : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **185**, 179 (1962).
- 3) T. H. Handley, J. A. Dean : *Anal. Chem.*, **34**, 1312 (1962).
- 4) J. L. Sabot, D. Bauer : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1129 (1978).
- 5) W. Rudzinski, Q. Fernando : *Anal. Chem.*, **50**, 472 (1978).
- 6) M. H. Jones, J. T. Woodcock : *Anal. Chem.*, **58**,

1845 (1986).

- 7) K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Tagashira, Y. Murakami, T. Suehiro : *Anal. Sci.*, **3**, 55 (1987).
- 8) W. Szczepaniak, B. Juskowiak, K. Ren : *Pol. J. Chem.*, **53**, 755 (1979).
- 9) H. Bode, W. Arnsward : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **185**, 99 (1962).
- 10) R. H. Zucal, J. A. Dean, T. H. Handley : *Anal. Chem.*, **35**, 988 (1963).
- 11) A. P. Brunetti, G. H. Nancollas, P. N. Smith : *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4680 (1969); D. D. Perrin : "Stability Constants of Metal-ion Complexes: Part B", p. 760 (1979), (Pergamon Press, Oxford).
- 12) J. J. R. F. da Silva, M. L. Simoes : *Talanta*, **15**, 609 (1968); D. D. Perrin : "Stability Constants of Metal-ion Complexes: Part B", p. 759 (1979), (Pergamon Press, Oxford).
- 13) D. D. Perrin : "Stability Constants of Metal-ion Complexes: Part B", (1979), (Pergamon Press, Oxford).
- 14) Y. Sasaki : *Bunseki Kagaku*, **32**, E17 (1983).
- 15) K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Tagashira, T. Yanagidani : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1255 (1986).

☆

Solvent extraction of zinc(II)- and cadmium(II)-*O,O'*-dialkyldithiophosphate complexes.

Yoshiaki SASAKI, Shoji TAGASHIRA, Yoshiko MURAKAMI, Kazuhiko OKADA and Kenjiro HAYASHI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamaguchi University, 1677-1, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi 753)

The extraction behavior of zinc(II) and cadmium(II) complexes of *O,O'*-dialkyldithiophosphate (R_2dtp^-) with chloroform was investigated in a medium with constant ionic strength at 25°C. Four kinds of R_2dtp^- were examined, *i.e.*, dimethyl(Me₂dtp⁻), diethyl(Et₂dtp⁻), dipropyl(Pr₂dtp⁻) and dibutyl(Bu₂dtp⁻) derivatives. The distribution ratio, *D*, of metal ion was calculated

from the extracted metal ion concentration which was determined by AAS after the oxidative decomposition of the extracted complex with an NH_4I-I_2 solution. The composition, overall formation constant(β_2), and distribution constant(K_D) of the complex extracted were determined by analyzing a logarithmic plot of D vs. $[R_2dtp^-]$ by a curve-fitting method. The species extracted was $[M(R_2dtp)_2]$ ($M=Zn, Cd$) in all cases. The values of K_D increased in the order $Me_2dtp^- < Et_2dtp^- < Pr_2dtp^- \approx Bu_2dtp^-$ and the values of β_2 increased in the order $Me_2dtp^- < Et_2dtp^- < Pr_2dtp^- < Bu_2dtp^-$. The

cadmium complex was always more stable than the corresponding zinc complex.

(Received July 7, 1989)

Keyword phrases

zinc(II)-*O,O'*-dialkyldithiophosphate complex; cadmium (II)-*O,O'*-dialkyldithiophosphate complex; solvent extraction into chloroform; formation constant; distribution constant.