

報 文*

 **β -ジケトン類によるランタノイド(III)の抽出と
水相内キレート生成**雄 鹿 梓¹, 山岡 一晃¹, 板野 和幸¹, 長谷川佑子^{®1}Extraction of lanthanoids(III) with several β -diketones and the
formation of aqueous chelatesAzusa OGA¹, Kazuaki YAMAOKA¹, Kazuyuki ITANO¹ and Yuko HASEGAWA¹¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku
Tokyo, 162-8601

(Received 26 May 2004, Accepted 26 August 2004)

The extraction constants represented by $K_{\text{ex}} = [\text{LnA}_3]_{\text{o}}[\text{H}^+]^3[\text{Ln}^{3+}]^{-3}[\text{HA}]_{\text{o}}^{-3}$ were determined across the lanthanoid series, in the extraction of lanthanoids(III) with acetylacetone (Haa), benzoylacetone (Hbza), benzoyltrifluoroacetone (Hbfa), and hexafluoroacetylacetone (Hhfa) from 0.1 mol dm⁻³ NaClO₄ into CHCl₃ at 25°C. The extraction constants increased along with increasing the lanthanoid atomic number. However, the degree of the variation of the extraction between adjacent lanthanoids decreased in the sequence of Haa \approx Hbza > Hbfa > Hhfa, *i.e.*, the extraction constants with β -diketones, possessing a smaller number of F atoms, showed the larger variation for the lanthanoid. In addition, when the stability constants of the aqueous chelates of lanthanoids(III) with Hhfa and Haa were determined by potentiometric titration and the solvent-extraction technique, the constants of the aa chelates increased along with the atomic number, while those of the hfa chelates did not change over the series. Accordingly, it was concluded that the increase of K_{ex} with Haa for the lanthanoid series depends on the change in the stability constants as well as the distribution constants of the extracted species, while the similar values of K_{ex} with Hhfa across the series was contributed by similar stability constants.

Keywords : lanthanoids(III); extraction constants; stability constants; β -diketones; distribution constants of the extracted chelates.

1 緒 言

β -ジケトンによるランタノイド(III)の抽出は古くから研究されてきたが、ランタノイド系列を通して抽出のされやすさの変化を調べた例はあまりない¹⁾。その中では β -ジケトンの中で最も基本的な構造をもつアセチルアセトン(2,4-ペンタンジオン, Haa)による一連のランタノイド(III)(Ln^{III})の抽出は比較的多くの報告がある^{2)~4)}。こ

れらの報告によると、アセチルアセトンによるランタノイド(III)の1 M (1 M = 1 mol dm⁻³)過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)水溶液からベンゼンへの抽出のされやすさを示す抽出定数 $K_{\text{ex}} (= [\text{LnA}_3]_{\text{o}}[\text{H}^+]^3[\text{Ln}^{3+}]^{-3}[\text{HA}]_{\text{o}}^{-3})$ は、原子番号が大きくなるにつれて著しく大きくなり、一定条件下での抽出は7けた以上も La^{III}より Lu^{III}のほうがよい {log K_{ex} は、-22.8 (La^{III}), -20.6 (Nd^{III}), -18.5 (Sm^{III}), -17.5 (Tb^{III}), -17 (Eu^{III}), -16.7 (Ho^{III}), -15.5 (Tm^{III}), -15.2 (Lu^{III})}³⁾⁴⁾。一方、はん用性の高い β -ジケトンである2-テノイルトリフルオロアセトン(Htta)による1.0 MのNaClO₄水溶液から四塩化炭素へ

* 若手研究者の初論文特集

¹ 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

の $\log K_{ex}$ については -10.50 (La^{III}), -9.99 (Ce^{III}), -9.53 (Pr^{III}), -9.35 (Nd^{III}), -8.95 (Pm^{III}), -8.68 (Sm^{III}), -8.55 (Eu^{III}), -8.40 (Gd^{III}), -8.22 (Tb^{III}), -7.98 (Dy^{III}), -7.87 (Ho^{III}), -7.76 (Er^{III}), -7.40 (Tm^{III}), -7.14 (Yb^{III}), -6.99 (Lu^{III}) という報告⁵⁾があり, アセチルアセトンによる抽出のランタノイド間の変化よりずっと小さい. アセチルアセトンによる抽出のされやすさのランタノイド系列を通じての変化の様子が Htta による抽出の変化と違うのは, なぜか. この2つの例では有機溶媒が異なる. そこで, まず, 同じ条件で抽出したときに, ランタノイド(III)の抽出のされやすさの変化の程度が β -ジケトンによってどのように異なるのかをみるために, ベンゾイルアセトン (Hbza), ベンゾイルトリフルオロアセトン (Hbfa), ヘキサフルオロアセチルアセトン (Hhfa) によってランタノイド(III)を 0.1 M NaClO_4 からクロロホルムへ抽出したときの抽出定数を求めた.

更に β -ジケトンによるランタノイド(III)の抽出のされやすさの違いが何に起因するのかを考察する目的で, 水溶性の Hhfa と Haa について電位差滴定法と溶媒抽出法で水相内錯体の安定度定数を求めた.

2 実 験

2.1 試 薬

試薬は酸化ランタン, 酸化ユウロピウム, 酸化ジスプロシウム, 酸化ホルミウム, 酸化エルビウム, 酸化ツリウム, 酸化イッテルビウム, 酸化ルテチウム (以上いずれも純度は99.9%)は三津和化学薬品から, 酸化プラセオジウム, 酸化ガドリニウム, 酸化テルビウム (99.9%)は信越化学工業から, 酸化ネオジウム (99.9%)はナカライテスクから, $1,1,1,5,5,5$ -ヘキサフルオロ- $2,4$ -ペンタンジオン (Hhfa)は1級試薬を, ベンゾイルアセトン (Hbza), ベンゾイルトリフルオロアセトン (Hbfa), アセチルアセトン (Haa)は特級試薬を東京化成工業から購入し, 精製することなく使用した. クロロホルムは安定剤除去のため, 使用の直前にイオン交換水で洗浄した.

2.2 操 作

実験は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室で行った. 精ひょうしたランタノイド(III)の酸化物を 1 M 過塩素酸水溶液で溶解し, その溶液のイオン強度を過塩素酸ナトリウム水溶液で 0.1 M に調整した. また, ランタノイドイオンの正確な濃度はキシレノールオレンジを指示薬としてエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 滴定により決定した.

Hhfa と Haa は精ひょうして過塩素酸ナトリウム水溶液に溶解した. 他の β -ジケトンはクロロホルム溶液とした. 溶解後, ケト-エノール平衡に達するまで1晩放置してから使用した.

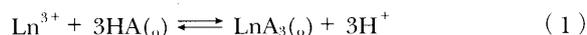
2.2.1 ランタノイド(III)の β -ジケトンによる抽出
ランタノイドイオンを含む水溶液を等量のクロロホルム溶液と1時間振り混ぜ, ランタノイドイオンを β -ジケトンで抽出した. 水素イオン濃度は 0.0100 M の過塩素酸を含む 0.1 M (H, Na) ClO_4 溶液を $\text{pC}_\text{H} (-\log[\text{H}^+]) = 2.00$ の基準として電位差計 (Corning, Model 155) で測定した. 有機相に抽出されたランタノイド(III)は 0.1 M 過塩素酸溶液と1時間振り混ぜることにより水相に逆抽出させ, 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法 (HITACHI P4000) で定量した. 両相の濃度比を分配比, D とした. 水相中のランタノイド(III)は, $\log D < -1$ の範囲では初濃度から有機相中の濃度を差し引いて求めた. $\log D > -1$ では適宜 0.1 M 過塩素酸で希釈してから測定した.

2.2.2 電位差滴定 Haa の実験では, あらかじめ pC_H を $4.8 \sim 5.0$ に調整した 10^{-4} M {ファクター (f : 標定値/表示値) = $0.9 - 1.1$ } の $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液 40.0 ml を取り, これと pC_H を合わせた 10^{-2} M ($f = 0.90 - 4.0$) の Haa 水溶液をビュレットから 0.5 ml ずつ $10 \sim 12 \text{ ml}$ 滴下し, 滴下ごとに水素イオン濃度を測定した. Hhfa の実験も Haa による滴定時と同様にランタノイド(III)溶液に Hhfa 溶液を滴下し, 滴下ごとに水素イオン濃度を測定した.

3 結果と考察

3.1 抽出定数のランタノイド系列にわたる変化

ランタノイド(III)が β -ジケトン (HA) と中性キレート (LnA_3) を作ってクロロホルムへ抽出されるとき抽出平衡は



このときの抽出定数 (K_{ex}) は

$$K_{ex} = \frac{[\text{LnA}_3]_o [\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}] [\text{HA}]_o^3} \quad (2)$$

で表すことができる. Ln^{III} が有機相中では LnA_3 として, 水相では Ln^{3+} として存在するならば, 両相の濃度比である分配比 D は次式のようになる.

$$\log D = \log K_{ex} + 3\log[\text{HA}]_o + 3\text{pC}_\text{H} \quad (3)$$

したがって, 一定濃度の β -ジケトンで Ln^{III} を抽出したとき, $\log D$ と pC_H のプロットが傾き $+3$ の直線を示すならば主な抽出種は LnA_3 , 水相中には Ln^{3+} として存在することになる. Fig. 1 にネオジウム(III)を 0.1 M の Hbfa , Hhfa と Hbza で抽出したときの Nd^{III} (Hbza では Gd^{III} も

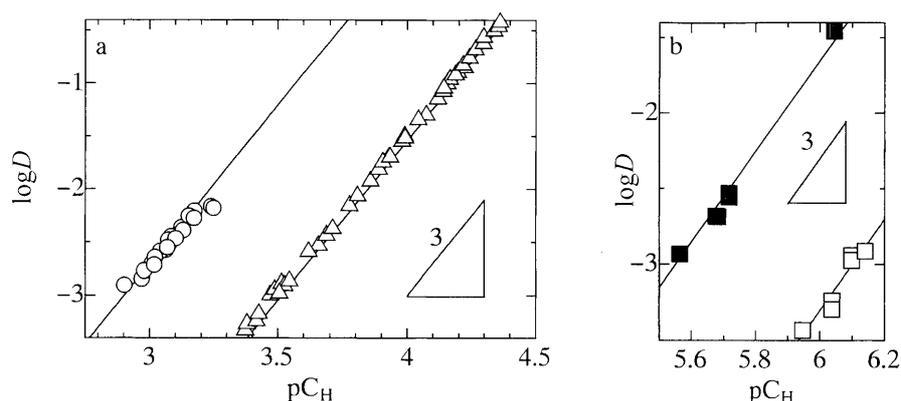


Fig. 1 The distribution ratio of several lanthanoids(III) between 0.1 M NaClO₄ and CHCl₃ containing a β -diketone as a function of the hydrogen ion concentration
 a: extraction of Nd^{III} with 0.1 M Hbfa(Δ) and 1.4×10^{-3} M Hhfa(\circ) in CHCl₃ at equilibrium; b: extraction of Nd^{III}(\square) and Gd^{III}(\blacksquare) with 0.1 M Hbza

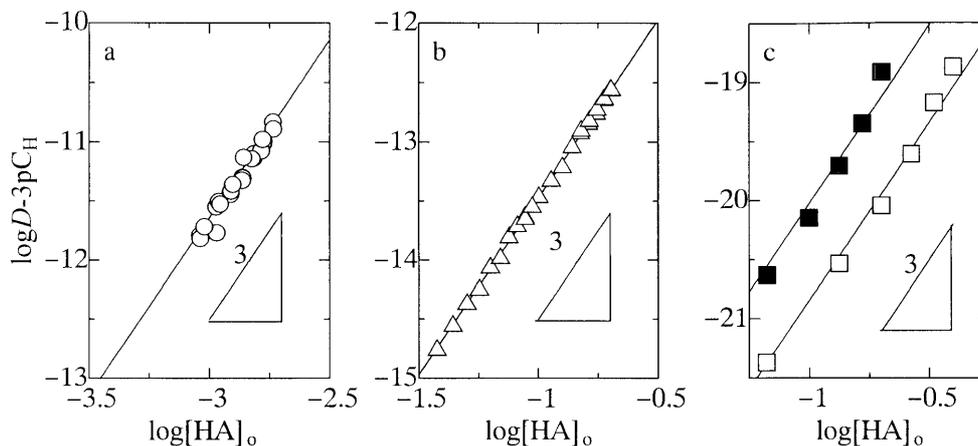


Fig. 2 The dependence of the distribution ratio of Nd^{III} on β -diketone concentration
 The distribution ratio normalized for hydrogen ion concentration is given as a function of [HA]_o. The β -diketones are Hhfa(a), Hbfa(b), and Hbza(c).

示している)の $\log D$ と pC_H の関係を示す。 $\log D$ と pC_H の間には傾き +3 の直線関係が成り立っている。調べたすべての Ln^{III} に対して $\log D$ と pC_H のプロットは傾き +3 の直線となった。Hhfa は水に分配しやすく (2 相間分配定数, $K_d = [HA]_o[HA]^{-1}$, $\log K_d = -1.75^{(6)}$), また比較的強い酸 ($pK_a = 4.46^{(6)}$) なので, 有機相中の Hhfa の濃度は変わりやすい。そのため Fig. 1 に示した Hhfa (\circ 印) による抽出は, 平衡時のクロロホルム中の濃度が 1.4×10^{-3} M のときに限定してプロットしてある。

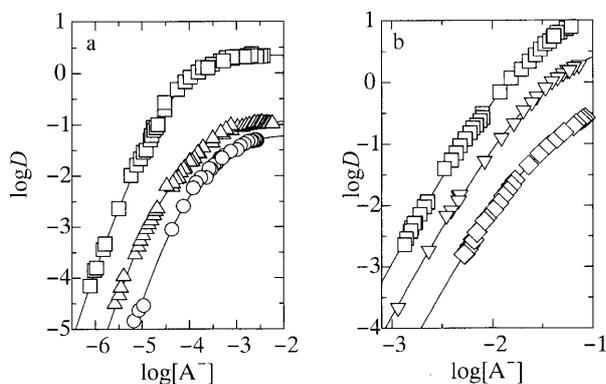
Ln^{III} が β -ジケトンで抽出されたとき, β -ジケトンが何分子, 抽出にかかわるのかを調べるために β -ジケトンの濃度を変えて分配比を測定した。この際 β -ジケトンの濃度が増加し, 分配比が高くなると, 放出されるプロトンが増えるために pC_H を一定に保つことが難しい。Fig. 1 に

示したように, どの抽出でもプロトンは 3 個かかわることが結論できたので, $\log D - 3pC_H$ と $\log[HA]_o$ の関係をプロットした。一例としてネオジウム (III) についての結果を Fig. 2 に示す。図からあきらかなように, $\log D - 3pC_H$ は $\log[HA]_o$ に対して傾き +3 の直線となった。すべての Ln^{III} に対して傾き +3 の直線が得られたので, 式(3)に基づいて抽出データを解析して抽出定数 $\log K_{ex}$ を算出し, 標準偏差 1σ とともに Table 1 に示した。Table 1 から分かるように, $Hbza > Hbfa > Hhfa$ の順に抽出定数のランタノイド間の差が小さい。すなわち, Hbza では La^{III} から Lu^{III} まで K_{ex} は 4 けた以上も違うのに対し, Hhfa では 2 けたにすぎない。平均分離係数 SF (同一条件での隣接ランタノイド間の D の比) は, Hbza で 4.4, Hbfa で 2.8, Hhfa では 1.4 である。-CF₃ 基を多くもつ β -ジケトン

Table 1 The extraction constants, $\log K_{\text{ex}}$, when lanthanoids(III) were extracted with β -diketones from 0.1M NaClO_4 into CHCl_3

	Hhfa	Hbfa	Hbza	Haa
La	$-4.0_9 \pm 0.1_2$	-12.08 ± 0.05	$-19.8_8 \pm 0.1_1$	
Pr	$-3.6_3 \pm 0.4_5$	-10.77 ± 0.04	$-18.1_7 \pm 0.2$	
Nd	-3.16 ± 0.06	-10.48 ± 0.03	-18.2 ± 0.2	-19.3
Sm	-2.69 ± 0.06	-9.65 ± 0.03	-17.2 ± 0.2	
Eu	$-2.6_6 \pm 0.2_3$	$-9.4_8 \pm 0.1$	$-16.7 \pm 0.1_6$	-18.2
Gd	$-2.7_2 \pm 0.15$	-9.58 ± 0.04	-17.0 ± 0.1	-18.4
Tb	$-2.4_7 \pm 0.1$		-16.2 ± 0.1	-17.8
Dy	-2.29 ± 0.04		$-15.8_8 \pm 0.0_9$	
Ho	-2.33 ± 0.09		$-15.9_6 \pm 0.2_6$	-17.3
Er	-2.18 ± 0.03		-15.4 ± 0.1	
Tm	-2.1 ± 0.13	-8.61 ± 0.04	$-15.1_6 \pm 0.3_2$	-16.6
Yb	-1.97 ± 0.06	-8.33 ± 0.04	$-14.7_6 \pm 0.1_6$	
Lu	-2.14 ± 0.06	$-8.4_2 \pm 0.2$	$-14.7_4 \pm 0.1_3$	-15.7

$$K_{\text{ex}} = [\text{LnA}_3]_o [\text{H}^+]^3 / ([\text{Ln}^{3+}] [\text{HA}]_o^3)$$

Fig. 3 The distribution ratio of lanthanoids(III) as a function of β -diketonate anion concentration

a: the extraction of Nd^{III} (\circ), Tb^{III} (\triangle), and Lu^{III} (\square) with Haa; b: the extraction of La^{III} (\diamond), Eu^{III} (∇), and Lu^{III} (\square) with Hhfa

ほど分離係数が小さい。これら3種類の β -ジケトンはこの順序で $\text{p}K_{\text{a}}$ も K_{d} も小さくなっている。

これまでに β -ジケトンの有するF原子の数の違いによって抽出挙動が変わることを示す報告が出ている^{7,8)}。そこで分離係数の β -ジケトンによる違いが何に基づくのかを調べるために、水に可溶の、 $-\text{CF}_3$ 基をもたないHaaと $-\text{CF}_3$ 基を2つもつHhfaについてより詳細に抽出挙動を調べ、水相内錯体の安定度定数を算出した。

3.2 水相内キレート体の安定度定数

Fig. 3にHaaとHhfaでランタノイド(III)をクロロホルムへ抽出したときの $\log D$ と $\log [\text{A}^-]$ (A^- は β -ジケトナトアニオンを示し、その濃度は系に加えた β -ジケトン濃度 A_{T} 、と $\text{p}K_{\text{a}}$ を使って $A_{\text{T}} = [\text{HA}]_o + [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ から算出した)の関係の例を示す。Fig. 1と2に示したように、 $\text{p}C_{\text{H}}$ に対しても $\log [\text{HA}]_o$ に対しても $\log D$ は+3の

依存性を示した。しかしながら、 $[\text{A}^-] = K_{\text{a}} \cdot K_{\text{d}}^{-1} ([\text{HA}]_o / [\text{H}^+])$ の関係があるにもかかわらず、Fig. 3では $[\text{A}^-]$ の濃度の増加に伴い、傾きは+3から0へと変化している。これはHaaやHhfaの2相間分配定数 K_{d} が小さいために、 $\text{p}C_{\text{H}}$ やHhfaの濃度が高くなると水相中でランタノイド(III)と錯体を生成しやすくなることによる。

$$D = \frac{[\text{LnA}_3]_o}{[\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnA}^{2+}] + [\text{LnA}_2^+] + [\text{LnA}_3]} \quad (4)$$

ここに水相内での錯体の安定度定数 ($\beta_n = [\text{LnA}_n^{3-n}] / [\text{Ln}^{3+}]^{-1} [\text{A}^-]^{-n}$) と



で表される Ln^{III} の抽出定数 $K_{\text{ex}30}$ ($K_{\text{ex}30} = [\text{LnA}_3]_o / [\text{Ln}^{3+}]^{-1} [\text{A}^-]^{-3} = K_{\text{ex}} (K_{\text{d}} K_{\text{a}}^{-1})^3$) を代入すると

$$D = \frac{K_{\text{ex}30} [\text{A}^-]^3}{1 + \beta_1 [\text{A}^-] + \beta_2 [\text{A}^-]^2 + \beta_3 [\text{A}^-]^3} \quad (6)$$

が得られる。Fig. 1とFig. 2では水素イオン濃度を高く、あるいは β -ジケトン濃度を低く設定してあるので、式(6)の分母第2項目以下は無視できた。式(6)に基づいてFig. 3のデータを解析して(計算ソフト: Kaleida Graph ver. 3.51)、水相内錯体の生成定数を算出した。得られた生成定数を抽出種 LnA_3 の2相間分配定数 $K_{\text{dm}} (= [\text{LnA}_3]_o / [\text{LnA}_3]^{-1})$ と共にTable 2に示す。また、Fig. 1及びFig. 2に示した分配比の $\text{p}C_{\text{H}}$ や β -ジケトン濃度依存性からはHaaによる抽出定数を求めることができなかったが、Fig. 3のデータを解析して求められた K_{dm} と β_3 から算出した抽出定数もまた、Table 1に示した。Hhfaとの

Table 2 Stability constants of β -diketonato lanthanoids(III) in 0.1 M NaClO₄ determined by solvent extraction

Ln ^{III}	Haa				Hhfa			
	log β_1	log β_2	log β_3	log K_{dm}	log β_1	log β_2	log β_3	log K_{dm}
La					1.78 ± 0.12	3.49 ± 0.06	4.1 ± 0.23	0.08 ₅
Pr					1.7 ₅ ± 0.3	3.76 ± 0.06	4.2 ₅ ± 0.56	0.03
Nd	4.7 ₈ ± 0.1 ₆	8.81 ± 0.0 ₆	11.9 ₄ ± 0.0 ₉	-1.2	2.3 ₅ ± 0.16	3.4 ₃ ± 0.24	5.1 ± 0.43	-0.06
Eu	5.5 ₅ ± 0.1 ₆	9.6 ₇ ± 0.1	13.0 ± 0.1 ₂	-1.17 ± 0.0 ₁	1.8 ₅ ± 0.13	3.5 ₁ ± 0.12	4.4 ± 0.24	0.83 ₆
Gd	5.0 ₆ ± 0.6 ₃	9.4 ₈ ± 0.5 ₃	12.8 ± 0.5 ₇	-1.28 ± 0.0 ₁	2.02 ± 0.08	3.3 ₈ ± 0.12	4.3 ± 0.22	1.03 ₆
Tb	5.2 ₂ ± 0.1 ₂	9.94 ± 0.0 ₅	13.2 ₆ ± 0.0 ₅	-0.92 ± 0.0 ₁				
Ho	5.61 ₆ ± 0.0 ₉	9.79 ± 0.0 ₆	13.3 ₂ ± 0.0 ₇	-0.48 ± 0.0 ₂	2.15 ± 0.05	3.82 ₅ ± 0.05	4.2 ± 0.35	1.81 ₅
Tm	5.32 ₆ ± 0.0 ₇	9.91 ₅ ± 0.0 ₃	13.41 ± 0.0 ₄	0.13 ± 0.0 ₇	1.8 ₉ ± 0.2	3.7 ₉ ± 0.13	4.4 ± 0.48	1.63
Lu	5.80 ± 0.0 ₆	10.06 ± 0.0 ₅	14.01 ± 0.0 ₄	0.38 ± 0.0 ₉	1.99 ± 0.07	3.74 ± 0.05	4.4 ± 0.18	1.66

The values of pK_a and $\log K_d$ are 8.67 and 1.36 for Haa, and 4.46 and -1.75 for Hhfa. $\beta_n = [\text{LnA}_n^{3-n}][\text{Ln}^{3+}]^{-1}[\text{A}^-]^{-n}$; $K_{dm} = [\text{LnA}_3]_o[\text{LnA}_3]^{-1}$

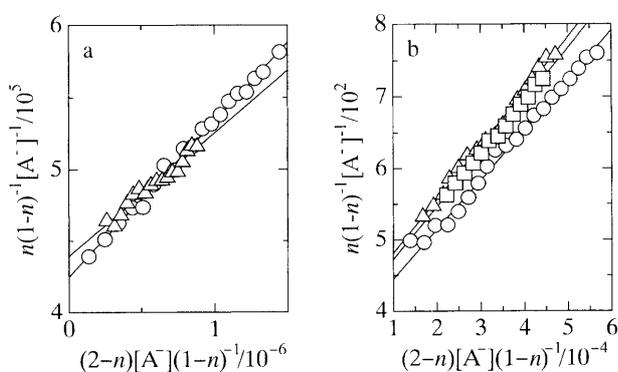


Fig. 4 Typical data in the potentiometric titration of europium(III) with acetylacetonate (a) and hexafluoroacetylacetonate (b)

The different symbols mean different runs.

錯体の安定度定数は Table 1 に示した抽出定数同様, ランタノイド間であまり大きな変化はない. 溶媒抽出法で水相内錯体の安定度定数を求める場合, 未知数が多いが {第1次錯体から第3次錯体までの安定度定数 (β_n) と抽出種である第3次錯体の2相間分配定数}, 独立な情報としては抽出定数 (K_{ex30}) と, $\log D$ と $\log[\text{A}^-]$ の関係だけである. そのため, 未知数の少ない電位差滴定⁹⁾によって水溶液中でのランタノイド(III) のアセチルアセトンとヘキサフルオロアセチルアセトンとのキレートの安定度定数を算出した.

ランタノイド(III) 水溶液に, β -ジケトン水溶液を加え錯形成が起こると, 水溶液中のランタノイド(III) の濃度 (M_T) と β -ジケトン濃度 (A_T) は次のように表すことができる.

$$M_T = [\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnA}^{2+}] + [\text{LnA}_2^+] \quad (7)$$

$$A_T = [\text{HA}] + [\text{A}^-] + [\text{LnA}^{2+}] + 2[\text{LnA}_2^+] \quad (8)$$

ここに β -ジケトンの酸解離定数 (K_a) とキレートの安

定度定数 $\beta_n (= [\text{LnA}_n^{3-n}][\text{Ln}^{3+}]^{-1}[\text{A}^-]^{-n})$ を代入すると

$$\frac{A_T - [\text{A}^-](1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a})}{M_T} = \frac{\beta_1[\text{A}^-] + 2\beta_2[\text{A}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{A}^-] + \beta_2[\text{A}^-]^2} \quad (9)$$

となる. 式(9)の左辺を \bar{n} (この値はランタノイドイオン1個あたりに結合する β -ジケトンの平均分子数を意味する) とおいて整理すると

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[\text{A}^-]} = \beta_1 + \beta_2 \left(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} \right) [\text{A}^-] \quad (10)$$

が得られる. ここで $[\text{A}^-]$ は次のようにして求めた. β -ジケトンは弱酸であるので, pHがそれほど高くないときには解離している量はわずかである. ランタノイド(III) 水溶液に β -ジケトン水溶液が加わり錯体生成すると, 生成した量と当量のプロトンが β -ジケトンから放出される. したがって, 残っている β -ジケトン HA と水溶液中の水素イオン濃度の合計 H_T は, 加えた β -ジケトンの HA の濃度に等しい.

$$\begin{aligned} H_T &= [\text{HA}] + [\text{H}^+] \\ [\text{A}^-] &= \frac{H_T - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} K_a \end{aligned} \quad (11)$$

Fig. 4 に式(10)にかかわるアセチルアセトナト錯体生成(a) とヘキサフルオロアセチルアセトナト錯体生成(b)の例を示す. 図中の複数のプロット (\circ , \triangle , \square) は繰り返し実験によって得られたものである. いずれのプロットも直線を示している. また, データの再現性も十分であるので, 切片から β_1 を, 傾きから β_2 を算出した. 他のランタノイド(III) に対しても数回滴定を繰り返し, そのばらつきから標準偏差を求めた. なお, 水相内キレートの生成

Table 3 Stability constants of β -diketonato lanthanoids(III) in 0.1 M NaClO₄ determined by potentiometric titration

	Haa		Hhfa	
	log β_1	log β_2	log β_1	log β_2
La	4.9 ± 0.4 ₅	10.2 ± 0.4	2.45 ± 0.01	5.58 ± 0.01
Pr	5.11 ± 0.01	10.2 ₃ ± 0.1 ₁	2.53 ± 0.01	5.65 ± 0.01
Nd	5.23 ± 0.09	10.52 ± 0.06	2.60 ± 0.06	5.72 ± 0.01
Sm			2.57 ± 0.01	5.80 ± 0.01
Eu	5.61 ± 0.04	10.86 ± 0.09	2.57 ± 0.01	5.84 ± 0.01
Gd	5.67 ± 0.03	11.04 ± 0.01	2.62 ₅ ± 0.01	5.82 ± 0.01
Dy			2.63 ₃ ± 0.00 ₄	5.85 ± 0.00 ₇
Ho	5.81 ± 0.03	11.13 ± 0.05	2.65 ₂ ± 0.00 ₇	5.83 ± 0.01
Er			2.66 ₈ ± 0.00 ₅	5.83 ± 0.01
Tm	5.8 ± 0.1 ₅	11.4 ± 0.1 ₄	2.74 ₄ ± 0.00 ₄	5.82 ± 0.01
Lu	5.88 ± 0.03	11.2 ₃ ± 0.1 ₂	2.76 ₁ ± 0.00 ₄	5.79 ± 0.01

The value of pK_a is 8.67 for Haa⁶, and 4.27 for Hhfa, respectively.

定数を算出する前に、0.02 M ($f = 0.98 - 1.20$) の Hhfa 水溶液を 0.1 M ($f = 0.97 - 1.10$) の水酸化ナトリウム水溶液で電位差滴定を行い、 pK_a として 4.27 ± 0.06 を得た。この値はこれまでに報告されている溶媒抽出法による値 $4.46^{(6)}$ より小さい。電位差滴定法で錯体の安定度定数を算出するには、同一条件下で得られた値を用いることが望ましいと考え、本実験では Hhfa の pK_a として 4.27 を使った。得られた安定度定数を Table 3 に示す。Haa の第 1 次錯体の安定度定数の値は溶媒抽出で得られた値 (Table 2) やこれまでに報告されている値³⁾⁴⁾¹⁰⁾¹¹⁾ ともかなりよい一致を示した。しかしながら、第 2 次錯体の安定度定数、更に hfa 錯体の安定度定数は 2 つの方法で一致した値が得られなかった。この方法による違いを現在、明白に説明することができない。 β -ジケトンには互変異性体をもつのでこのことと関係があるのかもしれない。 β -ジケトンの互変異性については速度論的な関心から研究された報告が多い⁷⁾¹²⁾¹³⁾。 β -ジケトンは水溶液中ではケト型として有機溶媒中ではエノール型として存在する割合が大きい、その比率は β -ジケトンによって異なる。例えばアセチルアセトンは水相中でエノール型とケト型の割合 ($\log[\text{enol}]/[\text{keto}]^{-1} = -0.89^{(13)}$) であるが、ヘキサフルオロアセチルアセトンでは $\log[\text{enol}]/[\text{keto}]^{-1}$ は $-3.3^{(7)}$ でケト型の占める割合がずっと大きい。また、アセチルアセトンはエノール型もケト型も鉄(III) と反応するが、2-テノイルトリフルオロアセトンはケト型は反応しない¹³⁾ というように、 β -ジケトンによって金属イオンと反応する型が異なるという報告もある。更に銅(II) をアセチルアセトンで四塩化炭素に抽出しても分配比は 2 相の振り混ぜ時間によらないが、ヘキサフルオロアセトンをを使うと、1 時間以上振り混ぜてもまだ、分配比が低下することが互変異性平衡と関連づけて研究された例もある⁷⁾。今回の Hhfa による抽出が平衡に達していなかったために起こった可能性も否定は出

来ないが、その他、把握していない理由によるのかもしれない。更に今後検討を加える必要があるが、今回得られた値が一種の条件定数であるにしてもすべてのランタノイドに対して同一条件で測定している、安定度定数のランタノイド系列での変化を考察するには差し支えない。

溶媒抽出法で得られた安定度定数のランタノイド系列を通じての傾向にはやや乱れが見られるが、電位差滴定法で得られた結果には、はっきり aa 錯体はランタノイドの原子番号が増加するにつれて大きくなるが、hfa 錯体では第 1 次錯体のみならず、第 2 次錯体の安定度定数はランタノイド系列を通じて変化がないことを示している。

3.3 β -ジケトンによる抽出のされやすさのランタノイド系列にわたる変化の傾向

式(5)で示す抽出定数 $K_{\text{ex}30}$ は、水相中での無電荷錯体の生成のされやすさ β_3 と、その錯体の有機相への移りやすさ K_{dm} ($K_{\text{dm}} = [\text{LnA}_3]_{\text{o}}/[\text{LnA}_3]_{\text{w}}$) から成る ($K_{\text{ex}30} = \beta_3 \times K_{\text{dm}}$)。

Table 3 に示したように、電位差滴定法で算出した水相内錯体の第 1 次並びに第 2 次安定度定数は共に hfa 錯体ではランタノイド間でほとんど変化しないが、aa 錯体の場合はランタノイド間で大きく変わっていることから、第 3 次錯体の値にも同様な傾向が予想できる。実際、Table 2 に示した第 3 次錯体の安定度定数は aa 錯体ではランタノイド系列の中で 2 けた以上も変わっているのに対して、hfa 錯体ではばらつきは大きい、系列間で安定度定数の値は大きく変わってはいない。一方、無電荷錯体の 2 相間分配定数 K_{dm} は、軽希土から重希土へと大きくなっていく。この点はアセチルアセトンとの錯体とは異なる。つまり aa 錯体は無電荷錯体の K_{dm} ばかりでなく、 β_3 の値も原子番号の増加に伴って大きく変化している。したがって、Table 1 に示した抽出定数の値が F 原子の数が少ない

β -ジケトンほど原子番号の変化に対して大きく変化したのは, F 原子の少ない β -ジケトンほどランタノイドの違いによって抽出種である無電荷錯体の 2 相間分配定数だけでなく, 安定度定数が大きく変化したことによると結論できる。

ランタノイドイオンの電荷密度は原子番号の増加とともに増加するので, 配位子との結合が主として静電的なものであるはずのランタノイドイオンは, その錯体の安定度定数も原子番号とともに大きくなると予想できる。しかしながら, Hhfa ではランタノイド系列にわたって類似の安定度定数を示した。この傾向の違いは pK_a の違いによって説明できる。密度の高い, 原子番号の大きいランタノイドイオンは水分子とも配位ともより強い結合をするが, pK_a の小さい Hhfa はプロトン同様, ランタノイドイオンと強く結合しないので, 原子番号の大きいランタノイドイオンから水分子を脱離することができない。一方, 配位子は電荷密度の高いランタノイドイオンとより強い結合をする。これらの効果によって結果的にすべてのランタノイドに対して, 類似の安定度定数となったと考えられる。事実, 非常に安定な錯体を作る EDTA などは, 原子番号の増加に伴い安定度定数も増大するが, モノカルボン酸錯体など, 安定度の低い錯体はランタノイド系列にわたって類似の安定度定数を示すことはしばしば観察される¹⁴⁾。

ランタノイド(III)が β -ジケトンによって抽出されるとき, ランタノイド(III)には β -ジケトンが 3 分子も結合しており, 中心のランタノイドイオンのサイズの違いは分子容に大きな差を与えないように考えられるが, aa 並びに hfa 錯体とも β_3 の大きさの変化より K_{am} の変化のほうが大きい傾向にある。おそらく無電荷錯体の有機相への移りやすさには, 錯体を形成してもなお残存している水分子の数が大きく寄与することを示唆するのであろう。

4 結 語

ランタノイド(III)を各種の β -ジケトンで抽出するとき,

隣接するランタノイド間の分離係数は, β -ジケトンによって異なる。これは pK_a の小さい β -ジケトンはランタノイド(III)との結合も弱く, 強く水和している重いランタノイドイオンから水和分子を脱離できないことが最も大きく働くためである。

文 献

- 1) T. Sekine, Y. Hasegawa: "Solvent Extraction Chemistry", (1978), (Marcel Dekker, New York).
- 2) N. Suzuki, S. Nakamura: *Inorg. Chim. Acta*, **110**, 243 (1985).
- 3) Y. Albinsson, A. Mahmood, M. Majdan, J. Rydberg: *Radiochim. Acta*, **48**, 49 (1989).
- 4) Y. Albinsson: *Acta Chem. Scand.*, **43**, 919 (1989).
- 5) J. Alstad, J. H. Augustson, L. Farbu: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 899 (1974).
- 6) T. Sekine, Y. Hasegawa, N. Ihara: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3968 (1973).
- 7) T. Sekine, N. Itoh: *Bunseki Kagaku*, **33**, 427 (1984).
- 8) N. Suzuki, H. Shibuya, H. Watarai: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3232 (1978); H. Shibuya, H. Watarai, N. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2932 (1978).
- 9) F. J. C. Rossotti, H. Rossotti: "The Determination of Stability Constants", (1961), (Mc Graw-Hill, London).
- 10) I. Grenthe, W. C. Fernelius: *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6258 (1960).
- 11) H. Yoneda, G. R. Choppin, J. L. Bear, J. V. Quagliano: *Inorg. Chem.*, **3**, 1642 (1964).
- 12) J. C. Reid, M. Calvin: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2948 (1950).
- 13) D. P. Fay, A. R. Nichols, Jr., N. Sutin: *Inorg. Chem.*, **10**, 2096 (1971).
- 14) Edited by L. G. Sillen, A. E. Martell: "Stability Constants", spec. (1964), (The Chemical Society, London). Compiled by D. D. Perrin, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes-Part B-Organic Ligands", No. 22 (1979), (Pergamon Press, Oxford).

要 旨

一連のランタノイド(III) をアセチルアセトン (Haa), ベンゾイルアセトン (Hbza), ベンゾイルトリフルオロアセトン (Hbfa) とヘキサフルオロアセチルアセトン (Hhfa) で抽出し, 抽出定数 ($K_{ex} = [\text{LnA}_3]_o[\text{H}^+]^3[\text{Ln}^{3+}]^{-1}[\text{HA}]_o^{-3}$) を算出した. いずれの β -ジケトンによる抽出であっても抽出定数はランタノイドの原子番号の増加に伴って増加するが, その変化の度合は $\text{Haa} \simeq \text{Hbza} > \text{Hbfa} > \text{Hhfa}$ の順であった. つまり, F 原子を多く有する β -ジケトンほど抽出定数のランタノイド間の差は小さい. 更に水に溶けやすい Haa と Hhfa について広い A^- 濃度範囲にわたって分配比を測定し, 水相内錯体の安定度定数と抽出種の 2 相間分配定数を, また電位差滴定法でも第 1 次と 2 次錯体の安定度定数を算出した. 水相内錯体の安定度定数は aa 錯体ではランタノイド系列の原子番号の増加とともに増加するが, hfa 錯体の安定度定数は原子番号が変化してもほとんど変化しなかった. それに対し, 抽出錯体 LnA_3 の 2 相間分配定数は, aa 錯体も hfa 錯体も原子番号の増加とともに増加した. したがって, Haa による抽出定数がランタノイドの原子番号の増加とともに増加するのは, β_3 と K_{am} の両方が大きく変化するためであるが, Hhfa による抽出定数があまり変化しないのは, β_3 が変化しないことが大きく寄与していると結論された.