るので、これを直接いままでの凝固理論に立脚した考え方と対比させて考えることは思考の次元が異なるので、かなり無理があるものと思われるが、以下にパターンとしての意義が明らかにされた主な点を述べると次の通りである。

分散分析については温度勾配は M, N, m, n に対してパターンとして有意で l に対してやや有意であることが示された。また、凝固速度は一方向凝固のとき、 N と l に無意であり、 m と n には有意であることが示された。埋没鑄造の場合には、 N を除くすべてに対して有意である。添加元素の量の効果としては一方向凝固のとき N のみ無意で、埋没鑄造では L と m が有意であった。また、凝固速度、温度勾配、添加元素の量の間の相互作用についても求められた。

相関分析の結果によると、凝固速度、添加元素の量、固液界面の温度勾配の影響は、明瞭にみることはできなかったが、一般的な傾向として、Table 14 にみられるような相関性および無相関性がみられ、 M と m との相関問題は M に関する Fisher の式が m の場合も類似の問題として考えうることを示唆した。また、 m と n との相関が強いことは、溶質の配分問題に関係することと思われ、 M と n との相関は前二者の帰結と考えられる。また、 N は非常に独立性が強いことが示されたが、このことは興味あることと思われる。 N は一般に凝固速度によると考えら

れることが有力な作用を及ぼしていると思われ、また l は一方向凝固では n と相関があることが示された。

この研究を行なうに当って統計数理研究所第三研究部第一研究室長 植松俊彦博士に有益な御討論、御助言を頂き、また実際の計算については日本 IBM 中田瑞穂氏に大変お世話になったことを附記し、厚く感謝の意を表します。また実験の遂行に協力された持田 明君(当時芝浦工大学生)および瀬尾もと子さんに厚く感謝します。

文 献

- (1) B.Chalmers: *Principles of solidification*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1964), 87.
- (2) W.C.Winegard: *An introduction to the solidification of metals*, Institute of Metals, London, (1966), 1.
- (3) B.Chalmers: *ibid.*, 99.
- (4) 茨木正雄, 岡本 平, 岸武勝彦: 金属学会誌, **30** (1966), 1068.
- (5) 茨木正雄, 岡本 平: 金属学会誌, **31** (1967), 450; **32** (1968), 670.
- (6) P.K.Rohatgi et al.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 1737.
- (7) G.R.Kotler et al.: *Met. Trans.*, **3** (1972), 723.
- (8) R.D.Doherty et al.: *Met. Trans.*, **4** (1973), 115 and 125.
- (9) T.F.Bower et al.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 624.

液状陽イオン交換剤による金属イオンの溶媒抽出における アンモニウム塩の影響*

芝 田 隼 次** 堀 内 正***
伊与木 茂 樹**** 西 村 山 治**

Junji Shibata, Tadashi Horiuchi, Shigeki Iyoki and Sanji Nishimura: Effect of Ammonium Salts on the Solvent Extraction of Metal Ions with Liquid Cation Exchangers. It was clarified in this paper that the extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions with di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid is not affected by ammonium ion, while the extraction with Versatic Acid 911 is considerably hindered. Theoretical treatment on the solvent extraction in the presence of ammonium ion was developed to predict the extent of hindrance to the extraction by the formation of metal ammine complexes in the aqueous phase. The experimental results are in fairly good accordance with the theoretical values.

(Received November 8, 1973)

I. 緒 言

液々溶媒抽出法による金属の分離と精製に関しては、数多くの報告があり、抽出機構、抽出特性および実際の工

業操作への応用について詳細に述べられている⁽¹⁾⁽²⁾。無機化合物を対象とする溶媒抽出法は分析化学の分野および核燃料処理の分野における応用に始まり、現在では抽出技術

** 関西大学工学部化学工学科 (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

*** 関西大学大学院, 現在: 城陽市役所 (Graduate School, Kansai University, Suita. Present address: Jyoyo City Office, Jyoyo, Kyoto)

**** 関西大学大学院 (Graduate School, Kansai University, Suita)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に一部発表

と安価な溶媒の開発により、一般金属の分離、精製分野にまで拡大されるに至った。

近年、溶媒抽出法は鉱石あるいはその他の物質の浸出液から金属を回収する方法として注目され、Ni と Co, Zn と Mn, Zr と Hf 等の分離が重要な問題となっている。特に Ni と Co はその化学的性質が類似しており、その分離は容易ではない。Ritcey ら⁽³⁾は Cu, Co および Ni を含むアンモニア溶液から抽出剤として LIX 63 を用いて Cu を分離し、また Ashbrook ら⁽⁴⁾は Cu, Co および Ni 含むアンモニア溶液から抽出剤として di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid を用いて Ni と Co の分離を行なっている。さらに Lucas ら⁽⁵⁾は硫酸アンモニウム溶液から Versatic Acid 911 を用いて、Co と Ni を分離することを試みている。

しかし、溶媒抽出プロセスにおいてアンモニウムイオンが存在する場合の抽出に及ぼす影響に関しては、若干の研究^{(6)~(8)}が行なわれているにすぎず、なおその抽出機構については検討の余地がある。

Cu(II), Co(II) および Ni(II) などの遷移元素は水溶液中の遊離アンモニアと結合して、金属アンモニア錯化合物として知られる強錯体を形成する。それゆえ、金属アンモニア錯化合物が生成されるような条件のもとでは、水溶液中の遊離金属イオン濃度がアンモニアとの錯体生成により減少するために、これらの金属の抽出率は低下すると考えられ、抽出系に対するアンモニウムイオンの影響は極めて重要となる。

したがって本研究においては、金属塩として硫酸銅、硫酸コバルトおよび硫酸ニッケル用い、di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid[†] および Versatic Acid 911 を抽出剤として、硝酸ナトリウムおよび硝酸アンモニウム溶液中で抽出平衡実験を行ない、アンモニウムイオンによる抽出妨害の程度を予測するための理論的解析を試み、実験値と理論値とを比較検討した。

II. 抽出平衡

溶媒抽出において、その抽出平衡を解明することは工業化の基礎として、またその抽出機構を明らかにするためにも重要である。一般に M^{n+} -RH 系における抽出平衡は H_2O の抽出と水相中での金属イオンの加水分解を無視し、有機相中の平衡抽出種が重合していないと仮定すると、次式のようにあらわすことができる。

式(1)において M^{n+} は n 価の金属イオンであり、 R_2H_2 は 2 量体を形成しているカルボン酸(あるいはジアルキルリン酸)を示す。また m は平衡抽出種の形成にあずかるカルボン酸の全分子数である。抽出平衡に与える化学種の活量係数を一定とみなすと、式(1)の見かけの平衡定数 K' は

[†] 以後 D 2 EHPA と略記する。

次式で与えられる。ただし $[]$ は化学種のモル濃度である。

$$K' = [MR_n(m-n)RH]_0 [H^+]_{aq}^n / [M^{n+}]_{aq} [R_2H_2]_0^{m/2} \quad (2)$$

一般に、平衡定数は反応に与える化学種の活量によって示されるが、本研究では水相のイオン強度をほぼ 1 に保つ条件のもとで抽出実験を行なっているため、各化学種の活量係数を一定と見なすことができる。2 相間の金属の平衡分配比 D は次式で定義される。

$$D = [M]_0 / [M^{n+}]_{aq} = [MR_n(m-n)RH]_0 / [M^{n+}]_{aq} \quad (3)$$

式(2)および式(3)より次式が得られる。

$$D = K' \cdot [R_2H_2]_0^{m/2} / [H^+]_{aq}^n \quad (4)$$

もし $[R_2H_2]_0$ が抽出系中で一定であるならば $K' \cdot [R_2H_2]_0^{m/2}$ も一定となり、これを K_e と置き換えると式(4)は次式となる。

$$D = K_e / [H^+]_{aq}^n \quad (5)$$

式(4)の両辺の対数をとると式(6)を得る。

$$\log D = \log K' + n \text{pH} + m/2 \log [R_2H_2]_0 \quad (6)$$

$[R_2H_2]_0$ が一定と考えられる条件のもとで式(6)を pH で偏微分すると次式となる。

$$[\partial \log D / \partial \text{pH}]_{[R_2H_2]_0} = n \quad (7)$$

式(7)からわかるように $\log D$ -pH のプロットの傾きから n が決定できる。いま平衡抽出率 50%, すなわち $\log D = 0$ における pH を $\text{pH}_{0.5}$ と示すと、式(6)は次式となる。

$$\log K' + m/2 \log [R_2H_2]_0 = -n \text{pH}_{0.5} \quad (8)$$

また式(4)および式(5)から

$$\log K_e = -n \text{pH}_{0.5} \quad (8')$$

次に水相中にアンモニウムイオン (HL^+) が存在する場合について考えると、遊離アンモニア (L) が形成されるにせうぶんな pH 値においては、金属イオンはアンモニアと反応して金属アンモニア錯化合物 $ML_1^{n+}, ML_2^{n+}, ML_3^{n+}, \dots, ML_i^{n+}, \dots, ML_n^{n+}$ を生成する。ここで i は金属の配位数である。アンモニウムイオンの解離および金属アンモニア錯化合物の生成に関する反応式は次のとおりである。

式(9)のアンモニウムイオンの酸解離定数 K_L は式(11)で、また式(10)の金属アンモニア錯化合物 ML_i^{n+} の全生成定数 K_i は式(12)で与えられる。

$$K_L = [H^+][L] / [HL^+] \quad (11)$$

$$K_i = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdots k_i = [ML_i^{n+}] / [M^{n+}][L]^i \quad (12)$$

金属アンモニア錯化合物の生成が水相中でおこり、その生成のために遊離金属イオン濃度が減少し、抽出率を低下させると仮定する。この場合の平衡分配比 D' は次式であらわせる。

$$D' = [M]_0 / \sum_0^i [ML_i^{n+}]_{aq} \quad (13)$$

式(3)、式(5)、式(11)および式(12)を式(13)に代入すると次式が得られる。

$$D' = K_e / \sum_0^i M_i K_L^i [H^+]^{n-i} [HL^+]^i \quad (14)$$

いま、金属イオン 1 個と結合しているアンモニア配位子の平均数を i_{av} であらわし、水相中に存在する金属アンモニア錯化合物として、配位子数 i_{av} のもののみが存在していると仮定すると、式(14)に i_{av} を代入することによって次式を得る。

$$D'_{av} = K_e / K_{i_{av}} K_L^{i_{av}} [H^+]^{n-i_{av}} [HL^+]^{i_{av}} \quad (15)$$

式(15)の両辺の対数をとると次式となる。

$$\log D'_{av} = \log K_e - \log K_{i_{av}} \cdot K_L^{i_{av}} + (n - i_{av}) \text{pH} - \log [HL^+]^{i_{av}} \quad (16)$$

$[HL^+]$ が一定と考えられる条件のもとで式(16)を pH で偏微分すると式(17)を得る。

$$[\partial \log D'_{av} / \partial \text{pH}]_{[HL^+]} = n - i_{av} \quad (17)$$

抽出平衡系において、アンモニウムイオン濃度 $[HL^+]$ が一定であるならば、式(17)の $\log D'_{av} - \text{pH}$ のプロットはある pH で最大抽出率をもつ放物線状の曲線となり、曲線上の各点における接線の勾配は水相中の金属イオンと錯化しているアンモニア配位子の平均数によって決定される。式(14)の K_L 値および各金属に対する K_i の値は既知の値を利用することができる。したがって式(14)を数値解析することにより、抽出系に対して $\log D - \text{pH}$ の関係を求めると、水相中での金属アンモニア錯化合物の生成によって金属の抽出がどの程度妨害されるかを予測でき、さらに実験値との間にどれだけの相違が認められるかを比較検討することができる。

III. 実験方法

1. 試薬

(1) 金属塩

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の試薬特級品を精製することなくそのまま使用した。ただし、 NiSO_4 の結晶水の分子数が不明であったため、0.005 M EDTA 標準液を用いる滴定により x を決定した。

(2) D 2 EHPA

花王石鹼(株)より入手したものを、常法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾により精製して使用した。精製後の純度は 98.9% であった。D 2 EHPA は Table 1 に示す構造のジアルキルリン酸で一般

Table 1 Structure and properties of D 2 EHPA.

Structural formula	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O})_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}-\text{OH}$
Acid value (mg KOH/g)	178.9
Purity (%)	98.9
Specific gravity (g/cm ³ at 25°C)	0.964
Viscosity (c.s. at 25°C)	26.7

に中性有機溶媒中では 2 量体を形成していることが知られている⁽¹¹⁾。

(3) Versatic Acid 911

Versatic Acid 911 はシエル化学(株)より入手したものを、そのまま用いた。Versatic Acid 911 は Table 2 に示す構造のカルボン酸で D 2 EHPA と同様に中性有機溶媒中では 2 量体を形成している⁽¹²⁾。

Table 2 Structure and properties of Versatic Acid 911.

Structural formula	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_3 \sim \text{C}_4)$
Acid value (mg KOH/g)	326.2
Purity (%)	99
Specific gravity (g/cm ³ at 25°C)	0.922
Viscosity (c.s. at 25°C)	31.74
Solubility (g/l pH 4.0)	0.10*
*by A.W.Fletcher et al. ⁽¹³⁾	

(4) その他の試薬

Cu, Co および Ni の分析に用いる EDTA 溶液は試薬特級 2-ナトリウム塩を用いて調製した。EDTA 標準溶液の正確な力価は BT 指示薬を用いて Zn 標準溶液の滴定により決定した。 NaNO_3 , NH_4NO_3 , NaOH , 緩衝溶液として用いた NH_4OH , NH_4Cl , CH_3COOH および CH_3COONa , BT 指示薬, PAN 指示薬, Cu-PAN 指示薬, ベンゼンなどはすべて特級試薬を用いた。

2. 実験方法

抽出実験は水相および有機相をそれぞれ 15 ml 使用した。これらの水相および有機相は次の方法によって調製した。

供試水相は CuSO_4 0.005 M, NaNO_3 あるいは NH_4NO_3 1.00 M に濃度を調製した。水相の pH 値の調整は NaOH 水溶液によって行なった。 CoSO_4 および NiSO_4 についても金属濃度を 0.005 M とし、同様の方法で作製した。

有機相は D 2 EHPA をベンゼンで希釈しその濃度を 0.85 M とし、また、Versatic Acid 911 についてもベンゼンで希釈しその濃度を 0.20 M とした。

上述の方法で作製した供試水相 15 ml を栓付ガラス製遠心分離管に入れ、その上に有機相 15 ml を静かに加える。これを 25°C の恒温室に納めた震盪機で 25 分間震盪して平衡化させる。次に 2500 rpm, 15 分間の遠心分離により水相と有機相とを分離し、再び 25°C の恒温水槽に 45 分間静置する。その後、平衡水相をピペットで 14 ml 採取し、そのうち 4 ml の平衡水相を用いて日立堀場 M-5 pH メータにより pH 値を測定した。残りの 10 ml の平衡水相を用いて Cu は PAN 指示薬, Co および Ni は Cu-PAN 指示薬をそれぞれ使用し、0.005 M EDTA 標準液による滴定から各金属濃度を求めた。平衡有機相中の金属濃度は

供試水相の金属濃度から平衡水相の金属濃度を差し引くことにより求めた。

平衡抽出種の可視吸収スペクトルは日立分光光度計 124 型によって、赤外線吸収スペクトルは島津赤外分光光度計 IR 400 によって測定した。

IV. 実験結果および考察

本研究では 1.00 M NaNO_3 溶液および 1.00 M NH_4NO_3 溶液を用いて各金属の抽出実験を行なった。 NaNO_3 溶液からの溶媒抽出についてはいくつかの報告があるので⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾、主として NH_4NO_3 溶液からの抽出について考察を行ない、各金属の抽出におよぼすアンモニウムイオンの影響について詳細に検討した。

1. D 2 EHPA による抽出実験

Fig. 1 は 1.00 M NaNO_3 あるいは 1.00 M NH_4NO_3 を含む各金属塩の水溶液から、Cu(II)、Co(II) および Ni(II) を D 2 EHPA により抽出した実験結果を式(7)の $\log D$ -pH のプロットとしてあらわしたものである。 Fig. 1 から 1.00 M NH_4NO_3 系の $\log D$ -pH 直線は 1.00 M NaNO_3 系の場合に比べて、やや高い pH 値に移動しており、そのずれは Cu(II)、Co(II) および Ni(II) について pH の値でそれぞれ 0.155, 0.203, 0.151 である。しかし勾配は各金属ともほぼ同一で平行した直線群が得られた。 1.00 M NaNO_3 系からの抽出に対するデータを整理して、Table 3 を得た。 Table 3 に示す n および $\text{pH}_{0.5}$ の値は最小自乗法により決定したものである。 n および K_e の値と既知の値である K_L および K_i の値⁽¹⁵⁾を用いて式(14)を数値解析して、種々の pH 値に対する $\log D'$ 値を求めることができる。こうして得た理論値は各金属ともに Fig. 1 の 1.00 M NaNO_3

Table 3 Values of n , $\text{pH}_{0.5}$ and K_e for Cu(II), Co(II) and Ni(II) in 1.00 M NaNO_3 solution.

	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)
n	1.952	1.864	1.803
$\text{pH}_{0.5}$	2.418	3.129	3.621
$n \text{pH}_{0.5}$	4.719	5.832	6.529
K_e	1.909×10^{-5}	1.472×10^{-6}	2.958×10^{-7}

系の直線と完全に一致し、抽出に対するアンモニウムイオンの影響はみられない。式(14)において、本実験の pH 値範囲内では数値計算により、各金属とも式中の分母の $i \geq 1$ の項は $i=0$ の項に比べて無視できるほど小さく、金属アンモニア錯化合物が生成していないことは明らかである。したがって、各金属にみられた $\log D$ -pH 直線の移動は金属アンモニア錯化合物の生成によるものではなく、単に NaNO_3 と NH_4NO_3 との間の塩析効果の相違によるものと考えられる。 Table 3 の n の値は各金属とも理論値である 2 よりわずかに小さいが、これは D 2 EHPA の水相への溶解が起こり、水相中で金属イオンと D 2 EHPA の錯体が生成され⁽¹⁶⁾、水相中の金属イオンの平均電荷数を減少させるためと考えられる。 Table 4 に K_i および K_L の値を示した。

Table 4 Values of $\log K_i$ ⁽¹⁵⁾ for Cu(II), Co(II) and Ni(II) and $\text{p}K_L$ in 1.00 M NH_4NO_3 solution.

	1	2	3	4	5	6
Cu(II)	4.14	7.62	10.50	12.61	—	—
Co(II)	2.08	3.67	4.69	5.42	5.57	4.91
Ni(II)	2.77	4.99	6.70	7.86	8.59	8.60

$\text{p}K_L$ in 1.00 M NH_4NO_3 at 25°C $\text{p}K_L = -\log K_L$
 $\text{p}K_L = \text{p}K_e + (\text{salt correction factor}) = 9.245 + (0.125 \times 1) = 9.37$

2. Versatic Acid 911 による抽出実験

Fig. 2 には 1.00 M NaNO_3 あるいは 1.00 M NH_4NO_3 を含む各金属の水溶液から Cu(II)、Co(II) および Ni(II) を Versatic Acid 911 によって抽出した実験結果が示されている。 Versatic Acid 911 は D 2 EHPA に比べて幾分弱い抽出剤であり、抽出はより高い pH 値で行なわれている。 1.00 M NH_4NO_3 系の場合には、Cu(II)、Co(II) および Ni(II) とも抽出はかなり妨害されていることがわかり、水溶液中での金属イオンに対するアンモニウムイオンの影響が顕著である。 Fig. 2 の 1.00 M NaNO_3 系の抽出実験結果を最小自乗法により整理し、Table 5 に示した。 $\text{pH}_{0.5}$ に加算されている α なる値は D 2 EHPA による抽出実験から明らかになった NaNO_3 と NH_4NO_3 の塩析効果の相違による補正值であり、D 2 EHPA 系に対して得られた pH 値のずれの値を用いた。 $K_{e(\text{ap})}$ は 1.00 M NaNO_3 系の実験結果から、塩析効果の違いを考慮に入れて求めた 1.00 M NH_4NO_3 系に対する K_e の値である。 Table 5 の n および $K_{e(\text{ap})}$ の値と Table 4 の K_L および K_i の値を用いて式(14)を数値

Fig. 1 Extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with 0.85 M D 2 EHPA from an aqueous phase of 1.00 M NaNO_3 or NH_4NO_3 .

Fig.2 Extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with 0.20 M Versatic Acid 911 from an aqueous phase of 1.00 M NaNO₃ or NH₄NO₃.

Table 5 Values of n , $pH_{0.5}$ and K_e for Cu(II), Co(II) and Ni(II) in NaNO₃ solution and the appropriate K_e values for extraction in the presence of 1.00 M NH₄NO₃.

	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)
n	2.126	2.156	2.188
$pH_{0.5}$	4.311	6.815	6.594
$pH_{0.5} + \alpha$	4.466	7.019	6.745
$n(pH_{0.5} + \alpha)$	9.495	15.133	14.758
$K_e(\text{ap})$	3.199×10^{-10}	7.364×10^{-16}	1.764×10^{-15}

解析し、Fig.2 の破線を得た。Cu(II) の場合には実験値と理論値の間にかなり良い一致がみられるが、Co(II) および Ni(II) の場合には両者の間にわずかに相違がみられる。高 pH 値側における Co(II) のずれについては、Ashbrook⁽⁶⁾ および Haffenden ら⁽⁶⁾ は有機相への金属アンモニア錯化合物の抽出、あるいは水相中での Co(II) の酸化を挙げている。しかし、Co(III) のアンモニア錯体生成定数は Co(II) の生成定数より大きく、水相中に Co(III) が存在するとすれば、高 pH 値側で分配比はさらに小さくならねばならない。また、本実験では赤外線吸収スペクトル測定の結果から、有機相中に金属アンモニア錯化合物が存在しないことも明らかである。したがって、後に述べるように、各金属とも高 pH 値側において 2 量体が存在していることが推察され、高 pH 値側でのずれは 2 量体の生成が関与しているものと考えられる。

本研究では有機相中の平衡抽出種が単量体のみであると考へ、理論式の展開を行なっているが、平衡抽出種として

2 量体の存在を考えると抽出平衡は次のようにあらわされる。

式(18)の見かけの平衡定数 K'_2 および平衡分配比 D'_2 は次式で与えられる。

$$K'_2 = \frac{[(MR_n(m-n)RH)_2]_0^{1/2} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [(R_2H_2)_0]^{m/2}} \quad (19)$$

$$D'_2 = \frac{[M]_0}{[M^{n+}]_{aq}} = 2 \frac{[(MR_n(m-n)RH)_2]_0}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (20)$$

式(19)および式(20)より

$$D'_2 = K'_2 [M]_0^{1/2} / [H^+]_{aq}^n \quad (21)$$

いま、平衡抽出率 50% のときの pH を $pH_{0.5}$ と示すと、

$$\log K'_2 = -n pH_{0.5} - 1/2 \cdot \log ([M]_{tot}/2) \quad (22)$$

水相中にアンモニウムイオンが存在する場合について考えると、平衡分配比は次式となる。

$$D'_2 = \frac{[M]_0}{\sum_i [ML_i^{n+}]_{aq}} \quad (23)$$

式(23)に式(11)、式(12)、式(20)および式(21)を代入すると次式を得る。

$$D'_2 = K'_2 [M]_0^{1/2} / \sum_i K_L^i [HL^+]^i [H^+]^{n-i} \quad (24)$$

また、

$$D'_2 = \frac{[M]_0}{[M]_{tot} - [M]_0} \quad (25)$$

式(24)と式(25)を等置し、既知の値と任意の pH 値を代入すると、 $[M]_0$ に関する 2 次方程式を得ることができ、その pH 値における $[M]_0$ を決定できる。有機相中に平衡抽出種として 2 量体が存在する場合の平衡分配比 D'_2 は式(25)より求められる。こうして得た D'_2 は Fig.2 の一点鎖線にみられるように、実験値より全体に大きい値を示しており、各金属とも高 pH 値側では、しだいに実験値に近い値をとる傾向がある。Fig.2 の実験値は高 pH 値側において、単量体が生成しているとして導いた理論値からずれを示していたが、2 量体生成による理論式の展開を行なうことにより、このずれの原因を説明できるものと考えられる。すなわち高 pH 値側では各金属とも平衡抽出種として、単量体と同時に 2 量体が共存しているものと推察される。

これはまた、有機相中の平衡抽出種の可視吸収スペクトル測定からも認められる。平衡 pH 値 8.18 における Cu(II) の平衡抽出種の吸収スペクトルは 690 mμ および 375 mμ に吸収ピークを示している。この 375 mμ における吸収ピークは Fletcher⁽¹²⁾ および田中ら⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ も報告しているように、2 量体生成による吸収であり、高 pH 値側では 2 量体が生成していると考えられる。一方、平衡 pH 値 4.98 における Cu(II) の平衡抽出種の吸収スペクトルは 375 mμ 付近に、わずかに shoulder らしきものがみられ、いくらか 2 量体が共存していると思われる。

本理論展開を行なうにあたり、水相中の金属アンモニア錯化合物は Versatic Acid 911 によって抽出されないと仮定している。そこで金属アンモニア錯化合物が有機相中に存在しているか否かを確認するために、有機相中の平衡抽

出種の赤外線吸収スペクトル測定を行ない、Fig.3を得た。Cu(II)、Co(II) および Ni(II) に対して得られた平衡抽出種の赤外線吸収スペクトルは 1.00 M NaNO₃ および 1.00 M NH₄NO₃ とともに完全に一致していることが認められ、金属アンモニア錯化合物は平衡抽出種として存在していないことが確認できた。金属アンモニア錯化合物が平衡抽出種として存在する場合は、Cu(II) については 1628 および 3414 cm⁻¹ 付近⁽¹⁹⁾に、Co(II) では 820, 1325, 1600, 3170 および 3240 cm⁻¹ 付近⁽²⁰⁾に吸収がみられると報告されている。

Fig.3 Infrared spectra of extractants with 0.20 M Versatic Acid 911.

- (a) Cu(II) from 1.00 M NaNO₃, pH 8.07
- (b) Cu(II) from 1.00 M NH₄NO₃, pH 8.11
- (c) Co(II) from 1.00 M NaNO₃, pH 7.89
- (d) Co(II) from 1.00 M NH₄NO₃, pH 8.08
- (e) Ni(II) from 1.00 M NaNO₃, pH 7.94
- (f) Ni(II) from 1.00 M NH₄NO₃, pH 8.15

3. Versatic Acid 911 を 2.00 M にした場合の若干の考察

2.00 M Versatic Acid 911 により 1.00 M NaNO₃ 溶液から Cu(II)、Co(II) および Ni(II) を抽出した実験結果と前述と同様の方法により式(14)を数値解析して得た理論値を Fig.4 に示す。Fig.4 には、比較のため 0.20 M Versatic Acid 911 による理論値も示した。Versatic Acid 911 の濃度が増すにつれて、log D(maximum) のおこる pH 値を中心にして log D の値が上方へ平行移動しているのがみられる。Cu(II)、Co(II) および Ni(II) とともに Versatic Acid 911 の濃度に関係なく log D(max.) がおこる pH 値は一定であ

Cu(II) Co(II) Ni(II)
 —○— —△— —□— 1.00 M NaNO₃
 ---a ---b ---c 1.00 M NH₄NO₃ (theoretical value)
 -.-a -.-b -.-c 1.00 M NH₄NO₃ with 0.20 M Versatic Acid 911 (theoretical value)

Fig.4 Extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with 2.00 M Versatic Acid 911.

り、これを境界としてこれ以上の pH 値では金属アンモニア錯化合物の生成が顕著になるものと考えられる。log D (max.) をとる pH 値は Cu(II)、Co(II) および Ni(II) に対して、それぞれ 6.25, 8.10, 7.50 である。

さらに、水相中におけるアンモニウムイオンの影響を明らかにするために、各 pH 値における平均配位数 i_{av} を求めることを試みた。平均配位数は次のようにして決定した。

アンモニアの濃度分率を α とすると、 α は次のようにあらわすことができる。

$$\alpha = K_L / K_L + [H^+] \quad (26)$$

金属アンモニア錯化合物の濃度分率はそれぞれ次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \beta_0 &= [M^{n+}] / C_M = 1 / \{1 + K_1(\alpha C_L) + K_2(\alpha C_L)^2 + \dots + K_i(\alpha C_L)^i\} \\ \beta_1 &= [ML^{n+}] / C_M = K_1(\alpha C_L) / \{1 + K_1(\alpha C_L) + K_2(\alpha C_L)^2 + \dots + K_i(\alpha C_L)^i\} \\ \beta_2 &= [ML_2^{n+}] / C_M = K_2(\alpha C_L)^2 / \{1 + K_1(\alpha C_L) + K_2(\alpha C_L)^2 + \dots + K_i(\alpha C_L)^i\} \\ &\vdots \\ \beta_i &= [ML_i^{n+}] / C_M = K_i(\alpha C_L)^i / \{1 + K_1(\alpha C_L) + K_2(\alpha C_L)^2 + \dots + K_i(\alpha C_L)^i\} \\ \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_i &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

ここで K_L はアンモニウムイオンの酸解離定数、 K_i は金属アンモニア錯化合物の全生成定数である。 C_L は錯化されていない全アンモニア濃度、 C_M は全金属濃度である。本実験ではアンモニア濃度はじゅうぶん大きく、一定と考えられ、 $C_L = 1.00$ M とおくことができる。平均配位数 i_{av} は次式で定義される。

$$i_{av} = (\alpha C_L - [L]) / C_M$$

$$= ([ML^{n+}] + 2[ML_2^{n+}] + \cdots + i[ML_i^{n+}]) / ([M^{n+}] + [ML^{n+}] + [ML_2^{n+}] + \cdots + [ML_i^{n+}]) \quad (28)$$

式(27)および式(28)より次式を得る。

$$i_{av} = \beta_1 + 2\beta_2 + 3\beta_3 + \cdots + i\beta_i \quad (29)$$

式(26)、式(27)および式(29)を用いて、各 pH 値における平均配位子数を求め Fig. 5 を得た。平均配位子数が決定されると式(17)から明らかなように、 $\log D_{av}$ -pH 曲線の各 pH 値における接線の傾きが求められる。平均配位子数

Fig. 5 Relationship between pH and average ligand number of ML_i^{n+} .

は金属の種類、配位子濃度および pH 値のみにより決定されるものであるから、全アンモニア濃度が一定であるかぎり、 $\log D$ -pH 曲線は同一の型を保ち、抽出剤濃度および金属濃度によっては上下に平行移動するだけであることが明らかである。したがって、Fig. 1 の D2 EHPA による抽出実験結果にみられる pH 値では、Fig. 5 より金属アンモニア錯化合物は生成されていないことが推察され、D2 EHPA による抽出はアンモニウムイオンにより影響をうけなかったことが平均配位子数による考察から再び明らかになった。

V. 総 括

液々溶媒抽出によるアンモニア溶液からの金属の分離プロセスにおいて、抽出におよぼすアンモニウムイオンの影響に関する基礎的研究は重要である。本研究は金属塩として 0.005 M $CuSO_4$ 、 $CoSO_4$ および $NiSO_4$ を、抽出剤として 0.85 M D2 EHPA および 0.20 M Versatic Acid 911 を選んで抽出実験を行ない、アンモニウムイオンの影響によってどの程度抽出が妨害されるかを予測するための理論的解析を試みた。その結果 D2 EHPA 系の場合には、各金属ともアンモニウムイオンによる影響はみられず、単に塩析効果の相違により抽出に影響を及ぼしていることが明らかになった。一方、Versatic Acid 911 系については Cu(II)、Co(II) および Ni(II) とも抽出はかなり妨害され、水溶液中でのアンモニウムイオンの影響が顕著であった。平均配位子数による考察からも、D2 EHPA による抽出平衡 pH

領域では金属アンモニア錯化合物は全く生成されず、Versatic Acid 911 による抽出平衡 pH 領域では金属アンモニア錯化合物の生成が顕著であることを明らかにした。式(14)に基づく理論値と実験値の間には、Cu(II) については良い一致がみられ、Co(II) および Ni(II) の場合にはわずかにずれがみられた。高 pH 値側でのずれは、2 量体生成を考慮した理論式および平衡抽出種の可視吸収スペクトル測定より、有機相中での 2 量体の存在が関与しているものと考えられる。

一般に、Co(II) と Ni(II) はその化学的性質が類似しているために、その分離は容易ではないが、本研究で行なった 1.00 M NH_4NO_3 -Versatic Acid 911 系では、金属アンモニア錯体生成定数の相違により Ni(II) は Co(II) より抽出が妨害され、アンモニウムイオン存在下でのこの 2 種類の金属の分離が適当な pH 値を選ぶことにより容易になるものと考えられる。

文 献

- (1) G.M. Ritcey : Can. Mining J., **90** (1969), June, 73.
- (2) M.J. Zakarias and M.J. Cahalan : Trans. Instn. Min. Metall., **C 75** (1966), 245.
- (3) G.M. Ritcey and B.H. Lucas : Can. Mining and Metallurgical Bulletin, **65** (1972), May, 46.
- (4) A.W. Ashbrook and G.M. Ritcey : Trans. Instn. Min. Metall., **C 78** (1969), 57.
- (5) G.M. Ritcey and B.M. Lucas : Int. Conf. on Solvent Extraction, The Hague, (1971), 463.
- (6) W.J. Haffenden and G.J. Lawson : Advances in Extractive Metallurgy, Inst. of Mining and Metallurgy, (1968), 678.
- (7) D.S. Flett and D.W. West : J. Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967), 1365.
- (8) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 1721.
- (9) D.F. Peppard, J.R. Rerraro and G.W. Mason : J. Inorg. Nucl. Chem., **7** (1958), 231.
- (10) M. Asano, Y. Okajima and T. Nishi : Tech. Repts. Eng. Res. Inst. Kyoto Univ., (1963), 117.
- (11) C.A. Blake et al. : Ind. Engng. Chem., **50** (1958), 1763.
- (12) A.W. Fletcher and D.S. Flett : J. Appl. Chem., **14** (1964), 250.
- (13) A.W. Fletcher and D.S. Flett : Solvent Extraction Chemistry of Metals, Macmillan, London, (1965), 359.
- (14) W.J. Haffenden and G.J. Lawson : J. Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967), 1133.
- (15) J. Bjerrum : Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Haase and son, Copenhagen, (1957), 296.
- (16) M.L. Brisk and W.J. McManamey : J. Appl. Chem., **19** (1969), 103.
- (17) M. Tanaka and N. Nakasuka : Solvent Extraction Chemistry, North Holland, Amsterdam, (1967), 154.
- (18) M. Tanaka and N. Nakasuka : J. Inorg. Nucl. Chem., **31** (1969), 2591.
- (19) K. Nakamoto : Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, (1963), 143.
- (20) K. Nakamoto : Advances in Chemistry Series, American Chemical Society Publication, No. 62 (1967), 396.