7-アルキル化 8-ヒドロキシキノリンによる 高アルカリ水溶液からのガリウム(Ⅲ)および アルミニウム(Ⅲ)の溶媒抽出

佐藤 太一*

Solvent extraction of gallium (III) and aluminum (III) from
alkaline solutions by 7-alkylated 8-hydroxyquinoline

Taichi SATO*

Distribution isotherm has been determined for the extraction of gallium (III) and aluminum (III) from sodium hydroxide solutions by 7-(5,5,7,7-tetramethyl-1-octen-3-yl)-8-hydroxyquinoline (Kelex 100, HQ) in kerosene under various conditions.

It is found that both metals are taken up, through a cation-exchange mechanism:

where M = Ga and Al. Gallium (III) is confirmed to be separated effectively by means of the solvent extraction of gallium and aluminum by Kelex 100 from aqueous solutions containing 0.1–6 mol dm⁻³ sodium hydroxide, due to the large differences in the extractability and extraction rate by Kelex 100 for gallium and aluminum.

Keywords: solvent extraction, gallium, aluminum, alkaline solution, 7-alkylated 8-hydroxyquinoline

(Received July 8, 1985)

1. 緒 言

7位にアルキル基を有する 8-ヒドロキシキノリン誘導体 (7-(5,5,7,7-tetramethyl-1-octen-3-yl)-8-hydroxyquinoline, Kelex 100, HQ) により Bayer 法のアルミン酸ナトリウム溶液中に存在する微量のガリウムの溶媒抽出分離の可能性が報告されている^{1)~5)}。しかし一般にアルカリ溶液からの抽出挙動についての検討は酸性溶液からの場合に比較して非常に少なく、ピロカテコール類および高分子量第 4 アンモニウム塩を用いた Myasoedov らの発表⁶⁾以外あまり見当たらない。それゆえ著者らは水酸化ナトリウム溶液からの金属の抽出を検討し、 $M(OH)_4^{m-}$ 型の陰イオンとして存在する亜鉛(Ⅱ)^{7),8)}、鉛(Ⅱ)^{7),8)} およびガリウム(Ⅲ)^{7)~9)}は Kelex 100 による陽イオン交換反応で、他方クロム(Ⅵ)¹⁰⁾のような MO_4^{m-} 型の陰イオンはトリオクチルメチルアンモニウム化合物 (Triocetyl-methylammonium compound) による陰イオン交換反応でそれぞれ有機相に抽出されることを明らかにした。

そこで本報告では Kelex 100 による 0.1–6 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム溶液からのガリウム(Ⅲ)およびアルミニウム(Ⅲ)の抽出挙動の相違について議論する。

2. 実 験

2.1 試薬の調製

金属ガリウム (99.9999%) を塩酸に溶解し、アンモニア水を加えて水酸化物として沈殿させ、 NH_4^+ および Cl^- を取り除くため十分洗浄した後水酸化ナトリウム溶液に溶解してガリウム水溶液の原液とした⁸⁾。アルミニウム水溶液は希塩酸で洗浄したアルミニウム片の所定量を水酸化ナトリウム水溶液に溶解して原液とした¹¹⁾。

Kelex 100 (Schring AG) は 2 回蒸留 (0.25 mmHg, 147~159°C および 0.36 mmHg, 159~161°C) を行い⁸⁾ 活性成分を得た。これを所定量採り、クロシンで希釈して原液とした。その他実験に使用した試薬はすべて特級である。

2.2 実験方法

* 静岡大学工学部 (浜松市)。Faculty of Engineering, Shizuoka University (Hamamatsu).

あらかじめ原液を希釈して必要濃度に調製した金属水溶液と Kelex100 溶液をそれぞれ 15 cm³ ずつ 50 cm³ の共栓付遠心沈殿管に入れ、恒温室中で所定時間振り混ぜる。その後両相を遠心分離して両相から一定量溶液を採り、その中に含まれる金属の定量を行い分配係数

$$D = [\text{有機相の金属濃度}] / [\text{水相の金属濃度}] \quad (1)$$

を算出した。なお有機相に抽出されたガリウムおよびアルミニウムはいずれも 2-エチルヘキシルアルコールを適量加えた後、2 mol dm⁻³ 塩酸により逆抽出してから定量した。金属の定量は日本ジャーレルアッシュ製原子吸光分光分析装置 AA-782 を使用した。また水溶液のラマンスペクトルは日本分光工業製レーザーラマン分光光度計 R-300 型を用い、Ar-レーザーを光源として測定した。

3. 結果と考察

3.1 1 成分系の分配

0.1 mol dm⁻³ Kelex100 による 1 ないし 6 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム溶液からのガリウム(III)およびアルミニ

Fig. 1 Distribution of gallium (III) and aluminum (III) between aqueous solutions of NaOH or Na(OH, ClO₄) and the solutions of Kelex 100 in kerosene at 30°C (Δ and ▲, Ga; ○ and ●, Al; numbers on curves are initial Kelex 100 concentrations, mol dm⁻³; numbers in parentheses are NaOH concentrations in aqueous phase, mol dm⁻³).

ウム(III)の抽出における混合時間に対する分配係数の変化を Fig. 1 に例示する。ガリウム(III)では水酸化ナトリウム濃度が 1 mol dm⁻³ のときは約15分で平衡となるが、6 mol dm⁻³ では約8時間を要する。このようにガリウム(III)の抽出は水酸化ナトリウム濃度が増大するとその抽出速度が遅くなる。しかしアルミニウム(III)では 1 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム溶液からの抽出でも平衡に達するのに約24時間を要し、ガリウム(III)以上に著しく遅い。そこで抽出速度の差を利用して両金属を分離する目的で、混合時間に対する Ga と Al の分離係数 ($S_{Ga/Al} = D_{Ga}/D_{Al}$) の変化を調べ、Table 1 を得た。その結果混合を 1 時間以内にすればその分離係数が 10³ のオーダーにあることが明らかになった。

上述の結果に基づいて抽出平衡まで両相を混合して得られる分配曲線を Fig. 2 に示す。Kelex 100 の抽出能力は Ga(III) ≫ Al(III) であり、その分離係数は 10² のオーダーである。しかしその分配係数の水酸化ナトリウム濃度および過塩素酸ナトリウム濃度に対する依存性は両金属で類似している。すなわち分配係数は水酸化ナトリウム濃度の増加に伴い減少するが、一定濃度の水酸化ナトリウム溶液に過塩素酸ナトリウムを添加してもほとんど変化しない。これは抽出反応が水相中のナトリウム濃度に無関係であることを示唆している。さらに水溶液のラマンスペクトルの測定結果 (Fig. 3) より、溶液中では Td 対称の Al(OH)₄⁻ および Ga(OH)₄⁻ として存在すると思われるので¹²⁾、これらの金属の抽出に対し

を仮定する。ただし M は Ga および Al であり、(a) および (o) はそれぞれ水相および有機相を表す。

Table 1 Change in the separation factor $S_{Ga/Al}$ as a function of mixing time for the extraction from 1 mol dm⁻³ NaOH with 0.1 mol dm⁻³ Kelex 100 in kerosene at 30°C

Mixinig time, hr	$S_{Ga/Al}$
0.33	1190
0.67	1050
1	1200
2	672
4	360
6	261
8	215
12	187
16	173
20	159
24	148

Fig. 2 Change in the distribution coefficient as a function of mixing time for the extractions of gallium (III) from 1 and 6 mol dm⁻³ sodium hydroxide solutions with 0.05 mol dm⁻³ Kelex 100 and of aluminium (III) from 1 mol dm⁻³ sodium hydroxide solution with 0.1 mol dm⁻³ Kelex 100 at 30°C (△, Ga; ○, Al; arrows in figure denote the distribution coefficients at equilibrium; numbers on curves are sodium hydroxide concentrations, mol dm⁻³).

(2)式の平衡定数を K_M とすると

$$\log D = \log K_M - \log [\text{OH}^-]_{\text{aq}} + m \log [\text{HQ}]_{\text{org}} \quad (3)$$

が導かれる。そこで(3)式に基づき一定濃度の水酸化ナトリウム溶液における分配係数の Kelex100 濃度に対する依存性を調べた (Table 2)。ガリウム(III)およびアルミニウム(III)ともその依存性は2.4~2.7であるが, Kelex100 がその水酸基によって会合する可能性があることを考慮すれば, 得られた結果より $m=3$ が妥当であると思われる。そこで Kelex100 と水相の金属初濃度の和を一定にし, それらのモル分率を変化させる連続変化法を行なった (Fig. 4) ところ, 両金属とも抽出有機相に生成する金属錯体は MQ_3 の組成を有することが確認された。それゆえ Kelex100 による水酸化ナトリウム溶液からのガリウム(III)およびアルミニウム(III)の抽出では, 平衡

Fig. 3 Raman spectra of the aqueous sodium hydroxide solutions containing gallium (III) and aluminium (III) (A, 0.2 mol dm⁻³ Ga (III) in 1 mol dm⁻³ NaOH; B, 1 mol dm⁻³ Al (III) in 6 mol dm⁻³ NaOH).

Table 2 Slopes of log-log plots of distribution coefficient vs. Kelex 100 concentration* for the extractions of gallium (III) and aluminium (III) from sodium hydroxide solutions

[NaOH] _{init,aq} mol dm ⁻³	Slope	
	Ga(III)	Al(III)
0.1		2.7
0.4		2.6
0.6	2.7	
1	2.6	2.4
2	2.6	
4		2.4
6	2.7	

*[Kelex 100] = [Kelex 100]_{init} - 3[M]_{org} where M = Ga and Al.

が成立すると推論される。

3.2 抽出温度の影響

ガリウム(III)およびアルミニウム(III)の分配係数に及

Fig. 4 Continuous variation of the initial concentrations of gallium (III) (Δ) or aluminum (III) ($\circ$) of aqueous phase and Kelex 100 at a fixed total concentration of them in 0.05 mol dm^{-3} for the extractions of gallium (III) from 1 mol dm^{-3} NaOH and of aluminium (III) from 0.6 mol dm^{-3} NaOH.

Fig. 5 Temperature-dependence on the extraction of gallium (III) and aluminum (III) from sodium hydroxide solutions by Kelex 100 in kerosene (A, extn. of Ga(III) from 2 mol dm^{-3} NaOH with 0.05 mol dm^{-3} Kelex 100; B, extn. of Al(III) from 1 mol dm^{-3} NaOH with 0.1 mol dm^{-3} Kelex 100).

ばす抽出温度の影響を Fig. 5 に示す。いずれの場合も分配係数は抽出温度が高くなるに従い減少するので発熱反応である。そして van't Hoff の式により (4) 式の反応のエンタルピー変化を見積ると、ガリウム(III)およびアルミニウム(III)に対してそれぞれ -104 および -43 kJ mol^{-1} を得た。したがって両者の分離係数は温度が低い方が大である。またこれらの数値の大きさの順序は錯形成に静電引力の寄与のみを考慮して予想されるものと逆である。8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム(III)、ガ

リウム(III)、インジウム(III)およびスカンジウム(III)錯体に対する X 線光電子分光法による検討で Thompson¹³⁾ はアルミニウム(III)およびスカンジウム(III)では金属-配位子間の結合が静電引力に起因するが、ガリウム(III)およびインジウム(III)ではその結合が共有性を帯びていることを明らかにし、それが錯形成定数の大きさの順序 $\text{Ga} > \text{In} > \text{Al} > \text{Sc}$ に寄与していることを指摘している。したがってその誘導体である Kelex 100 によるガリウム(III)およびアルミニウム(III)の抽出においても、同様の結合性の相違がエンタルピー変化に影響しているものと推定される。

3.3 アルコール添加の影響

Kelex 100 による抽出では酸による金属の逆抽出操作の過程で抽出剤が両相に不溶の塩を生成するので、それを改善するためデカノールのような脂肪族アルコールが添加される。そこで 0.05 mol dm^{-3} Kelex 100 による 0.4 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム水溶液からのガリウム(III)の抽出における 2-エチルヘキシルアルコール添加の影響を調べた (Fig. 6)。Leveque ら¹⁾ の約 6 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム溶液からの抽出に対する検討結果では、デカノール添加によりナトリウム抽出量が増加し、ガリウム(III)およびアルミニウム(III)の分配係数が単調に減少した。しかし Fig. 6 から明らかなように、水酸化ナトリウム濃度が 0.4 mol dm^{-3} ではアルコール濃度が 10 vol% で最も分配係数が低くなり、その両側ではいずれも分配係数が増大する。特にアルコールを高濃度にした場合分配係数が大となるのは上述の逆抽出過程の間

Fig. 6 Effect of 2-ethylhexylalcohol for the extraction of gallium (III) from 0.4 mol dm^{-3} sodium hydroxide solution with 0.05 mol dm^{-3} Kelex 100 at 20°C .

題から注目に値すると思われる。この場合有機相のナトリウム濃度 $[Na]_{org}/[Kelex\ 100]_{init} < 1/100$ であるので¹⁴⁾, Leveque¹⁾の現象とは明らかに異なる。

動力学的な挙動についての検討ではあるが, Fourre¹⁵⁾は脂肪族カルボン酸とアルコールを添加した場合, 抽出速度がそれらの添加量によって有機相の水分含有量に変化し, それが抽出速度を増大させていると報告している。故にそれから類推すると Fig. 6 の結果はアルコール/ケロシン比が変化することによる希釈効果に由来するものと推察される。

3.4 2 成分共存系

ガリウム(III)およびアルミニウム(III)が共存する水溶液からの $0.05\ mol\ dm^{-3}$ Kelex 100 による抽出の結果を Fig. 7 に示す。なお水相のガリウム(III)およびアルミニウム(III)初濃度はいずれも $0.01\ mol\ dm^{-3}$ である。2 成分共存系での各々の金属の分配曲線は 1 成分系のものとはほぼ平行となり, その抽出機構は同一であることがわかる。しかし分配係数の大きさを比較すると, ガリウム(III)では 2 成分共存系が, アルミニウム(III)では 1 成分系がそれぞれ大となる。すなわち両金属が共存すると水酸化ナトリウム濃度が $0.1 \sim 6\ mol\ dm^{-3}$ の範囲でガリウム(III)とアルミニウム(III)の抽出分離には好ましい現象が生起する。また 1 成分系の結果 (Table 1) から予想されるように抽出時間が短い方が分離効率が良いことは明白である (Fig. 7)。

4. 結 論

以上の結果から Kelex 100 によるガリウム(III)およびアルミニウム(III)の水酸化ナトリウム溶液からの抽出では次のことが結論される。すなわち両金属は(3)式で表される陽イオン交換反応により抽出され, 水酸化ナトリウム濃度が増大するに従い分配係数が減少する。しかし Kelex 100 の抽出効果は $Ga \gg Al$ であるうえ, 両金属の抽出速度に著しい相違があることから, 本報告で検討した水酸化ナトリウムの濃度範囲で, ガリウム(III)の抽出分離が可能であると結論される。さらにガリウム(III)の抽出に対し高濃度の 2-エチルヘキシルアルコール添加がその抽出率を向上させることを見出したことは工業的応用に対する有用な結果であると思われる。

なお本研究を遂行するに当たり, 実験の一部を担当して頂いた当研究室の中村高遠博士, また大石広之氏および尾中和宏氏に対し深く感謝する次第である。さらに本研究は文部省科学研究費 (No. 59550524) の助成を受けたことを付記し謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) A. Leveque and J. Helgorsky: *Int. Solvent Extraction*

Fig. 7 Change in the distribution isotherms of gallium (III) and aluminum (III) between aqueous sodium hydroxide solutions and the solutions of Kelex 100 in kerosene at 20°C at different mixing time of 4.5 (Δ , $\bullet$) and 24 hr (Δ , $\circ$). (Δ and $\bullet$, gallium; $\circ$ and $\circ$, aluminium; —, extn. from mixed solns. of Ga and Al; ----, extn. from solns. of Ga or Al).

Conf., 1977, Toronto, Vol. 2 (1977), p. 439.

- 2) J. Helgorsky and A. Leveque: German Patent 2,530,880 (1976); 2,743, 475 (1978).
- 3) J. Helgorsky and A. Leveque: French Patent 2,307,047 (1976); 2,397,464 (1978).
- 4) E. Uheleemann and W. Mickler: *Anal. Chim. Acta*, 130

- (1981), 177.
- 5) E. Uheleermann and W. Weber: *Anal. Chim. Acta*, **156** (1984), 201.
- 6) B. F. Myasoedov, Z. Karalova and V. V. Nekrasova: *J. Anal. Chem. USSR*, **34** (1979), 1424 and the literatures cited therein.
- 7) T. Sato, T. Nakamura and H. Oishi: *Int. Solvent Extraction Conf.*, 1983, Denver (1983) p. 244.
- 8) T. Sato, T. Nakamura and H. Oishi: *Solvent Extr. Ion Exch.* **2** (1984), 45.
- 9) T. Sato, T. Nakamura, M. Yabuta and H. Oishi: *Chem. Lett.* (1982), 591.
- 10) T. Sato, Y. Takeuchi and T. Nakamura: *Proc. Symp. Solvent Extraction*, 1983, Hamamatsu (1983), p. 13.
- 11) T. Sato: *Proc. 9th Symposium on Industrial Crystallization*, 1984, The Hague, p. 391, Elsevier, Amsterdam (1984) and the literatures cited therein.
- 12) E. R. Lippincott, J. A. Psellos and M. C. Tobin: *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 536.
- 13) M. Thompson: *Anal. Chim. Acta*, **98** (1978), 357.
- 14) T. Sato: unpublished data.
- 15) P. Fourre and D. Bauer: *Solvent Extr. Ion Exch.* **1** (1983), 465.