水溶液中での反応の場合、 $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ 、 $-\text{Br}_2$ では (I) の生成量が減少し、 CH_3SnCl_3 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ では (I) の生成量が増加して HCl 、 HBr 水溶液中との反応の場合と同程度の異性体比を示したが、 SnCl_4 では (I) の生成量が増し、 HCl 水溶液の場合よりもその量は多くなっている。

ハロゲン化有機スズは一般に水溶液中でつぎのように一部イオン解離していると考えられている¹⁵⁾。よってハロゲン化有機スズの水溶液中での反応は、生成した HCl によって進行すると考えられる。

一方 SnCl_4 の場合、水溶液中では次式のように加水解離するが

そのイオンはわずかししか生成せず、二次的に錯体酸 H_2SnCl_6 をつくると考えられ、その加水解離は希薄な水溶液中では変化が幾分はやく、濃厚な場合はおそいと考えられている¹⁶⁾。これらの点より、本反応では SnCl_4 の周囲に水分子が多数介在しているた

15) R. K. Inghum, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.*, **60**, 459 (1960).

16) 岩崎岩次, 大八木義彦共編, “無機化学全書Ⅻ-1-1, スズ” p. 271 (1963), 丸善。

めか、または錯体酸 H_2SnCl_6 を形成するため、エポキシドの四塩化スズへの配位が妨げられて、次式のようにエポキシドの β 位の C^{δ} を $\text{Cl}-(\text{SnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ または $(\text{H}_2\text{SnCl}_6) \cdot \text{Cl}$ が攻撃して開環し、ここで攻撃試薬の大きさによる立体効果のため置換基へキシルに妨げられ、 HCl の場合よりも (I) を多く生成すると考えられる。

($\text{M}=\text{H}^+$ または $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{M}'=-\text{SnCl}_3(n\text{H}_2\text{O})$ または $\text{H}_2\text{SnCl}_6^-$)

終りに、本実験に協力された藤原秀郎氏に感謝致します。

クロルメトキシアミノシランの合成^{*1}

(昭和 46 年 3 月 4 日 受理)

好野 則夫・好野 雄^{*2}

クロルメトキシシラン $\text{SiCl}_n(\text{OCH}_3)_{4-n}$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$) と n -ブチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンとの反応を試みた。 n -ブチルアミンおよびジエチルアミンは上記シラン類と反応してクロルメトキシ- n -ブチルアミノシランおよびクロルメトキシジエチルアミノシランを与えた。しかし、アミノ基の窒素原子に水素原子を持たないトリエチルアミンからはアミノシランを合成することはできなかった。原料のアミンと生成物の赤外吸収スペクトルを比較検討した。生成物はすべて無色液体で蒸留によって単離できた。

1 緒 言

四塩化ケイ素とアンモニアおよびアミンとの反応に関する研究は多数報告されている。たとえば、四塩化ケイ素といくつかのアミンとの反応では次のような付加化合物の生成することが Trost より報告されている^{1,2)}。

ここでアミンはトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルアミン、ブチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンおよびアニリンである。

*1 この報文を「金属有機化合物の合成および反応性に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Norio YOSHINO, Takeshi YOSHINO 東京理科大学工学部工業化学科: 東京都新宿区神楽坂。

1) W. R. Trost, *Can. J. Chem.*, **29**, 877 (1951).

2) W. R. Trost, *Can. J. Chem.*, **29**, 1075 (1951).

一方, Breederveld と Waterman は四塩化ケイ素と t -ブチルアミンとの反応を次のように報告している³⁾。

すなわち、四塩化ケイ素の塩素原子 1 個をアミノ基で置換するには 2 倍モルのアミンが必要で、得られたモノアミノ置換体の塩素原子 1 個をさらにアミノ基で置換するにはやはり 2 倍モルのアミンが必要である。このように反応は段階的に進行してゆくことを報告している。さらに彼らはジエチルアミンでも同様の反応を試み $\text{Cl}_3\text{SiNEt}_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ および $\text{ClSi}(\text{NEt}_2)_3$ を得ているが、 $\text{Si}(\text{NEt}_2)_4$ は立体障害のために得ることができなかったと報告し

3) H. Breederveld, H. I. Waterman, *Research*, **6**, 43 S (1953).

ている⁴⁾。

著者は上記 Trost と Waterman との報告が相反していることに注目し、Waterman の用いなかった *n*-ブチルアミンを用いて四塩化ケイ素との反応を試みるとともに、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンでも追試し、さらに、四塩化ケイ素の塩素をメトキシ基で置換した各種クロルメトキシシランと種々のアミンとの反応は文献に記載がないのでこれを行なわせ、Waterman の報告と同様の実験結果を得て、各種クロルメトキシアミノシランの合成に成功したのでここに報告する。なお、第1級アミンとして *n*-ブチルアミン、第2級アミンとしてジエチルアミン、第3級アミンとしてトリエチルアミンを用いた。

2 実験および結果

2・1 原料の調製

四塩化ケイ素は蒸留により、メチルアルコールは生石灰、アミン類はカセイソーダを用いて脱水したのち蒸留により精製した。各種クロルメトキシシランは四塩化ケイ素とメチルアルコールとの直接反応により合成し、テトラメトキシシランは Peppard⁵⁾らの方法を改良して合成した。bp は次のとおりである。Cl₃Si(OCH₃)₃ 79~81°C, Cl₂Si(OCH₃)₂ 100~104°C, ClSi(OCH₃)₃ 113~115°C, Si(OCH₃)₄ 118~122°C。そのほか本実験において使用した溶剤は第1報⁶⁾の方法で精製した。

2・2 クロルメトキシ-*n*-ブチルアミノシランの合成

2・2・1 トリメトキシモノ-*n*-ブチルアミノシランの合成 500 ml 四つ口フラスコにかきまぜ機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を装備し、モノクロルトリメトキシシラン 15.7 g (0.1 mol) をとり、ベンゼン約 200 ml を加え、氷冷下滴下漏斗より *n*-ブチルアミン 14.6 g (0.2 mol) を約 5°C に保ちながら徐々に滴下する。滴下終了後 20 時間室温でかきまぜる。反応終了後生じた白色沈殿を乾燥窒素気流中でろ別し、ベンゼンで十分に洗浄する。沈殿は室温で減圧乾燥後元素分析すると、分析値 (%) C 32.30, H 43.51, N 10.96, Cl 12.88 を得た。C₄H₉NH₂・HCl とした計算値 (%) C 32.35, H 43.84, N 11.04, Cl 12.78 とよく一致していることから、この沈殿は *n*-ブチルアミン塩酸塩であろうと思われる。一方、ろ液は窒素気流中でクライゼンフラスコに移して、まず、ベンゼンを常圧で留去し、ついで減圧蒸留すると bp 66~69°C/4 mmHg で無色液体が 8.7 g 得られた。

分析値 (%) Si 14.24, Cl 0, C 42.57, H 9.82, N 7.30。
(CH₃O)₃SiNHC₄H₉ としての計算値 (%) Si 14.53, Cl 0, C 43.49, H 9.91, N 7.24。

2・2・2 モノクロルジメトキシジ-*n*-ブチルアミノシランの合成 2・2・1 と同様の操作によりジクロルジメトキシシラン 16.1 g (0.1 mol) と *n*-ブチルアミン 14.6 g (0.2 mol) を反応させ bp 65~69°C/2.5 mmHg の無色液体 4.0 g を得た。

分析値 (%) Si 14.31, Cl 16.33, C 35.71, H 8.00, N 7.21。
Cl(CH₃O)₂SiNHC₄H₉ としての計算値 (%) Si 14.20, Cl 17.93, C 36.45, H 8.16, N 7.08。

2・2・3 ジメトキシジ-*n*-ブチルアミノシランの合成 2・2・1 と

4) H. Breederveld, H. I. Waterman, *Research*, 5, 537 (1952)。

5) D. F. Peppard, W. G. Brown, W. C. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 73 (1946)。

6) 好野則夫, 好野 雄, 工化, 71, 1025 (1968)。

同様にジクロルジメトキシシラン 16.1 g (0.1 mol) と *n*-ブチルアミン 29.2 g (0.4 mol) を反応させ bp 120~125°C/1 mmHg の無色液体 10.8 g を得た。

分析値 (%) Si 11.99, Cl 0, C 50.12, H 10.78, N 11.48。
(CH₃O)₂Si(NHC₄H₉)₂ としての計算値 (%) Si 11.98, Cl 0, C 51.24, H 11.18, N 11.95。

2・2・4 ジクロルモノメトキシモノ-*n*-ブチルアミノシラン, モノクロルモノメトキシジ-*n*-ブチルアミノシランおよびモノメトキシトリ-*n*-ブチルアミノシランの合成 2・2・1 と同様にトリクロルモノメトキシシラン 16.5 g (0.1 mol) と *n*-ブチルアミン 14.6 g (0.2 mol) との反応により bp 62~67°C/1.5 mmHg の無色液体 7.1 g を得た。

分析値 (%) Si 13.66, Cl 33.91, C 28.90, H 6.32, N 6.74。
Cl₂(CH₃O)SiNHC₄H₉ としての計算値 (%) Si 13.89, Cl 35.07, C 29.71, H 6.48, N 6.93。

また、トリクロルモノメトキシシラン 16.5 g (0.1 mol) と *n*-ブチルアミン 29.2 g (0.4 mol) との反応により bp 105~110°C/1.5 mmHg の無色液体 6.5 g を得た。

分析値 (%) Si 11.76, Cl 14.24, C 44.81, H 9.65, N 11.85。
Cl(CH₃O)Si(NHC₄H₉)₂ としての計算値 (%) Si 11.76, Cl 14.84, C 45.26, H 9.71, N 11.73。

さらにトリクロルモノメトキシシラン 16.5 g (0.1 mol) と *n*-ブチルアミン 43.8 g (0.6 mol) との反応により bp 135~138°C/3 mmHg の無色液体 7.5 g を得た。

分析値 (%) Si 10.32, Cl 0, C 54.40, H 11.87, N 14.98。
(CH₃O)₃SiNHC₄H₉ としての計算値 (%) Si 10.19, Cl 0, C 56.67, H 12.07, N 15.25。

2・3 クロルメトキシジエチルアミノシランの合成

2・3・1 トリメトキシモノジエチルアミノシランの合成 2・2・1 と同様の装置で行ないモノクロルトリメトキシシラン 15.7 g (0.1 mol) に約 200 ml のベンゼンを加え、ジエチルアミン 14.6 g (0.2 mol) を約 5°C で滴下し、滴下終了後しばらく室温でかきまぜ、次いで 8 時間加熱還流して反応熟成した。その後、2・2・1 と同様に処理して bp 59~66°C/11 mmHg の無色液体 10.6 g を得た。

分析値 (%) Si 14.57, Cl 0, C 42.10, H 9.23, N 7.21。
(CH₃O)₃SiN(C₂H₅)₂ としての計算値 (%) Si 14.53, Cl 0, C 43.49, H 9.91, N 7.24。

2・3・2 モノクロルジメトキシモノジエチルアミノシランおよびジメトキシジエチルアミノシランの合成 2・3・1 と同様にジクロルジメトキシシラン 16.1 g (0.1 mol) とジエチルアミン 14.6 g (0.2 mol) および 29.2 g (0.4 mol) とを反応させ次の結果を得た。前者では bp 58~63°C/12.5 mmHg の無色液体 7.5 g を得た。

分析値 (%) Si 14.13, Cl 16.99, C 34.13, H 8.32, N 6.77。
Cl(CH₃O)₂SiN(C₂H₅)₂ としての計算値 (%) Si 14.20, Cl 17.93, C 36.45, H 8.16, N 7.08。

後者では bp 86~92°C/12.5 mmHg の無色液体 11.7 g を得た。

分析値 (%) Si 12.16, Cl 0, C 49.39, H 10.56, N 11.48。
(CH₃O)₂Si[N(C₂H₅)₂]₂ としての計算値 (%) Si 11.98, Cl 0, C 51.24, H 11.18, N 11.95。

2・3・3 ジクロルモノメトキシモノジエチルアミノシラン, モ

ノクロルモノメトキシジエチルアミノシランおよびモノメトキシトリジエチルアミノシランの合成 2・3・1 と同様にしてトリクロルモノメトキシシラン 16.5 g (0.1 mol) とジエチルアミン 14.6 g (0.2 mol) (I), 29.2 g (0.4 mol) (II), 43.8 g (0.6 mol) (III) とを反応させそれぞれ次の結果に示すような無色液体を得た。(I) では bp 55~61°C/11 mmHg で 6.5 g を得た。

分析値 (%) Si 13.27, Cl 36.75, C 28.73, H 6.18, N 6.81。
 $\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{O})\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ としての計算値 (%) Si 13.89, Cl 35.07, C 29.71, H 6.48, N 6.93。

(II) では bp 97.5°C/12.5 mmHg で 6.9 g を得た。

分析値 (%) Si 11.59, Cl 14.25, C 43.64, H 8.94, N 11.34。
 $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ としての計算値 (%) Si 11.76, Cl 14.84, C 45.26, H 9.71, N 11.73。

(III) では bp 119~122°C/12 mmHg で 11.2 g を得た。

分析値 (%) Si 9.93, Cl 0, C 56.53, H 11.93, N 14.37。
 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ としての計算値 (%) Si 10.19, Cl 0, C 56.67, H 12.07, N 15.25。

また、クロルメトキシシランとトリエチルアミンとの反応およびテトラメトキシシランと各種アミンとの反応を試みたがどの場合もほとんど反応は起きず、とくにテトラメトキシシランと各種アミンとの反応では反応後蒸留により定量的に原料物質が回収された。

2・4 四塩化ケイ素と *n*-ブチルアミンとの反応

2・2・1 と同様にして四塩化ケイ素 17.0 g (0.1 mol) に対して *n*-ブチルアミン 14.6 g (0.2 mol), 29.2 g (0.4 mol), 43.8 g (0.6 mol) および 58.4 g (0.8 mol) を反応させそれぞれ無色液体の $\text{Cl}_3\text{SiNHC}_4\text{H}_9$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$, $\text{ClSi}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_3$ および $\text{Si}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_4$ を得た。分析値, bp ならびに収量を表 1 に示す。

2・5 四塩化ケイ素とジエチルアミンとの反応

2・3・1 と同様にして四塩化ケイ素 17.0 g (0.1 mol) とジエチルアミンとを反応モル比 1:2, 1:4, 1:6 および 1:8 で行なったところ Waterman らの報告と同様にすべて無色液体の $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ および $\text{ClSi}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ を合成することができ, $\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ は合成できなかった。結果を表 2 に示す。

2・6 四塩化ケイ素とトリエチルアミンとの反応

2・3・1 と同様にして反応を試みたところ少量の白色沈殿が得られた。元素分析の結果トリエチルアミン塩酸塩であることが判り, Trost¹⁾の実験結果 ($\text{SiCl}_4[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ を生ずる) とまったく異なっていた。

2・7 赤外吸収スペクトル測定法

表 1

生成物	Si(%)		Cl(%)		沸点 (C/mmHg)	収量 (g)
	実測値	計算値	実測値	計算値		
$\text{Cl}_3\text{SiNHC}_4\text{H}_9$	13.36	13.60	50.70	51.49	45~46/3	3.7
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$	11.43	11.54	29.50	29.15	113~120/2.5	4.4
$\text{ClSi}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_3$	10.22	10.03	13.05	12.66	133~134/2	2.8
$\text{Si}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_4$	8.85	8.87	0	0.00	146~152/2.5	16.8

表 2

生成物	Si(%)		Cl(%)		沸点 (C/mmHg)	収量 (g)
	実測値	計算値	実測値	計算値		
$\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	13.46	13.60	50.93	51.49	65~70/17	4.6
$\text{Cl}_2\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	11.45	11.54	29.29	29.15	105~112/18	13.4
$\text{ClSi}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	10.16	10.03	12.12	12.66	123~133/17	16.8

赤外分光光度計は日立 EPI-S₂ 形および日立 EPI-L 形を使用し, KBr 窓板を用いて液膜法で測定した。結果は考察で述べる。

2・8 分子量測定および元素分析

分子量はベンゼンを用いて, 氷点降下法により測定した。その結果生成物はすべて単量体であることがわかった。

元素分析については, ケイ素, 塩素, 炭素, 水素および窒素は第 1 報⁶⁾ と同様の方法で測定した。

3 考 察

n-ブチルアミンとクロルメトキシ-*n*-ブチルアミノシランの赤外吸収スペクトルを比較してみると, *n*-ブチルアミンには 3370 cm^{-1} と 3300 cm^{-1} 付近にアミノ基に基づく吸収が 2 本現われるのに対し, 生成物では 3440 cm^{-1} 付近にイミノ基による吸収が 1 本現われる。このことから $-\text{NH}_2$ が $>\text{NH}$ に変わっていることが明らかになり, また, *n*-ブチルアミン塩酸塩が得られることからアミノ基の水素とケイ素につく塩素が結合し, 脱塩化水素反応が起こり, さらにこの塩化水素が, 過剰に存在するアミンと塩酸塩を形成するものと思われる。また, 遠赤外吸収スペクトルでは 520~540 cm^{-1} に Si-N 結合によると思われる吸収が存在することからもクロルメトキシ-*n*-ブチルアミノシランを形成していると確認される。

次に, ジエチルアミンとクロルメトキシジエチルアミノシランの赤外吸収スペクトルを比較してみるとジエチルアミンに見られる 3300 cm^{-1} 付近のイミノ基による 1 本の吸収が生成物では消失し, 遠赤外では 500~520 cm^{-1} に Si-N 結合が見られることから, *n*-ブチルアミンと同様な結合を形成しているものと思われる。

2・6 でトリエチルアミン塩酸塩が少量得られたのは四塩化ケイ素に混入している塩化水素とトリエチルアミンとの反応でアミン塩酸塩を形成したものと思われる。

4 結 論

緒言でも述べたように Trost と Waterman の実験結果の相違を検討した結果 Trost の報告による四塩化ケイ素のアミン付加物は得られず反応モル比により, 四塩化ケイ素の塩素を順次アミノ基で置換する Waterman と同じ実験結果が得られることがわかった。また, 窒素原子に水素原子が結合していない第三級アミンでは反応は起こらず, この点に関しても Trost の結果とは異なっていた。また, 著者はクロルメトキシシランと各種アミンとを反応させたところ次の反応式で示される実験結果を得た。

ただし, $R=C_4H_9$ のとき $R'=H$

$R=C_2H_5$ のとき $R'=C_2H_5$

すなわち, クロロメトキシシランの場合も Waterman の報告と同様の結果となることが判明し, また, クロロメトキシアミノシランの合成はアミンの窒素原子に少なくとも 1 個以上の水素原子

を有するアミンを用いなければならず, 水素を持たない第三級アミンでは合成できないことがわかった。

最後に実験の一部を担当された星野敏雄氏ならびに上原啓司氏に対し感謝の意を表します。

遷移金属塩溶液によるスルフィドの抽出反応における 抽出速度におよぼすハロゲンイオンの影響^{*1,*2}

(昭和 46 年 2 月 16 日 受理)

上 館 民 夫・四ツ柳 隆 夫・青 村 和 夫^{*3}

遷移金属イオンに結合したハロゲンイオンがスルフィドの抽出速度を著しく増大させた。この効果を明らかにするため, 錯体の立体配置が異なる銅 (II) イオン, 亜鉛 (II) イオンおよびカドミウム (II) イオンを用いて, ジメチルスルフィドの錯形成定数を決定した。その結果, $k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} : k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Cl^-} : k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot ClO_4^-} = 360 : 13 : 1$, $k_{Zn^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} : k_{Zn^{2+} \cdot (DMS) \cdot Cl^-} = 7 : 1$, $k_{Cd^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} : k_{Cd^{2+} \cdot (DMS) \cdot Cl^-} = 1.5 : 1$ となり, 金属イオン-スルフィド-ハロゲンイオン錯体をとる立体配置により, 各金属イオンの錯形成速度定数が大きく異なることが明らかとなった。平面四配位型の銅 (II) イオンの場合, 電子受容性配位子としてのハロゲンイオンの特性が最も大きくあらわれた。

また, ジエチルスルフィドおよび *n*-プロピルスルフィドと臭化銅 (II), 臭化亜鉛 (II) との錯形成速度を求めた。その結果, 速度はスルフィドの炭素数により大きな影響をうけ, 炭素数が増大するに従って速度が著しく減少していくことを明らかにした。

1 緒 言

石油中に存在している有機イオウ化合物は, 公害の大きな原因となるばかりでなく, 石油精製, 石油化学工業においても, 装置の腐食・触媒毒の原因となり, これまでに, 多くの脱硫法が開発されてきた。しかし, 現在, 最も広く利用されている水添脱硫法においても, 次のような問題点がある。まず, 水添分解に大量の水素が消費される。また, イオウ化合物は硫化水素まで分解されるが, これを有機合成化学工業の資源として見た場合, そのままの形で除去・回収する方法の開発が望ましい。そこで, 有機イオウ化合物の新しい除去法として, 遷移金属イオンと水相中で錯体を形成させ, 有機相から抽出分離する方法に関する一連の研究を行ってきた。すなわち, これまでに有機イオウ化合物のうち, スルフィド類を例として, 抽出能力を有する金属イオンの探索および抽出機構の解明を行なった¹⁾。また, 電子受容性配位子を各種遷移金属イオンに配位させることにより, 金属イオンの抽出能力を増大させることを試み, その結果, 各種金属イオンのうち, 銅 (II) イオンの場合, 抽出能力が著しく増大することを見出した²⁾。また, 銅 (II) イオンに臭素イオンを配位させ, 他の種々のタイプの有機イオウ化合物に対しても抽出能力を調べた³⁾。

また, 抽出の場合, 金属イオンの抽出能力が大きいことと同時に, 抽出速度の大きいことが望まれる。そこで, 本報においては, 銅 (II) イオン, 亜鉛 (II) イオンおよびカドミウム (II) イオンのスルフィド抽出速度を測定した。また, 各金属イオンのスルフィドに対する抽出速度を増大させる目的で, ハロゲンイオンを配位させ, スルフィド抽出速度に及ぼすハロゲンイオンの効果を検討した。その結果, 添加したハロゲンイオンの抽出速度に及ぼす効果は, 亜鉛 (II) イオン, カドミウム (II) イオンの場合も, その効果は現われたが, 銅 (II) イオンの場合, とくに顕著であった。このハロゲンイオン添加による増大効果の機構については, 生成する金属イオン-スルフィド-ハロゲンイオン錯体の立体配置から考察した。また, スルフィドの炭素数の増大に従って抽出速度が減少することを明らかにした。

2 実 験

抽出操作は既報¹⁾の操作に準じバッチ法で行なった。なお, 各スルフィド (R_2S) の抽出に使用した有機相の組成を表 1 に示す。有機相中のスルフィドの定量には, 柳本 G 8 型ガスクロマトグラフを使用した。抽出のための振り混ぜには, (株)イワキ製シェーカーを用いた。なお, 本報において使用した試薬はいずれも, 市販の 1 級品ならびに特級品である。

表 1 有機相中の成分

スルフィド	溶 媒	内部標準物質
ジメチルスルフィド	<i>n</i> -ヘプタン	ベンゼン
ジエチルスルフィド	<i>n</i> -ペンタン	トルエン
<i>n</i> -プロピルスルフィド	<i>n</i> -ペンタン	<i>n</i> -キシレン

3 実験結果ならびに考察

3・1 抽出速度におよぼすハロゲンイオンの効果

遷移金属塩として, 臭化銅 (II), 塩化銅 (II), 過塩素酸銅

*1 この報文を「液液抽出法による炭化水素油中の有機イオウ化合物の分離・回収に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報, 上館民夫, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工化, 74, 1275 (1971)。

*3 Tamio KAMIDATE, Takao YOTUYANAGI, Kazuo AO-MURA 北海道大学工学部工業分析化学教室: 札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) 四ツ柳隆夫, 上館民夫, 青村和夫, 分析化学, 18, 1487 (1969)。

2) 上館民夫, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 分析化学, 19, 1376 (1970)。

3) 上館民夫, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工化, 74, 1275 (1970)。