論文特集「ランタニドの化学」——論文——

(日本化学会誌, 1993, (5), p. 569~573)

© 1993 The Chemical Society of Japan

1-フェニル-3-メチル-4-デカノイル-5-ピラゾロンと 副配位子を用いる希土類の溶媒抽出と分離

(1992年10月21日受理)

佐々木与志実*・小泉貞之

1-フェニル-3-メチル-4-デカノイル-5-ピラゾロン (HP) を合成し、このクロロホルム溶液を用いて、プロメチウムを除くランタニドイオンとイットリウムイオンについて、溶媒抽出を行った。さらに、HP に副配位子としてトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO), または 1,10-フェナントロリン (phen), カプリコート ($\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$) を共存させて同様のことを行った。その結果、抽出された化学種は、それぞれ、 LnP_3 , $\text{LnP}_3 \cdot \text{TOPO}$, $\text{LnP}_3 \cdot \text{phen}$, $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{LnP}_4^-$ であることが確かめた。求めた抽出定数の値は、 $K_{\text{ex}} < K'_{\text{ex}} < K_{\text{ex}}(\text{TOPO}) < K_{\text{ex}}(\text{phen})$ の順に大きくなった。これらの値を用いて隣接する原子番号の金属イオン間の分離係数を求めた。その結果、副配位子が共存すると分離係数が大きくなることがわかった。

1 緒 言

今までに 8-キノリール (HQ) のクロロホルム溶液, 5,7-ジブromo-8-キノリール (HQ'), 1-フェニル-3-メチル-4-オクタノイル-5-ピラゾロン (HP) の単独, または, 1,10-フェナントロリン (phen), カプリコート $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ (以下 Cap^+Cl^- と略記する) の共存でのクロロホルム溶液を用いる溶媒抽出について研究されてきた^{1)~4)}。抽出された化学種は、キレート試薬単独のとき、それぞれ、8-キノリールは $\text{LnQ}_3 \cdot n\text{HQ}$ ($n=2$ または 3), 5,7-ジブromo-8-キノリールは $\text{LnQ}_3 \cdot \text{HQ}'$, 1-フェニル-3-メチル-4-オクタノイル-5-ピラゾロン (HP) は LnP_3 であった。副配位子として phen や Cap^+Cl^- が共存すると、それぞれ、HQ に対して $\text{LnQ}_3 \cdot n\text{HQ} \cdot \text{phen}$, $\text{Cap}^+\text{LnQ}_4^- \cdot \text{HQ}$, HQ' に対して $\text{LnQ}_3 \cdot \text{phen}$, $\text{Cap}^+\text{LnQ}_4^-$, HP に対して $\text{LnP}_3 \cdot \text{phen}$, $\text{Cap}^+\text{LnP}_4^-$ と単純なものになった。HQ' は HQ より強い酸であり大きな原子である臭素 2 個分だけ大きい分子であることによって抽出化学種が単純なものになったと考えられる。そこで大きなアシル基を持つ 1-フェニル-3-メチル-4-アシル-5-ピラゾロンを合成しランタニドイオン (Ln^{3+}) の溶媒抽出の研究を行った。すなわち、アシル基としてデカノイル基(1-フェニル-3-メチル-4-デカノイル-5-ピラゾロン略して HPMDP 以下同様), 3-フェニルプロピオニル基 (HPMPPP), フェニルアセチル基 (HPMPAP), *p*-*t*-ブチルベン

ゾイル基 (HPMBBP) とベンゾイル基 (HPMBP) を導入した。これらのクロロホルム溶液を用いてランタン, プラセオジム, ユウロビウム, イッテルビウムの溶媒抽出を行ったところ、この中で HPMDP が抽出定数は小さいが、金属イオン相互の分離が最もよかった⁵⁾。そこで今回は、HPMDP 単独およびトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO), phen または、 Cap^+Cl^- を共存させて、プロメチウムを除くすべての希土類金属イオンとイットリウムについて、溶媒抽出挙動と隣接する原子番号の金属イオンの分離係数を求めた。その結果、副配位子が共存すると抽出定数が大きくなり、金属イオンの相互の分離が良くなったので報告する。

2 実 験

2.1 試薬と装置

セリウム(Ⅲ)以外の希土類金属イオン溶液は、それぞれの酸化物 (Ln_2O_3 , 純度 99.99% から 99.999%) を塩酸に溶かした後、金属イオン (Ln^{3+}) について $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, 塩酸について $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ になるように調整してストック溶液とした。希土類の酸化物には、900 °C に 1 時間加熱した後、デシケーター中で放冷したものを用いた。使用時に適宜蒸留水で希釈して用いた。セリウム(Ⅲ)は、炭酸セリウム(Ⅲ)をそのまま塩酸に溶かし、ストック溶液とした。

1-フェニル-3-メチル-4-デカノイル-5-ピラゾロン (HPMDP) は、Jensen の方法⁶⁾に準じて合成した。メタノールで再結晶により精製して用いた。

アルセナゾⅢ溶液は、ドータイト アルセナゾⅢ 0.75 g を蒸留水に溶かして 1 dm^3 とした。

5) Y. Sasaki, H. Freiser, *Inorg. Chem.*, **22**, 2289(1981).

6) B. S. Jensen, *Acta. Chem. Scand.*, **13**, 1668(1959).

福井工業高等専門学校工業化学科, 916 鯖江市下町

- 1) T. Hori, M. Kawashima, H. Freiser, *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 861(1980).
- 2) M. Kawashima, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **53**, 284(1981).
- 3) O. Toshiyama, H. Freiser, *ibid.*, **53**, 871(1981).
- 4) O. Tochiyama, H. Freiser, *Anal. Chem. Acta*, **131**, 233(1981).

トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO), 1,10-フェナントロリン (phen), Cap^+Cl^- は、ドータイト試薬をそのまま用いた。その他は試薬特級品を用いた。

ふりまぜには、イワキ製 KM 式万能振とう機を、吸光度の測定には、日立製 220 A ダブルビーム吸光光度計を、pH の測定には、堀場製 F-8 T pH 計を使用した。

2.2 実験操作

容積 40 cm^3 の蓋付きガラス瓶に、希土類金属イオンについて $2 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ 、コハク酸緩衝液について $2 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ 、さらにイオン強度を一定にするため、過塩素酸ナトリウム (副配位子として Cap^+Cl^- 用いるときは塩化ナトリウムにつき 0.01 mol dm^{-3}) について 0.1 mol dm^{-3} になるように調整した水溶液 10 cm^3 を取る。HPMDP について $1 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ (phen ($3 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$) など副配位子共存のときは $3 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$) のクロロホルム 10 cm^3 を加えて、1 時間振り混ぜる。分相後、水相の pH を測定して平衡時の pH とする。水相の 6 cm^3 を分取し、アルセナゾⅢで発色させ、水相中の希土類金属イオンの濃度を求めた。有機相中の希土類金属イオンの濃度は、採取量と水相中の希土類金属イオンの濃度の差で求めた。有機相中の希土類金属イオンの濃度を水相中の希土類金属イオンの濃度で割って分配比 (D) を求めた。すべて実験は室温 ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) で行った。

3 結果と考察

溶媒抽出の挙動を調べるため、 $\log\text{-}\log$ プロット法を用いて解析を行った。有機相中の HPMDP (式の中などでは、HP と略記) の濃度を一定とした時の $\log D$ と水相の pH の関係を調べたところ、勾配はほぼ +3 の直線を得た。このグラフより $\log D = 0$ のときの pH を計算し、 $\text{pH}_{1/2}$ 値とした。さらに、水相の pH を一定にして $\log D$ と $\log [\text{HP}]_{(o)}$ の関係を求めたところ、これも勾配 +3 の直線を得た。同様にこのグラフより $\log [\text{HP}]_{(o), 1/2}$ 値を求めた。これらの結果から抽出反応式は、次のように書ける。

ここで、下付き (o) は、有機相を、下付きのないものは水相を示す。そして式 (1) の抽出定数 K_{ex} は、式 (2) で定義される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{LnP}_3]_{(o)}[\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{+3}][\text{HP}]_{(o)}^3} \quad (2)$$

この抽出定数に関連する定数は、試薬の酸解離定数 K_a 、試薬の分配定数 K_d 、キレート生成定数 β_3 、およびキレートの分配定数 K_{d_0} を用いて式 (3) に変形できる。

$$K_{\text{ex}} = K_a^3 \times K_d^{-3} \times \beta_3 \times K_{d_0} \quad (3)$$

別に求めた HPMDP の $\text{p}K_a$ は $4.12^{27)}$ 、クロロホルムに対する $\log K_d$ は $8.03^{27)}$ なので、この実験の pH 範囲では、HP と LnP_3 は、ほぼ 100% 有機相に存在し、 Ln^{+3} と H^+ は、水相中に存在するので、上の仮定は正しいと思われる。求めた $\text{pH}_{1/2}$ 値や $\log [\text{HP}]_{(o), 1/2}$ 値より求めた抽出定数を表 1 に示した。抽出定数は、 $_{57}\text{La}$ が最も小さく、原子番号の順に大きくなりほぼ

$_{71}\text{Lu}$ で最大となった。

同様に TOPO が共存の場合は、 $\log D$ と pH のグラフは勾配はほぼ +3、 $\log D$ と $\log [\text{HP}]_{(o)}$ は勾配 +3、 $\log D$ と $\log [\text{TOPO}]_{(o)}$ は勾配 +1 となった。これにより抽出反応式は、次のようになり、先と同様に $\text{pH}_{1/2}$ 値などを求め、抽出定数 $K_{\text{ex}}(\text{TOPO})$ を計算した。

同様に phen が共存の場合は、

Cap^+Cl^- の共存では、

となる。先の抽出定数 K_{ex} と同様に $K_{\text{ex}}(\text{TOPO})$, $K_{\text{ex}}(\text{phen})$, K_{ex}' を求め表 1 に示した。これらの値を見ると、 K_{ex} , K_{ex}' , $K_{\text{ex}}(\text{TOPO})$, $K_{\text{ex}}(\text{phen})$ の順に大きくなっている。さらに、式 (4) を式 (1) で割って式 (7) を得る。

同様に式 (5) を式 (1) で割って式 (8) を、式 (6) を式 (1) で割って式 (9) を得る。

これらの値を求め同じく表 1 に示した。

式 (7) から式 (9) の値を見ると、 $K_{\text{ex}}'/K_{\text{ex}}$, $K(\text{TOPO})$, $K(\text{phen})$ の順に大きくなっている。 $K(\text{TOPO})$ と $K(\text{phen})$ の差は、TOPO は一座配子、phen は二座配子として作用していることに基づくものと思われる。

得られた抽出定数 (K_{ex}) と原子番号 (Z) との関係を図 1 に示す。一連の抽出定数は、HPMDP のみ、HPMDP+ Cap^+Cl^- 、HPMDP+TOPO、HPMDP+phen の順に大きくなっている。HPMDP のみによる抽出定数をベースに、 $K_{\text{ex}}'/K_{\text{ex}}$, $K(\text{TOPO})$, $K(\text{phen})$ の値を上積みされたものなので、これらの値の相対的な比較ができる。これらの曲線より Peppard ら⁸⁾ のテトラド効果が現れていることがわかる。このテトラド効果について見ると HPMDP のみに比べて、とくに HPMDP+ Cap^+Cl^- の場合に大きく、HPMDP+TOPO と HPMDP+phen の場合はより小さいことがわかる。HPMDP+ Cap^+Cl^- の場合は、イオン対抽出のため HPMDP 単独の場合と同様に外圏水和水の影響が強く現れたためと思われる。これに対し、TOPO や phen の共存は、内圏水和水と置き代わるため、外圏水和水の影響が弱められると考えられる。Ma ら⁹⁾ は硝酸溶液から希土類金属イオンのリン酸ビス(2-

7) 佐々木与志実, 小泉貞之, 福井工業高等専門学校 研究紀要自然科学工学, 19, 239(1985).

8) D. F. Peppard, G. W. Mason, S. Lewey, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2271(1969).

Table 1 Extraction constants and separation factors

	Extraction constants							Separation factors			
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
$_{57}\text{La}$	-10.35	-5.76	4.59	-3.24	7.11	-7.77	2.58	8.5	12	36	468
$_{58}\text{Ce}$	-9.42	-4.69	4.73	-1.68	7.74	-5.10	4.32	3.5	4.7	5.2	10
$_{59}\text{Pr}$	-8.88	-4.02	4.86	-0.96	7.92	-4.10	4.78	1.7	1.3	3.2	3.9
$_{60}\text{Nd}$	-8.64	-3.50	4.74	-0.45	8.19	-4.69	3.95	—	—	—	—
$_{61}\text{Pm}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$_{62}\text{Sm}$	-7.80	-3.36	4.44	0.18	7.98	-4.41	3.39	2.1	1.7	1.5	3.3
$_{63}\text{Eu}$	-7.47	-3.12	4.35	0.36	7.83	-3.89	3.58	1.7	1.4	1.4	2.5
$_{64}\text{Gd}$	-7.23	-2.97	4.26	0.51	7.74	-4.29	2.94	2.5	6.5	3.4	5.7
$_{65}\text{Tb}$	-6.84	-2.16	4.68	1.05	7.89	-3.53	3.31	1.9	3.5	1.5	3.0
$_{66}\text{Dy}$	-6.57	-1.62	4.95	1.23	7.80	-3.05	3.52	1.2	1.1	1.4	3.3
$_{67}\text{Ho}$	-6.51	-1.59	4.92	1.38	7.89	-3.57	2.94	1.3	1.2	1.5	1.7
$_{68}\text{Er}$	-6.39	-1.53	4.86	1.56	7.95	-3.33	3.06	2.8	3.0	1.6	17
$_{69}\text{Tm}$	-5.94	-1.05	4.89	1.77	7.71	-2.09	3.85	2.6	1.9	1.2	2.1
$_{70}\text{Yb}$	-5.52	-0.77	4.75	1.86	7.38	-2.41	3.11	1.2	1.1	1.1	1.6
$_{71}\text{Lu}$	-5.58	-0.71	4.87	1.83	7.41	-2.61	2.97	—	—	—	—
$_{39}\text{Y}$	-7.17	-1.56	5.61	1.08	8.25	-2.33	4.84	—	—	—	—

(a) : $\log K_{\text{ex}}$, (b) : $\log K_{\text{ex}}(\text{TOPO})$, (c) : $\log K(\text{TOPO}) = (b) - (a)$, (d) : $\log K_{\text{ex}}(\text{phen})$,
 (e) : $\log K(\text{phen}) = (d) - (a)$, (f) : $\log K_{\text{ex}}'$, (g) : $\log(K_{\text{ex}}'/K_{\text{ex}}) = (f) - (a)$, (h) : HPM DP,
 (i) : HPM DP + TOPO, (j) : HPM DP + phen, (k) : HPM DP + Cap^+Cl^- .

Fig. 1 Variation of the extraction constant with atomic number (Z)

○ : HPM DP, ● : HPM DP + TOPO,
 □ : HPM DP + phen, △ : HPM DP + Cap^+Cl^-

エチルヘキシル)イソプロピルのドデカン溶液を用いる溶媒抽出の研究を行った。この結果、一連の希土類金属イオンの抽出定数にテトラド効果が認められ、同時に有機相に同伴された水分を測

定して、その効果を水和水の変化で説明している。

Spedding ら¹⁰⁾や菅野ら¹¹⁾によると、水溶液中の希土類金属イオン ($_{57}\text{La}^{+3}$ から $_{71}\text{Lu}^{+3}$) の内圏水和数は、La 側で9個、途中で9個と8個の共存を経て、Lu 側で8個になるとし、これよりガドリニウムブレイクが説明できるとしている。これを今回の抽出化学種にも当てはめることができよう。内圏水和数は、 LnP_3 , $\text{LnP}_3 \cdot \text{TOPO}$, $\text{LnP}_3 \cdot \text{phen}$ の順に小さくなる。その結果、抽出定数の値は逆に大きくなったと理解できる。さらに、La 側とLu 側の水和数の差が $K_{\text{ex}}'/K_{\text{ex}}$, $K(\text{TOPO})$, $K(\text{phen})$ の値に関与していると思われる。

Y の抽出定数は、そのイオン半径が Ho に近いことから考えて、HPM DP + TOPO では、Ho と Dy の間に、HPM DP + phen では、Dy と Tb の間に、HPM DP のみでは、Tb と Gd の間に現れたのは、妥当と思われる。ちなみに Roy ら¹²⁾の HPM DP のみのクロロホルム溶液を用いる溶媒抽出の場合も、Tb と Gd の間に現れている。

縦軸に分離係数 (S) を横軸に原子番号 (Z) を取ると図2が得られる。Gd のところで二分し、 $_{57}\text{La}$ から $_{64}\text{Gd}$ までを軽希土類、 $_{64}\text{Gd}$ から $_{71}\text{Lu}$ を重希土類とに分けると、軽希土類で分離係数の大きい値が多く、重希土類では小さい値が多い。これを

10) A. Habenschuss, F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2797, 3758(1979); **73**, 442(1980).

11) H. Kanno, J. Hiraishi, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 553 (1980).

12) A. Roy, K. Nag, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 331 (1978).

9) E. Ma, S. Wang, F. Wu, C. Yuan, *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, **3**, 507-511(1982) (Plenum Publishing Corporation).

Fig. 2 Variation of the separation factor (S) as a function of the rare earth ion pair

○: HPMDP, ●: HPMDP+TOPO,
□: HPMDP+phen, △: HPMDP+Cap+Cl⁻

Fig. 3 A plot of the extraction constant versus inverse of the ionic radii (r)

○: HPMDP, ●: HPMDP+TOPO,
□: HPMDP+phen

HPMDP のみ, HPMDP+TOPO, HPMDP+phen, HPMDP+Cap+Cl⁻ の場合と比較すると, HPMDP+Cap+Cl⁻ の場合にとくに分離係数の大きいところがあるのに興味をもつ。

次に, 縦軸に $\log K_{ex}$ の値, 横軸に希土類金属イオンのイオン半径⁹⁾の逆数を取ると図3が得られる。HPMDP のみ, HPMDP+TOPO, HPMDP+phen によるものである。それぞれを比較すると, とくに, Gd のところで折れ曲がる直線, いわゆるガドリニウム-ブレイクを生じている。これは, 先に述べられた菅野ら水和数の差で説明できよう。しかし HPMDP+TOPO では, ほぼ直線上にちがった形になった。HPMDP+phen では, とくに軽希土類での傾きが大きく, 重希土で小さくなった。これは

Table 2 Comparison of extraction reagent of the rare earth ions

Reagent	Solvent	$\bar{S}$	La-Lu
HPMDP+Cap+Cl ⁻	CHCl ₃	44	1.5×10^5
HPMDP+phen	CHCl ₃	4.9	1×10^5
HPMDP+TOPO	CHCl ₃	3.3	8×10^4
HPMDP	CHCl ₃	2.6	6×10^4
HOMBP ^{a)}	CHCl ₃	1.8	1×10^3
HTTA ^{b)}	CCl ₄	1.8	3×10^3
D2EHPA ^{c)}	Toluene	2.4	2×10^5

$\bar{S}$: The mean values of separation factor (S).

La-Lu: Difference between the K_{ex} of La and Lu.

a) Ref.12). b) Ref.14). c) Ref.15).

軽希土金属の相互分離が良くなり, 重希土のそれが悪くなったの
と一致する。HPMDP+Cap+Cl⁻ の場合は, HPMDP と HPMDP
+TOPO の間に現れ, ばらつきが大きく直線上にのらなかった
ので省いた。

表2に本報および関連の試案による希土類金属の分離係数の平均
値 ($\bar{S}$) と希土類金属の中で, 原子番号 (Z) 最小の La のと
最大の Lu の間の分離係数を示した。この中で, 分離係数の平均
値 ($\bar{S}$) は HPMDP+Cap+Cl⁻ が最大で, HPMDP+phen,
HPMDP+TOPO, HPMDP のみ, D2EHPA の順になった。これ
は, 今回のものは, La-Ce のところに大きな値があることも一
因である。La と Lu の間の分離係数は, D2EHPA が最大で,
HPMDP+Cap+Cl⁻, HPMDP+phen, HPMDP+TOPO, HPMDP
のみの順になった。副配位子の共存によって分離係数の平均値
($\bar{S}$), La と Lu の間の分離係数, とともに大きくなったことは注
目に値すると思われる。

現在カラーブラウン管, 光学レンズ, マグネット, 自動車用酸
素センサー, コンデンサー, ガラス着色剤や消色剤などに需要の
多い金属は, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy と Er であるといわれ
ている。このことに注目して見ると, HPMDP+Cap+Cl⁻ での
⁶Pr-⁶⁵Nd, ⁶⁴Gd-⁶⁵Tb, ⁶⁸Er-⁶⁹Tm や, HPMDP+TOPO での
⁶⁴Gd-⁶⁵Tb など大きい分離係数を示したことから, これらの金
属の分離に有効であろうと考えられる。

さらに, D2EHPA を用いる溶媒抽出では, 抽出に pH1 程度
を, 逆抽出に 4~5 mol dm⁻³ の塩酸などを使用しているが, 今回
のものは, 逆抽出が pH1~2 で行えるのでこの点は有利と思わ
れる。

終わりに, 高純度の希土類酸化物を提供して頂いた信越化学工
業株式会社にお礼を申し上げる。

(1991 年 11 月日本分析化学会第 40 年会で一部発表)

- 13) N. E. Topp 著, “希土類元素の化学”, 塩川二朗, 足立吟也
共訳, 化学同人, 10(1980).
- 14) J. Alstand, J. H. Augustson, K. Farbu, *J. Inorg.
Nucl. Chem.*, **36**, 899(1974).
- 15) D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll, R. I. Scronin,
J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 276(1958).

**A Special Edition
for Lanthanide Chemistry**

**Solvent Extraction and Separation of Rare Earth Ions with
1-Phenyl-3-methyl-4-decanoyl-5-pyrazolone and Sub-ligands**

Yoshimi SASAKI and Sadayuki KOIZUMI

*Department of Industrial Chemistry, The National Technical College of Fukui;
Geshi-cho, Sabae-shi 916 Japan*

The equilibrium extraction behavior was investigated on trivalent rare earth ions (Ln^{3+}), using 1-phenyl-3-methyl-4-decanoyl-5-pyrazolone (HP) and sub-ligands from aqueous phase. Sub-ligands examined were 1,10-phenanthroline (phen), trioctylphosphine oxide (TOPO), or methyltrioctylammonium chloride $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$. The chemical species extracted into chloroform were found to be LnP_3 in the case of HP as only extractant, whereas $\text{LnP}_3\cdot\text{phen}$, $\text{LnP}_3\cdot\text{TOPO}$ or $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{LnP}_4^-$ in cases of using phen, TOPO or $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ as sub-ligand respectively. The values of extraction constant K_{ex} , $K_{\text{ex}}(\text{phen})$, $K_{\text{ex}}(\text{TOPO})$ and K'_{ex} for Ln^{3+} were determined for the four extraction series, that is, HP only, the coexistence of phen, TOPO or $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ respectively. The values of extraction constant obtained for the above four series were in the order $K_{\text{ex}} < K'_{\text{ex}} < K_{\text{ex}}(\text{TOPO}) < K_{\text{ex}}(\text{phen})$. Using these values, the separation factors (S) between the adjacent elements were calculated. The average values of S in cases of coexistence of sub-ligand were larger than that obtained by HP extractant only, in the order $\text{HP} < \text{HP} + \text{TOPO} < \text{HP} + \text{phen} < \text{HP} + \text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$.

~~~~~