

No.18

March 1978

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 18 号

昭和 53 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

は　じ　め　に

本報告は、当所第2部第1課および第3課の金属キレートに関する研究グループの昭和47年から昭和52年までの5年間に得られた研究成果の中で、既に報文として発表された10の報文をまとめたものである。

金属キレートに関する研究は、分析技術ばかりでなく核燃料の製造や処理あるいは金属の湿式精錬などに多用されている重要な手法である溶媒抽出法の基礎理論の解明を目的として、昭和39年に主として金属イオンの錯体生成反応の速度論的研究を中心に開始した研究である。その後、有機相に抽出した金属イオンを水相に逆抽出する技術に関連して、金属キレートの配位子置換反応の速度論研究をテーマに加えた。さらに、昭和49年度においてこれらの反応速度論的研究手法を重金属イオンの分析法に応用する研究を加えた。これまでに得られた研究成果は、14の報文として学会誌等に発表した。

昭和53年度から重金属イオンの分析法への応用研究が国立機関公害防止等試験研究費による特別研究「反応速度差を利用した水質計測技術」へ発展するはこびとなったのを機会に、これまでの研究結果をまとめることとした。

この報告の目的は、単なる論文集ではなく、前述の様に三つに大別される研究の流れを紹介することにある。そのため、各研究テーマ毎に目的や問題点の解説を述べた緒言を付することとした。

なお、昭和45年までに学会誌に報告した論文四編は本報告第9号(昭和46年)に集録されているので省略した。

(第2部第1課長)

伊　藤　三　郎

目 次

1.	金属キレート生成反応の速度論的研究	1
1・1	緒言	1
	伊藤三郎	
1・2	8-キノリノールを用いるニッケル(II)の溶媒抽出速度	6
	山田勝利, 中川孝一, 原口謙策, 伊藤三郎	
1・3	2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノールを用いるニッケル(II)の溶媒抽出速度	10
	山田勝利, 中川孝一, 原口謙策, 伊藤三郎	
1・4	オキシシンを用いるニッケル(II)の溶媒抽出機構	12
	伊藤三郎, 原口謙策, 山田勝利, 中川孝一	
1・5	界面活性剤水溶液中におけるニッケル(II)イオンと8-キノリノールとの錯形成反応	20
	伊藤三郎, 原口謙策, 山田勝利	
1・6	界面活性剤共存下におけるニッケル(II)イオンと1-ピロリジンカルボジチオ酸イオンとの錯体生成反応	27
	伊藤三郎, 緒方敏夫, 山田勝利, 林謙次郎 (山口大学)	
1・7	Reactions of Hydrogen Peroxide with Metal Complexes. 2. Kinetic Studies on the Peroxo Complex Formation of Nitrilotriacetatodioxovanadate(V) and Dioxo(2,6-pyridinedicarboxylato) vanadate(V)	32
	舟橋重信, 原口謙策, 田中元治 (名古屋大学) (名古屋大学)	
2.	金属キレートの配位子置換反応の反応速度論的研究	37
2・1	緒言	37
	伊藤三郎	
2・2	Kinetics and Mechanism of Back Extraction of bis(2-methyl-8-quinolinolato) Copper(II) with trans-1,2-Cyclohexanediamine-tetraacetate Ion	39
	原口謙策, 山田勝利, 伊藤三郎	

2・3	Kinetics of Back Extraction of Some 8-Quinolinolato Chelates with Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetate Ion	44
	原口謙策, 中川孝一, 伊藤三郎	
3.	反応速度の差を利用する分析法の研究	49
3・1	緒言	49
	伊藤三郎	
3・2	亜鉛(Ⅱ)とカドミウム(Ⅱ)の速度論的同時定量法	51
	原口謙策, 伊藤三郎	
3・3	銅(Ⅱ), ニッケル(Ⅱ)及びコバルト(Ⅱ)の速度論的同時定量法	56
	伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一, 山田勝利	

1. 金属キレート生成反応の速度論的研究

伊藤 三郎

1・1 緒 言

水溶液に溶存する金属イオンを錯形成剤を溶解した有機溶媒と振りまぜて有機溶媒相中に抽出するいわゆる溶媒抽出法は金属イオンの分離や濃縮法として有効な方法であり、金属イオンの分析法はもとより核燃料の製造、再処理、あるいは金属類の湿式精錬などに多用される技術である。

この溶媒抽出法についての基礎的研究、たとえば抽出にはどのような反応が含まれるのか、錯体の組成はどのようなものかについての研究はKolthoff¹⁾により化学平衡論の手法を用いて1941年に行われて以来、多くの研究が行われ、現在では特殊な系を除いてはほとんど研究されたと言って良い程である。

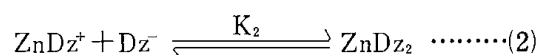
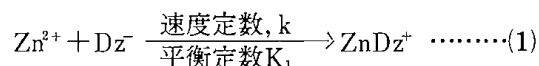
ところが抽出速度を調べることににより抽出反応がどのような反応に律速され、いかなる経路で反応が進行するかを知るいわゆる速度論的研究手法は平衡論的手法に比して反応機構について多くの知見が得られるにもかかわらず、あまり用いられていない。以下に従来の研究経過の概略と問題点を述べる。

古くはIrvingが行った抽出速度に関する研究報告はあるが、振りまぜ速度と抽出速度の関係、さらに水素イオン濃度および錯形成剤濃度に関する反応次数を調べ、抽出速度を律する反応が金属イオンと錯形成剤との1:1錯体生成反応であること、さらにこの反応が他の反応に比して遅い反応である理由について、詳細に検討した報告として、ジチゾンを用いる亜鉛(II)の抽出速度に関するFreiserらの報告(1962年)がある^{2), 3)}。

この報告では、まず振りまぜ速度と抽出速度の関係を調べ、振りまぜ速度を大きくして物質移動速度(水相と有機相間)を大きくした範囲では水相中における化学反応が律速することを見出した。現在この様に化学反応が律速する範囲はKinetic regionと呼ばれている。

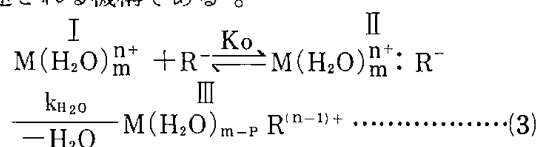
次に抽出速度と水素イオン濃度および有機相の錯形成剤濃度(ジチゾン:HDz)の関係が反応次数で-0.8次および+1.10次であることから、水相に分配したのち、解離して陰イオンとなったジチゾ

ン(Dz⁻)と亜鉛(II)イオンとの1:1錯体生成反応が律速し、この反応の速度定数は $1.7 \times 10^7 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であるとした。



(2)式に示される1:2錯体の生成反応の生成定数 K_2 より(1)式の反応の生成定数 K_1 が大きいにもかかわらず、反応速度は(1)の反応が小である理由としては6配位の亜鉛イオンが4配位の亜鉛に変化する過程が(1)の反応に含まれ、この過程の速度が遅いためと推定した。しかし現在ではほぼ同時期にEigenにより提唱されたいわゆるEigen機構により明解に説明できるので配位数の変化する過程が律速すると云う推論は支持されていない。

Eigenの機構とは(3)式に示す様に金属イオンが水和水分子を介して配位子と会合する外圏錯体(イオン対)が生成するIからIIへの過程とこの外圏錯体の金属イオンから水分子が解離して内圏錯体が生成するIIからIIIへの過程を経て錯体生成反応は進行し、IIからIIIへの段階が律速段階となるため、一般に錯形成反応の速度は配位子の種類に無関係であり、各種金属イオンにより固有である配位水分子の解離反応(亜鉛の場合 $3 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$)に律速される機構である⁴⁾。



この様に2段階で進行する反応の速度定数は外圏錯体の生成定数 K_o と金属イオンから水分子が解離する速度、 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ との積で与えられるが、外圏錯体にイオン対を仮定した場合には両イオンの電荷やイオン半径などから計算で生成定数を求めることができ、+2価の金属イオンと-1価の配位子の場合は K_o は1~2である。したがって1:1錯体生成反応の速度定数は $k_{\text{H}_2\text{O}}$ とほぼ一致する。たとえばニッケル(II)イオンについてNMRを用いて測定された配位水分子の解離速度は、

(2)

$2.7 \times 10^4 \text{sec}^{-1}$ ⁵⁾ であるが配位子として $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , glycine^- , diglycine^- などについての 1:1 錯体生成反応の速度定数はいずれも良い一致を示すことから、現在では大筋として認められている機構である。

当所第2部金属キレート研究グループはジチゾン以外の各種錯形成剤を用いて金属イオンの溶媒抽出する際の反応機構を速度論的手法により解析することを目的とし、昭和39年度から経常研究を開始した。研究開始当初は錯形成剤の酸解離定数や水とまじり合わない有機溶媒と水相間における錯形成剤の分配係数など用いる配位子の基礎的諸定数の測定を中心に予備的研究を行ったが、その結果これまで行われていた研究では見落されていたいくつかの問題点を見出した。たとえば水溶液の水素イオン濃度を固定するために用いる pH 緩衝剤が抽出速度に影響する場合があります、この影響を除かないと錯形成反応の機構について正しい解析ができないこと、先に述べた亜鉛(II)とジチゾンの系においても見られることであるが、他の研究においても水素イオンまたは錯形成剤濃度に関する反応次数の測定値は0.8次~1.3次(符号省略)であるが、これを-1.0次または+1.0次と見なし唯一の反応が律速するものとして議論を行っているが、これには疑問があり、複数の反応の経路を持つ可能性が高いこと、あるいは1:1錯体生成反応速度として金属イオンの配位水解離速度より異常に大きい速度が観測される系があり、単純にEigen機構のみでは説明がつかない場合が存在することなどの問題点である。

著者らはこれらの問題点について精密な測定と注意深い解析を行った結果、いくつかの問題を解決できたので、以下に概略を紹介する。

a) 振とう速度と律速過程

溶媒抽出を実験室で行う場合、通常は100 cm³~200 cm³のなす形分液ロートに金属イオンを含む水溶液と錯形成剤を溶解した有機溶媒とを加え、振とう機に掛けて2液を混合させて抽出を行う。云うまでもなく振とう機を動作させず2液を混合しない時には金属イオンの抽出は行われない。振とう機の回転数が少ない時には抽出速度は小さいがその後振とう機の回転数の上昇に伴って抽出速度も増加するが、回転数が300 strokes/minくらいから抽出速度の増加率は低下し振とう機の回転数とは無関係となる傾向を示し、300 strokes/minく

らいから一定となる。

以上の結果から次の述べることから推定できる。静止状態から振とう速度300 strokes/minまでは有機相から水相への錯形成剤の移動速度、または水相で生成した金属錯体の有機相への移動速度が抽出速度を左右するが、330 strokes/min以上の振とう速度では、物質移動速度は水相中における錯体生成反応速度などの化学反応速度より速くなり、この様な範囲では抽出速度は化学反応に律速され振とう速度とは無関係となるものと理解できる。

以上の様な関係は、用いる錯形成剤と抽出する金属イオンの種類により、わずかに変化するが、およそ330 strokes/min以上では化学反応律速の(kinetic region)の範囲であった。

まじり合わない2液の界面の面積および2液の相対速度は振とう機を大きくしてはげしく振とうしても無限に大きくなるのではなく、或る振りまぜ速度で一定となり、これに伴って物質移動速度も一定となるため抽出速度が振りまぜ速度と無関係となると云う推論もあるが、後述する水素イオン濃度と反応速度の関係、あるいは測定した活性化パラメーターの値から速い振りまぜ速度の範囲では化学反応が律速すると云う考え方に妥当性が認められる。

b) pH 緩衝剤の影響

酸性領域で用いられる酢酸-酢酸アンモニウム緩衝剤、中性領域で用いられるリン酸塩緩衝剤などに含まれる陰イオンは安定度定数は小さいが、各種の金属イオンとの錯体形成能を有するので金属イオンの一部分または大部分と錯体を作り抽出速度を低める影響を与える可能性がある。最初に述べたFreiserらの研究においては、この様な影響を除くため可能なかぎり緩衝剤の濃度を低めると云う方法が用いられた。しかし、この方法は消極的な対策であって、強い影響を示す緩衝剤については、より積極的な対策が望まれる。

著者らが1-(2-チアゾリルアゾ)ナフトール(TAN)を用いてニッケル(II)を抽出する際に観測した抽出速度に対する緩衝剤の影響を図1-1に示すが、明らかに抽出速度が緩衝剤により低められている。

この影響は緩衝剤(リン酸イオン)が一部のニッケルイオンと錯体を形成し、抽出剤のTANと直接錯体を生成し得るニッケルイオンが減少する

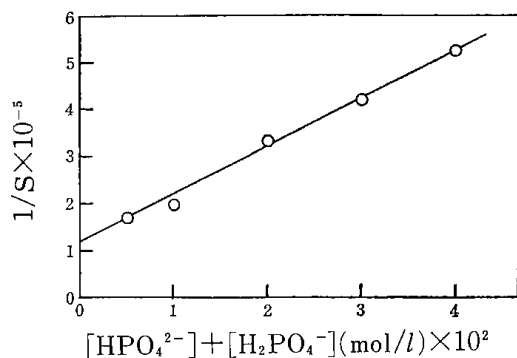


図1-1 Effect of buffer on the rate of extraction

$$[\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0}: 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

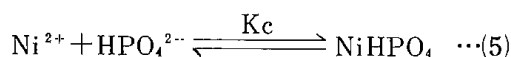
$$[\text{HR}]_0: 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH}: 7.02, \text{ Temperature}: 298^\circ \text{K}$$

ためと仮定し、ニッケルイオンとリン酸イオンとの錯体生成平衡定数 K_c を考慮した速度式を立てると(4)式が得られる。

この関係は反応速度とリン酸塩緩衝剤濃度とが反比例の関係にあることを示し、図1-1の実験結果を簡単に説明できるものである。

$$\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k \frac{K_a [\text{Ni}^{2+}] [\text{HR}]_0}{K_{DR} [\text{H}^+]} \cdot \frac{1}{1 + K_c [\text{HPO}_4^{2-}]} \quad \text{.....(4)}$$



さらに、図1-1の直線関係を緩衝剤濃度を0に補外して得られる縦軸の切片の値から緩衝剤の影響を除いた反応速度を求めることができる。

図1-2はこの方法により求めた各種の水素イオン濃度における反応速度と緩衝剤の影響を含んだ反応速度を示した。前者は水素イオン濃度に関する次数として-1.0次の関係が得られているが後者は反応次数が整数とはならない。

これまでに行われた研究において水素イオン濃度に関する反応次数が0.7~0.9次と整数とならないものが多く見受けられるが、このような結果の解釈としては律速する反応が一つではなく複数と考える方法もあるが、緩衝剤の影響についての検討が先ず第1に必要と考えられる。

c) 律速過程

従来の溶媒抽出機構についての速度論的研究においてほとんどの場合が水相中における金属イオンと解して陰イオンとなった錯形成剤との1:1錯体生成反応が律速すると結論された。しかしこ

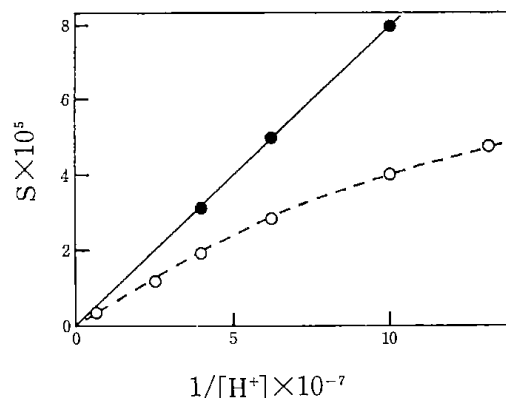


図1-2 Rate of extraction as a function of $[\text{H}^+]$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0}: 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{HR}]_0: 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{Temperature}: 298^\circ \text{K}$$

$$\text{---}\bullet\text{---}: [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0$$

$$\text{---}\circ\text{---}: [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

れらの結論の根拠となる反応次数は正しく整数とはならないものが多く疑問が感じられる。特に水素イオンに関する次数が-0.7次前後であるものについては先に述べた1:1錯体生成反応唯一つが律速するのではなく、1:1錯体生成反応が金属イオンと解離して陰イオンとなった錯形成反応(6)ばかりでなく非解離の錯形成剤との直接の反応の二つの経路を通して進行する可能性がある。pHが中性付近の条件では非解離の錯形成剤の存在割合が高いので(7)の反応は十分進行する可能性がある。この様に(6)および(7)の反応が併発する時には水素イオン濃度に関する見かけの反応次数は-1.0以下となる。



律速過程についてのもう一つの問題点は(6)式に示す金属イオンと錯形成剤陰イオンとの錯形成反応の速度定数が金属イオンからの水分子の解離速度定数が金属イオンからの水分子の解離速度に比して異常に大きい場合が相当数見出されたが、この点の解釈が今だ明快に行われていないことである。解釈の一つは錯形成剤の電子供与性の大きさにより外圏錯体がイオン結合より大きな結合をしたものが生成すると云う考え方であり、他方の解釈は金属イオンの水酸化物と非解離の錯形成剤

(4)

との反応と考えると云う説である。後者の考え方は得られる速度定数が水分子の解離速度に近くなり有力な考え方ではあるが、細部について検討すると疑問点も多く、さらに検討する余地が多い。

これまでに述べた三つの疑問点を考慮しながら具体的な検討を行った。

第2節で取り上げた8-キノリノールは古くから抽出用錯形成剤として広く用いられているが、反応速度が早く速度論的手法による反応機構の解析が困難なため、従来は研究例のない錯形成剤である。

この研究は反応速度が他の金属イオンに比して遅いニッケル(II)イオンを8-キノリノールを溶解したクロロホルムを用いて抽出する際の機構を調べたものである。

この系においてもリン酸塩 pH 緩衝剤が抽出速度に影響を与えたのでb)で述べた方法を用いて、その影響を除き、抽出速度と水素イオン濃度の関係を調べ図1-3の結果を得た。得られた両者の対数関係から多少無理があるが、反応次数を求めると-0.7次となる。しかし図1-3関係は良い直線であるから水素イオンについて-1.0次の反応と0次の反応が併発していると見るべきである。この直線の切片と勾配の8-キノリノール濃度との関係を見るといずれも+1.0次の関係にあることを考慮すると反応の速度については(8)式が得られる。

$$k_{obs} = k_{HR}[HR]_0 + k_R \frac{[HR]_0}{[H^+]} \quad (8)$$

したがって右辺第1項および第2項に対応する

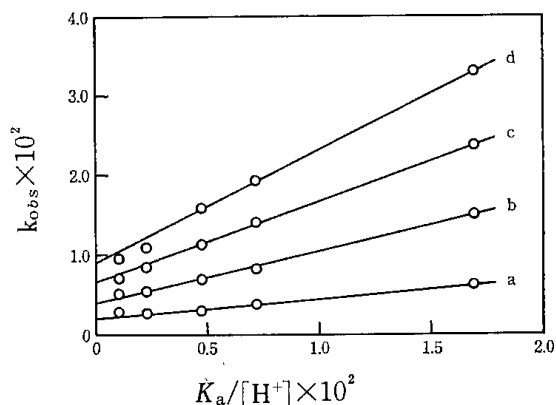


図1-3 Rate of extraction as a function of $K_a/[H^+]$

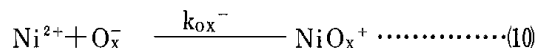
$[HR]_0$ (mol/l) —

a: 2.5×10^{-4} , b: 5.0×10^{-4} ,

c: 7.5×10^{-4} , d: 1.0×10^{-3} ,

Temperature: 298°K

反応は(9)および(10)に示すニッケルイオンと非解離の8-キノリノール, および解離した8-キノリノール陰イオンの1:1錯体生成反応となる。



以上の結果はこれまで考えられて来た金属イオンと錯形成剤陰イオンの1:1錯形成反応のみが抽出速度を律速する場合以外に、(9)に示す非解離の錯形成剤との反応も併発し二つの経路で反応が進行する場合があることを示し、反応次数が整数とならず、また見かけの反応速度が異常に大きい系については再検討が必要なことを示唆する。

この推論は第3節において述べる2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフエノール(TAC)を用いるニッケル(II)を抽出する際の反応機構においても妥当であることが認められた。

すなわち、この系においても錯形成剤の相異から生ずる速度定数の大きさの差はあるが、非解離のTACと解離したTACの陰イオンとニッケルイオンとの1:1錯形成反応が併発し、この二つの反応が抽出速度を律速した。

これまでの研究は溶媒抽出の機構の解明を目的としたが、結果として水溶液中における水に難溶な錯形成剤と金属イオンの錯形成反応の機構について多くの知見が得られた。このことは逆に考えると水に難溶な錯形成剤とニッケルイオンとの錯形成反応の機構を調べる方法として溶媒抽出の速度論的研究手段が有効であったと考えられる。

しかし抽出速度を調べる方法は反応速度の連続追跡ができないうえ、ニッケルイオンより速い反応速度をもつ金属イオンの反応を追跡するには困難性がある。

第5節においては最近分析化学の分野において有害な有機溶媒の使用をさけるをを主目的として多用されている難溶性錯形成剤および錯体の界面活性剤による可溶化法⁷⁾⁻¹⁰⁾を導入することにより、反応速度の連続追跡が可能、しかも迅速な反応の追跡もできるストップドフロー法(流速停止法)により錯形成反応を検討した結果を述べる。この方法は従来全く用いられなかった方法であるので対象とする反応は既に溶媒抽出法により、反応機構を明らかにし得たニッケル(II)イオンと8-キノリノールの錯形成反応とし、界面活性剤の

錯形成反応に対する影響についても合せて検討した。その結果錯形成反応については溶媒抽出法で調べた結果と良い一致が見られ、先に報告した結果の妥当性が確かめられると共に界面活性剤の可溶化法を用いる難溶性錯体の可溶化法を導入し、ストップフロー法で反応速度を追跡する手法が錯形成反応の研究に極めて有効であることが認められた。

第6節は前節と同様に界面活性剤を用いる難溶性錯体の可溶化作用を利用して原子吸光分析法の前処理(濃縮)用試薬として多用されている1-ピロリジンカルボジチオ酸塩とニッケル(II)イオンとの反応を調べたものである。この錯形成剤は水に可溶であるが、生成する錯体は水に難溶であるため、溶媒抽出速度の研究から錯体生成反応機構を調べることはできないし、界面活性剤を用いずにはストップフロー法も使用できないため反応機構が調べ得なかったものである。

この錯形成剤の場合は8-キノリノールや2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフエノールの場合とは異り、錯体生成反応の速度はニッケルイオンと1-ピロリジンカルボジチオ酸イオンとの1:1錯形成反応唯一つが律速し、しかも速度定数はニッケルイオンの水和水の解離速度と良い一致を示した。

第7節は生化学的に重要なカタラーゼやペルオキシダーゼの反応を理解するうえで、基礎的データを提供すると考えられるペルオキシ錯体の生成反応について検討したものである。ペルオキシ

錯体としてはオキソペルオキシ(ピリジン-2,6-ジカルボナト)バナジン(V)酸錯体を対象として選び、錯体の生成反応機構、およびこの研究に必要なピリジン-2,6-ジカルボン酸の酸解離定数およびジオキシ(ピリジン-2,6-ジカルボナト)バナジン(V)酸錯体の生成平衡についても合せて検討した。

参 考 文 献

- 1) I. M. Kolthoff and E. B. Sandell: J. A. C. S. **63**, 1906 (1941).
- 2) C. B. Honaker and H. Freiser: J. Phys. chem, **66**, 127 (1962).
- 3) B. E. McClellan and H. Freiser: Anal. Chem., **36**, 2262 (1964).
- 4) M. Eigen and R. G. Wilkins: in Mechanism of Inorganic Reactions, Advances in Chemistry Series, No. 49, American Chemical Society, Washington, D. C., (1955).
- 5) R. E. Connick and D. Fiat: J. Chem. Phys., **44**, 4103 (1966).
- 6) 伊藤, 原口, 山田, 中川: 日化誌, **1973** 948.
- 7) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎, 分析化学, **19**, 1673 (1970).
- 8) H. Watanabe, *Talanta*, **21**, 295 (1974).
- 9) 渡辺寛人, 境 幸夫, 分析化学, **23**, 396 (1974).
- 10) 渡辺寛人, 松永秀樹, 分析化学, **25**, 35 (1976).

1・2 8-キノリノールを用いるニッケル(Ⅱ)の溶媒抽出速度

山田 勝利・中川 孝一・原口 謙策・伊藤 三郎

8-キノリノールのクロロホルム溶液を用いる水相からのニッケル(Ⅱ)の溶媒抽出速度を pH 範囲 6.2~8.1, およびイオン強度 $\mu=0.1$ において調べた。

ふりまぜ速度 330strokes/min 以上では抽出の速度は化学反応律速となり、反応次数はニッケル, (Ⅱ) および 8-キノリノールについては +1.0 であった。抽出速度と水素イオン濃度の関係は切片をもつ直線関係になり、速度式は下式に示すように水素イオン濃度に関して 0 次と -1 次の項からなり、したがって、律速反応である 1:1 キレート生成反応は解離した 8-キノリノールのみが配位子となるのではなく、非解離 8-キノリノールも配位子として反応に関与していることを明らかにした。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = \left\{ k_{\text{HR}} + k_{\text{R}} \cdot K_{\text{a}} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} \right\} \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{HR}]_0}{K_{\text{DR}}}$$

この二つのキレート生成反応の速度定数 k_{R} , および k_{HR} はそれぞれ $5.4 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $3.6 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

なお、これらの反応の速度定数の温度依存性から熱力学的パラメーターも求めた。

1 緒 言

キレート試薬を溶解した有機溶媒を用いて、水溶液中の金属イオンを抽出するときの反応機構については多数の報告がある。これらの研究ではいずれの場合も有機相のキレート試薬、および水相の水素イオン濃度に関する反応次数を調べることににより律速反応を推定し、律速反応が水相中における金属イオンと解離しているキレート試薬との 1:1, およびきわめて少数ではあるが 1:2 キレートの生成反応であると報告されている^{1)~3)}。しかし、これらの反応次数を見ると必ずしも整数とならない例や、キレート試薬に関する次数が正確に 1.0 であっても水素イオン濃度に関する次数が -1.0 に満たない例が見られる。とくに後者の例は従来の報告に多く見られ⁴⁾, 単純に 1:1 キレート生成反応が律速する機構ではないと考えられるが、このような場合の反応機構については研究例がない。

8-キノリノールは溶媒抽出試薬として広く用いられているが、本報のニッケル(Ⅱ)との系も含めて他のキレート試薬にくらべて抽出速度が大きく、速度論的解析が困難であるために報告例が少い。さらにニッケル(Ⅱ)と 8-キノリノールの系では pH 変化に対する抽出速度の変化が小さく解離したキレート試薬とニッケル(Ⅱ)との 1:1 キレート生成反応のみでなく非解離の 8-キノリノールとの反応が律速反応として併発している可能

性があった。本報ではこれらの諸点を検討し、明らかにしたので報告する。

2 試薬および装置

2・1 試 薬

ニッケル(Ⅱ)溶液は特級硝酸ニッケルを水に溶解し、濃度は EDTA 滴定法⁴⁾ で標定し、これを原液として用いた。

8-キノリノールのクロロホルム溶液は和光純薬工業株式会社製の特級試薬(純度 99% 以上)を水蒸気蒸留法で精製し、使用直前に蒸留精製したクロロホルムに溶解して用いた。濃度は $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ とした。

その他、pH 緩衝剤として用いたリン酸水素二ナトリウム、およびリン酸二水素カリウム、イオン強度を調整するのに用いた過塩素酸ナトリウムは市販の特級試薬を用いた。

2・2 装 置

反応容器として 100 ml の外筒つき分液漏斗を用いた。温度は Eko Haake-NBS 型恒温水循環装置から分液漏斗の外筒に目的温度 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の水を循環させて一定にたもった。ふりまぜ操作には分液漏斗 5 本掛けのイワキ KM 式万能シェーカーを用いた。ふりまぜ速度はマイクロスイッチとマグネチックカウンターを用いて測定した。吸光度の測定には日立 139 型分光光度計に光路長 20mm のガラス製セルを使用し、pH の測定には日立堀場製 F 5 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

3 実験方法および結果

3・1 実験方法

抽出速度の測定は分液漏斗5本を用い、一定時間ごとに1本ずつ有機相のニッケル(II)濃度の時間変化を求めて行なった。

ニッケル(II)の濃度 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 、リン酸塩緩衝剤濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、イオン強度 $\mu = 0.1$ の水溶液50mlを分液漏斗にとり、所定の濃度の8-キノリノールのクロロホルム溶液10mlを加える。これを一定時間ふりまぜたのち、2分間静置して二相を分離して有機相をビーカーにとり、無水硫酸ナトリウム1.0gを加えて脱水したものの380nmにおける吸光度から、抽出されたニッケル(II)の濃度を求めた。水相のニッケル(II)濃度は抽出された量と初濃度との収支から求めた。

ふりまぜたのちの水相と有機相を分離するに要する静止時間は10分間ぐらいまで、また、無水硫酸ナトリウムを用いることによる吸光度の変化はないことをあらかじめ確認した。

3・2 抽出速度におよぼすふりまぜ速度の影響

抽出速度の測定に要する時間範囲では、3・3の結果が原点を通る直線であることから、ふりまぜ操作を行なわいかぎりニッケル(II)は有機相に抽出されないことを確認した。

抽出速度におよぼすふりまぜ速度の影響を調べるためにふりまぜ速度を変化させ、2分間ふりまぜたのちの有機相の380nmにおける吸光度を測定した。その結果、ふりまぜ速度330strokes/minまではふりまぜ速度の増加とともに吸光度が増加し、この範囲では二相間の物質移動過程が抽出速度に関与しているものと考えられる。一方、ふりまぜ速度330strokes/min以上では吸光度は一定となり、ふりまぜ速度の影響を受けないことを示し、この範囲では抽出速度は化学反応のみが律速していると考えられる。

3・3 ニッケル(II)に関する反応次数

水相のニッケル(II)イオンの初濃度と時間 t 後における濃度の比の対数と時間 t の関係を調べた。この結果は有機相の8-キノリノール濃度を变化させても原点を通る直線関係を与え、ニッケル(II)に対する反応次数は+1.0であった。

3・4 水素イオン濃度に関する次数

既報³⁾でリン酸塩緩衝剤を共存させた水溶液からニッケル(II)イオンを抽出するときには、水相におけるニッケル(II)とリン酸一水素イオンが一

部錯体を生成するため抽出速度に負の影響を与えることを見いだしたが、キレート試薬が異なっても同様の影響が存在すると考え、この影響を調べた。1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(TAN)を用いた場合に比べて影響は小さいが、pH 7.2以上では負の影響が見られたので既報と同じ手法でリン酸塩緩衝剤の影響を除いた。

得られた水素イオン濃度と見かけの抽出速度、 k_{obs} の関係は図1に示すとおり切片をもつ直線関係である。なお、この関係はキレート試薬の濃度を变化させても同じ傾向を示す。

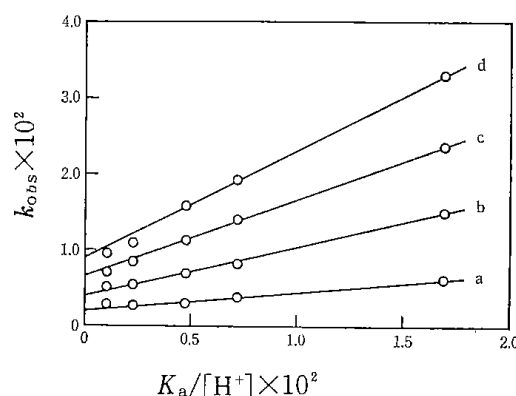


図1 Rate of extraction as a function of $K_a/[H^+]$
 $[HR]_0(\text{mol/l})$ —
 a: 2.5×10^{-4} , b: 5.0×10^{-4} ,
 c: 7.5×10^{-4} , d: 1.0×10^{-3} ,
 Temperature: 298 °K

3・5 8-キノリノール濃度に関する次数

図1の結果に基づき切片、および勾配と8-キノリノール濃度との関係を求めた。結果は図2に示すように切片、および勾配はいずれもキレート試薬濃度の変化に対して原点を通る直線関係を与え、反応次数は1.0である。

3・6 律速反応と速度定数

見かけの速度定数 k_{obs} と水素イオン濃度との関係は切片をもつ直線関係であり、さらにこの直線の切片と勾配はいずれもが8-キノリノール濃度に対して1.0次の関係をもっていることが明らかとなった。したがって、反応速度式は(1)式に示すように水相のニッケル(II)イオンと有機相の8-キノリノール濃度に関して1次であり、水素イオン濃度に関しては-1次の項と水相のニッケル(II)イオン、および有機相の8-キノリノール濃度のみについて、それぞれ1次の項の2項から成立することになる。このことは律速反応として二つの反応があることを示している。すなわち、

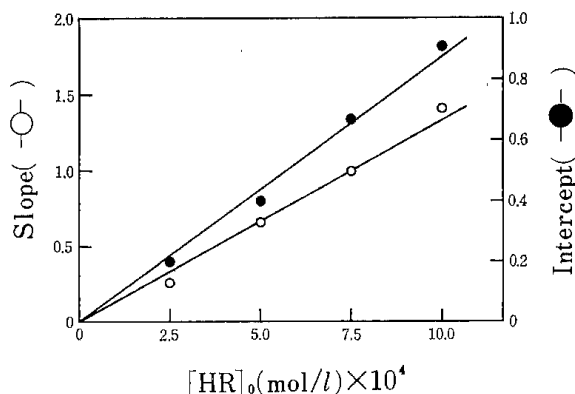
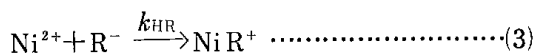
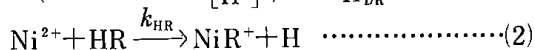


図2 Dependence of the slope and intercept on the concentration of 8-quinolinol
Temperature: 298 °K

いずれの反応もニッケル(II)と8-キノリノールとの1:1キレート生成反応であるが、一方は(3)式に示すニッケル(II)と酸解離した8-キノリノールとの反応であり、他方は(2)式に示す非解離の8-キノリノールとのキレート生成反応である。なお、式中の K_a は8-キノリノールの酸解離定数、 K_{DR} は二相間の分配係数である。

$$\frac{d[Ni^{2+}]}{dt} = k_{HR}[Ni^{2+}][HR]_a + k_R^-[Ni^{2+}][R^-]_a$$

$$= \left\{ k_{HR} + k_R^- \cdot K_a \cdot \frac{1}{[H^+]} \right\} \frac{[Ni^{2+}][HR]_0}{K_{DR}} \dots\dots(1)$$



上記の二つの反応の速度定数 k_R^- 、および k_{HR} は図2の直線の勾配から求めることができる。得られたこれらの速度定数は $k_R^- = 5.4 \times 10^5 l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ 、 $k_{HR} = 3.6 \times 10^3 l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ であった。 K_a 、および K_{DR} の値はSchweitzerら⁵⁾の値を用いた。

表1 Thermodynamic data

	k_R^-	k_{HR}	
E_a (kcal/mol)	10.4	14.6	
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	9.8	14.0	10.6 ^{a)}
$\Delta F^\ddagger$ (kcal/mol)	-9.6	12.6	13.2 ^{a)}
$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	0.8	4.7	-8.7 ^{a)}

a) Ref. 9).

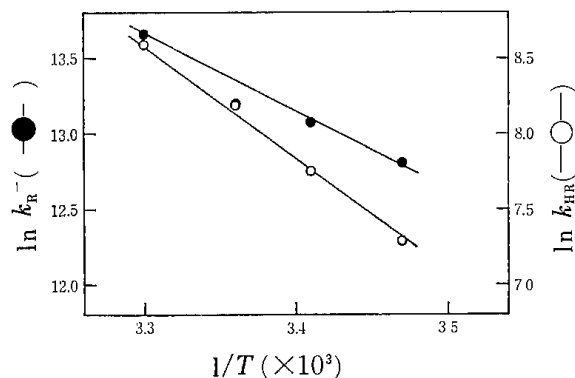


図3 Arrhenius plot

3・7 熱力学的パラメーター

速度定数 k_R^- 、および k_{HR} を288~303 °K の間で求め、その温度依存性を調べた。結果は図3に示すように k_R^- 、および k_{HR} は $1/T$ に対してよい直線性を示した。この結果から Arrhenius の活性化エネルギー E_a 、活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ 、活性化自由エネルギー $\Delta F^\ddagger$ 、および活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ を求め、得られた値を表1に示した。

4 結果の考察

キレート試薬を含む有機溶媒で金属イオンを抽出するときの反応機構についての報告は現在では多数あるが、そのほとんどが金属イオンと水溶液中において解離したキレート試薬を配位子とするキレート生成反応が律速段階であると報告されており、非解離のキレート試薬を配位子とするキレート生成反応が反応速度に影響を与えているという報告はきわめて少ない。

非解離のキレート試薬が配位子となる例としては、酸性水溶液 ($-\log[H^+] = 0.5 \sim 1.5$) から Fe^{3+} あるいは $Fe(OH)^{2+}$ などのイオンをテノイルトリフルオロアセトン(TTA)を溶解したベンゼン、あるいは四塩化炭素を用いて抽出するとき、水溶液の酸濃度 1 mol/l 以上では抽出速度が水素イオン濃度に関係となる傾向を示し、非解離のキレート試薬と鉄(III)イオンとの反応がキレート生成反応の主要な経路となっていることを報告している⁶⁾⁷⁾。また、鉄(III)イオンをイソプロピルトロポロンのクロロホルム溶液を用いて抽出するときに水素イオン濃度が 1~5 mol/l で同様の傾向を示し、非解離のキレート試薬が配位子となっている可能性があるという報告がある⁸⁾。

以上の例はいずれの場合も水溶液が強酸性領域である。したがって非解離のキレート試薬と解離したキレート試薬との存在比がきわめて大きく、

T T A の場合で 10^6 , イソプロピルトロポロンの場合では 18^8 に達するが, 本報のように中性領域で非解離のキレート試薬と解離したキレート試薬との存在比が 5×10^2 程度の条件において非解離のキレート試薬がキレート生成の反応速度に関与した例については報告がない。しかし, 見かけの速度定数 k_{ocs} と $1/[H^+]$ の関係が原点を通る直線関係を与えず, この関係から水素イオン濃度に関する次数が -0.8 程度の値となる例は報告されており¹⁾, これらの例は非解離のキレート試薬が金属イオンと反応している可能性がある。一方, ニッケル(II)イオンと非解離の8-キノリノールとのキレート生成反応については Wilkins ら⁹⁾ によって, ストップドフロー法により酸性領域において調べられ, 速度定数 k_{HR} は $1.3 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ($\mu=0.3$) と報告され, 本報の測定値より小である。この二つの値については測定方法, および測定条件の相違を考えると単純な比較はできないが, ほぼ一致した値と思われる。

ニッケル(II)イオンと解離した8-キノリノールとの1:1キレート生成反応の速度定数 $k_{\text{R-}}$ は既報³⁾のニッケル(II)とTANの系と同様に, ニッケル(II)イオンからの水分子の脱離速度($k_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$)¹⁰⁾ よりも, きわめて大きい値が得

られた。したがって, 水分子の脱離反応以前に生成する外圏錯体の生成定数はイオン会合体の生成定数よりも大きく, 単純なイオン会合体ではないことを示している。

(1973年10月, 日本化学会第29秋季年会講演)

参 考 文 献

- 1) B.E. McClellan, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **36**, 2263 (1964).
- 2) J.S. Oh, H. Freiser, *ibid.*, **39**, 295 (1967).
- 3) 伊藤三郎, 原口謙策, 山田勝利, 中川孝一, 日化, **1973**, 948.
- 4) 上野景平, “キレート滴定法”(第9版), 南江堂 (1962) p. 290.
- 5) H. E. Hellwege, G. K. Schweitzer, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 236 (1963).
- 6) A. Adin, L. Newman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3321 (1970).
- 7) T. Sekine, J. Yumikura, Y. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 2903 (1971).
- 8) B.E. McClellan, O. Menis, *Anal. Chem.*, **43**, 436 (1971).
- 9) W.A. Johnson, R.G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **9**, 1917 (1970).
- 10) R.E. Connick, D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4103 (1966).

Extraction Kinetics of Nickel(II) with 8-Quinolinol

Katsutoshi YAMADA, Koichi NAKAGAWA,
Kensaku HARAGUCHI and Saburo Iro

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido; Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi 061-01 Japan

The kinetics of extraction of nickel(II) ion from aqueous solution, using chloroform solution of 8-quinolinol (oxine), was studied in the pH range 6.2~8.1 and at the ionic strength $\mu=0.1$.

In a sufficiently high shaking speed region (above 330 strokes/min), the rate of extraction was controlled by a chemical reaction in the aqueous phase. The reaction was of first-order with respect to nickel(II) and oxine. The relation between the rate of extraction and hydrogen ion concentration in the aqueous phase at constant oxine concentration gave straight line with a positive intercept, as shown in Fig. 1. From these results, it was found that the formation reaction of the 1:1 chelate in aqueous phase is the rate-determining step and the reaction proceeds through two reaction paths: the first, the reaction between dissociated oxine (R^-) and nickel(II), the second, the reaction between undissociated oxine (HR) and nickel(II). The rate expression is as follows:

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = \left\{ k_{\text{HR}} + k_{\text{R-}} \cdot K_{\text{a}} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} \right\} \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{HR}]_0}{K_{\text{DR}}}$$

The estimated rate constants, $k_{\text{R-}}$ and k_{HR} are $5.4 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ and $3.6 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ at 298°K, respectively.

The temperature dependence of these reaction were determined and thermodynamic data have been calculated.

1・3 2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノールを用いる ニッケル(Ⅱ)の溶媒抽出速度

山田 勝利・中川 孝一・原口 謙策・伊藤 三郎

1 緒 言

キレート試薬を溶解した有機溶媒を用いる金属イオンの抽出機構は、多くの場合水溶液中における金属イオンと解離したキレート剤との1:1キレート生成反応が律速となるが、強酸性水溶液から抽出を行うときには非解離のキレート剤の存在比がきわめて大きいために非解離のキレート剤と金属イオンのキレート生成反応も律速反応となることが知られている^{1)~3)}。一方、8-キノリノールを用いて中性水溶液からニッケル(Ⅱ)を抽出するときの律速反応は非解離のキレート剤と解離したキレート剤の存在比が 10^3 程度であるにもかかわらず、この両者が配位子となる1:1キレート生成反応であることをすでに報告した⁴⁾。

水素イオン濃度に関する次数が-1.0より小である系は他にもあり、強酸性でなくとも無電荷の配位子と金属イオンとの反応が律速反応に関与している場合があると考え、2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(以下TACと略記する)を用いてニッケル(Ⅱ)を抽出するときの機構を調べたところ、既報⁴⁾と同じ機構を有することがわかった。

2 実験方法

試薬の精製、調製、および抽出速度の測定方法は既報⁴⁾に準じて行なった。キレート試薬TACは同仁薬化製高純度試薬を用いた。

3 実験結果

3・1 TACの分配係数、および酸解離定数

キレート試薬TACの酸解離定数 K_a と水-クロロホルム相間の分配係数 K_{DR} は溶媒抽出法⁵⁾により、温度依存性を含めて測定した。298°Kにおける pK_a 、 $\log K_{DR}$ はそれぞれ9.16および3.58であった。また、温度依存性から求めた ΔH° の値は K_{DR} : -3.0kcal/mol, K_a : -3.7kcal/mol であった。

3・2 ニッケル(Ⅱ)に関する反応次数

抽出速度におよぼすふりまぜ機によるふりまぜ速度の影響をあらかじめ調べた。その結果、ふりまぜ速度330 strokes/min以上では抽出速度は一定となり、この領域では化学反応律速であること

を確認した。以下の実験では360 strokes/minのふりまぜ速度で行った。

抽出速度の測定条件はニッケル(Ⅱ)の初濃度、 5.0×10^{-6} mol/l, pH 6.64~7.79の範囲、リン酸塩緩衝剤濃度 1.0×10^{-2} mol/l, イオン強度 $\mu=0.1$, TACの濃度 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l, 温度288~303°Kである。

すべての実験に対して、水相のニッケル(Ⅱ)初濃度 $[Ni^{2+}]_{a,t=0}$ と、時間(t)だけふりまぜたのちの吸光度から求められる抽出されたニッケル(Ⅱ)濃度 $[Ni^{2+}]_{a,t}$ との比の対数値を時間(t)に対してプロットすると、原点を通る直線関係を与える。したがって、ニッケル(Ⅱ)に関する次数は1.0次である。また、この結果はふりまぜ以前の放置時間の影響がないことを示している。この直線の勾配を見かけの抽出速度 k_{obs} とする。

3・3 水素イオン濃度に関する次数

pH 緩衝剤としてリン酸塩を用いるときに、ニッケル(Ⅱ)がリン酸-水素イオンと一部錯体を生成するために抽出速度に負の影響を与えること、この影響を除いて水素イオン濃度と抽出速度の関係を調べる方法についてはすでに報告した⁵⁾。本報でも同じ方法を用いて得られた結果を図1に示す。

見かけの抽出速度 k_{obs} と水素イオン濃度の関係は図1の結果では切片をもつ直線関係にあるので、この切片と直線の勾配についてTAC濃度との関係を求め、結果を図2に示した。

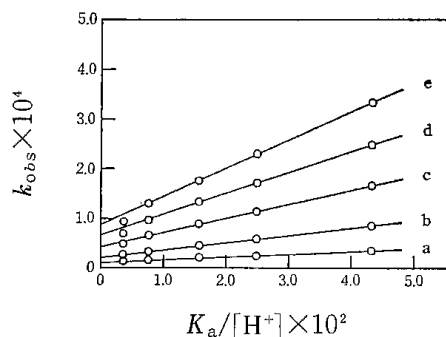


図1 Rate of extraction as a function of $K_a/[H^+]$
[HR]₀(mol/l) —

a: 1.0×10^{-4} , b: 2.5×10^{-4} , c: 5.0×10^{-4} ,
d: 7.5×10^{-4} , e: 1.0×10^{-3} ,

Temperature: 298°K

3・4 律速反応と速度定数

図1の結果は既報⁴⁾と同じ傾向を示している。したがって、速度式は下式のように水素イオン濃度に関して0次、および-1次の項の2項で成立し、それぞれの項は有機相のTAC濃度に関して1次である。このことは律速反応であるニッケル

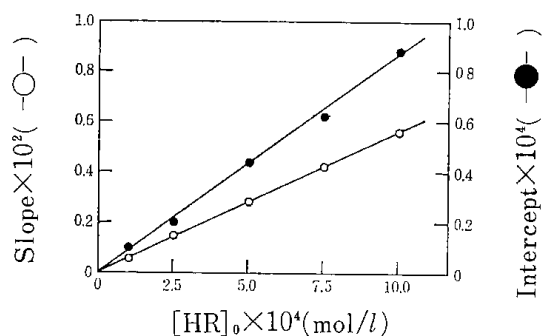


図2 Dependence of the slope and intercept on the concentration of 2-(2-thiazolylazo)-4-methylphenol
Temperature: 298 °K

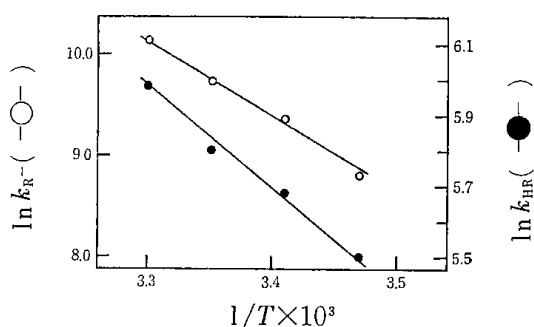
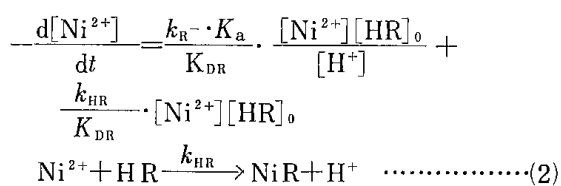


図3 Arrhenius plot

(II)とTACの1:1キレート生成反応が、(3)式における酸解離したTACとの反応と、(2)式における非解離のTACとの反応の二つの反応経路で進行することを示している。



二つの反応の速度定数 k_{R^-} 、および k_{HR} は図2の勾配と K_{a} および K_{DR} から求めることができる。得られた値は $k_{\text{R}^-} = 2.2 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、および $k_{\text{HR}} = 3.3 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

3・5 熱力学的パラメーター

速度定数 k_{R^-} 、および k_{HR} を 288~303 °K で求

め、その温度依存性を調べた。結果図3をもとに熱力学的パラメーターを算出し、

$$k_{\text{R}^-}: E_{\text{a}} = 16.8 \text{ kcal/mol}, \Delta H^{\ddagger} = 16.2 \text{ kcal/mol}, \\ \Delta F^{\ddagger} = 11.5 \text{ kcal/mol}, \Delta S^{\ddagger} = 15.8 \text{ e.u.}$$

および

$$k_{\text{HR}}: E_{\text{a}} = 5.9 \text{ kcal/mol}, \Delta H^{\ddagger} = 5.3 \text{ kcal/mol}, \\ \Delta F^{\ddagger} = 14.0 \text{ kcal/mol}, \Delta S^{\ddagger} = -29.1 \text{ e.u.}$$

の値を得た。

4 考 察

速度定数 k_{R^-} はニッケル(II)と8-キノリノールの系にくらべて約20分の1の値であるが、ニッケル(II)イオンからの配位水の脱離速度⁶⁾にきわめて近い値であり、大きな生成定数を有する外圏錯体は生成していないことを示している。なお、この水素イオン濃度に関して-1次となる反応については(3)式に示される反応のほかに、金属イオンが水酸化物となって非解離のキレート剤とが反応する場合(たとえば、 $\text{FeOH}^{2+} + \text{HR} \rightarrow$ ¹⁾が考えられる。しかし、ニッケルの水酸化物の生成定数、およびニッケル(II)とPARの反応において、ニッケル(II)が水酸化物として反応し、速度に対して影響が生ずるのはpHが8以上であるとの報告⁷⁾から考えると、(3)式に示される反応で進行していると考えのが妥当と思われる。

非解離の8-キノリノールとニッケル(II)との反応の速度定数は $3.6 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ でありさらに一般の無電荷の配位子とニッケル(II)の反応速度定数は 10^3 オーダーのものが多いが^{8)~11)}、本報の系では約10分の1の大きさであった。

参 考 文 献

- 1) A. Adin, L. Newman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3321 (1970).
- 2) T. Sekine, J. Yumikura, Y. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 2903 (1971).
- 3) B. E. McClellan, O. Menis, *Anal. Chem.*, **43**, 436 (1971).
- 4) 山田勝利, 中川孝一, 原口謙策, 伊藤三郎, 日化, **1975**, 294.
- 5) 伊藤三郎, 原口謙策, 山田勝利, 中川孝一, 日化, **1973**, 948.
- 6) R. E. Connik, D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4103 (1966).
- 7) S. Funahashi, M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **8**, 2159 (1969).

- 8) P. Ellis, R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3308.
 9) G. G. Hammes, J. I. Steinfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4639 (1962).
 10) R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **5**, 622 (1966).
 11) G. A. Melson, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4208.

Extraction Kinetics of Nickel(II) with 2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol

Katsutoshi YAMADA, Koichi NAKAGAWA,
Kensaku HARAGUCHI and Saburo Iro

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido;
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi 061-01 Japan

The extraction kinetics of nickel(II) ion from aqueous solution to chloroform solution of 2-(2-thiazolylazo)-4-methylphenol (TAC) was studied. The rate of extraction was controlled by the 1:1 chelate formation reaction which proceeded by two reaction paths in aqueous phase: (1) $\text{Ni}^{2+} + \text{R}^- \xrightarrow{k_R} \text{NiR}^+$, (2) $\text{Ni}^{2+} + \text{HR} \xrightarrow{k_{\text{HR}}} \text{NiR}^+ + \text{H}^+$. The estimated rate constants, k_R - and k_{HR} , are 2.2×10^4 and $3.3 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, respectively. The temperature dependence of these reactions were determined and thermodynamic data have been calculated.

(日本化学会誌, 1975, 1431~1432)

1・4 オキシシンを用いるニッケル(II)の溶媒抽出機構

伊藤 三郎・原口 謙策・山田 勝利・中川 孝一

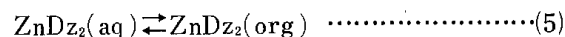
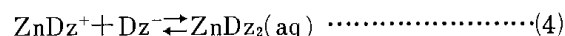
1 はじめに

溶媒抽出法は水相中の金属イオンの分離、濃縮法、および抽出吸光度定量法として分析化学においては広く利用されている方法である。この溶媒抽出法に関する化学平衡論からの研究は Kolt-hoff¹⁾により始められたが、その後極めて多数の研究がなされ、特殊な系を除いてはほとんど研究しつくされたといつて良い程である。

しかし、速度論からの研究、つまり金属イオンが水相から有機相に抽出される速さはどのくらいか、どのような因子により、この速度は影響を受けるのか、さらに化学反応はどんな経路で進むのか、この経路のうちどの反応が全体の反応速度を律しているのかといった研究はまだ数が少ない。比較的研究がなされたのは、キレート試薬としてはジチゾン系の多く、金属イオンとしては亜鉛(II)ニッケル(II)、コバルト(II)などである。

従来の研究経過を少し述べると、溶媒抽出の機構について速度論から検討を加えたのは、1962年に Freiser らにより発表されたジチゾンを用いる亜鉛(II)の抽出機構に関する研究である²⁾。この論文では、水相中の亜鉛イオンに関する反応次数を

調べ、さらに水素イオン濃度、および有機相のジチゾン濃度と抽出速度の関係を調べ、これらの反応次数が+1.0, -0.8, および+1.10であることから、下記の5つの素反応を経て進行する抽出反応の中で、(3)式の亜鉛(II)と水相中において酸解離したジチゾンとが1:1の錯体を生成する反応が一番遅い反応であつて、全体の反応速度を律しており、その速度定数は $1.7 \times 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であると結論している。

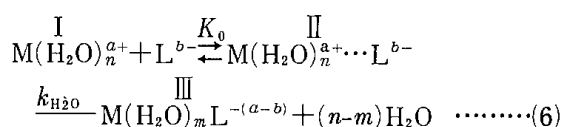


この結果について、次に述べる2点から Freiser らは奇異に感じをいただいたようである。すなわち、a) 一般的には+2価で電荷の大きい亜鉛(II)イオンとジチゾンイオンの反応のほうが(4)の電荷の小さい1:1亜鉛ジチゾン錯体とジチゾンイオンとの反応よりも早いはずである、b) (3)と(4)の反応のほうが平衡定数を比較すると(3)の反応のほう

が大きく、当然(3)の反応のほうが速度は大きいはずである。しかし結果としては逆になっている原因として、Freiser らは(3)の反応には亜鉛の配位数からみて6配位($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$)から4配位($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{Dz}^+$)へ変化するステップが含まれると考え、このステップが(3)の反応を(4)の反応に比して遅い反応にしていると推論した。

その後さらに Freiser らはこの推論を裏付けるべく研究も行ったが³⁾、現在ではほぼ同じ時期に Eigen らにより提出された⁴⁾、一般に金属イオンの錯体生成反応の速度は配位子の種類には無関係で水和金属イオンからの水分子の脱離する速度(亜鉛の場合 $3 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$)に律速される、という機構により良く説明されるため現在ではあまり支持されていない。

前述の Eigen 機構についてももう少し説明すると Eigen らは金属イオンと水に溶解する各種の錯形成剤との反応を主として超音波吸収法を用いて研究し、膨大なデータから錯形成反応は次のように進行することを示した。



$$k = K_0 \cdot k_{\text{H}_2\text{O}} \quad \cdots \cdots (7)$$

I から II の段階は金属イオンが水和水分子を介して会合している外圏錯体(イオン対)の生成段階であり、II から III は金属イオンから水分子が脱離し内圏錯体(キレート)が生成する段階である。このように2段階で進行する反応の速度定数は(7)式に示すように K_0 (外圏錯体の生成定数)と $k_{\text{H}_2\text{O}}$ の積となるが、ニッケル(II)と一価の配位子とが外圏錯体として単純なイオン対を形成するような場合には、後にくわしく述べるようにこの生成定数 K_0 は1~2となるので速度定数 k は配位水分子の脱離速度 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ と一致する。

たとえばニッケル(II)についてMMRを用いて測定された配位水分子の脱離速度は $2.7 \times 10^4 \text{sec}^{-1}$ ⁵⁾ であるが、配位子として $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , glycine⁻¹, diglycine⁻¹ などが用いられた場合には、 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ とほとんど同じ速度定数が得られ、前述の機構を裏付けており、現在では大筋として認められている機構である。

しかし、その後研究が進むにつれて、II の外圏錯体は生成定数 K_0 が1~2程度のイオン対のみで

なく、 π 結合など相当共有結合的性質を持つ錯体生成し、そのため速度定数が $k_{\text{H}_2\text{O}}$ よりはるかに大きい値を示すような錯形成剤があることがわかってきた。例えば、ニッケル(II)の場合、ジチゾンの沃素および α -naphthyl 誘導体などを用いて抽出する際の速度定数は、 $1.3 \times 10^5 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であると報告されている³⁾、著者らは2-(2-チアゾリルアゾ)ナフトール(TAN)のクロロホルム溶液を用いて抽出する機構を調べた結果として測定された1:1錯体生成反応の速度定数は、 $4.2 \times 10^5 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であり、 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ に比して極めて大きい値であることを報告した⁶⁾。

このように1:1錯体生成反応の機構はいわゆる Eigen 機構には矛盾しないとしても、速度定数は錯形成剤の種類によらず、金属イオンのみによって定まるという Eigen らの考えには相当例外も多い。特に抽出分析試薬として用いられる錯形成剤にこのような例外が比較的多い傾向もみられ、これが錯形成剤のどのような性質にもとづくのかについて考察するためには、さらに多くの系についての研究結果を待たねばならない。

本報で錯形成抽出試薬として用いたオキシンは多くの金属イオンと安定なキレートを生成する。これらの錯体は一般に水には不溶で沈澱するが、クロロホルムや四塩化炭素などの有機溶媒には可溶なため、金属イオンの溶媒抽出用の試薬として古くから広く用いられている。しかし、このオキシシンを用いて金属イオンを抽出するときの速度はジチゾンやピリジルアゾ系、またはチアゾリルアゾ系などのキレート試薬を用いたときより一般に数10倍早いために解析が困難であり、その抽出機構はまったく調べられていなかった。

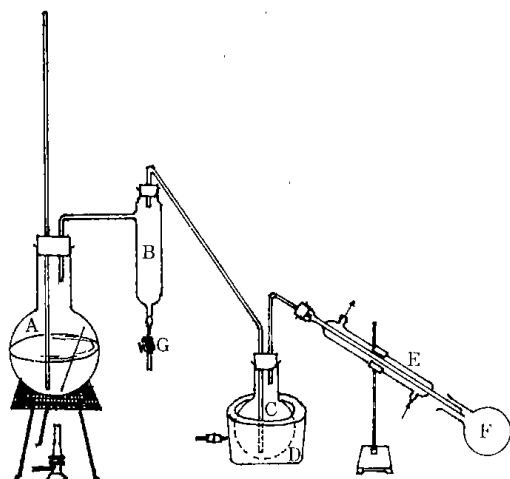
今回、ニッケル(II)が他の金属イオンに比較すると遅い速度でオキシシンのクロロホルム溶液に抽出されるため、抽出機構を調べることができたがその結果今まで知られている系とは大部異なった機構をもつこともわかったので紹介する。

2 実験方法

2.1 試薬

試薬は極微量でも不純物が含まれると速度に対して触媒的效果を与える場合があるので、厳選して用いる必要があり、特級試薬といえども物によっては精製する必要がある。

抽出試薬オキシシンは空気中でじょじょに酸化される性質があるので和光純薬製特級オキシシン(純



A: 水蒸気発生フラスコ B: 水蒸気 C: 処理物質を入れるフラスコ D: マントルヒーター E: 冷却器 F: 精製物質をためるフラスコ G: スクリューコック

図1 水蒸気蒸留装置

度99%以上)を水蒸気蒸留法(図1)により精製して用い、さらに蒸留精製後一週間以上経たものは使用しないようにした。オキシンを溶解するクロロホルムも蒸留精製して用いた。

ニッケル(II)溶液は特級硝酸ニッケルを水に溶解し、濃度はEDTA滴定法で標定し⁷⁾これを原液として使用時に希釈して用いた。

その他、pH緩衝剤として用いたリン酸水素2ナトリウム、およびリン酸水素カリウム、イオン強度を調整するのに用いた過塩素酸ナトリウムは市販の特級品を用いた。

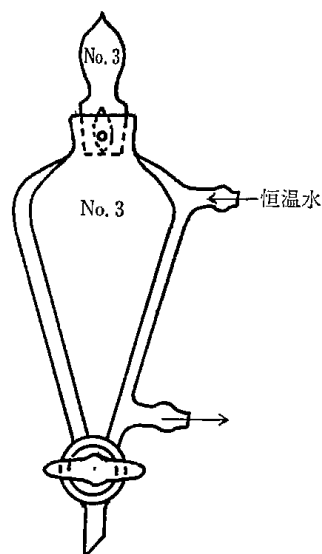
これらの試薬溶液の作製、および希釈に必要な水はイオン交換水をさらに石英製2段蒸留装置で蒸留したものを用いた。

2・2 装置、および機器

反応容器としては図2に示す100mlの外筒付き分液漏斗を用いた。化学反応の速度は温度により大きく変化するので反応容器の温度を一定に保つため、EKO Haake・NBS型恒温装置から分液漏斗に目的温度 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の水を循環させた。

ふりまぜ操作は分液漏斗5本掛けのイワキKM式シェーカーをふりまぜ速度が毎分420回まで上げられるように一部改良(プーリー交換)して用いた。ふりまぜ速度はマイクロスイッチをシェーカーに取り付けマグネチックカウンターを用いて測定した。

ニッケル(II)の濃度の吸光光度法による測定には日立139形分光光度計と20mmのガラス製セル



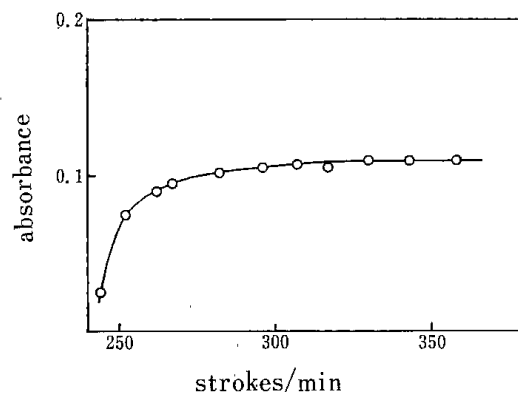
スリーブ型分液漏斗に恒温水循環のための外筒付、硬質ガラス製100ml.循環水の出入口は活栓と垂直方向につける。

図2 分液漏斗

を使用し、pHの測定には日立堀場製F-5目盛拡大型pHメーターを用いた。

2・3 抽出速度の測定

抽出速度の測定は分液漏斗を5本用い、一定時間ごとに一本ずつシェーカーから取りはずし、水相のニッケル(II)濃度の減少する速さを測定して求めた。一例を記述すると、ニッケル(II)の濃度を $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ とし、緩衝剤としては濃度が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ でしかも目的の水素イオン濃度が得られるようリン酸水素2ナトリウム溶液、およびリン酸水素カリウムを加え、さらに溶液のイオン強度 μ が 0.1 mol/l になるよう過塩素酸ナトリウムを加えた水溶液50mlを分液漏斗に取り、所



[HR]: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH: 7.43, Temperature: 298°K

図3 ふりまぜ速度と抽出速度の関係

定の濃度のオキシシを含むクロロホルム溶液を10 ml 加える。

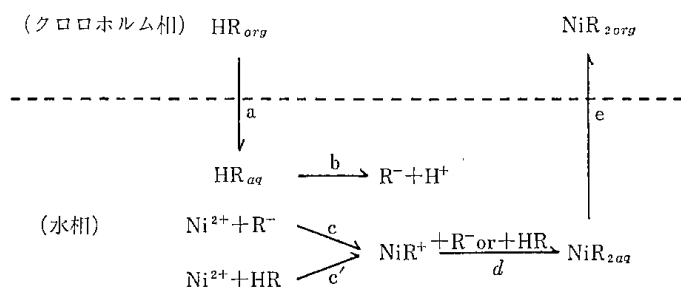


図4 反応の経路

一定時間ふりまぜた後、2分間静置して2相を分離させ、有機相を50 ml のビーカーに取り無水硫酸ナトリウム1 gを加えて脱水した後、380 nmにあるニッケル(II)とオキシシの錯体の吸収を測定し、あらかじめ求めておいた検量線から抽出されて有機相に存在するニッケル(II)の濃度を求める。水相のニッケル(II)濃度は水相の初濃度 a と今求めた有機相のニッケル濃度との収支から求める。

抽出の速度は後述する水溶液相のニッケル(II)の初濃度 a と前述の方法で求めた時間 t 後の水相のニッケル(II)濃度 x との下記の関係から求めた。

$$\text{抽出速度 } k_{obs} = 2.303 \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \dots\dots\dots (8)$$

3 実験結果

3・1 抽出速度とふりまぜ速度の関係

2.3の操作にしたがい分液漏斗に両相を取っても、ふりまぜを行わないで静置するかぎりではニッケル(II)は有機相に抽出されることはない。振りまぜを行っても、ゆっくり(毎分50~100回)したふりまぜでは抽出速度はきわめて小さくその後ふりまぜ速さを増加させるにしたがい、抽出速度も増加するので、この関係を調べた。

図3は縦軸に抽出速度の目やすとして2分後の有機相の380nmにおける吸光度を取り、横軸の回転数との関係を調べたものである。その結果毎分330回のふりまぜ速度までは、抽出速度はふりまぜ速度と共に増加し、このような範囲では両相間の接触面積の増大や、両相の接触面における相対運動の増大によって有機相から水相、水相から有機相への物質移動の速度が増大し、(1)式および(5)式に示される物質移動の過程が抽出速度に影響していることがわかる。さらにふりまぜ速度を増加

させると吸光度は一定となり、ふりまぜ速度、すなわち物質移動速度の影響はみられなくなる。この範囲でも毎分330回以下のふりまぜ

速度の場合と同様に、物質移動の速度は増加しつづけているものと考えられるが、この速度に比較して化学反応の速度が相対的に遅くなり、化学反応が抽出速度を律速するようになったものと考えられる。以上の実験結果をもとに、以後の実験は物質移動速度がまったく影響しないふりまぜ速度として毎分355回で行なった。

3・2 ニッケル(II)濃度と速度の関係

水相中のニッケルイオンをオキシシのクロロホルム溶液を用いて抽出するときの化学平衡は、ニッケルが2個のオキシシと結合した錯体を作って有機相に抽出されることがわかっているので下式で示される。



化学反応がいずれの相で起きるかを考える必要があるが、次の二の理由から水相内で反応していると考えて良い。一つは水溶液相のイオン強度が低くかつ中性領域であり、さらに用いている有機溶媒が誘電率の小さいクロロホルムであることから、ニッケルイオンがイオン会合体を形成して有機相に抽出され、有機相内でオキシシと反応する恐れはほとんどない。また、濃度は相当に低下するが有機相のオキシシは水相へ分配することは明らかにされている。

以上の点を考慮して、抽出反応の経路を図にすると図4となる。aおよびeは物質移動の過程であり実験条件から律速段階とはなり得ず、残るb, c, c', およびdのいずれかが律速反応である。この律速反応を明らかにするためには反応速度に関する因子、つまり反応の次数を調べる必要がある。そこで最初にニッケル(II)濃度に関する反応次数を調べた。

実験操作は2.3にしたがい、ニッケル(II)初濃度 a を $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, pH=6.78, オキシシ濃度 $2.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 温度は 298°K とした。反応次数が1.0の場合を仮定し $\ln a/a-x$ (x =時間 t 後のニッケル(II)濃度)を時間 t に対してプロットし、図5の結果が得られた。この結果は原点を通る良い直線であるので、ニッケル(II)に関

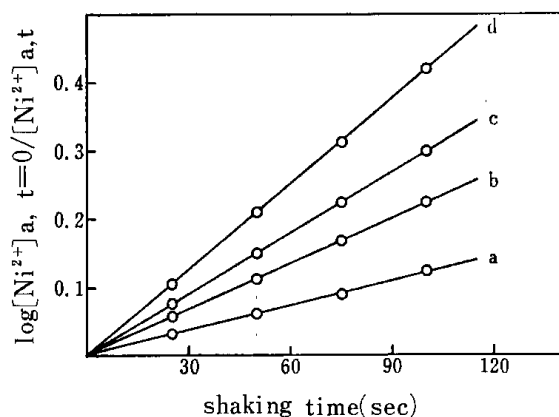
する反応次数は1.0次である。

この次数はオキシシンの濃度に変化しても勾配が変化するので変化せず、図には示していないが水素イオン濃度の変化に対しても同様の傾向を示す。なお、この直線の勾配は(8)式の関係により抽出速度 k_{obs} と定義する。

3・3 pH緩衝剤の影響

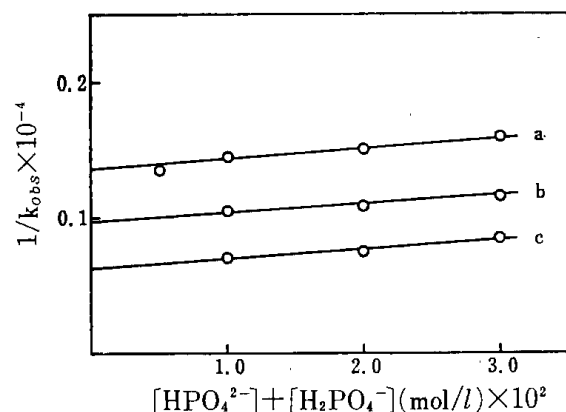
反応進行中に水素イオン濃度の変化しないように加える pH 緩衝剤が反応速度に影響する場合には、その影響を除外しなければ反応機構に対する正しい知見は得られない。また測定される速度定数も不正確なものとなる。そこで、リン酸塩緩衝剤のおよぼす影響とその影響の除去法を検討した。

ニッケル(II)初濃度 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 、オキシシン濃度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、リン酸塩緩衝剤濃度は $5.0 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と変化させて、2.3の操



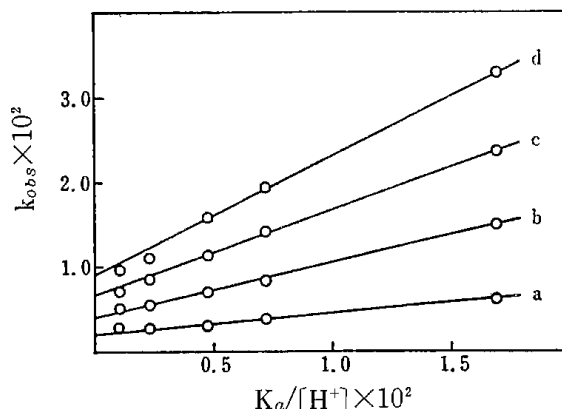
[HR]₀(mol/l) — a: 2.5×10^{-4} , b: 5.0×10^{-4} , c: 7.0×10^{-4} , d: 1.0×10^{-3} , pH: 6.78, Temperature: 298 °K

図5 ニッケル(II)の抽出速度



[HR]₀(mol/l): 5.0×10^{-4} pH — a: 7.47, b: 7.75, c: 8.02, Temperature: 298 °K

図6 緩衝剤濃度と抽出速度の関係



[HR]₀(mol/l) — a: 2.5×10^{-4} , b: 5.0×10^{-4} , c: 7.5×10^{-4} , d: 1.0×10^{-3}

Temperature: 298 °K

図7 水素イオン濃度と抽出速度の関係

作で実験を行い k_{obs} を求めた。この実験は pH 7.41, 7.55 および 8.02 においておのおの行った。得られた k_{obs} の逆数を緩衝剤濃度に対してプロットしたのが図6であり、リン酸塩緩衝剤が抽出速度に対して負の影響を持つことがわかる。

この影響はこれらの直線と縦軸の切片、つまり緩衝剤濃度をゼロとした点の k_{obs} を読みとることにより除くことができる。

3・4 水素イオン濃度と速度の関係

3.3の方法により緩衝剤の影響を除いた k_{obs} と水素イオン濃度の関係を図7に示す。また同じ方法でクロロホルム相のオキシシン濃度を 2.5×10^{-4} , 7.5×10^{-4} , $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と変化させたときの速度と水素イオン濃度の関係も合わせて図示した。

この結果は縦軸に切片をもつ直線関係であり従来の研究結果では、多くの場合この関係が原点を通る直線関係であって、次数として -1.0 次であったのに比較すると異なった傾向を示している。すなわち抽出速度には水素イオン濃度により変化する部分と、無関係の部分があるわけであるから従来知られているような解離したキレート剤と金属イオンの 1:1 キレート生成反応唯一つが律速反応となるのではなく、複数の反応が律速反応となっている可能性がある。

3・5 オキシシン濃度と速度の関係

図4の直線の勾配から k_{obs} を求めそれぞれオキシシン濃度に対してプロットすると原点を通る直線関係が得られ、オキシシン濃度と速度は1次の関係にある。しかし3.4において水素イオン濃度と k_{obs} が切片をもつ直線関係であることがわか

ったので、この結果からさらに切片と勾配についてそれぞれオキシシ濃度との関係を調べる必要がある。図8はいずれの場合も原点を通る直線である。

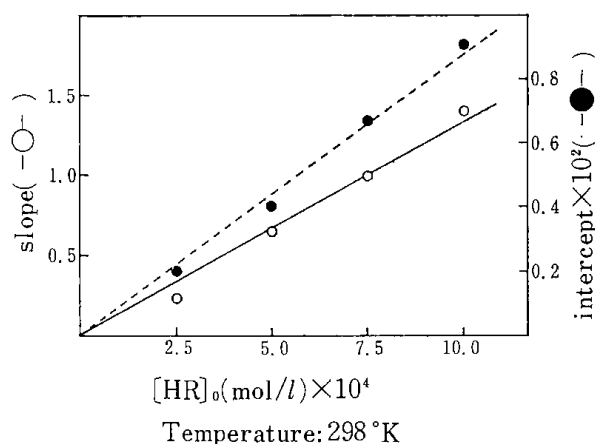


図8 オキシシ濃度と抽出速度の関係

$$\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k_1[\text{Ni}^{2+}][\text{HR}]_0 + k_2 \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{HR}]_0}{[\text{H}^+]} \quad \text{.....(10)}$$

るので、水素イオンに関連がある部分も水素イオンに無関係の部分のいずれに対してもオキシシ濃度とは1.0次の関係であることがわかる。

3・6 律速反応の推定と速度式

これまでの実験結果をもとに速度式を考えるとまず抽出速度とニッケル(Ⅱ)濃度とは1次の関係にあること、また抽出速度は水素イオン濃度には無関係の部分と-1次の関係で変化する部分があることから、速度式は2項から成ること、この2項のいずれについてもオキシシ濃度に関しては1次の関係があり、したがって下式が得られる。

この速度式から律速反応を推定する。まず、図4のb段階は水相に分配したオキシシの酸解離反応であるから、クロロホルム相のオキシシ濃度だけが速度に関連し、ニッケルイオン濃度とは無関係であり、律速反応ではないことがわかる。またdの1:2キレート生成反応が律速反応となる場合にはオキシシ濃度に関する次数は2、つまり抽出速度はオキシシ濃度の2乗の関係で変化するはずである。(10)式の右辺は第1項、第2項共にオキシシ濃度については1次であり、d反応は律速反応ではない。

右辺第2項を満足する反応はcの解離したオキシシとニッケルイオンとの1:1キレート生成反応で

ある。ただし、 k_2 には水相とクロロホルム相間におけるオキシシの分配平衡定数 K_{DR} と水相における酸解離定数 K_a が含まれる。右辺第1項は水素イオン濃度には無関係であり、ニッケルイオンと水相に分配したのみで酸解離しない無電荷のオキシシとの1:1キレート生成反応があることを示している。

したがって、抽出速度を律速しているのは、いずれも1:1キレート生成反応であるが、配位子であるオキシシの状態が異なる2種の反応であることが明らかとなった。c'の反応の速度式にあたる(10)式右辺第1項の k_1 にはオキシシの分配平衡定数 K_{DR} が含まれることを考慮して書き改め、さらに積分し整理すると(11)式となる。

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{[\text{HR}]_0}{K_{DR}} \left\{ k_{HR} + \frac{k_R K_a}{[\text{H}^+]} \right\} \quad \text{.....(11)}$$

表1 速度定数

K_{R-} ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	K_{HR} ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
5.4×10^5	3.6×10^3 1.3×10^3 ^{b)}

d) 文献12)

表2 オキシシの分配係数 K_{DR} , および酸解離定数 K_a

温度(°K)	$\log K_{DR}$	pK_a
288	2.67	9.82
293	2.64	9.78
298	2.61	9.73
303	2.58	9.69

表3 熱力学的パラメーター

	K_{R-}	K_{HR}	
E_a (kcal/mol)	10.4	14.6	
ΔH^* (kcal/mol)	9.8	14.0	10.6 ^{a)}
ΔF^* (kcal/mol)	-9.6	12.6	13.2 ^{a)}
ΔS^* (e. u.)	0.8	4.7	-8.7 ^{a)}

a) 文献12).

ただし k_{HR} , k_{R-} はc', およびc反応の速度定数である。

3・7 速度定数

(11)式の左辺は k_{obs} であるから、オキシシの水とクロロホルム相間の分配平衡定数 K_{DR} と水溶液中における酸解離定数 K_a がわかれば速度定数 k_{HR} , および k_{R-} は図8の直線の勾配から求めることができる。図7の直線のslopeとオキシシ濃度の関係を求めた直線の勾配は $k_{R-} \cdot K_a / K_{DR}$ であり、同様にinterceptとの関係を求めた直線の勾配は k_{HR} / K_{DR}

である。得られた値は表 1 に示す。

なお K_a および K_{DR} の値は既に Schweitzer らが溶媒抽出法により測定しているのでこの値 (表 2)⁸⁾ を用いた。酸解離定数 K_a はジオキサン, またはアルコールと水の混合溶液にオキシンのキレート剤を溶解し, pH 滴定法により測定する方法, および測定値があるが, 誘電率などの液性が水の場合と大きく異なるため, 溶媒抽出法によって測定した値とは大きな差を生じ, 直接この値を用いることができない場合が多いので注意を要する。

3・8 熱力学的パラメーター

これまでの実験は 298 °K (25 °C) で行ったが, さらに 288 °K, 293 °K, 303 °K で実験を繰返し行い, 得られた速度定数を $1/T$ に対してプロット

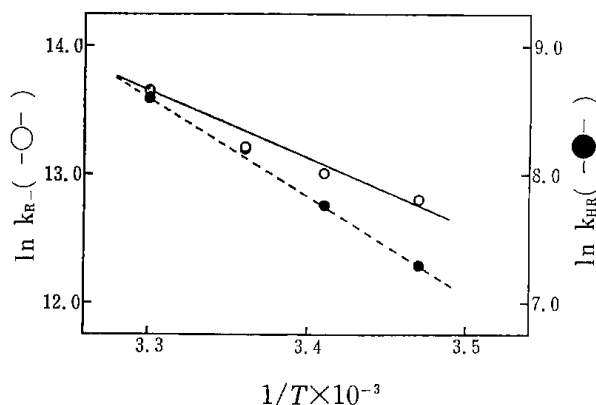


図 9 Arrhenius plot

し温度依存性を調べたのが図 9 である。この結果をもとに下式により熱力学的パラメーターを算出し表 3 に示す。

$$E_a = \left(\frac{d \ln k}{dT} \right) RT^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$-\Delta F^\ddagger = \left(\ln k - \ln \frac{KT}{h} \right) \times RT \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta F^\ddagger) / T \quad \dots\dots\dots (15)$$

ただし, $\left(\frac{d \ln k}{dT} \right)$ は 1 °K あたりの $\ln k$ の変化率
 K : ボルツマン定数, h : プランクの定数である。

4 結果の考察

キレート試薬を含む有機溶媒を用いて金属イオンを抽出する際の反応機構の研究例については, 若干“はじめに”においてもふれたが, ほとんどの場合金属イオンと水溶液相に分配し, さらに酸解離して負の電荷を持つイオンとなったキレート

試薬との 1:1 キレート生成反応とされており, 水相へ分配したのみで非解離無電荷のキレート試薬が律速反応となっている例は極めて少ない。

非解離の錯形成剤が配位子である反応が律速反応となる例としては, 酸性溶液 ($-\log[H^+] = -0.5 \sim -1.5$, $3 \sim 0.03 \text{ mol/l}$ の酸溶液) から Fe^{3+} , あるいは $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ などのイオンをテノイルフルオロアセトン (TTA) を溶解したベンゼン, あるいは四塩化炭素を用いて抽出するとき, 酸濃度が大きい範囲では抽出速度が水素イオン濃度と無関係となる傾向を示し, 非解離の TTA と鉄(III)との反応が 1:1 キレート生成反応の主要な経路となっているという報告がある^{9,10)}。また, イソプロピルトロポロンのクロロホルム溶液を用いて鉄(III)を抽出するとき, $1 \sim 5 \text{ mol/l}$ の $[H^+]$ おいて同じ傾向がみられ, やはり無電荷の配位子が反応している可能性があるとの報告もある¹¹⁾。

これらの例はいずれの場合も水溶液が酸性ないし強酸性領域であり, 非解離のキレート試薬と解離したものとの存在比が極めて大きく, TTA で 10^6 , イソプロピルトロポロンでは 10^8 に達し, 解離したキレート試薬はほとんど存在し得ない条件であるが, 本報のように中性領域で存在比 $[\text{HR}]/[\text{R}^-]$ が 5×10^2 程度の条件において非解離のキレート試薬が抽出速度に関与した例は報告がない。

しかし, 見かけの速度 k_{obs} と $1/[H^+]$ の関係が原点を通る直線関係を与えず, 水素イオンに関する次数が -0.8 程度の値となる例は報告されており (表 4³⁾), これらの例は本報と同様の反応機構を持つ可能性があり, 再検討の余地がある。

一方, Willkins らはオキシンの主として, H_2R^+ , および HR として存在し R^- の存在はほとんど無視できる酸領域におけるニッケル(II)との錯形成反応をストップフロー法により調べ, 非解離のオキシンの反応すること, 1:1 キレート生成反応の速度定数が $1.3 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ と本報の測定値より小さい値を報告している¹²⁾。しかし, 測定法, 条件の相異, 速度論的研究から得られる測定値の誤差の範囲などを考慮するとほぼ一致した値と思われる。

ニッケル(II)と解離したオキシンの 1:1 キレート生成反応の速度定数 k_R は, 既報のニッケル(II)と TAN の系と同様に, ニッケル(II)イオンからの配位水分子の脱離速度 ($k_{H_2O} = 2.7 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$)¹⁵⁾ よりもはるかに大きい値である。通常, 外圏錯

体としてはイオン会合体を考えるが、この場合の生成定数を K_i とすると K_i は (16)~(18) 式によって算出でき、ニッケル(II)とオキシニオンから成る会合体の場合 $K_i=2(\mu=0.1)$ であり、速度定数が (7) 式で示されるように $K_0(K_i)$ と k_{H_2O} の積で与えられるとすると速度定数 k_{H-} は $5 \times 10^4 l \cdot \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 程度となる。しかし、測定された k_{H-} は 10 倍大きく、外圏錯体がニッケルイオンの d_{π} 軌道による π 結合などのより共有結合的な錯体と考えるのが妥当と思われる。

$$K_i = \frac{4\pi N a^3}{3000} \cdot \exp(-U(a)/kT) \quad (16)$$

$$U(a) = \frac{z_1 z_2 e^2}{aD} - \frac{z_1 z_2 e^2 k}{D(1+k_a)} \quad (17)$$

$$k^2 = \frac{8\pi N e^2 \mu}{1000DT} \quad (18)$$

ここで、 N : Avogadro 数, a : イオン間距離, k : Boltzmann 定数, e : 電子の電荷, D : 誘電率, μ : イオン強度, T : 絶対温度, z_1, z_2 : 両イオンの電荷である。

表 4 反 応 次 数

Metal	Reagent	Reaction order in	
		$[\text{HR}]'$	$[\text{H}^+]$
Nickel (II)	Dithizone ^{a)}	1.10	-0.82
	Di- <i>p</i> -naphtyl-thiocarbazone ^{a)}	1.35	-0.78
	TAN ^{b)}	1.30	-1.0
Zinc (II)	Di- <i>p</i> -naphtyl-thiocarbazone ^{a)}	1.30	-1.13
	Di- <i>p</i> -methoxy-phenyl-thiocarbazone ^{c)}	1.20	-1.0
	Di- <i>m</i> -trifluoro-methyl-phenyl-thiocarbazone ^{c)}	1.20	-1.0

a) 文献 3), b) 文献 6), c) 文献 13).

5 おわりに

分離法あるいは分析法に利用されている溶媒抽出法の機構について、ニッケル(II)イオンをオキシンのクロロホルム溶液を用いて抽出する系について調べたが、従来の通説とは多少異った結果が得られた。一つは 1:1 錯体生成反応が律速することは従来通りではあるが、この反応が非解離無電荷の錯形成剤との反応を含めて二つの経路で進行すること、もう一つは解離した錯形成剤との 1:1 錯体生成反応の速度定数はニッケルなどの場合は配位子の種類によらず、ニッケル(II)イオンからの配位水分子の脱離速度と一致するという説には合致しない大きな速度定数が測定された。

しかし、従来の研究結果を見ると、非解離無電荷の錯形成剤が金属イオンと反応している可能性のある系は散見でき、さらに詳細に再検討の必要があるし、解離した錯形成剤との 1:1 錯体生成反応の速度定数についても金属イオンからの配位水分子の脱離速度定数よりも大きくて、配位水分子の脱離以前に相当配位結合的性質を持つ外圏錯体が生成している可能性のある系も多く、これが金属イオン、および錯形成剤のどのような性質にもとづくのかという問題も今後の研究課題の一つ

である。

また、金属イオンが 1:1 錯体を生成すると残留している配位水分子は脱離しやすくなるため(トランス効果)、1:2 錯形成反応の速度は大きく律速反応とはならないといわれているが、表 4 の試薬に関する次数が 1 より大きいものも多く、立体障害などのために必ずしも速度は大きくならず、抽出速度に影響を与えていると思われる系もみられ、こういう点についても今後さらに検討が必要と考えている。

参 考 文 献

- 1) I. M. Kolthoff and E. B. Sandel: J. A. C. S., **63**, 1906(1941).
- 2) C. B. Honaker and H. Freiser: J. Phs. chem., **66**, 127(1962).
- 3) B. E. McClellan and H. Freiser: Anal. Chem., **36**, 2262(1964).
- 4) M. Eigen and R. G. Wilkins: in Mechanism of Reaction, Advances in Chemistry Series, No 49, American Chemical Society, Washington, D. C., (1965).
- 5) R. E. Connik and D. Fiat: J. chem. Phys., **44**, 4103(1966).

- 6) 伊藤, 原口, 山田, 中川: 日化誌, **1973**, 948.
- 7) 上野景平: 「キレート滴定法」920, (1962) 南江堂,
- 8) H.E.Hellwege and G.K.Schweitzer: Anal. Chim. Acta., **28**, 236 (1963).
- 9) A. Adin and L. Newman: J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 3321 (1970).
- 10) T. Sekine, J. Yumikura, Y. Komatsu: Bull. Chem. Soc. Jap., **44**, 2903 (1971).
- 11) B. E. McClellan and O. Menis: Anal. Chem., **43**, 436 (1971).
- 12) W. A. Johnson and R. G. Wilkins: Inorg. Chem., **9**, 1917 (1970).
- 13) Joon S. Oh, and H. Freise: Anal. Chem., **39**, 295 (1967).

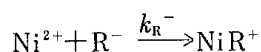
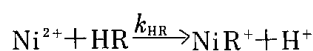
(月刊分析機器, **13**, 443~451 (1975))

1・5 界面活性剤水溶液中におけるニッケル(Ⅱ)イオンと8-キノリノールとの錯形成反応¹⁾

伊藤 三郎・原口 謙策・山田 勝利

非イオン性界面活性剤 Triton X-100, Triton X-305, および Tween #20 水溶液中におけるニッケル(Ⅱ)イオンと8-キノリノールとの錯形成反応機構を pH 範囲6.8~7.8, イオン強度 $\mu=0.1$, および温度範囲288~303°Kでストップフロー法によって速度論的に調べた。反応速度は界面活性剤濃度の増加とともに減少するが, これは8-キノリノールが界面活性剤ミセルと水相とに分配しニッケル(Ⅱ)イオンと直接反応し得る8-キノリノール濃度が低下すると考えることによって説明できる。界面活性剤の影響は条件速度定数を界面活性剤濃度に対してプロットした直線を濃度0に外挿することにより除くことができ, 錯形成反応について以下の結果を得た。

反応はニッケル(Ⅱ)および8-キノリノールに関して1次であり, 水素イオン濃度に関しては-1次と0次の反応であった。したがって, この反応は1:1錯体生成反応が下記の二つの反応経路をもつ機構である。



この二つの反応の速度定数はTriton X-100を用いた場合に298Kで $k_{\text{HR}}=3.6 \times 10^3 (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ および $k_{\text{R}}^-=3.4 \times 10^5 (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ であった。他の界面活性剤を用いた場合もほぼ一致した値が得られ, これらは溶媒抽出法で得た結果とよい一致を示す。

1 緒 言

水に難溶な錯形成剤と金属イオンとの錯形成反応の機構は主として溶媒抽出の速度から調べられてきた^{2), 3)}。しかし, この方法は反応半減期が数分以上の系にしか適用できない欠点があり, 水相中の配位子濃度を低める溶媒の選択や酸解離定数(pK_a)よりはるかに酸性側に寄ったpH範囲を実験条件とするなど, 可能なかぎり見かけの反応速度を低めるように実験条件を定めても, 対象とし得る系は制限される。反応速度の測定法としては迅速な反応を連続的に追跡できるストップフロー法がすぐれているが, 混合する2液が均一に混じり合う溶液でなければならず, かつ反応生成物が沈殿を生成しない系にのみ適用可能である。すな

わち, 錯形成剤および生成する錯体が水に難溶な系にはストップフロー法を用いることができない。

近年, クロロホルムや四塩化炭素などの溶媒の使用をさけるとともに実験操作の単純化および分析感度ならびに選択性の向上をめざして水に難溶な錯形成剤を界面活性剤水溶液に溶解し, 直接に金属イオンを含む水溶液に添加発色させて定量する分析法の研究がなされている^{9)~12)}。この方法はそのまま水に難溶な錯形成剤と金属イオンとの迅速な錯形成反応のストップフロー法による解析を可能とするきわめて重要な方法であると思われる。しかし, 界面活性剤ミセル溶液に可溶化された錯形成剤の溶存状態あるいは水とは大きく異

なる界面活性剤の誘電率や導電率により、直接あるいは間接に反応速度が影響を受けることも予想される。したがって、この方法を用いて正確な反応機構を知るためには錯形成反応に対する界面活性剤の影響を明らかにするか、あるいはその影響を除く方法を見いだす必要がある。

本報は3種の非イオン性界面活性剤の水溶液に溶解した8-キノリノールとニッケル(II)イオンとの錯形成反応速度をストップフロー法により調べ、これらの界面活性剤の影響を明らかにするとともに、錯形成反応の反応機構、および速度定数を正しく得るための界面活性剤の影響を除く方法を検討した。

なお、この8-キノリノールとニッケル(II)イオンとの錯形成反応については、すでに溶媒抽出速度の速度論的検討の結果、明らかにしたが⁷⁾、解離した8-キノリノールとニッケル(II)イオンとの反応速度定数がニッケル(II)イオンからの配位水の解離速度定数¹⁶⁾にくらべて異常に大きいという疑問もあり、今回の結果と合わせてその妥当性について検討した。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ニッケル(II)溶液は特級硝酸ニッケルを水に溶解したものを用いた。濃度はEDTA滴定法¹³⁾で標定した。

8-キノリノールの精製は既報⁷⁾に準じて行ない、精製した8-キノリノールを精秤し、界面活性剤水溶液に溶解して目的濃度とした。界面活性剤 Triton X-100(和光純薬工業製)、Triton X-305(Merck製)、Tween #20(キシダ化学製)は市販品をそのまま用いた。

その他、pH 緩衝剤として用いたリン酸水素二ナトリウム、およびリン酸一水素ナトリウム、イオン強度の調整に用いた過塩素酸ナトリウムは市販の特級試薬を用いた。

2.2 装 置

反応速度の測定はユニオン技研製RA-1300型ストップフロー装置に Eko Haake NBS 型 恒 温 循環装置を接続し、目的温度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ にたもって行った。吸収曲線の測定には日立 139 型分光光度計、pH の測定には東亜電波製 HM-20B 型 pH メーターを使用した。

3 実験方法および結果

3.1 実験方法

反応速度の測定に使用する反応溶液は下記のように調製した。

A液——

HR: $1.00 \times 10^{-3} \sim 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Surfactant: 0.5~5.0wt%(Triton X-100, Triton X-305, Tween #20)

Buffer: Phosphate $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

pH: 6.8~7.8

Ionic strength: $\mu = 0.1$

B液——

Ni^{2+} : $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Buffer: Phosphate $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

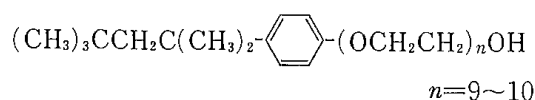
pH: 6.8~7.8

Ionic strength: $\mu = 0.1$

8-キノリノールを溶解するために用いた界面活性剤は、いずれも非イオン性界面活性剤でありそれぞれつぎに示す構造をもつ。

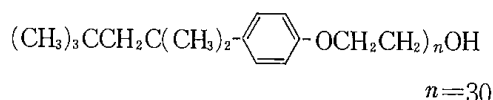
Triton X-100

Polyethylene glycol *p*-(1,1,3,3-tetramethyl butyl)phenyl ether



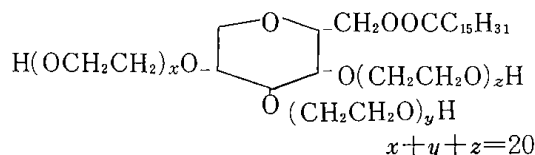
Triton X-305

Polyethylene glycol *p*-(1,1,3,3-tetramethyl butyl)phenyl ether



Tween #20

Polyoxyethylene sorbitan monolaurate



反応速度は調製したA液とB液をストップフロー装置で混合し、生成する錯体の365nmの吸光度変化を測定することによって測定した。この錯体の極大吸収波長は365nmであり、モル吸光係数は界面活性剤の0.25wt%水溶液において8700であった。また、モル比法で組成を調べたところニッケル(II)と8-キノリノールの比が1:2であった。

吸光度変化からニッケル(II)の初濃度 $[\text{Ni}^{2+}]_{t=0}$

と反応時間 t における未反応のニッケル(II)の濃度 $[\text{Ni}^{2+}]_t$ の比の自然対数値を反応時間 t に対してプロットした結果の一例を図1に示すが、原点を通る直線を与え反応はニッケル(II)に関して擬一次反応である。この関係は水素イオン濃度、8-キノリノール濃度、および界面活性剤濃度を変化させても変わらず、つねにニッケル(II)に関して擬一次反応であることが確かめられた。

3・2 反応速度と界面活性剤濃度との関係

条件速度定数、 k'_{obs} と界面活性剤濃度との関係を調べた一例を図2に示した。3種の非イオン性界面活性剤について、いずれも濃度の増加とともに速度は減少する傾向を示し、8-キノリノール濃度、および水素イオン濃度が異なる条件下でも同様の傾向を示した。ただし、Triton X-305のみは高濃度範囲で濃度の増加とともに速度が増加する傾向を示した。この結果から水相と界面活性剤ミセルとの間に8-キノリノールの分配が生じ、界面活性剤濃度の増加とともに生成するミセル量が増加し、ミセル内にとりこまれる8-キノリノール量が増加することにより、ニッケル(II)イオンと直接反応し得る水相の8-キノリノール濃度が減少するために見かけの速度定数が減少するものと考えられる。

$[\text{HR}]_{\text{aPP}}$ を8-キノリノールの分配を考慮しない見かけの濃度、 $[\text{HR}]_s$ 、 $[\text{HR}]_m$ を水相、およびミセル相の8-キノリノール濃度、 v_s 、 v_m を水相およびミセル相の体積分率とすると k_{obs} と k'_{obs} とは(1)式の関係が成立する。ここで、 k_{obs} は界面活性剤の影響を除いた条件速度定数である。また、

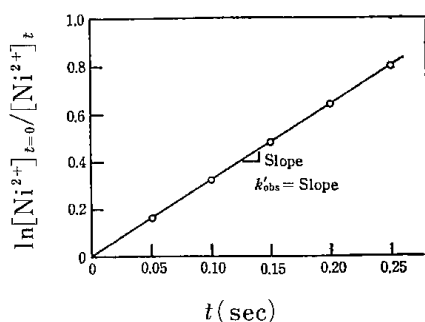


図1 Pseudo-first order plots for the reaction between nickel(II) ion and 8-quinolinol in a surfactant solution at 298 K
 $[\text{HR}]: 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Ni}^{2+}]: 2.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH: 7.17,
 Surfactant: Triton X-100 2.5wt% aq. soln.

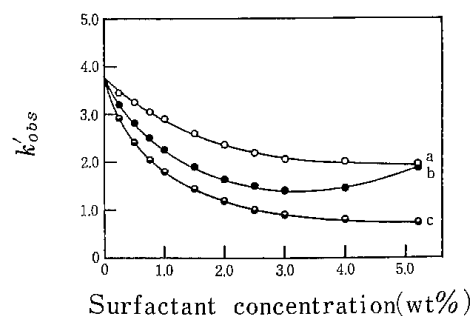


図2 Relationship between k'_{obs} and concentrations of various surfactants at 298 K
 $[\text{HR}]: 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Ni}^{2+}]: 2.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH: 6.90
 Surfactant ———
 a: Tween #20, b: Triton X-305,
 c: Triton X-100

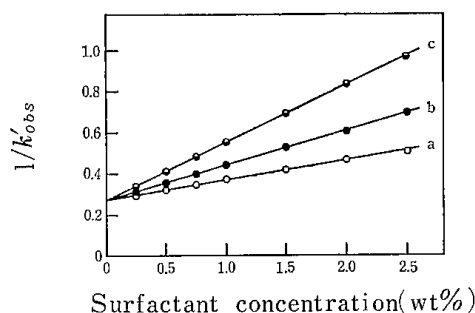


図3 Plots of $1/k'_{obs}$ against various surfactant concentrations at 298 K
 $[\text{HR}]: 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Ni}^{2+}]: 2.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH: 6.30
 Surfactant ———
 a: Tween #20, b: Triton X-305,
 c: Triton X-100

$[\text{HR}]_{\text{aPP}}$ について(2)式が成立し、ミセルと水相の8-キノリノール濃度の比を分配定数 K_D とすると、(1)式は(3)式のように書き改められる。したがって、この仮定が正しいならば $1/k'_{obs}$ の界面活性剤濃度に対するプロットは直線となり、縦軸の切片は界面活性剤の影響のない $1/k_{obs}$ となり直線の勾配からは8-キノリノールの分配定数 K_D が求められる。

$$k'_{obs} = k_{obs} \cdot \frac{[\text{HR}]_s}{[\text{HR}]_{\text{aPP}}} \quad \text{.....(1)}$$

$$[\text{HR}]_{\text{aPP}} = \frac{[\text{HR}]_m \cdot v_m + [\text{HR}]_s \cdot v_s}{v_m + v_s} \quad \text{.....(2)}$$

$$\frac{1}{k'_{obs}} = \frac{K_D \cdot v_m + v_s}{k_{obs}} \quad \text{.....(3)}$$

図3に3種の界面活性剤について調べた結果を

示したが、界面活性剤濃度が3 wt%以下の実験条件では体積分率 v_m は界面活性剤の重量パーセント濃度で近似できるものとして、上記の仮定が成立することを示す。ただし、Triton X-305は界面活性剤濃度が高い範囲では濃度の増加にともなって反応速度が増加する傾向を示し、上記の仮定では説明できえず、さらに検討する必要がある。pH および8-キノリノール濃度が異なる条件下で3種の界面活性剤について求めた分配定数 K_D を表1に示すが、これらの条件には影響されず、それぞれの界面活性剤について一定値が得られた。

3・3 水素イオン濃度と反応速度との関係

3・2の方法により k_{obs} を求め、 k_{obs} と水素イオン濃度との関係を調べた結果を図4に示す。 k_{obs} の値を水素イオン濃度に対してプロットすると縦軸に切片をもつ直線を与え、8-キノリノール濃度を変化させてもこの傾向は変わらない。この結果は8-キノリノールのクロロホルム溶液を用いるニッケル(II)の抽出速度と水素イオン濃度との関係⁷⁾と同じ傾向であり、同一の反応機構で進行する反応であることを示唆する。

なお、pH を一定にたもつために用いるリン酸塩緩衝剤が反応速度に影響を与える場合があるので調べたが、その影響はきわめて小さいので以後この影響は無視することとした。

3・4 8-キノリノール濃度と反応速度との関係

8-キノリノール濃度と反応速度との関係を求めた。結果の一例として図5に図4の直線の切片および勾配の大きさと8-キノリノール濃度との

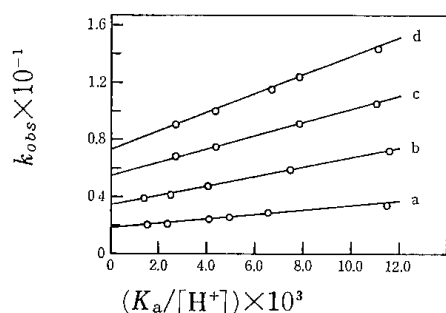


図4 Relationship between k_{obs} and $k_a/[H^+]$ at 298 K

$[HR](\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ ———

a: 0.50, b: 1.00, c: 1.50, d: 2.00

Surfactant: Triton X-100, $K_a = 1.86 \times 10^{-10}$

(Ref. 14)

関係を示すが、切片および勾配の大きさとも8-キノリノール濃度に対して原点を通る直線関係に

表1 Distribution constants K_D of 8-quinolinol between the micelle of the surfactants and the aqueous phase at 298 K

Surfactant	$[HR](\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	pH	K_D
Triton X-100	0.50	7.78	121
	1.00	6.91	115
	1.00	7.17	131
	1.00	7.39	113
	1.00	7.56	126
	1.00	7.78	128
	1.50	7.81	116
	2.00	7.77	128
Average			124 ± 9
Triton X-305	0.50	7.81	62
	1.00	7.01	64
	1.00	7.14	65
	1.00	7.36	60
	1.00	7.57	68
	1.00	7.81	61
	1.50	7.76	59
	2.00	7.80	64
Average			63 ± 5
Tween #20	0.50	7.79	37
	1.00	6.98	32
	1.00	7.35	35
	1.00	7.43	33
	1.00	7.56	37
	1.00	7.81	49
	1.50	7.80	31
	2.00	7.80	32
Average			34 ± 3

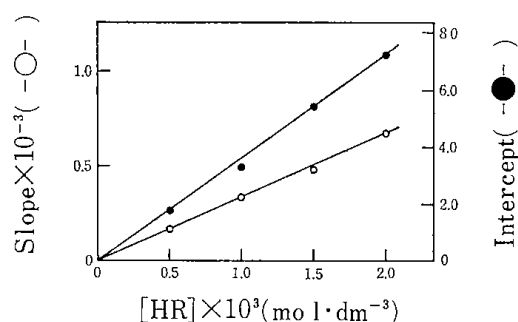


図5 Slope and intercept of Fig.4 as a function of the concentration of 8-quinolinol at 298 K

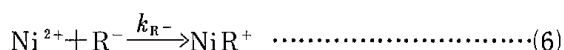
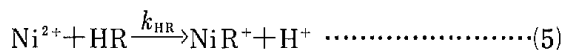
Surfactant: Triton X-100

ある。この関係は界面活性剤の種類を変えても同じであり、8-キノリノールに関する反応次数は1.0である。

3・5 反応機構と速度定数

本実験で得られた反応速度と水素イオン濃度、および8-キノリノール濃度との関係から反応速度式として(4)式が得られる。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k_{obs} \cdot [\text{Ni}^{2+}] = k_{HR} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{HR}] + k_{R-} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot \frac{K_a \cdot [\text{HR}]}{[\text{H}^+]} \quad \text{.....(4)}$$



したがって、この反応は溶媒抽出法⁷⁾によって得られたと同様に、ニッケル(II)イオンと(5)式

表2 Rate constants for the reaction of nickel(II) ion with 8-quinolinol at 298 K

		$k_{R-} (\times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_{HR} (\times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
This work	Triton X-100	3.4	3.6
	Triton X-305	3.2	3.5
	Tween #20	3.5	3.3
Extraction ^{a)}		5.4	3.6
Work made by Wilkins et al. ^{b)}			1.3

a) Ref. 7). b) Ref. 15).

に示す非解離の8-キノリノールとの反応、および(6)式に示す解離した8-キノリノールとの反応の二つの1:1錯形成反応を反応経路にもつ反応である。図6の直線の勾配から二つの反応の速度定数が得られ、表2に示した。3種の界面活性剤を用いて得られた速度定数は、溶媒抽出法で得た値⁷⁾とよく一致する。なお、8-キノリノールの酸解離定数 pK_a はSchweitzerら¹⁴⁾の($pK_a = 9.73$, 25℃)を用いた。

界面活性剤の影響を含んでいる場合の k'_{obs} は(7)式で示され、 $[\text{HR}]_{app}$ と $[\text{HR}]_s$ との関係が(2)式であることから、(7)式は(8)式で表わされる。

$$k'_{obs} = k_{HR} \cdot [\text{HR}]_s + k_{R-} \cdot [\text{HR}]_s \cdot \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \quad \text{.....(7)}$$

$$k'_{obs} = \left\{ k_{HR} + k_{R-} \cdot \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right\} \frac{[\text{HR}]_{app}}{K_D \cdot v_m + v_s} \quad \text{.....(8)}$$

この関係は溶媒抽出速度から速度定数を求める場合とほぼ同様の取り扱いが可能であることを示し、分配定数 K_D を測定し得れば外挿法により界面活性剤の影響を除くことなく、直接に速度定数を求めることができる。

3・6 活性化パラメーター

速度定数 k_{HR} 、および k_{R-} を288~303 Kの温度

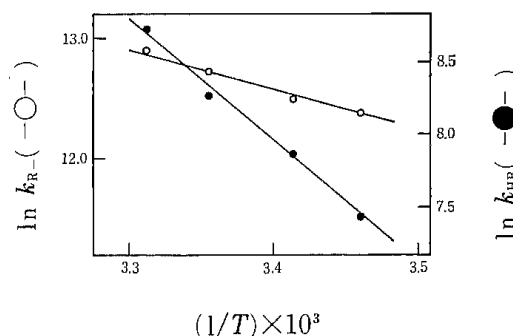


図6 Arrhenius plots for the reaction between nickel(II) ion and 8-quinolinol
Surfactant: Triton X-100

範囲で求め、その温度依存性を調べた。結果の一例として図6にTriton X-100の場合を示したがTriton X-305およびTween #20の場合においても k_{HR} 、および k_{R-} はともに $1/T$ に対してよい直線性を示した。これらの結果からArrheniusの活性化エネルギー E_a 、活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ 、活性化自由エネルギー $\Delta F^\ddagger$ および活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ を求め、溶媒抽出法⁷⁾で得た値およびWilkinsら¹⁵⁾の値とともに表3に示した。

4 結果の考察

水に難溶な錯形成剤と金属イオンとの錯形成反応において、遅い反応の場合は溶媒抽出の速度から解析が可能であるが、迅速な反応の場合は適当な反応速度の追跡手段がなかったために反応機構、および速度定数の未知のものが多い。本報はこのような系の反応機構を調べる方法として、水に難溶な錯形成剤を界面活性剤ミセル水溶液に溶解し迅速な反応の追跡可能なストップフロー法を用いることを検討し、その結果、有効な方法であることを明らかにした。この方法で錯形成反応の解析をする場合は反応速度に対する界面活性剤の影響を除くことが望ましく、本報では界面活性剤と速度の関係から界面活性剤濃度を0に外挿して界

表 3 Activation parameters for two paths of 1 : 1 chelate formation
reactions at 298 K
 $\text{Ni}^{2+} + \text{HR} \xrightarrow{k_{\text{HR}}} \text{NiR}^+ + \text{H}^+$

		$E_a(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta F^\ddagger(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ddagger(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
This work	(Triton X-100)	70.3	67.8	51.9	51.9
	(Triton X-305)	66.9	64.4	52.7	38.9
	(Tween #20)	69.0	66.5	52.7	45.6
Extraction ^{a)}		61.1	58.6	52.7	19.7
Work made by Wilkins et al. ^{b)}			44.4	55.2	-36.4
$\text{Ni}^{2+} + \text{R}^- \xrightarrow{k_{\text{R}}} \text{NiR}^+$					
		$E_a(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta F^\ddagger(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ddagger(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
This work	(Triton X-100)	44.8	42.3	41.8	2.1
	(Triton X-305)	44.4	41.8	41.4	0.8
	(Tween #20)	45.2	42.8	41.4	4.6
Extraction ^{a)}		43.5	41.0	40.2	3.3

a) Ref. 7). b) Ref. 15).

面活性剤の影響を含まない反応速度を測定する方法を用いた。

ニッケル(II)と8-キノリノールの錯形成反応の機構、および速度定数については溶媒抽出速度から調べ、ニッケル(II)と解離した8-キノリノールの1:1錯形成反応の速度定数がニッケル(II)イオンからの配位水分子の解離速度¹⁶⁾よりかなり大きいこと、また非解離の8-キノリノールとの錯形成速度もWilkinsら¹⁵⁾の測定値にくらべて多少大きいことをすでに報告⁷⁾したが、本報において得られたこれら錯形成反応の速度定数が前報とほぼ同一であることにより妥当性が裏付けられた。

界面活性剤の反応速度に対する影響については

界面活性剤ミセル溶液中の錯形成反応という観点に興味もあり検討を加えた。荷電ミセル共存中における銅(II)イオンと1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)との反応¹⁷⁾ではPANが荷電ミセルに強く配向され、この影響により見かけの反応速度がきわめて小さくなると推測されているが、本報で用いた3種の非イオン性界面活性剤の影響は上記の例に比較すると少かった。見かけの反応速度を低める影響は、水相に存在してニッケル(II)イオンと直接反応し得る8-キノリノールとミセル相にあつて直接反応し得ない8-キノリノールの存在を仮定することによりよく説明できる。

(1976年8月、日本化学会第35秋季年会発表)

参 考 文 献

- 1) この報文を“界面活性剤水溶液中の錯形成および配位子置換反応に関する研究(第1報)”とする。
- 2) C.B. Honaker, H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **66**, 127(1962).
- 3) B.E. McClellan, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **36**, 2262(1964).
- 4) Joon S. Oh, H. Freiser, *ibid.*, **39**, 295(1967)
- 5) T. Sekine, J. Yumikura, Y. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2903(1971).
- 6) 伊藤三郎, 原口謙策, 山田勝利, 中川孝一, 日化, **1973**, 948.
- 7) 山田勝利, 中川孝一, 原口謙策, 伊藤三郎, 日化, **1975**, 294.
- 8) 山田勝利, 中川孝一, 原口謙策, 伊藤三郎, 日化, **1975**, 1431.
- 9) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎, 分析化学, **19**, 1673(1970).
- 10) H. Watanabe, *Talanta*, **21**, 295(1974).
- 11) 渡辺寛人, 境 幸夫, 分析化学, **23**, 396(1974).
- 12) 渡辺寛人, 松永秀樹, 分析化学, **25**, 35(1976).
- 13) 上野景平, “キレート滴定法(第9版)”, 南江堂(1962)p. 290.
- 14) H.F. Hellwege, G. K. Schweitzer, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 236(1963).
- 15) W. A. Johnson, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **9**, 1917(1970).
- 16) R. E. Connick, D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4103(1966).
- 17) 小原人司, 分析化学, **25**, 350(1976).

Kinetics of Complexation Reaction of Nickel(II) Ion with 8-Quinolinol in Aqueous Nonionic Surfactant Solution†

Saburo Ito, Kensaku HARAGUCHI and Katsutoshi YAMADA

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido;

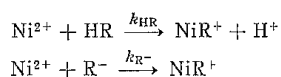
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku,

Sapporo-shi 061-01 Japan

The kinetics of complexation reaction of nickel(II) ion with 8-quinolinol (HR) in the presence of nonionic surfactant, Triton X-100, Triton X-305, or Tween #20, has been studied by using stopped-flow technique over the ranges of pH 6.8~7.8, at 288~303 K, and with $\mu=0.1$.

The rate of complexation reaction decreased with increasing concentration of a surfactant. This fact was explained in terms of the distribution of the solubilized HR between the micelle of the surfactant and the aqueous phase; because the concentration of HR, which reacted with nickel(II) ion, in the aqueous phase decreased with increasing concentration of the surfactant.

The reaction was of the pseudo-first-order with respect to the concentration of nickel(II) ion. Plots of the reciprocal of the pseudo-first-order rate constants ($1/k'_{\text{obs}}$) vs. the concentrations of the surfactant gave a straight line having the same intercept on the ordinate (Fig. 3). The conditional rate constant, k_{obs} , which is independent of the surfactant concentration, was also obtained as a reciprocal of the intercept of each line. On the basis of the dependence of the reaction rate on the HR or of hydrogen ion concentration, it was found that the over-all 1:1 chelate formation reactions proceeded through the following two paths:



The rate constants, k_{HR} and k_{R^-} , thus obtained are listed in Table 2: they are in good agreement with those determined by the solvent extraction method.

The activation parameters for these two reactions were determined and are listed in Table 3.

† Studies of Complexation and Ligand Substitution Reactions in the Aqueous Surfactant Solutions. I.



1・6 界面活性剤共存下におけるニッケル(Ⅱ)イオンと1-ピロリジンカルボジチオ酸イオンとの錯体生成反応^{1) 2)}

伊藤 三郎・緒方 敏夫 山田 勝利・林 謙次郎

水に難溶な錯体を生成するため水溶液中では生成速度測定が困難なニッケル(Ⅱ)イオンと1-ピロリジンカルボジチオ酸(PDT)イオンとの錯体生成反応を、非イオン性界面活性剤Triton X-100を共存させ錯体を可溶化し、ストップフロー法を用いてその反応速度を測定することにより、反応機構および速度定数を明らかにした。

ニッケル(Ⅱ)イオンおよびPDTに関する反応次数はおおの1.0、水素イオン濃度には無関係であった。したがってこの反応はニッケル(Ⅱ)イオンと解離したPDTイオンとの1:1錯体生成反応が律速であることを示した。その速度定数は $(2.60 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、ニッケル(Ⅱ)イオンからの配位水の解離速度と一致した。

1 緒 言

前報においては、水に難溶な錯形成剤と金属イオンの錯形成反応をストップフロー法により速度論的に調べる方法として界面活性剤による錯形成剤の可溶化法の利用を提案した²⁾。この手法は抽出、分離操作の制約から溶媒抽出法では調べることのできない分単位より短い反応半減期をもつ速い反応系の解析を可能にすると考えられる。

一方、錯形成剤は水に可溶であるが、生成する錯体が難溶なために錯体生成反応の速度論的解析ができない系がある。このような系についても界面活性剤により水に難溶な錯体の可溶化ができればストップフロー法による反応の解析が可能となる。界面活性剤を分析法に利用する研究例としては、水に難溶な錯体沈殿を生成するため安定な吸光度測定ができない系において、界面活性剤を用いて沈殿を可溶化し吸光光度定量を行った報告がなされており^{3) 4)}、反応速度による反応機構の解析に界面活性剤を利用し得ることが考えられる。

本報では、分析用錯形成剤としては繁用されているが金属イオンとの錯形成反応機構についてはあまり知られていない1-ピロリジンカルボジチオ酸(以下PDTと略記する)⁵⁾とニッケル(Ⅱ)イオンとの錯形成反応を、錯体の可溶化剤として非イオン性界面活性剤 Triton X-100を用い、ストップフロー法により反応速度を測定し、反応機構を推定しようと試みた。この系の反応機構研究例の少ない理由はPDTが水に可溶ではあるが有機溶媒に不溶であり、生成する錯体は逆に水に不溶で沈殿を生ずるが有機溶媒に可溶性性質であるため、反応機構解析のための反応速度の測定法として抽

出速度の測定による方法およびストップフロー法が適用できないことによると思われる。

PDTは通常アンモニウム塩、ナトリウム塩(以下おのおの APDT, NaPDT と略記する)が使用されるため実験においても両塩を用いて行なった。

2 試薬および装置

2・1 試 薬

ニッケル(Ⅱ)溶液：特級硝酸ニッケルを水に溶解し、EDTA滴定で濃度を標定し原液とした。

PDT溶液：APDTは和光純薬製原子吸光分析用 NaPDTは Merck 社製分析用試薬をおのおの非イオン性界面活性剤 Triton X-100 (ポリオキシエチレングリコール = *p*-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルエーテル; $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$)⁹⁻¹⁰⁾の水溶液に溶解して用いた。Triton X-100は和光純薬製を用いた。

pH 緩衝剤はリン酸水素二ナトリウムおよびリン酸二水素ナトリウムを、イオン強度調整には過塩素酸ナトリウムを、それぞれ市販特級品をそのまま用いた。

2・2 装 置

反応速度の測定はユニオン技研製 RA-1300型を用いた。反応の温度はストップフロー装置に恒温水循環装置(Eko Haake NBS 型)を接続し規定した。pHの測定には堀場製 F-5型ガラス電極 pHメーターを使用した。

3 実験および結果

3・1 ニッケル(Ⅱ)－APDT錯体の吸収曲線

反応速度は生成錯体による特定波長の吸光度時間変化を測定して求めるため、錯体の吸収特性を

知り吸光度測定波長を決定する必要がある。図1にニッケル(II)-APDT錯体の吸収曲線を示した。界面活性剤が共存しない場合⁶⁾(図1-b), 紫外部320 nmに吸収極大をもつが, 界面活性剤の共存により(図1-a), 極大吸収波長はわずかながら短波長側325 nmにシフトするとともにこの波長では, 1.5倍の吸光度の増加を示し, 逆に340 nm以上では吸光度の減少が認められる。

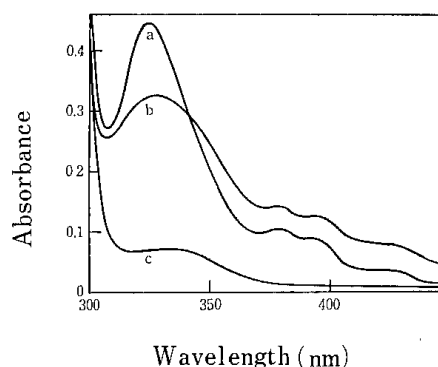


図1 Absorption curve of Ni(II)-APDT complex
 [APDT]: $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 [Ni²⁺]: $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 pH: 7.05, Temperature: 20°C
 a: In the presence of Triton X-100, 0.1 w/v%
 b: In the absence of Triton X-100
 c: Reagent blank

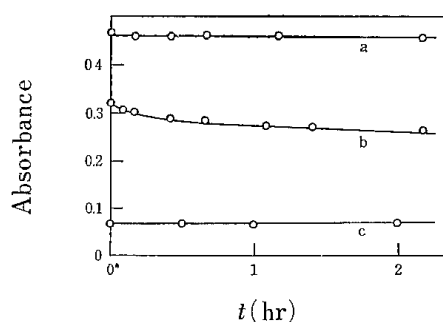


図2 Time dependence of the absorbance of Ni-APDT complex at 325 nm in the presence of surfactant

[APDT]: $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 [Ni²⁺]: $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 pH: 7.05, Temperature: 20°C
 a: In the presence of Triton X-100, 0.1 w/v%
 b: In the absence of Triton X-100
 c: Reagent blank

* The adsorbances at $t = 0$ in this figure show the values at one minute after the reaction started.

図2に325 nmにおける吸光度の時間変化を示した。界面活性剤が共存しないときにはニッケル(II)-PDT錯体は水に不溶のコロイド状沈殿を形成し時間とともに吸光度は減少する(図2-b)。界面活性剤が共存する場合は錯体はミセルに可溶化され安定な吸収を示し(図2-a), 沈殿の生成による吸光度への影響は除去され, 錯体生成速度の測定が可能であることを示す。NaPDTについてもAPDTとまったく同様な結果が得られた。この結果に基づき反応速度の測定波長は両塩ともに325 nmとした。

3・2 反応速度の測定

速度の測定に供するニッケル(II)溶液は $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を用いた。界面活性剤を共存させたPDT溶液はニッケルに関し擬一次反応となるようニッケルに対し大過剰である50倍以上の濃度とした。また混合する両液のpH, 緩衝剤濃度およびイオン強度($\mu = 0.1$)は同一にした。これらの溶液を速度測定装置中の2個のシリンダー中におおの注入し, 一定量を急速に混合し325 nmにおける吸光度の時間変化を測定した。

測定した吸光度変化をもとにニッケル(II)イオンの初濃度と時間 t 後の吸光度の比の自然対数値を時間 t に対しプロットするとPDTの濃度を変えても原点を通る直線関係を示し, この傾向は水素イオン濃度や界面活性剤濃度の変化に対しても変化することなく, ニッケル(II)イオンについての擬一次反応となっていることを示す。そこでこの直線の勾配をおおのの条件に対応する条件速度定数 k_{obs} とした。

3・3 界面活性剤濃度の影響

可溶化剤としてのTriton X-100の k_{obs} への濃度の影響を調べた(図3)。その結果3.0 w/v%までほぼ一定値をとり, その影響は見られない。しかしさらに高いTriton X-100濃度では再現性が低下する傾向を示した。以後の実験ではプランクの吸光度を低くすることも考慮しTriton X-100濃度は0.1 w/v%とした。

3・4 緩衝剤の影響

リン酸塩緩衝剤によりpH調整する場合, ニッケル(II)イオンと緩衝剤との錯形成により, 反応速度に影響をおよぼすことがあるため⁷⁾, pH 6.8~8.0, 緩衝剤濃度 $1.0 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ における k_{obs} への影響を調べた。図4において,

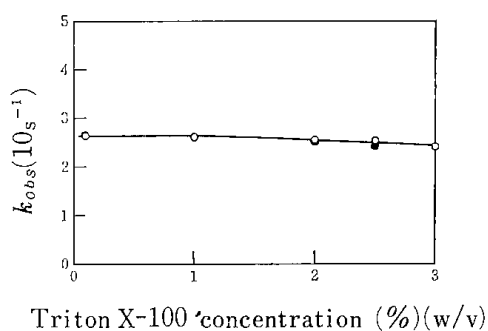


図3 Effect of surfactant concentration on the reaction rate of the complex formation
 $[PDT]: 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[Ni^{2+}]: 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{pH}: 7.05, \mu = 0.1, \text{ Temperature}: 25^\circ\text{C}$
 $\bigcirc$: APDT, $\bullet$: NaPDT

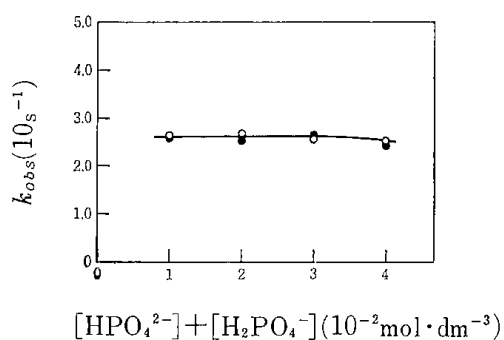


図4 Effect of buffer on the reaction rate
 $[PDT]: 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[Ni^{2+}]: 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{pH}: 7.05, \mu = 0.1, \text{ Temperature}: 25^\circ\text{C}$
 $\bigcirc$: APDT, $\bullet$: NaPDT

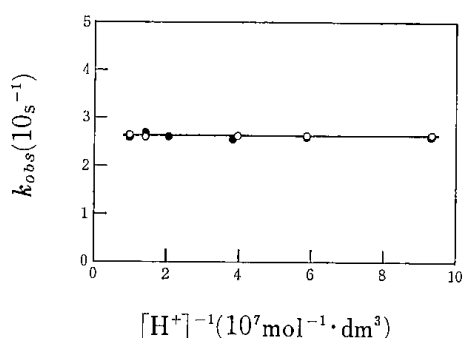


図5 Reaction rate as a function of $[H^+]$
 $[PDT]: 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[Ni^{2+}]: 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\mu = 0.1, \text{ Temperature}: 25^\circ\text{C}$
 $\bigcirc$: APDT, $\bullet$: NaPDT

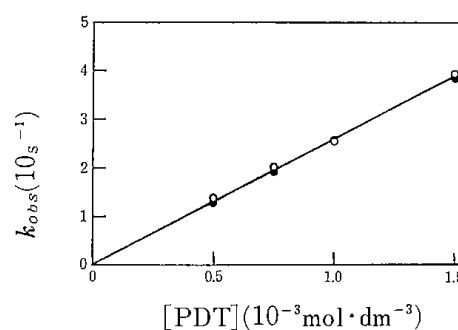


図6 Reaction rate as a function of PDT concentration
 $[Ni^{2+}]: 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{pH}: 7.05, \mu = 0.1, \text{ Temperature}: 25^\circ\text{C}$
 $\bigcirc$: APDT, $\bullet$: NaPDT

緩衝剤濃度が高い部分で k_{obs} はわずかに低められる傾向がみられる。しかし緩衝剤濃度が $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ではいかなる水素イオン濃度においてもその影響は無視しうる程度である。以後の実験において $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を緩衝剤濃度とした。

3・5 水素イオン濃度の影響

pH を 6.8~8.0 まで変化させ、 k_{obs} への水素イオン濃度の影響を調べた(図5)。結果はこの領域では反応速度は水素イオン濃度に依存しないことを示す。

3・6 PDTに関する反応次数

PDT 濃度を $0.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで変化させ、各濃度に対応する k_{obs} を y 軸に PDT 濃度に対してプロットすると原点を通る良好な直線関係が得られた(図6)。したがって PDT 濃度に関する反応次数は 1.0 である。

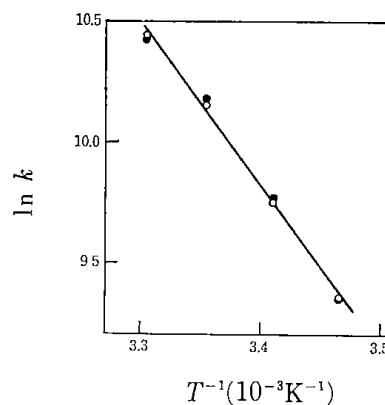
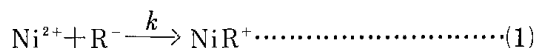


図7 Arrhenius plot
 $\bigcirc$: APDT, $\bullet$: NaPDT

3・7 律速反応と速度定数

ニッケル(II)-PDT 錯体の組成をモル比法により求めると1:2の結果が得られた。またPDTの酸解離定数が $K=10^{-2.95}$ ⁸⁾であり、この実験で行なわれたpH領域では反応速度に対して水素イオン濃度が影響しないことから、PDTは完全解離してニッケル(II)イオンと錯形成反応を行っていると考えられる。したがって錯体生成の反応はつぎの二式にしたがって進行すると考えられる。



反応次数について得られた結果からは、反応速度に対しPDTのみが1次で関与していることから、この錯形成反応ではニッケル(II)イオンとPDTの1:1錯形成反応((1)式)が律速であることが明らかである。反応の速度式は(3)式で表わされ、速度定数 k は実測した k_{obs} から(4)式により求めることができる。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k[\text{Ni}^{2+}][\text{R}^-] \cdots \cdots (3)$$

$$k_{obs} = k[\text{R}^-] \cdots \cdots (4)$$

得られた速度定数 k の値はAPDT, NaPDTともに $(2.60 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、塩による相違は認められなかった。

3・8 活性化パラメーター

速度定数の温度依存性を調べた結果を図7に示した。APDT, NaPDTともに、15~30℃の測定温度領域で一致した直線関係が得られ、この点からも両塩による反応に相違がないことが明らかであった。これらの結果からArrheniusの活性化エネルギー E_a 、活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ 、活性化自由エネルギー $\Delta F^\ddagger$ 、活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ をおのおの求め表1に示した。表中右欄はConnickらがNMRで求めたニッケル(II)イオンからの配位水の解離速度から得られた値を示す⁹⁾。

4 結果の考察

水に難溶な錯形成剤と金属イオンとの錯形成反応、あるいは水に可溶な錯形成剤であっても生成する錯体が水に不溶で沈殿を生成する場合には、ストップドフロー法による反応速度の追跡ができない。とくに後者は、生成する錯体がイソブチルメチルケトンなどの有機溶媒に可溶であっても抽出速度の測定による方法も適用できないため、錯

体生成速度から反応機構を調べた例はない。

本報では水に不溶な錯体を界面活性剤ミセルの溶解作用により均一溶液とし、ストップドフロー法による反応速度の測定に界面活性剤の溶解作用を利用する手法が有効なことを確かめた。この手法を用いる場合、界面活性剤の反応速度に対する影響はつねに考慮する必要があるが、本研究においては高い界面活性剤濃度において吸光度の時間変化の測定の再現性が低下する影響、および錯体のモル吸光係数が界面活性剤が共存しない場合のそれに比べ大きくなる傾向を示したが、反応速度に直接関与する顕著な影響はなかった。しかし通常ミセル溶液は完全に均一な溶液状態とはいえず、ミセル界面近傍は特異な反応の場と考えられることも多く、異なった反応系や界面活性剤については反応速度に直接影響することが考えられる¹⁰⁾。たとえば、陽イオン界面活性剤ベンジルジメチルテトラデシルアミンモニウムクロリド共存中における銅と1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)の錯形成速度は界面活性剤濃度の増加にともない、荷電ミセル界面へ配位子の一部分が配向し、この配位子が銅(II)イオンとは反応し難いことに起因して反応速度が減少することが報告されている¹¹⁾。

表1 Activation parameters

	$\text{Ni}^{2+} + \text{R}^- \longrightarrow \text{NiR}^+$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \longrightarrow \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} + \text{H}_2\text{O}^{a)}$
$E_a(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	52.3 ± 0.8	
$\Delta H^\ddagger(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	50.2 ± 0.8	58.1
$\Delta F^\ddagger(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	47.7 ± 0.2	
$\Delta S^\ddagger(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	7.9 ± 2.8	36.4

a) Connick et al.⁹⁾

また著者らは非イオン性界面活性剤(Triton X-100, X-305, およびTween #20)ミセル溶液に溶解した8-キノリノールとニッケル(II)イオンとの錯形成反応において、ニッケル(II)イオンと直接反応し律る8-キノリノールが界面活性剤の増加にともない、ミセル内部と水溶液相との間の分配に起因して減少するためと思われる反応速度の低下を見いだした²⁾。一般に界面活性剤共存下における錯形成反応は本報のように界面活性剤の影響の少ない場合はまれであって、直接間接に影響を受けるものと考えられ、界面活性剤の可溶化作用を利用する錯形成についてはさらに検討の必要があろう。

これまでに調べられた多くの錯形成反応が金属イオンからの配位水の解離を律速段階とするいわゆる Eigen 機構¹²⁾で進行する反応であったと同様に、この反応も 1:1 錯形成反応に律速され、その速度定数がニッケル(II)イオンからの配位水の解離速度 $3.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ¹³⁾と一致し活性化エンタルピー⁹⁾もほぼ一致していることから、律速段階はニッケル(II)イオンからの配位水の解離であることが明らかとなった。

(1976年4月, 日本化学会第33春季年会発表)

参 考 文 献

- 1) この報文を“界面活性剤水溶液中の錯形成および配位子置換反応に関する研究(第2報)”とする。
- 2) 前報(第1報), 伊藤三郎, 原口謙策, 山田勝利, 日化, **1977**, 1137.
- * 山口大学文理学部, 753 山口市吉田
- 3) 四条好雄, 武内次夫, 分析化学, **16**, 51 (1967).
- 4) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎, 分析化学, **19**, 1673 (1970).
- 5) 進藤英二, 森藤守, 化学の領域, **21**, 206 (1966).
- 6) この錯体は不溶性のコロイド状沈殿を形成するので, 界面活性剤のない場合には正しい吸収曲線とはいえないが, 界面活性剤共存の場合と比較するため測定した。
- 7) 山田勝利, 中川孝一, 原口謙策, 伊藤三郎, 日化, **1975**, 294.
- 8) R. Zahradnik, P. Zuman, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 1132 (1959).
- 9) J. W. Neely, R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3419, 8646 (1972).
- 10) J. H. Fendler, E. J. Fendler, “Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems”, Academic Press, New York (1975) p. 251.
- 11) 小原人司, 分析化学, **25**, 350 (1976).
- 12) M. Eigen, R. W. Wilkins, in *Mechanisms of Inorganic Reaction, Advances in Chemistry Series, No. 49*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1965.
- 13) 文献9)の $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ から計算した値を示した。

Kinetics of Complexation Reaction between Nickel(II) and 1-Pyrrolidinecarbodithioate in the Surfactant Solution†

Saburo Iro*, Toshio OGATA*, Katsutoshi YAMADA* and Kenjiro HAYASHI**

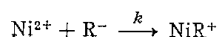
* *Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido; Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi 061-01 Japan*

** *Faculty of Literature and Science, Yamaguchi University; Yoshida, Yamaguchi-shi 753 Japan*

The rate of complexation reaction between nickel(II) and 1-pyrrolidinecarbodithioate (PDT) in the presence of nonionic surfactant, Triton X-100, has been studied by a stopped-flow method over the pH range of 6.8~8.0, and at 288~303 K.

Since the complexation reaction between nickel(II) and PDT is a precipitation reaction in aqueous solution, the rate of this reaction can not be followed by the measurement of absorbance. In the presence of nonionic surfactant, as the chelate of nickel(II) with PDT dissolved into micelle, the kinetics of this reaction could be studied with stopped-flow method.

The reaction was of first-order with respect to nickel(II) ion and PDT, and independent of a hydrogen ion concentration. The surfactant did not have a direct influence on the rate of this reaction. On the basis of these results, it was found that the rate-determining step is the 1:1 chelate forming reaction between nickel(II) ion and PDT ion (R^-):



The estimated rate constant, $k = (2.60 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ was in good agreement with that for dissociation of coordinated water molecule from nickel(II) ion.

The activation parameters of the rate-determining reaction were determined. The values are E_a : $(52.8 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger$: $(50.2 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta F^\ddagger$: $(47.7 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and $\Delta S^\ddagger$: $(7.9 \pm 2.8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

† Studies of Complexation and Ligand Substitution Reactions in the Aqueous Surfactant Solutions. II.

(日本化学会誌, **1977**, 1143~1147)

1 · 7 Reactions of Hydrogen Peroxide with Metal Complexes. 2. Kinetic Studies on the Peroxo Complex Formation of Nitrilotriacetatodioxovanadate(V) and Dioxo(2,6-pyridinedicarboxylato)vanadate(V)

SHIGENOBU FUNAHASHI, KENSAKU HARAGUCHI,¹ and MOTOHARU TANAKA*

Received November 4, 1976

AIC60797C

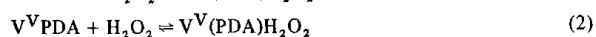
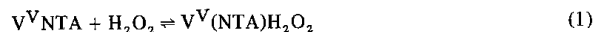
The kinetics of the reactions of hydrogen peroxide with nitrilotriacetatodioxovanadate(V) (V^VNTA , $VO_2(NTA)^{2-}$) and dioxo(2,6-pyridinedicarboxylato)vanadate(V) (V^VPDA , $VO_2(pda)(H_2O)^-$) have been studied spectrophotometrically using a stopped-flow technique at an ionic strength of 1.0 mol dm^{-3} ($NaClO_4$) in the pH range 1.5–5 between 15 and 35°C . The rate of the peroxo complex formation of V^VNTA is expressed as $d[VO(O_2)(NTA)^{2-}]/dt = (k_1 + k_2[H^+])[VO_2(NTA)^{2-}][H_2O_2]$ where $k_1 = 7.41 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger = 39 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -96 \pm 9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) and $k_2 = 1.86 \times 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger = 39 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -33 \pm 9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). The rate of the peroxo complex formation of V^VPDA is as follows: $d[VO(O_2)(pda)(H_2O)^-]/dt = \{k_1[H^+][VO_2(pda)(H_2O)^-] + k_2[VO_2(pda)(H_2O)^-] + k_3[VO_2(pda)(OH)^{2-}][H_2O_2]\}$ where $k_1 = 4.1 \times 10^2 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger = 24 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -114 \pm 9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), $k_2 = 0.39 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger = 46 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -97 \pm 9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), and $k_3 = 28 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger = 35 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -100 \pm 9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Mechanisms are proposed for the H_2O_2 insertion reaction and in terms of activation parameters some discussions are made on the difference in the reactivities of these complexes. We have studied the protonation equilibria of PDA where $\log K_1 = 4.62 \pm 0.02$ ($\Delta H_1 = -27 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_1 = -2 \pm 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), $\log K_2 = 2.18 \pm 0.02$, and $\log K_3 = 0.49 \pm 0.02$, the complexation equilibrium of the V^V -PDA complex where $[VO_2(pda)(H_2O)^-]/[VO_2^{2-}][pda^{2-}] = 10^{8.65 \pm 0.10}$, and the hydrolysis of the V^V -PDA complex where $[VO_2(pda)(OH)^{2-}]/[H^+][VO_2(pda)(H_2O)^-] = 10^{-5.87 \pm 0.02}$ ($\Delta H = 7 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -78 \pm 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Introduction

Reactions of hydrogen peroxide with various chemical species have been extensively studied.^{2,3} From the chemical point of view, the redox reaction of H_2O_2 has been the subject matter of many investigations. Especially because of its biochemical significance, there has been a good deal of interest in kinetic studies on formation, decomposition, and substrate reactions of peroxo compounds of biologically important metal complexes such as catalase and peroxidase.^{4–8} However, relatively little attention has been drawn to the processes of coordination of hydrogen peroxide to metal complexes preceding the decompositions of hydrogen peroxide.^{9,10} There is increasing evidence that vanadium has a significant biological role,^{11,12} although it has been established to be an essential element only for a few organisms.^{13,14}

The kinetics of formation of the pentavalent vanadium complex has been little investigated. Recently the kinetics of formation of vanadium(V) complexes with aminopolycarboxylate ions have been reported.¹⁵ Since some data are available on the kinetics of vanadium(V) reactions, we attempt to compare the water-exchange rate with hydrogen peroxide insertion rates for vanadium(V).

The purpose of the present work is to examine differences in the reactivities of some vanadium(V) complexes for peroxo complex formation,¹⁶ to determine the energetics of the reaction, and to provide new information on the reaction mechanism. In this paper we describe the results on the reactions



where NTA and PDA refer to nitrilotriacetic acid (H_3NTA) and 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H_2pda).

As the data on the equilibrium between vanadium(V) ion and 2,6-pyridinedicarboxylic acid were not available, we have studied the protonation equilibria of PDA and the complexation equilibria of the V^V -PDA complex. We have also determined the thermodynamic parameters for hydrolysis of the V^V -PDA complex which are necessary to analyze kinetic results.

Experimental Section

Reagents. Sodium Perchlorate. Reagent grade sodium perchlorate was prepared by neutralizing 60% perchloric acid with reagent grade anhydrous sodium carbonate. Heavy-metal impurities in the sodium perchlorate solution were precipitated together with active carbon as hydroxides at pH 8.5. After evaporation of the solution crystals of sodium perchlorate were obtained by cooling the solution. Sodium perchlorate was then crystallized twice from distilled water.

Sodium Hydroxide. Sodium hydroxide solution was prepared by electrolysis of the solution of pure sodium perchlorate obtained as described above.

Hydrogen Peroxide. A 60% hydrogen peroxide solution without added stabilizers (Mitsubishi Edogawa Kagaku Co., Japan) was purified by distillation under reduced pressure. A solution of hydrogen peroxide was titrated with a standard permanganate.

Vanadium(V) Perchlorate. Reagent grade ammonium metavanadate was recrystallized twice from purified ammonia-water. Pure ammonium metavanadate was dissolved in sodium hydroxide solution and transformed to vanadate ion. Ammonia was expelled by bubbling the solution with nitrogen gas. Vanadium(V) perchlorate solution (ca. $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) was prepared by addition of perchloric acid. Vanadium(V) was reduced by sulfur dioxide and the resulting vanadium(IV) was standardized titrimetrically against a standard potassium permanganate.

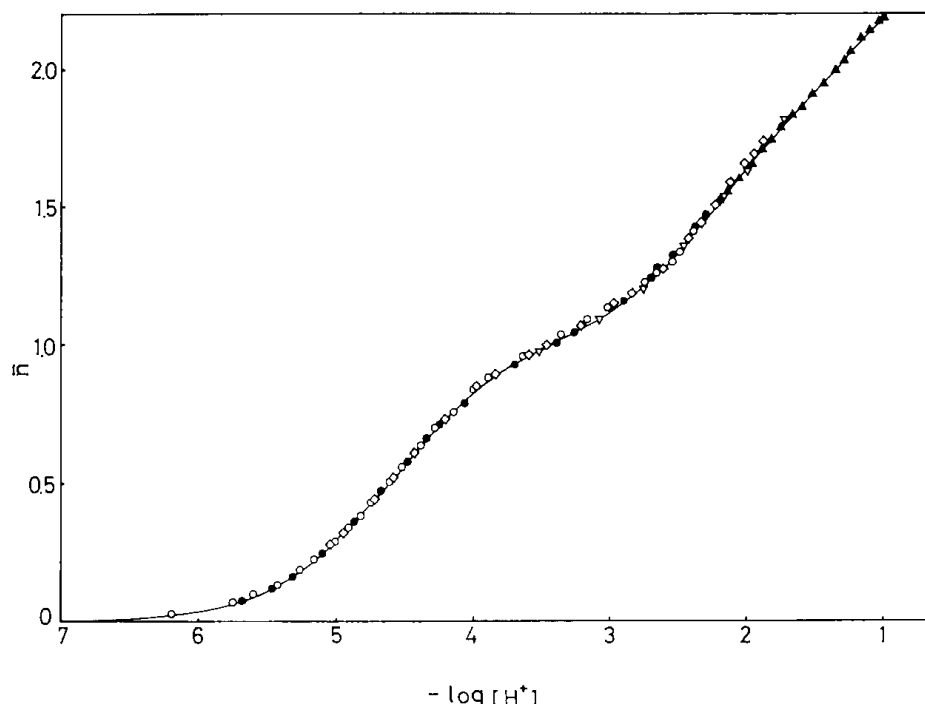


Figure 1. Determination of the protonation constants of PDA at 25 °C and $I = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ (Na,H)ClO₄. Initial concentration of PDA (in mol dm^{-3}): $\diamond$, 6.37×10^{-3} ; $\circ$, 9.10×10^{-3} ; $\bullet$, 9.18×10^{-3} ; ∇ , 1.01×10^{-2} ; $\blacktriangle$, 1.14×10^{-2} . The solid curve is calculated with the constants listed in Table I.

NTA and PDA. Nitrilotriacetic acid (NTA) and 2,6-pyridinedicarboxylic acid (PDA), purchased from Dojindo Laboratories, were recrystallized twice from distilled water.

Measurements. All measurements were made in a thermostated room. Temperatures were controlled to within ± 0.1 °C using a thermoelectric circulating bath. Ionic strength was maintained at 1.0 mol dm^{-3} with sodium perchlorate and perchloric acid. Spectrophotometric measurements were carried out with a Hitachi recording spectrophotometer, Type 323, to characterize species spectrally.

Hydrogen ion concentration was determined by an Orion Research pH meter with a glass electrode, Type 91-01, and a reference electrode, Type 90-01, filled with a saturated sodium chloride solution. A $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ perchloric acid at an ionic strength of 1.00 mol dm^{-3} was used as a standard solution. The liquid-junction potential was taken into consideration.

The reaction was followed spectrophotometrically at 432 nm by means of a stopped-flow technique using a rapid-scan spectrophotometer, Type RSP-2 (Hitachi, Ltd., Tokyo), for the V^V-NTA complex; for the V^V-PDA complex, the reaction was followed at 434 nm by a conventional method using a Hitachi Perkin-Elmer 139 UV-VIS spectrophotometer with a thermostated cell compartment. Runs performed at some other wavelengths gave consistent results. Although no buffer was used, the change of pH was negligible due to the buffer capacity of excess NTA or PDA. The kinetic runs were carried out under pseudo-first-order conditions, hydrogen peroxide being in large excess over vanadium(V) complexes.

Stability of Reagents. The decomposition of H₂O₂ is known to be catalyzed heterogeneously by the surface of a container and homogeneously by many transition metal and heavy-metal ions even at very low concentrations. In our case, a spontaneous decomposition of ca. $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ hydrogen peroxide at room temperature was less than 1% for 1 month. Vanadium(V) can be reduced in an acid medium only on heating in the presence of excess ligands (NTA, PDA). Concentrated hydrogen peroxide (30%) oxidizes the ligands, and the oxidation is complete on boiling. However the V^V-PDA and -NTA complexes are stable at least for 1 week and the corresponding peroxo complexes are stable at least for 1 month under the present experimental conditions.

Results

Protonation Equilibria of PDA. The protonation constants

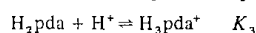
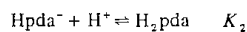
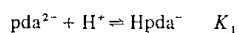
Table I. Protonation Constants of PDA

$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	Medium	Temp/ °C	Ref
4.68	2.10		0.1 M NaNO ₃	20	<i>a</i>
4.67	2.24		0.10 M KCl	25	<i>b</i>
4.532	2.092		0.5 M NaClO ₄	25	<i>c</i>
4.62 ± 0.02	2.18 ± 0.02	0.49 ± 0.02	1.0 M NaClO ₄	25	<i>d</i>
4.72 ± 0.02^f			1.0 M NaClO ₄	17	<i>e</i>
4.60 ± 0.02^f			1.0 M NaClO ₄	25	<i>e</i>
4.44 ± 0.02^f			1.0 M NaClO ₄	35	<i>e</i>

^a G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 43, 414 (1960). ^b W. E. Bennett and D. O. Skovlin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 591 (1966).

^c A. Napoli, *Talanta*, 15, 189 (1968). ^d This work by potentiometry. ^e This work by spectrophotometry. ^f $\Delta H_1 = -27 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S_1 = -2 \pm 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

of PDA were determined potentiometrically. The protonation of PDA is expressed as



The average number of H⁺ bound to pda²⁻, $\bar{n}$, is given by the expression

$$\bar{n} = \frac{K_1[\text{H}^+] + 2K_1K_2[\text{H}^+]^2 + 3K_1K_2K_3[\text{H}^+]^3}{1 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2[\text{H}^+]^2 + K_1K_2K_3[\text{H}^+]^3}$$

The plot of $\bar{n}$ vs. $-\log [\text{H}^+]$ is shown in Figure 1. The protonation constants obtained are summarized in Table I, together with those previously reported. It should be noted that under our experimental conditions considerable amounts of cationic protonated species (H_3pda^+) are present in solution.

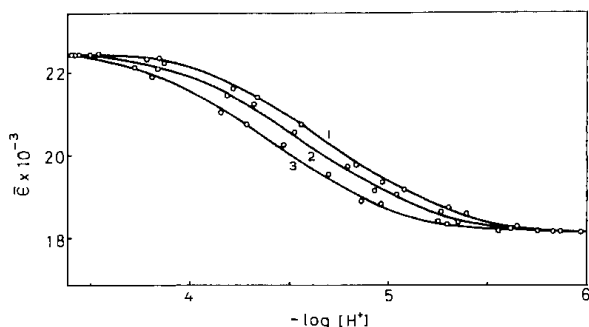


Figure 2. Apparent molar extinction coefficient ϵ of PDA at 245 nm as a function of $-\log [H^+]$ at $I = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ (NaClO_4). $C_{\text{PDA}} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Temperature: 1, 17 °C; 2, 25 °C; 3, 35 °C. The solid curves are calculated with the obtained constants.

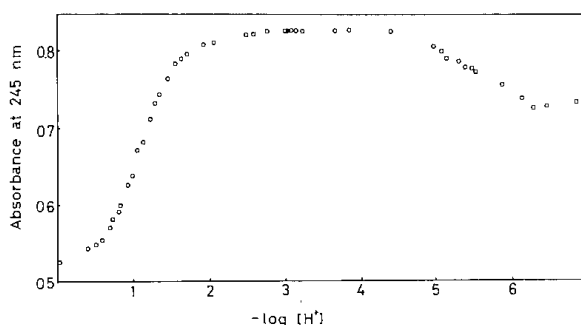
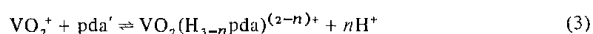


Figure 3. Absorbance of the system at 245 nm as a function of $-\log [H^+]$. $C_V = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{PDA}} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ (NaClO_4), 25 °C.

In addition, values for K_1 of PDA at 17, 25, and 35 °C were determined spectrophotometrically. The absorbance change of PDA as a function of $-\log [H^+]$ (Figure 2) will be used later for estimating the hydrolysis of the V^V -PDA complex.

Complexation Equilibrium of the V^V -PDA Complex. With knowledge of the protonation constants of PDA we have studied spectrophotometrically the complexation equilibria of the vanadium(V) ion with PDA. Absorbance change of the system at 245 nm as a function of $-\log [H^+]$ is shown in Figure 3. The sharp absorbance change near $-\log [H^+] = 1$ is attributable to the equilibrium

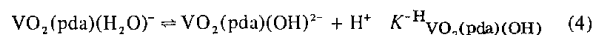


The formation constant of the V^V -PDA complex is given as

$$\frac{[\text{VO}_2(\text{H}_{3-n}\text{pda})^{(2-n)+}][\text{H}^+]^n}{[\text{VO}_2^+][\text{pda}']} = \frac{K_{\text{VO}_2(\text{pda})}}{\alpha_{\text{H}_3\text{pda}(\text{H})}}$$

where $[\text{pda}']$ refers to the total concentration of PDA not combined with vanadium and $\alpha_{\text{H}_3\text{pda}(\text{H})}$ is the side reaction coefficient taking into account the proton dissociation of H_3pda^+ : $[\text{pda}'] = \alpha_{\text{H}_3\text{pda}(\text{H})}[\text{H}_3\text{pda}^+]$. The plot of the value of $\log [\text{VO}_2(\text{H}_{3-n}\text{pda})^{(2-n)+}]/[\text{VO}_2^+][\text{pda}']$ vs. $-\log [H^+]$ yields a straight line with a slope of 3 over the range of $-\log [H^+]$ from 0.5 to 2.0. Therefore we have $[\text{VO}_2(\text{pda})^-][\text{H}^+]^3/[\text{VO}_2^+][\text{H}_3\text{pda}^+] = 10^{1.36}$ and then $K_{\text{VO}_2(\text{pda})} = [\text{VO}_2(\text{pda})^-]/[\text{VO}_2^+][\text{pda}^{2-}] = 10^{8.65 \pm 0.10}$.

Hydrolysis of the V^V -PDA Complex. The absorbance change near $-\log [H^+] = 5.5$ in Figure 3 is attributable to the hydrolysis reaction of the V^V -PDA complex



The absorbance change due to eq 4 is shown in Figure 4, where

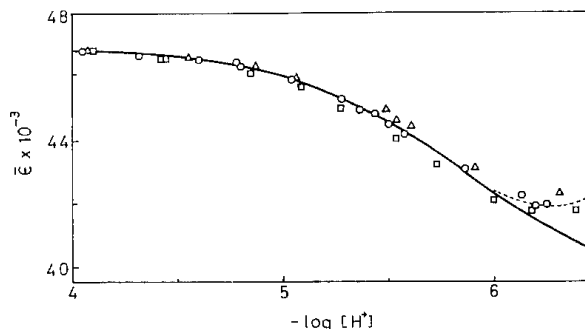


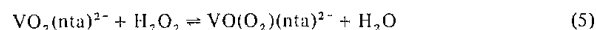
Figure 4. Apparent molar extinction coefficient ϵ of the V^V -PDA complex at 245 nm as a function of $-\log [H^+]$ at $I = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ (NaClO_4). Temperature: Δ , 17 °C; $\circ$, 25 °C; $\square$, 35 °C.

the absorbance change of excess PDA is corrected for (see Figure 2). Hydrolysis constants and thermodynamic parameters are as follows: $10^{-5.91 \pm 0.03}$ (17 °C), $10^{-5.87 \pm 0.03}$ (25 °C), $10^{-5.82 \pm 0.03}$ (35 °C), $\Delta H = 7 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$, and $\Delta S = -78 \pm 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. At higher pH, the V^V -PDA complex dissociates giving rise to vanadate (HVO_4^{2-}) and free PDA ions;¹⁷ this tendency is shown with a dotted line in Figure 4.

Equilibria of Peroxo Complexes. We prepared ammonium oxoperoxo(2,6-pyridinedicarboxylato)vanadate(V) hydrate, $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COO})_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, by the method first reported by Hartkamp.¹⁸ This was dried at 80 °C for 4 h under reduced pressure. Anal. Calcd for $\text{NH}_4[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COO})_2)]$: C, 28.01; H, 3.02; N, 9.33. Found: C, 27.75; H, 3.06; N, 8.93; dec pt ca. 240 °C. The crystal structure of the peroxo complex was shown to be a distorted pentagonal-pyramidal geometry;¹⁹ the vanadium atom environment is a seven-coordinate distorted pentagonal bipyramid, with a vanadyl oxygen and a water molecule at the apices and a peroxo group, the nitrogen from the pyridine ring, and one oxygen atom from each carboxylate group forming an approximate pentagonal plane. The spectrum of the solution obtained by dissolving the crystals of the peroxo complex is the same as that of the peroxo complex formed by the reaction of the V^V -PDA complex with H_2O_2 in solution.

A distinct isosbestic point is observed in the absorption spectra of solutions resulting from the reaction of $\text{VO}_2(\text{nta})^{2-}$ with various concentrations of H_2O_2 . The mole ratio method clearly points to the composition of the peroxo complex: vanadium(V):NTA: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1:1$. The change of the absorption spectra substantially corresponds to the spectral change in the dynamic course of the formation of the peroxo complex. This is the case for the reaction of $\text{VO}_2(\text{pda})^-$ with H_2O_2 . Wavelengths of the absorption maximum and molar absorption coefficients at the same wavelength for the peroxovanadium(V) complexes are 434 nm and 491 for PDA, 432 nm and 352 for NTA, and 425 nm and 359 for MIDA.

Kinetics of the Peroxo Complex Formation of V^V NTA. The reaction system studied is



Equilibrium 5 is much favored to the right under the present experimental conditions, so that the reverse reaction can be neglected in the kinetic study. The rate of formation of the peroxo complex is first order with respect to the V^V -NTA complex under pseudo-first-order conditions in the presence of a large excess of H_2O_2 . Thus we have

$$d[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}]/dt = k_{0(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H})}[\text{VO}_2(\text{nta})^{2-}] \quad (6)$$

where $k_{0(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H})}$ is a conditional first-order rate constant which depends on the concentrations of H_2O_2 and H^+ . Over the

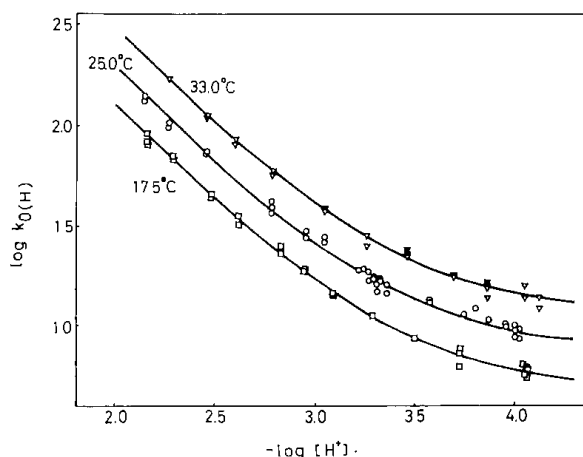


Figure 5. Plot of $\log k_{0(H)}$ vs. $-\log [H^+]$. $C_V = 2 \times 10^{-4}$ – 6×10^{-4} mol dm $^{-3}$, $C_{NTA} = 4 \times 10^{-4}$ – 1.5×10^{-3} mol dm $^{-3}$, $C_{H_2O_2} = 1 \times 10^{-3}$ – 2.5×10^{-2} mol dm $^{-3}$, $I = 1.0$ mol dm $^{-3}$ (NaClO $_4$). The solid curves are calculated with the rate constants listed in Table II.

Table II. Rate Constants and Activation Parameters for Peroxo Complex Formation of V^VNTA

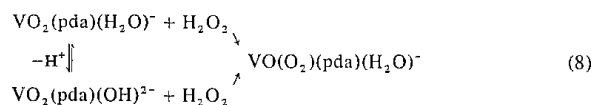
Temp/°C	$k_1/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2/\text{mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$
17.5	4.79	1.20×10^4
25.0	7.41	1.86×10^4
33.0	11.5	2.88×10^4
$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	39 ± 1	39 ± 1
$\Delta S^\ddagger/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	-96 ± 9	-33 ± 9

range of $[H_2O_2]$ from 10^{-3} to 1.5×10^{-2} mol dm $^{-3}$ the reaction is exactly first order in $[H_2O_2]$ at a fixed acidity; $k_{0(H_2O_2, H)} = k_{0(H)}[H_2O_2]$. $k_{0(H)}$ is found dependent on the concentration of hydrogen ion and independent of the excess NTA concentration. A plot of $\log k_{0(H)}$ vs. $-\log [H^+]$ (Figure 5) indicates that the limiting slope tends to be -1 at higher acidity and 0 at lower acidity. This dependence can be accounted for by the rate equation

$$d[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}]/dt = (k_1 + k_2[H^+])[\text{VO}_2(\text{nta})^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (7)$$

The rate constants at various temperatures and activation parameters are summarized in Table II.

Kinetics of the Peroxo Complex Formation of V^VPDA. The reaction appears to proceed as



The rate is proportional to the concentrations of the V^V-PDA complex and hydrogen peroxide. It is also dependent on the hydrogen ion concentration, but independent of the excess PDA concentration. This is summarized in the rate law

$$d[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-]/dt = k_{0(H)}[\text{V}^{\text{V}}\text{-PDA}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (9)$$

where $[\text{V}^{\text{V}}\text{-PDA}]$ is the total concentration of the V^V-PDA complex, i.e., the sum of $[\text{VO}_2(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-]$ and $[\text{VO}_2(\text{pda})(\text{OH})^{2-}]$. Conditional second-order rate constants $k_{0(H)}$ obtained at various hydrogen ion concentrations are plotted as a function of hydrogen ion concentration in Figure 6.

As evident from the equilibria of the V^V-PDA complex under the present experimental conditions, the concentration

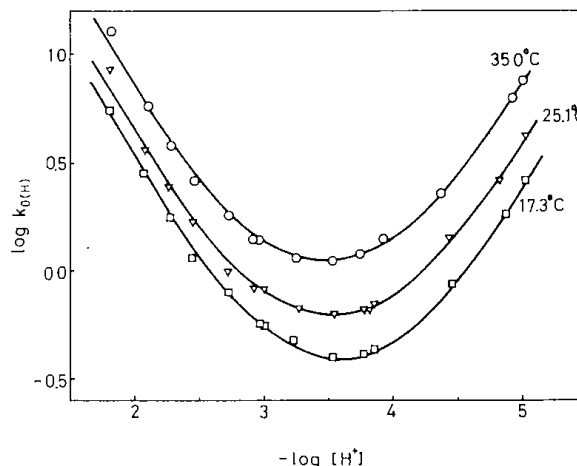


Figure 6. Plot of $\log k_{0(H)}$ vs. $-\log [H^+]$. $C_V = 2 \times 10^{-4}$ – 6×10^{-4} mol dm $^{-3}$, $C_{PDA} = 2 \times 10^{-4}$ – 8×10^{-4} mol dm $^{-3}$, $C_{H_2O_2} = 6 \times 10^{-4}$ – 2×10^{-2} mol dm $^{-3}$, $I = 1.0$ mol dm $^{-3}$ (NaClO $_4$). The solid curves are calculated with the rate constants listed in Table III.

Table III. Rate Constants and Activation Parameters for Peroxo Complex Formation of V^VPDA

Temp/°C	$k_1/\text{mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$	$k_2/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_3/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
17.3	3.2×10^2	0.22	19
25.1	4.1×10^2	0.39	28
35.0	6.0×10^2	0.71	46
$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	24 ± 1.5	46 ± 2	35 ± 2
$\Delta S^\ddagger/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	-114 ± 9	-97 ± 9	-100 ± 9

of the protonated complex is extremely low, while we have an appreciable amount of the hydroxo complex at lower acidity. Therefore the rate of formation of $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-$ is expressed as

$$d[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-]/dt = \{k_1[H^+][\text{VO}_2(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-] + k_2[\text{VO}_2(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-] + k_3[\text{VO}_2(\text{pda})(\text{OH})^{2-}]\}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (10)$$

and then the conditional second-order rate constant $k_{0(H)}$ is given as

$$k_{0(H)} = \frac{k_1[H^+] + k_2 + k_3K^{-H}\text{VO}_2(\text{pda})(\text{OH})/[\text{H}^+]}{1 + K^{-H}\text{VO}_2(\text{pda})(\text{OH})/[\text{H}^+]} \quad (11)$$

The solid lines in Figure 6 are theoretical curves calculated from the obtained rate constants. The results of the kinetic analysis are tabulated in Table III.

Discussion

NMR,²⁰ x-ray^{21–23} and complex formation¹⁷ studies have given evidence that two oxygen atoms of the VO_2 unit in VO_2 -aminopolycarboxylate complexes are in the cis configuration and that a nitrogen atom of the coordinated ligand is always in a position trans to the oxo oxygen atom of VO_2 . We may thus speculate that the structures of VO_2 -aminopolycarboxylate complexes in aqueous solution are

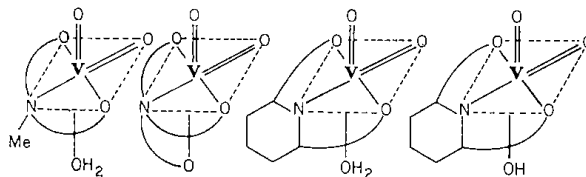
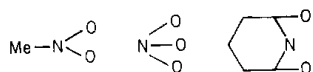


Table IV. Kinetic Parameters for Vanadium(V) Reactions

Reaction (eq no. in text)	Rate eq	Reaction product	$k(25^\circ\text{C})^d$	$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Ref
A	$k[\text{VO}_2^+][\text{Hedda}^-]$	$\text{VO}_2(\text{edda})^-$	1.0×10^6	29 ± 5	8 ± 15	a
B	$k[\text{VO}_2(\text{mida})^-][\text{H}_2\text{O}_2]$	$\text{VO}(\text{O}_2)(\text{mida})^-$	9.3×10^3	26 ± 1.5	-79 ± 9	b
C (eq 7)	$k[\text{VO}_2(\text{nta})^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2]$	$\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}$	7.41	39 ± 1	-96 ± 9	c
D (eq 7)	$k[\text{VO}_2(\text{nta})^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$	$\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}$	1.86×10^4	39 ± 1	-33 ± 9	c
E (eq 10)	$k[\text{VO}_2(\text{pda})^-][\text{H}_2\text{O}_2]$	$\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pda})^-$	3.9×10^{-1}	46 ± 2	-97 ± 9	c
F (eq 10)	$k[\text{VO}_2(\text{pda})^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$	$\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pda})^-$	4.1×10^2	24 ± 1.5	-114 ± 9	c
G (eq 10)	$k[\text{VO}_2(\text{pda})(\text{OH})^{2-}][\text{H}_2\text{O}_2]$	$\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pda})^-$	2.8×10	35 ± 2	-100 ± 9	c

^a S. Yamada, Y. Ukei, and M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **15**, 964 (1976). ^b S. Funahashi, Y. Ito, and M. Tanaka, *J. Coord. Chem.*, **3**, 125 (1973). ^c This work. ^d For second-order reactions k is given in $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ and for third-order reactions it is given in $\text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{s}^{-1}$.

where fully dissociated MIDA, NTA, and PDA anions are symbolized as



respectively. The protonation constant of MIDA ($10^{9.48}$),¹⁷ the formation constant of MIDA with vanadium(V) ($10^{10.16}$),¹⁷ and the reciprocal of the hydrolysis constant for $\text{VO}_2(\text{mida})(\text{H}_2\text{O})^-$ ($10^{-6.13}$)¹⁷ are larger than the corresponding constant for PDA. This evidently results from a higher electron density on the nitrogen atom of mida^{2-} , as compared with pda^{2-} .

Judging from equilibrium data²⁴ for H_2O_2 , the values of the proton dissociation constants for H_3O_2^+ and H_2O_2 are of such magnitude as to preclude inclusion of H_3O_2^+ and HO_2^- in the present reaction system: $[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_3\text{O}_2^+] \approx 10^3$, $[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-11.27}$. The kinetics of hydrogen exchange between H_2O_2 and water have been investigated by the ¹H NMR method in the pH range 2.5–6.6. According to the results²⁵ ($\text{rate} = 1.6 \times 10^7 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+] + 7.3 \times 10^7 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}][\text{HO}_2^-]$), the hydrogen-exchange reaction is much faster than H_2O_2 insertion reactions relevant to the present study. It has also been shown that no appreciable oxygen exchange occurs between H_2O_2 and H_2O for several days at room temperature. Thus in our studies all protolytic reactions are assumed to be rapid.

Recently it has been pointed out that for the reaction of VO_2^+ ion with EDDA (ethylenediamine-*N,N'*-diacetic acid) to form the $\text{VO}_2(\text{edda})^-$ complex, the rate-determining step is water loss from the metal ion.¹⁵ The activation enthalpy and entropy for water dissociation at VO_2^+ are 29 kJ mol^{-1} and $8 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, respectively (reaction A in Table IV). On the other hand, in Table IV it may be seen that the large negative entropy of activation is characteristic of the H_2O_2 entry reaction. The large negative values of $\Delta S^\ddagger$ are ascribed to a highly oriented transition state and provide strong evidence for an associative mechanism for the vanadium(V) complex- H_2O_2 reactions.

In the proton-independent reaction paths, the difference between rate constants for $\text{VO}_2(\text{mida})^-$ (reaction B in Table IV) and $\text{VO}_2(\text{pda})^-$ (reaction E) is large, namely, about 5 orders of magnitude, whereas there is little difference in values of $\Delta S^\ddagger$ for $\text{VO}_2(\text{mida})^-$, $\text{VO}_2(\text{pda})^-$, $\text{VO}_2(\text{nta})^{2-}$ (reaction C), and $\text{VO}_2(\text{pda})(\text{OH})^{2-}$ (reaction G). However there is a very interesting trend in values of $\Delta H^\ddagger$. The enthalpy of activation increases in the order MIDA (reaction B) < NTA (reaction C) < PDA (reaction E). This sequence may be taken as a result of the different basicities of the oxo group in vanadium(V) complexes. The higher the electron density on the nitrogen atom in coordinated ligands, the more negative the charge on the oxo group. The increased negative charge on the oxo group would result in the increased affinity for H_2O_2 to form a hydrogen-bond complex. In the same sense, the lower activation enthalpy of $\text{VO}_2(\text{pda})(\text{OH})^{2-}$ (reaction G)

in comparison with that of $\text{VO}_2(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-$ (reaction E) is attributable to the electron donation from the hydroxo group. Eventually the variation of enthalpies of activation is parallel with the electron donation from the coordinated ligands in the vanadium(V) complex.

Proton-dependent reactions (reactions D and F) for NTA and PDA complexes are faster than the corresponding proton-independent reactions (reactions C and E) by a factor of ca. 10^3 . Such an enhancement of reaction rates by proton catalysis is reflected in the activation entropy term for NTA and in the activation enthalpy term for PDA. The role of the proton might be different mechanistically for these two cases. But sufficient information is not available to explain such a difference. A first-order $[\text{H}^+]$ dependence has been established for the reactions involving oxo anions²⁶ or VO_2^+ .²⁷ It is believed the acid catalysis arises from a reactive species presumably protonated at the oxo group.

Registry No. H_2O_2 , 7722-84-1; $\text{VO}_2(\text{nta})^{2-}$, 59368-60-4; $\text{VO}_2(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-$, 62126-16-3; PDA, 499-83-2; $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta})^{2-}$, 62126-17-4; $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pda})(\text{H}_2\text{O})^-$, 62126-18-5.

References and Notes

- (1) On leave from the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Sapporo-shi, Japan.
- (2) N. Uri, *Chem. Rev.*, **50**, 375 (1952).
- (3) J. A. Connor and E. A. V. Ebsworth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 279 (1964).
- (4) B. Chance, "Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions", Part II, S. L. Friess, E. S. Lewis, and A. Weissberger, Ed., Interscience, New York, N.Y., 1963, pp 1314–1360.
- (5) M. M. Taqui Khan and A. E. Martell, "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes", Vol. I, Academic Press, New York, N.Y., 1974, pp 79–180.
- (6) J. H. Wang, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 90 (1970).
- (7) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175 (1976).
- (8) H. B. Dunford and J. S. Stillman, *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 187 (1976).
- (9) M. Orhanovic and R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 278 (1967).
- (10) S. Funahashi, Y. Ito, and M. Tanaka, *J. Coord. Chem.*, **3**, 125 (1973).
- (11) R. Good and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **15**, 1427 (1976).
- (12) R. N. Lindquist, J. L. Lynn, Jr., and G. E. Lienhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8762 (1973).
- (13) D. B. Carlisle, *Proc. R. Soc. London, Ser. B*, **171**, 31 (1968).
- (14) N. M. Senozan, *J. Chem. Educ.*, **51**, 503 (1974).
- (15) S. Yamada, Y. Ukei, and M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **15**, 964 (1976).
- (16) Some terminology used in the paper: peroxide, O_2^{2-} ; peroxo, covalently bound dioxygen resembling O_2^{2-} ; peroxo complex, complex containing metal-bound peroxo ligand(s); oxide, O^{2-} ion; oxo, covalently bound monatomic oxygen resembling O^{2-} (the dioxo, $(\text{O})_2$, is not to be confused with peroxo, (O_2)).
- (17) S. Yamada, J. Nagase, S. Funahashi, and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 617 (1976).
- (18) H. Hartkamp, *Angew. Chem.*, **71**, 553 (1959).
- (19) R. E. Drew and F. W. B. Einstein, *Inorg. Chem.*, **12**, 829 (1973).
- (20) L. W. Amos and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **11**, 2692 (1972).
- (21) W. R. Scheidt, D. M. Collins, and J. H. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3873 (1971).
- (22) W. R. Scheidt, R. Countryman, and J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3878 (1971).
- (23) W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **12**, 1758 (1973).
- (24) M. G. Evans and N. Uri, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 224 (1949).
- (25) M. Anbar, A. Loewenstein, and S. Meiboom, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2630 (1958).
- (26) H. Diebler and R. E. Timms, *J. Chem. Soc. A*, 273 (1971).
- (27) F. Secco, S. Celsi, and C. Grati, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1675 (1972).

2. 配位子置換反応の速度論的研究

伊藤 三郎

2・1 緒 言

前章においては、水相中の金属イオンを錯形成剤を含む有機溶媒を用いて抽出する際の反応機構の研究について述べた。本章の配位子置換反応の研究は、当初は有機相に抽出された金属イオンを水相に逆抽出する技術の基礎的検討を目的として行った。金属イオンの逆抽出法は金属イオンの分離濃縮法に溶媒抽出を利用する場合に金属イオンの水相から有機相へ抽出する技術に対応する方法として多用される。前章の金属イオンの抽出機構に関する研究も報告の少い分野であったが逆抽出法に関しては特殊な系をのぞいて全く研究されていなかった。

第1章で行った研究を振り返り金属イオンの溶媒抽出機構の解析を目的として行った研究の結果水溶液中における金属イオンと錯形成剤との錯体生成反応について多くの知見が得られたことを考えると、金属イオンの有機溶媒からの逆抽出についての速度論的研究からは水相中における錯体の配位子置換反応の機構について知見が得られる可能性が高いことが予想される。水溶液中における配位子置換反応の研究は報告例が多少あるが水に可溶性錯体の反応について行われたものである。逆抽出についての研究から得られるのは水に難溶で電荷を持たない錯体の反応の機構であり、この場合は研究例が全く無いので、この研究から多くの新しい知見が得られることが期待できた。

したがって本章においては、逆抽出の反応機構の解析と云う目的を一步前進させて、水に難溶でしかも電荷を持たない錯体の配位子置換反応機構の解析を目的とすることとし下記の様な具体的研究目標について検討した。

目標の第1は錯体と配位子置換反応を行う錯形成剤の種類による反応速度、反応機構の相異を明らかにすること、第2は錯体の中心金属イオンによる反応機構の相異を調べることで、第3には錯体の種類による相異を明らかにすることとした。

第2節においては8-キノリノールのメチル誘導体である2-メチル-8-キノリノール (mHO_x, mO_x-

と略記)の銅錯体 ($Cu(mO_x)_2$ と略記) と trans-1,2-シクロヘキサジアミンテトラ酢酸 (CyDTA, Y_c と略記) との配位子置換反応の機構を調べたが、既に報告したこの錯体とエチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA, Y_E と略記) との配位子置換反応の相異を検討する目的で行った研究である。

クロロホルム中に存在する2-メチル-8-キノリノールの銅錯体 ($Cu(mO_x)_2$) を EDTA を含む水溶液と振りまぜて銅を水相へ逆抽出する時、銅錯体は図2-1に示す三つの反応の経路を通して EDTA に配位子置換される。

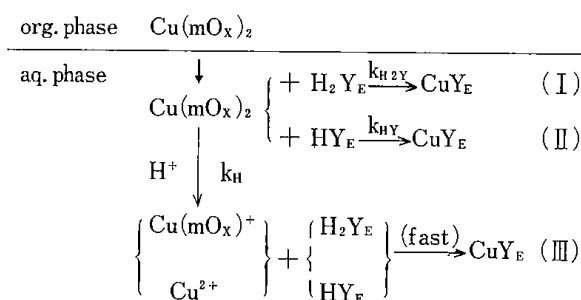
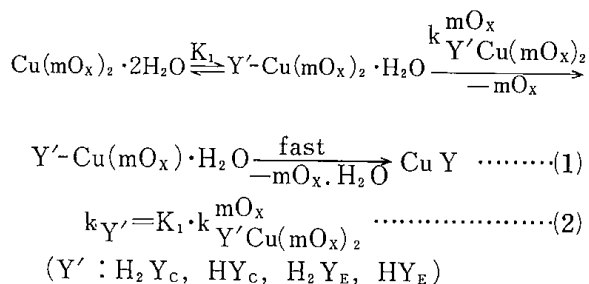


図2-1 Proposed reaction scheme for the ligand substitution reaction of $Cu(mO_x)_2$ with EDTA

$Cu(mO_x)_2$ と CyDTA の配位子置換反応については表2-1に示す様に CyDTA による配位子置換反応の速度は相異が認められるが反応の経路は EDTA の反応の場合と全く同じであることがわかった。

CyDTA または EDTA が銅錯体を直接攻撃する反応経路 (I) および (II) は (1) 式に示す様に $Cu(mO_x)_2$ に Y_E 又は Y_c が結合した混合配位子中間体が生成し、この中間体からもつ目の mO_x が脱離する過程が律速段階となって反応が進行すると推定できる。



CyDTA と EDTA の間の反応の速度定数の相異は、中間体の生成定数 K_1 の相異によるものと考えられる。また H_2Y_C と HY_C または H_2Y_E と HY_E との間の速度の差は混合配位子中間体においてこれらポリアミノカルボン酸のプロトンが銅と mO_x の間の結合を弱める作用を持つためプロトン数の多い H_2Y_C および H_2Y_E は多少速度が大きくなるものと説明できた。

水素イオンの攻撃による銅錯体のキレート環の開裂反応を律速段階とする(Ⅲ)の経路は配位子置換を行う錯形成剤の種類によらず一定であることが予想されたが、CyDTA を用いた場合は EDTA の場合と良い一致を示した。

第3節では8-キノリノール (HO_x または O_x^-) の銅(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)および鉄(Ⅲ)の錯体と EDTA の配位子置換反応を調べた。

本節の目的は、まず銅錯体が2-メチル-8キノリノール錯体の場合と8-キノリノール錯体の場合の反応を比較検討すること、次に錯体の中心金属による反応機構の相異を調べることとした。

表2-1 Values of resolved rate constants

system	k_H $\left(\frac{dm^3}{mol} \cdot sec^{-1}\right)$	k_{H_2Y} $\left(\frac{dm^3}{mol} \cdot sec^{-1}\right)$	k_{HY} $\left(\frac{dm^3}{mol} \cdot sec^{-1}\right)$
$Cu(mO_x)_2$ -CyDTA	1.1×10^4	26×10^{-2}	13×10^{-2}
$Cu(mO_x)_2$ -EDTA	1.1×10^4	4.6×10^{-2}	3.8×10^{-2}
CuO_{x_2} - EDTA	0.38×10^4	2.3×10^{-2}	2.3×10^{-2}
NiO_{x_2} - EDTA		5.2×10^2	6.5×10
FeO_{x_3} - EDTA	1.3		

銅の8-キノリノール錯体と EDTA の反応は2-メチル-8キノリノール錯体の場合と同じ反応の経路で進行したが水素イオンによる錯体のキレート環

の開裂を律速段階とする反応経路の速度定数に若干の相異が見られた。これは銅の8-キノリノール錯体の安定度定数が約10倍大きく、それだけキレート環が開裂しにくいと考えられる。

EDTA による銅錯体の直接配位子置換反応の経路の速度定数は銅錯体の種類による相異が見られず、混合配位子中間体から8-キノリノールまたは2-メチル-8-キノリノールの脱離する反応の速度は配位子によらないものと推察された。

中心金属イオンの相異によって反応機構は大きく変化することが明らかとなった。

ニッケル錯体の反応は銅錯体の反応に比して見かけの反応速度が $10^3 \sim 10^4$ 倍大きい。これは銅(Ⅱ)は Jahn-Teller 効果により歪んだ八面体構造であり、ニッケルは正八面体構造をとるため、CyDTA または EDTA との混合配位子中間体の生成定数はニッケル(Ⅱ)の方がはるかに大きく、したがって速度定数も大きくなるためと思われる。ニッケル錯体の反応には速度の大きい EDTA による直接反応が存在するため、水素イオンによるキレート環の開裂を律速とする反応は見られなかった。

鉄(Ⅲ)の8-キノリノール錯体は3個の8-キノリノールにより6個の配位子数が全て満たされている。したがって EDTA との混合配位子中間体の生成は困難であるため、EDTA による直接配位子置換反応の経路はなく、水素イオンによるキレート環の開裂を律速段階とする経路を通じてのみ反応は進行した。

参考文献

- 1) 原口 謙策・伊藤 三郎・日本化学会誌
1972, P. 2082

2 · 2 KINETICS AND MECHANISM OF BACK EXTRACTION OF BIS(2-METHYL-8-QUINOLINOLATO)COPPER(II) WITH TRANS-1,2-CYCLOHEXANEDIAMINETETRAACETATE ION

KENSAKU HARAGUCHI, KATSUTOSHI YAMADA and SABURO ITO

Government Industrial Development Laboratory Hokkaido,
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo, Japan

(Received 4 July 1973)

Abstract—The kinetics and mechanism of back extraction of bis(2-methyl-8-quinolinolato)copper(II) (CuL_2) from chloroform phase to aqueous *trans*-1,2-cyclohexanediaminetetraacetate ion (CyDTA) phase have been studied spectrophotometrically in a pH range between 6.4 and 7.8 at 25°C and ionic strength of 0.1. Within the shaking speed region above 340 strokes/min, the observed rate of back extraction can be regarded as the rate of chemical reaction in the aqueous phase. The reaction proceeds through three reaction paths; the first, a hydrogen ion assisted in the dissociation of CuL_2 followed by rapid reaction with CyDTA, the second, a direct H_2Y^{2-} attack on the CuL_2 and the third, a direct HY^{3-} attack on the CuL_2 , where H_2Y^{2-} and HY^{3-} refer divalent and trivalent CyDTA anions. The rate expression is

$$-\frac{d[\text{CuL}_2]}{dt} = \{k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{Y}}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}}[\text{HY}^{3-}]\}[\text{CuL}_2].$$

The estimated rate constants, k_{H} , $k_{\text{H}_2\text{Y}}$ and k_{HY} are 1.1×10^4 , 2.6×10^{-1} and $1.3 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, respectively.

INTRODUCTION

ALTHOUGH back extraction of chelate compounds from an organic phase into an aqueous phase has been often used as an excellent technique for the separation of elements in analytical procedure, little attention has, as yet, been given to its detailed reaction mechanism.

In a previous paper, the kinetics and mechanism of back extraction of bis(2-methyl-8-quinolinolato)copper(II) (CuL_2) from chloroform solution to aqueous ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA) solution have been studied[1]. The results indicated that the back extraction was controlled by the reaction in aqueous phase when agitation was sufficiently high speed, and that reaction proceeded through three reaction paths, (1) the hydrogen ion assisted in the dissociation of CuL_2 followed by rapid reaction with EDTA, (2) direct divalent EDTA anion attack on the CuL_2 and (3) direct trivalent EDTA anion attack on the CuL_2 . Therefore, it has been found that back extraction technique is a useful method for the determination of ligand substitution kinetics of nonelectrolytic chelates such as CuL_2 . This work has been extended to other entering ligands to obtain a more precise knowledge of the operative mechanism.

Present paper deals with the results of kinetic studies on the back extraction of CuL_2 from chloroform solution to the aqueous solution containing *trans*-1,2-cyclohexanediaminetetraacetate ion (CyDTA) with a larger formation constant for copper(II) than EDTA.

EXPERIMENTAL

Reagents

2-Methyl-8-quinolinol(HL). Reagent grade HL (Tokyo Kasei Co.) was purified by recrystallization three times from chloroform solution and dissolved in chloroform.

CyDTA. CyDTA free from trace of amines (Dojindo Co.) was purified by recrystallization twice from distilled water solution, dried in an air bath at 95°C and dissolved in distilled water containing two equivalents of sodium hydroxide. The solution was standardized complexometrically with a standard cadmium solution[2].

Copper(II) solution. Reagent grade cupric nitrate was dissolved in distilled water and standardized complexometrically with CyDTA[2].

Other reagents. Reagent grade sodium perchlorate, potassium phosphate (monobasic) and sodium phosphate (dibasic) were purified by recrystallization twice from distilled water solution. Reagent grade chloroform was purified by distillation each time just before its use.

The chloroform solution of CuL_2 was prepared by extracting Cu^{2+} ion with excess HL in chloroform. The initial concentration of CuL_2 and free HL in the organic phase were 2.13×10^{-5} and $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, respectively.

Apparatus

All back extractions were performed by agitating the samples in separatory funnels mounted on an Iwaki model KM shaker. These funnels were jacketed so that the systems could be maintained at constant temperature of 25°C by means of water circulated from a EKO-Haake NBS type thermostatted water circulator. For shaker speed measure-

ments a microswitch and a magnetic counter were used. For pH measurements a Beckman Expandomatic SS-2 pH meter was used. Spectrophotometric measurements were made with Hitachi-Perkin-Elmer 139 UV-VIS spectrophotometer.

Kinetic studies

The pH of the aqueous CyDTA solution was adjusted by phosphate buffer solution of 10^{-2} mol/l. A 20 ml portion of this solution and then a 20 ml portion of chloroform solution of CuL_2 were pipetted into the funnel. Five samples prepared in this way were shaken for definite time intervals, and then allowed to stand for a few minutes until the two phases were sufficiently separated. The 400 nm absorption bands in the spectra of CuL_2 in the organic phase was measured to determine the concentration of CuL_2 remaining. All back extractions were performed at $25.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$. The initial CuL_2 and HL concentrations in the organic phase were 2.13×10^{-5} and 5.0×10^{-4} mol/l, respectively. The concentration of CyDTA in the aqueous phase was of large excess compared with the concentration of CuL_2 in the organic phase. The ionic strength of the aqueous phase was adjusted to 0.1 by sodium perchlorate.

RESULTS

Effect of shaking speed on the back extraction rate

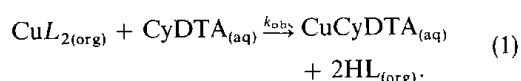
A series of preliminary experiments was performed to determine the effect of shaking speed on the rate of back extraction.

CuL_2 could not be back extracted at least for an hour so far as the separatory funnels were allowed to stand. Therefore the measured rate data are not effected by the standing time for separation of two phases, which is about one minute.

It was found that the rate of back extraction increased rapidly with increasing shaking speed, up to a maximum value of 340 strokes/min, beyond which the increase in agitation had no significant effect on the rate of back extraction. Hence a shaking speed of 360 strokes/min was used in all subsequent determinations. Within the shaking speed region above 340 strokes/min, the rate of back extraction is considered to be equal to that of chemical reactions in the aqueous phase, whereas at slower rate of agitation the transfer process of CuL_2 tended to govern the rate [1, 3].

Determination of rate constant

The over-all reaction scheme of back extraction is as follows:



Back extractions were made at various concentration of CyDTA and various pH of the aqueous phase. A typical linear relation was obtained between

$$\log ([\text{CuL}_2]_{\text{init}}/[\text{CuL}_2]_t)$$

and the reaction time, t , where $[\text{CuL}_2]_{\text{init}}$ refers to the

Table 1. Observed pseudo first-order rate constants k_{obs} , at 25.0°C and $\mu = 0.1$, $[\text{CuL}_2]_0 = 2.13 \times 10^{-5}$ mol/l, $[\text{HL}] = 5.0 \times 10^{-4}$ mol/l

Run No.	$[\text{H}^+] \times 10^8$ (mol/l)	$[\text{CyDTA}] \times 10^3$ (mol/l)	k_{obs} (sec^{-1})
1	1.62	2.0	4.17
2		3.5	7.05
3		5.0	8.77
4	2.82	2.0	7.54
5		3.5	11.0
6		5.0	15.0
7	4.27	2.0	9.81
8		3.5	14.8
9		5.0	18.3
10	7.08	2.0	12.5
11		3.5	16.4
12		5.0	22.4
13	9.02	2.0	19.5
14		3.5	26.0
15		5.0	31.8
16	13.5	2.0	24.0
17		3.5	33.1
18		5.0	41.2
19	34.7	2.0	54.0
20		3.5	70.6
21		5.0	86.0

initial concentration of CuL_2 . The rate can be expressed as,

$$-\frac{d[\text{CuL}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CuL}_2] \quad (2)$$

where k_{obs} is the over-all pseudo first-order rate constant observed. Table 1 shows k_{obs} as functions of pH and CyDTA concentration of the aqueous phase.

The value of k_{obs} does not depend on the concentration of free HL in the organic phase from 2.5×10^{-4} to 1.0×10^{-2} mol/l within an experimental error, as long as other conditions are kept constant. This means that the rate of the reverse reaction is negligible compared with that of the forward reaction in the condition used. Furthermore, the concentration (0.005–0.05 mol/l) of phosphate buffer agent was found to give no effect on the reaction kinetics.

As shown in Fig. 1, a plot of k_{obs} vs CyDTA concentration at constant pH gave straight line with a positive intercept whose extent was proportional to the concentration of hydrogen ion. This indicates that k_{obs} is resolved into two terms which are first order with respect to CyDTA concentration and first order with respect to hydrogen ion concentration. That is to say,

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k'_{\text{Y}}[\text{Y}] \quad (3)$$

where $[\text{Y}]$ refers to the total CyDTA concentration. The rate constant, k_{H} and k'_{Y} are obtained from the intercept and the slope of the straight line shown in Fig. 1. The results are presented in Table 2. The value of k_{H} is constant within an experimental error, whereas

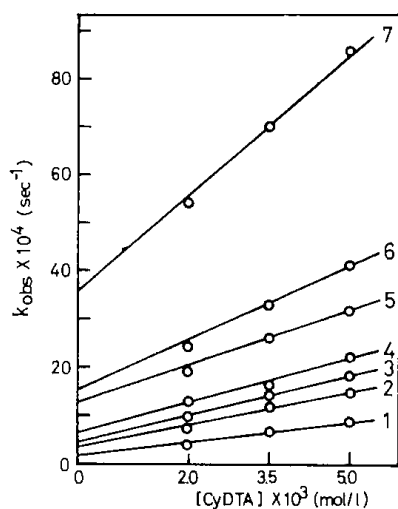


Fig. 1. k_{obs} as a function of CyDTA concentration in an aqueous phase at various pH. $[\text{CuL}_2]_{\text{org}}: 2.13 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[\text{HL}]_{\text{org}}: 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ pH, (1): 7.79 (2): 7.55 (3): 7.37 (4): 7.15 (5): 7.04 (6): 6.87 (7): 6.46; 25°C , $\mu = 0.1$.

the value of k'_Y increases with increasing hydrogen ion concentration.

Since the CyDTA species in the reaction system studied mainly consist of a divalent anion, H_2Y^{2-} , and a trivalent anion, HY^{3-} , the term $k'_Y[\text{Y}']$ is further resolved into its component terms as shown in Eq. (4).

Under the assumption that the rapid acid-base equilibrium is achieved between H_2Y^{2-} and HY^{3-} , Eqn (4) is translated into Eqn (5), where K_3 is the third acid dissociation constant of CyDTA.

$$k'_Y[\text{Y}'] = k_{\text{H}_2\text{Y}}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}}[\text{HY}^{3-}] \quad (4)$$

$$k'_Y \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} \right\} = \frac{[\text{H}^+]}{K_3} \cdot k_{\text{H}_2\text{Y}} + k_{\text{HY}} \quad (5)$$

The plot of $k'_Y \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} \right\}$ vs $[\text{H}^+]/K_3$ gave a straight line shown in Fig. 2, $k_{\text{H}_2\text{Y}}$ being thus obtained

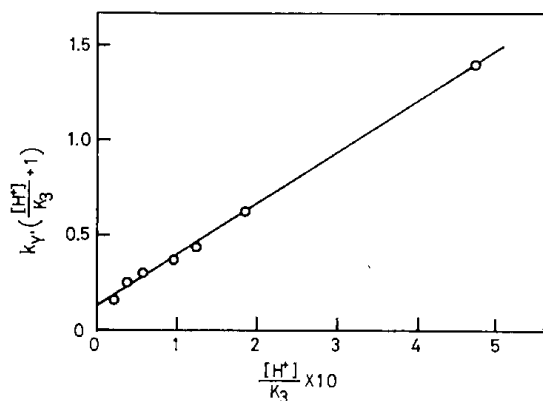


Fig. 2. Plot of $k'_Y \left\{ \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_3} \right) + 1 \right\}$ against $[\text{H}^+]/K_3$ for the ligand substitution reaction of CuL_2 with CyDTA at 25°C , $\mu = 0.1$.

Table 2. Estimated rate constants at various $[\text{H}^+]$

$[\text{H}^+] \times 10^8$ (mol/l)	$k_{\text{H}} \times 10^4$ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)	$k'_Y \times 10$ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)
1.62	1.08	1.51
2.82	0.94	2.51
4.27	1.07	2.95
7.08	0.86	3.26
9.02	1.41	3.75
13.5	1.10	5.21
34.7	1.04	9.3
average	1.1	

from its slope and k_{HY} from the intercept. These values are listed in Table 3 together with those for the reaction of CuL_2 with EDTA reported previously[1]. The rate law for the reaction is hence given by

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{CuL}_2]}{dt} &= \{k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{Y}}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}}[\text{HY}^{3-}]\}[\text{CuL}_2] \\ &\quad (6) \end{aligned}$$

DISCUSSION

When CuL_2 is removed from the organic phase into the aqueous phase, the hydration to CuL_2 takes place in the aqueous phase. Since the rate constants of the water substitution in the inner coordination sphere of the copper(II) ion and the rate constants of the adduct dissociation of copper(II)-dibutylthiocarbamate with nitrogen bases have been reported as $8 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ [4] and $0.37\text{--}2.0 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ [5], respectively, it can be expected that the rate of the hydration process is sufficiently fast and gives no effect on the total reaction rate. The experimental results showed no evidence that the total reaction rate was effected by the hydration process.

Two general mechanisms are possible for the ligand substitution reaction of CuL_2 with CyDTA: one involving hydrogen ion assisted dissociation of CuL_2 followed by rapid reaction with CyDTA, and the other involving the direct reaction CuL_2 with CyDTA. In the experimental conditions used, it is justified on the basis of the magnitude of the stability constants ($\log K_1 = 21.30$, $\log K(\text{CuY} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHY}) = 6.50$) [6] that the main reaction product is CuY^{2-} and that the amounts of other coexisting species such as CuHY^- , $\text{Cu}(\text{OH})\text{Y}^{3-}$ etc. are negligibly small. Therefore, let us consider reaction systems including only CuY^{2-} as the product.

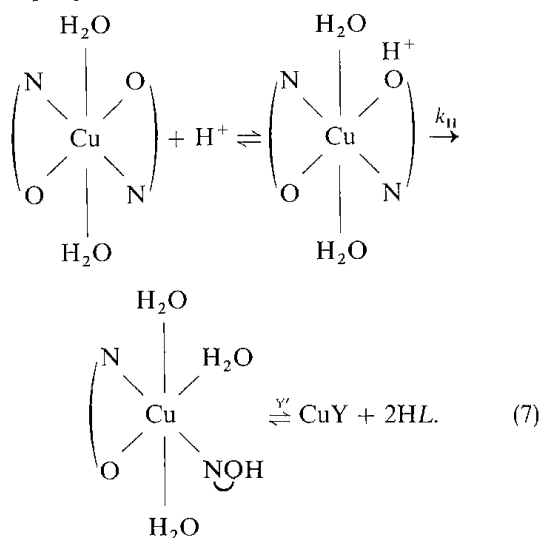
Table 3. Values of resolved rate constants

Ligand	$k_{\text{H}} \times 10^{-4}$ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)	$k_{\text{H}_2\text{Y}} \times 10^2$ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)	$k_{\text{HY}} \times 10^2$ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)
CyDTA	1.1	26	13
EDTA*	1.1	4.6	3.8

* Reference [1].

Hydrogen ion assisted dissociation path

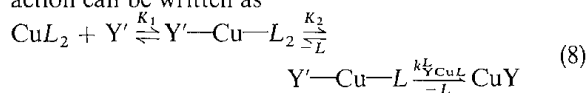
The value of k_H is in good agreement with that obtained in the reaction between CuL_2 and EDTA. Therefore, similar mechanism as previously proposed can also be applied to account for the hydrogen ion assisted dissociation path for the present system: hydrogen ion would directly attack a coordinated oxygen atom of the CuL_2 by the interaction with an electron pair of the oxygen atom. This reaction could weaken the Cu—O bond and could lead to the hydrogen ion assisted dissociation. As shown in Eqn (7), it can be assumed that once this Cu—O bond is broken, inert nature of square planar complex is destroyed and subsequent dissociation of the complex accompanied with the attack of entering ligand (CyDTA) takes place very rapidly.

*The direct reaction path*

Direct reaction of CyDTA (H_2Y^{2-} and HY^{3-}) with the CuL_2 may proceed via the formation of two intermediates, $\text{Y}'\text{—Cu—L}_2$ and $\text{Y}'\text{—Cu—L}$, as shown in Fig. 3 where Y' refers H_2Y^{2-} or HY^{3-} .

Since the d electron configuration of copper(II) ion is $(t_{2g})^6(e_g)^3$, it will have a structure of distorted octahedron consisting of four short bonds coplanar with the metal atom and two longer ones perpendicular to this plane (Jahn–Teller distortion[7]). Therefore, as pointed out previously[1], it is postulated that, in the aqueous phase, CuL_2 has two water molecules coordinated weakly with copper atom in the vertical positions of tetragonal bipyramid. These water molecules will be readily substituted by incoming ligand (CyDTA) to form the intermediate $\text{Y}'\text{—Cu—L}_2$. The rate determining step of the substitution reaction will be either (1) a step of the release of L^- from $\text{Y}'\text{—Cu—L}_2$ or (2) another step of the release of L^- from the subsequent intermediate $\text{Y}'\text{—Cu—L}$.

First, let us consider the latter case, where the reaction can be written as



where $K_1 = [\text{Y}'\text{—Cu—L}_2]/[\text{CuL}_2][\text{Y}']$ and $K_2 = [\text{Y}'\text{—Cu—L}]/[\text{Y}'\text{—Cu—L}_2][\text{L}^-]$ are the stability constants of the intermediates such as $\text{Y}'\text{—Cu—L}_2$ and $\text{Y}'\text{—Cu—L}$. If the reaction follows this mechanism, the rate constant determined experimentally, that is k'_{Y} , can be expressed in the term of the rate constant, k'_{YCuL} , by

$$k'_{\text{Y}} = \frac{K_1 K_2}{[\text{L}^-]} \cdot k'_{\text{YCuL}} \quad (9)$$

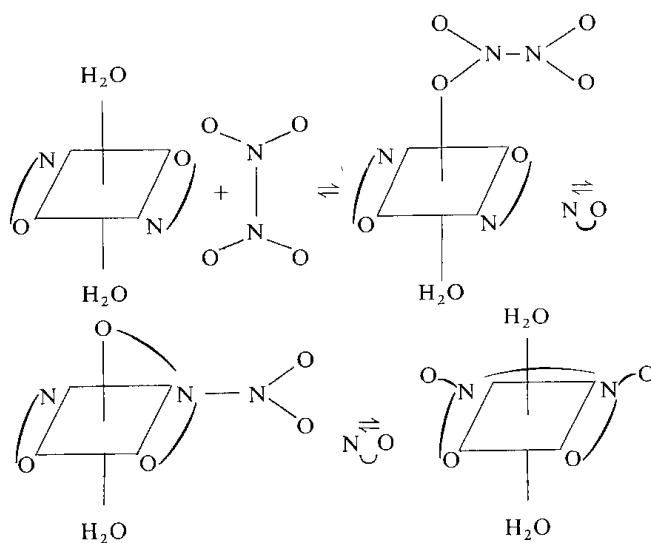
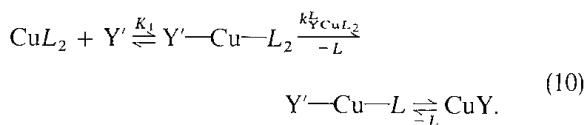


Fig. 3. Proposed mechanism of direct CyDTA attack on CuL_2 . CyDTA and HL are symbolized respectively as $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$ and NO. Charges are omitted for simplicity.

Since K_1 , K_2 and k_{YCuL}^L are constant values, k_Y' should be inversely proportional to the free L^- concentration. But k_Y' obtained experimentally was independent of its concentration. This indicates that the last step cannot be rate-determining step. Then we consider the former case, where the reaction can be written as



k_Y' can be expressed as a function of the rate constant, $k_{\text{YCuL}_2}^L$ by

$$k_Y' = K_1 \cdot k_{\text{YCuL}_2}^L \quad (11)$$

This relation is in harmony with the experimental result described above. Therefore, the release of L^- from $\text{Y}'\text{—Cu—L}_2$ is considered to be the rate-determining step. If the reaction proceeds via the mechanism mentioned above, the reaction rate is not effected by changing the entering ligand. In fact, the rate of CyDTA attack on CuL_2 is only about 3 to 5 times faster than that of EDTA attack on CuL_2 . Since the mechanism is similar to these two reactions, K_1 value of CyDTA is expected to be about 3 to 5 times greater than that of EDTA, provided that the rate of the release of L^- from the intermediate, $\text{Y}'\text{—Cu—L}_2$, is equal to these two ligands.

On the other hand, it is demonstrated in several instances that [8, 9], in the ligand substitution reactions involving flexible multidentate ligands, the rate of substitution reactions of EDTA were faster than that of CyDTA. It has been interpreted that these are due to the steric hindrance of the cyclohexane ring of CyDTA. In these cases, the reaction mechanisms are different from the mechanism of the present study, and the reactions proceed via a stepwise removal of donor atoms of leaving ligand from the central metal as was postulated previously in the substitution of polyamine complexes of nickel(II) with EDTA [10].

It was observed that $k_{\text{H}_2\text{Y}}$ is greater than k_{HY} , but such a behavior is not special for the present reaction system: similar relation such as $k_{\text{H}_2\text{Y}} > k_{\text{HY}}$ or $k_{\text{HY}} > k_Y$ has been reported for the ligand substitution reactions of CuL_2 with EDTA [1], $\text{Ni}(\text{Cystine})_2$ with EDTA [11], $\text{Ni}(\text{AO})_2$ with EDTA [12], Pb-PDTA with

EDTA [13] and Cd-EDTA with EDTA [14]. These facts suggest that the number of dissociable protons in chelating reagents play an important role for the reaction rate. In the case of HY^{3-} , one proton is directly bonded with the nitrogen atom in this molecular ion and also with —COO^- group through the intramolecular hydrogen bonding [15]. In the formation of a mixed ligand intermediate, Y—Cu—L_2 , this proton is assumed to make bond with the donor atom of the departing ligand, L^- , through the inter-molecular hydrogen bonding. This gives rise to the decrease of the bond strength between the central atom and the departing ligand, leading to the increase of the reactivity of the intermediate. In the case of H_2Y^{2-} , two protons contribute to such a weak bond formation, the reactivity of the intermediate is hence increased more than that of one proton system.

REFERENCES

1. K. Haraguchi and S. Ito, *J. chem. Soc. Japan* 2082 (1972)
2. K. Ueno, *Complexometric Titrations* ("Kireto Tekitei-ho"). Nanko-do, Tokyo (1961).
3. C. B. Honaker and H. Freiser, *J. phys. Chem.* **66**, 127 (1962).
4. F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Edn, p. 182. John Wiley, New York (1967).
5. B. J. Corden and P. H. Rieger, *Inorg. Chem.* **10**, 263 (1971).
6. L. G. Sillén and A. E. Martell, *Special Publication No. 17* (Part II). Chemical Society, London (1964).
7. L. E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*, p. 59. Butler and Tanner, London (1966).
8. M. Kodama, *Bull. chem. Soc. Japan* **42**, 3330 (1969).
9. P. E. Reinbold and K. H. Pearson, *Inorg. Chem.* **9**, 2325 (1970).
10. D. B. Rorabacher and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **3**, 382 (1964).
11. R. A. Libby and D. W. Margerum, *Biochemistry N.Y.* **4**, 619 (1965).
12. R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* **2**, 116 (1963).
13. J. D. Carr, K. Torrance, C. J. Cruz and C. N. Reilley, *Analyt. Chem.* **39**, 1358 (1967).
14. J. L. Sudmeier and C. N. Reilley, *Inorg. Chem.* **5**, 1047 (1966).
15. D. Chapman, D. R. Lloyd and R. H. Prince, *J. chem. Soc.* 3645 (1963).

2.3 KINETICS OF BACK EXTRACTION OF SOME METAL 8-QUINOLINOLATO CHELATES WITH ETHYLENEDIAMINE-N, N, N', N'-TETRAACETATE ION

KENSAKU HARAGUCHI, KOICHI NAKAGAWA and SABURO ITO

Government Industrial Development Laboratory Hokkaido;
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo, 061-01 Japan

Abstract—The kinetics of back extractions of bis (8-quinolinolato) copper (II) (CuOx_2), bis(8-quinolinolato) nickel(II) (NiOx_2) and tris(8-quinolinolato) iron(III) (FeOx_3) from chloroform phase to aqueous ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetate ion (EDTA) phase have been studied spectrophotometrically at 25.0°C and ionic strength of 0.1. In all the reaction systems studied, the rate of back extractions are determined by the chemical reactions in the aqueous phase at a satisfactory high agitating speed.

The rate laws obtained for three reactions are as follows.

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{CuOx}_2]}{dt} &= \left\{ k_{\text{H}}^{\text{Cu}} [\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}} [\text{H}_2\text{Y}] + k_{\text{HY}}^{\text{Cu}} [\text{HY}] \right\} [\text{CuOx}_2] \\ -\frac{d[\text{NiOx}_2]}{dt} &= \left\{ k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Ni}} [\text{H}_2\text{Y}] + k_{\text{HY}}^{\text{Ni}} [\text{HY}] \right\} [\text{NiOx}_2] \\ -\frac{d[\text{FeOx}_3]}{dt} &= k_{\text{H}}^{\text{Fe}} [\text{H}^+] [\text{FeOx}_3] \end{aligned}$$

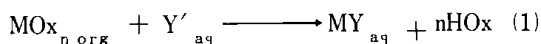
The rate constants were determined as: $k_{\text{H}}^{\text{Cu}} = 3.8 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{HY}}^{\text{Cu}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Ni}} = 5.2 \times 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{HY}}^{\text{Ni}} = 6.5 \times 10^1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_{\text{H}}^{\text{Fe}} = 1.3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

INTRODUCTION

It has been demonstrated that the back extraction technique is a convenient method for the determination of kinetics of ligand substitution reactions of neutral chelates [1-4].

In our previous papers, the kinetics of back extraction of bis-(2-methyl-8-quinolinolato) copper (II) ($\text{Cu}(\text{mOx})_2$) from the chloroform solution into aqueous ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetate (EDTA) [1] and trans-1,2-cyclonexanediamine-N, N, N', N'-tetraacetate (CyDTA) [2] have been reported. Under the experimental conditions, the reactions were found to proceed through three reaction paths. The rate constants were determined and the possible mechanism were discussed.

Since it is of interest to elucidate the differences in the reaction mechanisms when the central metal ion is changed, the back extractions of the copper(II)-, nickel(II)- and iron(III)-8-quinolinolato chelates from the chloroform solutions into aqueous EDTA solutions



were undertaken, where M represents metal ions and HOx and Y' represent 8-quinolinol and total free EDTA, respectively. This paper gives the results and some discussion.

EXPERIMENTAL

Reagents

8-Quinolinol(HOx). Reagent grade HOx (Wako pure chemicals Co.) was purified by steam distillation and dissolved in freshly distilled chloroform.

Copper(II), Nickel(II) and Iron(III) solutions. Reagent grade cupric nitrate, nickel nitrate and ferric nitrate were dissolved into dilute perchloric acid and the concentration of metal ions in these solutions were determined titrimetrically with EDTA.

Other reagents. Methods of preparation of EDTA, sodium perchlorate, potassium phosphate(monobasic) and sodium phosphate(dibasic) have been described previously [2].

The chloroform solutions of metal 8-quinolinolates were prepared as previously reported [2].

The initial concentration of CuOx_2 , NiOx_2 or FeOx_3 were $2.13 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $5.15 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ and or $5.05 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, respectively and free HOx concentration were $4.97 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $9.94 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ and $1.06 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, respectively.

Kinetic Studies

The apparatus used and procedures of kinetic measure-

ments were essentially the same as those described previously [1, 2]. The wavelengths used in this study to determine the concentration of metal 8-quinolinolato-chelates in the organic phase were 390, 380 and 470 nm for CuOx_2 , NiOx_2 and FeOx_3 , respectively.

The relations between the agitation speed and the back extraction rate of metal ions were checked and the agitation speed was set up so as to obtain constant extraction rates when the chemical reactions in aqueous phase were rate-determining [1, 2].

A constant ionic strength of 0.1 mol/l was maintained with sodium perchlorate in order to make comparisons with earlier kinetic results. For the FeOx_3 system, reactions were studied in absence of buffer agents but the pH of the aqueous phase was maintained constant during each run using perchloric acid and sodium hydroxide. For the CuOx_2 and NiOx_2 systems, 2.0×10^{-2} mol/l phosphate buffer was used to maintain the pH of their aqueous phases. In both cases the concentration of buffer agents ($5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ mol/l) was found to have no effect on the reaction rate.

All the kinetic data in this study were obtained at 25.0°C.

RESULTS

Back Extraction of CuOx_2

Experiments were carried out with large excess of EDTA over the CuOx_2 concentration. Excellent linear plots were obtained between $\ln([\text{CuOx}_2]_{0, \text{init}}/[\text{CuOx}_2]_{0, t})$ and reaction time, t , where $[\text{CuOx}_2]_{0, \text{init}}$ and $[\text{CuOx}_2]_{0, t}$ refer to the concentration of CuOx_2 in the organic phase at reaction time zero and t , respectively. Therefore the rate law is expressed as Eqn. 2, where $k_{\text{obs}}^{\text{Cu}}$ is the pseudo-first-order rate constant.

$$-\frac{d[\text{CuOx}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}^{\text{Cu}} [\text{CuOx}_2] \quad (2)$$

The concentration of free HOx in the organic phase from 2.5×10^{-4} to 1.0×10^{-2} mol/l had no effect on the value of $k_{\text{obs}}^{\text{Cu}}$. The $k_{\text{obs}}^{\text{Cu}}$ is determined at various hydrogen ion and EDTA concentrations in the aqueous phase. As shown in Fig. 1, plots of $k_{\text{obs}}^{\text{Cu}}$ vs. EDTA concentration at various hydrogen ion concentration gave straight lines with intercepts whose extents are proportional to the concentration of hydrogen ion.

Therefore $k_{\text{obs}}^{\text{Cu}}$ is resolved into two terms as described in Eqn. 3, where $[Y']$ refers to the total concentration of EDTA in aqueous phase.

$$k_{\text{obs}}^{\text{Cu}} = k_{\text{H}}^{\text{Cu}} [\text{H}^+] + k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}} [Y'] \quad (3)$$

From the values of intercepts and slopes of the lines in Fig. 1, k_{H}^{Cu} and $k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}}$ are obtained. The values of both k_{H}^{Cu} and $k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}}$ are constant within the limits of experimental error. Since the EDTA species in the reaction system studied mainly consist of a divalent anion, H_2Y^{2-} , and trivalent anion, HY^{3-} , the term $k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}} [Y']$ should be further resolved into its component terms

as shown in Eqn. 4.

$$k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}} [Y'] = k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}} [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}}^{\text{Cu}} [\text{HY}^{3-}] \quad (4)$$

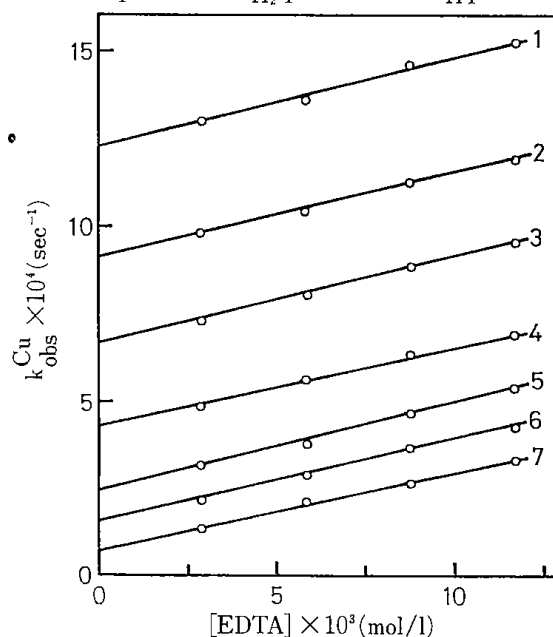


Fig. 1 $k_{\text{obs}}^{\text{Cu}}$ as a function of EDTA concentration in the aqueous phase at various pH. $[\text{CuOx}_2]_{0, \text{init}} : 2.13 \times 10^{-5}$ mol/l, $[\text{HOx}]_0 : 9.94 \times 10^{-4}$ mol/l, pH (1) : 6.49, (2) : 6.62, (3) : 6.75, (4) : 6.96, (5) : 7.18, (6) : 7.36, (7) : 7.72.

Then the rate equation of back extraction of CuOx_2 with EDTA is written as Eqn. 5.

$$-\frac{d[\text{CuOx}_2]}{dt} = \left\{ k_{\text{H}}^{\text{Cu}} [\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}} [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}}^{\text{Cu}} [\text{HY}^{3-}] \right\} [\text{CuOx}_2] \quad (5)$$

It is found that $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}} = k_{\text{HY}}^{\text{Cu}} (=k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}})$, since $k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}}$ is constant at various pH. The obtained values of k_{H}^{Cu} , $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}}$ and $k_{\text{HY}}^{\text{Cu}}$ are listed in Table 1.

Back Extraction of NiOx_2

Since NiOx_2 is found to be back extracted more rapidly than CuOx_2 under similar conditions the conditional rate constant is obtained from the second-order rate plots for the back extraction of NiOx_2 with EDTA. The plot of the value of left-hand side of Eqn. 6 against the reaction time, t , gives a straight line of which slope corresponds to the second-order conditional rate constant, $k_{\text{obs}}^{\text{Ni}}$, where a and b refer to the concentration of NiOx_2 and EDTA at the reaction time zero, respectively, and x is the amount of each that has reacted after time t .

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_{\text{obs}}^{\text{Ni}} \cdot t \quad (6)$$

The concentration of free HOx in the organic phase

from 2.5×10^{-4} to 1.0×10^{-2} mol/l had no effect on the rate of back extraction. Thus the rate equation is expressed as Eqn. 7.

$$-\frac{d[\text{NiOx}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}^{\text{Ni}} [\text{NiOx}_2] [\text{Y}'] \quad (7)$$

EDTA exists mainly as H_2Y^{2-} and HY^{3-} in the experimental conditions, so the term $k_{\text{obs}}^{\text{Ni}} [\text{Y}']$ should be further resolved into its component terms as shown in Eqn. 8.

$$k_{\text{obs}}^{\text{Ni}} [\text{Y}'] = k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Ni}} + k_{\text{HY}}^{\text{Ni}} [\text{HY}] \quad (8)$$

Eqn. 8 is translated into Eqn. 9 using the relation of acid-base equilibrium between H_2Y^{2-} and HY^{3-} , where K_{a3} is the third acid dissociation constant of EDTA ($\log K_{a3} = -6.16$ [5]).

$$k_{\text{obs}}^{\text{Ni}} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}}\right) = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} \cdot k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Ni}} + k_{\text{HY}}^{\text{Ni}} \quad (9)$$

The values of $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Ni}}$ and $k_{\text{HY}}^{\text{Ni}}$ are obtained from the slope and the intercept of the straight line in Fig. 2 which is the plots of $k_{\text{obs}}^{\text{Ni}} (1 + [\text{H}^+]/K_{a3})$ against $[\text{H}^+]/K_{a3}$. These values are listed in Table 1.

The rate equation for the back extraction of NiOx_2 with EDTA is hence given by Eqn. 10.

$$-\frac{d[\text{NiOx}_2]}{dt} = \{k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Ni}} [\text{H}_2\text{Y}] + k_{\text{HY}}^{\text{Ni}} [\text{HY}]\} [\text{NiOx}_2] \quad (10)$$

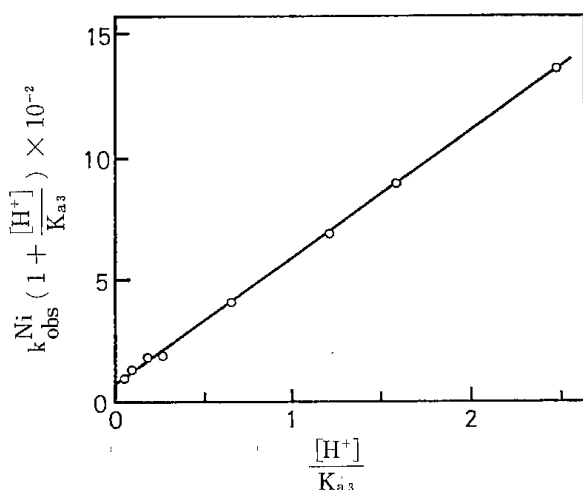


Fig. 2 Plot of $k_{\text{obs}}^{\text{Ni}} (1 + [\text{H}^+]/K_{a3})$ against $[\text{H}^+]/K_{a3}$ for the back extraction of NiOx_2 with EDTA at 25.0°C , $\mu=0.1$.

Back Extraction of FeOx_3

The concentration of EDTA in the aqueous phase is kept in large excess of the concentration of FeOx_3 in the organic phase in order to create a pseudo-first-order reaction.

Therefore the pseudo-first-order rate constant, $k_{\text{obs}}^{\text{Fe}}$, is obtained from the slope of the linear relation

between $\ln ([\text{FeOx}_3]_{0, \text{init}} / [\text{FeOx}_3]_{0, t})$ and reaction time, t . The $k_{\text{obs}}^{\text{Fe}}$ depend only slightly on the concentration of free HOx in the organic phase. The concentration of EDTA has no effect on the rate of back extraction so long as EDTA is excess of FeOx_3 .

The order of the reaction with respect to the hydrogen ion concentration can be regarded as unity from the plots of $\log k_{\text{obs}}^{\text{Fe}}$ vs. $\log [\text{H}^+]$ shown in Fig. 3: the value of that slope is 1.05. Thus the rate equation of back extraction with EDTA is written as Eqn. 11.

$$-\frac{d[\text{FeOx}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}^{\text{Fe}} [\text{FeOx}_3] = k_{\text{H}}^{\text{Fe}} [\text{H}^+] [\text{FeOx}_3]$$

The value of k_{H}^{Fe} is given in Table 1.

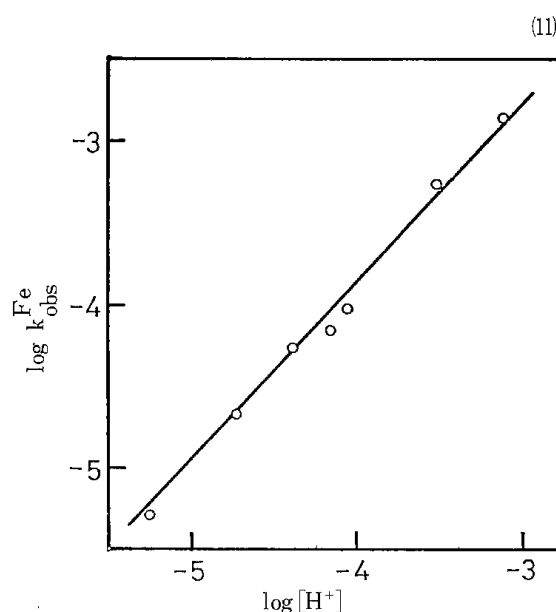


Fig. 3 $\log k_{\text{obs}}^{\text{Fe}}$ as a function of $\log [\text{H}^+]$
 $[\text{FeOx}_3]_{0, \text{init}}: 5.05 \times 10^{-5}$ mol/l, $[\text{HOx}]_0: 1.06 \times 10^{-3}$ mol/l, $[\text{EDTA}]_a: 2.0 \times 10^{-3}$ mol/l, 25.0°C , $\mu=0.1$.

Table 1. Summary of rate constants for the back extractions of MOx_n with EDTA at $\mu=0.1$ and 25.0°C

MOx_n	k_{H}	$k_{\text{H}_2\text{Y}}$	k_{HY}
	$(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		
CuOx_2	3.8×10^3	2.3×10^{-2}	2.3×10^{-2}
NiOx_2		5.2×10^2	6.5×10
FeOx_3	1.3		

DISCUSSION

The reaction paths involved in the back extraction of MOx_n with EDTA from the chloroform phase to the aqueous phase are schematically shown in Fig. 4.

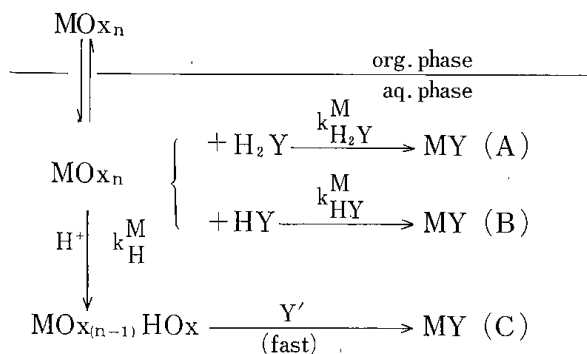
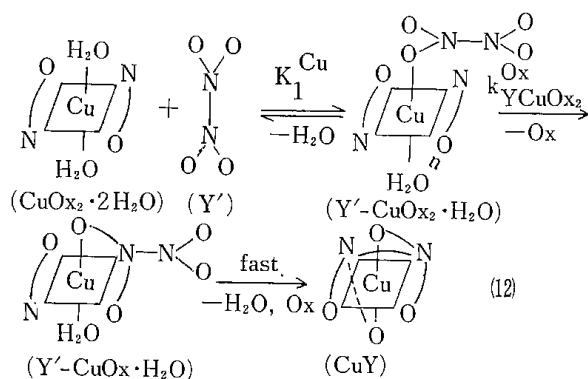


Fig. 4 Proposed reaction scheme for the back extraction of metal 8-quinolinolate (MOx_n) with EDTA

In the back extraction of CuOx_2 , two reaction paths, i. e. (1) the direct attack of divalent and trivalent EDTA anions, H_2Y^{2-} and HY^{3-} , on the CuOx_2 (paths A and B in Fig. 4) and (2) the hydrogen ion assisted dissociation of CuOx_2 followed by rapid reaction with EDTA (path C) have been observed. The reaction mechanism is essentially the same as previously reported those of the back extraction of bis(2-methyl-8-quinolinolato) copper(II) (Cu(mOx)_2) with EDTA [1] and CyDTA [2].

It has been observed that the k_{H}^{Cu} value for CuOx_2 is smaller by about three times than that for Cu(mOx)_2 ($k_{\text{H}}^{\text{Cu(mOx)}_2} = 1.1 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [1, 2]) of which stability constant is smaller by about one-order of magnitude than that of CuOx_2 ($\log k_{\text{CuOx}_2}^{\text{Ox}} = 12.73$ [6], $\log k_{\text{Cu(mOx)}_2}^{\text{mOx}} = 11.52$ [7]).

Judging from the X-ray study on the crystal structure of $\text{CuOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8] and the Jahn-Teller effect on the copper(II) ion [9], it is postulated that CuOx_2 in the aqueous phase has two water molecules coordinated weakly with copper atom in the vertical positions of a tetragonal bipyramid. Therefore the following mechanism can be proposed for the paths of direct attack of EDTA anions on CuOx_2 , where the release of Ox^- from the intermediate, $\text{Y}'\text{-Cu-Ox}_2(\text{H}_2\text{O})$, is the rate-determining step. The mechanism is the same as those previously reported for the substitution reactions of Cu(mOx)_2 with EDTA [1] and CyDTA [2].

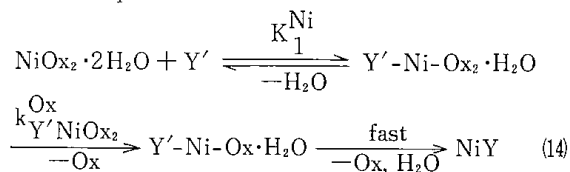


$$k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}} = K_1^{\text{Cu}} \cdot k_{\text{YCuOx}_2}^{\text{Ox}} \quad (13)$$

The value of $k_{\text{Y}'}^{\text{Cu}}$ for the present system is of the same order of magnitude as those for the corresponding reaction of Cu(mOx)_2 with EDTA ($k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{HY}}^{\text{Cu}} = 3.8 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [1]) which suggests

that $k_{\text{YCuOx}_2}^{\text{Ox}}$ is only slightly different from $k_{\text{YCu(mOx)}_2}^{\text{mOx}}$ provided that K_1^{Cu} values for these two reactions are equal.

In the back extraction of NiOx_2 , only the reaction paths of direct attack of H_2Y^{2-} and HY^{3-} on the NiOx_2 (paths A and B) have been observed. Although nickel(II) is extracted with HOx as NiOx_2 in chloroform [10], nickel(II) will have two water molecules as $\text{NiOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ when NiOx_2 is removed from the organic phase into the aqueous phase. Therefore the same mechanism is proposed for the reaction of NiOx_2 with EDTA as that of the direct attack of EDTA anions on CuOx_2 , where the rate-determining step is the release of Ox^- from the intermediate, $\text{Y}'\text{-Ni-Ox}_2$, as shown in Eqn. 14.



$$k_{\text{Y}'}^{\text{Ni}} = K_1^{\text{Ni}} \cdot k_{\text{Y}'\text{NiOx}_2}^{\text{Ox}} \quad (15)$$

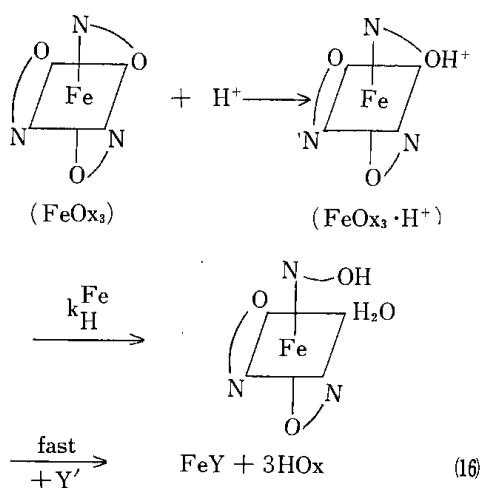
The values of $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Ni}}$ and $k_{\text{HY}}^{\text{Ni}}$ are greater than corresponding values of $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{Cu}}$ and $k_{\text{HY}}^{\text{Cu}}$ for 3 or 4 orders of magnitude. This fact would be taken as a result of the difference in the $k_{\text{YMOx}_2}^{\text{Ox}}$ values of the two reactions (Eqn. 13 and 15).

One would expect $k_{\text{Y}'\text{NiOx}_2}^{\text{Ox}}$ to be greater than the corresponding value for copper because the singly coordinated Y' is closer to the other coordination sites in the nickel complex than it is in the copper complex. On the other hand one would not expect much difference between the K_1^{M} values of the two reactions.

In the back extraction of FeOx_3 , only the hydrogen ion assisted reaction path (path C) has been observed.

The coordination number of iron(III) ion are fully satisfied by three bidentate ligand Ox^- in FeOx_3 . Such a structure would be unchanged in the aqueous phase. If the reaction proceeds via the direct attack of EDTA anions on FeOx_3 (paths A and B), the reaction intermediates would be seven coordinated structure of $\text{Y}'\text{-Fe-Ox}_3$. It is difficult to bond seven groups strongly to metal ions which have a preferred coordination number of six [11]. Therefore it is reasonable that the ligand substitution reaction of FeOx_3 proceeds through only the path of the hydrogen ion assisted dissociation of FeOx_3 followed by rapid reaction with EDTA as shown in Eqn. 16.

(48)



REFERENCES

1. K. Haraguchi, S. Ito, Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan) **1972**, 2082

2. K. Haraguchi, K. Yamada, S. Ito, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 1611 (1974)
3. K. Haraguchi, S. Ito, Bunseki Kagaku (Japan Analyst), **24**, 405 (1975)
4. N. Nakanishi, A. Yokoyama, H. Tanaka, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **23**, 1684 (1975)
5. R. Skochdopole, S. Chaberek, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 222 (1959)
6. W. D. Johnston, H. Freiser, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 5239 (1952)
7. W. D. Johnston, H. Freiser, Anal. Chim. Acta., **11**, 201 (1954)
8. R. Kruh, C. W. Dwiggin, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 806 (1955)
9. L. E. Orgel, An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory, p 59, Butler and Tanner, London (1966)
10. J. Stry, Anal. Chim. Acta., **28**, 132 (1963)
11. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanism of Inorganic Reaction, 2nd Edn, p 239, Wiley, New York (1967)

(J. inorg. nucl. Chem., in press)

3. 反応速度の差を利用する分析法の研究

伊藤 三郎

3・1 緒 言

近年工場排水ばかりでなく大学や国立研究機関の排水など、定期的水質試験を必要とする対象は増加の一途をたどっているが、この試験には相当な時間、費用および人員を要することは身近で切実な問題である。この様な水質試験は重金属ばかりでなくシアンなどの陰イオン、BODあるいはCODなどについて行わなければならないが、試験項目の多い重金属類について見ると、これら重金属の試験法が複雑で熟練した技術者でも長時間を要し、しかも測定機械が大形かつ高価であることが一つの大きな問題点である。

今一つの問題点は、上に述べた問題にも関連するが通常試験用に採取した試料をその場でただちには試験ができないことである。したがって試料は測定室に運搬されたり、測定するまで保存されることになるが、この様な時間の経過と共に試料水中の金属イオンは容器や懸濁物へ吸着したり、自体が沈澱生成反応を起こしたりして濃度変化を生ずる場合が少なくないことは良く知られており、この様な原因から生ずる分析値の信頼性の低下も現在の水質試験法の問題点の一つである。

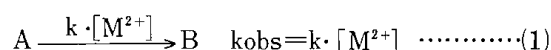
これらの問題解決のための努力は従来より行われている。たとえば「分析法の簡易化」と云ったテーマは研究発表会において良く取り上げられる討論主題であるが現在までには決定的な方法は見出されていない。

著者らは、第1章および第2章で述べた錯体の生成反応および配位子置換反応の速度論的研究結果の一応用として金属イオン相互間に存在する反応速度の差を利用することにより分析操作を大幅に簡略化できることに気付き、昭和49年度から研究を開始した。

以下この研究の沿革と概略を述べる。

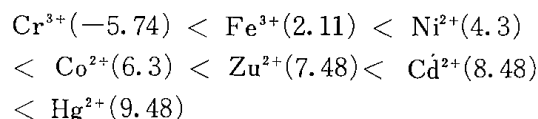
反応速度を利用する分析法はa)接触反応を利用する方法とb)非接触反応による方法の2種に大別される。a)法は(1)式に示す様に、ある種の反応に金属イオンが触媒効果を持ち、反応速度が金属イオン濃度に依存する場合、反応速度の大小を測定

して金属イオン濃度を知る方法である。この方法は、感度は極めて高いが間接法であるため再現性が低く誤差が大きい欠点を持ち、さらに全ての金属イオンが触媒効果を有するわけではないのでこの方法を適用できる金属イオンに限られる。



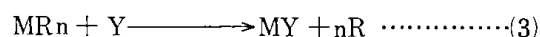
b)法は通常吸光光度法において用いられる錯体生成反応や錯体の配位子置換反応の速度が金属イオンにより相異があることを利用して分別定量する方法である。

たとえば、第1章で述べた様に一般に金属イオンの錯体生成反応の速度は金属イオンの水和水分子の解離速度に律速され、(2)に示す様にこの速度は金属イオンについて固有であるから、この速度の差を利用して金属イオンを分別定量することができる。



括弧内：log 解離速度定数， $\text{sec}^{-1} \cdots \cdots (2)$

また、金属イオンを比色試薬と反応させて有色の錯体としEDTAあるいはCyDTAなどのポリアミノカルボン酸類と配位子置換反応((3)式)を行わせる時にも金属イオンにより反応速度に差がありこれを利用して分別定量が可能である。



この様にb)法は金属イオンの錯体生成反応を利用する場合および配位子置換反応による場合を問わず、通常の吸光光度定量を粗害している分離操作やマスキング操作を大幅に省略することができ、極めて迅速に金属イオンを定量できる分析法が得られる。また場合によっては一度に2～3元素の同時定量ができる利点も合せもつ。本章ではb)法による分析法として金属イオンの配位子置換反応の速度差を利用する分析法の研究結果を述べる。

第2節の亜鉛とカドミウムの速度論的定量法は

試料中の金属イオンを2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(TAC)の錯体としてクロロホルムに抽出し、この溶液とtrans-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸(CyDTA)の水溶液とを振りまぜて配位子置換反応を行わせ、クロロホルム相中の金属イオンを水相中に逆抽出させる時、亜鉛とカドミウムに反応速度の差があることを利用して亜鉛とカドミウムを同時に定量する方法を検討したものである。

金属イオンに対しCyDTAが大過剰の場合の反応速度式は(4)式で示され、 $\text{pH}:9.48, [\text{TAC}]_0:1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ の時の速度定数(k^M)は $k_{cd}=1.8 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$, $k_{zn}=1.6 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ であり両者の間には約10倍の速度差がある。

$$-\frac{d[\text{MR}_2]}{dt} = k_m \frac{[\text{MR}_2]}{[\text{HR}]_0 [\text{H}^+]} \quad \text{.....(4)}$$

この条件でクロロホルム相のTAC錯体の濃度変化にもとづく吸光度の時間変化(E_0-E_t)については(5)式が成立する。

$$(E_0-E_t) = \epsilon_{zn} \cdot [\text{ZnR}_2]_{t=0} \cdot k_{zn} \cdot t + \epsilon_{cd} \cdot [\text{CdR}_2]_{t=0} \quad \text{.....(5)}$$

したがって反応開始後およそ100秒後から生じる吸光度変化の直線部分を時間0に補外することによりカドミウムTAC錯体の全吸光度を、また反応以前の吸光度とカドミウムの吸光度の収支から亜鉛TAC錯体の吸光度を求めそれぞれの定量を行うことができる。

この方法により $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ レベルの亜鉛とカドミウムを±2%以下の誤差で定量できた。

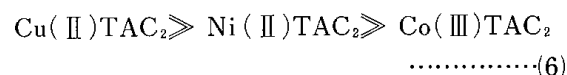
上記の方法は、反応速度の追跡を金属イオンの逆抽出速度を測定して行ったが、連続測定ができないこと、測定時間および測定回数が多いと云う難点があった。

第3節では、より簡便でしかも速い反応の測定ができるストップフロー法(流速停止法)を用いる定量法を検討した。ストップフロー法は反応する化学種をそれぞれ含む2液を瞬時に混合し、反応の進行によって生じる吸光度変化を連続測定するので簡単、迅速かつ正確に反応を追跡できる。ただし混合する2液は互いにまじり合うものでなければならない条件がある。したがって水に難溶な化学種を含む反応を測定する場合には直接この方法を用いることはできない。最近クロロホルムや四塩化炭素などの有害な有機溶媒の使用を避けることを主目的として水に難溶な錯形成剤を界面

活性剤の可溶化作用を利用して水に溶解し、直接金属イオンを含む試料溶液に加えて錯体を生成させ、吸光度定量しようとする分析法の研究が行われている。反応速度を利用する重金属の分析法においてもこの界面活性剤の可溶化作用を用いれば水に難溶な高感度錯形成剤や錯体の反応を見かけ上均一な水溶液として取り扱うことができるのでこれらの反応をストップフロー法で追跡できる。

第3節では2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(TAC)の錯体を非イオン性界面活性剤を用いて水に溶解しエチレンジアミンテトラ酢酸との配位子置換反応の速度をストップフロー法により測定し複数の金属イオンを同時に定量する方法を検討した。

界面活性剤Tweeen #20の水溶液中で $\text{pH}:6.76$ においてTACと錯体を生成する金属イオンは銅(II)、ニッケル(II)およびコバルト(II)である。これらのTAC錯体とエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)との配位子置換反応速度はコバルトの2価錯体を3価の錯体とすると(6)に示す通りで金属イオン間の速度差は極めて大きく、容易にこの3成分を同時定量することができた。



しかも2価の亜鉛、カドミウム、鉛、マンガン、水銀、鉄、3価のクロム、鉄、アルミニウムは共存しても分析値に影響を与えないので、分離操作やマスキング操作を必要としないので分析操作は極めて簡単に迅速に定量ができる優れた分析法である。

これまでにを行った反応速度の差を利用する分析法の研究から得られた知見は多い。第1にこの分析法で用いる化学反応としては配位子置換反応が他の反応たとえば錯体生成反応などに比較して有利であることが推定できたことである。測定する反応は早過ぎると測定がむずかしく、しかも測定誤差が大きくなり、遅過ぎる時は迅速な定量法が得られない。配位子置換反応は金属イオンとあらかじめ錯体を形成させる錯形成剤とこの錯体と配位子置換を行わせる錯形成剤の選択と組合せにより反応速度を測定に都合の良い速さに制御できるので各種の金属イオンの定量法をこの方法により設計する場合極めて有利な反応である。またこの反応は陰イオンの影響を受けにくいことも実用分

析法にするうえで大きな利点である。

次に水に難溶な錯体や錯形成剤を界面活性剤を用いて水に溶解する方法を導入することにより、従来は抽出吸光光度定量用として用いられた試薬、多くの高感度分析試薬を用いて速度論的分析法を設計し得る様になったことも大きな成果であった。

これまでに述べて来た反応速度の差を利用する

重金属の分析法はいくつかの優れた特徴を持ち、今後の発展性についても明るい見通しが得られたのを機会に昭和53年度以降4年間にわたり国立機関公害防止等試験研究費による特別研究として研究の促進をはかることが認められた。今後、反応速度差を利用した新しい水質計測技術の確立のため一層努力する所存である。

3・2 亜鉛(Ⅱ)とカドミウム(Ⅱ)の速度論的同時定量法

原口 謙策・伊藤 三郎

亜鉛(Ⅱ)及びカドミウム(Ⅱ)の2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(TAC)キレートクロロホルム溶液からCyDTA水溶液に逆抽出する反応機構を調べるとともに逆抽出速度の差を利用した亜鉛(Ⅱ)とカドミウム(Ⅱ)の同時吸光光度定量を試みた。逆抽出反応はTACキレート及び水素イオンに関して1次、遊離TACに関して-1次、CyDTAに関しては0次であった。pH 9.18, 遊離TAC $4.8 \times 10^{-4} \text{M}$, $\mu = 0.15$ 及び 20°C における条件速度定数は亜鉛(Ⅱ), カドミウム(Ⅱ)の場合についてそれぞれ 1.8×10^{-3} 及び $1.6 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ で、速度の差を利用した補外法による亜鉛(Ⅱ), カドミウム(Ⅱ)それぞれ $(1 \sim 10) \times 10^{-6} \text{M}$ の混合物の同時定量が可能であった。ニッケル, コバルト(Ⅱ), 銅, 水銀(Ⅱ)の妨害はあらかじめpH 7.1で抽出分離して除いた。鉄(Ⅱ, Ⅲ), マンガン, クロム(Ⅲ)及びアルミニウムは妨害しない。

1. 緒 言

ピリジル-あるいはチアゾリルアゾナフトール型のアゾ化合物が高感度比色試薬として多数開発されているが^{1)~4)}, それらは選択性が不十分なためマスキングなど煩雑な分離操作を必要とすることが多い。このような場合反応速度の差を利用すれば比較的容易に同時定量が可能となることがある⁵⁾⁶⁾。2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(以下TACと略記)も多くの金属イオンとキレートを生成する⁷⁾。特に亜鉛(Ⅱ)とカドミウム(Ⅱ)は同じ波長に最大吸収をもつキレートを生成し、その生成定数も同じ程度である⁸⁾。

先に著者らは有機相に抽出されたキレートを水溶性のキレート生成する他の配位子を用いて逆抽出するという二相間にわたる配位子置換反応の速度論的研究を行った⁹⁾¹⁰⁾。本報ではこの手法によって亜鉛(Ⅱ)のTACキレートをクロロホルム溶液から *trans*-1,2-シクロヘキサジアミンテトラ酢酸(以下CyDTAと略記)水溶液へ逆抽出する反応機構を調べるとともに、反応速度にかなりの差があることを利用して煩雑な分離操作を必要としない亜鉛(Ⅱ)とカドミウム(Ⅱ)の同時定量法について基礎的な研究を行ったので報告する。

2. 実 験

2・1 試 薬

金属イオン標準溶液：高純度亜鉛あるいはカドミウム(純度99.99%以上)を適当な前処理¹¹⁾後、精ひょうして特級過塩素酸に溶解してそれぞれ 10^{-2}M とした。実験にはこれらの溶液を適当に希釈して用いた。

TACクロロホルム溶液：TACは同仁薬化学研究所で特に精製した高純度品を使用し、実験直前に蒸留精製したクロロホルムに溶解し 10^{-3}M 溶液を調製し、クロロホルムで適当に希釈して用いた。

CyDTA溶液：市販の遊離アミンを含まないCyDTA(同仁薬化学製)を水溶液から1回再結晶して精製したものを水に溶解して 10^{-3}M に調製した。濃度は亜鉛(Ⅱ)標準液でBTを指示薬とするキレート滴定法¹²⁾によって決定し、必要に応じて希釈して用いた。

その他の試薬：エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA), エチレングリコールビス(2-アミノエーテル)テトラ酢酸(EGTA), エチレンジアミンジ酢酸(EDDA), ニトリロトリ酢酸(NTA)はCyDTAに準じて調製した。イオン強度を保つために用い

た過塩素酸ナトリウム, pH 緩衝剤として用いたホウ酸ナトリウムはそれぞれ市販特級品をそのまま使用した。溶液調製に用いた水はイオン交換水をさらに石英製2段蒸留装置で蒸留したものを用いた。

2・2 装 置

反応容器として100mlの外筒つき分液漏斗を用いた。Haake NBS型恒温水循環装置を用いて分液漏斗の外筒に恒温水を循環させて反応温度を一定に保った。振り混ぜ操作にはイワキ KM 式シェーカーを用いた。吸光度の測定には日立 139 型分光光度計に光路長 10mm の石英セルを使用し, pH の測定には Beckman Expandomatic SS-2 型 pH メーターを使用した。

2・3 実験操作

逆抽出速度の測定には分液漏斗 5 本を用い, 一定時間ごとに 1 本ずつ有機相の TAC キレート濃度の時間変化を求めて速度を求めた。TAC キレートのクロロホルム溶液 10ml と所定濃度の CyDTA あるいは他のアミノポリカルボン酸の水溶液 10ml とを一定時間振り混ぜた後, 1 分間静置して二相を分離し, 有機相をビーカーに採り, 無水硫酸ナトリウム 1.0g を加え更に脱水したものの 600nm における吸光度から有機相に残存する TAC キレートの濃度を決定した。なお無水硫酸ナトリウムの添加は吸光度に影響を与えないことを確認した。

振り混ぜの速度が約 340 回/min 以上では逆抽出速度は一定となり, 物質移動などの影響を考慮する必要のないことを予備実験で確認したので実験では振り混ぜの速度を 360 回/min とした。また実験の時間範囲では振り混ぜ操作を行わない限り逆抽出は起こらないことを確認した。

亜鉛(II)あるいはカドミウム(II)の TAC キレートのクロロホルム溶液は亜鉛(II)あるいはカドミウム(II)の水溶液と TAC のクロロホルム溶液とを pH 9.18 で約 30 分振り混ぜて抽出したものをを用いた。キレート濃度はそれぞれ約 $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$, 金属と結合していない遊離の TAC 濃度は $4.8 \times 10^{-4} \text{M}$ である。同時定量操作に用いるサンプルはこれら二つの溶液を適当に混合して調製した。

CyDTA あるいは他のアミノポリカルボン酸水溶液は $2 \times 10^{-2} \text{M}$ ホウ酸塩緩衝剤で pH を規定し, イオン強度は過塩素酸ナトリウムで $\mu = 0.15$ に調整した。

逆抽出速度に及ぼす温度の影響は大きいと思われるので, 実験の温度は厳密に $(20 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ で行った。なお水相及び有機相となる両溶液ともあらかじめ $(20 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ の恒温水そうに浸し一定温度

としたものを用いた。

3. 結果と考察

3・1 抽出挙動と吸収スペクトル

亜鉛(II)及びカドミウム(II)の TAC キレートはそれぞれ pH 約 8.2~10.00 及び約 8.7~10.2 で抽出されその吸収スペクトルはほとんど同じで 600nm に吸収極大をもつ。600nm における見掛けのモル吸光係数は亜鉛(II)及びカドミウム(II)についてそれぞれ 3.36×10^4 及び 3.67×10^4 であった。

なお, 実験では抽出の pH は緩衝液を用いて約 9.2 としたが, 実用的には 8.7~10 でよく, 又抽出時間も 30 分間は必要なく, 約 5 分間で十分と思われる。

3・2 逆抽出反応

亜鉛(II)及びカドミウム(II)の TAC キレート(ML_2)の CyDTA (Y') による逆抽出速度についてまず調べた。2・3 の操作に従って逆抽出速度を調べた結果の例を図 1 に示す。このことからカドミウム(II)の場合のほうが亜鉛(II)の場合よりも逆抽出速度が大きいことが分かる。

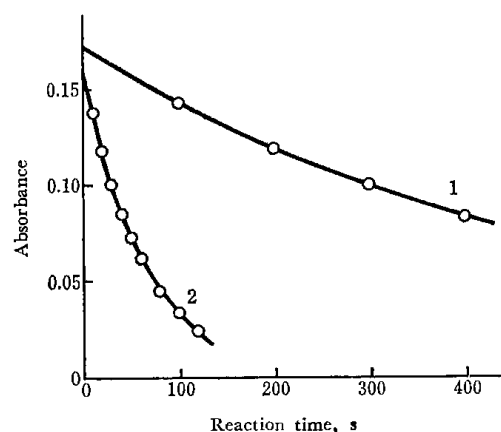


図 1 Back extraction of TAC chelates with CyDTA as a function of reaction time

1: $[\text{ZnL}_2] : 5.0 \times 10^{-6} \text{M}$; 2: $[\text{CdL}_2] : 4.7 \times 10^{-6} \text{M}$;
 $[\text{TAC}] : 4.8 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{CyDTA}] : 8.0 \times 10^{-5} \text{M}$; pH :
 9.18; $\mu : 0.15$; Temp. : 20°C

有機相の ML_2 に対して水相の Y' が過剰の条件下では, $\ln[\text{ML}_2]_0/[\text{ML}_2]_t$ を時間 t に対してプロットすると亜鉛(II)の場合もカドミウム(II)の場合も原点を通る直線が得られ, 有機相の ML_2 に関して 1 次反応として取り扱うことができ, 速度式は式 (1) で示される。

$$-\frac{d[\text{ML}_2]}{dt} = k'_M[\text{ML}_2] \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで $[\text{ML}_2]$ は有機相の亜鉛(II)あるいはカド

ミウム(II)のTACキレート濃度であり、 k_M は逆抽出反応の条件速度定数である。

有機相の ML_2 の初濃度 $1.0 \times 10^{-5} M$ 、遊離のTAC濃度 $4.8 \times 10^{-3} M$ 、水相のCyDTA濃度 $8 \times 10^{-5} M$ 、pH 9.18、イオン強度 $\mu = 0.15$ 及び温度 $20^\circ C$ における条件速度定数として亜鉛(II)及びカドミウム(II)の場合についてそれぞれ、 $k_{Zn} = 1.8 \times 10^{-3} s^{-1}$ 、及び $k_{Cd} = 1.6 \times 10^{-2} s^{-1}$ が得られた。他のアミノポリカルボン酸による逆抽出の場合も CyDTA と同様の結果を得、その条件速度定数は 表1 に示すとおりである。CyDTA, EDTA, 及び EGTA はほぼ同じ速度定数を与えるが, EDDA, NTA の場合はカドミウム(II)-TAC キレートに対する速度定数が小さく、これらは本法による亜鉛(II)とカドミウム(II)の同時定量には適さない。

CyDTA を用いる逆抽出について条件速度定数に影響を与える因子のうち、有機相の遊離の TAC

表1 Conditional rate constants of back extraction of TAC chelates of Zn(II) and Cd(II)

Y	$k_{Zn} \times 10^3 (s^{-1})$	$k_{Cd} \times 10^2 (s^{-1})$
CyDTA	1.8	1.6
EDTA	1.5	1.1
EGTA	1.1	1.0
EDDA	1.5	0.37
NTA	1.1	0.89

[TAC]: $4.8 \times 10^{-4} M$; [Y]: $1.0 \times 10^{-5} M$ ([CyDTA]: $8.0 \times 10^{-5} M$); pH: 9.18; $\mu = 0.15$; Temp.: $20^\circ C$

濃度、水相の水素イオン濃度及び CyDTA 濃度の影響について調べた結果を対数プロットでそれぞれ 図2, 3, 4 に示す。直線の傾きは 図2 において亜鉛(II)及びカドミウム(II)についてそれぞれ -0.83 及び -0.91 , 図3 においてはそれぞれ -1.13 及び -1.11 となりいずれも -1 に近い値を示した。また 図4 では両者とも傾きは0であった。従って逆抽出反応は亜鉛(II)の場合もカドミウム(II)の場合も、有機相の TAC 及び水相の水素イオンに関してそれぞれほぼ -1 次および 1 次であり、CyDTA は過剰な限り速度には影響を与えないことが分かる。以上のことから逆抽出速度は(2)式で表現できる。 k_M は速度定数である。

$$-\frac{d[ML_2]}{dt} = k_M \frac{[ML_2][H^+]}{[HL]_0} \dots\dots\dots (2)$$

3・3 亜鉛(II)とカドミウム(II)の同時定量

3・2によって亜鉛(II)及びカドミウム(II)の TAC キレートをクロロホルム相から CyDTA を用いて

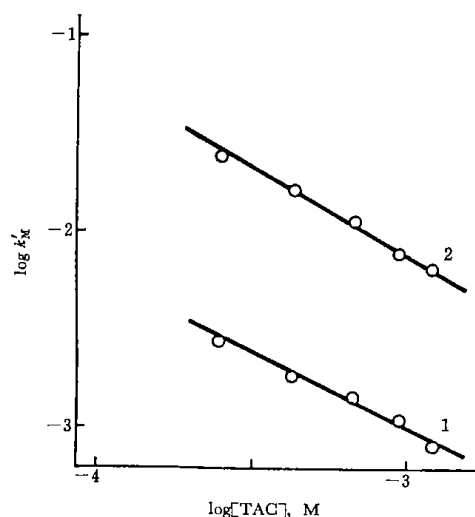


図2 Relation between conditional rate constant, k_M , and free TAC concentration

1: Zn(II) system; 2: Cd(II) system; [CyDTA]: $8.0 \times 10^{-5} M$; pH: 9.18; $\mu = 0.15$; Temp.: $20^\circ C$

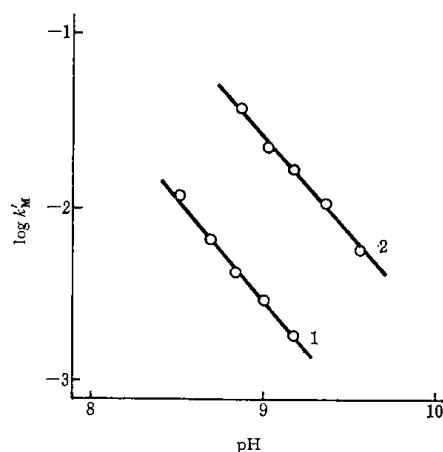


図3 Relation between conditional rate constant, k_M , and pH

1: Zn(II) system; 2: Cd(II) system; [TAC]: $4.8 \times 10^{-4} M$; [CyDTA]: $8.0 \times 10^{-5} M$; $\mu = 0.15$; Temp.: $20^\circ C$

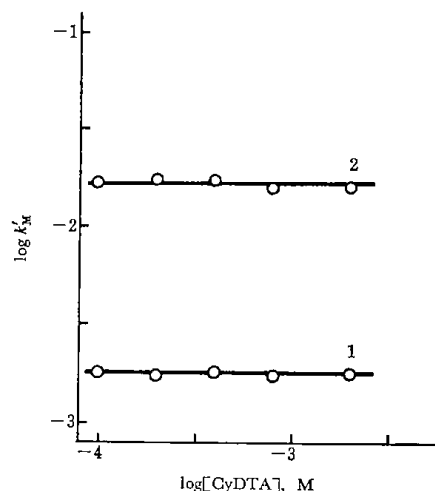


図4 Relation between conditional rate constant, k_M , and CyDTA concentration

1: Zn(II) system; 2: Cd(II) system; [TAC]: $4.8 \times 10^{-4} M$; pH: 9.18; $\mu = 0.15$; Temp.: $20^\circ C$

水相に逆抽出する速度にはかなりの差があり、またそれらの反応速度は水相の pH と有機相の TAC 濃度とを一定にすれば亜鉛(II)あるいはカドミウム(II)キレート初濃度に比例することが分かったので、このことを両イオンの同時定量に利用した。

亜鉛(II)及びカドミウム(II)の TAC キレートが互いに逆抽出速度に影響を与えず、また吸光度の加成性が成立するとすれば式(3)が成立する。

$$(E_0 - E_t) = \varepsilon_{zn} \cdot l \cdot [ZnL_2]_{t=0} (1 - e^{-k'_{zn} \cdot t}) + \varepsilon_{cd} \cdot l \cdot [CdL_2]_{t=0} (1 - e^{-k'_{cd} \cdot t}) \dots \dots \dots (3)$$

ここで E_0 , E_t は逆抽出の振り混ぜ時間 0 及び t 後の有機相の吸光度, ε_{zn} , ε_{cd} は ZnL_2 及び CdL_2 のモル吸光係数で l は光路長である。 $k'_{cd} \gg k'_{zn}$ である場合はいわゆる補外法¹³⁾¹⁴⁾が応用できる。すなわち $k'_{cd} \times t$ 項が十分大(すなわち $e^{-k'_{cd} \cdot t} \approx 0$)でしかも $k'_{zn} \cdot t$ が小さい(すなわち $e^{-k'_{zn} \cdot t} \approx 1 - k'_{zn} \cdot t$) のような時間範囲では式(3)は式(4)に書き換えることができる。

$$(E_0 - E_t) = \varepsilon_{zn} \cdot l \cdot [ZnL_2]_{t=0} \cdot k'_{zn} \cdot t + \varepsilon_{cd} \cdot l \cdot [CdL_2]_{t=0} \dots \dots \dots (4)$$

従って $(E_0 - E_t) \sim t$ プロットの直線部分を $t = 0$ に補外することによって $[CdL_2]_{t=0}$ を決定することができ、 $[ZnL_2]_{t=0}$ は吸光度の収支計算から求めることができる。

亜鉛(II)とカドミウム(II)の TAC キレートの混合物を 2・3 に従い逆抽出操作を行い、有機相の吸光度の時間変化を調べ、補外法によって亜鉛(II)及びカドミウム(II)の同時定量を行った。図 5 は

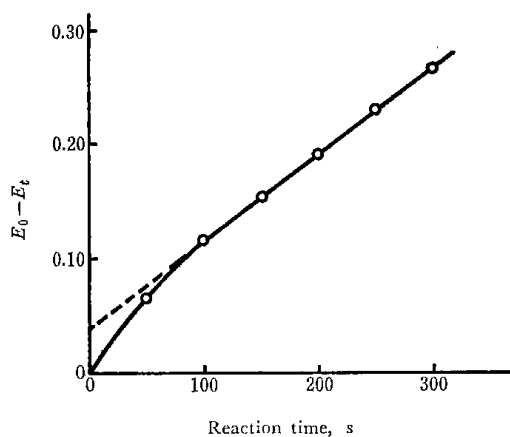


図 5 Typical sample of $(E_0 - E_t)$ as a function of reaction time according to eqn. (4)

ZnL_2 : $9.54 \times 10^{-6} M$; CdL_2 : $0.99 \times 10^{-6} M$; [TAC] : $4.8 \times 10^{-4} M$; [CyDTA] : $8.0 \times 10^{-5} M$; pH : 9.18, μ : 0.15; Temp. : $20^\circ C$

その典型的な例である。亜鉛(II)とカドミウム(II)の混合比を種々変えて同時定量を行った結果を Table 2 に示す。亜鉛(II)濃度の特に低い場合には誤差がやや大きかった。

表 2 Simultaneous determination of Zn(II) and Cd(II) in their mixtures

Zn(II) taken ($\times 10^{-6} M$)	Zn(II) found ($\times 10^{-6} M$)	Error (%)	Cd(II) taken ($\times 10^{-6} M$)	Cd(II) found ($\times 10^{-6} M$)	Error (%)
9.54	9.54	0	0.99	1.00	+1.0
7.42	7.36	-0.8	2.97	3.02	+1.7
5.30	5.18	-2.3	4.95	5.06	+2.2
3.18	3.18	0	6.93	6.93	0
1.01	1.20	+18.8	8.49	8.32	-2.0

3・4 共存イオンの影響

pH 9.18 で TAC のクロロホルム溶液に抽出される他の金属としてはニッケル(II), コバルト(II), 銅(II), 水銀(II)などで、これらが存在するとそのままでは妨害することになるが、これらは亜鉛(II)及びカドミウム(II)の抽出されない低い pH でも抽出されるのであらかじめ分離できる。一例として亜鉛(II) 69.3 μg あるいはカドミウム(II) 111 μg に対してニッケル 329 μg , コバルト(II) 321 μg , 銅(II) 362 μg 及び水銀(II) 1020 μg が共存するとき、pH 7.1 で TAC により抽出分離できこれらの影響を除くことができた。又鉄(II) 295 μg , 鉄(III) 281 μg , マンガン(II) (275 μg , クロム(III) 260 μg 及びアルミニウム(III) 142 μg が共存しても pH 9.18 では抽出されず影響を与えなかった。

本報では共存の度合いが大きく共存量も多いと考えられる上記 9 種の金属イオンのみについて調べたが、これら以外に強い影響を与えるイオンが見いだされた場合、あるいはこれら 9 種のうちでも共存量のはるかに大きい場合は妨害イオンのマスキングなどの分離操作の必要が生ずる可能性がある。

4. 結 言

亜鉛(II)及びカドミウム(II)の TAC キレートをクロロホルム溶液から CyDTA 水溶液に逆抽出する反応機構を明らかにするとともに、逆抽出速度の差を利用した亜鉛(II)とカドミウム(II)の同時定量法を提案した。

本法は煩雑な分離操作を必要とせず、簡便でかつ迅速性も高いが、実験中の pH, TAC 濃度, イオン強度及び温度が反応速度に影響するのでこれ

らを一定に保つことが大切である。

本法を実用分析法として用いる場合は、共存イオンの影響について更に検討する必要があるが、又反応速度に強く影響を与える因子が存在することも想定される。このような点については更に抽出平衡、及び逆抽出速度のデータの集積が必要と考える。

(1973年7月26日、第34回分析化学討論会で講演)

文 献

- 1) R. G. Anderson, G. Nickless : *Analyst* (London), **92**, 207 (1967).
- 2) 川瀬 晃 : ドータイトニュースレター, **16**(1), 2 (1968).
- 3) 和田弘子 : 本誌, **21**, 543(1972).
- 4) S. Shibata : "Chelates in Analytical Chemistry", Edited by H. A. Flaschka, A. J. Barnard, Jr., Vol. 4, p. 1 (1973), (Dekker, New York).
- 5) M. Tanaka, S. Funahashi, K. Shirai : *Anal. Chim. Acta*, **39**, 437(1967).
- 6) 四ッ柳隆夫, 山下隆二, 青村和夫 : 本誌, **19**, 981(1970).
- 7) 川瀬 晃 : 同上, **11**, 621(1962).
- 8) 川瀬 晃 : 同上, **13**, 553(1964).
- 9) 原口謙策, 伊藤三郎 : 日化会誌, **1972**, 2082
- 10) K. Haraguchi, K. Yamada, S. Ito : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1611(1974).
- 11) 上野景平 : "キレート滴定法", p. 232(1973). (南江堂).
- 12) 上野景平 : 同上, p. 283.
- 13) H. B. Mark, Jr., C. A. Reznitz : "Kinetics in Analytical Chemistry", p. 99(1968), (Interscience Publishers, New York).
- 14) 田中元治, 舟橋重信 : 本誌, **18**, 1149(1969).

Kinetic method for simultaneous determination of zinc(II) and cadmium(II).

Kensaku HARAGUCHI and Saburo ITO (Government Industrial Development Laboratory Hokkaido, Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

The kinetics of back extraction have been studied on 2-(2-thiazolylazo)-4-methylphenol (TAC) chelates of zinc(II) and cadmium(II) from chloroform solution into aqueous CyDTA solution. The spectrophotometric determination of Zn(II) and Cd(II) in their mixtures was made simultaneously by the aid of the difference in the rate of back extraction. TAC chelates of Zn(II) and Cd(II) were extracted at pH 8.2~10.0 and 8.7~10.2, respectively. These chelates showed their absorption maximum at 600 nm, and molar absorptivities at this wavelength were 3.36×10^4 for Zn(II) chelate and 3.67×10^4 for Cd(II) chelate. The rate of the back extraction of Zn(II) chelate was much lower than that of Cd(II) chelate. The conditional rate constants for Zn(II) and Cd(II) chelates were 1.8×10^{-3} and $1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively at pH 9.18, free TAC concentration of $4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0.15$ and 20°C . The back extraction reactions were of first order with respect to Zn(II) or Cd(II) chelate and hydrogen ion, and inversely-first order with respect to free TAC. The concentration of CyDTA had no effect on the reactions so far as CyDTA was in excess of TAC chelates. Linear extrapolation method was applied to the analysis of the mixtures of Zn(II) and Cd(II) based on the following equation;

$$(E_0 - E_t) = \varepsilon_{\text{Zn}} \cdot l \cdot [\text{ZnL}_2] k'_{\text{Zn}} \cdot t + \varepsilon_{\text{Cd}} \cdot l \cdot [\text{CdL}_2]$$

where E_0, E_t are the absorbance of the organic phase at reaction time 0 and t , $\varepsilon_{\text{Zn}}, \varepsilon_{\text{Cd}}$ are the molar absorptivities of Zn(II) and Cd(II) chelates of TAC, l is the length of light pass and k'_{Zn} is the conditional rate constant for Zn(II) chelate. The interferences of Ni(II), Co(II), Cu(II), and Hg(II) were eliminated by preliminary extraction with TAC at pH 7.1. Fe(II,III), Mn(II), Cr(III) and Al(III) had no interference.

(Received Dec. 24, 1974)

Keywords

Back extraction rate difference
Cadmium
CyDTA

TAC [2-(2-thiazolylazo-4-methylphenol)]
Zinc

(分析化学, 24, 405(1975))

3・3 銅(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)及びコバルト(Ⅱ)の速度論的同時定量法

伊藤 三郎・原口 謙策・中川 孝一・山田 勝利

銅(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)及びコバルト(Ⅱ)の速度論的同時定量法を検討した。これら金属イオンの2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(TAC)の錯体とEDTAの配位子置換反応の速度をストップドフロー法により測定し定量を行った。これら金属イオンのTAC錯体は水に難溶で、水に可溶の、EDTAとの反応を直接ストップドフロー法で追跡できないが、非イオン性界面活性剤Tween#20による錯体の可溶化法により解決した。コバルト-TAC錯体を3価の錯体とすると、配位子置換反応の速度は銅(Ⅱ)>ニッケル(Ⅱ)>コバルト(Ⅲ)であり、ニッケル-TAC錯体の反応速度を測定することにより、3者が(6~70) $\mu\text{g}/50\text{cm}^3$ 共存する試料を $\pm 4\%$ 以内の誤差で分別定量できた。亜鉛(Ⅱ)、カドミウム(Ⅱ)、鉛(Ⅱ)、マンガン(Ⅱ)、クロム(Ⅲ)、鉄(Ⅱ,Ⅲ)、水銀(Ⅱ)は影響せず、硫酸イオン、酢酸イオンなどの陰イオンも影響しない。

1. 緒 言

反応速度を利用する金属イオンの分析法は、分析試薬と複数の金属イオンがほぼ同じ波長に吸収を持つ錯体を生成する場合、これらの金属イオンを分離操作やマスキング操作を加えずに同時に分別して定量できるという従来の平衡状態における分析法にはない特徴を持つ方法として注目され、幾つかの基礎的研究がある^{1)~4)}。

反応速度の測定法には各種の方法がある。分析法に用いる方法としてはそれぞれ反応する化学種を含む2液を瞬時に混合した後吸光度の時間変化を測定するいわゆるストップドフロー法が適当と思われるが、この方法は水に難溶な分析試薬を使用する系や分析試薬が水に可溶でも生成する錯体が水に難溶で沈澱を生成する反応系にはそのまま適用することはできない。従って、反応速度測定に基づく分析法は試薬自体及び生成する錯体とともに水に可溶である4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール(PAR)のような分析試薬を用いる場合に限定されてきた^{1)~3)}。

水に難溶な化学種を含む反応を用いる速度論的分析法として、あらかじめ金属イオンを錯形成剤を含む有機溶媒に抽出した後ポリアミノカルボン酸の水溶液と振り混ぜて配位子置換反応を行わせ、水相へ金属イオンを逆抽出する速度を利用する方法を先に提案した⁴⁾。この方法では溶媒抽出吸光度法に用いられる多くの分析試薬の使用が可能であるが、吸光度変化の連続測定が困難で一定時間ごとに数回測定を行わなければならないため、分析操作が幾分煩雑で所要時間も長い欠点がある。

近年、クロロホルムや四塩化炭素など有害な溶媒の使用を避けることを主目的として、水に難溶な分析試薬を界面活性剤水溶液に溶解し、直接金属イオンを含む試料溶液に加えて錯体を生成させ吸光度定量する方法の研究が行われている^{5)~10)}。この手法は水に難溶な化学種を含む反応系を見掛け上均一系として取り扱うことを可能とし、水に難溶な分析試薬をストップドフロー法を用いる速度論的分析法に使用することを可能にすると考えられる。

本報においては、錯形成剤及び生成する錯体とともに水に難溶な2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール(TAC)と銅(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)及びコバルト(Ⅱ)の錯体を非イオン性界面活性剤を用いて水に溶解し直接EDTA水溶液と混合し、生ずる配位子置換反応の速度をストップドフロー法により測定することにより上記3元素を同時に分別定量する速度論的分析法について検討した。その結果簡単な分析操作で複数成分を同時に定量できる点で在来法にはない優れた分析法を見いだしたので報告する。

2. 試薬と装置

2・1 試 薬

界面活性剤：東京化成製非イオン性界面活性剤Tween #20 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate)を用いた。

TAC 溶液：同仁薬化学製ドータイト TAC を Tween #20 の水溶液に溶解して調製した。

金属イオン標準液：銅(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)及びコバルト(Ⅱ)の硝酸塩を水に溶解し、 $10^{-2}\text{mol dm}^{-3}$

の原液をつくった。濃度は EDTA によるキレート滴定法で定め、実験にはこの原液を希釈して用いた。

エチレンジアミン四酢酸(EDTA)溶液：市販の EDTA をそのまま水に溶解した。この溶液の pH は濃度が $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ になるように加えたリン酸塩緩衝剤により 6.76 とし、イオン強度は過塩素酸ナトリウムを必要量加えて $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。EDTA の濃度は亜鉛(II)標準液を用い BT を指示薬とするキレート滴定法で定めた。

pH 緩衝溶液：特級リン酸二水素ナトリウム及びリン酸水素二ナトリウムを水に溶解して $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ の溶液をつくりこの 2 液を混合して pH 緩衝溶液を調製した。

その他の試薬：酸化剤として用いた過硫酸アンモニウム、イオン強度の調節に用いた過塩素酸ナトリウムは市販の特級品を用いた。溶液の調製に用いた水はイオン交換水を更に石英製 2 段蒸留装置で蒸留して用いた。

2・2 装 置

反応速度測定装置：ユニオン技研製 MX-7-01 型分光光度計用試料混合装置とベックマン DBG 型分光光度計及び理研電子製 F-42C 型 X-Y レコーダーを用いて反応の吸光度変化を追跡した。試料混合装置にはエコーハーケ FE 型循環恒温槽を接続し試料温度を 25.0°C に保った。この装置は反応半減期が 2 秒程度より遅い反応の測定に使用できる。さらに短い反応半減期の測定には 1 ms の反応半減期の反応が追跡可能なユニオン技研製 RA-1300 型ラピッドスキンストップドフロー装置を使用した。

pH は東亜電波製 HM-20B 型 pH メーターを用いて測定した。

3. 実験及び結果の考察

3・1 反応半減期、最大吸収波長及びモル吸光係数

配位子置換反応の速度差を利用する銅(II)、ニッケル(II)及びコバルト(II)の分別同時定量の可能性を調べるため、これら金属イオンの TAC 錯体と EDTA との反応の反応の半減期を測定した。実験は金属イオンを含む溶液に TAC 溶液を加え pH を 6.76 に調節して TAC 錯体を生成させた溶液と EDTA 溶液をストップドフロー装置で混合し、吸光度変化から反応半減期を求めた。3 価のコバルト-TAC 錯体は 2 価の錯体を生成させた後に過硫

酸アンモニウムを 0.5 mg cm^{-3} になるよう加えて生成させた。界面活性剤の濃度は EDTA 溶液と混合する直前の溶液において 25 mg cm^{-3} とした。

測定した反応半減期、錯体の極大吸収波長、及び 610 nm におけるモル吸光係数を 表 1 に示す。銅(II) TAC 錯体と EDTA の反応は極めて速く、正確な反応半減期の測定ができなかった。

表 1 Reaction rates, wavelength of absorption maximum of TAC chelates and molar absorbance at 610 nm

Metal	Half lift	λ_{max}	ϵ (610nm)
Ni ²⁺	15s	610	5.5×10^4
Cu ²⁺	< 1ms	600	1.7×10^4
Co ²⁺	1s	575	8.4×10^3
Co ³⁺	4h	670	9.3×10^3

Experimental condition—[M] : $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, [TAC] : $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, [EDTA] : $1.89 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, [phosphatebuffer] : $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, Temperature : 25°C ; $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

3・2 コバルト(II)-TAC 錯体の酸化

コバルト(II)錯体の酸化条件を酸化に伴う 590 nm から 680 nm への極大吸収波長の変化に起因する 610 nm の吸光度変化を測定して調べた(図 1)。この酸化反応は遅い反応であって 0.5 mg cm^{-3} の過硫酸アンモニウム添加量で反応完結に 20 分を要することが分かった。

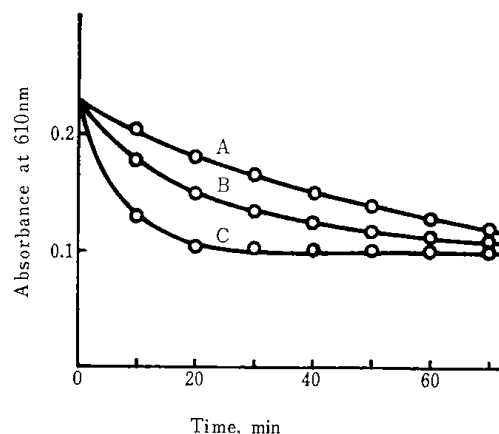


図 1 Rate of oxidation of Co(II)-TAC complex with ammonium persulfate

Co(II) ion : $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; TAC : $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: (A) 0.1 mg cm^{-3} , (B) 0.3 mg cm^{-3} , (C) 0.5 mg cm^{-3} ; Tween #20 : 12.5 mg cm^{-3} ; pH : 6.72; μ : 0.1 mol dm^{-3} ; Temp. : 25°C

3・3 TAC 濃度と反応速度の関係

金属イオンに対して過剰に加える TAC の濃度と反応速度(k_{obs})の関係を調べた。図 2 はニッケル TAC 錯体の EDTA による配位子置換反応の速

度に対し過剰のTACが負の影響を持つことを示す。

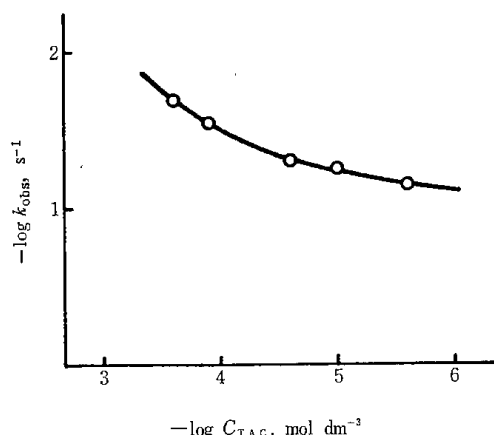


図2 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of Ni(II)-TAC complex with EDTA and TAC concentration

Ni(II) ion: $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; EDTA: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; pH: 6.72; μ : 0.1 mol dm^{-3} ; Temp.: 25°C

なおEDTAがTAC錯体より過剰な条件では、この反応はニッケル-TAC錯体に関する擬一次反応として取り扱うことができ、条件速度定数 k_{obs} は時間 t に対しニッケル-TAC錯体の初濃度と時間 t における濃度比の自然対数値をプロットして得られる直線のこう配から求めた。

銅-TAC錯体の配位子置換速度とTAC濃度の関係は直接調べることができない。銅-TAC錯体の610nmの吸光度とTAC濃度の関係を調べたところTAC濃度とともに吸光度がわずかに増加し、銅-TAC錯体の生成定数が比較的小であることを示唆した。

コバルト(III)-TAC錯体の配位子置換速度に対するTAC濃度の影響を調べたが影響は見られなかった。

3・4 pHと反応速度の関係

ニッケル-TAC錯体の配位子置換速度とpHの関係を調べ、pHの上昇に伴い反応速度が低下するという結果を得た(図3)。コバルト(III)錯体の反応速度に対してはpHは無関係であった。

3・5 EDTA濃度と反応速度の関係

EDTA濃度と速度の関係を調べた。EDTA濃度が $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ まではEDTA濃度の増加に伴い反応速度はほぼ1次の関係で増加するが、

EDTA濃度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上ではEDTA濃度と無関係で一定となる傾向を示した(図4)。

コバルト(III)-TAC錯体の反応速度のEDTA濃度依存性は極めて小でほぼ無関係であった。

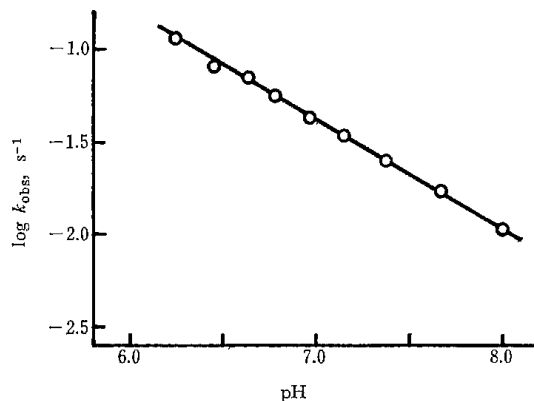


図3 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of Ni(II)-TAC complex with EDTA and pH

Ni(II) ion: $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; TAC: $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; EDTA: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; Tween#20: 5 mg cm^{-3} ; μ : 0.1 mol dm^{-3} ; Temp.: 25°C

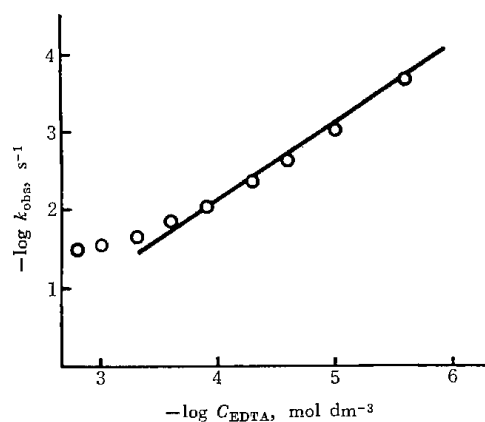


図4 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of Ni(II)-TAC complex with EDTA and EDTA concentration

Ni(II) ion: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; TAC: $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; Tween#20: 12.5 mg cm^{-3} ; pH: 6.72; μ : 0.1 mol dm^{-3} ; Temp.: 25°C

3・6 界面活性剤の影響

界面活性剤の濃度と反応速度の関係を調べ図5の結果を得た。界面活性剤濃度 10 mg cm^{-3} 以上では反応速度の減少率が小であることから、界面活性剤濃度はEDTA溶液との混合以前のTAC錯体溶液で 25 mg cm^{-3} と定めた。

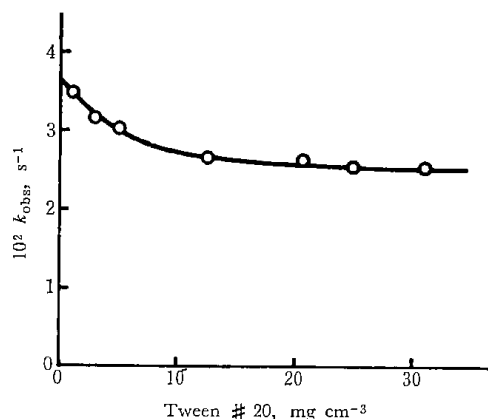


図5 Relation between conditional rate constant of ligand substitution reaction of Ni(II)-TAC complex with EDTA and Tween #20 concentration

Ni(II) ion: 5.6×10^{-6} mol dm $^{-3}$; TAC: 1.3×10^{-5} mol dm $^{-3}$; EDTA: 2.1×10^{-4} mol dm $^{-3}$; pH: 7.30; μ : 0.1 mol dm $^{-3}$; Temp.: 25°C

3・7 定量操作

これまでの実験結果に基づき定量操作を以下のように定めた。銅(II)、ニッケル(II)及びコバルト(II)をそれぞれ70 μ g以下含む試料溶液を100cm 3 メスフラスコに取り1.0 $\times 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$ のTAC溶液(100mg cm $^{-3}$ Tween #20溶液)を25cm 3 加え、さらにリン酸塩pH緩衝溶液(0.1mol dm $^{-3}$)を10cm 3 加えpHを6.76とし、TAC錯体を生成させる。溶液のイオン強度は過塩素酸ナトリウムを加えてEDTA溶液と混合する直前の溶液において0.1mol dm $^{-3}$ となるよう調節する。50mgの過硫酸アンモニウムを添加溶解し20分間静置してコバルト錯体を酸化する。この溶液の液量を100cm 3 とし、ストップフロー装置で1.89 $\times 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$ EDTA溶液(pH: 6.76, μ =0.1mol dm $^{-3}$)と混合して反応を開始させ、610nmにおける吸光度変化を測定記録する。コバルト(II)の定量は反応開始後100秒における吸光度とあらかじめ作成した検量線から行う。ニッケル(II)の定量は反応開始後(2~40)秒の吸光度変化をもとに対数補外法¹¹⁾¹²⁾により行う。銅とニッケルのTAC錯体の配位子置換反応による吸光度変化については下式が成立し、 $k_{obs \cdot Cu} \gg k_{obs \cdot Ni}$ であるから t の大きい範囲では第2項は無視でき、 t に対して $-\log Et$ をプロットして得られる直線を $t=0$ に補外した縦軸の切片から反応開始以前のニッケルTAC錯体の吸光度が得られる。

$$E_t = \epsilon_{Ni} [NiTAC]_t \cdot \exp(-k_{obs \cdot Ni} \cdot t) + \epsilon_{Cu} [CuTAC]_t \cdot \exp(-k_{obs \cdot Cu} \cdot t)$$

銅の定量は錯体溶液とEDTAを含まないpH: 6.76, μ =0.1mol dm $^{-3}$ の水溶液を1:1混合し反応開始以前の全吸光度を求め、先に求めたコバルト及びニッケルTAC錯体の吸光度との差から銅錯体の吸光度を求めて行う。いずれの場合も検量線はベールの法則が成立する。

3・8 合成試料の分析

3種の金属イオンの濃度を種々組み合わせた合成試料を調製し、決定した定量操作に従って定量し表2の結果を得た。定量誤差は $\pm 4\%$ 以内である。

表2 Simultaneous determination of Ni(II), Co(II) and Cu(II) in their mixtures

Taken (μ g/100cm 3)			Found (μ g/100cm 3)			Error (%)		
Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu
65.8	64.2	72.3	66.2	61.7	75.1	0.6	-3.7	3.9
32.9	64.2	67.7	34.0	64.2	66.9	3.3	—	-1.2
16.4	64.2	72.3	16.4	63.6	71.4	—	-0.9	-1.2
6.6	64.2	72.3	6.6	65.4	74.6	—	1.9	0.4
65.8	32.1	67.7	65.5	32.7	69.0	-0.5	1.9	1.9
65.8	16.0	67.7	67.0	16.6	66.4	1.8	3.8	-1.9
65.8	6.4	67.7	66.6	6.2	68.5	1.2	-3.1	1.2
65.8	64.2	33.9	68.0	64.2	33.0	3.3	—	-2.7
65.8	64.2	16.9	65.5	64.8	17.4	-0.5	0.9	3.0
65.8	64.2	6.8	64.6	64.2	7.3	-1.9	—	1.1

3・9 共存イオンの影響

3・8で用いた合成試料に下記の金属イオンを100 μ g共存させ定量値に対する影響を調べた。共存イオンは亜鉛(II)、カドミウム(II)、鉛(II)、マンガン(II)、クロム(III)、鉄(II, III)、水銀(II)である。水銀(II)及び鉄(II)以外の金属イオンはこの条件ではTAC錯体を生成せず、影響を与えなかった。水銀(II)と鉄(II)はTAC錯体を生成するがコバルトの酸化剤として加えた過硫酸アンモニウムにより前者はアンミン錯体を生成するため、後者は酸化分解されやすく20分間で完全に分解されるため、いずれの定量値にも影響しなかった。

硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、塩素イオン、臭素イオン及びヨウ素イオンを前述の合成試料に加えて影響を調べた。加えた濃度はEDTA溶液との混合直前の溶液において 10^{-2} mol dm $^{-3}$ である。結果はいずれの陰イオンも影響を与えなかった。

4. 結 言

配位子置換反応に基づく金属イオンの速度論的同時定量法を提案した。水に難溶性化学種を含む系にはストップフロー法を用いる速度論的定量法は適用できないが、本報では界面活性剤の添加

による可溶化法により解決した。分離操作やマスキング操作を省略できるため分析操作の簡単な速度論的分析法の特徴は本報においても生かした。

反応速度を測定する化学反応としては配位子置換反応以外に錯形成反応も対象としうるが、本報の結果から見て、陰イオンの影響を受け難く、錯形成剤の組み合わせにより分析対象とする金属イオンの選択と反応速度の制御ができる可能性もある配位子置換反応を用いる方法に発展性があると推察される。

(1975年10月、本会第24年会において講演)

文 献

- 1) R. G. Garman, C. N. Reilley: *Anal. Chem.*, **34**, 600(1962).
- 2) M. Tanaka, S. Funahashi, K. Sirai: *Anal.*

Chim. Acta, **39**, 437(1967).

- 3) S. Funahashi, S. Yamada, M. Tanaka: *ibid.*, **56**, 371(1971).
- 4) 原口謙策, 伊藤三郎: 本誌, **24**, 405(1975).
- 5) 堀内芳蔵, 西田 宏: 同上, **17**, 1325(1968).
- 6) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎: 同上, **19**, 1673(1970).
- 7) 林謙次郎, 伊藤恭子: 同上, **20**, 1550(1971).
- 8) 林謙次郎, 佐々木義明, 伊藤恭子: 同上, **21**, 1338(1972).
- 9) 渡辺寛人, 境 幸夫: 同上, **23**, 396(1974).
- 10) 渡辺寛人, 松永秀樹: 同上, **25**, 35(1976).
- 11) H. B. Mark, Jr., C. A. Reznitz: "*Kinetics in Analytical Chemistry*", p. 99 (1968), (Interscience publishers, New York).
- 12) 田中元治, 舟橋重信: 本誌, **18**, 1149(1969).

Kinetic method for simultaneous determination of copper(II), nickel(II) and cobalt(II).

Saburo ITO, Kensaku HARAGUCHI, Koichi NAKAGAWA and Katsutoshi YAMADA (Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido; Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

The simultaneous determination of Cu(II), Ni(II) and Co(II) in their mixtures based on the difference of the ligand substitution rate between 2-(2-thiazolylazo)-4-methylphenol(TAC) complexes and ethylenediamine-tetraacetic acid(EDTA) is studied. As TAC and TAC complexes of these metals are solubilized with nonionic surfactant, Tween #20, the stopped-flow technique was applicable. Various combination at 10^{-6} mol dm $^{-3}$ level of these metal ions can be determined within the error of 4% Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Fe (II, III), Hg(II), SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- and I^- have no interference. Recommended procedure is as follows: The sample containing less than 70 μg of Cu(II), Ni(II) and Co(II), 25 cm 3 of 1.0×10^{-3} mol dm $^{-3}$ TAC dissolved in aqueous Tween #20(0.1 g cm $^{-3}$) solution, phosphate buffer as well as sodium perchlorate to controll its pH and ionic strength to 6.76 and 0.1 mol dm $^{-3}$ and 50 mg of ammonium persulfate to oxidize the complex of Co(II) to Co(III) are diluted to a mark with water in 100 cm 3 volumetric flask and is allowed to stand for 20 minutes. The reaction is initiated by mixing this solution and 1.89×10^{-3} mol dm $^{-3}$ EDTA solution(pH; 6.76, μ ; 0.1 mol dm $^{-3}$) at 25°C and record the absorbance 610 nm as a function of the time(t) with stopped-flow technique. Co(II) is determined from a measurement of the absorbance later than 100 seconds from the start of the reaction. Ni(II) which has lower rate than Cu(II) is determined from the change of the absorbance between 2 and 40 seconds with logarithmic extrapolation procedure by equation

$$-\log E_t = k_{\text{obs} \cdot \text{Ni}} \cdot t \cdot \log \varepsilon_{\text{Ni}}[\text{Ni-TAC}]_t$$

Cu(II) is determined from the difference between total initial absorbance and that of complexes of TAC with Ni(II) and Co(II).

(Received Jan. 26, 1977)

Keywords

Cobalt(II) ion

Copper(II) ion

Kinetic method

Nickel(II) ion

Simultaneous determination

2-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol

(分析化学, 26, 554 (1977))

北海道工業開発試験所報告
第 18 号

昭和53年 3 月30日 印刷
昭和53年 3 月31日 発行

発 行 所	工業技術院北海道工業開発試験所 札幌市豊平区東月寒41-2 電 話 011 (851) 0 1 5 1
印 刷 所	協進印刷株式会社 札幌市東区北23条東7丁目 電 話 011 (751) 3 8 6 0
