溶媒抽出系における酒石酸-鉄(III)錯体のキャラクタリゼーション

— クラスター型鉄(III)錯体の生成 —

(1993 年 3 月 22 日 受理)

三 谷 毅・横 井 弘*

種々の pH で生成する L-酒石酸の鉄(III)錯体 (以後, 酒石酸-鉄(III)錯体と略記) をメチルトリオクチルアンモニウムクロリド (TOMAC; $R_3R'NCl$) によりトルエン中に抽出し, 抽出前後の錯体種のキャラクタリゼーションを行った。磁化率滴定の結果, 水溶液中の酒石酸-鉄(III)錯体は生成条件 (pH や $R=[\text{酒石酸}]/[\text{鉄(III)イオン}]$) に大きく依存し, 水溶液中における錯体状態をほぼ保って抽出されることが明らかとなった。 $R=1$ (pH 6~12), $R=3$ (pH 3~12), $R=10$ (pH 3~8) における主要錯体種は, 鉄(III)クラスター錯体である。 $R=3\sim 10$ の水溶液の場合, 鉄(III)イオン 1 個当たり錯形成に関与している酒石酸 ($H_2\text{tart}$) の比は 2 以下であり, pH が高くなるにしたがってこの値は減少した。 $R=3$ の系における抽出錯体の組成比は,

と推定した。 $R=1$ (pH ≥ 9), $R=3$ (pH ≥ 10) における錯体種は, 水酸化鉄(III) 様クラスターの表面を酒石酸が修飾したもので, この酒石酸より外側へ突き出した負電荷をもつカルボキシル基と TOMAC の陽イオンがイオン対をつくり, 逆ミセルのような形となって有機相に抽出されると考えられる。これら錯体のサイズは数 $10\text{\AA}$ 以下と考えられる。

1 緒 言

酒石酸は, 分子内に 2 個のカルボキシル基と 2 個のヒドロキシル基をもつ複雑な配位子であり, 金属イオンとは広い pH 領域にわたって水溶性錯体を生成する。従来, 酒石酸の鉄(III)錯体に関しては多くの研究がなされているが, ほとんどが酸性領域においてのものである¹⁾。しかし, アルカリ性酒石酸-鉄(III)錯体水溶液は広くセルロースの溶剤として用いられているように²⁾, 応用的意義はむしろアルカリ性側にあるが, アルカリ性での研究は極

めて少ない³⁾。このように酒石酸-鉄(III)錯体の全体像についての詳細は不明な点が多い。

最近, 著者らは種々の pH における鉄(III)錯体水溶液の室温での有効磁気モーメントを追跡すること (一種の磁化率滴定法) により, 水溶液中で生成する鉄(III)錯体種について貴重な知見が得られることを報告した⁴⁾。この磁化率滴定法により, 酒石酸-鉄(III)錯体は水溶液中では必ずしも単核錯体ではなく, 生成条件によって構造は複雑かつ微妙に変化することが明らかとなった⁵⁾。

酒石酸は第四アンモニウム塩であるメチルトリオクチルアンモニウムクロリド (以後 TOMAC と略記) とともに金属イオンの溶媒抽出系で用いられており⁶⁾, 広い pH 領域で金属イオンの抽出が可能となっている。また, 溶媒抽出は水溶液中での錯形成を

静岡大学大学院電子科学研究科, 432 浜松市城北

† 静岡大学工学部応用化学科, 432 浜松市城北

- 1) (a) M. Bobtelsky, J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2286(1947).
- (b) R. W. Green, G. M. Parkins, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1658(1961).
- (c) J. Starý, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132(1963).
- (d) C. F. Timberlake, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1229.
- (e) S. Ramamoorthy, P. G. Manning, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1571(1973).
- (f) V. Salvadó, X. Ribas, *Inorg. Chim. Acta*, **137**, 155(1987).
- 2) T. J. Hamilton, B. E. Dale, M. R. Ladisch, G. T. Taso, *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 781(1984); K. W. Lin, M. R. Ladisch, M. Voloch, J. A. Patterson, C. H. Noller, *ibid.*, **27**, 1427(1985).

- 3) J. E. Hanby, Jr., D. C. Johnson, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 2983(1969).

- 4) H. Yokoi, Y. Mori, T. Mitani, S. Kawata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1898(1992).

- 5) H. Yokoi, T. Mitani, Y. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, to be published.

- 6) (a) B. F. Myasoedov, Z. K. Karalova, V. V. Nekrasova, L. M. Rodionova, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1495(1980).

- (b) 渡辺 泰, 相分泰志, 分析化学, **38**, 681(1989).

- (c) 渡辺 泰, 相分泰志, 資源・素材学会誌, **106**, 474(1990).

研究する手段としても用いられている⁷⁾。本研究では、磁化率測定法を駆使し、また、溶媒抽出後の有機相中の $R_{(o)} = [\text{酒石酸}]_{(o)} / [\text{鉄(Ⅲ)イオン}]_{(o)}$ や、抽出率への TOMAC 濃度依存性などを検討することにより、抽出前後の酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体のキャラクタリゼーションを行った。なお、本研究の酒石酸は L-酒石酸のことである。

2 実験

2.1 試薬および試料溶液の調製

使用した試薬は、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学(株), カルボン酸分析用), TOMAC (ナカライテスク(株), 一級)であり、他はすべて市販の特級品であり、いずれもそれ以上の精製はしなかった。酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体水溶液は、酒石酸と鉄(Ⅲ)イオンを所定の濃度比となるように混合し、緩衝剤を使用せずに NaOH を注意深く滴下して目的の pH に調節した。本研究では、酒石酸と鉄(Ⅲ)イオンの濃度比を $R = [\text{酒石酸}] / [\text{鉄(Ⅲ)イオン}]$ とし、 $R = 1, 3, 10$ で、 $[\text{鉄(Ⅲ)イオン}] = 10.0 \text{ mM}$ ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) とし、実験を行った。また、抽出前の水溶液中の錯体種を種々の比較の基準としたので、以後示す pH とは抽出前の水溶液の pH 値であり、抽出後(平衡後)の水相の値は pH_{eq} として区別した。鉄(Ⅲ)イオンの鉄(Ⅱ)イオンへの還元を防ぐため、試料溶液にはできるだけ光が当たらないように注意して実験した⁸⁾。

2.2 抽出操作

溶媒抽出は、酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体水溶液 20 ml と種々の濃度の TOMAC のトルエン溶液 20 ml を 50 ml の共栓付遠心沈殿管にとり、室温で 10 分間振り混ぜたのち、両相を遠心分離した。なお、抽出時間は 10 分間で十分であることをあらかじめ確認した。

2.3 分析および測定

水相中の鉄(Ⅲ)イオンの定量は日本 Jarrel-Ash 製 AA-782 型原子吸光分光分析装置による原子吸光分析法で、L-酒石酸の定量は日本分光製 DIP-370 型旋光計による旋光度測定で行った。有機相中の鉄(Ⅲ)イオンおよび酒石酸イオンの濃度は、抽出前後の水相のそれぞれの濃度差から求めた。TOMAC の定量は、TOMAC のトルエン溶液をアセトンで希釈し、塩化物イオン濃度を Volhard 法で決定して行った⁹⁾。水溶液および有機相の磁化率測定は、室温で Gouy 法を用いて行った。ESR スペクトルは、日本電子社製 JES-FE1 XG ESR スペクトロメーターで液体窒素温度で、吸収スペクトルは、日立製 U-2000 型分光光度計でそれぞれ測定した。

3 結果と考察

3.1 抽出率の TOMAC 濃度依存性

$R=3$ の酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体水溶液 (pH 2~12) から TOMAC-

Fig. 1 Extraction of iron(Ⅲ) ion from aqueous solutions containing tartrate anion at $R=3$ at various pH values with TOMAC in toluene: ○, 19 mM TOMAC; △, 38 mM TOMAC; ●, 76 mM TOMAC

トルエン溶液中への鉄(Ⅲ)イオンの抽出実験において、抽出率の TOMAC 濃度依存性の結果を図 1 に示す。鉄(Ⅲ)イオンに対して約 8 倍の濃度である 76 mM TOMAC 溶液では、pH 3 以上で鉄(Ⅲ)イオンはほぼ完全に抽出された。38 mM TOMAC 溶液では、pH 9 付近までは抽出率は約 50% であるが、pH > 9 で抽出率が増加してゆき、pH 12 ではほぼ完全に抽出された。一方、19 mM TOMAC 溶液では、鉄(Ⅲ)イオンはただか 2% という極めてわずかにしか抽出されなかった。TOMAC による抽出機構はイオン対形成によるもので¹⁰⁾、38, 19 mM TOMAC 溶液で鉄(Ⅲ)イオンが完全に抽出されないのは、水溶液中に存在する他の陰イオンが優先的に抽出されるため、酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体の抽出に必要な TOMAC 量が不足するためと考えられる。試料水溶液中に存在する酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体以外の陰イオンとして、 ClO_4^- 、酒石酸イオン、 OH^- が考えられる。佐藤らは、TOMAC による無機酸水溶液からの陰イオンの抽出を研究しており、用いた無機酸の陰イオン中で ClO_4^- は最も抽出されやすく、抽出定数 $K_{\text{ex}} \approx 1000$ であることを報告している¹¹⁾。また、76 mM TOMAC 溶液において Cl^- を ClO_4^- に置換した後、 $R=3$ の系で抽出を行ったところ、鉄(Ⅲ)イオンはまったく抽出されなかった。以上のことから、水溶液中に 30 mM 存在する ClO_4^- は、(1) 式で示したように TOMAC により定量的に抽出されると考えられる。ここで、添字の (o) はその化学種が有機相に存在していることを示し、特に印のない化学種は水相に存在していることを表している。 $\text{R}_3\text{R}'\text{NCl}$ を TOMAC の化学式とした。

また、鉄(Ⅲ)イオンが完全に抽出された後の水相には酒石酸イ

- 7) J. Starý, "The Solvent Extraction of Metal Chelates", edited by H. Irving, Pergamon, Oxford(1964) p. 4; F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York(1961) p. 203.
- 8) G. V. Bakore, S. D. Bhardwaj, *Proc. Natl. Inst. Sci., India, A*, 29, 90(1963).
- 9) 水町邦彦, "大学実習分析化学", 斉藤信房編, 裳華房(1987) p. 167.

- 10) M. L. Good, S. E. Bryan, F. F. Holland, Jr., G. J. Maus, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1167(1963); M. L. Good, S. C. Srivastava, F. F. Holland, Jr., *Anal. Chim. Acta*, 31, 534(1964); M. L. Good, S. C. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2429(1965).
- 11) T. Sato, H. Watanabe, S. Kikuchi, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 25, 63(1975).

Fig. 2 Extraction of iron(III) ion from aqueous solutions containing tartrate at various pH values with 76 mM TOMAC in toluene: Δ , $R=1$; $\circ$, $R=3$; $\square$, $R=10$

オンが残っていることから、TOMAC による抽出能率は、 $\text{ClO}_4^- > \text{酒石酸-鉄(III)錯体} > \text{酒石酸イオン}$, OH^- (酒石酸イオンと OH^- の順位は検討していない) であることが明らかとなった。なお、本研究は鉄(III)イオンの錯形成に関する著者らの一連の研究の一つであり、鉄(III)イオン源としては鉄(III)過塩素酸塩を常法として使用している。本研究ではたまたま抽出剤として TOMAC を利用しているため、(1) 式のような余分な平衡式を不可欠要因として考えざるを得なくなった。

本研究の目的は、緒言で記したように、水溶液中の錯体種と有機溶媒中に抽出される錯体種を比較しながら研究することにある。有機相抽出錯体のキャラクタリゼーション (磁化率、旋光度などによる) は、水溶液中の鉄(III)錯体種が完全に有機溶媒中に抽出された場合の方が単純となる。そこで、以後の実験では、76 mM TOMAC 溶液を統一して使用した。

3.2 抽出率の R 依存性

図 2 に、76 mM TOMAC のトルエン溶液中への鉄(III)イオンの抽出率に対する R 依存性を示す。これから、pH の広い範囲にわたり、 $R=3$ の場合が最も効率よく鉄(III)イオンが抽出されることが明らかである。 $R=1$ の系では、pH 2~3 で水溶液がコロイドとなり、また、pH 4~5 では抽出後水相と有機相の境界に乳白色の沈殿が生成し抽出操作は容易ではなかった。pH 8~11 では、1~3% の鉄(III)イオンは抽出されないで水相に残ることが明らかになった。 $R=10$ の系では、pH > 9 で抽出率が減少した。

錯化剤に酒石酸 (H_2tart) を、抽出剤に TOMAC を用いる金属イオンの抽出系については、渡辺らがアルミニウム(III)とガリウム(III)に関して報告しており¹²⁾、両系ともアルカリ性側で pH が高くなると抽出率が減少してゆき、約 pH 12.5 以上でその割合が大きくなることを示している。この原因として、pH の増加にともない TOMAC 陽イオンに対して酒石酸イオンと水酸化物イオンによる競争反応が起こり、 $\text{R}_3\text{R}'\text{NOH}$ が形成して、 $\text{R}_3\text{R}'\text{N-Htart}$ の濃度が減少すること (金属イオンの抽出は $\text{R}_3\text{R}'\text{N-Htart}$ 種によるとの推定がなされている)、これに加えて、水相中に $\text{Mtart}(\text{OH})_n^{1-n}$ (M : アルミニウム(III) またはガリウム(III)) のような抽出され難いヒドロキソ化学種が形成することも

Fig. 3 Plots of μ_{eff} against pH for the iron(III) solutions containing tartrate before and after extraction with 76 mM TOMAC in toluene: Δ , $R=1$; $\circ$, $R=3$; $\square$, $R=10$ (open symbols, in aqueous solution before extraction; solid symbols, in toluene solution after extraction)

影響していると推定している。しかし、本研究において、 $R=1, 3$ において pH 12 付近まで抽出率がほぼ 100% であることから、酒石酸を多量に含む $R=10$ (pH > 9) における抽出率の減少は、渡辺らの推定とは異なる原因によるものと考えられる。後で議論する磁化率測定と ESR スペクトルの結果より、 $R=10$ の pH > 9 の水溶液では、より単核に近い錯体種の生成が示唆される。溶媒抽出系において、金属錯体種の配位水を中性配位子に置換することにより抽出率が高くなることは協同効果として知られているが¹²⁾、多核錯体の生成も広い意味で一種の協同効果をもたらす場合があると報告されている¹³⁾。 $R=10$ (pH > 9) における抽出率の減少は、錯体の単核化により、この協同効果が減少するためと推定するのが妥当のように考えられる。

3.3 磁化率

室温での Gouy 法による磁化率の測定結果を図 3 に示す。本実験は、L-酒石酸の定量を抽出後の水相の旋光度測定により行った。このため、水相に鉄(III)イオンが残っている場合には、L-酒石酸の正確な定量が困難なので、有機相中の磁化率測定は鉄(III)イオンが完全に抽出された場合に限った。

$R=1$ の系では、水溶液と有機相の鉄(III)イオンの有効磁気モーメントの μ_{eff} (B. M. 単位; 以後省略) はほぼ同じ値であった。 μ_{eff} の変化は、系内の鉄(III)錯体の構造変化や異なった鉄(III)錯体間の平衡の移動を反映するものであるため、抽出前後で鉄(III)イオンの μ_{eff} がほとんど変化しないという事実は、酒石

12) 赤岩英夫, “抽出分離分析法”, 講談社 (1972) p. 77.

13) 山田碩道, ぶんせき, 1989, 254.

酸-鉄(Ⅲ)錯体は水溶液中での錯体構造を保って有機相中に抽出されることを示している。この場合、 μ_{eff} は 5.0 以下を示している。オキソ、ヒドロキソ、アルコキソで架橋した多核高スピン型鉄(Ⅲ)錯体は、鉄(Ⅲ)イオン間の反強磁性相互作用により、スピン単独式による値 5.9 より小さい μ_{eff} を示すことが知られている^{4),14)}。したがって、 $R=1$ の抽出錯体は、水溶液中での錯体構造を保った状態での多核またはクラスター錯体であると結論される。

$R=3$ の系では、水溶液中の μ_{eff} は pH の変化にともない複雑に変化しており、pH 2 では μ_{eff} が 5.9 であることから単核錯体が¹⁵⁾、pH 3 以上では μ_{eff} は 5.1 以下となって $R=1$ の場合と同様にクラスター錯体として存在していることが明らかである。すでに述べたように、 μ_{eff} の変化は錯体の構造変化を反映しているから、水溶液中のクラスター錯体は、大ざっぱに言えば、pH 4, 5~8, 10, 12 を中心に生成する 4 錯体種として存在することが推定される⁵⁾。一方、有機相中の μ_{eff} は、pH のところどころで水溶液中とは完全には一致していないが、 μ_{eff} の pH 依存性は水溶液と有機相中でほとんど同じ傾向であるので、抽出前後で錯体構造に大きな変化は起きていないと考えられる。したがって、 $R=3$ の系でも、酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体は水溶液中での基本構造を保ったまま有機相に抽出されると結論される。また、 $R=10$ の系でも、pH 3~8 で水溶液中と有機相中の μ_{eff} はほぼ等しい。さらに、抽出率が減少していく pH>8 では、水溶液の μ_{eff} は増加傾向にあり、単核種濃度が相対的に増えていくように思われ、後述の ESR の結果と一致する。以上のように、抽出前後の磁化率の測定より、水溶液中の酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体は基本的な構造を保ったまま有機相に抽出されることが明らかになった。

酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体水溶液について、Hanby, Jr. ら³⁾も [鉄(Ⅲ)イオン]=0.1 M、 $R=3$ で同様な磁化率滴定を行っている。その μ_{eff} の挙動は、pH 1 の 5.9 から pH 4 で最小値 3.9 となりクラスター錯体の生成を示し、さらに pH 12 の 5.3 まで上昇するというものであった。この結果は、濃度が一桁高いために、本研究の結果とはやや異なるが、 μ_{eff} の最小値は著者らの pH 10 での 3.7 とほぼ一致している。この事実も、錯体種は生成条件に依存することを示している。

3.4 ESR と吸収スペクトル

$R=3$ の系での抽出後の有機相について、凍結トルエン溶液の ESR スペクトルを図 4 に示したが、水溶液中でもまったく同一のスペクトルが得られた。pH 2.8, 7.5 のスペクトルは、クラスター錯体に特有の広幅なスペクトルである^{4),16)}。pH 10.9, 12.1 のスペクトルは、 $g=4.20$ に高スピン型単核鉄(Ⅲ)錯体に特有の

Fig. 4 Frozen-solution ESR spectra for the extracted iron(Ⅲ) solutions containing L-tartaric acid from aqueous solutions at $R=3$ with 76 mM TOMAC in toluene: A, pH 2.8; B, pH 7.5; C, pH 10.9; D, pH 12.1. All of the spectra were observed under almost the same conditions of the ESR spectrometer

比較的強度の大きなシグナルが認められるが^{4),17)}、どちらも平衡的に存在する主要錯体種は広幅なスペクトルを示すものである。以上の $R=3$ の系での ESR の結果も、磁化率測定結果が示した抽出前後で同一クラスター錯体であるという事実をよく裏付けている。一方、ここでは示さないが、 $R=10$ の系における抽出前の凍結水溶液の ESR スペクトルを測定したところ、pH 7.0 の主要なスペクトルは広幅であった。しかし、pH 9.9, 12.0 では、スペクトル線形は図 4 C に示したものと同一であったが、高スピン型単核鉄(Ⅲ)錯体が示す $g=4.20$ のシグナル強度はそれぞれ約 2.5 倍、6 倍となっており、抽出率の R 依存性の項で述べたように、 $R=10$ (pH>9) において錯体種の単核化は明らかである。

$R=3$ の水溶液は pH 8 までは黄色であるが、pH 9 付近から褐色を帯びはじめ、pH 10 で赤褐色となる。加水分解を含む鉄(Ⅲ)イオンのクラスター化は R に依存するが、しかし、視覚的には、 R に関係なく抽出後の有機相は抽出前の水溶液の色をそのまま保っている。図 5 に、 $R=3$ の pH 5.9, 12.1 における抽出前の水溶液と、抽出後の有機相の紫外可視吸収スペクトルを示す。有機相の 280 nm 以下は、トルエンの吸収のために正確なスペクトル

- 14) D. F. Harvey, C. A. Christmas, J. K. McCusker, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 598(1991).
- 15) E. König, "Magnetic Properties of Coordination and Organo-metallic Transition Metal Compounds," Landolt-Börnstein Tables, New Series Group II, Vol. II, Springer-Verlag, Berlin(1966).
- 16) E. A. Pinheiro, P. P. de Abreu Filho, F. Galembeck, E. C. da Silva, H. Vargas, *Langmuir*, **3**, 445(1987); G. Vierke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**, 1523(1973); L. Yarmus, A. A. Harkavy, *Phys. Rev.*, **173**, 427(1968).

- 17) R. Aasa, B. G. Malmström, P. Saltman, T. Vännegård, *Biochim. Biophys. Acta*, **88**, 430(1964); P. Aisen, R. Aasa, B. G. Malmström, T. Vännegård, *J. Biol. Chem.*, **242**, 2484(1967); T. Caster, Jr., G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **32**, 668(1960); H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley, *ibid.*, **42**, 2113(1965); R. D. Dowsing, J. F. Gibson, *ibid.*, **50**, 294(1969).

Fig. 5 Ultraviolet and visible spectra for the iron(III) solutions containing L-tartaric acid at $R=3$ before and after extraction with 76 mM TOMAC in toluene: A, pH 5.9, in aqueous solution; B, pH 12.1, in aqueous solution; C, pH 5.9, in toluene; D, pH 12.1, in toluene

Fig. 6 Plots of $R_{(o)} = [\text{tartrate}]_{(o)} / [\text{iron(III)ion}]_{(o)}$ against pH for extraction from aqueous solutions with 76 mM TOMAC in toluene: Δ , $R=1$; $\circ$, $R=3$; $\square$, $R=10$

は得られなかったが、280 nm 以上のスペクトルは、水溶液中のものとは若干異なるが、傾向の同一性は認められる。したがって、吸収スペクトルからも抽出前後での錯体種の構造に大きな変化はないという結論は支持される。

3.5 有機相中の $R_{(o)}$ 値

磁化率および ESR スペクトルなどより、錯体は水溶液中での構造をほぼ保って有機相に抽出されることが明らかとなったので、有機相中の $R_{(o)} = [\text{酒石酸}]_{(o)} / [\text{鉄(III)イオン}]_{(o)}$ は、水溶液中での酒石酸-鉄(III)錯体の組成を検討する上で重要である。図 6 に示したように、 $R=1$ の系では pH が上昇するにしたがって有機相中の $R_{(o)}$ は徐々に減少してゆき、pH 6 の 1.0 から pH 11 では 0.4 へ減少した。 $R=3$ の系では、pH 4~8 ではほぼ 1.5 と一定であり、この pH 領域では同一錯体種の存在が、pH > 8 では $R=1$ の場合と同様に pH 上昇にしたがって値は減少してゆき錯体種が変化していくことが示され、磁化率測定より推定される錯体種の変化とよい相関が認められる。また、鉄(III)イオンに対して酒石酸が 10 倍存在しても、 $R_{(o)}$ は pH 3~8 ではほぼ 2~

Table 1 Extraction constants (K_{ex}) of tart^{2-} ion with TOMAC in toluene from aqueous solutions at various pH values^{a)}

pH	pH _{eq} ^{b)}	$[\text{tart}^{2-}]^c$	$[\text{tart}^{2-}]_{(o)}^d$	K_{ex}^e
		mM		
6.2	5.4	16.5	13.5	2.48×10^{-1}
7.2	5.7	16.7	13.3	2.31×10^{-1}
11.9	11.8	17.0	13.0	2.13×10^{-1}

a) Conditions: $[\text{TOMAC}] = 76 \text{ mM}$; $[\text{tart}^{2-}]_{\text{total}} = 30 \text{ mM}$.

b) pH_{eq}: pH in aqueous phase after extraction.

c) Concentration of tart^{2-} ion in aqueous phase after extraction.

d) Concentration of tart^{2-} ion in organic phase after extraction.

e) Average $(2.31 \pm 0.18) \times 10^{-1}$.

Table 2 Estimation of x for extracted complex species at $R=3$

pH	$[(R_3R'N)_x\text{Fe}(\text{tart})_n]_{(o)}^a$	x
	mM	
6.1	5.4	1.5
10.1	6.8	1.2
12.0	9.8	0.9

a) Calculated from the extractability with 38 mM TOMAC in toluene in Fig. 1.

1.5 を示しており、鉄(III)イオン 1 個当たり錯形成に参与している酒石酸の比は 2 以下であることは明らかである。

3.6 抽出錯体の組成

図 6 に示した $R_{(o)}$ の酒石酸濃度は、酒石酸-鉄(III)錯体としてだけでなく TOMAC と直接イオン対を形成して抽出される酒石酸イオンも含む値であるので、 $R_{(o)}$ が錯体中の鉄(III)イオンと酒石酸イオンの比を直接反映している訳ではない。そこで、 $R=3$ の系からの抽出錯体の組成を検討した。

ある pH において存在する錯体種が一定の組成比を持つと仮定すると、抽出錯体は $(R_3R'N)_x\text{Fe}(\text{tart})_n$ と表せる。本研究の抽出系で考えられる抽出反応は、(1) と

$$K_{ex} = \frac{[(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)}[Cl^-]^2}{[R_3R'NCl]_{(o)}^2[\text{tart}^{2-}]} \quad (5)$$

である。なお、(2) 式の電荷は省略した。また、 $[\text{L-酒石酸}] = 30 \text{ mM}$ の水溶液を NaOH により滴定し、旋光度を測定したところ、pH ≥ 5.5 で $[\alpha]_D \approx 39^\circ$ と一定となったので、この pH 領域で L-酒石酸の 2 個のプロトンは解離しているとみなして差し支えない。よって TOMAC による L-酒石酸イオンの抽出が (4) 式で表せるのは pH_{eq} ≥ 5.5 の時である。

$R=3$ の水溶液 (pH 3~12) の 76 mM TOMAC のトルエン溶

Table 3 Determination of n for extracted complex species from aqueous solution at pH 6.1 at $R=3^{a)}$

n	$[(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)}$	$[Cl^-]^{b)}$	$[Cl^-]_n^{c)}$	$\Delta^{d)}$
		mM		
1.2	2.74	40.6	49.3	-8.7
1.3	1.76	44.7	47.3	-2.6
1.4	0.79	51.7	45.4	6.3

a) Conditions: [TOMAC]=76 mM; [iron(Ⅲ)]=9.72 mM; $[\text{tart}^{2-}]_{(o)}=14.4$ mM; $\text{pH}_{\text{eq}}=5.7$.

b) Calculated from the equation (5).

c) Calculated from the equation (6).

d) $\Delta=[Cl^-]-[Cl^-]_n$.

液による抽出において、反応(1)、(2)はほぼ定量的に進行する。一方、反応(3)、(4)は平衡反応である。そこで、[酒石酸]=30 mM の3つの異なる pH の水溶液に対して 76 mM TOMAC のトルエン溶液による抽出実験を行い、 K_{ex} を求めた(表1)。なお、高アルカリ性側では(3)式の寄与が考えられるが、今回の計算では無視した。この事に関しては、表1の3つの pH における K_{ex} に大きな相違が認められなかったことから、妥当と思われる。結果として、 $\text{pH}_{\text{eq}} \geq 5.5$ 水溶液において、 $K_{\text{ex}} \approx 2.31 \times 10^{-1}$ と決定した。

抽出に関与した全 TOMAC 量、すなわち、 $[Cl^-]$ は(6)式で表される。先に述べたように、反応(1)、(2)はほぼ定量的に進行するので、平衡反応(3)、(4)より優先的に進行すると仮定すると、図1に示した 38 mM TOMAC による鉄(Ⅲ)イオンの抽出においては、(6)式の $[(R_3R'N)_x\text{Fe}(\text{tart})_n]_{(o)}$ の項のみが関与しているとみなせる。よって、(6)式は(7)式(mM 単位の式)で表され、この(7)式に図1の抽出率より計算した $[(R_3R'N)_x\text{Fe}(\text{tart})_n]_{(o)}$ を代入することにより x が決定される。それぞれの pH における x 値を表2に示した。次に、(2)式の錯体種の n 値として任意にある値を仮定すると、(8)式から $[(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)}$ が定まり、これを(5)式に代入すると $[Cl^-]$ が得られる。また、この任意の n 値より定まる $[(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)}$ を(6)式に代入する事によっても $[Cl^-]$ が得られる。(5)式から得られる $[Cl^-]$ と(6)式から得られる $[Cl^-]$ とは本来同じものであるため、両者が最も一致するよう選んだ値が求める n 値とみなせる。pH 6.1 における n の評価過程を表3にまとめたが、 $n=1.3$ の場合が Δ が最も小さく一致度がよい。他の pH 水溶液においても同様に n を決定した。なお、(6)式の $[(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)}$ の評価は、抽出前後での水相の pH の減少量 ($\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_{\text{eq}}$) を $[(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)}$ として概算したところ、 $\text{pH} \geq 12$ においてのみこの項が顕著に関与し始め、pH 12 では 2.9 mM であった。

$$[Cl^-] = [(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)} + x[(R_3R'N)_x\text{Fe}(\text{tart})_n]_{(o)} + [(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)} + 2[(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)} \quad (6)$$

$$38 = 30 + x[(R_3R'N)_x\text{Fe}(\text{tart})_n]_{(o)} \quad (7)$$

$$[\text{tart}^{2-}]_{(o)} = [(R_3R'N)_2\text{tart}]_{(o)} + n[(R_3R'N)_x\text{Fe}(\text{tart})_n]_{(o)} \quad (8)$$

また、抽出錯体は無電荷であるので、電荷の収支より不足したマ

イナス電荷を OH^- と仮定して抽出錯体の組成比を見積もったので以下に示す。なお、多くの酒石酸-金属錯体の pH 滴定からの推定構造では、脱プロトンした酒石酸のアルコール性 OH 基の配位が一般的に考えられているが^{(1b)(1f)(18)}、上記の OH^- 付加による組成式は、アルコール性 OH 基配位の可能性も含めた表記法であることを付記しておく。

pH 6.1 の酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体中の各イオンの組成比は、Salvadó らが pH 滴定より予想した錯体種 $\text{Fe}_3(\text{tart})_3(\text{OH})_6$ に近い^(1f)。この結果から明らかなように、高アルカリ性では酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体の平均電荷は減少する傾向にある。

3.7 クラスター錯体の構造

酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体はクラスター錯体として抽出されることが明らかとなったが、このクラスター錯体の構造はどのようなものであろうか。本研究ではこの問題に対する直接的な検討は行っていないが、今回得られた結果とこれまでの報告結果とから以下のように考察した。

Spiro らは、水酸化鉄(Ⅲ)ポリマー⁽¹⁹⁾やクエン酸-鉄(Ⅲ)錯体⁽²⁰⁾について詳細に研究し、 $[\text{OH}^-]/[\text{鉄(Ⅲ)イオン}]=1\sim2$ の水溶液中で生成する水酸化鉄(Ⅲ)ポリマーと、 $R=1$ のクエン酸-鉄(Ⅲ)錯体水溶液中で生成するポリマー錯体は、形やサイズが非常に似ていることを電子顕微鏡により確認した。また、pH が高くなるとポリマー中のクエン酸が減少してゆき、pH 9 ではポリマー中の [クエン酸]/[鉄(Ⅲ)イオン] が 0.15 まで減少していることから、クエン酸-鉄(Ⅲ)錯体の構造は水酸化鉄(Ⅲ)の表面にクエン酸が結合したものと推定した。前節で示したように、 $R=3$ の系において推定した酒石酸-鉄(Ⅲ)錯体の組成は pH が高くなるにつれ酒石酸が減少し、 $\text{pH} \geq 10$ でかなり水酸化鉄(Ⅲ)に近いものとなった。また、 $R=1$ の系では $\text{pH} \geq 9$ において $R_{(o)} \leq 0.5$ とかなり小さい値を示すことより、これらの pH 領域における $R=1$ と 3 での錯体種は Spiro らが推定したクエン酸-鉄(Ⅲ)錯体に類似の水酸化鉄(Ⅲ)様のものと考えられる。また、これら錯体のサイズは水溶液が透明であることより数 $10 \text{ \AA}$ 以下であると推定される⁽²¹⁾。Quirk らは水酸化鉄(Ⅲ)ポリマーの直径は $20\sim40 \text{ \AA}$ と推定しており⁽²²⁾、Flynn もこれを支持していることは⁽²³⁾、上記の著者らの推定の確からしさをさらに高めるものであろう。以上のことより、これら錯体種の抽出は、水酸化鉄(Ⅲ)様クラスターの表面を修飾した酒石酸から外側に突き出したカルボキシル基と TOMAC がイオン対をつくり、逆ミセルのような形となって抽出されると考えるのが最も妥当である。また、Spiro

18) L. G. Van Uitert, W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 375(1954); S. Kirschner, R. Kiesling, *ibid.*, **82**, 4174(1960); T. D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2145; E. Bottari, M. Vicedomini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 921(1972).

19) T. G. Spiro, S. E. Allerton, J. Renner, A. Terzis, R. Bils, P. Saltman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2721(1966).

20) T. G. Spiro, L. Pape, P. Saltman, *ibid.*, **89**, 5555(1967).

らは、水溶液中でのクエン酸量が増加すると pH を高くしてもポリマーは生成し難くなり、 $R=21$ ではポリマーは生成せず単核錯体のみが生成すると報告しているが²⁴⁾、本研究でも $R=10$ 系ではクラスターが生成し難くなるという結果はこれと符合する。

4 結 言

種々の pH で生成する酒石酸-鉄(III)錯体を TOMAC によりトルエン中に抽出し、抽出前後の錯体種のキャラクタリゼーションを種々の方法で行った。特に、水相と有機相における磁化率測定の有効性を示し得たこと、通常の溶媒抽出法以外の方法による抽出錯体種の組成推定ができた点など、本研究の意義は大きい。

水溶液中の酒石酸-鉄(III)錯体は生成条件 (pH や R 値) に大きく依存し、水溶液中の状態をほぼ保って抽出される。 $R=1$ (pH 6~12), $R=3$ (pH 3~12), $R=10$ (pH 3~8) における主要錯体

- 21) 水酸化鉄(III)は、媒質との屈折率の差がそれほど小さくないので、粒径がある程度以上の大きさ (数 10 nm 以上) の場合は、可視光により濁りとして認められるはずである (池田勝一, “コロイド化学”, 裳華房(1986)). 溶液が透明でその濁りがまったく認められない場合は、水酸化鉄(III)コロイドの粒径はコロイドの下限に近い数 10 Å 以下と考えるのが妥当である。事実、ポリビニルアルコールの水酸化鉄(III)錯体水溶液も同様にまったく透明であるが、高分解能透過型電子顕微鏡により、粒子径は 20 Å 以下と推定されている (横井 弘, “高分子錯体 動的相互作用と電子過程 (土田英俊編)”, 学会出版センター(1991), p.181).

種は、鉄(III)クラスター錯体である。 $R=3\sim10$ の水溶液の場合、鉄(III)イオン 1 個当たり錯形成に関与している酒石酸の比は 2 以下であり、pH が高くなるにしたがってこの値は減少した。 $R=3$ の系における抽出錯体の組成比は、

と推定できた。 $R=1$ (pH ≥ 9), $R=3$ (pH ≥ 10) における錯体種は、数 10 Å 以下の超微粒子としての水酸化鉄(III)様クラスターの表面を酒石酸が修飾したもので、この酒石酸の外側へ突き出したカルボキシル基と TOMAC がイオン対をつくり逆ミセルのような形となって抽出されるのであろう。光散乱実験や電子顕微鏡観察などによる上記の超微粒子の実際の大きさの決定は今後の問題となるが、本研究で得られた上述の成果は、金属の溶媒抽出や金属クラスター化学の分野で重要な知見を提供するものと考えられる。

- 22) P. J. Murphy, A. M. Posner, J. P. Quirk, *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 312(1976).
 23) C. M. Flynn, Jr., *Chem. Rev.*, **84**, 31(1984).
 24) T. G. Spiro, G. Bates, P. Saltman, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5559(1967).

Characterization of the Complexes of Iron(III) with L-Tartrate in the Solvent Extraction System —Formation of Iron(III)-Cluster Complexes—

Tsuyoshi MITANI and Hiroshi Yokoi*†

Graduate School of Electronic Science and Technology, Shizuoka University;
Hamamatsu-shi 432 Japan

† Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Shizuoka University;
Hamamatsu-shi 432 Japan

The complexes of iron(III) with L-tartaric acid (hereafter abbreviated as iron(III)-tartrate complexes) formed in aqueous solutions at various pH values are extracted with (methyl)-triethylammonium chloride (TOMAC; $R_3R'NCl$) in toluene. The complex species before and after extraction have been characterized by various techniques. A magnetic susceptibility titration experiment has shown that iron(III)-tartrate complexes in aqueous solution vary in structure according to the conditions of pH and $R=[L\text{-tartaric acid}]/[\text{iron(III) ion}]$ and are extracted with TOMAC into toluene from aqueous solution without great changes in structure. The complex species at $R=1$ (pH 6~12), $R=3$ (pH 3~12) and $R=10$ (pH 3~8) are of a type of iron(III) cluster complexes. It has been revealed that in aqueous solutions at $R=3\sim10$ the ratio of tartrate anion to iron(III) ion in the complexes are less than 2 and that this ratio decreases with an increase in pH. The estimated compositions of extracted complexes at $R=3$ (tart=tartrate anion) are as follows:

It is reasonably considered that the complex species at $R=3$ (pH ≥ 10) bear a structural resemblance to iron(III) hydroxide clusters whose surfaces are modified with tartrate anions. Those negatively-charged carboxyl groups projecting to the outside can make ion-pairs with TOMAC cations and the complex species are extracted in toluene in such a form as reversed micelle. These complexes may be less than several tens Å in diameter.