

## 報 文

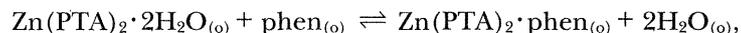
ピバロイルトリフルオロアセトンと1,10-フェナントロリンによる  
亜鉛(II)の協同抽出の大きさに与える有機溶媒中の水の影響松 林 出<sup>®\*</sup>, 稲垣安紀子\*, 長谷川佑子\*Effects of water in organic solvents on the synergistic extraction of  
zinc(II) with pivaloyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline

Izuru MATSUBAYASHI, Akiko INAGAKI and Yuko HASEGAWA\*

\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku,  
Tokyo 162-8601

(Received 9 April 2001, Accepted 20 May 2001)

From the extraction data of zinc(II) with pivaloyltrifluoroacetone (1,1,1-trifluoro-5,5-dimethyl-2,4-hexanedion, PTA) and/or 1,10-phenanthroline (phen), the formation constants of Zn(PTA)<sub>2</sub> adduct with phen ( $\beta_1 = [\text{Zn(PTA)}_2 \cdot \text{phen}]_o / [\text{Zn(PTA)}_2]_o^{-1} [\text{phen}]_o^{-1}$ ) were determined in chloroform, carbon tetrachloride, and hexane. When the adduct formation constants were plotted against the concentration of water saturated into the organic solvents, a straight line having a slope of -2 was obtained. This suggests that the equilibrium of the adduct formation can be described as



and also that the saturated solubility of water can be employed as  $[\text{H}_2\text{O}]_o$  in the adduct formation constants,  $K$  ( $K = [\text{Zn(PTA)}_2 \cdot \text{phen}]_o / [\text{H}_2\text{O}]_o^2 [\text{Zn(PTA)}_2]_o^{-1} [\text{phen}]_o^{-1}$ ). From these results, the equilibrium was explained stoichiometrically, and it was elucidated that the difference in the synergistic extraction among organic solvents is caused by water molecules in the solvents, not by the difference in activity or the different polarities of the organic solvents.

**Keywords** : zinc(II) chelate; synergistic extraction; 1,10-phenanthroline; adduct formation constants; water in organic solvents.

## 1 緒 言

通常6配位を示す二価の金属イオン(亜鉛, マンガン, コバルト等)はβ-ジケトンと無電荷のキレートを作ってもなお, 配位座をルイス塩基に提供することができるので, リン酸トリブチル(TBP)や1,10-フェナントロリン(phen)を受け入れて付加錯体を作る. これがβ-ジケトンとルイス塩基を同時に抽出剤として使ったときに起こる金属イオンの著しい抽出率の改善, つまり協同効果の原因である. この協同効果の大きさ, すなわちβ-ジケトナドキレートにルイス塩基が付加した錯体の安定度は, 抽出溶媒によっても異なることはよく知られている<sup>1)</sup>. 例えば亜鉛(II)の2-テノイルトリフルオロアセトン(TTA)キレート

にTBPが1分子付加した錯体では2けた<sup>2)</sup>, マンガン(II)のTTAキレートにphenが1分子付加した錯体の安定度は3けた以上<sup>3)</sup>, クロロホルム中よりシクロヘキサン中で大きい. 付加錯体の安定度に与える溶媒の効果は, 溶解パラメーターからひきだされる有機溶媒中での各化学種の活量係数の違い<sup>2)~5)</sup>, あるいは溶媒の極性の違い<sup>6)</sup>などによって説明されてきた.

本研究では, 溶媒抽出系の有機溶媒は常に水で飽和されており, その水が付加錯体の安定度に関与する可能性があることに着目して, 協同効果に及ぼす有機溶媒の効果について考察することを目的に実験を行った.

## 2 実 験

## 2.1 試 薬

試薬はすべて特級試薬を用いた. 1,1,1-トリフルオロ-5,5-

\* 東京理科大学理学部化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3

ジメチル-2,4-ヘキサジオン (ピバロイルトリフルオロアセトン, PTA) は同仁化学研究所製, 亜鉛粒は関東化学製, 無水 1,10-フェナントロリンは Aldrich 製 (U.S.A.) を購入した. 亜鉛(II) 溶液は, JIS 規格に基づいて洗浄した亜鉛粒を, 小過剰の過塩素酸に溶解してからイオン交換水で適宜希釈して用いた. 正確な濃度は EDTA 水溶液で標定した.

## 2.2 操作

実験は  $298 \pm 1$  K の恒温槽で行い, 総電解質濃度は過塩素酸ナトリウムで  $0.1$  M ( $1$  M =  $1$  mol dm<sup>-3</sup>) に調整した. 水相の水素イオン濃度は  $1.00 \times 10^{-2}$  M の過塩素酸と  $9.0 \times 10^{-2}$  M の過塩素酸ナトリウムを含む水溶液を,  $p_{\text{CH}}$  2.00 ( $p_{\text{CH}} = -\log[\text{H}^+]$ ) の基準として電位差計 (Corning 製, Model 155) で測定した.

**2.2.1 亜鉛(II) の存在下での phen の分配** 種々の濃度の phen ( $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  M) を含むクロロホルムと, 同体積の  $2.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$  M の亜鉛(II) 水溶液 ( $p_{\text{CH}}$  2~3) を, 1 時間振り混ぜた. 有機相の一部を  $0.1$  M の過塩素酸と振り混ぜ, その水相の亜鉛(II) を原子吸光分光光度計 (日立製, Z-6100 型) で測定したが, 検出できなかった. そこで有機相の phen 濃度を  $265.8$  nm の吸光度から求め, 水相中の phen 濃度は初濃度から有機相に残った分を差し引いたものとして, 水溶液中での亜鉛(II) と phen との錯体の安定度定数を求めた.

**2.2.2 亜鉛(II) の PTA による抽出とその phen 付加錯体の生成定数**  $1.1 \times 10^{-4}$  M の亜鉛(II) を含み,  $p_{\text{CH}}$  3.5~5.8 に調整した水溶液と, 同体積の  $0.1$  M の PTA と phen ( $0 \sim 6.0 \times 10^{-5}$  M) を含む有機溶媒を, 1 時間振り混ぜた. 有機相に抽出された亜鉛(II) を  $0.1$  M 過塩素酸に逆抽出後, 原子吸光法で定量した. また, 水相を適宜希釈して亜鉛(II) 濃度を測定した.

## 3 結果と考察

### 3.1 亜鉛(II) の存在下での phen の分配

亜鉛(II) を含む水相と有機溶媒の間に phen (式中では B と表す) が分配したとき, phen の分配比  $D_B$  は式(1)で表される.

$$D_B = \frac{[\text{B}]_o}{[\text{B}] + [\text{HB}^+] + [\text{ZnB}^{2+}] + \dots}$$

$$= \frac{[\text{B}]_o}{[\text{B}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,B}} \right) + \sum \beta_n [\text{Zn}^{2+}] [\text{B}]^n} \quad (1)$$

水溶液中で第一次錯体の生成のみを仮定し, その安定度定数,  $\beta_1$  ( $\beta_1 = [\text{ZnB}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}] [\text{B}]$ ), phen の分配定数,  $K_{a,B}$ , phen の酸解離定数,  $K_{a,B}$  を代入すると, 式(1)は

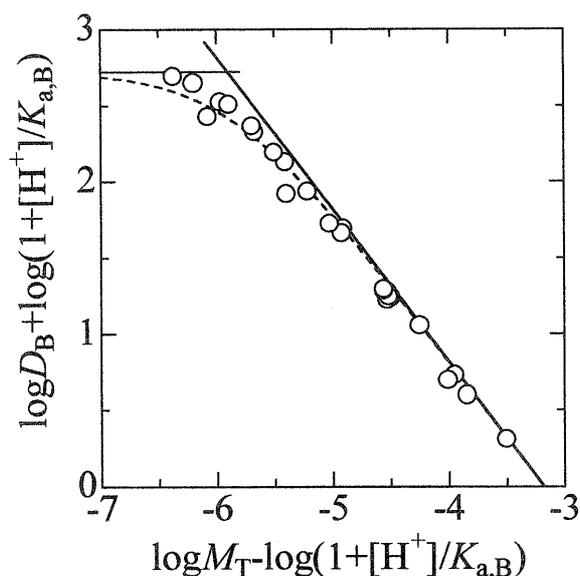


Fig. 1 Correlation between  $\log D_B + \log(1 + [\text{H}^+]/K_{a,B})$  and  $\log M_T - \log(1 + [\text{H}^+]/K_{a,B})$   
org:  $\text{CHCl}_3$ ; aq:  $0.1$  M  $\text{NaClO}_4$ ,  $p_{\text{CH}} = 2 \sim 3$

次のように表される.

$$\log D_B + \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,B}} \right)$$

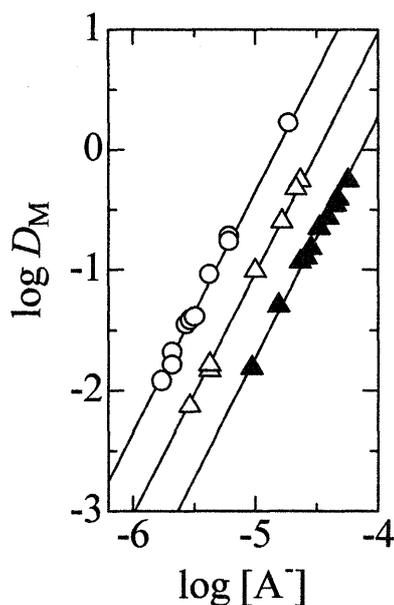
$$= \log K_{d,B} - \log \left( 1 + \frac{\beta_1 [\text{Zn}^{2+}]}{1 + [\text{H}^+]/K_{a,B}} \right) \quad (2)$$

本実験条件では, 系内の亜鉛(II) の全濃度  $M_T$  が phen の全濃度  $B_T$  に対して大過剰であるので ( $M_T \gg B_T$ ), 式(2)の  $[\text{Zn}^{2+}]$  に亜鉛(II) の初濃度,  $M_T$ , を使うことができる.

Fig. 1 に式(2)の左辺を  $\log M_T - \log(1 + [\text{H}^+]/K_{a,B})$  に対してプロットした. ここで,  $\log K_{d,B}$  と  $pK_{a,B}$  はそれぞれ 2.72, 4.77 を用いた<sup>7)</sup>. Fig. 1 から分かるように, プロットは傾き 0 と -1 の 2 本の直線を漸近線とする曲線となった. 式(2)に従ってデータを解析し,  $\log \beta_1 = 5.98 \pm 0.07$  を得た. Fig. 1 中の破線で示した曲線は, 得られた  $\log \beta_1$  を用いて算出した式(2)の関係である. 今回得られた値は Eatough<sup>8)</sup> によって報告された  $298$  K,  $\mu = 0$  の値,  $\log \beta_1 = 6.17 \pm 0.1$  と実験誤差内で一致している. なお, 彼らは  $\log \beta_2 = 12.08 \pm 0.14$ ,  $\log \beta_3 = 17.33 \pm 0.17$  も報告しているが, 本実験条件では  $\log \beta_2$ ,  $\log \beta_3$  は算出できなかった.

### 3.2 亜鉛(II) の PTA による抽出

亜鉛(II) を  $0.1$  M PTA で種々の  $p_{\text{CH}}$  の水溶液から 3 種類の有機溶媒に抽出したときの, 亜鉛(II) の分配比  $D_M$  と



**Fig. 2** Distribution ratio of zinc(II) as a function of PTA anion concentration, when  $Zn^{II}$  is extracted with 0.1 M PTA into chloroform ( $\circ$ ), carbon tetrachloride ( $\triangle$ ), or hexane ( $\blacktriangle$ ) at  $pC_H$  4.1 ~ 5.8

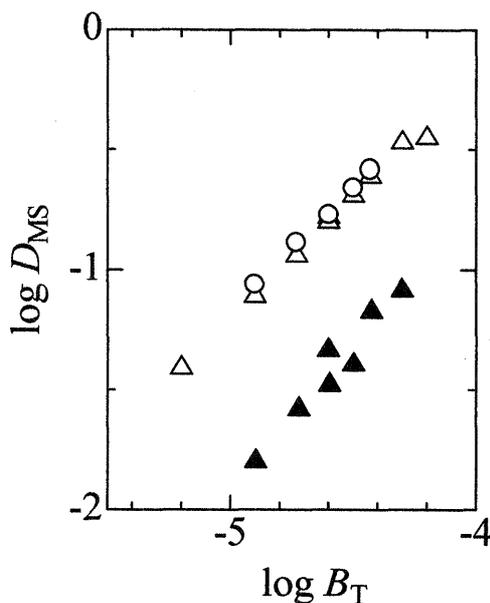
平衡時の PTA 陰イオン ( $A^-$ ) 濃度との関係を Fig. 2 に示す。系内の PTA の全濃度,  $A_T$ , は次式で表される。

$$A_T = [HA]_o + [HA] + [A^-] + 2[Zn^{II}]_{o,T}$$

この式に PTA の酸解離定数  $pK_{a,HA}^9$  と二相間分配定数  $K_{d,HA}^9$  を代入して次式に従って PTA 陰イオン濃度を算出した。

$$[A^-] = \frac{A_T - 2[Zn^{II}]_{o,T}}{1 + (K_{d,HA} + 1)[H^+] / K_{a,HA}}$$

Fig. 2 に示したように、いずれの溶媒中でもプロットは傾き +2 の直線を示した。このことから事実上、抽出化学種は  $ZnA_2$  であり、水相中の亜鉛(II) は  $Zn^{2+}$  として存在するとし、Fig. 2 のデータから  $Zn^{2+} + 2A^- \rightleftharpoons ZnA_{2(o)}$  の抽出定数,  $K_{ex}$  を算出し Table 1 に示した。  $K_{ex}$  はクロロホルム > 四塩化炭素 > ヘキサンの順に減少する。  $K_{ex}$  は抽出可能な無電荷キレートの水溶液中での生成しやすさ、安定度定数  $\beta_2$  と、そのキレート  $ZnA_2$  の有機相への抽出のされやすさ,  $K_{dm}$  ( $= [ZnA_2]_o / [ZnA_2]$ ) に分けて考えることができる ( $K_{ex} = \beta_2 \cdot K_{dm}$ )。無電荷キレートの生成は水溶液中での反応であるから、 $\beta_2$  は有機溶媒が変わっても変わらないはずである。したがって  $K_{ex}$  の値が有機溶媒によって変化するのは、 $ZnA_2$  の有機溶媒への移りやすさが有機溶媒によって異なることを意味する。また、 $K_{ex}$  の値の順序は、



**Fig. 3** Distribution ratio of zinc(II) as a function of total phen concentration, when  $Zn^{II}$  is extracted with 0.1 M PTA and phen at various concentration into chloroform ( $\circ$ ), carbon tetrachloride ( $\triangle$ ), or hexane ( $\blacktriangle$ ), at  $pC_H$  3.5

The initial concentration of  $Zn^{II}$ :  $1.1 \times 10^{-4}$  M

溶媒への水の溶解度<sup>10)</sup>の順序と同じである。このことは水を受け入れやすい溶媒ほど金属キレートをも受け入れやすいことを示している。

### 3.3 1,10-フェナントロリン存在下での亜鉛(II) の PTA による抽出

水相の  $pC_H$  をほぼ 3.5 に調整し、種々の濃度の phen と 0.1 M PTA を含む有機溶媒に亜鉛(II) を抽出したときの、分配比  $D_{MS}$  と phen の全濃度,  $B_T$  の関係を Fig. 3 に示す。いずれの溶媒への抽出でも分配比は加えた phen 濃度が高くなるにつれて増加している。

有機相に溶かした phen の一部分は水相に分配し、プロトン化や亜鉛(II) とのキレート形成が起こる。したがって phen 付加錯体の生成定数,

$$\bar{\beta}_1 = \frac{[ZnA_2B]_o}{[ZnA_2]_o[B]_o} \quad (3)$$

を求めるには平衡時の phen の濃度を知る必要がある。今回の実験条件下では、水相中で亜鉛(II) と phen は第一次錯体しか形成しないので、phen の全濃度は式(4)で表される。

$$B_T = [B] + [HB^+] + [ZnB^{2+}] + [B]_o + [ZnA_2 \cdot B]_o \quad (4)$$

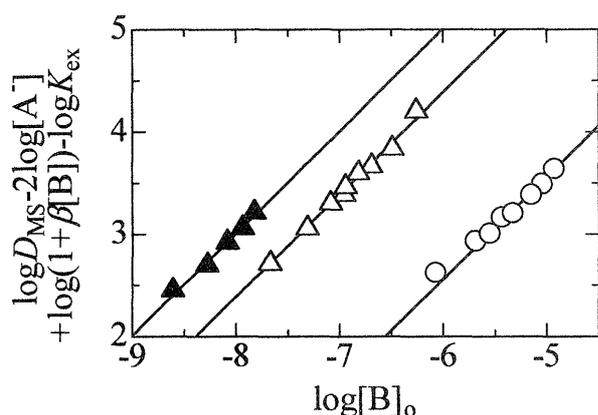


Fig. 4 Distribution ratio of zinc(II) enhanced by the formation of the adduct as a function of phen concentration in organic phase, when zinc(II) is extracted with 0.1 M PTA and various amounts of phen into chloroform (○), carbon tetrachloride (△), or hexane(▲) at  $pC_{H^+}$  3.5

したがって、式(4)に phen の  $K_{a,B}$ <sup>7)</sup>,  $K_{d,B}$ <sup>7)10)</sup>, と水相中の phen 錯体の安定度定数,  $\beta_1$  を代入すれば、有機相中の平衡時の phen 濃度,  $[B]_o$ , を算出できる。

$$[B]_o = \frac{B_T - [Zn^{II}]_{o,T}}{1 + \frac{1}{K_{d,B}} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{a,B}} + \beta_1 [Zn^{2+}] \right)} \quad (5)$$

但し、

$$[Zn^{2+}] = \frac{M_T - [Zn^{II}]_{o,T}}{1 + \beta_1 [B]_o / K_{d,B}}$$

亜鉛(II) を phen と PTA で抽出するときの亜鉛(II) の分配比は式(6)で表される。

$$D_{MS} = \frac{[ZnA_2]_o + [ZnA_2 \cdot B]_o}{[Zn^{2+}] + [ZnB^{2+}]} \quad (6)$$

ここに  $ZnA_2$  の抽出定数  $K_{ex}$ , 水相中と有機相中での phen 錯体の生成定数,  $\beta_1$  と  $\bar{\beta}_1$  を代入すると

$$\begin{aligned} \log D_{MS} - 2 \log [A^-] + \log(1 + \beta_1 [B]) - \log K_{ex} \\ = \log(1 + \bar{\beta}_1 [B]_o) \end{aligned} \quad (7)$$

となる。Fig. 4 に式(7)の左辺を縦軸に、有機相中の平衡時の phen 濃度を横軸にプロットした。プロットはいずれの溶媒中でも傾き +1 の直線となっている。このことから、式(7)は事実上、

Table 1 The extraction and adduct formation constants of zinc(II) in 0.1 M  $NaClO_4$  into organic solvents containing 0.1 M PTA (HA) in the presence and the absence of phen (B) at 298 K

	Water solubility <sup>a)</sup> /M	$\log K_{ex}$	$\log \bar{\beta}_1$
$CHCl_3$	$(7.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$9.65 \pm 0.05$	$8.56 \pm 0.06$
$CCl_4$	$(8.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$8.97 \pm 0.04$	$10.39 \pm 0.04$
$C_6H_{14}$	$(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$8.27 \pm 0.04$	$11.01 \pm 0.03$

a) Taken from Ref. 10.  $K_{ex} = [ZnA_2]_o / [Zn^{2+}][A^-]^2$   
 $\bar{\beta}_1 = [ZnA_2 \cdot B]_o / [ZnA_2]_o [B]_o$

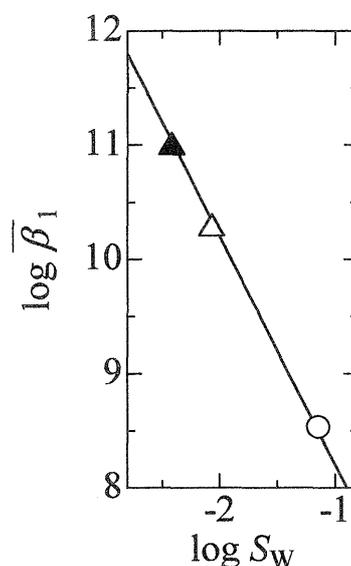


Fig. 5 Relation between  $\bar{\beta}_1$  and the water content saturated in the pure organic solvents as their logarithmic values

chloroform (○), carbon tetrachloride (△), or hexane(▲)

$$\begin{aligned} \log \bar{\beta}_1 = \log D_{MS} - 2 \log [A^-] + \log(1 + \beta_1 [B]) \\ - \log K_{ex} - \log [B]_o \end{aligned}$$

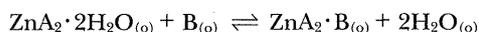
となる。Fig. 4 のデータから付加錯体の生成定数を求め Table 1 に示した。  $\bar{\beta}_1$  はヘキサン>四塩化炭素>クロロホルムの順に減少している。これは溶媒への水の溶解度<sup>10)</sup>の大きさの順序と逆である。

Fig. 5 に得られた付加錯体生成定数の対数値を、有機溶媒への水の飽和溶解度 ( $S_w$ )<sup>10)</sup> の対数値に対してプロットした。今回の実験で用いた溶媒は3種類と少ないが、Fig. 5 のプロットは式(8)で表される。

$$\log \bar{\beta}_1 = \log K - 2 \log S_w \quad (8)$$

亜鉛イオンは6配位をとるため、PTAキレートとして

抽出されてもまだ2分子の水を配位しており, この2分子の水が2座配位子のフェナントロリンと置換して付加錯体を生成すると考えることができる。



この平衡定数  $K$  は次式のように表される。

$$K = \frac{[\text{ZnA}_2 \cdot \text{B}]_o [\text{H}_2\text{O}]_o^2}{[\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_o [\text{B}]_o} \quad (9)$$

実験データから求められる付加錯体の生成定数は, 付加錯体の生成に水分子は関与しないものとして, 式(3)のように表す。式(9)に式(3)を代入すると, 式(8)と同じ形の式が得られる。式(8)の  $[\text{H}_2\text{O}]_o$  は有機溶媒への水の飽和溶解度である。式(9)の水の濃度の項に有機溶媒への水の飽和溶解度を使ってもよいことは式(8)から理解できる。また, Fig. 5 のデータから式(9)の平衡定数,  $\log K = 6.3$  が得られた。秋葉らは, 10種類以上の有機溶媒について, 活量で表した平衡定数は溶媒によらないと主張している<sup>2)4)5)</sup>。本実験で得られた結果は, 彼らのいう有機溶媒による活量係数の違いが式(9)のように, 付加錯体生成にかかわる水の濃度が溶媒によって異なることに起

因することを明らかにした。

以上, 従来, 活量係数の違いとして取り扱われていた溶液内の現象が, 化学平衡で表すことができる例を示した。この研究を更に発展させ, 詳細に解析することによって, 塩析効果や塩入効果, あるいはほかの溶液内で起こっているこれまで明りょうな説明のついていない諸現象が, いずれも化学平衡という化学量論で説明できるものと考えられる。

## 文 献

- 1) T. Sekine, Y. Hasegawa: "Solvent Extraction Chemistry", (1978), (Marcel Dekker, Inc., New York).
- 2) K. Akiba, N. Suzuki, T. Kanno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2537 (1969).
- 3) S. Nakamura, H. Imura, N. Suzuki: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **82**, 33 (1984).
- 4) K. Akiba: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2525 (1973).
- 5) S. Nakamura, H. Imura, N. Suzuki: *Inorg. Chem. Acta.*, **109**, 157 (1985).
- 6) S. A. Pai, J. N. Mathur, P. K. Khopkar, M. S. Subramanian: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1209 (1977).
- 7) S. Yajima, Y. Hasegawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2825 (1998).
- 8) D. L. Eatough: *Anal. Chem.*, **42**, 635 (1970).
- 9) T. Sekine, Y. Hasegawa, N. Ihara: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3968 (1973).
- 10) Y. Hasegawa, K. Nakaya, I. Matsubayashi: unpublished data.

## 要 旨

亜鉛(II) を 1,1,1-トリフルオロ-5,5-ジメチル-2,4-ヘキサジオン (ピバロイルトリフルオロアセトン, PTA) を含む有機溶媒又は 1,10-フェナントロリン (phen) と PTA の混合溶液に抽出したときの分配比から, クロロホルム, 四塩化炭素, ヘキサン中での  $\text{Zn}(\text{PTA})_2$  の phen 付加錯体の生成定数,  $\bar{\beta}_1$  ( $\bar{\beta}_1 = [\text{Zn}(\text{PTA})_2 \cdot \text{phen}]_o / [\text{Zn}(\text{PTA})_2]_o [\text{phen}]_o^{-1}$ ) を決定した。  $\log \bar{\beta}_1$  を純溶媒中への水の飽和溶解度の対数値に対してプロットすると, 傾き -2 の直線となった。これは, 付加錯体生成平衡は, 2分子の水が関与した平衡  $\text{Zn}(\text{PTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(o)} + \text{phen}_{(o)} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{PTA})_2 \cdot \text{phen}_{(o)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(o)}$ , で表すことができ, この平衡定数は溶媒によらず一定であることを示す。今回の結果は, 従来, 抽出にかかわる化学種の活量や溶媒の極性から説明されていた協同抽出の溶媒効果が, 化学量論的な化学平衡によることを示した。