高分子量アミンによるヨウ化カリウム-硫酸系からの金属の抽出*

鈴木 俊雄， 外 林 武**

ヨウ化カリウム-硫酸系から高分子量アミンを用いて、銅、カドミウム、ビスマス、鉛、インジウム、鉄 (III)、亜鉛、ガリウムなどの抽出を検討した。金属塩の溶液を一定量とり、これにヨウ化カリウムおよび硫酸（鉛の場合のみ硝酸を使用）を加え、10 vol% Amberlite LA-1 キシレン溶液で金属イオンを抽出し、硫酸濃度またはヨウ化カリウム濃度の変化に対する金属イオンの抽出率の影響を調べた。その結果、銅、カドミウム、ビスマス、鉛、インジウムの抽出率はきわめて大きく、最適の条件で抽出を行えば、いずれも約 99% 以上の抽出率を示した。一方、鉄 (III)、ガリウム、亜鉛の抽出率はきわめて小さく、いずれも約 2% 以下であった。

1 緒 言

著者らは、さきに臭化水素酸溶液からおもな金属イオンを高分子量アミン (Amberlite LA-1 キシレン溶液) を用いて抽出した結果を報告したが¹⁾、それによれば、鉛、カドミウムなどの抽出率が塩酸溶液からのそれよりも著しく高くなることがわかった。そこで、カドミウムを臭化水素酸溶液からアミンで抽出して、他の金属イオンから分離した²⁾。Bjerrum ら³⁾⁷⁾によれば、カドミウム、鉛などのハロゲン錯体の安定度定数は、塩素<臭素<ヨウ素の順に高くなっているため、金属イオンをヨウ素錯陰イオンとし、高分子量アミンで抽出すればさらに抽出率が高くなるものと思われる。そこでアミン溶液を用い、鉛、カドミウム、ビスマス、銅、鉄 (III)、亜鉛、インジウム、ガリウムイオンのヨウ化水素酸溶液からの抽出を検討した。なお、ヨウ化水素酸はきわめて不安定であるため、ヨウ化カリウムと硫酸（鉛の場合のみは硝酸）を使用した。その結果、分析化学的に二、三の興味ある知見が得られたのでここに報告する。

2 実 験

2-1 試薬と装置

高分子量アミン溶液：Amberlite LA-1 をキシレンに溶かし、10 vol% 溶液とし、水で十分洗って水溶性の不純物を除き、遊離アミンの形で使用する。

ヨウ化カリウム：化学用 1 級品を使用し、1, 2, 4M の溶液を調製した。

硫酸：特級品を使用し、1, 2, 4, 6, 8N 溶液とした。

金属イオン標準溶液：特級の金属硫酸塩（鉛のみは硝酸塩）の一定量を取り、水または希硫酸 (0.5N) に溶か

して金属標準溶液とする。なお、それぞれの金属イオンの正確な濃度は前報¹⁾と同じキレート滴定法で定めた。その結果、銅 5.03 mg/ml、カドミウム 7.86 mg/ml、ビスマス 13.20 mg/ml、鉛 14.53 mg/ml、インジウム 9.59 mg/ml、ガリウム 3.46 mg/ml、鉄 4.16 mg/ml、亜鉛 6.03 mg/ml であった。

その他の試薬は、なるべく特級品を使用した。

装置は前報¹⁾と同じものを使用した。

2-2 実験方法

各金属標準溶液の一定量を分液ロートにとり、これにヨウ化カリウムおよび硫酸（鉛は硝酸）を加えて、全量を 10 ml とし、これに同容の 10 vol% LA-1 キシレン溶液を加え、振とう機で約 3 分間振とうする。しばらく静置したのち、水相を有機相から分離し、蒸発乾固してから、キレート滴定法または比色法により水相に残った金属イオンを定量し、加えた金属イオンの量から抽出百分率を計算した。なお、抽出時の液温は約 20°C であった。

3 結果と考察

3-1 銅の抽出

銅標準溶液（銅 5.03 mg）をとり、これにヨウ化カリウムを加えて 0.5M または 1.5M とし、硫酸濃度を 1~4N に変化した場合の抽出率を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 から、銅イオンは硫酸溶液からは全く抽出されないが、ヨウ化カリウムが加わるとヨウ化物錯体を生成し高い抽出率を示す。これらの抽出結果をメチルイソブチルケトン (MIBK) 抽出法⁸⁾と比較するため、MIBK で行なった実験結果もあわせて Fig. 1 に示した。Fig. 1 より、MIBK 抽出では硫酸濃度の減少とともに抽出率が小さくなるが、アミン抽出では実験した硫酸濃度範

* 分析化学への高分子量アミンの応用 (第 5 報)

** 新潟大学理学部化学教室：新潟市西大畑町

Fig. 1 Extraction of Cu from KI-H₂SO₄ solution

—●— 10% LA-1 xylene, KI 0
 —○— 10% LA-1 xylene, KI 0.5M
 —×— 10% LA-1 xylene, KI 1.5M
 --○-- Methyl isobutyl ketone, KI 0.5M
 --×-- Methyl isobutyl ketone, KI 1.5M
 Cu 5.03 mg, Vol. of org. and aq. phase: 10 ml

図 (0.5~4N) では全く影響されないことが知られた。また、両抽出法ともに、ヨウ化カリウム濃度が低いほうが抽出率が高くなっている。アミン溶液による銅の最高抽出率は、ヨウ化カリウム 0.5M のときにおいて 99.2% であった。なお、これを前報¹⁾の臭化水素酸溶液からの抽出率と比較すると、きわめて高い抽出率であることがわかる。

アミン相に抽出された銅を逆抽出するため、種々の逆抽出剤を用いて銅の逆抽出率を調べた結果を Table I に示す。Table I より、従来高分子量アミンの逆抽出剤としてきわめて有効であった希硝酸および過塩素酸¹⁾

Table I Stripping of Cu

Stripping agent	Concn. of stripping agent (N)	Cu stripped (%)
HNO ₃	0.5	0.6
"	1.0	1.0
"	2.0	4.7
HClO ₄	0.5	3.7
"	1.0	4.5
Acetate buffer (pH 5)	—	1.5
NH ₄ Cl-NH ₄ OH (pH 10)	—	100
NH ₄ OH	1.0	"

5.03 mg of Cu is extracted with 10 ml of 10 vol% LA-1 xylene solution and stripped with 10 ml of stripping reagent.

は、ほとんど効果がないことが知られる。これは、銅のヨウ素錯体が塩素さらに臭素錯体よりも安定であるため逆抽出されにくくなるものと思われる。アミン相を pH 10 のアンモニア性緩衝溶液と振って遊離アミン形にもどすことにより、銅をほとんど完全に水相にふりもどすことができた。なお、銅の逆抽出剤としては、1Nアンモニア水が使いやすく有効であった。

3.2 カドミウムの抽出

カドミウム標準溶液 (カドミウム 7.86 mg) をとり、ヨウ化カリウム濃度を 0.5M とし硫酸濃度を 0.1~4N に変化させた場合、および硫酸濃度を 0.5N としヨウ化カリウム濃度を 0.5~4M に変化させた場合の抽出率の変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から、ヨウ化カリウム濃度を一定とし、硫酸濃度を変化させた場合は、硫酸濃度が低いときにカドミウムはほとんど完全に抽出されるが (0.5N 硫酸溶液からは 100% の抽出率)、硫酸濃度の増大とともに抽出率はわずかに減少する。このようなカドミウムの抽出傾向は、後藤ら²⁾の MIBK 抽出法と全く逆の関係となっている。なお、従来高分子量アミンを用いて、カドミウムをヨウ化カリウム溶液から抽出した応用例として、Knapp ら³⁾の報告がある。それによると pH 3 に調節した 0.1M ヨウ化カリウム溶液から

Fig. 2 Extraction of Cd from KI-H₂SO₄ solution

--○-- 10% LA-1 xylene, KI 0
 —○— 10% LA-1 xylene, KI 0.5M
 —●— 10% LA-1 xylene, H₂SO₄ 0.5N
 Cd: 7.86 mg

Amberlite LA-2 のキシレンを用いてカドミウムを抽出し、ジチゾン法で比色定量しているが、この結果から著者らの検討した硫酸 0.1N 以下の濃度においてもカドミウムは高い抽出率を示すものと思われる。

硫酸濃度を 0.5N に一定としヨウ化カリウム濃度を变化させた場合は、カドミウムの抽出率にはほとんど影響せず、カドミウムはほぼ 100% 抽出されることが知られた。これは MIBK 抽出法と類似の傾向である。

なお、アミン相に抽出されたカドミウムは、銅の場合と同じく硝酸、過塩素酸ではほとんど逆抽出されず、pH 10 のアンモニア性緩衝溶液を用いることにより、カドミウムをほとんど完全に水相にふりもどすことができた。水相中のカドミウムはエリオクロームブラック T を指示薬とし、ただちにキレート滴定で定量することができた。

3.3 ビスマスの抽出

ビスマス標準溶液 (ビスマス 13.20 mg) をとり、ヨウ化カリウム濃度を 0.5M とし硫酸濃度を 1~4N に变化させた場合の抽出率を Fig. 3 に示す。なおビスマスは、硫酸溶液でヨウ化ビスマス錯体として比色定量した。

ビスマスは硫酸濃度が 2N 以下ではヨウ化カリウムを含まない溶液からでも一部抽出されるが、これはビスマスが加水分解するためであろうと思われる。ヨウ化カリ

Fig. 3 Extraction of Bi from KI-H₂SO₄ solution

--○-- 10% LA-1 xylene, KI 0
—○— 10% LA-1 xylene, KI 0.5M
Bi: 13.20 mg

ウム 0.5M 中では 99% 以上の抽出率を示し、MIBK 抽出とは異なり、低い硫酸濃度でも抽出率は全く減少しなかった。

なお、アミン相に抽出されたビスマスを種々の試薬を用いて抽出を試みてみたが、十分満足できる抽出剤を見いだすことはできなかった。

鉛は硫酸により沈殿を生成し、塩酸溶液からでも一部アミンで抽出されるので (最高約 40% の抽出率)⁶⁾、硝酸を用いた。鉛を一定量 (鉛 14.53 mg) とし、ヨウ化カリウムを 0.5M とし硝酸濃度を 0.5~4N に变化させた場合の抽出率を Fig. 4 に示す。なお、鉛はヨウ化カリウムによってヨウ化鉛の沈殿を生ずるが、アミン溶液と振とうしている間にアミンに溶解してアミン相が透明な色をおびる。

Fig. 4 Extraction of Pb from KI-H₂SO₄ solution

--○-- 10% LA-1 xylene, KI 0
—○— 10% LA-1 xylene, KI 0.5M
Pb: 14.53 mg

Fig. 4 から、鉛の抽出率はきわめて高く (1N 硝酸溶液からは 99.7% の抽出率を示す)、これを後藤ら⁹⁾の MIBK 抽出 (酸として塩酸を使用) と比較すると、鉛の抽出率ははるかに高くなっている。なお、臭化水素酸溶液からの抽出⁷⁾と比較すると、抽出率がさらに高くなっていることから、鉛は臭素よりヨウ素のほうが錯体を生成しやすく、その結果アミンによる抽出率が臭化水素酸溶液からよりも大きくなるものと思われる。これは、Bjerrum ら⁸⁾の金属ハロゲン錯体の安定定数の順序ともよく一致する。

なお, アミン相に抽出された鉛は, 1*N* 水酸化ナトリウム溶液で完全に逆抽出することができた。

インジウム 9.59 mg, ガリウム 3.46 mg, 鉄 (III) 4.16 mg, 亜鉛 6.03 mg をとり, ヨウ化カリウム 0.5*M* とし, 硫酸濃度を変化させた場合の抽出率を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Extraction of In, Ga, Zn, Fe (III) from KI-H₂SO₄ solution
10% LA-1 xylene, KI 0.5*M*

Fig. 5 より, ヨウ素錯体を形成しないと思われる鉄 (III), ガリウムおよび亜鉛の抽出率はきわめて小さいが (0.5*M* ヨウ化カリウム-2*N* 硫酸溶液からの抽出率はそれぞれ, <1%, 1.2%, および 1.1%), ヨウ素錯体を生成するインジウムの抽出率は, 硫酸濃度の増大とともに大きくなり, 4*N* 硫酸での抽出率は 99.8% を示した。

なお, アミン相に抽出されたインジウムは, 2*N* 水酸化ナトリウム溶液で完全に逆抽出することができた。

4 結 語

以上の実験結果から, ヨウ化カリウム-硫酸系からの金属イオンの抽出について, 後藤ら⁴⁾の報告したメチルイソブチルケトン抽出法と本法の高分子量アミン抽出法を比較した場合, 全体的に高分子量アミン抽出法がわずかに抽出率が高いことが知られた。また, さきに著者ら⁴⁾の報告した臭化水素酸および中川⁶⁾の塩酸溶液から

の抽出法と比較すると, 鉛, カドミウムについては, 塩素<臭素<ヨウ素系の順に抽出率が高くなっており, これは Bjerrum ら³⁾の金属ハロゲン錯体の安定度の順序とよく一致する。一方, 鉄 (III), 亜鉛, ガリウムの抽出率は, 鉛, カドミウムの抽出傾向と逆の順序となっている。

なお, 銅, カドミウム, ビスマス, 鉛, インジウムについては, 本法による抽出率が高いので, これらの金属イオンの分離に応用できるものと思われる。

終わりに, ご指導と助言をいただいた新潟大学理学部化学教室小山誠太郎教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 鈴木俊雄, 外林 武: 本誌, 12, 910 (1963).
- 2) 鈴木俊雄, 外林 武: 同上, 13, 414 (1964).
- 3) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen: "Stability Constants", Part II, (1958), (Chemical Society, London).
- 4) 後藤秀弘, 柿田八千代: 日化, 82, 1212 (1961). Y. Kakita, H. Goto: *Sci. Rep. Ritu.*, A-Vol. 15, No. 3 (1963).
- 5) J. R. Knap, R. E. Van Aman, J. H. Kanzelmeyer: *Anal. Chem.*, 11, 1374 (1962).
- 6) 中川元吉: 日化, 81, 1256 (1960).
- 7) J. S. Fritz, B. B. Garraida: *Anal. Chem.*, 34, 102 (1962).

☆

Extraction of iodides of some metals with a high molecular weight amine. (Application of a high molecular weight amine to analytical chemistry. V.) Toshio Suzuki and Takeshi Sotobayashi (Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Nishiōhata-cho, Niigata)

Extraction of iodides of metal ions such as Cu, Cd, Bi, Pb, In, Fe (III), Zn and Ga with a high molecular weight amine is described. A definite quantity of each metal standard solution was placed in a separatory funnel, potassium iodide and sulfuric acid (nitric acid was used in the extraction of Pb alone) were added to form the metal iodide, and the solution was shaken vigorously for about one minute with 10% vol. xylene solution of Amberlite LA-1. Relations between extractabilities of those metal ions and concentrations of sulfuric acid and potassium iodide were examined.

Results in Fig. 1~5 indicated that the extraction rates of Cu, Cd, Bi, Pb, and In were higher than those from hydrobromic acid solution, exceeding 99% under optimum conditions. But Fe (III), Ga and Zn were scarcely extracted.

(Received Nov. 9, 1964)