文 献

- (1) F.A. McClintock : *Ductility*, ASM, Metals Park, Ohio, (1967), 255.
- (2) J. Gurland and J. Plateau : *Trans. ASM*, **55** (1963), 443.
- (3) 大矢根守哉 : 日本機械学会誌, **75** (1972), 110.
- (4) P.F. Thomason : *J. Inst. Metals*, **96** (1968), 360.
- (5) 小坂田宏造, 林 宏信 : 塑性と加工, **12** (1971), 687.
- (6) 小野寺龍太, 豊島清三 : 金属学会誌, **39** (1975), 964.
- (7) B. Edelson and W.M. Baldwin, Jr. : *Trans. ASM*, **55** (1962), 230.
- (8) P.W. Bridgman : *Studies in Large Plastic Flow and Fracture*, Harvard Press, Cambridge, Mass., (1964), 300.
- (9) 関口秀夫, 林 宏信, 小坂田宏造 : 第 21 回塑性加工連合講演会論文集, 115.
- (10) P.W. Bridgman : *Trans. ASM*, **32** (1944), 553.
- (11) P. Clausen : PhD Thesis, California Institute of Technology, 1966.
- (12) 小野寺龍太, 豊島清三 : 金属学会誌, **39** (1975), 648.

Versatic Acid 911 による金属イオンの溶媒抽出に 対する温度の影響*

向井 滋** 芝田隼次*** 西村山治***

Shigeru Mukai, Junji Shibata and Sanji Nishimura : Effect of Temperature on the Solvent Extraction of Metal Ions with Versatic Acid 911. The effect of temperature on the solvent extraction of Cu, Ni, Co and Mn with Versatic acid 911 diluted in benzene was studied. Extraction temperature was varied between 10 and 60°C, and the results obtained are summarized as follows :

(1) The equilibrium distribution ratio of metal is raised with the temperature. (2) The change in the composition of extracted species was not observed in the extraction of Cu and Ni in this temperature range, while the extracted species of Co was of dimeric form above 40°C and Mn ion was oxidized in the aqueous phase above the same temperature. (3) The extraction reaction of these metals is endothermic, and the heat of extraction of Cu, Ni and Co were 10.8, 14.5 and 18.9 kcal/mol, respectively. (4) A linear relationship in the form of $\text{pH}_{0.5} = a + bT^{-1}$ (a, b : constant) was observed in the extraction of these metals.

(Received March 28, 1975)

I. 緒 言

著者らはすでに数年前より Versatic Acid 911 による一般金属の溶媒抽出に関する基礎研究に着手し, その結果を本誌に報告してきた^{(1)~(4)}. すなわち, 有機相中に抽出される平衡抽出種の組成の決定, 水溶液中に存在する陰イオンおよびアンモニウムイオンの抽出反応に及ぼす影響などについて解明を加えた. これらに続いて本報においては, Versatic Acid 911 による一般金属の抽出反応に及ぼす温度の影響について検討を行なうこととした.

抽出温度が変化すると抽出速度もまた変化すると考えられるが, カルボン酸による一般金属の抽出速度は極めて速いことが知られているので^{(5) (6)}, ここでは平衡論の観点から抽出反応に及ぼす温度の影響を検討することとした.

抽出反応に及ぼす温度の影響に関する研究は比較的少な

く, とくにカルボン酸による一般金属の抽出について温度の影響を詳細に検討した報告はほとんどみられない. Fletcher⁽⁷⁾はナフテン酸を用いて Zn と Cd の抽出を 25°C および 50°C で行ない, 温度の変化による金属の抽出率の変化はほとんどみられないことを報告している. また, キレート試薬を用いる溶媒抽出においては, 温度が上昇するにつれて金属の抽出率は低下することが知られている^{(8)~(10)}.

以上のように, 金属の溶媒抽出に関する温度の影響を検討した結果は必ずしも類似の傾向を示しているとはいえない. したがって本研究では, 抽出剤として Versatic Acid 911 を用い, 金属イオンには Cu, Ni, Co および Mn を選び, 抽出温度を 10, 25, 40 および 60°C に変化させて抽出実験を行ない, これらの金属の抽出反応に及ぼす温度の影響を平衡論の観点から検討することを試みた.

** 京都大学工学部資源工学教室 (Department of Mineral Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

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

* 1974 年 11 月金属学会東大阪大会に発表

II. 実験方法

1. 試薬

供試水相はそれぞれの金属の硝酸塩 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水に溶解し、その濃度を 0.005 M とした。水相中の金属イオンの活量係数が抽出反応中に変化しないように、硝酸ナトリウムを添加し供試水相のイオン強度を 0.1 に保った。供試有機相は Versatic Acid 911 をベンゼンで希釈し、その濃度を 0.1~2.0 mol RH/l とした。Versatic Acid 911 はシェル化学(株)より入手したものであり、前報⁽¹⁾で示したものと同一構造と性質をもつカルボン酸である。

その他の試薬はすべて試薬特級品である。

2. 実験方法

上述の方法で作成した水相および有機相をそれぞれ 15 ml ずつ、100 ml の栓付エレンマイヤーフラスコに採取し、種々の平衡 pH 値を得るため規定度の異なる NaOH 水溶液を 0.1 ml 添加したのち、所定温度に保った恒温水槽中でマグネチックスターラーにより一定の回転速度で 30 min 攪拌を行ない、両相を平衡化させる。その後、2500 rpm、15 min の遠心分離を行ない、水相と有機相とに分離し、これを上と同じ各所定温度の恒温水槽に 40 min 静置する。こうして得られた平衡水相の金属濃度と pH 値を測定する。金属濃度の測定は EDTA 標準液を用いるキレート滴定法により行ない、Cu には PAN 指示薬、Ni および Co には Cu-PAN 指示薬、Mn には BT 指示薬をそれぞれ使用した。恒温水槽はその下方からマグネチックスターラーで攪拌できるように厚さ 3 mm の塩化ビニール板を用いて作製し、これにシャープ電子冷却装置 TE-14 を連結して各所定温度に保った。平衡抽出種の可視および近紫外吸収スペクトルは日立分光光度計 624 型によって測定した。

III. 実験結果および考察

1. 金属の平衡分配比に及ぼす温度の影響

抽出反応時の温度により Cu, Ni, Co および Mn の平衡分配比がどのように変化するかを調べ、Fig. 1~4 に示す結果を得た。これらの図に示されているように、Cu, Ni, Co および Mn の一定 pH 値における平衡分配比はいずれも抽出温度の上昇にしたがい増大している。また、各金属ともにそれぞれの温度において $\log D$ と pH との間には直線関係が認められ、またその勾配は一定で平行直線群が得られている。このことから、有機相中に抽出される平衡抽出種の組成は温度が変化しても一定であることが推察される。ただし、Mn の抽出実験においては、25°C 以上の温度で Mn および Mn の水酸化物が酸化され、難溶性の $\text{MnO}(\text{OH})$ を生成し、これに伴って $\log D$ -pH の直線の勾配は極

Fig.1 Effect of temperature on extraction of Cu.

Fig.2 Effect of temperature on extraction of Ni.

Fig.3 Effect of temperature on extraction of Co.

Fig. 4 Effect of temperature on extraction of Mn.

端に減少した。そこで、Mn の抽出実験においてはエレンマイヤーフラスコ中にピロガロールアルカリ水溶液で酸素を除去した窒素ガスを流し、できるだけ酸化を防ぐようにした。この操作を行なうと、Fig. 4 に示されるように $\log D$ -pH の 40°C および 60°C における直線は回復し、25°C における値と同一の値が得られた。

いずれの金属についても温度の上昇により平衡分配比は著しく増加するが、平衡分配比の増加の程度はどの金属についてもほぼ同程度であることが認められる。Fidelis⁽¹¹⁾ は D 2 EHPA によるランタニド金属の抽出において、抽出温度を変えることにより各金属の分離効率を高めることができる」と報告している。しかしながら、本抽出系では温度上昇による各金属の平衡分配比の増加は同程度であるため、温度を変化させることにより、例えば Ni と Co の分離性を改善することなどは期待できないと思われる。

2. 平衡抽出種の組成に与える温度の影響

抽出温度の変化により $\log D$ -pH 直線の勾配にほとんど変化がみられないことはさきに示したが、有機相中に抽出される平衡抽出種の組成に変化があるかどうかをさらに具体的に明らかにするために次のような検討を行なった。

25°C におけるこれらの金属の平衡抽出種の組成は著者らがすでに報告⁽³⁾⁽⁴⁾ したとおりである。カルボン酸による 2 価の金属の抽出平衡式およびそのみかけの平衡定数は次式によって表わされる。

$$x M^{2+} + x \left(1 + \frac{m}{2}\right) (R_2H_2)_{org} \rightleftharpoons (MR_2 \cdot m RH)_{x,org} + 2x H^+ \quad (1)$$

$$K_{xm} = \frac{[(MR_2 \cdot m RH)_{x,org}][H^+]^{2x}}{[M^{2+}]^x [R_2H_2]_{org}^{x(1+m/2)}} \quad (2)$$

いま、重合度が x 、溶媒和しているカルボン酸の分子数が m であるような平衡抽出種だけが有機相中に存在してい

ると仮定すると、有機相中の金属濃度は式(2)から次式のように導かれる。

$$C_{MO} = x[(MR_2 \cdot m RH)_{x,org}] = x K_{xm} \cdot C_{MW}^x [R_2H_2]_{org}^{x(1+m/2)} \cdot [H^+]^{-2x} \cdot \beta_M^x \quad (3)$$

式(3)における β_M は水相中での金属錯体の生成を考慮した係数である。式(3)より次式が得られる。

$$\log C_{MO} = x(\log C_{MW} + 2 \text{pH} - \log \beta_M) + \log x K_{xm} + x \left(1 + \frac{m}{2}\right) \log [R_2H_2]_{org} \quad (4)$$

本研究では金属濃度に対して抽出剤濃度をじゅうぶん高く保っているため、抽出反応によって抽出剤濃度 $[R_2H_2]_{org}$ はほとんど変化せず、一定とみなすことができる。したがって、式(4)に従って $\log C_{MO}$ を $(\log C_{MW} + 2 \text{pH} - \log \beta_M)$ に対してプロットすると、その直線の勾配から各温度における平衡抽出種の重合度を求めることができる。

上述の方法で Cu の抽出実験結果を整理して、Fig. 5 に示す結果を得た。ただし、水相中での金属錯体の生成は無視できるほどわずかであると考えられるので $\beta_M = 1$ としている。Fig. 5 の直線の勾配は 10, 25, 40 および 60°C のいずれの温度においてもほぼ 2.0 であり、これより本研究の温度範囲では Cu の平衡抽出種は 2 量体として存在していることがわかる。各温度における Cu の平衡抽出種の可視および近紫外吸収スペクトルは Fig. 6 に示すようである。いずれの温度の吸収スペクトルにも Cu の 2 量体種

Fig. 5 Determination of degree of polymerization at various temperatures in the extraction of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ into Versatic Acid 911. Fig. 6 Absorption spectra of equilibrated organic phase in the extraction of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

の特徴的吸収である 375 nm 付近⁽¹²⁾⁽¹³⁾の shoulder が認められる。

Cu の平衡抽出種について $x=2$ と決定されたので式(4)はさらに次のように表わすことができる。

$$\log D - 4 \text{ pH} - \log C_{\text{MW}}$$

$$= \log 2 K_{2m} + 2 \left(1 + \frac{m}{2}\right) \log [R_2H_2]_{\text{org}} \quad (5)$$

そこで、各温度における Cu の平衡抽出種の組成およびみかけの平衡定数を決定するために、式(5)に従って実験結果をプロットし Fig. 7 に示す結果を得た。図から明らかに、いずれの温度においても $(\log D - 4 \text{ pH} - \log C_{\text{MW}})$ と $\log [R_2H_2]_{\text{org}}$ との間には直線関係が得られその勾配はほぼ 3 である。したがって、平衡抽出種に溶媒和しているカルボン酸の分子数として $m=1$ が得られ、Cu の平衡抽出種は温度により変化することなく $(CuR_2 \cdot RH)_2$ であることが確認された。また、図の $\log [R_2H_2]_{\text{org}}=0$ における切片の値から各温度における抽出反応のみかけの平衡定数が決定できる。各温度におけるみかけの平衡定数は Table 1 に示すようである。

Fig. 7 Determination of equilibrium constant at various temperatures in Versatic Acid 911-Cu(NO₃)₂ system.

Table 1 Extracted species and the equilibrium constant in the extraction of Cu at various temperatures.

Temperature (°C)	Log K	Extracted species
10	-12.32	$(CuR_2 \cdot RH)_2$
25	-12.02	
40	-11.70	
60	-11.06	

Fig. 8 は Ni の抽出実験結果を式(4)に従って表わしたものである。Fig. 8 から Ni の平衡抽出種は各温度において単量体と 2 量体が存在し、温度の変化による重合度の変化はみられない。2 つの異なる組成の平衡抽出種が存在する場合には前報⁽³⁾⁽⁴⁾で述べたように curve-fitting 法により精度よくその組成およびみかけの平衡定数を決定でき

Fig. 8 Determination of degree of polymerization at various temperatures in the extraction of Ni(NO₃)₂ into Versatic Acid 911.

る。しかしながら、有機相中の金属濃度がおよそ $2.4 \times 10^{-4} M$ 以上(本研究では抽出率 4.8%)では平衡抽出種は 2 量体として存在しており、2 量体を生成する抽出反応が支配的であるとみなすことができる。そこで、この 2 量体の組成およびみかけの平衡定数の温度による変化について検討を加えた。平衡抽出種として 2 量体のみが生成する条件のもとでは式(5)を用いることができる。式(5)に従って整理した結果を Fig. 9 に示す。この図から 2 量体として存在する平衡抽出種の組成は $(NiR_2 \cdot 2RH)_2$ であり、温度による組成の変化は認められない。各温度におけるみかけの平衡定数を求め Table 2 に示した。

Fig. 9 Determination of equilibrium constant at various temperatures in Versatic Acid 911-Ni(NO₃)₂ system.

Fig. 10 は同様に Co の抽出実験結果を式(4)に従って表わしたものである。Co の平衡抽出種は 25°C 以下では単量体と 2 量体として存在するが、40°C 以上の温度では有機相中の金属濃度が極めて低い場合にも 2 量体として存在すると考えられる。そこで、Ni の場合と同様に 2 量体を生成する抽出反応を中心に検討し、温度による平衡抽出

Table 2 Extracted species and the equilibrium constant in the extraction of Ni at various temperatures.

Temperature (°C)	Log K	Extracted species
10	-20.90	$(\text{NiR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$
25	-20.15	
40	-19.70	
60	-19.20	

Table 3 Extracted species and the equilibrium constant in the extraction of Co at various temperatures.

Temperature (°C)	Log K	Extracted species
10	-21.93	$(\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$
25	-21.04	
40	-20.43	
60	-19.71

Fig. 10 Determination of degree of polymerization at various temperatures in the extraction of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ into Versatic Acid 911.

種の組成およびみかけの平衡定数の変化を調べ Fig. 11 に示す結果を得た。図から明らかなように、2 量体として存在する平衡抽出種は温度により変化は認められず、 $(\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$ である。また Co の各温度におけるみかけの平衡定数を Table 3 に示す。

Fig. 11 Determination of equilibrium constant at various temperatures in Versatic Acid 911- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ system.

3. みかけの平衡定数, $\text{pH}_{0.5}$ および反応熱に関する検討

Cu, Ni および Co の抽出反応のみかけの平衡定数が 10,

25, 40 および 60°C の各温度においてそれぞれ決定されたので、これらの値を用いて抽出反応熱を求めることができる。

Van't Hoff によれば、反応熱 ΔH , 平衡定数 K , 絶対温度 T の間には次式が成立する。

$$d \ln K / d T = -\Delta H / RT^2 \quad (6)$$

式(6)に従って $1/T$ に対して $\log K$ をプロットした結果は Cu, Ni および Co についてそれぞれ Fig. 12~14 に示すようである。これらの直線の勾配から抽出反応熱 ΔH が決定された。 $\log K$ と $1/T$ との関係式および抽出反応熱の値は Table 4 に示すとおりである。これらの抽出反応熱の値および先に述べた温度上昇による平衡分配比の増加から、Versatic Acid 911 による Cu, Ni, Co および Mn の抽出反応はいずれも吸熱反応であることがわかる。

また、Fig. 12 から 14 には 50% 抽出時の pH である $\text{pH}_{0.5}$ の値と $1/T$ との関係をも示してある。図から明ら

Fig. 12 Relationship between $\log K$ and $1/T$, and between $\text{pH}_{0.5}$ and $1/T$ of Cu extraction.

Fig. 13 Relationship between $\log K$ and $1/T$, and between $\text{pH}_{0.5}$ and $1/T$ of Ni extraction.

Fig.14 Relationship between $\log K$ and $1/T$, and between $pH_{0.5}$ and $1/T$ of Co extraction.

Table 4 $\log K$, $pH_{0.5}$ and the heat of extraction.

Metal	$\log K$	$pH_{0.5}$	ΔH (kcal/mol)
Cu	$\log K = -4.09 - 2.35 \times 10^3 T^{-1}$	$pH_{0.5} = 1.58 + 6.72 \times 10^2 T^{-1}$	10.8
Ni	$\log K = -9.64 - 3.16 \times 10^3 T^{-1}$	$pH_{0.5} = 2.87 + 9.49 \times 10^2 T^{-1}$	14.5
Co	$\log K = -7.22 - 4.14 \times 10^3 T^{-1}$	$pH_{0.5} = 2.65 + 1.06 \times 10^3 T^{-1}$	18.9

のように $pH_{0.5}$ は $1/T$ と直線関係を示すことが認められ、したがって $pH_{0.5}$ と $1/T$ の間には次式が成り立つ。

$$pH_{0.5} = a + b T^{-1} \quad (a, b: \text{定数}) \quad (7)$$

定数 a, b の値は Table 4 に示すとおりである。

IV. 結 言

本研究では金属の抽出平衡に及ぼす温度の影響について解明するために、抽出剤として Versatic Acid 911 を、また金属イオンには Cu, Ni, Co および Mn を選び、抽出温度を 10, 25, 40 および 60°C に変化させて抽出実験を行ない、これらの金属の抽出反応に及ぼす温度の影響について検討を加えた。

得られた結果は次のように要約される。

(1) キレート抽出剤系で知られている現象とは逆に、抽出温度が上昇すると金属の平衡分配比は増加する。

(2) 有機相中に生成した平衡抽出種の重合度および組成の温度変化について検討した結果、Cu および Ni の平衡抽出種の重合度および組成は変化せず、それぞれ $(CuR_2 \cdot RH)_2$ および $(NiR_2 \cdot 2RH)_2$ で示すことができる。一方、Co の平衡抽出種の組成は 25°C 以下では前報で明らかにした

Co の平衡抽出種と同一であるが、40°C 以上では 2 量体 $(CoR_2 \cdot 2RH)_2$ のみが存在する。また、Mn は 40°C 以上の温度では著しく酸化をうけ水溶液中に難溶性の $MnO(OH)$ を形成した。これは窒素ガスを流し酸素を除去して実験を行なうことにより防ぐことができた。

(3) 温度上昇により金属の平衡分配比が増加することおよびこれらの金属の抽出反応熱から Versatic Acid 911 による金属の抽出はいずれも吸熱反応で、それらの反応熱は Cu, Ni および Co についてそれぞれ 10.8, 14.5 および 18.9 kcal/mol であった。

(4) $pH_{0.5}$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の間には次の直線関係が成立する。 $pH_{0.5} = a + b T^{-1}$ (a, b : 定数)

文 献

- (1) 芝田隼次, 堀内 正, 伊与木茂樹, 西村山治: 金属学会誌, **38**(1974), 316.
- (2) 芝田隼次, 西村山治: 金属学会誌, **38**(1974), 323.
- (3) 芝田隼次, 泉谷正和, 桑原博貴, 西村山治: 金属学会誌, **38**(1974), 847.
- (4) 芝田隼次, 西村山治: 金属学会誌, **39**(1975), 206.
- (5) A.K.De and U.S.Roy: Sepn. Sci., **6**(1971), 443.
- (6) A.W.Fletcher, D.S.Flett and J.C.Wilson: Trans.Inst.Min.Metall., **73**(1964), 765.
- (7) A.W.Fletcher, D.S.Flett, J.L.Pegler, D.P.Pepworth and J.C.Wilson: *Advances in Extractive Metallurgy*, Inst. Min. Metall., London, (1968), 688.
- (8) F.F.Dyer and G.K.Schweitzer: *Analyt.Chim.Acta*, **23**(1960), 1.
- (9) H.E.Hellwege and G.K.Schweitzer: *Analyt.Chim.Acta*, **28**(1963), 236.
- (10) H.Mabuchi and I.Okada: Bull.Chem.Soc.Japan, **38**(1965), 1478.
- (11) I.Fidelis: *Int.Conf.on Solvent Extraction*, The Hague, (1971), 1004.
- (12) A.W.Fletcher and D.S.Flett: *J.Appl.Chem.*, **14**(1964), 250.
- (13) I.Kojima, J.Fukuta and M.Tanaka: *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **31**(1969), 1815.