日本金属学会誌 第 47 巻 第 4 号 (1983) 301-307

Versatic Acid 10 による塩化ナトリウム水溶液からの Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の抽出特性

佐貫須美子* 位 崎 敏 男* 真 嶋 宏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 4 (1983), pp. 301-307

Extraction of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from Sodium Chloride Solutions
with Versatic Acid 10

Sumiko Sanuki*, Toshio Izaki* and Hiroshi Majima**

The role of sodium chloride in the extraction of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} with Versatic Acid 10 from aqueous sodium chloride solution was studied. The extracted species of these metal ions from their sodium chloride solutions were found to be the same with those extracted from perchlorate or nitrate solutions. The plots of $\log D$ versus pH for Pb^{2+} and Zn^{2+} extraction simply shift towards a higher pH side with the increase in sodium chloride concentrations, while those for Cu^{2+} extraction exhibit the maximum pH values at a certain sodium chloride concentration. The extraction curves still show a considerably big deviation, after removing the effect of the formation of chloro-complexes of these metal ions. This suggests that the other factors except complex formation affect the extraction reactions.

The salting-out effect due to the presense of sodium chloride in an aqueous phase was examined to explain such a big deviation. The pH values at 50% extraction experimentally determined for these metal ions coincide well with those calculated by using the pH values at 50% extraction determined for the extraction of these metal ions from aqueous perchlorate or nitrate solutions and respective by-reaction coefficients, although a slight deviation is observed for Pb^{2+} extraction.

Based on the findings obtained by the fundamental study mentioned above, the separation of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from a mixed solution of these metal ions containing sodium chloride was studied. It was found that the separation of Pb^{2+} from Cu^{2+} became easier by adding sodium chloride to an aqueous phase.

(Received September 22, 1982)

Keywords: solvent extraction, Versatic Acid 10, plumbite ion, cupric ion, zinc ion,
sodium chloride solution, masking effect, salting-out effect, separation

I. 緒 言

著者らはさきに硝酸塩水溶液からの Versatic Acid 10 による Pb^{2+} の抽出反応について研究し、錯体の生成を伴わない過塩素酸水溶液からの抽出平衡定数ならびにニトロ錯体の生成定数を用いることにより、その抽出挙動をかなりよい精度で推定できることを明らかにした⁽¹⁾。

たとえばクロロ錯体のようにニトロ錯体よりは強い錯体として金属錯イオンが存在するような水溶液からの抽出に対しても、これと同様の取り扱いができるか否かを知ることが興味深いことであるとともに重要である。 Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} は塩化物水溶液中ではいずれもクロロ錯体を生成し、とくに Pb^{2+} のクロロ錯体の生成定数は大きく、このことが本来難溶性塩をつくり易い鉛の水溶液中へ

の溶解を著しく増大させる原因となっている。一般に水相中における金属錯体の生成は、溶媒抽出反応における金属の抽出を阻害することが知られているが、このような系に対しても前報と同様の取扱いにより抽出平衡を推測しうるか否かを知ることは重要である。 Pb^{2+} クロロ錯体の生成定数は、 Cu^{2+} クロロ錯体のそれに比して著しく大きいことが知られており、硝酸塩水溶液に対して Versatic Acid 10 を抽出剤として用いる反応では分離が困難である Pb^{2+} と Cu^{2+} の分離性は、塩化物水溶液中では大きく改善されるものと推察される。

これに関し、芝田ら⁽²⁾は Versatic Acid 911 による Cd^{2+} と Zn^{2+} の抽出分離に及ぼす硫酸イオンならびに塩素イオンの影響について検討し、塩素イオン存在下で分離が容易になることを明らかにしている。Verhaeghe⁽³⁾は Zn^{2+} と

* 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

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

Cd^{2+} の分離係数に及ぼす塩素イオンの影響について検討し、抽出剤としてナフテン酸を用いた場合には分離係数は塩素イオン濃度の増加につれて連続的に増大するのに対し、Versatic Acid 911 を用いた場合の分離係数-塩素イオン濃度曲線には NaCl 濃度 $2\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で極大値がみられることを見出しているが、その理由については不明であると述べており、水相中の塩化ナトリウムの作用機構の解明が期待される。

本研究は Versatic Acid 10 による塩化ナトリウム水溶液中の Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の抽出平衡を、錯体形成能が最も低い水溶液として知られる過塩素酸塩水溶液系で決定したこれらの金属イオンの抽出平衡定数と、クロロ錯体の平衡定数ならびに水相のイオン強度を用いて説明することを試みるとともに、塩化物水溶液中のそれらの金属の分離性について検討したものである。

II. 実験方法

本研究で用いた実験方法は基本的には前報⁽¹⁾と同じであるので詳細については省略し、概略のみを述べる。

供試水相の調製には PbCl_2 , CuCl_2 および ZnCl_2 の特級試薬を精製することなく、脱イオン純水に溶解し、 Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} 濃度を $5\times 10^{-3}\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ とした。また Cl^- 濃度は塩化ナトリウムで $5\times 10^{-1}\sim 3\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ に調製した。一方抽出剤としては Versatic Acid 10 の $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ベンゼン溶液を使用した。抽出実験は共栓付沈殿管に水溶液ならびに抽出液をそれぞれ 15 cm^3 入れ、それに適当な濃度に調製した NaOH 水溶液 0.1 cm^3 を加え、 298 K で抽出反応を行なわせ、平衡に到達した後、平衡 pH 値を測定するとともに平衡金属イオン濃度を原子吸光分析法により定量した。

また塩化ナトリウム水溶液中の Cl^- イオンの活量測定には、塩素イオン選択性電極ならびにイオンメータを使用した。この測定は液間起電力を含んだ起電力測定法であり、起電力測定値から Henderson 式⁽⁴⁾を用いて算出した液間起電力を差し引いて活量値を算出した⁽⁵⁾。

III. 実験結果および考察

Fig.1~Fig.3 はそれぞれ Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の抽出平衡を $\log D$ -pH プロットしたものである。Fig.1 に明らかなように Pb^{2+} の抽出平衡下では水相中の NaCl 濃度の増加に伴って $\log D$ -pH プロットは高 pH 側に移動する。Fig.2 は Cu^{2+} の抽出平衡を示したもので、 Pb^{2+} の場合と異なり NaCl 濃度 $5\times 10^{-1}\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の条件下では抽出平衡線は塩化ナトリウム無添加の場合のそれに比較して高 pH 側に移行する。しかしさらに NaCl 濃度を増大すると抽出平衡線は逆に低 pH 側に平行移動するようになる。 Zn^{2+} の $\log D$ -pH 曲線は Fig.3 に示すように Pb^{2+} の場合と同様、 NaCl 濃度の増加に伴って高 pH 側に平行移動する。

いま抽出反応機構が錯体生成を伴わない系と同様であるが、塩化物水溶液中の金属の Versatic Acid 10 による抽出挙動の違いが錯体生成によるマスキング作用のみで説明できるのであれば、抽出平衡定数ならびに錯体生成定数が

Fig.1 Extraction of Pb^{2+} with Versatic Acid 10 at different concentrations of sodium chloride.

Fig.2 Extraction of Cu^{2+} with Versatic Acid 10 at different concentrations of sodium chloride.

Fig.3 Extraction of Zn^{2+} with Versatic Acid 10 at different concentrations of sodium chloride.

Table 1 Extracted species of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} with Versatic Acid 10 and equilibrium constants of the extraction reactions.

$\text{M}(\text{ClO}_4)_2$	Extracted species	Equilibrium constant ($K_{x,m}$)	Medium	Reference
$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{PbR}_2 \cdot 2\text{RH}$	8.37×10^{-8}	0.1 (NaClO ₄)	(7)
	$\text{PbR}_2 \cdot 4\text{RH}$	6.51×10^{-8}		
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{CuR}_2 \cdot \text{RH})_2$	3.04×10^{-13}	0.1 (NaClO ₄)	(8)
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{ZnR}_2 \cdot 4\text{RH}$	1.51×10^{-11}	0.1 (NaClO ₄)	(9)
	$(\text{ZnR}_2)_2$	5.12×10^{-20}		

Table 2 Stability constants of chloro-complexes of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} .

M^{n+}	Medium	* Method	Temp.	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Pb^{2+}	0 corr	Pol	298	1.10	2.26	1.86	0.81
Cu^{2+}	0 corr	Sp	298	0.05	—	—	—
Zn^{2+}	0 corr	aix	rt**	-0.5	-1.0	0	-1.0

* Method Pol: Polarography
Sp: Spectrophotometry
aix: Anion exchange

** rt: room temperature

既知であれば、それらのデータをもとに計算によって抽出挙動を推測することができるはずである。このような方法はある系に対してはすでに適用されているものである⁽⁶⁾。

Table 1 には著者らによって本研究とは別に決定され、本研究における計算に用いた Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の抽出反応の平衡定数の値を示す。また **Table 2** にイオン強度 0 に補正したクロロ錯体の安定度定数を示す。本実験はイオン強度 $1 \times 10^{-1} \sim 3$ の条件下で行なったので、抽出挙動の推測計算にはクロロ錯体の安定度定数としてイオン強度 0 の補外値を用い、クロロイオン濃度ではなく活量の実測値を用いてクロロ錯体生成によるマスキング作用を評価した。

一般に二価金属イオンの抽出平衡は次式で示される。

$$K_{x,m} = [(\text{MR}_2 \cdot m\text{RH})_x]_0 [\text{H}^+]^{2x} / [\text{M}^{2+}]^x [\text{R}_2\text{H}_2]_0^{x(1+(m/2))} \quad (2)$$

今、有機相中に抽出された金属濃度を $C_{\text{M},o}$ で、水相中に残存するそれを $C_{\text{M},w}$ で表わし、 α_{M} で副反応係数を示すものとすれば平衡分配比 D は式 (3) で与えられる。

$$D = C_{\text{M},o} / C_{\text{M},w} = \{x[\text{MR}_2 \cdot m\text{RH}]_{x,o}\} / C_{\text{M},w} \\ = \{x[\text{MR}_2 \cdot m\text{RH}]_{x,o}\} / [\text{M}^{2+}] \alpha_{\text{M}} \\ = \{x[\text{MR}_2 \cdot m\text{RH}]_{x,o}\} / [\text{M}^{2+}] \left(1 + \sum_{n=1}^n \beta_n a_{\text{Cl}^-}^n\right) \quad (3)$$

ただし β_n はクロロ錯体の安定度定数であり、 M^{2+} イオン濃度および水相中の pH から考えて M^{2+} のヒドロオクソ錯体の生成は考慮に入れる必要はない。 a_{Cl^-} はクロロイオン活量を示す。式 (1) ~ (3) より

$$\log C_{\text{M},o} = \log (xK_{x,m}) + x(\log C_{\text{M},w} + 2\text{pH} - \log \alpha_{\text{M}}) \\ + x(1 + (m/2)) \log [\text{R}_2\text{H}_2]_0 \quad (4)$$

式 (3) にもとづいて、塩化ナトリウム添加水溶液からの、Versatic Acid 10 による抽出種の重合度について検討を行った。その結果を Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} についてそれぞれ **Fig. 4**, **Fig. 5** および **Fig. 6** に示す。

Fig. 4 は Pb^{2+} を塩化ナトリウム水溶液から Versatic Acid 10 で抽出した場合の $\log C_{\text{M},o}$ を $\log C_{\text{M},w} + 2\text{pH} - \log \alpha_{\text{M}}$ に対してプロットしたものである。図中の破線はクロロ錯イオンの生成がなく、しかも水相中のイオン強度を 0.1 と仮定した場合の計算値を示したものである。今仮りに抽出挙動が錯体生成によるマスキング作用のみで評価できるものであれば、塩化ナトリウム濃度にかかわらず、これらのプロットは一つの直線上に重なるはずである。しかし図から明らかなようにいずれの塩化ナトリウム濃度の場合も勾配は計算値とほぼ同一であるが、NaCl 濃度 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で最も大きく計算値から左に移行し、さらに NaCl 濃度が増大すると計算値からのずれは小さくなる傾向が見られる。

Fig. 5 は Cu^{2+} の場合で、 Pb^{2+} の場合と同様、勾配は NaCl の添加によってほとんど変化しないが計算値からの

Fig. 4 Plots of $\log C_{\text{M},o}$ vs $(\log C_{\text{M},w} + 2\text{pH} - \log \alpha_{\text{M}})$ for the extraction of Pb^{2+} from aqueous sodium chloride solutions with Versatic Acid 10.

Fig. 5 Plots of $\log C_{M,o}$ vs $(\log C_{M,w} + 2\text{pH} - \log \alpha_M)$ for the extraction of Cu^{2+} from aqueous sodium chloride solutions with Versatic Acid 10.

Fig. 6 Plots of $\log C_{M,o}$ vs $(\log C_{M,w} + 2\text{pH} - \log \alpha_M)$ for the extraction of Zn^{2+} from aqueous sodium chloride solutions with Versatic Acid 10.

ずれの程度は Pb^{2+} の場合よりも大である。

Fig. 6 は Zn^{2+} の場合で、 Pb^{2+} および Cu^{2+} の場合と同様、勾配には本質的な変化は認められず、また計算値からのずれは Cu^{2+} の場合のずれとはほぼ同程度である。

これらの図にみられる計算線からのずれの原因としては塩化ナトリウムの塩析効果あるいは用いた錯体生成定数の値が適切でなかったためと考えられるが、いずれの場合も直線または曲線の勾配が計算値とはほぼ同一であり、このことは塩化ナトリウム溶液から抽出した抽出種の重合度は過塩素酸ナトリウム水溶液からの抽出種のそれと変わっていないことを示唆する。

一方これらの金属を含む有機相を硝酸で逆抽出した水溶液中に Cl^- が含有されないこと、ならびに NaCl 水溶液から抽出した有機相中の Cu^{2+} の Versatic Acid 10 塩の吸収スペクトルがクロロイオンを含まない条件下のそれと完全に一致することを併せ考えると、塩化ナトリウム水溶液からの抽出では、いずれの金属についても、それらのクロロ錯体が有機相中に抽出されることなく、抽出反応は錯化剤を含まない水溶液からのそれと同じであると推定される。

そこで抽出反応に及ぼす錯体生成反応の影響ならびに塩析効果の詳細な検討を行った。

式 (3) より

$$\log D = \log (xK_{x,m}) + (x-1) \log C_{M,w} + x(1 + (m/2)) \log [R_2H_2]_o + 2x\text{pH} - x \log \alpha_M \quad (5)$$

が導かれる。

いま $\log D=0$ のときの抽出 pH 値を $\text{pH}_{0.5}$ でまた水相中でクロロ錯体形成のない場合の半抽出 pH 値を $\text{pH}_{0.5}^o$ で表わすものとすれば式 (5) は次のように書き換えられる。

$$\text{pH}_{0.5} = -\frac{1}{2x} \log (xK_{x,m}) - \frac{x-1}{2x} \log \frac{C_t}{2} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{m}{2}\right) \log [R_2H_2]_o + \frac{1}{2} \log \alpha_M \quad (6)$$

$$\text{pH}_{0.5}^o = -\frac{1}{2x} \log (xK_{x,m}) - \frac{x-1}{2x} \log \frac{C_t}{2} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{m}{2}\right) \log [R_2H_2]_o \quad (7)$$

本研究では、すでに述べたように塩化ナトリウム水溶液からの抽出反応は錯化剤を含まない水溶液からのそれと同一であり、Versatic Acid 10 濃度は M^{2+} イオン濃度と比べて遙かに大きくとってあるため、これも水相の塩化ナトリウム濃度に左右されず一定と考えてよい。さらに本実験条件下では二価金属イオンの全濃度 C_t は一定である。したがって式 (6) および式 (7) より

$$\text{pH}_{0.5} = \text{pH}_{0.5}^o + \frac{1}{2} \log \alpha_M \quad (8)$$

の関係式が導かれる。

α_M の値は Table 2 に示した文献値から算出した値を用いることにし、塩化ナトリウムと比較的水和数が近く、塩析効果が同程度と思われる系で $\text{pH}_{0.5}^o$ を実験的に求めれば式 (8) より $\text{pH}_{0.5}$ を計算できる。このようにして求めた計算値を測定値と比較することにより、Versatic Acid 10 を抽出剤とする溶媒抽出における水相中の塩化ナトリウムの塩析効果の検討を行った。

そこで、クロロ錯体生成反応をとまわず、しかも塩析効果を評価しうる系として Cu^{2+} および Zn^{2+} については硝酸ナトリウムを添加してイオン強度を調製し、 Pb^{2+} については過塩素酸ナトリウムを用いてイオン強度を調製[†]し、

† Pb^{2+} の場合は硝酸ナトリウム溶液中ではニトロ錯体の生成を伴うため過塩素酸ナトリウムを添加してイオン強度を調製した。なお高濃度の過塩素酸ナトリウム溶液中での pH 測定は $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KNO}_3$ の塩橋を用いて行った。

Fig.7 Dependence of $\text{pH}_{0.5}$ upon ionic strength of aqueous phase.

それぞれの液について抽出反応を行い $\text{pH}_{0.5}$ 値を決定した。測定結果を Fig.7 に示す。

この図に明らかなようにクロロ錯体形成を伴わない場合の半抽出 pH 値はいずれの金属イオンの場合もイオン強度 0.3 近傍において極大値を示すように変化し、金属イオンの差違によって $\text{pH}_{0.5}$ -イオン強度曲線は縦軸方向に平行移動したような挙動を示す。これは水相中の NaNO_3 および NaClO_4 の塩析効果によるものであり、本研究でとりあげた金属イオンについては、いずれのイオン強度においても抽出されやすさは Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の順になっており、 Pb^{2+} と Cu^{2+} は比較的近い $\text{pH}_{0.5}$ 値を示すのに対し、 Zn^{2+} のそれは 1.7 pH 単位ほど大きい値を示している。

このようにして求めた $\text{pH}_{0.5}$ と副反応定数 α_M を用いて Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の抽出反応の $\text{pH}_{0.5}$ を計算し、それぞれ Fig.8, Fig.9 および Fig.10 に点線で示した。これらの図には○印で $\text{pH}_{0.5}$ の実測値を併せ示した。図から明らかなようにいずれの場合も、実測値は計算値とよい一致を示す。すなわちマスキング作用のみを考慮しただけでは Fig.5 および Fig.6 に示した Cu^{2+} および Zn^{2+} のように実測値と計算値が大きく背違っていた場合でも NaNO_3 あるいは NaClO_4 による塩析効果を本系に適用することにより Fig.9 および Fig.10 に図示したようによい一致を示すことから、塩化ナトリウム溶液の塩析効果は過塩素酸ナトリウムおよび硝酸ナトリウムのそれと同程度であり、Versatic Acid 10 によるこれら金属の抽出反応はマスキング作用と塩析効果で説明しうると考えてよからう。著者らの研究によればニトロ錯体を形成する水溶液からの Pb^{2+} の抽出反応においてはマスキング効果が支配的であったが、クロロ錯体形成を伴う本研究においても Pb^{2+} の場合には、その抽出特性に及ぼす塩析効果の寄与する割合

Fig.8 Correlation between $\text{pH}_{0.5}$ experimentally determined and $\text{pH}_{0.5}$ calculated for the extraction of Pb^{2+} with Versatic Acid 10.

Fig.9 Correlation between $\text{pH}_{0.5}$ experimentally determined and $\text{pH}_{0.5}$ calculated for the extraction of Cu^{2+} with Versatic Acid 10.

Fig.10 Correlation between $\text{pH}_{0.5}$ experimentally determined and $\text{pH}_{0.5}$ calculated for the extraction of Zn^{2+} with Versatic Acid 10.

が Cu^{2+} や Zn^{2+} の場合に比較して小さいことは例外ではない。しかし塩析効果を考慮することにより、計算値と実測値の一致がよくなることは、Fig.4 および Fig.8 を比較

すれば明らかである。Fig.8における実測値と計算値のずれが Fig.9 および Fig.10 にみられる Cu^{2+} および Zn^{2+} のそれより大であることの原因としては、Table 2 に示した Pb^{2+} クロロ錯体の安定度定数はイオン強度 1 以下で測定して求めた値をイオン強度 0 に補正して求めたものであり⁽¹¹⁾、本研究のように塩化ナトリウム濃度が $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ までの高濃度水溶液中では β_4 および β_5 の生成も無視しないことから考えて、 Pb^{2+} の場合に用いた副反応係数 α_M が適当でなかったことが考えられる。ここでは省略したが、イオン強度 4.0 で測定した $\beta_1 \sim \beta_5$ のクロロ錯体生成定数⁽¹⁰⁾を用いると計算線と実測線はかなりよく一致する。

以上述べたように Versatic Acid 10 による塩化ナトリウム水溶液からの Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の抽出はクロロ錯体生成によるマスキング効果と塩化ナトリウムの存在による自由水の量の変化にともなう塩析効果でほぼ説明しうると考えられる。しかし後者については添加する塩の種類によっても影響をうけるはずであり、定量的にはさらに今後検討を要する点である。

一方、 Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の Versatic Acid 10 による抽出特性は水相中に含有される塩化ナトリウムに起因したクロロ錯体の生成ならびに塩析効果によって説明できるが、その程度は金属イオンの種類と塩化ナトリウムの濃度により大きく異なり、このような抽出特性を利用すれば、たとえば過塩素酸塩溶液や硝酸塩溶液では分離が困難である Pb^{2+} と Cu^{2+} を効果的に分離することも可能と考えられる。

そこで本研究では塩化ナトリウムを含有する Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の混合溶液から、それぞれの金属イオンを分離抽出する可能性について検討した。

Fig.11 は抽出反応の半抽出 pH 値すなわち $\text{pH}_{0.5}$ の測定値を a_{Cl^-} に対してプロットしたものである。図から明らかに a_{Cl^-} の低い領域、いかえると塩化ナトリウム濃度の低い場合には、 Pb^{2+} と Cu^{2+} の分離は塩化ナトリウム添加量の増大に伴い容易になるが、その反面 Pb^{2+} と Zn^{2+} の $\text{pH}_{0.5}$ は接近し分離が困難になることが予測される。したがって適当に塩化ナトリウム濃度を選ぶことにより Cu^{2+} , Pb^{2+} および Zn^{2+} を相互に分離しうることがある。

そこで Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} をそれぞれ $5 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 含み、塩化ナトリウム濃度を 1 または $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に調節した混合水溶液を供試液として抽出実験を行った。実験結果を $\log D$ -pH プロットとして **Fig.12** に示す。水相の全 pH 領域にわたって測定点はあるが、測定精度を考慮して各金属イオンの抽出率が極端に低いか、または高い測定点については図から省いた。 Cu^{2+} および Zn^{2+} の分配比は塩化ナトリウム濃度を $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ から $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に変化してもほとんど変化しないのに対し、 Pb^{2+} のそれはかなり大きく変化し、 $\text{pH}_{0.5}$ 値にして 0.35 程度高 pH 側に移

Fig.11 Effect of a_{Cl^-} on $\text{pH}_{0.5}$ values for the extraction of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} with Versatic Acid 10.

Fig.12 Extraction of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} with Versatic Acid 10 from mixed aqueous solution.

行している。すなわち Pb^{2+} と Cu^{2+} の分離性は水相中への塩化ナトリウムの添加により大きく改善される。その反面、予側されたように Zn^{2+} との分離性は悪くなる。

なお混合溶液からの Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の抽出は水相の全金属イオン濃度に比べて有機相の RH 濃度がはるかに大きい条件下で行われたものであるが、このような条件下での混合溶液からの各金属イオンの抽出は Fig.1~Fig.3 で示した単独溶液系での $\log D$ -pH 曲線と誤差の範囲内で一致する。

IV. 結 言

多くの重金属イオンとクロロ錯体を形成する濃厚塩化ナトリウム水溶液からの Versatic Acid 10 による重金属イオンの抽出特性に及ぼす塩析効果についての知見を得るため、 Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の塩化ナトリウム水溶液からの抽出反応について研究を行った。得られた主な結果は次の通りである。

Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} のいずれの抽出種も水相中の塩化ナトリウムの存在によっては左右されないが, その抽出特性は大きく影響を受ける. すなわち Pb^{2+} および Zn^{2+} の $\log D$ -pH プロットは NaCl 濃度の増大とともに高 pH 側へ移行するのに対し, Cu^{2+} では NaCl 濃度の増大につれ高 pH 側へずれるが, さらに NaCl 濃度を増すと低 pH 側へ移行するようになる. これら金属イオンのクロロ錯体形成反応による影響を取り除いて整理し直すと, Pb^{2+} の抽出曲線は比較的よい一致を示すようになるのに対し, Cu^{2+} および Zn^{2+} のそれは大きい差違を示し, 錯形成以外の要因が大きく働くことを示唆する. 各 NaCl 濃度における抽出の半 pH 値の実測値をクロロイオンの活量に対してプロットし, NaCl と比較的水和数の近い過塩素酸ナトリウムおよび硝酸ナトリウムを用いてイオン強度を調製した水相からのこれら金属の半抽出 pH 値と副反応係数から算出した半抽出 pH 値の計算値を比較すると, これらの間にはよい一致がみられることから他の要因としては塩析効果を考えればよいことを明らかにした. これは自由水量の変化という観点から今後の検討を要する.

これらの実験結果にもとづき, Versatic Acid 10 による塩化ナトリウムを含む Pb^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} の混合水溶

液からの抽出分離について研究し, たとえば硝酸塩水溶液からは分離が困難な Pb^{2+} と Cu^{2+} の分離性が塩化ナトリウムの存在により大きく改善されることを明らかにした.

文 献

- (1) 佐貫須美子, 嶋谷宏光, 位崎敏男: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1295.
- (2) 芝田隼次, 西村山治: 日本金属学会誌, **38** (1974), 323.
- (3) M. Verhaege: Hydrometallurgy, **1** (1975), 97.
- (4) K.J. Vetter: *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, (1967), 46.
- (5) 栗倉泰弘, 光田 秀, 真嶋 宏: 電気化学および工業物理化学, **50** (1982), 494.
- (6) A.W. Ashbrook: J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 1721.
- (7) 佐貫須美子, 安川豊司, 位崎敏男: 日本金属学会誌, **42** (1978), 1007.
- (8) 佐貫須美子, 位崎敏男, 真嶋 宏: 発表予定.
- (9) 佐貫須美子, 位崎敏男, 真嶋 宏: 日本金属学会誌, **46** (1982), 591.
- (10) L.G. Sillen and A.E. Martell: *Stability Constants*, The Chem. Soc., London, (1964).
- (11) P. Papoff, L. Riccoboni and M. Caliumi: Gazzeta, **85** (1955), 69.