

技術論文

亜鉛(II), カドミウム(II), 銅(II) のジフェニルチオカル
バゾン及びモノチオテノイルトリフルオロアセトン抽出の
熱力学的諸量

高澤 嘉一*, 板橋 英之*, 川本 博®*

Thermodynamic quantities on the extraction of copper(II),
zinc(II) and cadmium(II) with diphenylthiocarbazon and
monothiothenoyltrifluoroacetone

Yoshikatsu TAKAZAWA, Hideyuki ITABASHI and Hiroshi KAWAMOTO*

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu-shi, Gunma 376-8515

(Received 17 February 1999, Accepted 6 April 1999)

The chelate extraction constants for the extraction of copper(II), zinc(II) and cadmium(II) with diphenylthiocarbazon (dithizone) and monothiothenoyltrifluoroacetone (STTA) were measured at various temperatures, and the thermodynamic quantities {enthalpy change (ΔH) and entropy change (ΔS)} were estimated by van't Hoff plot. In the case of dithizone extraction, ΔH for zinc(II) was positive, whereas that for cadmium(II) was negative, and ΔS for zinc(II) was much larger than that for cadmium(II). The extraction for copper(II) gave a negative ΔH and a large positive ΔS . From a comparison of these values, it was indicated that the larger extraction constant for copper(II) than that for zinc(II) can be attributable to a difference in ΔH , and than that for cadmium(II) is due to a difference in ΔS . On the other hand, STTA extractions for zinc(II) and cadmium(II) gave large positive ΔH and small positive ΔS , whereas that for copper(II) gave large negative ΔH and positive ΔS . For this reason, the extraction constant for copper(II) became much larger than that for zinc(II) and cadmium(II).

Keywords : chelate extraction; diphenylthiocarbazon; monothiothenoyltrifluoroacetone; enthalpy change; entropy change.

1 緒 言

ジフェニルチオカルバゾン (ジチゾン) は, 硫黄を配位原子に持つため比較的ソフトな金属イオンの抽出分離

試薬として有用である¹⁾. しかし, Pearson の分類²⁾では中間の“硬さ, 軟らかさ”を持つ酸である銅(II) のジチゾンによる抽出定数は, 軟らかい酸に分類されているカドミウム(II) や, 中間の酸に分類されている亜鉛(II) の抽出定数と比較して著しく大きい³⁾. この差の要因が抽出平衡のエントルピー変化 (ΔH) に依存するのか,

* 群馬大学工学部応用化学科: 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

エントロピー変化 (ΔS) に依存するのかわ不明である。そこで本研究では、ジチゾンに加え配位原子に硫黄を持つモノチオテノイルトリフルオロアセトン (STTA) を抽出試薬に用いて、銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)の各温度における抽出定数を求め、ファントホッフプロットから各抽出系における ΔH と ΔS の値を見積もった。また、得られた値について定性的な考察を行った。

2 実験

2.1 装置

金属の定量には日立製作所製 170-30 型原子吸光光度計を、pH 測定には Fisher Scientific 製 AC-15 型 pH メーターを使用した。また、抽出にはイワキ製 SHK-161B 水浴型シェーカーを用いた。

2.2 試薬

ジチゾン溶液: 和光純薬製ジチゾンクロロホルムに溶解し、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液を調製した。

STTA 溶液: 同仁化学研究所製 STTA をクロロホルムに溶解し、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液を調製した。

銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)溶液: 和光純薬製硫酸銅(II)五水和物、硫酸亜鉛(II)七水和物、酢酸カドミウム(II)二水和物を水に溶解し、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液を調製し、使用の際適宜希釈して用いた。

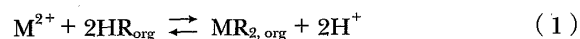
試薬はすべて特級品を使用し、水は Millipore 製超純水装置を通したものをを用いた。

2.3 操作

$1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の金属イオンと 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸ナトリウムを含み硫酸で pH を調整した水溶液 7 cm^3 と、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のジチゾン又は STTA を含むクロロホルム溶液 7 cm^3 をバイアル瓶に分取し、平衡に達するまで各温度でふり混ぜた。両相を分相した後、水相に残存する金属を原子吸光法により定量し、併せて pH も測定した。

3 結果と考察

二価金属イオン (M^{2+}) が抽出試薬 (HR) により有機相中へ抽出される反応を式(1)のように仮定すると、



抽出定数 (K_{ex}) は式(2)で定義される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[MR_{2,\text{org}}][H^+]^2}{[M^{2+}][HR]_{\text{org}}^2} \quad (2)$$

ここで、添字 org はその化学種が有機相に存在することを示す。一方、水相中の化学種は M^{2+} のみ、有機相中の化学種は MR_2 のみであると仮定すると、金属の分配比 (D) は次のように表される。

$$D = \frac{[MR_{2,\text{org}}]}{[M^{2+}]} \quad (3)$$

式(2)と(3)より式(4)が得られる。

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2\log [HR]_{\text{org}} + 2\text{pH} \quad (4)$$

上記の仮定が妥当であるならば、pH に対する $\log D$ のプロットは傾き 2 の直線となり、切片より $\log K_{\text{ex}}$ を見積もることができる。一方、自由エネルギー変化 (ΔG) は式(5)で与えられる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2.30RT \log K_{\text{ex}} \quad (5)$$

R と T は気体定数と絶対温度を示す。ここで、式(5)より式(6)が得られる。

$$\log K_{\text{ex}} = -\frac{\Delta H}{2.30RT} + \frac{\Delta S}{2.30R} \quad (6)$$

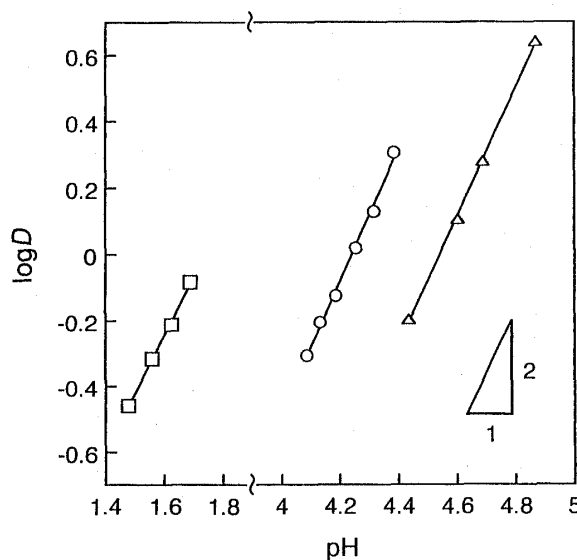


Fig. 1 Plots of $\log D$ against pH on the STTA extraction at 35°C

□: Cu^{II}; ○: Zn^{II}; △: Cd^{II}

Table 1 Thermodynamic quantities at 25°C

Extractant	Metal ion	$\log K_{\text{ex}}$		$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Dithizone	Zn ^{II}	0.5	-0.13 ^{a)}	31 (1.1)	113 (3.5)
	Cd ^{II}	1.0	0.53 ^{a)}	-14 (1.6)	-27 (5.2)
	Cu ^{II}	7.6	7.50 ^{a)}	-6 (0.0)	125 (0.1)
STTA	Zn ^{II}	-4.0	-4.90 ^{b)}	25 (3.7)	6 (11.9)
	Cd ^{II}	-4.7	-5.93 ^{b)}	27 (0.9)	3 (2.8)
	Cu ^{II}	5.3	4.10 ^{b)}	-22 (3.3)	28 (10.7)

a) average values taken from ref. 3. b) values taken from ref. 4. (): standard deviation

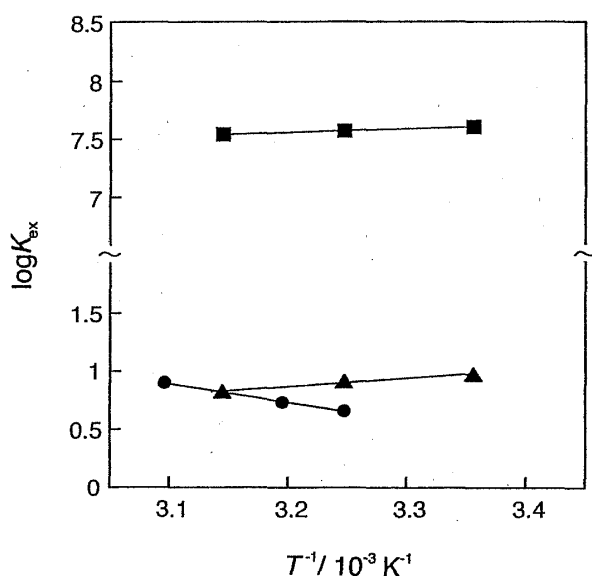


Fig. 2 Plots of $\log K_{\text{ex}}$ against T^{-1} on the dithizone extraction

■: Cu^{II}; ●: Zn^{II}; ▲: Cd^{II}

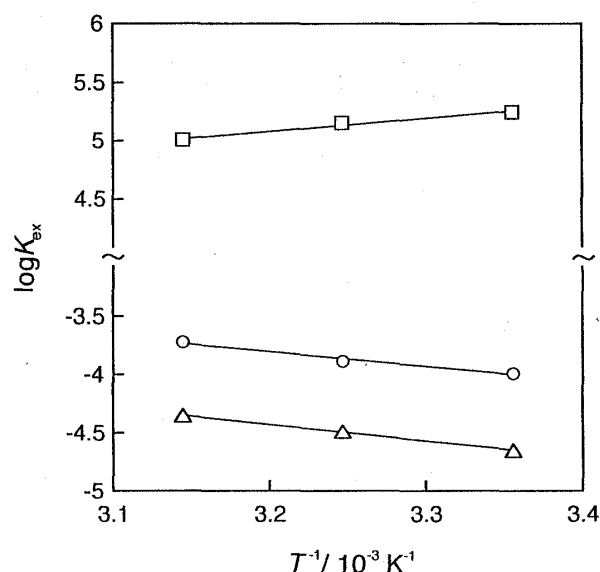


Fig. 3 Plots of $\log K_{\text{ex}}$ against T^{-1} on the STTA extraction

□: Cu^{II}; ○: Zn^{II}; △: Cd^{II}

式(6)に従い T^{-1} に対して $\log K_{\text{ex}}$ をプロットすれば直線となり, その傾きと切片から ΔH と ΔS が見積もられる。

Fig. 1 に式(4)に従ってプロットした結果の一例を示す。本抽出系ではプロットの傾きはいずれも 2 となり, 金属イオンに抽出試薬が 2 分子配位した化学種が有機相に抽出されていることを示唆している。この場合, 抽出化学種が MR_2 であることは既に報告されているので³⁾⁴⁾, このプロットの切片から MR_2 の抽出定数 (25°C) を見積もり, その値を室温で測定された文献値とともに Table 1 に示す。これより, ジチゾン抽出系と同様に STTA 抽出系においても, 銅(II) の抽出定数は亜鉛(II) やカドミウム(II) の抽出定数と比較して著しく大きいことが分かる。Fig. 2, 3 に式(6)に従って

プロットした結果を示す。いずれのプロットも直線となり, 本解析法の妥当性を示唆している。このプロットの傾きと切片から得られた ΔH と ΔS の値を標準偏差とともに Table 1 に示す。

3.1 ジチゾン抽出系

Table 1 の熱力学的諸量の比較から, 銅(II) の抽出定数が亜鉛(II) の抽出定数に比べて著しく大きいのは, 主として ΔH の差に起因していることが分かる。ここで得られた ΔH と ΔS の値は, 抽出試薬の分配と酸解離, 金属錯体の生成と分配の各素反応の ΔH と ΔS の総量であるが, 銅(II) と亜鉛(II) のジチゾン錯体はともに四配位構造をとるため⁵⁾, 両金属錯体の二相間分配の熱力学的諸量はほぼ同じであると推定され, したがって,

この ΔH と ΔS の差は主として金属錯体生成反応の ΔH と ΔS の差に起因するものと考えられる。実際、銅(II)と亜鉛(II)のジチゾン抽出の抽出定数の差 ($\Delta \log K_{ex} = 7.1$) は両金属のジチゾナト錯体の生成定数の差 ($\Delta \log \beta = 7.2$, $\beta = [M(\text{Hdz})_2][M^{2+}]^{-1}[\text{Hdz}^-]^{-2}$, H_2dz : ジチゾン; M : Cu, Zn)⁶⁾ に一致しており、銅(II)と亜鉛(II)の抽出定数の差は金属イオンと抽出試薬との錯形成段階に依存していることを示している。銅(II)の水和エンタルピー ΔH_h° ($-2173.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁷⁾ は、亜鉛(II)の ΔH_h° ($-2063 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁸⁾ よりもより負であることから、銅(II)の配位水分子の解離には亜鉛(II)の場合よりも大きなエネルギーを必要とする。それにもかかわらず、銅(II)の ΔH が亜鉛(II)よりも小さな値を示したことから、銅(II)とジチゾンの結合は亜鉛(II)とジチゾンの結合よりも強いことを示唆している。また、銅(II)の ΔS が亜鉛(II)より大きな値を与えているのは、ジチゾナト錯体の生成に伴い、亜鉛(II)の配位水分子よりも強固に結合していた銅(II)の配位水分子が放出され、この水分子がより大きなエントロピーを獲得するためであると考えられる。一方、ジチゾンによる亜鉛(II)とカドミウム(II)の抽出定数はほぼ同じであるが、熱力学的諸量には大きな違いが見いだされた。すなわち、亜鉛(II)の抽出は吸熱的であり、大きな正のエントロピー変化が反応の推進力になっているのに対して、カドミウム(II)は発熱的で負のエントロピー変化を与えることから、抽出がエンタルピー支配で進行していることを示している。カドミウム(II)のジチゾナト錯体の構造は不明であるが、亜鉛(II)と同様に四配位構造であると仮定した場合には、亜鉛(II)の ΔS と比較して著しく小さな ΔS を与えるとは考えにくい。したがって、生成するカドミウム(II)のジチゾナト錯体の構造は亜鉛(II)のジチゾナト錯体とは異なると推測され、この構造の違いがカドミウム(II)と亜鉛(II)で大きく異なる熱力学的諸量を与えた要因になっているものと推定される。

3.2 STTA 抽出系

STTA 抽出系の亜鉛(II)とカドミウム(II)の ΔH と ΔS の値は、ジチゾン抽出系の場合とは異なり、非常に良く類似している。カドミウム(II)の ΔH_h° ($-1831 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁸⁾ は、亜鉛(II)の ΔH_h° よりも小さな負の値であることから、亜鉛(II)とカドミウム(II)の STTA 錯体の結合の強さが同じであると仮定した場合でも、得られる ΔH はカドミウム(II)でより小さな値を与えるはずである。カドミウム(II)-STTA 錯体の赤外吸収スペクトル

から STTA はカドミウム(II)に硫黄原子のみで配位していることが指摘されているので⁹⁾、生成するカドミウム(II)-STTA 錯体は亜鉛(II)錯体と比較して不安定であると推定され、このため亜鉛(II)と同程度の ΔH を与えたものと推測される。また、 ΔS の値に関しては、亜鉛(II)、カドミウム(II)とも生成する STTA 錯体の構造は不明であるが、 ΔS の値がほぼ同じであることから考察すると、錯形成に伴い放出される水分子の数は同じであるものと推定される。一方、銅(II)は発熱的でより大きなエントロピー変化を与えており、抽出反応がエンタルピー的にもエントロピー的にも有利であることを示している。銅(II)の ΔH_h° は大きな負の値であるにもかかわらず、得られた ΔH も負であることから、銅(II)と STTA の結合は他の金属イオンの結合と比較して非常に強いものと考えられる。また、STTA 錯体の生成に伴い銅(II)に強固に結合していた水分子が放出されるため、この水分子が獲得したエントロピーによって、抽出反応がエントロピー的にも有利になったものと考えられる。

以上、銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)のジチゾン抽出と STTA 抽出の熱力学的諸量を求め比較した。その結果、ジチゾン抽出系において、銅(II)の抽出定数が亜鉛(II)よりも大きいのは主としてエンタルピー的に、カドミウム(II)より大きいのはエントロピー的に有利なためであることが分かった。また、STTA 抽出系で銅(II)が大きな抽出定数を与える要因は主としてエンタルピー的寄与によるが、エントロピー的にも有利であることが示唆された。

文 献

- 1) H. Kawamoto, H. Itabashi, H. Akaiwa: *Anal. Sci.*, **11**, 291 (1995).
- 2) R. G. Pearson: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 3) H. M. N. H. Irving: "Dithizone", p. 49 (1977), (The Chem. Soc., London).
- 4) H. Kawamoto, T. Aiba, H. Akaiwa: *Anal. Sci.*, **5**, 755 (1989).
- 5) H. M. N. H. Irving: "Dithizone", p. 25 (1977), (The Chem. Soc., London).
- 6) A. E. Martell, R. M. Smith: "Critical Stability Constants", Volume 3, p. 319 (1977), (Plenum Press, New York).
- 7) D. R. Rosseinsky: *Chem. Rev.*, **65**, 467 (1965).
- 8) S. Ahrlund, L. Kullberg, R. Portanova: *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 251 (1978).
- 9) S. E. Livingstone: *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 59 (1971).

要 旨

ジフェニルチオカルバゾン (ジチゾン) とモノチオテノイルトリフルオロアセトン (STTA) を抽出試薬に用いて, 銅(II), 亜鉛(II), カドミウム(II) の抽出定数を各温度で求め, ファントホッフプロットから各抽出平衡のエンタルピー変化とエントロピー変化を見積もった. その結果, ジチゾン抽出系では亜鉛(II) は吸熱的であり, 大きな正のエントロピー変化が反応の推進力になっているのに対して, カドミウム(II) は発熱的で抽出がエンタルピー支配で進行していることが分かった. 一方, 銅(II) の抽出は発熱的で大きな正のエントロピー変化を与えたことから, 銅(II) の抽出定数が亜鉛(II) よりも大きいのは主としてエンタルピー的に, カドミウム(II) よりも大きいのはエントロピー的に有利なためであることが分かった. また, STTA 抽出系では亜鉛(II), カドミウム(II) とも吸熱的で, 小さな正のエントロピー変化を与えるのに対して, 銅(II) の抽出は発熱的でより大きな正のエントロピー変化を与えたことから, 銅(II) の抽出はエンタルピー的にもエントロピー的にも亜鉛(II) やカドミウム(II) よりも有利であることが分かった.