論文 炭酸ガス加圧下におけるVA10-ケロシン溶液中コバルトの水相への剥離晶析について*

——溶媒抽出法の応用による粉体生成機構の研究——

丸 洋 一¹ 和 瀬 国 臣² 西 村 山 治³

[UDC 66. 061; 669-492]

On the Stripping and Crystallization of Cobalt in the VA10-Kerosene Solution into Water under High Pressure CO₂

—— Study of the mechanism of powder formation by the application of solvent extraction ——

by Yoichi MARU¹, Kuniomi WASE¹ and Sanji NISHIMURA²

1. Faculty of Engineering, Ehime University, Bunkyo-cho, Matsuyama 790
2. Faculty of Engineering, Kansai University

The study was carried out on the mechanism of stripping and crystallization of Co extracted in Versatic Acid 10-kerosene solution by applying high pressure CO₂ and water. At the experimental condition of 25°C, 0.5 mol/l of VA10 concentration and 15 atm CO₂ pressure, the degree of Co stripping was found to decrease slightly from 99.9 to 98.4% with initial concentration of Co in organic phase in its range of 2.56×10^{-3} to 0.109 mol/l. In these runs, any solids were not observed in aqueous phase inside the autoclave after opening it. At more than 0.124 mol/l, there were observed two different appearances of crystallization. In one case (0.124, 0.134 mol/l), organic and aqueous phases were separated each other clearly and the latter contained fine powders, which was probably caused by reducing pressure. In the other one (0.216 mol/l), the content in a vessel showed a mixed state of suspension of organic, aqueous and solid phases, which was supposed to have already occurred under high pressure. The distribution ratio in the stripping runs was found much smaller at the same pH values than in the extraction ones. The thermodynamic equilibrium on Co stripping reaction by CO₂ was calculated using the extraction data and found to represent the actual behaviors of stripping qualitatively. Furthermore, the calculation of ionic product for CoCO₃ revealed that the aqueous phase after stripping was supposed to be under supersaturation throughout the corresponding region of non-crystallization.

KEY WORDS: Solvent Extraction, Versatic Acid, Stripping-Crystallization, CO₂ Application, Cobalt

1. 緒 言

高純度の微粉体製造法の一つとして、溶媒抽出法を応用した液相化学反応が提案されている。なかでも高压の炭酸ガスを用いて金属イオンを炭酸塩¹⁾または塩基性炭酸塩²⁾として回収する方法は操作の安全性に加え、近年その増加が問題になってきている炭酸ガスの利用という観点からも興味ある方法である。

一方、粉体製造の観点からいえば、生成される粉体の形状および粒度特性を管理できる操作条件の決定が重要であるが、剥離晶析過程の機構は明らかとはいえない。

その機構解明のため、本研究ではVersatic Acid 10 (以後VA10と略す) - ケロシンの有機溶液に抽出されたCoを純水と高压炭

酸ガスとにより剥離晶析させる場合を取り上げた。この剥離晶析過程はオートクレーブ中にCoを含むVA10-ケロシン溶液と剥離液としての純水を加え、オートクレーブ中で炭酸ガスを加圧した後、攪拌しながら高压下からサンプリング管より混合溶液と晶析物であるCoCO₃とを回収するものである。著者の1人はすでにこの方法によりCoCO₃粉体を得ており、種々の操作条件下において剥離率および晶析率と時間との関係、また得られた晶析物の種々の粉体特性について報告している¹⁾。さらに著者らが行った予備実験において、炭酸ガス圧力15atm、有機相中VA10濃度0.5mol/l、有機相中初期Co濃度0.109mol/lおよび操作時間30分の条件下では、高压下より大気圧下に混合溶液をサンプリングすることによりCoCO₃粉体が得られ、その晶析率は約22%であったが、他方では高压下のオートクレーブを減圧開放して内部を観察したところ水相中にも有機相中にも晶析物の存在を確認することはできなかった。このような剥離晶析過程では、高压下における有機相と水相との混合された溶液が大気圧下へサンプリングされるが、炭酸ガスの水への溶解度は圧力とともに増加する³⁾から、同一の

* 1990年12月1日受付 1991年6月5日受理

1. 正会員 愛媛大学助教授 工学部材料工学科

2. 正会員 愛媛大学助手 工学部材料工学科

3. 正会員 関西大学教授 工学部化学工学科

キーワード: 溶媒抽出, Versatic Acid, 剥離晶析, 炭酸ガス加圧, コバルト

初期条件にある混合溶液が炭酸ガスと平衡する状態は高圧下と大気圧下とはそれぞれ異なると思われる。

そこで本研究では、高圧炭酸ガスと有機相および水相間の平衡実験をオートクレープで行い、サンプリング操作を行うことなく減圧開放後、オートクレープ内のCoの剝離および晶析状態を検討することとした。また、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用いたCoの抽出平衡実験も行い、その結果を用いて高圧炭酸ガスによる剝離平衡の熱力学的計算を行い、実験結果との比較考察を行った。

2. 実験方法

実験に使用した有機溶液はシェル化学(株)製のVA10をケロシンで希釈しVA10濃度0.5 mol/lとしたものである。VA10はカルボン酸の一種で、その化学式は $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}_2\text{CCOOH}$ ($\text{R}_1+\text{R}_2=\text{C}_7\text{H}_{16}$)であるが、以後 RH ($\text{R}: \text{R}_1\text{R}_2\text{CH}_2\text{CCOO}^-$)と略す。

2.1 抽出実験

抽出実験に用いるCo水溶液として、硝酸コバルト試薬特級品($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を純水に溶解し、Co濃度0.1および0.2 mol/lの溶液を調製した。抽出実験は0.5 mol/lのVA10-ケロシン有機溶液15 mlとpH調整のため6N-NaOH水溶液の所定量とを50 mlの遠沈管に取り、振とう機で300 rpmで5分間振とうした後、所定量の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を加えさらに30分間振とうした。この際NaOH水溶液の所定量と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の所定量との体積の和が15 mlになるようにした。この操作により溶液が抽出平衡に達していることは予備実験により確かめてある。その後遠心分離機にて2,500 rpmで15分間分離し、水相および有機相からサンプリングを行いCo濃度測定に供するとともに水相のpHも測定した。Coの分析は原子吸光光度法により行った。

2.2 炭酸ガスによる剝離実験

ケロシン希釈するVA10の濃度は剝離晶析操作(サンプリング)の場合と同じ値0.5 mol/lを採用した。Coを含む有機溶液は次のようにして調製した。ケロシンで希釈した有機溶液250 mlと適量の6N-NaOH水溶液とを分液ロートに入れ、振とう機により300 rpmで10分間振とうする。その後所定濃度の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を加えて更に30分間振とうし、最大濃度0.216 mol/lまでの種々のCo濃度の有機溶液を調製した。

炭酸ガスによる剝離実験はステンレス製のオートクレープを用いた。Coを含む有機溶液と純水とを200 mlずつオートクレープに入れ、炭酸ガスを所定圧力に保持しながら500 rpmで攪拌した。所定時間後攪拌を止めるとともにオートクレープ内を大気圧まで減圧し、約5分後蓋を開けて内部を観察し晶析物の有無を確かめた。その後直ちに有機相から試料をサンプリングし、さらに水相のpHを測定した。ただしpHの測定値には、炭酸ガス加圧下のpH測定ができないため、高圧下における水相のpHとみなすにはその信頼性に問題を残している。

有機相から水相へのCo剝離率および水相における晶析率を次式で定義した。

$$\text{剝離率} = \text{初期有機相Coの減少率} = \frac{[\text{Co}(\text{org})]_0 - [\text{Co}(\text{org})]}{[\text{Co}(\text{org})]_0} \times 100$$

$$\text{晶析率} = \frac{\text{晶析量}}{\text{全Co量}} \times 100 = \frac{[\text{Co}(\text{org})]_0 - [\text{Co}(\text{org})] - [\text{Co}(\text{aq})]}{[\text{Co}(\text{org})]_0} \times 100$$

ただし、 $[\text{Co}(\text{org})]_0$ 、 $[\text{Co}(\text{org})]$ および $[\text{Co}(\text{aq})]$ はそれぞれ有機相中初期Co濃度、剝離操作後の有機相中および水相中Co濃度である。また、有機相と水相の体積は等しく、反応後もそれぞれ一定であるとした。

3. 実験結果と考察

3.1 Coの剝離率に及ぼす炭酸ガス圧力と時間の影響

オートクレープを用いた剝離実験においては、まず炭酸ガスが水相に溶け込み、その結果生成した H_2CO_3 の解離によって H^+ 、 HCO_3^- および CO_3^{2-} イオンが生じる。有機相のCoは水相中に生じた H^+ イオンと交換することにより有機相から水相へ剝離すると考えられる。一般に炭酸ガス圧力は水相と炭酸ガスとの平衡状態だけでなく、炭酸ガスの水相への溶解速度にも影響を与えるから、Coの有機相から水相への剝離反応が平衡に達する時間は炭酸ガス圧力により影響を受ける。このため、有機相中初期Co濃度0.1 mol/lの有機溶液を用いて、炭酸ガス圧力を1, 3, 6, 10および15 atmとした剝離実験をそれぞれ30分間および60分間行った後、オートクレープ内溶液の観察をするとともにCoを分析し剝離率を求めた。その結果は表1に示すように、剝離率は炭酸ガス圧力とともに増加し6 atm以上では90%以上に達している。また1および3 atmにおける剝離率は30分間と60分間とは差が見られ、30分間の剝離操作では平衡に達していないことがわかる。6 atm以上になると30分間と60分間とはほぼ同じ剝離率が得られており30分間ですでに平衡に達していると考えられる。またこの一連の実験においてはいずれの場合もオートクレープ内に晶析物は見られなかった。

以上の結果より、次に反応時間30分、炭酸ガス圧力15 atmの条件下で剝離平衡に及ぼす有機相中初期Co濃度の影響を検討した。

3.2 有機相中初期Co濃度によるCo剝離率の変化とオートクレープ内晶析物の有無

有機相中初期Co濃度として $2.56 \times 10^{-3} \sim 0.216$ mol/lのCoを含む有機溶液を用いた場合の有機相中初期Co濃度と剝離率および晶析率との関係を図1に示した。剝離率は有機相中初期Co濃度の増加とともに徐々に減少している。有機相中初期Co濃度 2.56×10^{-3} mol/lの実験においては剝離率は99.9%に達している。また剝離後のオートクレープ内を観察すると、有機相中初期Co濃度0.109 mol/lまでの低濃度領域では、有機相と水相とは明確に上下に分離しており、炭酸ガスの発泡が盛んに見られるが晶析物は見られない。有機相中初期Co濃度0.124 mol/l以上の場合にはオートクレープ中にて晶析物が観察された。晶析率は初期Co濃度とともに増加した。しかしながらオートクレープ内での晶析には2通りの現象が見られた。1つは有機相中初期Co濃度0.124および0.134 mol/lの場合である。この場合オートクレープ内の有機相と水相

Table 1 Effect of applied CO_2 pressure and stripping duration on the degree of stripping of cobalt from the VA10-kerosene phase into the water.

P_{CO_2} (atm)	Stripping duration: 30 min			Stripping duration: 60 min		
	$[\text{Co}(\text{org})]_0$ (mol/l)	$[\text{Co}(\text{org})]$ (mol/l)	Stripping (%)	$[\text{Co}(\text{org})]_0$ (mol/l)	$[\text{Co}(\text{org})]$ (mol/l)	Stripping (%)
1	0.104	6.11×10^{-2}	41.0	0.104	5.09×10^{-2}	50.8
3	0.102	2.93×10^{-2}	71.3	0.107	2.32×10^{-2}	78.3
6	0.106	8.82×10^{-3}	91.6	0.105	8.74×10^{-3}	91.8
10	0.107	3.31×10^{-3}	96.9	0.100	3.65×10^{-3}	96.4
15	0.102	1.88×10^{-3}	98.2	0.105	2.21×10^{-3}	97.9

$[\text{Co}(\text{org})]_0$: Initial concentration of Co in the organic phase used.

$[\text{Co}(\text{org})]$: Concentration of Co in the organic phase after stripping.

Fig. 1 Variation of Co stripping and crystallization with the initial concentration of Co in the organic phase at 25°C and 15 atm of CO₂.

との分離は明確であるが、水相内は激しく発泡している炭酸ガスにより晶析物が混合された白濁状態であった。液相上部の有機相は透明で、Coによる着色のほとんどない無色の状態を保っており、しかも粉体の混入は見られなかった。他方、有機相中初期Co濃度0.216 mol/lの場合には、オートクレーブ内の状態は水相と有機相との明確な分離がなく全体が粉体を含む懸濁状態であった。そしてこの状態は数時間持続し、さらに一昼夜後においてもなお両液相の分離は完全にはならなかった。従って、オートクレーブを減圧開放した直後のCo分析のためのサンプリングでは、試料中への粉体の混入が避けられずCoの分析値は実際の値よりも高くなったため剥離率は低く算出されている。

これらの事実と、攪拌停止後の5分間位の間に上部有機相中にある粉体がすべて下部の水相に沈降するとは考えにくいことから、前者の場合は15 atm、反応時間30分ではオートクレーブ内で晶析が起きておらず、大気圧に減圧した段階で晶析した可能性があると思われる。しかし、後者の場合では所定の条件下のオートクレーブ内ですでに晶析現象が起きていたものと思われる。

次にオートクレーブ内で晶析現象が見られなかった条件、すなわち有機相中初期Co濃度0.109 mol/l以下の領域について以下の検討を行った。

3.3 剥離実験と抽出実験における分配比の比較

炭酸ガスによるCoの剥離後の水相の状態を知るために、オートクレーブ内における分配比と、VA10-ケロシン溶液とCo(NO₃)₂水溶液とを用いる抽出実験による分配比との比較を行うこととした。

Versatic Acidを用いたCoの抽出平衡の研究によれば⁴⁾、有機相(VA911-ベンゼン溶液)に抽出されるコバルトの抽出種は単量体CoR₂・4RHや二量体(CoR₂・2RH)₂が報告されている。またVersatic Acidも二量体R₂H₂とされている。これらの抽出種の研究は希薄な金属イオンを含む水溶液を対象に行われたものが多く、本研究のような濃厚溶液ではCoの抽出種がさらに多量化するによってRHが放出される⁵⁾可能性もある。しかしながらここで行った剥離実験の範囲では有機相中Co濃度は小さいので、便宜上抽出反応式を次式のように簡略化して表すことにする。

炭酸ガスによる剥離反応はCO₂の水相への溶解により生成したH⁺イオンと有機相中のCoとが交換する反応であり、これは上述した抽出反応の逆反応である。従って剥離反応も抽出反応も平衡定数は同一であり、各化学種の活量係数がすべて同一であれば同一pH値での分配比もまた等しいことになる。図2に剥離実験および抽出実験における分配比とpHとの関係を示す。両者を比較すると、同じpH値に対して剥離実験の分配比の方がはるかに小さい。すなわち、同一pH値をもつ水相中には剥離実験の場合の方が抽出実験より多くのCoが存在することになる。剥離実験における水相中のpH測定に関しては、高圧下の測定でないために実際の値

Fig. 2 Comparison of distribution ratio of Co between extraction and stripping at 25°C and 15 atm of CO₂.
Extraction: Co(NO₃)₂ solution - organic phase
Stripping: CO₂ - H₂O - Co containing organic phase

より大きい値が得られている可能性があるが、このような両者の分配比の大きな相違がpH測定上の問題によるものか、または反応に関与する各化学種の活量係数の違いによるかどうかは、本研究での剥離および抽出実験ともに濃厚溶液であることもあるため現段階で議論することは難しい。

3.4 熱力学的考察

抽出実験結果と他の熱力学的データとを用いて、炭酸ガスによる剥離平衡の計算を行い実験値との比較を試みた。高圧炭酸ガスによる有機中のCoの水相への剥離過程は次のように考えられる。

- 1) CO₂ガスの水相への溶解およびイオン化過程
- 2) 水相中のH⁺イオンと有機相中のCoとの交換反応による剥離過程

水相に固体の晶析がないとした場合には以下のような諸反応として表すことができる。

また有機相と水相との平衡関係については、図2に示した抽出実験結果より分配比DとpHとの近似的な関係を(5)式のように求め計算に使用する。

$$: D = \frac{[Co(org)]}{[Co(aq)]}$$

$$\log D = A + BpH : A = -9.564, B = 1.519 \quad \dots (5)$$

さらに有機相と水相との間に起きる剥離反応については、Coの物質収支式が成立する。有機相および水相の体積をそれぞれV_O、V_Aとすると、有機相中Coの初期濃度は[Co(org)]₀であるから

$$[Co(org)]_0 V_O = [Co(aq)] V_A + [Co(org)] V_O \quad \dots (6)$$

また水溶液中でのイオン種の電荷均衡式として次式が成立する。

Table 2 Thermodynamic data at 25°C.

$K_1 = 3.91 \times 10^{-2}$	$K_2 = 4.46 \times 10^{-7}$
$K_3 = 4.678 \times 10^{-11}$	$K_4 = 1.00 \times 10^{-14}$

K_1 at 20°C cited from 3), K_2, K_3 from 6)

Fig. 3 Calculated results for the concentrations of the constituents in the system $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}$ containing organic phase at 25°C and 15 atm of CO_2 .

これらの式の内、平衡定数の式に用いられる化学種の活量は濃度に等しいと仮定した。また(1)式において、 H_2O の活量は1、 CO_2 のフガシティは圧力に等しいと仮定している。

以上の諸式に含まれる変数および定数を整理すると、実験条件により与えられる変数： P_{CO_2} , $[\text{Co(org)}]_0$, V_A, V_0
未知変数： $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$,
 $[\text{Co(aq)}]$, $[\text{Co(org)}]$

既知定数： K_1, K_2, K_3, K_4

となる。結局7個の変数に対して(1)~(7)の式が得られるので、実験条件が与えられれば、これらの式を連立して解くことにより全ての未知変数が決定される。すなわち、 CoCO_3 の晶析がない場合の剥離平衡の状態は、実験条件が定まれば計算することができることになる。諸定数の値については表2に示す。

$P_{\text{CO}_2} = 15 \text{ atm}$, $V_A = 200 \text{ ml}$, $V_0 = 200 \text{ ml}$ の実験条件の下で、有機相中初期Co濃度を任意に与えることにより(1)~(7)を解いて得た各変数値と有機相中初期Co濃度との関係を図3に示した。炭酸ガス圧力が一定の下であるので、(1)式より $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ は一定値となる。水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は有機相中初期Co濃度の増加とともに急激に減少し、 $[\text{Co(org)}]_0$ の値が約0.05 mol/l以上になるとその減少も緩やかになる。その他の各成分濃度は逆に増加する。これらの計算結果より分配比、剥離率、およびpHを算出し、炭酸ガスによる剥離実験結果と比較すると図4~7のようになる。図4

Fig. 4 Variation of Co stripping with applied CO_2 pressure at 25°C and the initial concentration of Co, 0.109 mol/l. Fig. 5 Variation of distribution ratio of Co with initial concentration of Co in organic phase at 25°C and 15 atm of CO_2 .

は炭酸ガス圧力による剥離率の変化を示したものであり、図中には表1で示した実験結果もプロットしている。計算結果によると剥離率は炭酸ガス圧力とともに増加し、実験値も同様な結果を示しているが、実験値は計算値よりも大きい。また図5は分配比と有機相中初期Co濃度との関係を示しており、分配比は有機相中初期Co濃度の増加とともに増加している。実験値は計算結果と同じ傾向を示すが、その値は有機相中初期Co濃度の極めて小さい範囲、0.01 mol/l以下、を除いて計算結果よりもかなり小さい値を示している。また図6にpHと有機相中初期Co濃度との関係を示した。計算結果は剥離実験による結果と同じ傾向を示しているが、pHの実測値はやや高い値を示す。

以上のように抽出平衡実験の結果を用いた熱力学的な計算によって得られた結果は、炭酸ガスによる剥離反応におけるCoの挙動を定性的に表すことができるが、定量的には十分な一致は得られ

Fig. 6 Variation of pH with initial concentration of Co in organic phase at 25°C and 15 atm of CO₂.

なかった。計算過程における抽出平衡の分配比の式、(5)式の代わりに各有機相中初期Co濃度での剥離実験の実測値を用いて、(1), (2), (3), (4), (6)および(7)式と連立して解いた結果でも、有機相中Co濃度[Co(org)]以外の各変数は先の計算結果と比べて顕著な差はなかった。実際の溶液ではすべての活量係数が1ということはないし、また炭酸ガスのフガシティーも高圧では圧力に等しくはないので、これらの点を考慮してより正確な計算モデルにする必要があろう。

有機相中初期Co濃度0.109mol/l以下の剥離実験の範囲では、オートクレーブ内に晶析は見られなかったが、先に行った熱力学的計算結果を用いて水相内における炭酸コバルトの晶析について検討する。水相における固体CoCO₃の晶析の可能性に関しては次式に示されるCoCO₃の溶解度積⁷⁾により判断できる。

熱力学的計算により得られたCo²⁺イオン濃度[Co(aq)]および炭

Fig. 7 Calculated ionic product $[\text{Co}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ in the system of CO₂ - H₂O - Co containing organic phase.

酸イオン濃度[CO₃²⁻]とからイオン積[Co(aq)][CO₃²⁻]を計算し、これを有機相中初期Co濃度に対して示すと図7のようになる。イオン積は有機相中初期Co濃度の増加とともに急激に増加することが示される。しかしながら、有機相中初期Co濃度 2.56×10^{-3} mol/lの場合でさえもイオン積は 1.2×10^{-11} となり溶解度積の約100倍であり、晶析のない場合の有機相中初期Co濃度の最大値0.109mol/lの場合においては、イオン積の値は 2.2×10^{-7} であり溶解度積の約 10^6 倍にも達している。従って現段階では晶析しない場合のイオン積の限界値は 2.2×10^{-7} ということになる。

これまでの議論では水相中のCoはすべてCo²⁺イオンと考えてきたが、剥離実験における大きな過飽和度(図7)および抽出実験と剥離実験との間に見られる分配比とpHの差異(図2)とから、炭酸ガスによる剥離晶析を考える場合水相中に剥離されたCoの状態について更に検討することが必要であると思われる。

4. 総 括

VA10-ケロシン溶液に抽出したCoの高圧炭酸ガス-水系による剥離晶析機構の研究の基礎として以下の検討を行った。オートクレーブ内で達成されたCoの剥離率を測定し晶析物の有無を観察した。また、抽出実験の結果を用いて炭酸ガスによる剥離平衡の熱力学的検討を行い、剥離実験の結果と比較することにより剥離機構の考察を行った。剥離実験の主たる条件は、温度25°C、有機相中VA10濃度0.5mol/l、炭酸ガス圧力15atm、有機相および純水の使用体積各200mlである。

(1) 炭酸ガス圧力が3atm以下では反応時間により剥離率は変化した。6atm以上では剥離反応は30分間で平衡に達した。また炭酸ガス圧力が高いほど剥離率は大きく、15atmでは98%に達した。

(2) 反応時間30分および炭酸ガス圧力15atmの剥離実験では、有機相中初期Co濃度 2.56×10^{-3} mol/lにおいて剥離率は99.9%に達し、初期Co濃度の増加とともにわずかに減少した。また、初期Co濃度により未晶析および晶析の領域があり、晶析の領域では減圧時での晶析と高圧下での晶析とがあるように思われる。

(3) 同一pHでの分配比は剥離実験の方が抽出実験のそれよりもはるかに小さく、より多くのCoが水相中に存在できることを示した。

(4) 抽出平衡の分配比とpHとの関係を用いて、炭酸ガスによるCoの剥離平衡について熱力学的計算を行い、剥離実験結果との定性的な一致を見た。

(5) 剥離後の水相中のCoCO₃のイオン積を算出すると、オートクレーブ内に晶析物のなかった実験範囲で $1.2 \times 10^{-11} \sim 2.2 \times 10^{-7}$ となることを示した。これらの値はCoCO₃の溶解度積よりはるかに大きく、未晶析状態は過飽和状態であることを示した。

終わりに、本研究における実験に協力して頂いた堀内満喜工学士(現日立金属工業)および永井淳工学士(現東洋サッシ)に感謝する。また実験全般にわたり貴重な助言を頂いた関西大学助手佐野誠氏ならびに全般にわたる議論と適切な指摘とを頂いた関西大学大学院北出浩之氏両氏に対し深甚なる謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 奥田晃彦・芝田隼次・佐野 誠・西村山治: 日本鉱業会誌, 102 [1186], 869~874, (1986)
- 2) 芝田隼次・奥田晃彦・佐野 誠・西村山治: 日本鉱業会誌, 104 [1200], 97~102, (1988)
- 3) Dorsey, N.E.: Property of Ordinary Water-Substance, 532~542, (1968), Hafner Publishing Company (New York)
- 4) 芝田隼次・西村山治: 日本金属学会誌, 39 (1975), 206~212
- 5) 田中元治: 溶媒抽出の化学, 99 (1977), 共立出版
- 6) 電気化学便覧(電気化学協会編), 88, (1985), 丸善
- 7) シャルロー(曾根興三・田中元治訳): 定性分析化学Ⅱ, 358 (1974), 共立出版