— 論 文 —

(日本化学会誌, 1989, (5), p. 807~812)

© 1989 The Chemical Society of Japan

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン中における ハロゲン化タリウム(I)の生成とその安定性

(1988年8月9日受理)

佐々木幸夫*・稲葉正紀・池上孝徳

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 中でタリウム(I)イオン (Tl^+) にハロゲン化物イオン (X^-) を加えてゆくとハロゲン化タリウム(I) (TlX) の沈殿が生成し, C_X/C_{Tl^+} (モル比)=1に明確な当量点をもつ電位差滴定曲線が得られる。生成した TlX は過剰の X^- イオンを加えても再溶解しない。 TlX の溶解度積から求まる TlX 生成の Gibbs エネルギー (ΔG°) により DMI 中での TlX の安定性を検討すると $TlCl > TlBr > TlI$ の順となり, 炭酸プロピレン (PC), N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) 中の順序と一致するが, 水溶液中とは逆の順序となる。また, これら三つの非水溶媒間での TlX の安定性は $PC > DMI > DMF$ の順に減少することがわかった。

水から DMI 中への移行にともなう TlX の X^- イオン間での安定性の相違は水から DMI 中への移行にともなう X^- イオンの Gibbs エネルギー (ΔG_{tr}°) に依存する。一方, PC, DMI および DMF の溶媒間での TlX の安定性の相違は水からこれらの溶媒中への移行にともなう Tl^+ イオンの ΔG_{tr}° によるものであり, ΔG_{tr}° の大きさの比較から DMI のドナー数は PC と DMF のドナー数の間にあると推定される。

DMI のドナー数を tetraphenylarsonium tetraphenylborate (Ph_4AsBPh_4) を電位基準物質 (参照電解質) として用いて, ポーラログラフ法により推定すると 20~23 であった。したがって, TlX の非水溶媒間での安定性の順序 ($PC > DMI > DMF$) は溶媒のドナー数から説明することができ, ドナー数の小さい溶媒中ほど TlX の安定性は大きくなる。

1 緒 言

著者らはすでに, ドナー性非プロトン性溶媒中におけるハロゲン化タリウム(I)¹⁾²⁾やハロゲン金属錯体^{3)~5)}の安定性を熱力学的に考察した。そしてハロゲン化物イオン間でのこれら錯体の安定性は $Cl^- > Br^- > I^-$ イオンの順に減少し, この順序は水溶液の場合と比較して逆になることを報告した。一方, 溶媒間でのこれら錯体の安定性の相違は溶媒のドナー数が大きく影響することなどについても述べた。このように, ハロゲン金属錯体の種々非水溶媒中での安定性を継続して検討する目的で, 今回 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン中でのハロゲン化タリウム(I)の安定性を熱力学的に考察した。1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (以下, DMI と略記する) は図1で示されるような五員環構造を有

するアミド化合物 (尿素誘導体) のドナー性溶媒である。現在のところ, そのドナー数は求められていないが, 1.36×10^{-29} Cm の双極子モーメントをもつ極性の大きい溶媒で, 無機物, 有機物に対して良溶媒であることが知られている⁶⁾⁷⁾。しかしながら, DMI 中でのハロゲン金属錯体の安定性についてはまったく議論されていない。そこで, 電位差滴定法を用いて, DMI に対するハロゲン化タリウム(I)の溶解度積から熱力学的諸量を求めハ

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone

DMI

Fig. 1 Structure of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI)

- 東京工芸大学工学部工業化学科, 243-02 厚木市飯山
- 1) Y. Sasaki, M. Takizawa, K. Umemoto, N. Matsuura, *Electrochim. Acta*, **26**, 185(1981).
 - 2) Y. Sasaki, M. Takizawa, K. Umemoto, N. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 65(1981).
 - 3) 松浦二郎, 滝沢正男, 佐々木幸夫, 日化, 1976, 1495.
 - 4) 佐々木幸夫, 滝沢正男, 梅本喜三郎, 松浦二郎, 日化, 1977, 983.
 - 5) Y. Sasaki, K. Abe, M. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1049(1985).

- 6) E. J. Lien, W. O. Kumler, *J. Med. Chem.*, **11**, 214 (1968).
- 7) J. Rosenfarb, H. L. Huffman Jr., J. A. Caruso, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 150(1976).

ロゲン化タリウム(I)の安定性をハロゲン化物イオンおよび溶媒間で比較検討した。また、DMIのドナー数をポーログラフ法により推定し、溶媒間でのハロゲン化タリウム(I)の安定性を溶媒のドナー数からも検討したので報告する。

2 実験

2.1 試薬

溶媒のうち、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(以下、DMIと略記する)の精製は、市販(川研ファインケミカル株式会社)のものを酸化バリウムを用いて12時間還流したのち、減圧蒸留により行なった⁷⁾。またジメチルスルホキシド(以下、DMSOと略記する)、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと略記する)、アセトニトリル(以下、ANと略記する)および炭酸プロピレン(以下、PCと略記する)の精製法は既報⁸⁾または文献⁹⁾によった。溶液調製にあたっては、精製したモレキュラシーブ3Aを用い脱水した溶媒を使用した。支持電解質((C₂H₅)₄NClO₄)、ハロゲン化物((C₂H₅)₄NX)および飽和タリウムアマルガムなどの合成ならびに精製はすべて報告された方法⁹⁾により行なった。一価の金属塩(KClO₄, RbClO₄, CsClO₄)は市販特級のものをもそのまま室温で48時間減圧乾燥して用いた。また二価の金属塩のうち、Pb(ClO₄)₂・3H₂Oは室温で48時間減圧乾燥して用いたが、他の塩は市販の水和物をDMFあるいはDMSO中から再結晶したCd(ClO₄)₂・6DMF¹⁰⁾、Cd(ClO₄)₂・6DMSO¹⁰⁾、Zn(ClO₄)₂・6DMF¹¹⁾、Zn(ClO₄)₂・6DMSO¹⁰⁾¹²⁾およびPb(ClO₄)₂・6DMSO(分析値C 16.44%, H 4.30%; 計算値C 16.47%, H 4.15%)を室温で48時間減圧乾燥してから使用した。参照電解質として用いたPh₄AsBPh₄(tetraphenylarsonium tetraphenylborate, 以下TATBと略記する)は市販のNaBPh₄とPh₄AsClから合成した¹³⁾。

2.2 装置と方法

電位測定にはYHP製3470型デジタルポルトメーターを用い、ポーログラムの記録には柳本ポーログラフフィックアナライザーP-1100型を使用して、飽和カロメル電極(SCE)と測定溶液とを非水溶媒含有の特殊な寒天ブリッジにより接続して行なったが、その詳細は既報¹¹⁾²⁴⁾⁸⁾によった。また測定温度の精度は±0.1°C以内であった。

3 結果と考察

図2に15, 20, 25, 30°Cの各温度におけるTi⁺イオン(10⁻³ mol・dm⁻³)にCl⁻イオン(10⁻² mol・dm⁻³)を加えてゆくときの電位変化(滴定曲線)を示す。この滴定曲線にはいずれの温度でもC_{Cl⁻}/C_{Ti⁺}(モル比)=1に明確な当量点が認められる。また、

Fig. 2 Potentiometric titration curves for Ti⁺ with Cl⁻ in DMI at 15, 20, 25, and 30°C

ΔE: Potential shift caused by addition of Cl⁻, tetraethylammonium perchlorate: 0.1 mol・dm⁻³

15~30°Cの温度範囲において、Cl⁻およびBr⁻イオンでは白色、I⁻イオンでは黄色の沈殿生成がハロゲン化物イオン(X⁻)の添加と同時に観察された。このことはDMI中でもDMSO, DMF, PC¹²⁾⁴⁾中と同様に式(1)で表わされるようなハロゲン

化タリウム(I)(TIX)の沈殿が生じることを示している。そして、これらの沈殿は過剰のX⁻イオンが存在する場合にも再溶解することは認められず、かつタリウムアマルガム電極の電位も非常に安定であった。一方、過剰のX⁻イオンの存在において、電極電位(E)とX⁻イオンの濃度(mol・dm⁻³)の対数値との間には勾配が-60 mVであるよい直線が得られた。一例として、I⁻イオンでは25°Cにおいてその直線の勾配は-60.9 mVであったが、その結果を図3に示す。このことはNernstの式から明らかのように式(2)において、DMI中ではTIX以外の錯体

$$E = E^0 + 0.059 \log [\text{Ti}^+] = E^0 + 0.059 \log K_{\text{So}} - 0.059 \log [\text{X}^-] \quad (2)$$

生成は存在しないことがわかる。この結果はDMF, PC中と同様であった。式(2)のE⁰およびK_{So}は、それぞれDMI中でのTi⁺イオンの式量電位(-0.471±0.009 V vs. SCE)およびTIXの溶解度積を表わす。図2の滴定曲線を用いて各温度におけるTIXの溶解度を計算した。表1には25°CにおけるTIX

- 8) N. Matsuura, K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 806(1974).
- 9) J. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, "Organic Solvents", 4th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York (1986).
- 10) S. Ahrlund, N.-O. Björk, *Acta Chem. Scand.*, **A**, **28**, 823(1974).
- 11) D. L. McMasters, R. B. Dunlap, J. R. Kuempel, L. W. Kreider, T. R. Shearer, *Anal. Chem.*, **39**, 103(1967).
- 12) F. A. Cotton, R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2986(1960).
- 13) J. I. Kim, *J. Phys. Chem.*, **82**, 191(1978).

- 14) N. Matsuura, K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1334(1974).

Fig. 3 Relationship between the electrode potential (E) and the logarithm of the concentration of I^-

Table 1 Solubility products of TlX at 25°C

Solvent	$\log K_{so}$		
	TlCl	TlBr	TlI
DMI	-9.1	-8.3	-7.4
DMF ^{a)}	-8.6	-7.9	-6.9
PC ^{b)}	-11.3	-10.8	-10.0
Water	-3.7	-5.5	-7.3

a) Ref. 1.

b) Refs. 1 and 2.

の $\log K_{so}$ の値を示す。表 1 から DMI 中での TlX の K_{so} の大きさは $TlI > TlBr > TlCl$ の順となり、DMF および PC 中での順序とは一致するが、水溶液の場合とは逆になる。ここで水溶液中のデータは文献¹⁵⁾¹⁶⁾から引用したものである。表 1 に示されるように、DMI 中での TlX の溶解度は非常に小さいので、TlX 生成のエントロピー (ΔH°) を熱量測定法により求めることは現在のところ困難である。したがって、DMF および PC の場合と同様に $\log K_{so}$ と $1/T$ のプロット (van't Hoff プロット) による直線の勾配から ΔH° を求めた。図 4 は DMI と水溶液の場合の $\log K_{so}$ と $1/T$ とをプロットした結果を示す。この図で示されるように、すべての X^- イオンについてよい直線関係が得られた。一方、式 (1) で示される TlX 生成に対する Gibbs エネルギー (ΔG°) は式 (3) から容易に求めることができる。このように求

$$\Delta G^\circ = 2.303 RT \log K_{so} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (3)$$

めた ΔG° と ΔH° とから、TlX 生成のエントロピー (ΔS°) も算出できることになる。25°C におけるこれら熱力学的諸量

15) L. G. Sillen, "Stability Constants Supplement No. 1", Special Publication 25, The Chemical Society, London (1971).

16) R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 53rd ed., The Chemical Rubber Co., Cranwood Parkway, Cleveland Ohio (1972).

Fig. 4 Plots of $\log K_{so}$ vs. $1/T$ for thallium(I) halide in DMI and water

($\circ$ —, $\bullet$ —, $\bullet$ —): DMI, ($\triangle$ —, $\triangle$ —, $\triangle$ —): water
 K_{so} : Solubility product

(ΔG° , ΔH° , ΔS°) を表 2 に示す。表 2 の ΔG° から DMI 中での TlX の安定性は K_{so} の大きさからも推定されるように、 $TlCl > TlBr > TlI$ の順となり、DMF および PC 中と同じ順序で

Table 2 Thermodynamic quantities for the formation of TIX in DMI, DMF, PC and water at 25°C

Solvent	TIX	ΔG° kJ·mol ⁻¹	ΔH° kJ·mol ⁻¹	$T\Delta S^\circ$ kJ·mol ⁻¹
DMI	TlCl	-52.0	-84.1	-32.1
	TlBr	-47.4	-77.8	-30.4
	TlI	-42.5	-71.9	-29.4
DMF	TlCl	-49.0	-30.5	+18.5
	TlBr	-45.3	-29.4	+15.9
	TlI	-39.1	-26.8	+12.3
PC	TlCl	-64.5	-77.3	-12.8
	TlBr	-61.8	-70.4	-8.6
	TlI	-57.0	-46.6	+10.4
Water	TlCl	-21.3	-26.3	-5.0
	TlBr	-31.4	-34.5	-3.1
	TlI	-41.4	-71.1	-29.7

あるが、水溶液中とは逆の順序となる。また、非水溶媒間での TIX の安定性の順序は PC>DMI>DMF となる。そして、25°C では ΔH° の値が $T\Delta S^\circ$ の値よりも大きいことから、 ΔG° に対する寄与としては ΔH° の方がより大きいことも理解される。

つぎに水から DMI 中への移行にともなう TIX の熱力学的諸量 (ΔG_{tr}° , ΔH_{tr}° , $T\Delta S_{tr}^\circ$) について検討した。表 3 に 25°C における水から DMI, DMF および PC 中への移行にともなうそれらの量を示す。この表から、水から DMI への移行にともなう TIX の安定性の順序は、TlCl>TlBr>TlI となる。このような X⁻ イオン間での TIX の安定性の相違は水から DMI 中への移行にともなう X⁻ イオンの Gibbs エネルギー (ΔG_{tr}°) によるものであり、このことは表 3 において水から DMF および PC 中への移行にともなう TIX の安定性の相違からも理解することができる。また、表 3 において X⁻ イオンの ΔG_{tr}° に対する寄

Table 3 Thermodynamic quantities of TIX in transfer from water to DMI, DMF and PC at 25°C

Transfer	TIX	ΔG_{tr}° kJ·mol ⁻¹	ΔH_{tr}° kJ·mol ⁻¹	$T\Delta S_{tr}^\circ$ kJ·mol ⁻¹
From water to DMI	TlCl	-30.7	-57.8	-27.1
	TlBr	-16.0	-43.3	-27.3
	TlI	-1.1	-0.8	+0.3
From water to DMF	TlCl	-27.6	-4.2	+23.4
	TlBr	-13.9	+5.2	+19.1
	TlI	+2.2	+44.2	+42.0
From water to PC	TlCl	-43.2	-51.0	-7.8
	TlBr	-30.4	-35.8	-5.4
	TlI	-15.6	+24.4	+40.0

与として、 ΔH_{tr}° が必ずしも $T\Delta S_{tr}^\circ$ より大きいとはかぎらないことが示されるがこのことについてはさらに詳細な検討が必要であろう。一方、現在のところ DMI のアクセプター数は求められていないが、もし DMI のアクセプター数が DMF (アクセプター数 16.0) や PC (アクセプター数 18.3) のアクセプター数と比較してそれほど大きな差がないとすれば、DMI, DMF および PC 間での TIX の安定性の相違は水からこれら非水溶媒中への移行にともなう Tl⁺ イオンの Gibbs エネルギー (ΔG_{tr}°) によるものと解釈される。そして、水から非水溶媒中への移行にともなう金属イオンの ΔG_{tr}° が溶媒のドナー数 (DN) と関係があることを考慮すると、表 3 から、DMI のドナー数は PC (DN 15.1) と DMF (DN 26.6) のドナー数の間にあると推定できる。

Gutmann, Mayer, Gritzner ら^{17)~21)} はポーログラフ法により、ビス(ビフェニル)クロム(I)ヨウ化物を電位基準物質(参照電解質)として各種溶媒中での金属イオンの半波電位 ($E_{1/2}$) を求めたところ、溶媒のドナー数の増加につれて金属イオンの半波

Fig. 5 Polarogram of Zn²⁺ (1×10⁻³ mol·dm⁻³) containing Ph₄As⁺ (5×10⁻⁴ mol·dm⁻³) in DMI(C₂H₅)₄NClO₄; 0.1 mol·dm⁻³

- 17) V. Gutmann, R. Schmid, *Mh. Chem.*, **100**, 2113 (1969).
- 18) V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, New York (1968) p. 33.

- 19) U. Mayer, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 291(1975).
- 20) V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York (1978).
- 21) G. Gritzner, *J. Electroanal. Chem.*, **144**, 259(1983).

Fig. 6 Logarithmic analysis of the polarographic wave of Zn^{2+} ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) on $\log i/(i_d - i)$ vs. E plots

i : Electrolytic current, i_d : diffusion current

Fig. 8 Dependences of the half-wave potential shifts ($\Delta E_{1/2}$) for K^+ , Rb^+ and Cs^+ referred to Ph_4As^+ in various solvents on the donor number of the solvents

The numerical values in parentheses indicate the donor number of the solvents

$\Delta E_{1/2}$: the difference between $E_{1/2}$ of Ph_4As^+ and that of metal ion

($\bullet$, $\blacktriangle$, $\blacksquare$): $E_{1/2}$ of K^+ , Rb^+ and Cs^+ in DMI
 K^+ ; $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Rb^+ ; $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 Cs^+ ; $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Ph_4As^+ ; $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 7 Dependences of the half-wave potential shifts ($\Delta E_{1/2}$) for Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} referred to Ph_4As^+ in various solvents on the donor number of the solvents

The numerical values in parentheses indicate the donor number of the solvents

$\Delta E_{1/2}$: the difference between $E_{1/2}$ of Ph_4As^+ and that of metal ion

($\bullet$, $\blacktriangle$, $\blacksquare$): $E_{1/2}$ of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in DMI

Zn^{2+} ; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Cd^{2+} ; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 Pb^{2+} ; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Ph_4As^+ ; $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

電位は負にシフトし、溶媒のドナー数と半波電位との間にはよい相関があることを報告している。著者らは電位基準物質として tetraphenylarsonium tetraphenylborate ($\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$, TATB) を用いて、ポーログラフ法により、溶媒のドナー数と各種金属イオンの半波電位との間の相関の有無を検討した。 Ph_4As^+ と BPh_4^- イオンはともに低い電荷密度をもち、同じような大きさと構造であることから、各種溶媒中での溶媒和が小さいので超熱力学的仮定 (extrathermodynamic assumption) に対する電解質として推奨されている^{22)~24)}。また著者ら²⁵⁾の As-75 NMR の研究で既に報告したように、 Ph_4As^+ イオンの各種溶媒中での化学シフトにほとんど差が認められないことから、 Ph_4As^+ イオンの

22) R. Alexander, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5549(1967).

23) A. J. Parker, *Electrochim. Acta*, **21**, 671(1976).

24) B. G. Cox, G. R. Hedwig, A. J. Parker, D. W. Watts, *Aust. J. Chem.*, **27**, 477(1974).

25) R. M. Farmer, Y. Sasaki, A. I. Popov, *ibid.*, **36**, 1785 (1983).

異種溶媒間での溶媒和の大きさの差は小さいものと考えられる。以上から $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ を各種溶媒中で電位基準物質として用いることは適しているといえる。二価の金属イオンとして Zn^{2+} , Cd^{2+} および Pb^{2+} イオンを使用し、一価の金属イオンとして K^+ , Rb^+ および Cs^+ イオンを用いて、これら金属イオンのアセトニトリル (AN), PC, DMI, DMF および DMSO 中での電極の還元過程を log-プロット法により検討すると、 25°C において二価の金属イオンではその直線の勾配はほぼ 30 mV 、一価の金属イオンではほぼ 60 mV となり、これらの二価および一価の金属イオンはいずれも可逆性還元を満足した。例として、図 5 に Ph_4As^+ イオンを含む Zn^{2+} イオンの DMI 溶液のポーラログラムを示す。また図 6 は Zn^{2+} イオンの還元波について log-プロットを行なった結果であり、その直線の勾配は 31 mV となった。ここで図 5, 6 の i_l および i_d はそれぞれ限界電流および拡散電流を示す。図 7 および 8 にそれぞれ Ph_4As^+ イオンと各種金属イ

オンの半波電位の差 (Ph_4As^+ イオンの $E_{1/2}$ から金属イオンの $E_{1/2}$ を引いたもの, $\Delta E_{1/2}$) と溶媒のドナー数との関係を示す。これらの図から明らかなように、 $\Delta E_{1/2}$ と溶媒のドナー数との間により相関が認められるので DMI のドナー数の推定を試みた。図 7 と 8 の曲線に DMI 中での $\Delta E_{1/2}$ をプロットし、DMI のドナー数を求めると $20.2 \sim 22.6$ となった。したがって、DMI のドナー数は $20 \sim 23$ であると考えられ、DMI のドナー数はテトラヒドロフラン (DN 20) のドナー数にほぼ等しいことがわかった。以上から、DMI のドナー数が PC より大きく、DMF より小さくなることは、表 2 で示した水を除く溶媒間での TIX の安定性の順序 ($\text{PC} > \text{DMI} > \text{DMF}$) を支持している。そしてこのことは、DMI のアクセプター数が DMF および PC と比較してあまり大きな差がないことを示しており、TIX の水溶液中での安定性がこれら三つの溶媒中よりも小さいのは、水の大きなアクセプター数 (54.8) によるものであろう。

Formation and Stability of Thallium(I) Halide in 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone

Yukio SASAKI*, Masanori INABA and Takanori IKEGAMI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics ; Iiyama, Atsugi-shi 243-02 Japan

The titration curves for thallium(I) ion with halide ions (X^-) in 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) were found to have well-defined equivalent points at $C_{\text{X}^-}/C_{\text{Tl}^+}=1$ (mole ratio). Precipitates of thallium(I) halide (TlX) appeared in the range of 15 to 30°C soon after the halide ions were added in DMI. Redissolution of TlX was not observed in the presence of an excess of X^- . Based on the Gibbs energies (ΔG°) calculated from the solubility products of TlX in DMI, the stability of TlX was found to decrease in the order of $\text{TlCl} > \text{TlBr} > \text{TlI}$ for X^- , as in propylene carbonate (PC) and *N,N*-dimethylformamide (DMF). This order was reversed in water. The order of the stability of TlX in PC, DMI and DMF was $\text{PC} > \text{DMI} > \text{DMF}$.

The differences in the stability of TlX for X^- in transfer from water to DMI depended on the Gibbs energies ($\Delta G_{\text{tr}}^\circ$) of X^- in transfer from water to DMI. On the other hand, the differences in the stability of TlX for three nonaqueous solvents depended on the Gibbs energies ($\Delta G_{\text{tr}}^\circ$) of Tl^+ in transfer from water to these solvents.

From the $\Delta G_{\text{tr}}^\circ$ values of Tl^+ the donor number of DMI was assumed to be between those of PC and DMF.

The donor number of DMI was estimated to be $20 \sim 23$ by measurements of the half-wave potentials for polarographic reduction of several uni- and bivalent metal ions referred to tetraphenylarsonium ion. By comparing the donor number of DMI with those of DMF and PC, the order of $\text{PC} > \text{DMI} > \text{DMF}$ for the stability of TlX in three solvents was reasonably interpreted.