タンタル-弗酸-TBP系におけるタンタルの抽出機構について*

西村山治** 森山徐一郎** 久島亥三雄**

Sanji Nishimura, Jyoichiro Moriyama and Isao Kushima: The Mechanism of Tantalum Extraction in Tantalum-Hydrofluoric Acid-Tributyl Phosphate System.

The mechanism of Ta extraction by TBP in Ta-Hydrofluoric acid-TBP (tributyl phosphate) system was investigated in this report. The results obtained can be summarized as follows: (1) Ta present at lower HF acidity seemed to be essentially HTaF_6 , at higher HF acidity H_2TaF_7 , and at still higher HF acidity H_3TaF_8 . (2) One molecule of Ta compounds present at various HF acidity combined with three molecules of TBP organic solvent, and was extracted by TBP in the form of Ta compound-3 TBP complex. (3) At higher degree of polymerization of Ta in aqueous phase than in organic phase, the Ta distribution coefficient and the percentage of Ta extracted became lower. At higher HF acidity the Ta polymerization number in aqueous phase was constant and larger than that in organic phase, independent of the influence of Ta concentration in aqueous phase, but of lower HF acidity, the ratio of polymerization number in aqueous phase to that in organic phase was larger at higher Ta concentration, but was smaller at lower Ta concentration. (4) The process of Ta-HF-TBP extraction was exothermic reaction, and the heat of extraction was 2.41 kcal/mol in the condition of 6.36 N HF acidity and Ta concentration of 16 g/L. (5) The rate-controlling step in the extraction of Ta in Ta-HF-TBP extractive system seemed to be the formation reaction of Ta compound-3TBP complex. (6) In this extractive system, the Ta concentration in aqueous phase dependent on the distance from the interface showed little change, but the change in TBP phase was remarkable. (7) The activation energy for diffusion of Ta species present in 1.28N HF solution was 3.495 kcal/mol, and that of Ta compound-3TBP complex in TBP phase was 5.836 kcal/mol.

(Received October 2, 1961)

I. 緒 言

有機溶媒による弗酸溶液中から Ta, Nb の液々抽出における抽出機構に関する研究は、液々抽出法による Ta と Nb の抽出分離において極めて重要な問題であるが、従来 Ta, Nb の液々抽出に関する研究報告は現象論的の追及が多くて、抽出機構に関する系統的研究は発表されていない。

著者は Ta-弗酸-TBP 系について、各種弗酸度において存在し得る Ta 化学種の形、TBP により抽出し得る錯体の形、弗酸溶液中または TBP 相中における Ta 化学種の重合度、抽出熱などの問題を検討し、さらに抽出の律速過程を知るために、 Ta^{182} 追跡子を用いて毛細管法により、各種弗酸度において存在し得る Ta 化学種の自己拡散係数、界面における移動速度、Ta-TBP 錯化合物の TBP 相中の拡散係数、拡散活性化エネルギーなどの測定を行なうことによつて、抽出機構の基礎的解明を試みた。

II. 実験方法および実験装置

Ta-弗酸-TBP 系、Nb-弗酸-TBP 系の抽出実験および弗酸溶液中の Ta と結合する TBP のモル数を決定する実験装置は、前報⁽¹⁾と同様な実験装置を用いた。実験方法としては Ta_2O_5 または Nb_2O_5 をあらかじめ 55% 弗酸に溶解した液に、適当量の水を加え、酸調整を行なつたものを水

溶液として用い、有機溶媒相は 100% TBP またはクロシンで希釈した TBP を水溶液相と等量用いた。両相をポリエチレン壺中に入れ、振盪機で 5 分間振盪した後、ポリエチレン製分液漏斗で二相を分離後、各相にアンモニア水を添加し、沈澱物を濾過後、乾燥、灼熱、秤量して抽出率、分配係数、分離効率などを算出した。

拡散係数の測定には毛細管法を用いた。その装置を Fig.1 に示す。B に Ta^{182} 追跡子の濃度 C_0 なる弗酸溶液

Fig.1 Experimental apparatus.

を充たし、C に B 中の弗酸と濃度等しく、しかも Ta の濃度が C_0 なる弗酸溶液を使用し、一定温度で B を C 中に浸すことにより、 Ta^{182} を C 中に拡散させた。拡散させてから t 時間後の B 中の Ta^{182} 濃度を C_{at} にすれば、Ta の自己拡

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 西村, 森山, 久島: 本誌, 26(1962), 56.

散係数 D は次の式で与えられる⁽²⁾⁽³⁾.

$$\frac{C_{an}}{C_o} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \quad (1)$$

(1) 式は $\frac{C_{an}}{C_o} < 0.5$ の値に対しては 0.2% より小さい誤差で次式で表現される.

$$D = \frac{4l^2}{\pi^2 t} \cdot \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{C_o}{C_{an}} \right) \quad (2)$$

上式において l : 毛細管の長さ

III. 実験結果および考察

1. 弗酸溶液中に存在する Ta 化学種の形

Ta-弗酸-100% TBP 系および Nb-弗酸-100% TBP 系について行なつた抽出実験の結果を Fig. 2 に示す. 図か

Fig. 2 Effect of HF acidity on % Ta extracted, %Nb extracted, and separation factor in Ta-Nb-HF-100% TBP system.

ら判るように Ta は弗酸酸度が増加するにつれ, 抽出率は減少し, Nb は弗酸酸度が増加するにつれて抽出率は増加する. 両元素の分離の度合は分離効率曲線によつて示されているが, 低弗酸酸度で大きく, 高弗酸酸度で小さい. この事実から高弗酸酸度において, Nb, Ta を有機相中に共抽出し, 低弗酸酸度において Nb と Ta を分離する.

このように異なつた弗酸酸度で抽出率が異なることから, 異なつた弗酸酸度の溶液において, Ta および Nb が異なつた化学種を形成していることが考えられる. Foos⁽⁴⁾, Pierret⁽⁵⁾, Fletcher⁽⁶⁾ らによると, タンタル酸と弗酸の反応およびニオブ酸と弗酸の反応は次式によつて示される.

低弗酸酸度において

弗酸酸度がますます

さらに弗酸酸度がますます

同様に Nb については

上式において (有) は化合物が有機相で安定であることを示し, 一方 (水) は水溶液相で安定であることを示す. 上式から低弗酸酸度において Ta が有機相に抽出されるのに反し, Nb はほとんど抽出されず, 弗酸酸度がますます両元素がよく抽出され, さらに高弗酸酸度になれば, それぞれの抽出率が接近する事実が理解出来る.

つぎに各弗酸酸度において存在する Ta 化合物の形を考察するためには, Ta 化合物を含む弗酸溶液の遊離弗酸酸度を測定せねばならないが, 従来の化学的分析では遊離弗酸の測定は不充分である. 最近 Allan⁽⁷⁾ は TaF_5 を各濃度の弗酸中に溶解した場合に, 溶液中に存在する遊離弗酸の酸度を, サファイヤー製のセルの中に TaF_5 をといた弗酸溶液を入れ, 1000~3000 m μ の赤外線近くの波長を使用してその吸収度を測定した. その測定結果を Fig. 3 示した. Fig. 3 における鎖線は著者が TaF_5 と結びつくと考えられる弗酸のモル数を算出した結果を示す.

Fig. 3 Relation between HF normality in aqueous solvent and HF mol combined with TaF_5 .

Fig. 3 の鎖線から 5.5N 弗酸酸度附近では主に HTaF_6 が存在し, 9.1N 附近では主に H_2TaF_7 が存在し, その中間の弗酸酸度では HTaF_6 と H_2TaF_7 が共存していると考えられる. さらに 9.1N 以上では H_2TaF_7 と H_3TaF_8 が共存することが推察出来る. Fig. 2 において約 9.5N 弗酸酸度以下では, Ta の抽出率が急増しているが, 前述の考察からこの酸度以下では弗酸溶液中に存在する Ta 化合物は H_2TaF_7 (有) を主体として, H_3TaF_8 (水) がなくなり, 一方 HTaF_6 (有) が増加してくることによって考えられる.

2. Ta 化合物と結びつく TBP のモル数

Ta 化合物の抽出は水相の酸性度によつて変化せず, として TBP と Ta 化合物の錯化合物がほとんど水相に溶解しないと仮定すると, 次式のような分配平衡が考えられる.

0 は有機相, A は水相を示す. x, y の値は弗酸酸度によ

(7) W.J. Allan: Anal. Chem., **31** (1959), 1778.

(2) H.T. Hahn: J. Am. Chem. Soc., **79** (1957), 4625.

(3) J.S. Anderson, et al: J. Chem. Soc., (1949), S 80, S 381.

(4) R.A. Foos et al: A.E.C. Report ISC-694.

(5) J.A. Pierret et al: A.E.C. Report ISC-796.

(6) J.M. Fletcher: Trans. Inst. Min and Metall., **65** (1955~1956), 487.

つて変わるが、一定の弗酸酸度では定値を有する。上式の平衡定数 K_{Ta} は、活量係数を 1 とすれば

$$K_{Ta} = \frac{[H_xTaF_y \cdot n \text{ TBP}]_0}{[H_xTaF_y]_A [TBP]_0^n} \quad (10)$$

で示される。また Ta 分配係数 k_{Ta} は

$$k_{Ta} = \frac{[H_xTaF_y \cdot n \text{ TBP}]_0}{[H_xTaF_y]_A} \quad (11)$$

であるから (10), (11) 式より

$$K_{Ta} = \frac{k_{Ta}}{[TBP]_0^n} \quad (12)$$

で示すことが出来る。両辺の対数をとれば

$$\log K_{Ta} = \log k_{Ta} - n \log [TBP]_0 \quad (13)$$

となる。(13) 式から一定の弗酸酸度で $\log k_{Ta}$ と $\log [TBP]_0$ を点綴すれば直線となり、その勾配から Ta 化合物と結びつく TBP のモル数 n を求めることが出来る⁽⁸⁾。

各種硫酸酸度で TBP 濃度を変化させて抽出実験を行い、

Fig.4 Effect of TBP concentration on Ta distribution coefficient.

し、有機相中に抽出される Ta 化合物-TBP 錯化合物の形は、水溶液相の弗酸酸度が変化しても不変で、Ta 化合物 1 分子に対して TBP 3 分子が結合していると考えられる。

3. 重合数

有機相または水相中に存在する化学種 1 モルがいくつの金属原子数を含むかを示す重合数 (Polymerization number) が、弗酸酸度、供試水溶液中の Ta 濃度によつていかに変化するかを実験した。

分配係数と重合数に関しては次式が Irving, Rossotti, Williams⁽⁹⁾らによつて導かれている。

$$\left(\frac{\partial \log kd}{\partial \log Cm} \right)_{(H)(L)} = \frac{(m - \bar{m})(1 + kd)}{(m + \bar{m} kd)} \quad (14)$$

kd : 分配係数, Cm : 全金属イオン濃度, H : 酸度, m : 有機相中の重合数, $\bar{m}$: 水溶液相中の重合数, L : 配位子

(8) A.E.Levitt, et al: J. Am. Chem. Soc., **78** (1956), 1545.

(9) H. Irving, et al: J. Chem. Soc., (1955), 1906.

弗酸酸度 2.55N および 10.24N にて、水溶液中の Ta 濃度を変化させ、水溶液と等量の TBP で抽出実験を行い、Ta 分配係数、 $\bar{m}/m$ などを求めた。実験結果を Fig.5 に示した。Fig.5 より供試水溶液相中の Ta 濃度が増加する

Fig.5 Relation between Ta concentration in initial aqueous phase and Ta distribution coefficient.

と共に、分配係数は減少しとくに 2.55N 弗酸では、Ta 濃度約 0.3mol 以上では著しく分配係数が低減する。すなわち Ta 抽出率は低下している。10.24 N 弗酸酸度では $\log k_{Ta} - \log C_{Ta}$ 曲線はほぼ直線であり、供試水溶液相中の Ta 濃度の増加と共に直線的に分配係数は減少しており、この直線の勾配は -0.5 で、この値を (14) 式に代入し、各 Ta の濃度における $\bar{m}/m$ を算出し平均した値は $\bar{m}/m = 1.605$ である。2.55 N 弗酸酸度における曲線 I をほぼ直線と見做すと、その直線の勾配は -0.2 で、同様に曲線 II をほぼ直線と考えると、その直線の勾配は -1 である。これらの値を (14) 式に代入して前と同様に求めた $\bar{m}/m$ は I では 1.22, II は 2.63 である。これらの値より 10.24 N 高弗酸酸度においては、供試水溶液中の Ta 濃度が変化しても、水溶液中の重合数は常に有機相中の重合数の約 1.6 である。一方 2.55N 低弗酸酸度においては、Ta 濃度が低い場合には水溶液中の重合数は有機相中の重合数の約 1.22 倍であるが、高い Ta 濃度になると水溶液中の重合数は有機相中の重合数の約 2.63 倍と著しく増す。水溶液中の Ta 重合の度合が有機相中の Ta 重合の度合よりも大きくなると Ta 分配係数は低下し、Ta 抽出率は減ずる。

4. 抽出熱

抽出温度と Ta 分配係数に関する実験を弗酸酸度 6.36 N, Ta 濃度 16 g/L で行なった。実験結果を Fig.6 に示した。Fig.6 から抽出温度が上昇すると、Ta 分配係数 (kd_{Ta}) が低下することから、この抽出系は発熱反応である。

Fig.6 Relation between extraction temperature and Ta distribution coefficient.

Van't Hoff によれば, 抽出熱 ΔE , 分配係数 kd , 温度 T の関係は次式によつて示される.

$$\frac{d \ln kd}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (15)$$

Fig. 6 から直線の勾配は (15) 式より抽出熱 (ΔE) を示すが, 実験結果から

$$\Delta E = 2.41 \text{ kcal/mol}$$

と算出される.

5. Ta 抽出の律速過程

弗酸溶液中に存在する Ta を TBP 有機溶媒によつて抽出する場合, その抽出機構は次のように考えられる.

(1) 弗酸溶液中に存在する Ta は本抽出系のようなイオン会合抽出系においては, 抽出出来る錯体としてイオン会合錯体を生成する. このイオン会合錯体(溶質分子)はまず水溶液相を乱流拡散により, 両相の界面に向つて移動する. 界面には水相側には水溶液の, 有機相側には有機溶媒の薄い定常層が存在するから (2) 錯体はつぎに水溶液の薄い定常層を分子拡散によつて移動する. (3) 界面に達した錯体は TBP 有機相と接触し TBP 溶媒と反応して, TBP により抽出可能な Ta-TBP 錯化合物をつくる. この際イオン会合錯体と結合していた水分子の除去も行なわれる. (4) Ta-TBP 錯化合物は分子拡散によつて, 有機溶媒の定常層を移動する. (5) 定常層を移動した錯化合物は有機相を乱流拡散によつて移動し, 両相の間に適当な濃度勾配が出来, Ta の分配平衡が成立する.

上述の過程のいずれかが, 抽出速度の律速段階となるのであるが, Morrison, Freiser⁽¹⁰⁾によると金属イオン会合錯体の生成反応は全く静電的なものであり, 生成速度が極めて早く, また一般に乱流拡散の速度は分子拡散に比して非常に早いので, 抽出速度の律速段階から除き得る. 従つて抽出を律速するものは, 有機相および水溶液相に存在する定常層を通過する分子拡散の速度と界面における移動の速さであると考えられる.

水相における Ta の拡散係数を測定するには, 前記実験装置の B に Ta¹⁸² 追跡子をとかした弗酸溶液を充たし, C に B 中の弗酸と濃度等しく, しかも Ta の濃度が B と等しい弗酸溶液を入れて拡散させた.

有機相中における Ta-TBP 錯化合物の拡散係数を測定するには, B に Ta¹⁸²-TBP 錯化合物を入れ, C に Ta-TBP 錯化合物を B と同濃度含む TBP を入れて拡散させた.

各種弗酸酸度の水溶液に存在する Ta の自己拡散係数の実験値を Table 1 に示した.

弗酸酸度の増加と共に弗酸溶液中に存在する Ta の自己拡散係数は大きくなった. 分子拡散の速度は分子同志の衝突する回数によつて大きく左右される⁽¹¹⁾. 前節の実験結果から低弗酸酸度の Ta 抽出率は大きい. これは抽出されるイオン会合錯体が一定容量中に多く存在していること

となり, 低弗酸酸度では, 錯体分子間同志の衝突回数が大きく, 拡散抵抗が大きくなるためと考えられる.

Table 1 Effect of HF acidity on diffusion coefficient of Ta species.

HF Normality	Diffusion coefficient (cm ² /sec)
1.28	4.63×10^{-3}
2.56	$4.83 \times$
6.36	$6.10 \times$
9.54	$6.66 \times$
12.75	$7.65 \times$
15.90	$9.30 \times$

弗酸酸度 1.28 N および 15.9 N の弗酸溶液中に存在する Ta の水相における自己拡散係数, および Ta-TBP 錯化合物の TBP 相における自己拡散係数を測定した. 実験結果を Table 2 に示した.

Table 2 Diffusion coefficient of Ta species in aqueous phase and Ta compound-TBP phase.

HF Normality	1.28	15.9
Aqueous phase	$4.63 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$	$9.30 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$
TBP phase	5.43×10^{-4}	1.54×10^{-4}

界面における抵抗を考えない場合には, 高弗酸酸度および低弗酸酸度のいずれにおいても, Ta-TBP 錯化合物の TBP 相中の拡散速度は水相中の Ta の拡散速度よりはるかに遅く抽出を律速することが判る.

つぎに実験装置の B に Ta¹⁸² をとかした弗酸液を入れ, C に Ta を全然含まぬ TBP を入れて拡散を行わせた. 1.28 N 弗酸で行つた実験結果は $1.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で, 15.9 N 弗酸では $2.91 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり, 水相, TBP 相の拡散係数に比して非常に低い値であつた. この拡散速度は水相の拡散速度, 界面における移動速度, TBP 相における拡散速度を包含したものである. 前述の実験結果から水相, TBP 相における拡散速度は本実験の拡散速度より非常に早いので, 界面における移動速度がこの遅い拡散速度を表わすと考えられる. 弗酸溶液中に存在する Ta イオン会合錯体は界面において TBP 分子と接触し, その有する結合水を TBP 分子で置換して, TBP 中に拡散しうる Ta-TBP 錯化合物を生成するのであるが, この生成速度は界面にて H₂O 分子, HF 分子が TBP 分子と反応して TBP 中に拡散する. FF·TBP 錯体および H₂O·TBP 錯体を生成する反応によつて妨げられる. 前節の実験結果から Ta イオン会合錯体 1 分子は 3 分子の TBP と結合せねばならないので, イオン会合錯体の大きさが TBP 分子の大きさより非常に大きい場合は, 錯体 1 分子が TBP 3 分子と接触し易いが, 概算によると両分子の大きさは大差はないので, イオン会合錯体 1 分子が界面にて TBP 分子と接触して, Ta-3 TBP 錯体を生成する速度は, TBP 分子の大きさより大変小さく, しかも 1 分子の TBP と結びつけばよい H₂O 分子, および HF 分子が H₂O·TBP 錯体および HF·TBP 錯体を生成する速度より遅いため, Ta-3 TBP 錯体の

(10) G.H.Morrison and H.Freiser: *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, (1957).

(11) 亀井: “化学機械の理論と設計”

生成反応は非常に阻害されるものと考えられる。また Ta イオン会合錯体中の水分子は配位結合していると考えられるので⁽¹²⁾、その結合は非常に強く TBP 分子で置換するのに時間を要すると考えられる。

以上の実験結果から本抽出系において抽出の律速過程は界面における Ta-3 TBP 錯体の生成反応であると考えられる。

6. 界面からの距離と Ta 濃度との関係

水相と有機相の相間移動が拡散のみによるならば Fick の第 2 法則は各相に応用出来る。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (16)$$

D : 拡散係数, t : 拡散時間, C : 濃度, X : 距離

$X < 0$ ならば $D = D_1$ $X > 0$ ならば $D = D_2$

上式の一般解は Jost⁽¹³⁾ によって次式のように与えられている。

$X < 0$ の場合

$$C/C_0 = 1 - \frac{E_A \sqrt{D_2}}{E_A \sqrt{D_2} + \sqrt{D_1}} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \right] \quad (17)$$

$X = 0$ の場合

$$C/C_0 = \frac{E_A \sqrt{D_1}}{E_A \sqrt{D_2} + \sqrt{D_1}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right] \quad (18)$$

C_0 : 水相中の金属濃度, E_A : 分配係数

D_1 : 水相における拡散係数

D_2 : 有機相における拡散係数, X : 界面からの距離

前節の実験結果を用いて弗酸酸度 1.28 N および 15.9 N の場合について界面からの距離と Ta 濃度との関係を求めた。計算結果を Table 3, 4 および Fig. 7 に示した。

Table 3 Relation between distance from the interface and Ta concentration in 1.28N HF.

	x	$\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}$	$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right)$	$\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}$	$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right)$	C/C_0 (60 min)	C/C_0 (10 min)
$x > 0$ organic phase	0.5	0.179	0.201			1.901	1.27
	1.0	0.358	0.389			1.454	0.514
	1.5	0.537	0.552			1.066	0.150
	2.0	0.716	0.688			0.743	0.031
$x < 0$ aqueous phase	-0.5			-0.0613	-0.068	0.239	0.320
	-1.0			-0.123	-0.138	0.296	0.452
	-1.5			-0.184	-0.205	0.350	0.572
	-2.0			-0.245	-0.271	0.404	0.674

Table 4 Relation between distance from the interface and Ta concentration in 15.9NHF.

	x	$\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}$	$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right)$	$\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}$	$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right)$	C/C_0 (60 min)
$x > 0$ organic phase	0.5	0.366	0.395			1.349
	1.0	0.672	0.659			0.760
	1.5	1.008	0.843			0.350
	2.0	1.344	0.942			0.129
$x < 0$ aqueous phase	-0.5			-0.0432	-0.048	0.729
	-1.0			-0.0864	-0.096	0.742
	-1.5			-0.1296	-0.146	0.756
	-2.0			-0.1728	-0.193	0.769

(12) E. Cartmell, G. W. A. Fowles: *Valency and Molecular Structure*, (1956), 167.

(13) W. Jost: *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, (1952), 68.

(1) 1.28 N 弗酸酸度

$$E_A = 13 \quad D_1 = 4.63 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad t = \begin{cases} 3600 \text{ sec} \\ 600 \text{ sec} \end{cases}$$

$$C_0 = 0.1 \text{ mol/L} \quad D_2 = 5.43 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a e^{-x^2} dx$$

Fig. 7 Relation between distance from the interface and Ta concentration.

(2) 15.9 N 弗酸酸度

$$E_A = 3.12 \quad D_1 = 9.30 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$C_0 = 0.1 \text{ mol/L} \quad D_2 = 1.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

水相においては界面からの距離による Ta 濃度変化は大

差はないが、TBP 相においては界面からの距離による Ta 濃度変化は著しい。拡散時間 10 分と 60 分の場合を比較すると、10 分の場合の方が水相、TBP 相のいずれにおいても距離による Ta 濃度の変化は著しい。1.28 N 弗酸酸度においては、拡散後 10 分では界面から 2 cm 離れた TBP 相中の Ta 濃度はまだほとんど零に近いことが判る。

7. 拡散活性化エネルギー

1.28 N 弗酸溶液中に存在する Ta 拡散活性化エネルギー、および TBP 相中における Ta-TBP 錯化合物の拡散活性化エネルギーを求めるために、温度を変化させてそれぞ

れの自己拡散係数を測定した。その実験結果を Table 5 に示した。

Table 5 Effect of temperature on diffusion coefficient.

Temp. (°C)	$\frac{1}{T^{\circ}\text{K}} \times 10^5$	Diffusion coefficient (cm ² /sec)	
		Ta species in aqueous phase	Ta-TBP complex in TBP phase
50	3.10	5.42×10^{-2}	7.38×10^{-4}
40	3.19	4.63×10^{-3}	5.43×10^{-4}
30	3.30	3.81×10^{-3}	4.10×10^{-4}

拡散係数 D と温度 T との間には次式に示されるような一般式がある⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

$$D = A e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (18)$$

E_D : 拡散活性化エネルギー, A : 定数

実験結果を(18)式に代入することにより, 1.28 N 弗酸中に存在する Ta の拡散活性化エネルギー (E_1) および Ta-TBP 錯化合物の拡散活性化エネルギー (E_2) が算出出来る。

$$E_1 = 3.495 \text{ kcal/mol}$$

$$E_2 = 5.836 \text{ kcal/mol}$$

E_1 と E_2 を比較することにより, Ta-TBP 錯化合物が TBP 相中を自己拡散する場合の拡散抵抗が, Ta 化学種が弗酸中を自己拡散する場合の拡散抵抗より大きいことが判る。このことは前節の Ta の拡散速度は Ta-TBP 錯化合物の拡散速度より速いという実験結果と合致する。

(14) 橋口: “金属における拡散”(1942), 61.

(15) 河上: “金属理化学, 上巻”(1946), 114.

IV. 総 括

(1) 低弗酸酸度で存在しうる主な Ta 化合物は HTaF₆ で, 弗酸酸度が高くなると H₂TaF₇, さらに酸度が高くなると H₃TaF₈ が主に存在すると考えられる。

(2) 各種弗酸酸度で存在しうる Ta 化合物 1 分子はいずれも 3 分子の TBP 有機溶媒と結合して TBP 中に抽出される。

(3) 水溶液相の Ta 重合の度合が有機相の Ta 重合の度合より大きくなると Ta 分配係数は低下し, Ta 抽出率は減ずる。高弗酸酸度においては水相中の Ta 重合数は Ta 濃度に影響されずに, 一定の比率で有機相中の Ta 重合数より大きい。低弗酸酸度に関しては, 高 Ta 濃度において水相の重合数/有機相の重合数比は大きく, 低 Ta 濃度で比値は小となる。

(4) Ta-弗酸-TBP 抽出系は発熱反応で, 弗酸酸度 6.36 N Ta 濃度 16 g/L における抽出熱は 2.41 kcal/mol であった。

(5) Ta-弗酸-TBP 抽出系において Ta 抽出を律速するのは, 界面における Ta-3 TBP 錯体の生成反応である。

(6) 本抽出系に関しては, 水相においては界面からの距離による Ta 濃度変化は大差はないが, TBP 相においては界面からの距離による Ta 濃度変化は著しい。

(7) 1.28 N 弗酸溶液中に存在する Ta の拡散活性化エネルギーは 3.495 kcal/mol で, Ta-3TBP 錯体の TBP 相中における拡散活性化エネルギーは 5.836 kcal/mol であった。