高分子量アミンによる抽出

—最近の研究の進歩について—

高分子量アミンを用いる抽出は、ウラン、トリウムなど核燃料の精製という急を要する目的の下に開発され、その後今日に至るまでに周期律表のほとんどすべてに近い元素の抽出が検討されてしまった。今日では化学分析の抽出分離に、また大学での学生実験の溶媒抽出にも使われて身近の存在となっている。それにもかかわらず、その進歩のあとをふり返してみると、研究内容があまりにも応用面に寄りすぎて、基礎的な研究がなんら行なわれていないことに気付く。近年に至って、主として溶液化学の研究者がアミン抽出を、金属錯イオンの安定度定数や反応速度の研究などに利用するようになり、基礎的研究の不足が深刻に反省され、アミン抽出そのものを、もっと基礎的に検討しようとする気運が高まってきた。本文はこうした動きの中で行なわれたここ数年間の基礎研究の傾向と進歩のうち、最も中心話題である酸抽出の問題、アミン塩のアグリゲーション、およびアミンに抽出された金属イオンの有機相における存在状態などについて平易に解説したが、多少ともアミン抽出に興味を持つ研究者にとって手がかりを与えることができれば望外の喜びである。

福 富 博*

1. ま え が き

数年前、本誌に「イオン交換と原子力」という拙稿¹⁾をのせ、その中で液状イオン交換体の概略を紹介したが、液状イオン交換体は現在、化学分析における抽出分離や工業的規模での金属の精製などに広く用いられている。本稿では液状陰イオン交換体としての高分子量アミンに焦点をしばって、最近の基礎的な研究の進歩と方向について紹介したい。詳細についてはできるだけ文献を多数あげたので参照していただければ幸である。今日までにほとんどすべての金属イオンのアミン抽出が検討されているが^{2)~4)}、応用面での研究が多種多様であるのに比べて、基礎的な研究が行なわれるようになったのは最近のことで、現在でもまだ暗中模索という感じがしないでもない。これはアミン抽出の最初の意図が、原子核燃料としてのウランの抽出精製という非常に急を要する現実的な要望の下に開発されたことに原因が考えられよう。枚挙にいとまのないほどに多数の報文が発表されているにもかかわらず、これをたとえば抽出錯体の確認 (identification) という錯塩化学の研究に利用しようとする、ほとんどなんらの手がかりも与えないという事実に対する反省が、最近の研究の方向に影響しているようである。たとえば 1966 年 Gothenburg (Sweden) で開催され

た溶媒抽出の国際会議⁵⁾で報告されたアミン抽出の研究は、ほとんどアミン塩の凝集^{*1} (aggregation) や水分子の共抽出あるいは抽出錯体の確認といった基礎的な研究であった事実からも最近の研究の方向が見出される。筆者ら無機化学の分野にある者にとって、最も興味のあることは金属イオンのアミン抽出反応における平衡問題、抽出機構の解析といったことであり、この結果を溶液化学の研究に利用できればという望みをアミン抽出に対して抱いている。たとえば White ら⁶⁾は *tri-n-octylamine* (TOA) を用いて、塩酸溶液から Fe^{3+} , In^{3+} の抽出を行ない。その分配比から有機相中の抽出錯体がそれぞれ $(\text{TOA}\cdot\text{H})_2\text{FeCl}_5$, $(\text{TOA}\cdot\text{H})_2\text{InCl}_5$ であると報告した。しかし一方 Good と Bryan⁷⁾は Fe^{3+} について同様の実験から、抽出錯体が $\text{TOA}\cdot\text{H}\cdot\text{FeCl}_4$ であると主張している。

また Maydan⁸⁾は In^{3+} の抽出について、低濃度では $\text{TOA}\cdot\text{H}\cdot\text{InCl}_4$ が高濃度では $(\text{TOA}\cdot\text{H})_3\text{InCl}_6$ という錯体が存在すると発表している。このように異なる結果は Fe^{3+} , In^{3+} の例に限らずアミン抽出の研究には多い。したがってこれを利用しようとする者はいずれの結果をとるべきか迷わざるをえない。こうした結果の相違は多くの場合、実験条件の相違によるよりはむしろ実験結果の解析法に原因があると筆者は考えている。ところで抽出

* Hiroshi Fukutomi 東京工業大学助教授・工博
The Recent Progress in Amine Solvent Extraction

*1 凝集という訳語はあまり使用されていないようなので、ここでも以後アグリゲーションと書くことにする。

錯体の確認のためには通常次の3とおりの方法が行なわれている。

(1) 分配比のアミン濃度依存性を求め、その勾配から抽出錯体の荷電を決定する。

(2) 有機相の金属の量とこれに結合しているアミンの量との比 (loading ratio) を測定する。

(3) 有機相の抽出錯体の吸収スペクトルを測定する。(1)の方法は分配比とアミン濃度の $\log$ - $\log$ プロットの勾配から推定する方法であるが、Coleman⁴⁾ や Keder⁹⁾ が指摘したようにしばしば一致した結論を得ない場合が多い。これは後述するアミン塩のアグリゲーションのためである。(2)の方法はある極限状態の錯体を与えるので、通常の濃度で得られる結果とは必ずしも一致しない。(3)は Högfeldt¹⁰⁾ が現在最も信頼のおける方法と述べているものだが、抽出錯体の吸収スペクトルと、ある既知化合物の吸収スペクトルを比較した場合、観測されるスペクトルのシフトがどんな原因によるのか決定するのはかなり困難であり、一般性のある方法とはいえない。したがって抽出錯体の確認には上記の3種の方法を適当に併用して判断せざるをえない。

2. 酸の抽出

いま簡単のためにアミンを RN としよう。これを適当な希釈剤 (ベンゼン、トルエンなど) で薄めた溶液を酸 HX と接触させると、HX はアミンと結合してアミン塩を生成し有機相に抽出される。

$$K_a = \frac{[\text{RNH}^+ \text{X}_{\text{org}}^-]}{[\text{RN}_{\text{org}}] \cdot a_{\text{HX}}} \quad (2)$$

a_{HX} は HX の活動度を表わす。アミンによる酸の抽出はアミンの N 原子が孤立電子対を有し、 H^+ を引きつけてアンモニウム塩基 $\text{RN}:\text{H}^+$ を形成することである。希釈剤として誘電率の低いシクロヘキサン、ベンゼンなどを用いると、有機相の中にはイオン対 $\text{RNH}^+ \text{X}^-$ が生成する。このイオン対は単に静電的な引力で結合してい

るとは限らず、弱い水素結合を形成している場合が多い。イオン対生成という立場から見ると陰イオンの半径が小さいものほどイオン対を容易に形成して、抽出もされやすいと考えられるが、実験結果は全く逆で $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^-$ である¹¹⁾。これは陰イオンの水合に密接に関係があると考えられる。一般に水溶液中で陰イオンは数個の水分子を自身に引きつけ、いわゆる水合しているが、アミン中に抽出される際には、この水合した水分子の籠の中から抜け出して有機相に入るわけである。したがって水和水の脱着の難易が抽出の度合に大きく影響を与える。 Cl^- が ClO_4^- よりもはるかに抽出されにくいのは、 Cl^- が ClO_4^- に比較してイオン半径が小さく、非常に強く水合しているため、この水和水を振り落して有機相に入るために余分のエネルギーを必要とするもの¹²⁾である。酸 HX を抽出するにはアミンの N 原子の塩基性度 (basicity) も関連あることはいうまでもない。塩基性が強いこと、すなわち、N 原子が H^+ を引きつける能力の強いことは抽出能力の大きいことを意味する。普通使用される有機溶媒を希釈剤とした場合、塩基の強さの順序は第一>第二>第三アミンである^{5b)}。しかるに低分子の水溶性アミンでは、 NH_3 の水素をアルキル基で置換するほど、塩基性は強くなる⁵⁷⁾。すなわちアンモニア<第一<第二<第三アミンの順で、高分子量のアミンとは全く逆である。これはおそらくアルキル基の増加に伴って高分子量アミンの場合には $\equiv \text{N}:$ への H^+ の接近および RNH^+ への陰イオン X^- の接近が立体障害を受けるためと考えられる。逆にこのことから、陰イオンに対するアミンの選択性が第三アミン>第二アミン>第一アミンの順に悪くなることも説明できる。分析化学では分離という目的から選択性の良い第三アミンがもっぱら用いられている。次に掲げる表⁵⁹⁾はアミンの見かけ上の塩基性の強さを表わしたもので、アミン塩酸塩の酸解離定数 K_a の測定値である。ここで $\rho K_a = \log_{10} K_a$ で、この値の大きいものほど、見かけの塩基性が強い。第1表に見られるように、塩基性度はだいたい N 原子のまわりの立体障害の程度に依存することが理解されよう。

側鎖 (特に N 原子に近い位置で) が多いアミンは ρK_a 値は低くなる。第一アミンでは ρK_a 値の開きは比較的小さいが、これは置換アルキル基が1個のみで立体障害が少ないことから容易に理解される。第二、第三アミンでは塩基の強さが相互にかなり開いている。

アミン抽出では希釈剤の影響があることは従来から認められていた^{11), 13)~15)}。これらの結果を総合すると、希釈剤として用いられる有機溶媒は必ずしも抽出反応に対して不活性なものではなく、むしろその官能基や双極子的な性質を通じてアミンあるいはアミン塩に相互作用を及ぼすのが普通である。第2表に HClO_4 を tri-laurylamine (TLA) で抽出する際の平衡定数と希釈剤の誘電

福富 博氏 昭和 27 年東京工業大学化学科を卒業、東京工業大学助手、東邦大学・東海大学・明治薬科大学の各大学講師、米国のメリーランド大学研究員、アイオワ大学客員教授。専門は原子核化学、物理化学。現在溶媒抽出の機構、化学緩和法による溶液中高速反応、電子交換反応などの研究をしている。著書は「最新イオン交換」(共著、広川書店)、「無機化学」(共著、広川書店)。趣味は音楽、読書 (特にアメリカ文学に興味あり)、スポーツ (水泳、野球、その他)。

率の関係を示す。第2表から明らかなように一般に希釈剤の ϵ が増大すると抽出は増加する。シクロヘキサンと o -ジクロロベンゼンを比較すると約 10^5 の開きがある。ここで $\epsilon=4.33$ のアニソールが $\epsilon=5.62$ のクロロベンゼンよりも K_1 が大きいうという多少の非平衡性はみられるが、これは希釈剤の誘電率以外に化学的な性質も影響のあることを示す例である。希釈剤が塩基性を有する場合

第1表 アミン塩酸塩の見かけの酸解離定数*

ア	ミ	ン	ρK_a
1. 第一アミン			
A.	$\begin{array}{c} n\text{-hexyl} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ n\text{-hexyl} \end{array}$		8.2
B.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ R_3 \end{array}$ (～炭素数 21)		7.1
C.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ R_2 \end{array}$ (～炭素数 13)		7.1
D.	$\begin{array}{c} n\text{-nonyl} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ n\text{-nonyl} \end{array}$		7.0
E.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ R_2 \end{array}$ (～炭素数 23)		6.9
F.	$\begin{array}{c} n\text{-hexyl} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ n\text{-hexyl} \end{array}$		6.8
2. 第二アミン			
G.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ n\text{-decyl}-\text{N}-n\text{-decyl} \end{array}$		7.2
H.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ n\text{-dodecyl}-\text{N}-\text{isooctyl} \end{array}$		6.6
I.	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ n\text{-dodecyl}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$		6.4
J.	$\begin{array}{c} n\text{-butyl} \\ \\ n\text{-dodecyl}-\text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{ethyl} \end{array}$		6.1
K.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$		5.8
L.	$\begin{array}{c} n\text{-butyl} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{ethyl} \quad \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$		5.3
M.	$\begin{array}{c} n\text{-butyl} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{ethyl} \quad \text{H} \quad n\text{-butyl} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{ethyl} \quad \text{ethyl} \end{array}$		5.2
N.	$\begin{array}{c} n\text{-butyl} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \quad \quad \\ \text{ethyl} \quad \text{H} \quad R_1 \\ \quad \quad \\ \quad \quad R_3 \end{array}$ (～炭素数13)		4.6

ア	ミ	ン	ρK_a
3. 第三アミン			
O.	$n\text{-octadecyl}-\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	5.8
P.	$n\text{-octyl}-\text{N}-n\text{-octyl}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ n\text{-hexyl} \end{array}$	4.4
Q.	$n\text{-hexyl}-\text{N}-n\text{-hexyl}$	$\begin{array}{c} n\text{-octyl} \end{array}$	3.8
R.	$n\text{-octyl}-\text{N}-n\text{-octyl}$		3.8
S.	$n\text{-dodecyl}-\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	2.0

有機相: 0.1M(アミン+アミン塩酸塩), 希釈剤: トルエン
水相: 1.00M NaCl

* R.R. Grinstead: Base Strengths of amines in Liquid-Extraction Systems, 426 in "Solvent Extraction Chemistry", North-Holland pub.Co., Amsterdam (1967)

RNH^+ の弱酸性の H^+ と希釈剤の間には弱い相互作用が考えられる。アニソール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) ではメトキシ基が塩基性のふんい気を供給し、おどろくほど良い抽出を与えるものと解釈される。またベンゼンがシクロヘキサンに比べてはるかに良い抽出を与えるのは、ベンゼンの π 電子が弱塩基性で RNH^+ を安定化するためである。芳香族の希釈剤の中でアルキル置換体に注目すると、ベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼンがほぼ等しい ϵ を持つにもかかわらず K_1 の値は約 $1/10$ ずつ減少する。これは置換体の場合、 π 電子の RNH^+ との相互作用が妨害されるためと考えられる。以上の例とは逆に、希釈剤が弱酸性の場合には抽出能力の大幅な減少が期待される^{16), 17)}。さてここで (1) 式に立ち戻って酸の抽出平衡を定量的に取り扱うために、アミンに抽出された酸の濃度 $[\text{HX}_{\text{org}}]$ とアミンの全濃度 $[\text{RN}]_{\text{tot}}$ の比を Z_{HX} とする。

第2表 希釈剤の誘電率 (ϵ) と酸抽出平衡定数 (K_1)*

希 釈 剤	ϵ	K_1
シ ク ロ ヘ キ サ ン	2.02	3×10^3
トリエチルベンゼン	2.26	2.4×10^4
テトラクロロエチレン	2.30	3.3×10^4
トリメチルベンゼン	2.28	1.8×10^5
ベ ン ゼ ン	2.28	3.7×10^6
ク ロ ロ ベ ン ゼ ン	5.62	4.2×10^7
ア ニ ソ ー ル	4.33	1.2×10^8
o -ジクロロベンゼン	9.33	1.5×10^8

有機相: *tri*-laurylamine

水相: HClO_4

* R.M. Diamond: Amine Extraction Systems, 349 in "Solvent Extraction Chemistry", North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1967)

$$Z_{HX} = \frac{[HX_{org}]}{[RN]_{tot}} \quad (3)$$

すなわち $Z_{HX} < 1$ はアミンの一部が塩を生成している場合に相当し、 $Z_{HX} = 1$ はすべてのアミンが酸と 1:1 の塩を形成していることを意味する。 $Z_{HX} > 1$ はアミンが当量以上の酸を抽出していることを意味する。 $Z_{HX} > 1$ は金属イオンの抽出の際に重要な領域である。以下順を追って説明する。

2-1. $Z_{HX} \leq 1$ の場合

反応 (1) の平衡定数はこれまで多数報告されている。しかし種々の方法によって得られた数値は一致が良いとはいえない。これは平衡定数の導出に当って、アグリゲーションの可能性に対し考慮を払っていないのが最大の原因である。通常用いられる高分子量アミンは第 1 表にあげたような長鎖アルキルアミンが多く、このものはイオン交換性の官能基、したがって親水性の頭部と水に不溶性の直鎖部分から成っているの、しばしば分子どうしが集まってミセルをつくるいわゆるアグリゲーションを起こす可能性が強い。このため抽出平衡を単純に (1) 式で示すことは危険をはらんでいるわけである。従来の研究の大部分は、このアグリゲーションを無視して実験結果を解析しているため、かりに実験の測定値が同じであったとしても、平衡定数の算出には非常に違いが現われてくる。またこの種の実験において重要なことは、水相における活動度係数を一定にするため、イオン強度を一定にする必要がある。この考慮のない結果の比較は非常に危険である。アミン塩の重合について早くから注目していたのは Allen¹⁸⁾ で、彼は TOA の硫酸塩が単量体であるのに対し、酸性硫酸塩が 2 量体であることを見出した。Formin ら¹⁹⁾ はさらに 3 量体も存在すると報告している。また Vdovenko ら²⁰⁾ は *tri-n*-hexylamine (THA) の硝酸塩が 2 量体および 3 量体の混合物であることを見出し、一方 Newman と Klotz²¹⁾ は TOA 塩酸塩のベンゼン中での重合の可能性を指摘している。最近最も精力的にアグリゲーションの問題に取り組んでいるのは Högfeldt²²⁾ で、彼は TLA の塩酸塩が *o*-キシレンの中で、単量体、2 量体の他に非常に大きい分子量の

錯体をつくっていることを報告している。TLA 塩酸塩については Scibona ら²³⁾ がやはりベンゼン中でも単量体および 2 量体で存在することを確認している。第 3 表にアグリゲーションを考慮した酸抽出平衡の平衡定数 (1:1 塩) $K_{1,1}$ の値を示す。前述の $HClO_4$ の抽出に見られた希釈剤の影響は HNO_3 の抽出にも見られ、希釈剤の ϵ の増加に伴って抽出は良くなるのがわかる。

抽出錯体の組成を求める解析法はかなり複雑で、数値計算には、電子計算機を用いることが多い。ここに、Sillén²⁴⁾、Högfeldt の解析法に、筆者の用いた方法とを加えたものの概要を紹介する。抽出反応の一般式を次式で表わすことにする。

したがって $l:m$ 組成の平衡定数 $K_{l,m}$ は次式で与えられる。

$$K_{l,m} = \frac{[(RN)_l \cdot (HX)_{morg}]}{[RN_{org}]^l \cdot (H_{aq}^+)^m \cdot (X_{aq}^-)^m} \quad (5)$$

[] は濃度、() は活動度を示す。アミンの全濃度 $[RN]_{tot}$ を変えて (H_{aq}^+) を測定し、 $Z_{HX} = [HX_{org}]/[RN]_{tot}$ を計算して Z_{HX} と $\log(H_{aq}^+)$ との関係をプロットすると第 1 図のようになる。

両端において収束するが、途中で分岐するのは明らかに多核錯体の生成を示すもので、錯体の平均組成を求め

有機相: TOA ベンゼン溶液
イオン強度: 1M NaCl

第 1 図 Z_{HCl} と水素イオンの活動度 (水相) (25°C)

第 3 表 $RN_{org} + H_{aq}^+ X_{aq}^- \rightleftharpoons RN \cdot HX_{org}$ の平衡定数 (25°C)

ア ミ ン	希 釈 剤 (ϵ)	酸	イ オ ン 強 度	$\log K_{1,1}$	文 献
TOA	ベンゼン (2.28)	HCl	2M LiCl	4.08	21)
TOA	ベンゼン (2.28)	HCl	1M NaCl	4.08	24)
TLA	<i>o</i> -キシレン (2.57)	HCl	1M LiCl	3.33	25)
TLA	<i>o</i> -キシレン (2.57)	HNO_3	1M $NaNO_3$	4.54	26)
TLA	<i>m</i> -キシレン (2.57)	HNO_3	1M $NaNO_3$	4.23	22)
TLA	<i>n</i> -オクタノ (1.95)	HNO_3	1M $NaNO_3$	2.35	27)

TOA=*tri-n*-octylamine

TLA=*tri-n*-dodecylamine=trilaurylamine

ると $l=m$ となる。すなわち塩基性の遊離アミンは抽出錯体の形成には関与していない。したがって、有機相に抽出された各錯体の活動度係数を 1 とすると次式が成立する。

$$[\text{HX}_{\text{org}}] = Z_{\text{HX}}[\text{RN}]_{\text{tot}} = \sum_{l=1} K_{l,1} u^l$$

$$= K_{1,1} u + 2K_{2,2} u^2 + 3K_{3,3} u^3 + \dots \quad (6)$$

ここで u および $[\text{RN}_{\text{org}}]$ はそれぞれ次式のとおりである。

$$u = [\text{RN}_{\text{org}}] \cdot (\text{H}_{\text{aq}}^+) \cdot (\text{X}_{\text{aq}}^-) \quad (7)$$

$$[\text{RN}_{\text{org}}] = (1 - Z_{\text{HX}}) [\text{RN}_{\text{tot}}] \quad (8)$$

そこで $[\text{HX}_{\text{org}}]/u$ を u に対してプロットしてみると第 2 図が得られる。第 2 図の直線関係は次の二つの抽出反応の存在を意味することは (6) 式から理解されよう。

筆者²⁴⁾は TOA-HCl-ベンゼン系で $K_{1,1} = 1.52 \times 10^4$, $K_{2,2} = 2.86 \times 10^9$ の値を得た。一方 Högf eldt^{22), 25)-27)} らは $\log [\text{RN}]_{\text{tot}} \cdot Z_{\text{HX}}/u$ を $\log u$ に対しプロットした。TLA-HCl-*o*-キシレン系の例を第 3 図²⁵⁾に示す。このプロットは水平および垂直方向の二つの漸近線を有する曲線となり、前者は 1:1 塩の生成に相当し、後者は大きなアグリゲート ($l=\infty$) の生成に相当する。すなわち垂直漸近線は次の反応を示す。

ここで $\text{RN} \cdot \text{HX}_{\text{aggr}}$ はアグリゲートを表わす。この反応の平衡定数を K_{aggr} とすると

$$[\text{RN} \cdot \text{HX}_{\text{aggr}}] = K_{\text{aggr}} \cdot [\text{RN}_{\text{org}}] \cdot [\text{H}_{\text{aq}}^+] \cdot [\text{X}_{\text{aq}}^-]$$

第 2 図 $[\text{HCl}_{\text{org}}]/u$ と u のプロット (25°C)

第 4 表 $\text{RN}_{\text{org}} + \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{X}_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons \text{RN} \cdot \text{HX}_{\text{aggr}}$ の $\log K_{\text{aggr}}$ (25°C)

抽出系	イオン強度	$\log K_{\text{aggr}}$	文献
TLA- <i>m</i> -キシレン- HNO_3 - H_2O	1M NaNO_3	5.97	22)
TLA- <i>o</i> -キシレン- HNO_3 - H_2O	1M NaNO_3	6.0	26)
TLA- <i>o</i> -キシレン-HCl- H_2O	1M LiCl	4.75	25)
TLA- <i>n</i> -オクタン- HNO_3 - H_2O	1M NaNO_3	5.2	27)
TLA- <i>n</i> -ドデカン- HNO_3 - H_2O	1M NaNO_3	5.2	27)

$$= K_{\text{aggr}} \cdot u \quad (12)$$

$[\text{RN} \cdot \text{HX}_{\text{aggr}}]$ は 1 と定義すれば

$$\log K_{\text{aggr}} = -\log u \quad (13)$$

したがって第 3 図の垂直漸近線から $\log K_{\text{aggr}}$ の値を求めることができる。これら結果の一部を第 4 表に示す。

この曲線に適合するように種々の錯体の組合せについて電子計算機にかけ、TLA-HCl-*o*-キシレン系について、1:1, 3:3 の抽出錯体の他に 48:48 という大きなアグリゲートの存在を予想している。こうした値を得るための実験の精度は非常に厳しいことが要求され、それでも ± 10 程度の誤差は免れない。第 5 表に $\log K_{l,1}$ の値を示す。

筆者の TOA-HCl-ベンゼン系では $Z_{\text{HX}} \leq 1$ の領域ではこのように大きなアグリゲートの存在を考慮しなくと

TLA-*o*-キシレン-HCl- H_2O 系, $B = [\text{TLA}]_{\text{tot}}$, $Z = Z_{\text{HCl}}$, ○: 1% TLA, ⊙: 2.5% TLA, □: 5% TLA, ▣: 10% TLA, △: 15% TLA, ▲: 20% TLA

第 3 図 $\log Bz/u$ と $\log u$ のプロット (E. Högf eldt: Liquid Ion Exchangers, 139 in "Ion Exchange", Marcel Dekker, Inc., (1966))

第 5 表 $l\text{TLA}_{\text{org}} + l\text{H}_{\text{aq}}^+ + l\text{Cl}_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons (\text{TLA} \cdot \text{HCl})_{l\text{org}}$ の $\log K_{l,1}$ (25°C)*

抽出錯体	$\log K_{l,1}$
1: 1	$\log K_{1,1} = 3.328 \pm 0.008$
3: 3	$\log K_{3,3} = 13.08 \pm 0.014$
48: 48	$\log K_{48,48} = 229.01 \pm 0.11$

希釈剤: *o*-キシレン

イオン強度: 1M LiCl

* E. Högf eldt: Liquid Ion Exchangers, 139 in "Ion Exchange", Marcel Dekker, Inc., New York (1966)

も実験結果を単量体および2量体の生成のみで説明できたが、将来実験の精度が大幅に上昇可能であれば、多少の修正を要するかも知れない。

2-2. 水の共抽出について

抽出に使用する高分子量アミンは遊離基の状態では水との相互溶解度は無視しうる程度に小さい。しかし酸と結合して塩を生成した場合には有機相には通常かなりの量の水が共抽出 (co-extraction) される。たとえば種々の希釈剤に溶かした TLA を用いて HCl を抽出すると、抽出された HCl 1 分子あたり水 1 分子が共抽出され $(\text{TLA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ のような抽出錯体となる^{25), 28a)}。Bertocci と Rolandi²⁹⁾は TOA のキシレン溶液で HCl を抽出し $\text{TOA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、筆者ら³⁰⁾は TOA ベンゼン溶液で同様に $\text{TOA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で水が共抽出されることを見出している。これに対し HNO_3 の抽出に際しては、筆者ら³⁰⁾は $\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 、Vdovenko ら²⁰⁾は THA で $\text{THA} \cdot \text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ のように、 HNO_3 2 分子に対して水 1 分子が共抽出されることを確認した。この他 H_2SO_4 , HClO_4 などの抽出に際しての水の共抽出を研究されているが、紙数の関係でここには文献のみをあげておく^{11), 15)}。抽出された水分が有機相の中でどんな状態で存在するかは有機相の蒸気圧測定や赤外線吸収スペクトル測定などの方法で研究され、水分子がアンモニウム塩に結合していることが明らかにされた。アミン相の赤外線吸収スペクトルは自由水 (free water) に比較して O-H 結合が伸び、伸縮運動の振動数が低振動数側に寄ることを示している。すなわち、束縛された水 (bound water) の特性が現われてくる。アンモニウム塩のどの部分に結合しているかは興味のある問題であるが、少なくとも水分子が RNH^+ にのみ結合しているという解釈は、抽出される水の量が陰イオン X^- の関数であるところから否定される。すなわち、水の量は $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

$\geq \text{ClO}_4^-$ の順に減少し、この順序はこれらイオンの水合の強さの順序でもあるので、水分子は陰イオンにだけ水素結合して $\text{RNH}^+ \text{X}^- \cdots \text{H} \cdots \text{O} - \text{H}$ のような形で存在するか、あるいは陽イオンと陰イオンの橋渡しの役目を果して、 $\text{RNH}^+ \cdots \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{X}^-$ のような形で存在するのではな¹¹⁾いかと推定される^{31), 32)}。この推定の妥当性は、希釈剤としてクロロホルムを用いた場合に明らかにみられる。クロロホルムを希釈剤として酸抽出を行なう場合、ベンゼンや他の通常用いられる希釈剤の場合に比較してはるかに水の共抽出量が少ない。これはクロロホルムが陰イオンと結合して溶媒和しやすいため、陰イオン水合が妨げられるためと考えられる。共抽出された水分子のアンモニウム塩との結合は $\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ の場合には非常に弱く、水相が 0.1M HNO_3 では水を抽出しない。これに対して Cl^- は水合の強さが大であるため、 $\text{TLA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -トルエン系では 4M HCl, *o*-キシレンでは 6M HCl からの抽出で初めて水の共抽出が起こらないようになる²⁵⁾。 $\text{TOA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合には多くの希釈剤について 8M HCl からの抽出でも若干の水を抽出する²⁹⁾。

2-3. $Z_{HX} \geq 1$ の場合

アミンが当量以上の酸を抽出することは非常に興味深い現象である^{29), 31), 33)~35)}。第4図¹⁰⁾は *o*-キシレンを希釈剤とした TLA による酸の抽出を示したものである。 HClO_4 を除いてはいずれも水相の酸濃度の増加につれて過剰の酸がアミン相に抽出され、酢酸では当量の4倍に達する。HF も酢酸と同様に Z_{HX} が著しく大きくなることが報告されている³⁰⁾。これに対し HI は HClO_4 に似てほとんど過剰抽出はみられない³⁵⁾。第4図から明らかのように、一般に過剰の酸抽出は弱酸において著しく、強酸では減少する。Diamond¹²⁾ はこのような過剰の酸抽出は水合に関係があると提案しているが、筆者も同感である。例を HCl にとると、HCl の濃度が増加すると完全解離は妨げられ、非解離の HCl 分子が急激に増加する。この非解離 HCl 分子は極性分子で、陰イオンと水素結合を生じやすい。これは水分子が極性で陰イオンに水合するのと同じである。したがって過剰の酸が抽出されるのは、陰イオン (この場合 Cl^-) に水合していた水が非解離 HCl によって置換され、 $\text{Cl}^-(\text{HCl})_n$ のように溶媒和したイオンとなってアミンに抽出されるためである。高濃度の HCl の中で非解離の HCl 分子がある種の化学反応において、水素結合を生成して橋渡しをすることは筆者の行なった U(IV)-U(VI) 間の電子交換反応でも認められた³⁷⁾。したがって分子状の HX を形成しやすい HCl, HF, HNO_3 , HAc などにおいて過剰の酸が抽出される機構が明らかにされた。

これに対し HClO_4 は分子状にはなりがたく、溶媒和することがほとんどないため過剰に抽出されることはな

有機相: TLA 図: *o*-キシレン溶液, C_{HX} : 酸のモル濃度, Δ : HAc, $\triangle$: HNO_3 , $\bullet$: HCl, $\circ$: HBr, $\blacksquare$: H_2SO_4 , $\square$: HClO_4

第4図 アミンによる過剰の酸の抽出(E. Högfelfdt: Liquid Ion Exchangers, 139 in "Ion Exchange", Marcel Dekker, Inc., 1966)

い。なお過剰に抽出した有機相の錯体種を確かめる研究は種々の方法で行なわれ、HCl の場合 $\text{RNH}^+\text{HCl}_2^-$ の存在が赤外^{28), 88)}, NMR⁸⁹⁾ のスペクトルから確認されている。しかし $\text{RNH}^+\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ の存在はまだ明らかではない。上述のように強く溶媒和をする陰イオンのみが、これに対応する過剰の酸と溶媒和をすることにより過剰の酸を抽出するのであるから、抽出される酸の量は溶媒和の強さにだいたい比例すると考えてよい。したがってこの順序は $\text{OAc}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$ の順と予想されるが、これは実験結果ともよく一致する。もちろんこの溶媒和の難易は陰イオンの水と同様に希釈剤によって変わる。第5図⁸⁹⁾にその例を示す。シクロヘキサンを用いる場合は Cl^- の水相の量も大きいので、過剰に抽出する HCl の量も多いが、クロロホルムはそれ自身が Cl^- に溶媒和して水和あるいは酸による溶媒和を妨害するので小さい値となるものであろう。上述のことから明らかのように、過剰の酸抽出は陰イオンに水和した水分子が分子状 HX によって置換される結果起こるものであるから、当然水の共抽出量は $Z_{\text{HX}} \geq 1$ の場合に比較して著しく少量となる。現在のところ、まだ定量的な結果は得られていない、さて $Z_{\text{HX}} \geq 1$ におけるアミン塩のア

グリゲーションについてのこれまでの結果を第6表に掲げる。 $\bar{n}$ はアグリゲーションの平均数である($\bar{n} = \bar{l} - \bar{m}$)。第6表に見られるように測定法によって $\bar{n}$ は必ずしも一致しない。なお希釈剤に長鎖アルコールを添加すると解重合を起こすことが認められる⁴⁸⁾。事実、工業的規模でのウラン抽出の際には、長鎖アルコール(*n*-オクチルアルコールなど)を添加すると、第3相の出現を防ぐことが経験上知られていたが、これも解重合のためであろう。

[H⁺]₀: アミンに抽出された H⁺ 濃度, C: アミンの初濃度に 0.1 M, a_{HCl}: 水相の塩酸の活動度

第5図 酸抽出に対する希釈剤の影響 (W. Müller, G. Duyckaerts: *Euratom Report*, 2246. e(1965))

第6表 アミン-酸系のアグリゲーション

アミン	酸	希 釈 剤	錯 体	$\bar{n}$	測 定 法	文 献
TOA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$((\text{TOAH})_2\text{SO}_4)_n$	1	光散乱	18)
TOA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$(\text{TOAH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)_n$	2	光散乱	18)
TOA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$((\text{TOAH})_2\text{SO}_4)_n$	1	氷点降下	19)
TOA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$(\text{TOAH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)_n$	3.3—3.4	氷点降下	19)
TOA	H ₂ SO ₄	ノナン+トリデカノール	$((\text{TOAH})_2\text{SO}_4)_n$	1	光散乱	40)
TLA	H ₂ SO ₄	ノナン+トリデカノール	$((\text{TLAH})_2\text{SO}_4)_n$	1	光散乱	40)
BMA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$((\text{BMAH})_2\text{SO}_4)_n$	4	光散乱	18)
BMA	H ₂ SO ₄	ノナン+トリデカノール	$((\text{BMAH})_2\text{SO}_4)_n$	2	光散乱	40)
MDOA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$((\text{MDOAH})_2\text{SO}_4)_n$	9	光散乱	18)
EPEA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$((\text{EPEAH})_2\text{SO}_4)_n$	11	光散乱	18)
EPEA	H ₂ SO ₄	ノナン+トリデカノール	$((\text{EPEAH})_2\text{SO}_4)_n$	6	光散乱	40)
DDA	H ₂ SO ₄	ベンゼン	$((\text{DDAH})_2\text{SO}_4)_n$	38	光散乱	18)
DDA	H ₂ SO ₄	ノナン+トリデカノール	$((\text{DDAH})_2\text{SO}_4)_n$	5—12	光散乱	40)
THA	HNO ₃	ベンゼン	$(\text{THA} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$	2—3	氷点降下	20)
TOA	HNO ₃	ベンゼン	$(\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3)_n$	2—5	氷点降下, 沸点上昇	41)
TOA	HNO ₃	ベンゼン	$(\text{TOA} \cdot \text{HNO}_3)_n$	60	光散乱	42)
TLA	HNO ₃	m-キシレン	$(\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3)_n$	≈ 6	Emf 滴定	22)
TLA	HNO ₃	o-キシレン	$(\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3)_n$	≈ 2.5	Emf 滴定	26)
TLA	HNO ₃	n-オクタデカン	$(\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3)_n$	> 30	Emf 滴定	27)
TLA	HNO ₃	n-ドデカン	$(\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3)_n$	> 40	Emf 滴定	27)
TLA	HCl	o-キシレン	$(\text{TLA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$	≈ 3	Emf 滴定	25)
TOA	HCl	ベンゼン	$(\text{TOA} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$	1	pH 滴定	24)
TOA	HCl	ベンゼン	$(\text{TOA} \cdot \text{HCl})_n$	2	pH 滴定	24)
TNA	HF	ベンゼン	$(\text{TNA} \cdot \text{HF})_n$	1	氷点降下	36)

TOA=tri-n-octylamine, TLA=tri-n-dodecylamine=trilaurylamine, BMA=bis (1-isobutyl-3,5-dimethylhexyl) amine, MDOA=methyl di-n-octylamine, EPEA=1-(3-ethylpentil)-4-ethyloctylamine, DDA=di-n-decylamine, TNA=tri-n-nonylamine

筆者²⁴⁾は TOA による過剰の酸抽出が酸の非解離分子の溶媒和によって起こることに着目して、実験結果を解析し、非常に具合よく説明できることを見出した。いま酸として HCl を選んだ場合、その抽出反応を $Z_{HX} \geq 1$ の領域で次の一般式で表わすことにする。

TOA の全濃度は次式で与えられる。

$$[\text{TOA}]_{\text{tot}} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} lK_{l,m} [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^l \cdot (\text{HCl}_{\text{aq}})^m \quad (15)$$

(15) 式の l, m を決定し $K_{l,m}$ を求めるのは、かなり煩雑な式の誘導と数値計算を要するが、得られた結果は次のとおりである。ただし有機相の各成分の活動度係数は 1 と定義する。

$$\begin{aligned} [\text{TOA}]_{\text{tot}} = & [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}] + K_{2,0} [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^2 \\ & + 2K_{2,1} [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^2 \cdot (\text{HCl}_{\text{aq}}) \\ & + 2K_{2,2} [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^2 \cdot (\text{HCl}_{\text{aq}})^2 \\ & + 3K_{3,1} [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^3 \cdot (\text{HCl}_{\text{aq}}) \\ & + 3K_{3,2} [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^3 \cdot (\text{HCl}_{\text{aq}})^2 \\ & + 3K_{3,3} [\text{TOA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^3 \cdot (\text{HCl}_{\text{aq}})^3 \end{aligned} \quad (16)$$

ここで $K_{l,m}$ の値は次のとおりである。

$$\begin{aligned} K_{2,0} &= 12.4, & K_{2,1} &= 1.71 \times 10^{-2} \\ K_{2,2} &= 4.4 \times 10^{-7}, & K_{3,1} &= 1.12 \times 10^{-1} \\ K_{3,2} &= 2.18 \times 10^{-4}, & K_{3,3} &= 4.9 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

塩酸の濃度変化に対して各抽出錯体の量がどんな割合で存在するかを示したものが第 6 図である。縦軸方向の曲線間の長さが、各抽出種の量を示す。このようにアミン相の錯体種は 7 種類にも及ぶので、一般に実験結果の解析はかなり困難であることが多い。

4. 金属イオンの抽出

高分子量アミンによる金属イオンの抽出が、中性分子の抽出であるのか、それともイオン交換であるのかは従来から議論の多いところである⁴⁾。一般に溶媒抽出によって有機相に抽出されたイオンは電気的中性を保つために反対符号のイオンを伴っている。誘電率の低い有機相

第 6 図 抽出錯体の量と塩酸濃度(水相)の関係 (25°C)

の中では通常は電離して存在しがたいからである。よく知られた Zn^{2+} のアミン抽出を例にとってみよう。 Zn^{2+} は水溶液中で Cl^- の濃度が低い場合にはその大部分が Zn^{2+} として存在する。 Cl^- の濃度が高い場合には主として ZnCl_4^{2-} として存在する。有機相の中では ZnCl_4^{2-} であることが種々の測定法から報告されている^{48a)}。これによると $[\text{Cl}_{\text{aq}}^-] < 0.4\text{M}$ では

のように中性分子 ZnCl_2 の生成およびその抽出とみなすことができる。 Zn^{2+} の分配は $[\text{Cl}_{\text{aq}}^-]^2$ および $[\text{TLA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^2$ に従って増加する。 $[\text{Cl}_{\text{aq}}^-] > 4\text{M}$ の領域では

で表わされるイオン交換反応である。この場合には Zn^{2+} の分配は $[\text{Cl}_{\text{aq}}^-]^2$ で減少するが、 $[\text{TLA} \cdot \text{HCl}_{\text{org}}]^2$ で増加する。 NO_3^- , ClO_4^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- などを抽出する反応を通常イオン交換反応と考えている。

陰イオン交換樹脂を用いて塩酸中から金属イオンを交換吸着する研究は Kraus と Nelson⁴⁴⁾ の有名な報告があり、ほぼ完成されているが、アミン抽出についても現在までにほぼすべての金属について検討が行なわれたことは前述のとおりである。塩酸あるいは硝酸酸性溶液から金属の錯陰イオンを抽出する際には、陰イオンと酸の分子の溶媒和によって大きく影響されることが知られている。これは前述のように酸 HX の陰イオン X^- が酸の非解離分子と結合して水和が減少し、単純な Cl^- や NO_3^- よりも容易に抽出されるようになり、目的とする金属錯イオンと抽出反応を競合するため抽出が減少する。たとえば FeCl_4^- , GaCl_4^- や CoCl_4^{2-} などを抽出する場合、その抽出分布曲線は希 HCl の場合には LiCl 溶液から抽出する場合とほとんど同一曲線になる。しかし高濃度 HCl 溶液から抽出すると、LiCl 溶液からの抽出よりも急激に抽出が悪くなる。これは高濃度塩酸中に HCl_2^- や H_2Cl_3^- が生成し、これが金属イオンの抽出と競合するため、「HCl 効果」と呼ばれている。この現象はイオン交換樹脂の場合にも早くから見だされていたものと同じものと考えられる^{45), 46)}。第 7 表に有機相に抽出された錯体の中で、イオン種の確認されたものを示す。大部分のものはスペクトルから推定されたものである。第 7 表で見る限り有機相に存在する錯イオンは、その金属の最高の配位数をもつものが大部分である。これら錯イオンの推定に当っては、水溶液中での錯塩の研究が非常に役立つことはいうまでもない。しかし水溶液に主存在するイオン種が有機相でも主なるイオン種であると必ずしもいえない。たとえば $\text{TOA} \cdot \text{HCl}$ のトルエン

溶液で Ni^{2+} を 13M LiCl 溶液から抽出すると、有機相の抽出種のスペクトルは NiCl_4^{2-} に相当しているが⁴⁷⁾、水溶液では NiCl_4^{2-} の存在はまだ確認されていない。有機相での NiCl_4^{2-} の生成は次式で説明される。

第7表 アミン相の抽出錯イオン

錯イオン	アミン系	解析法	文献
CuCl_4^{2-}	TIOA-トルエン	スペクトル	47)
ZnCl_4^{2-}	TLA- <i>o</i> -キシレン	勾配解析	43)
ZnCl_4^{2-}	MDOA-トリクロロエチレン	勾配解析	47a)
ZnCl_4^{2-}	第四アンモニウム塩基	勾配解析	48)
GaCl_4^-	種々のアミン	勾配解析	48)
$\text{I}_n\text{Cl}_5^{2-}$	第三アミン	勾配解析	48)
BiCl_5^{2-}	TLA- <i>o</i> -キシレン	勾配解析	57)
MnCl_4^{2-}	TOA-トルエン	スペクトル	47)
FeCl_4^-	TIOA-トルエン	スペクトル	47)
FeCl_4^-	THA-ベンゼン	スペクトル	49)
CoCl_4^{2-}	TIOA-トルエン	スペクトル	47)
CoCl_4^{2-}	THA-ベンゼン	スペクトル	7)
NiCl_4^{2-}	TOA-トルエン	スペクトル	47)
UCl_6^{2-}	TOA-キシレン	スペクトル	50)
NpCl_6^{2-}	TOA-キシレン	スペクトル	50)
PuCl_6^{2-}	TOA-キシレン	スペクトル	50)
$\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$	TOA-キシレン	スペクトル	50)
$\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$	TOA-ベンゼン	勾配解析	56)
$\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{2-}$	TOA-キシレン	スペクトル	50)
CuBr_4^{2-}	TIOA-トルエン	スペクトル	47)
MnBr_4^{2-}	TOA-トルエン	スペクトル	47)
FeBr_4^-	TIOA-トルエン	スペクトル	47)
BiI_6^{3-}	TLA- <i>o</i> -キシレン	勾配解析	58)
BiI_5^{2-}	TLA- <i>o</i> -キシレン	勾配解析	58)
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_3^-$	TLA- <i>o</i> -キシレン	勾配解析	57)
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2^-$	MDOA-クロロホルム	勾配解析	51)
$\text{Tn}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	TOA-キシレン	スペクトル	52)
$\text{U}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	TOA-キシレン	スペクトル	52)
$\text{Np}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	TOA-キシレン	スペクトル	52)
$\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	TOA-キシレン	スペクトル	52)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$	TOA-キシレン	スペクトル	52)
$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3^-$	TOA-キシレン	スペクトル	52)
$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$	TOA-キシレン	スペクトル	52)
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	TOA-キシレン	スペクトル	9)
$\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	TOA-キシレン	スペクトル	53)
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	THA-クロロホルム	スペクトル	54)
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	THA-クロロホルム	スペクトル	54)
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	THA-クロロホルム	スペクトル	54)
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	THA-クロロホルム	スペクトル	54)

TIOA=*tri*-isooctylamine

有機相: TOA ベンゼン溶液, 水相: 7.7M 塩酸, 分配比=(ウランの有機相濃度)/(ウランの水相濃度)

第7図 U(IV) の分配比から l を決定するための log-log プロット

一般的にいて、アミンによる抽出錯体はイオン交換樹脂の場合に見出されたものと同じの場合が多い。4価のアクチニド (M とする) は樹脂、アミンいずれの場合にも $\text{M}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, MCl_6^{2-} であると報告されている⁵⁵⁾。筆者は U(IV)⁵⁶⁾, U(VI)⁵⁷⁾ を塩酸中から TOA-ベンゼンで抽出し、アグリゲーションを考慮した上で抽出錯体種の決定を行なった。その結果は第7表の結果と多少異なる錯体種が得られた。すなわち、次の反応で得られる $(\text{TOA} \cdot \text{HCl})_3 \text{UCl}_4$ が U(IV) の場合の主なる錯体であった(第7図)。

あるいは次のような式とを考えてもよい。

Keder⁵⁰⁾の研究では主たる錯体として、 UCl_6^{2-} の存在を考えているが、これは TOA·HCl のアグリゲーションには考慮を払っていないので疑問があると思われる。

TOA-ベンゼン系で U(VI) を HCl から抽出する場合にも U(VI) のアミンへの loading が低い場合には、抽出は主に次式で表わされる。

loading が比較的高くなると

の抽出反応も無視できなくなる。(TOA·HCl)₂·UO₂Cl₂ すなわち (TOA·H)₂·UO₂Cl₄ は Keder⁵⁰⁾の結果に一致するが、(TOA·HCl)₃·UO₂Cl₂ についてはまだ報告は見当らない。

4. む す び

以上、たいへん概括的に最近のアミン抽出に関する研

究の現状について述べたが、筆者の非力のために、多数の文献の中の重要な結果を見逃している可能性もあるのでご容赦願いたい。終りに本稿を作製するに当って、協力をいただいた小島 隆氏に謝意を表明する。

文 献

- 1) 福富 博, 垣花秀武: 高分子, **9**, 224 (1960)
- 2) T. Ishimori, E. Nakamura: *Japan At. Energy Res. Inst. Rept.*, 1047 (1963)
- 3) F. L. Moore: *Natl. Acad. Sci. Nucl. Sci. Ser.*, NAS-NS-3101 (1960)
- 4) C. F. Coleman: *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 274 (1963)
- 5) D. Dyrssen et al. (Editors) "Solvent Extraction Chemistry", (Proceedings of the International conference, Gothenburg, Sweden, August, 1966), North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1967)
- 6) J. M. White, P. Kelly, N. S. Li: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 337 (1961)
- 7) M. L. Good, S. E. Bryan: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 140 (1961)
- 8) D. Maydan: Thesis, Hebrew University, Jerusalem (1961)
- 9) W. E. Keder, A. S. Wilson: *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 287 (1963)
- 10) E. Högfeldt: Liquid Ion Exchanger, 139, in "Ion Exchange" edited by J. A. Marinsky, Marcel Dekker Inc., New York (1966)
- 11) W. Müller, R. M. Diamond: *J. phys. chem.*, **70**, 3469 (1966)
- 12) R. M. Diamond, D. G. Tuck: Extraction of Inorganic Compounds into Organic Solvents, 109 in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. II, Interscience publishers, New York (1960)
- 13) M. Taube: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 174 (1959)
- 14) W. Smulek, S. Siekiersky: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1651 (1962)
- 15) J. J. Bucher, R. M. Diamond: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1565 (1965)
- 16) M. Pushlenkov, E. V. Komarov, O. N. Shuvalov: *Radiokhim.*, **4**, 543 (1963)
- 17) D. Dyssen, Dj. Detkovic': *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1381 (1965)
- 18) K. A. Allem: *J. Phys. Chem.*, **60**, 239(1956); **60**, 943 (1956); **60**, 1119 (1958)
- 19) V. V. Formin, P. A. Zagorets, A. M. Nosgnoov: *Zhur. Neorg. Khim.*, **4**, 700 (1959)
- 20) V. M. Vdovenko, B. J. Galkin, A. A. Chaikhor-ski: *Radiokhim.*, **3**, 448 (1961)
- 21) L. Newman, P. Klotz: *J. Phys. Chem.*, **65**, 796 (1961)
- 22) E. Högfeldt, F. Fradlund: *Trans. Roy. Inst. Technol.*, Stockholm, No. 226 (1964)
- 23) G. Scibona, S. Basol, P. R. Dauesi, F. Orlandini: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1441 (1966)
- 24) T. Kojima, H. Fukutomi, H. Kakihana: to be published
- 25) E. Högfeldt, M. de Jesus Tavares: *Trans. Roy. Inst. Technol.*, Stockholm, No. 228 (1964)
- 26) E. Högfeldt, F. Fredlund: *Trans. Roy. Inst. Technol.*, Stockholm, No. 227 (1964)
- 27) E. Högfeldt, F. Fredlund, K. Rasmussen: *Trans. Roy. Inst. Technol.*, Stockholm, No. 229 (1964)
- 28) L. G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1981 (1961)
- 28a) G. Duyckaerts, J. Fuger, W. Müller: *Eurochemic Rept.*, EVR-426f (1963)
- 29) U. Bertocci, G. Rolandi: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 323 (1961)
- 30) H. Fukutomi, T. Kojima, H. Kakihana: *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, No. 54 (1963)
- 31) J. I. Bullock, S. S. Choi, D. A. Goodrick, D. G. Tuck, E. J. Woodhouse: *J. Phys. Chem.*, **68**, 2687 (1964)

高分子学会講演要旨集実費頒布

下記要旨集は残部が多少ございますのでおわけします。氏名・送付先を明記し、代金をそえて高分子学会講演会係にお申込み下さい。

行 事	開 催 年 月	大 き さ	印 刷 方 法	ペ ー ジ 数	頒 価 (送料とも)
第16回高分子夏季大学講演要旨集	43 年 7 月	B 5	オフセット	287	1800円(会員外 2000円)
第 13 回 静電気研究発表会	6 月	B 5	ク	65	900 円
講演要旨集					
第 17 回 高分子学会年次大会	5 月	B 5	ク	524	2500 円
講演要旨集					
重合反応工学講演会	5 月	B 5	ク	13	200 円
レオロジー講座講演要旨集	5 月	B 5	ク	37	545 円
重合反応工学討論会	1 月	B 5	ク	24	300 円
M. Goodman 講演会	1 月	B 5	タ イ プ	15	200 円
高分子機械材料ゼミナール	42 年 11 月	B 5	オフセット	70	700 円
'67 年秋季印刷適性講演会	10 月	B 5	ク	22	500 円
第 16 回 レオロジー討論会	9 月	B 5	ク	192	1100 円
第 12 回 静電気研究発表会	6 月	B 5	ク	78	955 円
重合反応工学講演会	5 月	B 5	ク	12	125 円
静電気講習会	4 月	B 5	ク	58	545 円
紙の加工に関する講演会	3 月	B 5	ク	42	345 円

- 32) E. Högfeldt, B. Bolander : *Trans. Roy. Inst. Technol.*, Stockholm, No. 224 (1964)
- 33) W. Müller, G. Duyckaerts : *Euratom., Rept.*, 2246e (1965)
- 34) E. Högfeldt : *Svensk Kem. Tidskr.*, 76, 4 (1964)
- 35) A. S. Wilson, N. A. Wogman : *J. Phys. Chem.* 66, 1552 (1962)
- 36) V. M. Vdovenko, M. P. Kovalskaya, E. A. Smirnova : *Radiokhim.*, 4, 610 (1962)
- 37) H. Tomiyasu, H. Fukutomi, H. Kakihaha : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, in press (1968)
- 38) M. L. Good, S. E. Bryan, F. F. Holland, Jr., G. J. Maus : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1167 (1963)
- 39) W. E. Keder, A. S. Wilson, L. L. Burger : *Hanford Rept.*, HW-SA-2959 (1963)
- 40) K. A. Allen, reported by Brown et al. : *ORNL-CF-59-7* (1959)
- 41) V. V. Formin, V. T. Potapova : *Zh. Neorg. Khim.*, 8, 990 (1963)
- 42) G. Scibona : *Comit. Naz. Energia Nucl.*, CNC-43 (1960)
- 43) E. Högfeldt, B. Bolander : *Acta Chem. Scand.*, 18, 548 (1964)
- 43a) D. Dyrssen, M. De Jesus : Extraction of Zinc Chloride by Trilaurylammonium Chloride and Trilaurylamine in Xylene, 465 in "Solvent Extraction Chemistry" (1967)
- 44) K. A. Kraus, F. Nelson : *Proc. International Conf. Peaceful Uses of At. Energy* (1st, Geneva) 7, 113 (1956)
- 45) B. Chu, R. M. Diamond : *J. Phys. Chem.*, 63, 2021 (1959)
- 46) S. Lindebaum, G. E. Boyd : *J. Phys. Chem.*, 66, 1383 (1962)
- 47) S. Lindebaum, G. E. Boyd : *J. Phys. Chem.*, 67, 1238 (1963)
- 47a) U. Shindewolf : *Z. Elektrochem.*, 62, 335 (1958)
- 48) M. L. Good, F. F. Holland, Jr. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 321 (1964)
- 49) M. L. Good, S. E. Bryan : *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5636 (1960)
- 50) W. E. Keder : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 561 (1962)
- 51) S. S. Choi, D. G. Tuck : *Proc. International Conf. Coordin. Chem.*, 7th, Stockholm and Uppsala, 1962, Paper 7M1, 365
- 52) W. E. Keder, J. L. Ryan, A. S. Wilson : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 259 (1961)
- 53) V. M. Vdovenko, A. Alipovskii, S. A. Nikitina : *Radiokhim.*, 3, 396 (1961)
- 54) S. E. Bryan, M. L. Good : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 339 (1961)
- 55) J. L. Ryan : *J. Phys. Chem.*, 64, 1375 (1960); 65, 1099 (1961); 65, 1856 (1961)
- 56) T. Kojima, H. Fukutomi, H. Kakihana : *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, No. 83 (1968)
- 57) T. Kojima, H. Fukutomi, H. Kakihana : to be published

勤務先・住所などの変更についてのお願い

最近、会誌・論文集などの刊行物の返送されてくるものがとみに多くなっております。住所・勤務先などの移動のあった場合は下記ひな型に従いはがきでご連絡下さるようお願いいたします。変更通知のない場合、当学会よりの諸通知や案内状、会誌その他の刊行物などがとどきませんし、また、新たに会員名簿を作製する際に正確を期待するためにも会員諸氏のご協力をお願いします。

▶郵便番号は必ず記入のこと。

会員 No.	氏 名	
勤務先(所在地) (新) 郵便番号	電 話	(旧)
住所(自宅) (新) 郵便番号	(旧)	
送本先 (新)	(旧)	
購読誌名および購読者 No.		

▶あて先 高分子学会会員係 郵便番号 104 東京都中央区銀座東 5-2-4 本州ビル 4 階