シリカゲルによるメチルイソブチルケトン抽出相中の鉄 (III) の除去

大 田 稔*

メチルイソブチルケトン (MIBK) による塩化鉄 (III) 抽出相に水含有率の異なるシリカゲルを浸せきさせて、有機溶媒中の鉄を除去し、逆抽出に相当する効果を得た。薄層クロマトグラフ用シリカゲルを用い水含有率 (i) 42.09, (ii) 38.52, (iii) 24.46, (iv) 3.34, (v) 3.11% のものを調製し、これらの 0.25~3.0 g をそれぞれ 50 ml のせん付遠心管にとり、これに塩化鉄 (III)-MIBK 抽出相 (6*N* 塩酸飽和, 2.683 $\mu\text{g Fe/ml}$) 10 ml を入れ、振とう、遠心分離ののち、分離した上澄液の鉄濃度を光電光度法によって求めた。別にシリカゲルに接触後、MIBK 相の体積が変化することを知ったので、その変化量を求め、この両者から鉄の除去率を求めた。その結果、シリカゲルの水含有率の大きいほど鉄の除去率は大きく、これはシリカゲルの細孔中に含まれる水により鉄の逆抽出が行なわれるによるものと思われる。

1 緒 論

無機化合物の溶媒抽出法の発展により、多くの金属イオンが有機溶媒に抽出分離されるようになったが、抽出相の処理に関しては一般に分液漏斗内における逆抽出が行なわれている。ところが、別に逆抽出の一つの手段として、水分を保持したシリカゲルが弱酸性のイオン交換剤としての性質を示すこと¹⁾を利用して、特に金属の陰イオン錯体として抽出されたものの逆抽出を、シリカゲルと振り混ぜるか、あるいはシリカゲルのカラムを流下させることによって行ないうる可能性がある。この方法を応用する対象としては、いわゆるハロ金属酸が考えられる。著者はその分野でよく知られている塩酸溶液からエーテルまたはケトンに抽出されたクロロ鉄酸(HFeCl_4)を有機溶媒中からこの方法により逆抽出することを試みた。この方法は水溶液中の鉄を除去する目的で抽出操作に用いられた溶媒の精製、回収にも利用できるであろう。

2 試薬および器具

塩化鉄 (III) 溶液：試薬特級塩化鉄 (III) を 3*N* 塩酸に溶解した。その濃度は酸化第二鉄としての重量法によって 5.366 mg Fe/ml である。これを原液とし、必要に応じ適宜希釈して使用した。

シリカゲル：ワコーゲル B-O (薄層クロマトグラフ用、和光純薬)。

メチルイソブチルケトン (MIBK)：試薬 1 級品。

塩酸：試薬特級品を蒸留精製。

アセトン：試薬 1 級品。

チオシアン酸アンモニウム溶液 (20%)：試薬 1 級品 20 g を水 80 g に溶解して調製する。

光電光度計：日立光電光度計 FPW-4 型 (セル 10 mm)。

振とう器：イワキ製 KM 型。

遠心分離器：久保田製 FT-9S 型。

3 実験および結果

3.1 比色用検量線の作成

塩化鉄 (III) の原液を、あらかじめ MIBK と振り混ぜた塩酸で 1000 倍にうすめて、塩化鉄 (III) の 6*N* 塩酸溶液 (MIBK 飽和, 5.366 $\mu\text{g Fe/ml}$) を調製した。この溶液 1~5 ml を 50 ml のせん付遠心管にとり、これに 6*N* 塩酸 (MIBK 飽和) を 29~25 ml 加え、ついで MIBK (6*N* 塩酸飽和) を 10 ml 加え、280 spm の速度で 30 分間振とうしたのち、3000 rpm で 5 分間遠心し、有機相の 370 $\text{m}\mu$ における吸光度を測定して検量線を作成した。対照は同様に処理した MIBK (6*N* 塩酸飽和) である。最初にとった鉄の量と吸光度との間には直線関係がなりたつことがわかったので、このような測定によって MIBK 中に存在する鉄の量を正確に定めることができる。図は省略する。

3.2 シリカゲルの精製

市販の薄層クロマトグラフ用シリカゲルには微量の鉄を含んでいる。著者がさきに発表した方法²⁾に従って、シリカゲルを 6*N* 塩酸に浸せきし、これに MIBK を

* 石川県立金沢泉丘高等学校：金沢市富樫町

1/3 容加え、振り混ぜたのち遠心すると、有機相と水相が分離して、鉄分は MIBK 中にはいる。この有機相を除く。シリカゲルを含んだ水相には新しく MIBK を加え、抽出を計 5 回くりかえす。シリカゲルを取り出し、水洗、遠心脱水を数回くりかえす。このようにして得られたシリカゲルには表面付着の鉄を含んでいないので、これを以後の実験に使用することにした。

3.3 含水率の異なるシリカゲルの調製

使用するシリカゲルに含まれている水は有機溶媒からの逆抽出に重要なファクターになるので、上記の精製したシリカゲルに既知量の水分を付与しなければならない。よって、(i) 水を入れたフタ付びんの中で常温で平衡に達するまで放置する。ついで、(ii) これを乾燥用シリカゲルのはいったデシケーター中に約 24 時間置いたもの。(iii) (ii) と同じ状態で長時間置いたもの。(iv) 120°C の電気定温乾燥器に入れ乾燥したもの。(v) 200°C の電気炉中に入れ脱水したものなど、含水量の異なるものを 5 種作成した。それぞれのシリカゲルの含水率は 1000°C まで強熱したあとの重量をはかり、これを無水と考えると、重量減から求めて、それぞれ (i) 42.09, (ii) 38.52, (iii) 24.46, (iv) 3.34, (v) 3.11% の値を得た。

3.4 塩化鉄(III)-MIBK 抽出相の調製

3.1 で調製した塩化鉄(III)の 6N 塩酸溶液(MIBK 飽和, 5.366 $\mu\text{g Fe/ml}$)を 6N 塩酸(MIBK 飽和)で 2 倍容にうすめて、2.683 $\mu\text{g Fe/ml}$ の 6N 塩酸溶液(MIBK 飽和)をつくり、この溶液と同容の MIBK (6N 塩酸飽和)を加え、せん付遠心管で 280 rpm で 15 分間振り混ぜ、3000 rpm で 5 分間遠心し、水溶液相と MIBK 相とに分ける。すでにこの抽出に関しては研究³⁾があり、6N 塩酸中より MIBK への鉄の分配はほぼ 100% 行なわれていることが明らかにされているので、水溶液中の鉄はすべて MIBK 相に移っているし、また、このように MIBK 飽和の 6N 塩酸と 6N 塩酸飽和の MIBK を使うと、相互間の体積変化はないので、MIBK (6N 塩酸飽和)中の鉄の濃度は 6N 塩酸溶液(MIBK 飽和)中の鉄の濃度と等しく 2.683 $\mu\text{g Fe/ml}$ となる。なお、MIBK (6N 塩酸飽和)中の酸の濃度は滴定によって求めた結果、0.02N である。

3.5 MIBK 中からクロロ鉄酸(HFeCl_4)のシリカゲルへの吸着分離

含水率の異なるシリカゲル (i)~(v) をそれぞれ 0.25

~3.0 g, 50 ml のせん付遠心管にとり、上記塩化鉄(III)-MIBK 抽出相 (6N 塩酸飽和, 2.683 $\mu\text{g Fe/ml}$) 10 ml を加える。別の遠心管にこの有機相 10 ml, MIBK (6N 塩酸飽和) 10 ml をそれぞれ同様にとる。これらを 280 rpm で 30 分間振とう、ついで 3000 rpm で 5 分間遠心し、上澄液の 370 m μ における吸光度を MIBK (6N 塩酸飽和)を対照として測定する。吸光度の測定値をシリカゲルの含水率による種類と重量とについてプロットすると Fig. 1 に示すような結果が得られ、シリカゲルの含水率の大きいほど有機溶媒から鉄が取り去られることがわかる。しかし、120°C および 200°C に乾燥したシリカゲルの場合には逆に MIBK 相の鉄の濃度が大きくなっている。有機溶媒中の鉄は接触するシリカゲルが含む水の中に逆抽出されることは当然考えられるが、含水率の小さいシリカゲルでは MIBK 中の水もシリカゲルに吸着されるため、有機溶媒相中の鉄の相対濃度が増加したとも考えられる。

Fig. 1 Relation between the water content of silica gel and iron(III) apparently eliminated from iron(III) chloride-methyl isobutyl ketone solution

Water content (%): (1) 42.09, (2) 38.52, (3) 24.46, (4) 3.34, (5) 3.11

これを検討するために次の実験を行なった。水の含有率の異なるシリカゲルそれぞれ 2 g を 50 ml のせん付遠心管にとり、これに MIBK (6N 塩酸飽和) 10 ml を加え、30 分間振とうのち、Fig. 2 に示すような装置で、あらかじめ MIBK (6N 塩酸飽和) で湿らせておいたガラスフィルターに、上記の振り混ぜたシリカゲル

Fig. 2 Witt's filter apparatus

A : Watch glass, B : Glass filter (3G. 4), C : To aspirator, D : Measuring cylinder (25 ml), E : Stand, F : MIBK saturated with 6N HCl

ルと溶媒との混合物をあけて、弱い吸引を用いて溶媒のみを流下させる。さらにせん付遠心管に残ったシリカゲルを MIBK (6N 塩酸飽和) で洗い落として、流下した溶媒の容積を測定した。もちろん洗浄に用いた MIBK の容積は全容から差し引いてある。

その結果を Table I に示す。流下した有機溶媒の容積は水の含有率の小さいシリカゲルほど少なく、かえって有機溶媒がシリカゲルに吸着されることが明らかである。例を含水率 3.34% のシリカゲルにとると、最初に加えた有機溶媒 10 ml のうち 7.1 ml しか流下せず、その容積ははじめに加えたものより小さくなる。もしこの場合鉄が全然シリカゲルに吸着しないとすれば、単位容積あたりの鉄の量が大きくなるのは当然である。

したがって以上の事実から、ただ単に有機溶媒相の吸光度測定だけでは、実際の鉄量を求めていることが明らかになった。よって次のように鉄の実際の除去率を求めてみた。例を含水率 3.34% のシリカゲルにとると、シリカゲルと接触する前の MIBK (6N 塩酸飽和) 10 ml 中の鉄の総量は $26.83 \mu\text{g}$ であり、その濃度は $2.683 \mu\text{g Fe/ml}$ である。しかるに接触後の有機相中の鉄の濃度は、著者の吸光度測定では $0.5366 \times 6.13 = 3.289 \mu\text{g Fe/ml}$ である。しかし、この実験では現実的には有機相

は 7.1 ml となっているので、接触後の鉄の総量は $3.289 \times 7.1 = 23.35 \mu\text{g}$ となる。したがって、シリカゲルによって除去された鉄量ははじめの鉄量とあとの鉄量の差 $26.83 - 23.35 = 3.48 \mu\text{g}$ であって、鉄の除去率は $3.48 / 26.83 \times 100 = 13\%$ と算出される。

同様の計算を含水率の異なるシリカゲルについて行ない、シリカゲルによる有機溶媒中の鉄の除去率を算出すると Table I に示すようになる。

Table I Water content (%) in silica gel and iron (III) eliminated (%) from ferric chloride-methyl *iso*-butyl ketone solution

Silica gel	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
Weight (g)	2.0110	2.0200	2.0027	2.0127	2.0902
Water content (%)	42.09	38.52	24.46	3.34	3.11
(Silica gel (g))	1.1646	1.2419	1.5128	1.9455	2.0252
(Water (g))	0.8464	0.7781	0.4899	0.0672	0.0650
Filtrate (ml)	9.4	9.0	8.5	7.1	7.1
Iron eliminated (%)	89	80	46	13	5

Fig. 3 Relation between the water content of silica gel and iron(III) eliminated from iron(III) chloride-methyl *iso*-butyl ketone solution

Water content (%): (1) 42.09, (2) 38.52, (3) 24.46, (4) 3.34, (5) 3.11

さらにシリカゲルの量を変えて実験を行ない、その結果を図示すると Fig. 3 に示すようになり、含水率の大きいシリカゲルほど鉄の除去率がよいことになる。

なお上記操作において、シリカゲルに吸着された鉄量を測定して、除去率との関係を検討するために次の実験

を試みた。

まず含水率 3.11, 3.34, 42.09% のシリカゲルそれぞれ 2 g を 50 ml のせん付遠心管にとり、これに塩化鉄(III)の MIBK 溶液 (6N 塩酸飽和, 2.683 $\mu\text{g Fe/ml}$) 10 ml を加え、30 分間振とうし、ついで Fig. 2 の装置で汙過したのち、シリカゲルを 120°C に乾燥し、以後は文献 2 の操作によって鉄の含量を求めた。その結果、含水率 3.11, 3.34, 42.09% のシリカゲルでは、鉄の含量はそれぞれ 7, 16, 92% であった。これは Table I に示した鉄の除去率 5, 13, 89% と比較してだいたい一致した。よって汙液より求めた鉄の除去率はシリカゲルのみによる鉄の除去率と見てさしつかえないことになる。

4 結 言

以上の実験によって明らかになったことは、シリカゲルに含まれる水の量は MIBK 中の鉄の除去にはきわめて影響が大きいということである。著者は以上に、比較的含水率の大きいシリカゲルを用い、バッチ法で行なったが、これをカラムにして上から塩化鉄(III)の MIBK 溶液を流下することによって、溶媒中の鉄を完全にシリカゲルに吸着させ、MIBK を鉄のない状態で下に回収することもできた。特に著者がこの鉄を有機溶媒相から除去する方法を研究したのは、定量分析過程において多量の鉄を除去するのにしばしば MIBK 抽出が利用され、この鉄(III)を含む有機相をふたたび用いる場合に常に鉄(III)の逆抽出が問題になるからである。本法によると回収された有機溶媒は別の溶媒抽出にそのまま用いることができる。

終わりに、本研究を行なうにあたり、終始ご指導いただいた金沢大学理学部木羽敏泰教授、ならびに種々便宜を取り計らっていただいた同大学分析化学教室のかたがたに深謝申し上げる。

(昭和 41 年 4 月 2 日, 日本化)
(学会第 19 年会において講演)

文 献

- 1) J. Rais, M. Kyrš, R. Caletka : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 463 (1965).
- 2) 大田 稔 : 本誌, **15**, 169 (1966).
- 3) H. Specker, W. Doll : *Z. anal. Chem.*, **152**, 178 (1956).

☆

Elimination of iron(III) from methyl iso-butyl ketone phase by silica gel. Minoru Ota (Kanazawa Izumigaoka High School, Kanazawa-shi)

Back-extraction of iron(III) from the methyl iso-butyl ketone extract of tetrachloroferrate(III) was attempted by putting silica gel into the organic solution, whereby silica gel of thin-layer chromatographic use was employed under the conditions that it contained certain amounts of water, *i. e.*, (i) 42.09, (ii) 38.52, (iii) 24.46, (iv) 3.34 and (v) 3.11%, respectively. About 0.25 to 3.0 g of each silica gel was put into a 50 ml glass-stoppered centrifugal tube, and 10 ml of methyl iso-butyl ketone solution of tetrachloroferrate(III) was added. The organic solvent solution contained 2.683 $\mu\text{g Fe/ml}$ and was saturated with 6 N hydrochloric acid, since it had been obtained after the liquid-liquid extraction of iron(III) chloride in 6 N hydrochloric acid with the same organic solvent. The mixture was shaken and centrifuged. The supernatant of the upper layer was submitted to the spectrophotometric measurement of iron(III). The amount of iron(III) remaining in the organic solvent was determined by taking into account of the volume change and the percent elimination was calculated in each case. It was found that the more the amount of water in silica gel was, the greater the elimination of iron(III) from the organic solvent. It indicated that the back-extraction of iron(III) was achieved simply by water in fine pores of silica gel. This technique seems to offer a convenient method for treatment of organic solvents after the extraction.

(Received Mar. 1, 1967)

☆

☆