トリ-n-オクチルアミンによる塩化物水溶液からの鉄(III)
およびアルミニウム(III)の抽出に与えるスズ(II)添加の影響
およびロジウム(III)との分離性石川 明良¹・谷繁 岳志¹・鈴木 祐麻²・新苗 正和^{1*}Solvent Extraction of Iron(III) and Aluminum(III) and Separation from Rhodium(III)
in Chloride Solutions Added Tin(II) with Tri-n-octylamineAkira ISHIKAWA¹, Takeshi TANISHIGE¹, Tasuma SUZUKI² and Masakazu NIINAE^{1*}¹Department of Sustainable Environmental Engineering, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation,
Yamaguchi University, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan²Blue Energy Center for SGE Technology, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi
University, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan

Abstract

Chloride is one of the effective medium in which platinum group metals (PGMs) can be brought into a solution, thus chlorocomplexes are particularly important in the process chemistry of PGMs separations. Rh(III) chlorocomplexes are poorly extracted into organic solvents, which is due to the charge of the complex as well as those inert character in a solution, that is, formation of $\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n^{(3-n)-}$ ($n = 1-6$). The problem of solvent extraction of Rh from chloride solutions has not yet been solved and there is no effective industrial extractant for Rh.

Adding Sn(II) to a Rh(III) feed is a good procedure which can be used to make Rh react more easily to extraction. However, the impurities such as Fe(III) and Al(III) are also leached together from spent automobile catalysts with chloride solutions. Therefore, the investigation of effect of Sn(II) on extraction of Fe(III) and Al(III) as impurities is important for the extraction of Rh from chloride solutions added Sn(II).

In the present study, the effect of Sn(II) on extraction of Fe(III) and Al(III) from chloride solutions contained Sn(II) with tri-n-octylamine (TOA) was investigated for the separation from Rh(III). Al(III) was not extracted with TOA, either with or without Sn(II). Meanwhile, the extraction of Fe(III) decreased with increase in the concentration of Sn(II) and the separation of Rh(III) from Fe(III) was possible by concentrating Rh(III) and Sn(II) in the organic phase.

Key words: Solvent extraction, Tri-n-octylamine, Rhodium(III), Tin(II), Iron(III), Aluminum(III)

1. 諸 言

使用済み自動車排ガス用三元触媒を含め PGMs 含有廃棄物等を湿式で処理する場合は、酸化剤を含む塩化物水溶液で浸出され、その結果として、PGMs は塩化物水溶液からの分離回収になる。PGMs を湿式で処理する場合、PGMs の中でも Pt や Pd は溶媒抽出法を適用することで、比較的に容易な操作により短時間で処理でき、純度 99.95% 以上に精製することが可能である。しかしながら、Rh は、塩化物水溶液中で抽出不活性な多種のア

コクロ錯体を生成するために溶媒抽出が困難で、また、未だに工業的に有効な抽出剤が存在しない。したがって、沈殿・再溶解の繰り返しによって分離精製しているのが現状であり、これには処理時間がかかるなどの問題を抱えている。しかし、Rh(III) を含む塩化物水溶液に Sn(II) を添加すると Rh(III) および Sn(II) により還元された Rh(I) と SnCl_3^- が多種のアコ化しない錯体を生成することが知られている¹⁻⁵。そこで、著者らはこれまでに、工業的に利用できる LIX 26 (Substituted 8-hydroxyquinoline)、トリ-n-オクチルアミン (Tri-n-octylamine, TOA) およびトリオクチルメチルアンモニウムクロリド (Tri-octyl methyl ammonium chloride, TOMAC) による Sn(II) 添加塩化物水溶液からの溶媒抽出を検討し、Rh(III) の抽出可能性を示した⁶⁻⁸。しかし、使用済み自動車排ガス触媒を塩化物水溶液と酸化剤を使用して浸出した場合、Pt(IV)、Pd(II) および Rh(III) などの白金族金属以外にも Fe(III)

キーワード: 溶媒抽出, トリ-n-オクチルアミン, ロジウム(III), スズ(II), 鉄(III), アルミニウム(III)

¹ 山口大学大学院創成科学研究科循環環境工学分野

² 山口大学大学院創成科学研究科ブルーエネルギーセンター

平成 31 年 2 月 28 日受理

*e-mail: niinae@yamaguchi-u.ac.jp

や Al(III) などが不純物として浸出してくる⁹。したがって、これら不純物の TOA による抽出性に与える Sn(II) 添加の影響を検討する必要がある。

本研究では、使用済み自動車排ガス触媒を浸出した塩化物水溶液に Sn(II) を添加し、3 級アミンである TOA により Rh を抽出分離回収する場合を想定し、浸出液中の主とした不純物であり、3 級アミンによる抽出性の高い Fe(III) および逆に 3 級アミンによる抽出性の低い Al(III) の TOA による抽出性に及ぼす Sn(II) 添加の影響および Rh との分離性について検討を行った。

2. 実験方法

実験に使用した抽出剤は 3 級アミンであるトリ-*n*-オクチルアミン (TOA, ナカライテスク製 1 級試薬) で、5 vol% 一定になるようにケロシンで希釈して有機相を作製した。また、第 3 相の形成防止のために改質剤として 2-オクタノール (2-octanol, ナカライテスク製特級試薬) を 10 vol% 一定になるように加えた。改質剤の添加濃度は、予備実験により決定した。水相は、初期 Rh(III), Fe(III) および Al(III) 濃度が 3.0×10^{-3} mol/dm³ 一定になるように塩化ロジウム 3 水和物 (RhCl₃·3H₂O, 富士フィルム和光純薬, 純度 99.5%), 塩化鉄 (III) 6 水和物 (FeCl₃·6H₂O, 富士フィルム和光純薬特級試薬) および塩化アルミニウム (III) 6 水和物 (AlCl₃·6H₂O, ナカライテスク製特級試薬) を用い、また、初期 Sn(II) 濃度が所定濃度になるように塩化スズ (II) (SnCl₂, 富士フィルム和光純薬, 純度 99.9%) を使用して調整した。ただし、Sn(II) と Rh(III), Fe(III) および Al(III) の混合塩酸水溶液は、24 時間静置した後に抽出実験に供した。また、Fe(II) についても抽出実験を実施した。その場合、Fe(II) 濃度が 3.0×10^{-3} mol/dm³ と一定になるように、塩化鉄 (II) 4 水和物 (FeCl₂·4H₂O, 富士フィルム和光純薬特級試薬) を使用して調整した。抽出操作は、容量 50 cm³ の共栓三角フラスコに水相および有機相を 15 cm³ ずつ入れ、298 K 一定に保持した恒温水槽中で振とう幅 25 mm, 振とう速度 160 rpm の条件で 2 時間振とうした。また、有機相に金属を濃縮する繰り返し抽出実験は、水相と有機相を各々 50 cm³ ずつを 500 cm³ の分液ロートに入れ、縦型振とう機を使用して室温において振とう幅 40 mm, 振とう速度 220 rpm の条件で 30 分間振とうし、水相を分取後、新たに水相 50 cm³ を添加して同じ操作を 5 回繰り返した。ただし、予備実験より全ての金属は、恒温槽では 2 時間、また、縦型振とう機では 30 分の振とうで十分に抽出平衡に達していることが分かった。振とう後、水相を分取し、初期水相および平衡水相中の各金属濃度を原子吸光分光光度計 (島津製作所製 AA-

7000) で定量し、抽出率および有機相中の金属濃度を求めた。また、水溶液に含まれる Fe(II) の濃度は、イオンクロマトグラフ (島津製作所製, ノンサプレッサ式 SCL-10AXP) により測定した。使用した移動相は、 2.5×10^{-3} mol/dm³ のシュウ酸 (C₂H₂O₄, 富士フィルム和光純薬製特級試薬) 水溶液である。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe(III) の抽出に与える塩酸濃度の影響

Fig. 1 に、塩酸濃度を 1.0 mol/dm³ から 7.0 mol/dm³ まで変化させた場合の 5 vol% TOA による Fe(III) の抽出率と塩酸濃度の関係を示す。Fig. 1 から分かるように、Fe(III) の抽出率は、塩酸濃度に関係なく高い値を示している。

3.2 Sn(II) 添加塩酸水溶液からの Fe(III) の抽出

著者らは、TOA を含むアミン系抽出剤による塩化物水溶液からの Rh(III) の溶媒抽出に Sn(II) を添加し、アコ化していない化学種 (Sn(II) と Rh(III) のモル比が 6 未満では Rh(SnCl₃)_nCl_{6-n}³⁻ (n=1-5) が生成し、Sn(II) と Rh(III) のモル比が 6 以上では Sn(II) により還元された Rh(I) の Rh(SnCl₃)₅⁴⁻ が主として生成する^{2,10}) の生成を利用する研究を実施している。使用済み自動車排ガス触媒を塩化物水溶液と酸化剤を使用して浸出した場合、Pt(II), Pd(II) および Rh(III) などの白金族金属以外にも Fe(III) や Al(III) などが不純物として浸出してくる⁹。そこで、Sn(II) の添加が TOA による Fe(III) の抽出にどのような影響を与えるか検討した。Fig. 2 に、塩酸濃度 4.0 mol/dm³ と一定とし、Sn(II) 添加濃度 (Sn(II) と Fe(III) のモル比) を変化させた場合の Fe(III) と Sn(II) の抽出率を示す。ただし、Fe(III) 濃度は、 3.0×10^{-3} mol/

Fig. 1 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Fe(III) with 5 vol% TOA. [Fe(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³

Fig. 2 Effect of molar ratio of [Sn(II)] to [Fe(III)] on extraction of Fe(III) and Sn(II) with 5 vol% TOA. [Fe(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm³

Fig. 4 Effect of molar ratio of [Sn(II)] to [Fe(III)] on extraction of Fe(III) and Sn(II) with 20 vol% TOA. [Fe(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm³

Fig. 3 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Fe(III) and Sn(II) in coexistence of Fe(III) and Sn(II) with 5 vol% TOA. [Fe(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Sn(II)]: 1.5×10^{-2} mol/dm³

Fig. 5 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Fe(III) and Sn(II) in coexistence of Fe(III) and Sn(II) with 20 vol% TOA. [Fe(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Sn(II)]: 1.5×10^{-2} mol/dm³

dm³と一定とした。Fig. 2に示すように、Sn(II)を添加した場合、Sn(II)とFe(III)のモル比が1を超えたあたりから、Sn(II)とFe(III)のモル比の増加と共にFe(III)の抽出率が大きく減少していることが分かる。また、Fig. 3に、Sn(II)とFe(III)のモル比を5と一定にした場合の、Fe(III)とSn(II)の抽出率と塩酸濃度の関係を示す。Fig. 3から分かるように、Fe(III)の抽出率は、塩酸濃度1.0 mol/dm³から4.0 mol/dm³の領域で低くなっており、特に、塩酸濃度が2.0 mol/dm³から3.0 mol/dm³で低い値を示している。このように、Sn(II)の添加は、Fe(III)の抽出性を低く抑えるのに効果的であることが分かる。また、TOA濃度を20 vol%と抽出剤濃度を4倍にして塩酸濃度4.0 mol/dm³一定の条件で、Sn(II)とFe(III)のモ

ル比を変化させた場合およびSn(II)とFe(III)のモル比を5と一定にして塩酸濃度を变化させた場合の抽出実験結果を、Fig. 4およびFig. 5に示す。Fig. 4およびFig. 5から分かるように、TOA濃度を4倍に増加させても、Sn(II)によりFe(III)の抽出性は、5 vol% TOAの場合と同様に強く抑制されている。また、Fig. 6に、5 vol% TOAによる塩酸濃度4.0 mol/dm³からのRh(以後においてはRh(III)とRh(I)およびSn(II)とRh(III)を還元して生じたSn(IV)の両方を含むRhとSnの混合塩化物水溶液を用いた実験結果に対しては価数を明記せずに、それぞれRhおよびSnと表記する。)およびFe(III)の抽出率を、Sn(II)とRh(III)およびSn(II)とFe(III)のモル比に対してプロットした結果を示す。例えば、Sn(II)を添加

Fig. 6 Effect of molar ratio of [Sn(II)] to [Rh(III)] and [Fe(III)] on extraction of Rh(III) and Fe(III) with 5 vol% TOA.
[Rh(III)] and [Fe(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm³

Fig. 8 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Fe(II) and Sn(II) in coexistence of Fe(II) and Sn(II) with 5 vol% TOA.
[Fe(II)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Sn(II)]: 1.5×10^{-2} mol/dm³

Fig. 7 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Fe(II) with 5 vol% TOA.
[Fe(II)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³

しない場合、5 vol% TOA で濃度 4.0 mol/dm³ の塩酸水溶液からの Rh(III) の抽出率は 30% 未満と低く、Sn(II) を添加することでその抽出性は 100% 近くまで大きく改善でき⁸、Sn(II) の添加は塩化物水溶液からの Rh の抽出に有効である。また、Fig. 6 から分かるように、Sn(II) が共存すると Rh と Fe(III) の分離性が大きく向上する。したがって、Sn(II) の添加は Rh と Fe(III) の分離にも効果的であることが分かる。しかし、Sn(II) と Fe(III) の共存系においては Sn(II) による Fe(III) の Fe(II) への還元反応が起こる可能性が考えられる。また、3 級アミンによる Fe(II) の抽出性は Fe(III) より低い¹¹。そこで、5 vol% TOA による Fe(II) の抽出性について検討した。Fig. 7 は、Fe(II) のみの抽出率と塩酸濃度の関係を、また、Fig. 8 は、

Sn(II) と Fe(II) のモル比を 5 と一定にした場合の、Fe(II) および Sn(II) の抽出率と塩酸濃度の関係を示している。Fig. 7 および Fig. 8 から分かるように、Fe(II) は Fe(III) と比較して TOA による抽出性が低く、Sn(II) により Fe(III) の場合より抽出性が強く抑制されている。したがって、先の Sn(II) 共存下での Fe(III) の抽出性の低下は、Sn(II) による Fe(III) の Fe(II) への還元が影響した可能性が考えられる。そこで、Sn(II) と Fe(III) のモル比を 5 と一定にし、塩酸濃度 1.0 ~ 7.0 mol/dm³ の水溶液中の Fe(II) 濃度をイオンクロマトグラフを用いて測定した結果、いずれの塩酸濃度においても Fe(III) の Fe(II) への還元率は 10% 未満であった。したがって、Sn(II) の添加により見られた Fe(III) の顕著な抽出性の低下は、Sn(II) の添加による Fe(III) の Fe(II) への還元による抽出性の低下ではなく、Fe(III) 自体の抽出が Sn(II) の添加により抑制されていることが分かった。また、Sn(II) は、Fe(III) だけでなく Fe(II) に対しても抽出を強く抑制することが分かった。

3.3 Sn(II) による Fe(III) の抽出抑制への抽出阻害原理の適用

Sn(II) 共存下における Fe(III) および Fe(II) の抽出性の低下、特に塩酸濃度 1.0 mol/dm³ から 4.0 mol/dm³ での顕著な低下は、Sn(II) による抽出阻害 (Suppression of extraction) が要因とも考えられる。抽出阻害は、工業的精製法の一つとしてその現象を利用する場合があり、例えば、Zr 中の Hf の除去に利用されている¹²。抽出阻害は、塩化物錯イオンやチオシアン酸錯イオンとしての金属抽出において酸性溶液でよく見られる現象である¹³。そこで、Fe に対する Sn(II) による抽出抑制に対して抽出阻害の原理を適用してみた。その原理を、Fe(III) を例とし

て有機相での抽出化学種の部分解離ではなく、完全解離を例として説明する^{13,14}。有機相で完全に解離が起こる場合、Fe(III)の抽出反応は(1)式および(2)式で示すことができる。

ただし、 R_3N はTOAを示す。また、添え字のaqおよびorgはそれぞれ水相および有機相を示す。(1)式および(2)式の抽出平衡定数をそれぞれ K および K_{ex} とすると、 K および K_{ex} をそれぞれ(3)式および(4)式で示すことができる。

$$K = [R_3NHCl]_{org}/[R_3N]_{org}[H^+]_{aq}[Cl^-]_{aq} \quad (3)$$

$$K_{ex} = [R_3NH^+]_{org}[FeCl_4^-]_{org}[Cl^-]_{aq}/[R_3NHCl]_{org}[FeCl_4^-]_{aq} \\ = [R_3NH^+]_{org}[FeCl_4^-]_{org}/K[R_3N]_{org}[FeCl_4^-]_{aq}[H^+]_{aq} \quad (4)$$

次に、Fe(III)の分配係数(D_{Fe})は、(5)式で示すことができる。

$$D_{Fe} = [FeCl_4^-]_{org}/[Fe^{3+}]_{aq}\alpha_{Fe(III)} \\ = K_{ex}\beta_4[R_3NHCl]_{org}[Cl^-]_{aq}^3/\alpha_{Fe(III)}[R_3NH^+]_{org} \quad (5)$$

ここで、 β は(6)式で示されるように全安定度定数(Over-all stability constant)を、また、 $\alpha_{Fe(III)}$ は(7)式で定義される副反応係数(Side reaction coefficient)を示す。

$$\beta_4 = [FeCl_4^-]_{aq}/[Cl^-]_{aq}^4[Fe^{3+}]_{aq} \quad (6)$$

$$\alpha_{Fe(III)} = \{[Fe^{3+}]_{aq} + [FeCl_2^+]_{aq} + [FeCl_2]_{aq} + [FeCl_3]_{aq} \\ + [FeCl_4^-]_{aq}\}/[Fe^{3+}]_{aq} = 1 + \beta_1[Cl^-]_{aq} + \beta_2[Cl^-]_{aq}^2 \\ + \beta_3[Cl^-]_{aq}^3 + \beta_4[Cl^-]_{aq}^4 \quad (7)$$

塩酸濃度が高濃度かつ一定であれば、 $K_{ex}\beta_4[Cl^-]_{aq}^3\alpha_{Fe(III)}^{-1}$ は一定である。もし高濃度のTOAを使用する場合、 $[R_3NHCl]_{org} \gg [R_3NH^+]_{org}$ であり R_3NHCl の濃度が抽出反応後も大きく変化しないとすると、多量金属成分(本研究ではSn(II))が共存する場合、有機相の電荷均衡を考えると、

$$[R_3NH^+]_{org} = [FeCl_4^-]_{org} + [SnCl_3^-]_{org} \approx [SnCl_3^-]_{org} \quad (8)$$

となり、よって、多量金属成分であるSn(II)の抽出にともなって、微量金属成分であるFe(III)の分配係数 D_{Fe} は低下する。本研究において、Sn(II)の添加によるFe(III)およびFe(II)の抽出性の顕著な低下は、抽出阻害の原理から説明できる。また、抽出化学種が有機相で完全解離していない部分解離を想定した場合でも、抽出阻害の原理から同様に説明できる。

3.4 Rh(III)、Fe(III)およびSn(II)混合塩酸水溶液からのFe(III)の抽出

著者らは、Sn(II)添加塩化物水溶液から抽出したRh

Fig. 9 Loaded metal concentration in organic phase on extraction progression of Rh(III), Fe(III) and Sn(II) with 5 vol% TOA.

[Rh(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Fe(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Sn(II)]: 1.5×10^{-2} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm³

とSnの亜硝酸ナトリウム水溶液による晶析逆抽出分離により、Sn(II)とRh(III)のモル比が5程度と低い方が、Sn(II)とRh(III)のモル比が20と高い場合より良好な逆抽出性が得られることを示した。これは、Sn(II)とRh(III)のモル比が5の場合のRhの抽出化学種は $Rh(SnCl_3)_nCl_{6-n}^{3-}$ ($n=1-5$)で、3価のRh(III)が有機相に抽出されるため、逆抽出において亜硝酸イオンと安定な錯体 $Rh(NO_2)_6^{3-}$ を形成するためと考えられた。一方、Sn(II)とRh(III)のモル比が20の場合のRhの抽出化学種は $Rh(SnCl_3)_5^{4-}$ であり、1価のRh(I)が有機相に抽出されるため、逆抽出において亜硝酸イオンと安定な錯体を形成しないためと考えられた⁸。しかし、Fig. 2およびFig. 6からも分かるように、Rhの逆抽出性を考慮してSn(II)の添加濃度をモル比で5程度に抑えた場合、Sn(II)とFe(III)のモル比も小さくなり、Fe(III)の有機相への抽出を十分に抑えることができない。そこで、5 vol% TOAによるSn(II)濃度 1.5×10^{-2} mol/dm³、Fe(III)濃度 3.0×10^{-3} mol/dm³およびRh(III)濃度 3.0×10^{-3} mol/dm³ ([Sn(II)]: [Fe(III)]: Rh(III) = 5 : 1 : 1)の4.0 mol/dm³塩酸水溶液からの金属抽出を5回繰り返した場合の、Sn(II)、Fe(III)およびRh(III)の有機相中濃度と抽出段数の関係をFig. 9に示す。Fig. 9から分かるように、Rh(III)およびSn(II)を有機相に濃縮することで、Fe(III)を有機相から除去でき、ほぼ完全にRh(III)をFe(III)と分離して回収できることが分かる。また、有機相に抽出したRh(III)とSn(II)は、亜硝酸ナトリウム水溶液を用いた逆抽出により両金属の固液分離が可能である⁸。

3.5 Sn(II)添加塩酸水溶液からのAl(III)の抽出

Fig. 10に、5 vol% TOAによる塩酸水溶液からのAl(III)

Fig. 10 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Al(III) with 5 vol% TOA.
[Al(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³

Fig. 11 Effect of molar ratio of [Sn(II)] to [Al(III)] on extraction of Al(III) and Sn(II) with 5 vol% TOA.
[Al(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm³

の抽出率を示す。ただし、Al(III)濃度は、 3.0×10^{-3} mol/dm³である。Fig. 10から分かるように、TOAはAl(III)の抽出性が低いことが分かる。しかし、TOAによる抽出性の高いSn(II)がAl(III)より高濃度で共存する場合に、共抽出 (Co-extraction) によるAl(III)の抽出が起こる可能性がある¹⁴。そこで、塩酸濃度 4.0 mol/dm³と一定にし、Sn(II)とAl(III)のモル比を変化させた場合の、5 vol% TOAによるAl(III)とSn(II)の抽出を行った。その結果を、Fig. 11に示す。Fig. 11から分かるように、Sn(II)が共存してもAl(III)の共抽出現象は見られず、Rh(III)の抽出改善のためにSn(II)を添加した場合でも、不純物としてAl(III)が存在してもRh(III)の抽出分離性に影響しないことが分かる。

4. 結 言

3級アミンであるTOAによるSn(II)添加塩化物水溶液からのFe(III)およびAl(III)の抽出性およびRh(III)との分離性について検討し、以下の結果を得た。

- (1) Sn(II)を添加することで、TOAによるFe(III)の抽出率は顕著に減少した。この抽出率の減少は、Sn(III)によるFe(III)のFe(II)への還元が原因ではなく、Sn(II)の添加による抽出阻害の原理から説明できた。また、有機相にRh(III)とSn(II)を濃縮することでFe(III)を有機相から除くことができ、Rh(III)とFe(III)の分離が可能であった。
- (2) Al(III)濃度に比較してSn(II)が高濃度で存在する場合でもAl(III)のSn(II)の抽出に伴う共抽出現象は見られず、Rh(III)とAl(III)の分離が可能であった。

謝 辞

本研究の一部は、(公財)高橋産業経済研究財団の補助を受けたことをここに明記する。

References

1. M.A. Khattak and R.J. Magee: *Anal. Chim. Acta*, **45**, pp. 297–304 (1969)
2. H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda, Y. Saito: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, pp. 639–644 (1981)
3. S. Iwasaki, T. Nagai, K. Mizumach, T. Ishimori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, pp. 386–390 (1984)
4. T. Yamakawa, S. Shinoda, Y. Saito, H. Moriyama, P.S. Pregosin: *Magnet. Res. Chem.*, **23**, pp. 202–206 (1985)
5. I. Hall and K.R. Koch: *Polyhedron*, **10**, pp. 1721–1722 (1991)
6. M. Niinae, M. Yamamoto, M. Sano, Y. Nakahiro, T. Wakamatsu: *Journal of MMIJ*, **111**, pp. 875–879 (1995)
7. M. Niinae, M. Yamamoto, M. Sano, Y. Nakahiro, T. Wakamatsu: *Journal of MMIJ*, **111**, pp. 880–884 (1995)
8. A. Ishikawa, T. Tanishige, A. Tai, T. Suzuki, M. Niinae: *Journal of MMIJ*, **134**, pp. 131–136 (2018)
9. R. Gaita and S.J. Al-Bazi: *Talanta*, **42**, pp. 249–255 (1995)
10. E. Benguerel and G.P. Demopoulos: *ISEC '93 (York)*, pp. 376–383 (1993)
11. G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook: *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Part 1*, Elsevier (Amsterdam), pp. 140–141 (1984)
12. V.V. Bagreev, C. Fischer, L.M. Yudushkina, Yu. A. Zolotov: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, pp. 553–557 (1978)
13. K. Watanabe and H. Murakami: *Bunseki Kagaku*, **38**, pp. 701–706 (1989)
14. M. Tanaka: *Youbai Chyusyutu no Kagaku*, Kyoritsu Syuppan (Tokyo), pp. 146–148 (1977)