

Versatic Acid 911 による Cu, Ni および Co の 溶媒抽出に関する研究

芝田 隼次* 西村 山治*

Junji Shibata and Sanji Nishimura : Studies on Solvent Extraction of Cu, Ni and Co with Versatic Acid 911. The distribution of Cu, Ni and Co between an aqueous solution of constant ionic strength and Versatic Acid 911 diluted with benzene was studied. Only one extracted species of Cu was revealed to have a dimeric structure of the composition $(\text{CuR}_2 \cdot \text{RH})_2$, while both monomer and dimer were found in the extraction of Ni and Co. The compositions of the extracted species were $\text{NiR}_2 \cdot 4\text{RH}$ and $(\text{NiR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$, and $\text{CoR}_2 \cdot 4\text{RH}$ and $(\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$, respectively.

The effect of sulphate and chloride ions on the extraction of these metals was also investigated. These ions are not extracted into the organic phase, and they affect the metal extraction only by forming metal complexes with sulphate and chloride ions in the aqueous solution. However, the effect of sulphate and bisulphate ions appears when a stronger extractant than Versatic Acid 911 such as D2EHPA is employed.

(Received September 17, 1974)

I. 緒 言

著者らは数年前から Versatic Acid 911 を用いた金属の溶媒抽出について基礎研究を重ね、すでにいくつかの報告を行ってきた^{(1)~(3)}。カルボン酸による金属の抽出に関する研究は数多く行なわれており、用いられるカルボン酸は主として炭素数が 7~15 のカルボン酸であり、対象とされる金属は Cu, Ni, Co を中心として Fe, Zn, Cd, Pb, Al, Mn, Mg, Ca にまでおよんでいる^{(4)~(7)}。

Fletcher ら⁽⁸⁾は Naphthenic Acid を用いて Cu, Ni および Co の平衡抽出種の決定を行ない、それぞれ $(\text{CuR}_2 \cdot \text{RH})_2$, $(\text{NiR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$ および $(\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$ と決定している。田中ら⁽⁹⁾はカプリン酸を抽出剤として用いた時の Cu の平衡抽出種として $(\text{CuR}_2 \cdot \text{RH})_2$ を報告している。また、Haffenden ら⁽¹⁰⁾はピバリン酸を用いた抽出実験から Cu の平衡抽出種の平均組成を決定することを試みている。

一般に、硫化鉱物および酸化鉱物の湿式処理として酸およびアンモニアによる浸出が考えられるが、これらの浸出液中には多量の SO_4^{2-} , Cl^- および NH_4^+ 等が存在し金属の抽出平衡に影響を与え、重要な問題となる。特に NH_3 は Cu, Ni および Co 等の遷移金属と錯体を形成し金属の抽出率を著しく妨害する。 SO_4^{2-} および Cl^- もまた金属錯体を形成し金属の抽出率を低下させる原因となる。著者らはこれらの問題に関して若干の研究を行ない、水溶液中における錯体の生成が金属相互の分離性の改善につながることを明らかにしてきた^{(1)~(2)}。

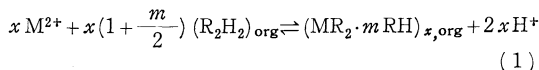
カルボン酸を用いる金属の溶媒抽出については先に述べたように多くの研究がなされているが、Versatic Acid 911 による Cu, Ni および Co の抽出に関しては、その抽出機構がじゅうぶん明らかとはいえず検討の余地がある。以上

の観点から本研究では、Versatic Acid 911 による金属の溶媒抽出に関する基礎研究の一環として、Cu, Ni および Co の抽出平衡について検討し、有機相中の平衡抽出種の組成および抽出反応に対するみかけの平衡定数の決定を行なった。また、抽出反応に対する硫酸イオンおよび塩素イオンの影響についても検討した。

II. 抽出理論

前報⁽³⁾で述べたように、抽出平衡実験から抽出機構を明らかにし、平衡抽出種の組成を決定しようとする多くの試みがなされてきた。有機相中の平衡抽出種が単独の場合にその組成を決定することは比較的容易であるが、二つ以上の異なる組成の化学種が有機相中に生成される場合には抽出平衡は複雑となりその取扱いは困難である。本研究は前報⁽³⁾と同様の理論的取扱いにより Cu, Ni および Co の抽出機構を明らかにしようとするものである。

有機相中における平衡抽出種の重合度を x とすると、2 価の金属の抽出平衡は次式によって表わされる。



式(1)において R_2H_2 は 2 量体を形成しているカルボン酸を示し、 m は平衡抽出種中の溶媒和しているカルボン酸の分子数である。

いま、式(1)の抽出反応に関与する各化学種の活量係数が一定とみなしうる条件のもとで抽出実験が行なわれたとすると、式(1)のみかけの平衡定数 K_{xm} は次式で与えられる。

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

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

有機相中の平衡抽出種として、重合度および溶媒和しているカルボン酸の分子数の異なるいくつかの化学種が存在しているとすると、有機相中の金属濃度 C_{MO} は次のように表わされる。

$$C_{MO} = \sum_{x=1}^X \sum_{m=0}^M x [(MR_2 \cdot m RH)_x]_{org} \quad (3)$$

式(2)および式(3)より次式を得る。

$$C_{MO} = \sum_{x=1}^X \sum_{m=0}^M \{x K_{x,m} \cdot C_{MW}^x \cdot [R_2H_2]_{org}^{x(1+m/2)} \cdot [H^+]^{-2x} \cdot \beta_M^{-x}\} \quad (4)$$

平衡分配比 D を $D = C_{MO}/C_{MW}$ と定義すると式(4)から式(5)が得られる。

$$D = \sum_{x=1}^X \sum_{m=0}^M \{x K_{x,m} \cdot C_{MW}^{x-1} \cdot [R_2H_2]_{org}^{x(1+m/2)} / [H^+]^{2x} \cdot \beta_M^{-x}\} \quad (5)$$

式(4)および式(5)の β_M は水相中での金属の加水分解およびその他の錯体生成を考慮に入れるための係数である。

式(4)および式(5)は単量体から X 量体までのすべての平衡抽出種が金属の抽出に関与していると考えて導いた最も一般的な表現である。しかし、これらの式をそのまま抽出平衡の解析に用いることは困難である。そこで平衡抽出種として $(MR_2 \cdot m RH)_x$ だけが有機相中に存在すると仮定すると式(4)は次のように表わされる。

$$C_{MO} = x K_{x,m} \cdot C_{MW}^x \cdot [R_2H_2]_{org}^{x(1+m/2)} [H^+]^{-2x} \beta_M^{-x} \quad (6)$$

式(6)の両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\log C_{MO} = x(\log C_{MW} + 2 \text{pH} - \log \beta_M) + \log x K_{x,m} + x(1 + \frac{m}{2}) \log [R_2H_2]_{org} \quad (7)$$

平衡抽出種の重合度 x は $[R_2H_2]_{org}$ が一定である条件のもとで $(\log C_{MW} + 2 \text{pH} - \log \beta_M)$ に対して $\log C_{MO}$ をプロットすることにより得られる直線の勾配から決定できる。また、平衡抽出種中に含まれている溶媒和したカルボン酸の分子数 m およびみかけの平衡定数 $K_{x,m}$ は $\{\log C_{MO} - x(\log C_{MW} + 2 \text{pH} - \log \beta_M)\}$ を $\log [R_2H_2]_{org}$ に対してプロットすると、その直線の勾配および $\log [R_2H_2]_{org} = 0$ における切片からそれぞれ求めることができる。

しかしながら、平衡抽出種として単量体と多量体が共存する場合には上述の方法で種々の定数を決定することは困難である。本実験におけるように、金属濃度比べて極めて高い抽出剤濃度で実験を行なうときには、平衡抽出種として2量体までを考慮すればじゅうぶんであると考えられる^{(8)~(10)}。そこで、単量体 $(MR_2 \cdot m RH)$ および2量体 $(MR_2 \cdot n RH)_2$ だけが金属の抽出に関与していると仮定すると、式(5)から次式が得られる。

$$D [H^+]^2 \beta_M = K_{1,m} \cdot [R_2H_2]_{org}^{1+m/2} (1 + 2 K_{2,n} \cdot K_{1,m}^{-1} \cdot [R_2H_2]_{org}^{1+n-m/2} \cdot C_{MW} \cdot [H^+]^{-2} \cdot \beta_M^{-1}) \quad (8)$$

$[R_2H_2]_{org}$ が一定と考えられる条件のもとで、縦軸に $(\log D - 2 \text{pH} + \log \beta_M)$ 、横軸に $(\log C_{MW} + 2 \text{pH} - \log \beta_M)$ をとり $X = \log v$ 、 $Y = \log(1+v)$ なる規格化関数を用いる curve fitting 法⁽¹¹⁾により平衡抽出種の組成および抽出反応に対するみかけの平衡定数を決定することができる。

III. 実験方法

1. 試薬

(1) 金属塩

金属塩は和光純薬工業株式会社から購入した $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の試薬特級品を使用した。供試水相は 0.005 M および 0.01 M の金属濃度とし、各化学種の活量係数が抽出中に変化しないように $NaNO_3$ を添加することによりイオン強度を 0.1 に保った。

(2) Versatic Acid 911

抽出剤には前報⁽³⁾で使用したのと同じ構造および性質をもつ Versatic Acid 911 を用いた。この Versatic Acid 911 はシェル化学株式会社から入手したものであり、精製せずにそのままベンゼンにより希釈して実験に供した。

(3) その他の試薬

Cu, Ni および Co 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。硫酸イオンおよび塩素イオンの添加には Na_2SO_4 および $NaCl$ を用いた。

2. 実験方法

実験方法は前報⁽³⁾と同様である。ただし、金属濃度の分析は EDTA 標準溶液を用いるキレート滴定法により行ない、Cu については PAN 指示薬、Ni および Co については Cu-PAN 指示薬を使用した。

IV. 実験結果および考察

1. 平衡抽出種の組成およびみかけの平衡定数の決定

抽出平衡実験から先に述べた解析法に従って平衡抽出種の組成およびみかけの平衡定数を決定し、抽出機構を明らかにすることを試みた。

本実験条件のもとでは、水相中に存在する金属錯体は無視できるほどわずかであると考えられるので $\beta_M = 1$ とおくことができる。したがって、式(7)から有機相中の平衡抽出種の重合度は $[R_2H_2]_{org}$ が一定と考えられる条件のもとでは、 $\log C_{MO}$ を $(\log C_{MW} + 2 \text{pH})$ に対してプロットし、このとき得られる直線の勾配から決定することができる。Cu, Ni および Co に対する実験結果をそれぞれ Fig. 1 ~ Fig. 3 に示す。Fig. 1 から明らかなように Cu については直線関係が得られ、その勾配はいずれの抽出剤濃度に対してもほぼ 2 を示している。一方、Ni および Co については Fig. 2 および Fig. 3 に示されているように、勾配 1 の直線に始まり有機相中の金属濃度がある一定値に達すると、しだいに勾配 2 の直線に移行する曲線を得た。したがって、Cu については 2 量体だけが平衡抽出種として考えられ、Ni および Co については単量体および 2 量体が抽出に関与しているものと考えられる。単量体から 2 量体に移行する時の有機相中の金属濃度は Ni および Co についてそれぞれおよそ $2.5 \times 10^{-4} M$ 、 $4 \times 10^{-4} M$ である。

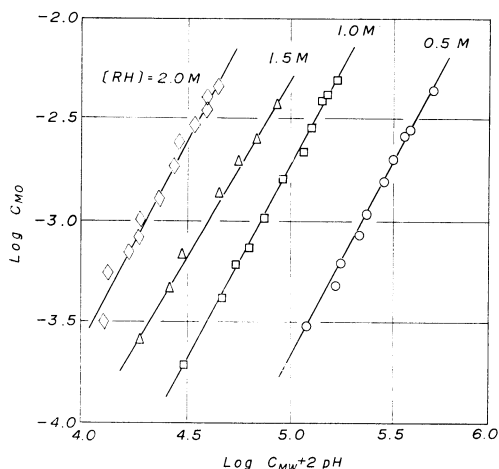


Fig. 1 Determination of degree of polymerization in the extraction of copper with Versatic Acid 911.
 $C_M=0.005$ M, Ionic strength=0.1

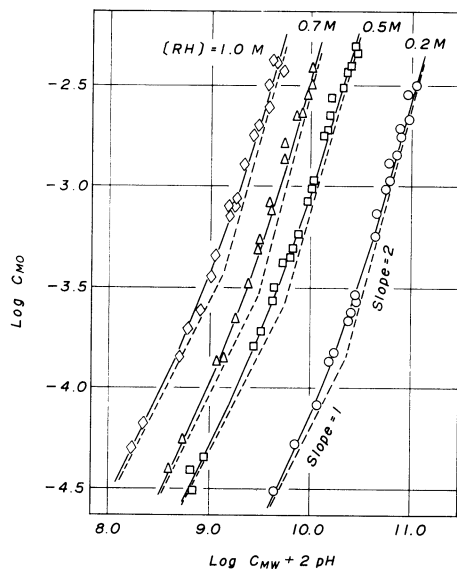


Fig. 2 Determination of degree of polymerization in the extraction of nickel with Versatic Acid 911. Solid lines are theoretical values calculated by using the constants determined in the present study.
 $C_M=0.005$ M, Ionic strength=0.1

本実験条件のもとではCuの平衡抽出種は2量体のみであるので、Cuの平衡抽出種中に溶媒和しているカルボン酸の分子数は式(6)に従って($\log C_{MO} - 2 \log C_{Mw} - 4 \text{pH}$)を $\log [R_2H_2]_{org}$ に対してプロットすることにより決定できる。Fig. 4にみられるように、これらのプロットはほぼ勾配3の直線を示している。したがって、Cuの平衡抽出種の組成として $(CuR_2 \cdot RH)_2$ を考えることができる。また、Cuの抽出反応に対するみかけの平衡定数はFig. 4において $\log [R_2H_2]_{org} = 0$ における切片から求められ、 $K_{21} = 2.00 \times 10^{-13}$ を得た。本研究で得たCuの平衡抽出種の組

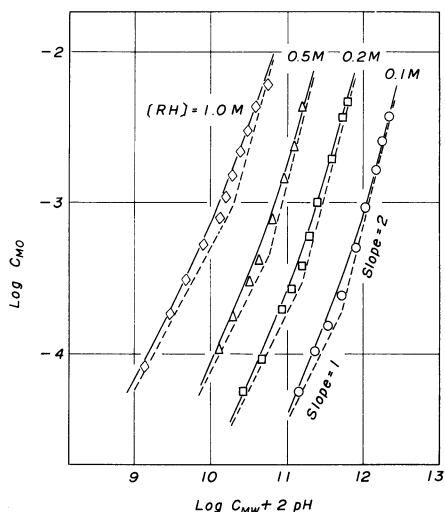


Fig. 3 Determination of degree of polymerization in the extraction of cobalt with Versatic Acid 911. Solid lines are theoretical values calculated by using the constants determined in the present study.
 $C_M=0.01 \sim 0.005$ M, Ionic strength=0.1

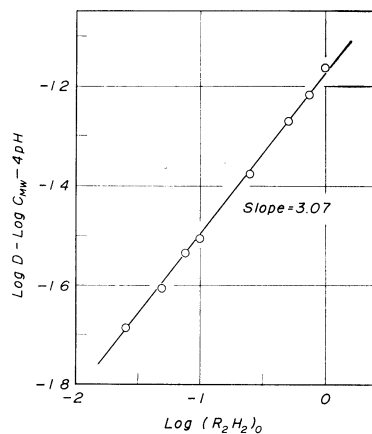


Fig. 4 Determination of number of Versatic Acid 911 involved in the extracted species of copper.
 $[RH] = 0.05 \sim 2.0$ M, $C_M = 0.005$ M, Ionic strength=0.1

成は炭素数の異なるカルボン酸による抽出種すなわち田中ら⁽⁹⁾のカプリン酸による抽出種およびHaffendenら⁽¹⁰⁾のピバリン酸による抽出種の組成と一致する。

一方、NiおよびCoについては平衡抽出種として単量体および2量体が共存しているため、Cuの場合と同様の方法で溶媒和しているカルボン酸の分子数およびみかけの平衡定数を決定することは困難である。そこで、式(8)に従って $[R_2H_2]_{org}$ が一定と考えられる条件のもとで($\log C_{Mw} + 2 \text{pH}$)に対して($\log D - 2 \text{pH}$)をプロットし、Fig. 5およびFig. 6を得た。NiおよびCoともに図の各点は勾配0の直線部分に始まり勾配1の直線に近づくためらかな

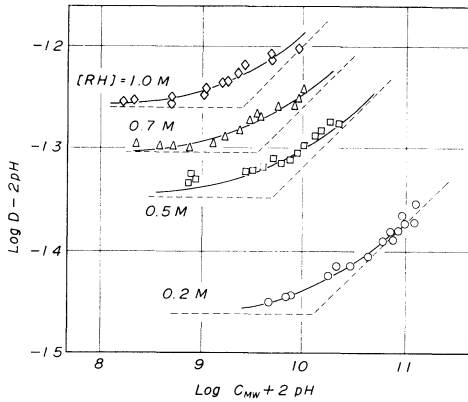


Fig. 5 Application of curve fitting method for the determination of extracted species of nickel.

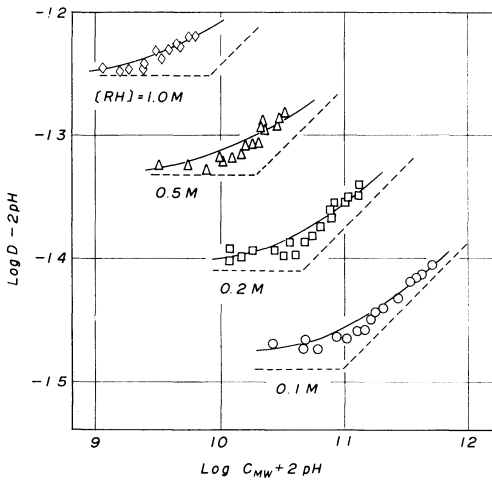


Fig. 6 Application of curve fitting method for the determination of extracted species of cobalt.

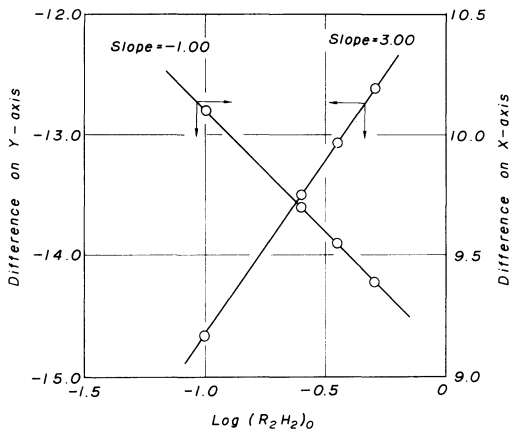


Fig. 7 Determination of number of Versatic Acid 911 involved in the extracted species of nickel and the equilibrium constant of nickel extraction.

曲線を描いている。そこで、 $X = \log v$, $Y = \log(1+v)$ の規格化関数を用いる curve fitting 法によって種々の定数を

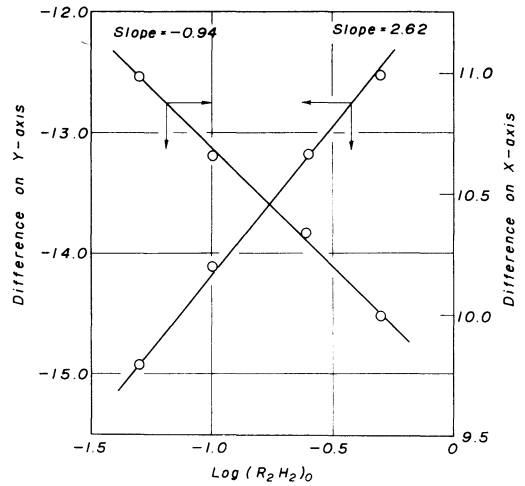


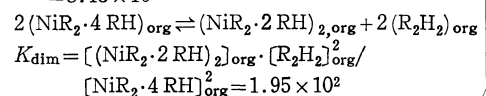
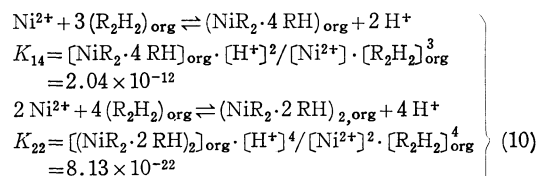
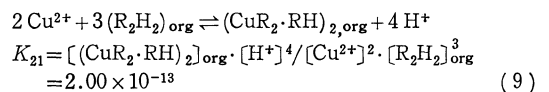
Fig. 8 Determination of number of Versatic Acid 911 involved in the extracted species of cobalt and the equilibrium constant of cobalt extraction.

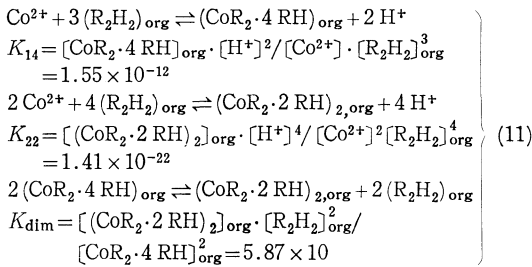
Table 1 Composition of extracted species and the equilibrium constant.

Metal	Extracted species	Equilibrium constant
Cu	$(\text{CuR}_2 \cdot \text{RH})_2$	$K_{21} = 2.00 \times 10^{-13}$
Ni	$\text{NiR}_2 \cdot 4 \text{RH}$ $(\text{NiR}_2 \cdot 2 \text{RH})_2$	$K_{14} = 2.04 \times 10^{-12}$ $K_{22} = 8.13 \times 10^{-22}$
Co	$\text{CoR}_2 \cdot 4 \text{RH}$ $(\text{CoR}_2 \cdot 2 \text{RH})_2$	$K_{14} = 1.55 \times 10^{-12}$ $K_{22} = 1.41 \times 10^{-22}$

決定した。Fig. 5 および Fig. 6 に破線で示した勾配 0 および勾配 1 の直線は規格化関数の漸近線であり、これらの漸近線の交点の x 座標および y 座標が $\log [\text{R}_2\text{H}_2]_{\text{org}}$ に対してプロットされる。Fig. 7 および Fig. 8 はこれらの結果を表わしたものである。図の各点は直線上にのっており、その勾配より平衡抽出種中に溶媒和しているカルボン酸の分子数を、また $\log [\text{R}_2\text{H}_2]_{\text{org}} = 0$ における切片の値からみかけの平衡定数をそれぞれ決定し、これらを Table 1 に示した。

以上の検討結果から Versatic Acid 911 による各金属の抽出反応は次式により表わされる。





Ni および Co に対する分配比は式 (8) より次のように表わすことができる。

$$D = K_{14} \cdot [\text{R}_2\text{H}_2]_{\text{org}}^3 \cdot [\text{H}^+]^{-2} (1 + 2K_{22} C_{\text{MW}} [\text{R}_2\text{H}_2]_{\text{org}} \cdot K_{14}^{-1} [\text{H}^+]^{-2}) \quad (12)$$

式(12)に従って理論的分配比を算出し, Fig.2, Fig.3, Fig.5 および Fig.6 に実線で示した. いずれの場合も理論値は実験値とよく一致しており, 抽出平衡に関する種々の定数の決定に用いた curve fitting 法が精度のよい定数決定法であることを示している.

2. 抽出平衡に対する硫酸イオンおよび塩素イオンの影響

硫酸イオンおよび塩素イオンは水溶液中において金属錯体を生成し, 金属の抽出率を低下させることが知られている⁽²⁾⁽¹²⁾. そこで, 硫酸イオンおよび塩素イオンが Cu, Ni および Co の抽出機構に対してどのような影響を与えるかを明らかにするために, 抽出剤として Versatic Acid 911 を用いた実験に加えて D 2 EHPA を抽出剤として使用した実験も合わせて行ない両者を比較検討した. 以下の実験では硫酸イオンは Na₂SO₄ の形で, また塩素イオンは NaCl の形で添加した. Fig.9 は抽出剤として Versatic Acid 911 を用いた場合の Cu の抽出平衡に与える硫酸イオンの影響を示したものである. Fig.10 は抽出剤として D 2 EHPA を用いた場合の同様な実験結果である. Fig.9 および Fig.10 の直線の勾配および pH_{0.5} の値を最小自乗法で求め, それ

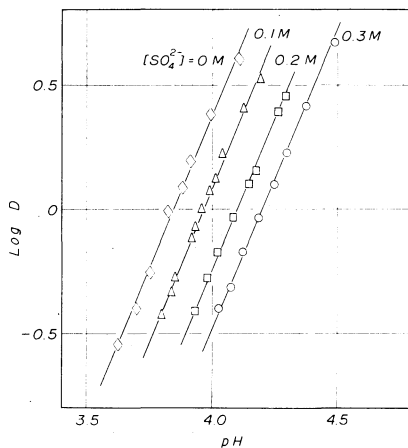


Fig.9 Extraction of copper with Versatic Acid 911 at different sulphate concentrations. [RH]=1.0 M, C_M=0.005 M, Ionic strength=1.0

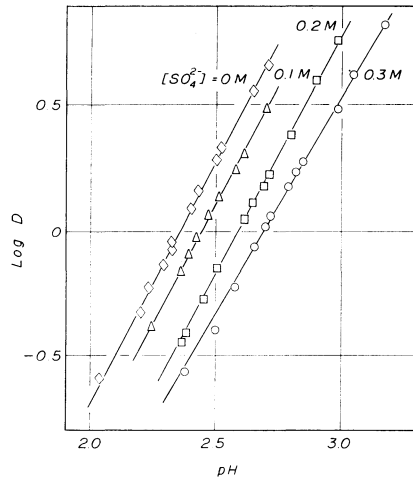
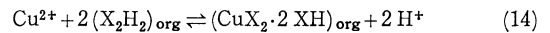
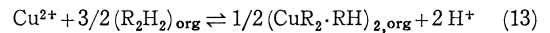


Fig.10 Extraction of copper with D 2 EHPA at different sulphate concentrations. [XH]=1.0 M, C_M=0.005 M, Ionic strength=1.0

ぞれ Table 2 および Table 3 に表わした. 抽出剤として Versatic Acid 911 を用いた場合には, Table 2 に示されているように直線の勾配は金属の原子価である 2 よりも大きな値を示し, いずれの硫酸イオン濃度に対してもほぼ一定した値をもつことがわかる. 一方, 抽出剤として D 2 EHPA を用いると log D-pH 図の直線の勾配は 2 よりも小さく, 硫酸イオン濃度が増すにつれて減少している. Versatic Acid 911 による log D-pH 直線の勾配が 2 より大きく, D 2 EHPA による log D-pH 直線の勾配が 2 より小さい値を示しているのは両抽出剤による平衡抽出種が異なるためである. 先に決定した Versatic Acid 911 による Cu の抽出平衡式および D 2 EHPA による Cu の抽出平衡式⁽¹³⁾は次のように表わされる.



ここで XH は D 2 EHPA を表わす.

Table 2 Slope of straight line and value of pH_{0.5} in Fig.9.

[SO ₄ ²⁻] M	Slope	pH _{0.5}
0.0	2.33	3.84
0.1	2.37	3.96
0.2	2.32	4.10
0.3	2.35	4.19

Table 3 Slope of straight line and value of pH_{0.5} in Fig.10.

[SO ₄ ²⁻] M	Slope	pH _{0.5}
0.0	2.10	2.36
0.1	1.92	2.44
0.2	1.90	2.59
0.3	1.74	2.70

式(13)より次式を導くことができる。

$$\log D = \log K + 2 \text{pH} + 1/2 \log C_{\text{MO}} + 3/2 \log [R_2H_2]_{\text{org}} - \log \beta_M \quad (15)$$

同様に、式(14)より式(16)を得る。

$$\log D = \log K + 2 \text{pH} + 2 \log [X_2H_2]_{\text{org}} - \log \beta_M \quad (16)$$

式(15)および式(16)を抽出剤濃度一定なる条件のもとで、pH で偏微分すると次式を得る。

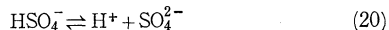
$$[\partial \log D / \partial \text{pH}]_{[R_2H_2]_{\text{org}}} = 2 + 1/2 [\partial \log C_{\text{MO}} / \partial \text{pH}]_{[R_2H_2]_{\text{org}}} - [\partial \log \beta_M / \partial \text{pH}]_{[R_2H_2]_{\text{org}}} \quad (17)$$

$$[\partial \log D / \partial \text{pH}]_{[X_2H_2]_{\text{org}}} = 2 - [\partial \log \beta_M / \partial \text{pH}]_{[X_2H_2]_{\text{org}}} \quad (18)$$

β_M は水溶液中での金属錯体の生成を考慮した係数であり、いま水溶液中に硫酸イオンおよび硫酸水素イオンが存在すると考えると次式で表わされる。

$$\beta_M = \sum_0^i k_i [SO_4^{2-}]^i + \sum_0^j h_j [HSO_4^-]^j \quad (19)$$

D 2 EHPA は Versatic Acid 911 より強い抽出剤であり、D 2 EHPA による Cu の抽出 pH 領域では硫酸イオンおよび硫酸水素イオンが共存していると考えられる。



の解離反応に対する平衡定数として $K = 10^{-1.99(14)}$ を用いて、硫酸イオンおよび硫酸水素イオンのモル分率を計算により求め Fig. 11 に示した。硫酸水素イオンと Cu との錯体生成定数は明らかではないが、一般に非常に小さいと考えられるので pH 値が高くなり硫酸イオン濃度が増すにつれて、 β_M は増加しその結果 $[\partial \log \beta_M / \partial \text{pH}]_{[R_2H_2]_{\text{org}}}$ は正の値をとり pH 値の上昇につれて増大すると考えられる。この傾向は初期硫酸イオン濃度が高い時ほど顕著である。したがって、抽出剤として D 2 EHPA を用いた場合には Fig. 10 にみられるような $\log D$ -pH 直線の勾配の変化が起るものと思われる。一方、抽出剤として Versatic Acid 911 を用いた場合にはその抽出 pH 領域においてはすべて硫酸イオンとして存在しているために、 $[\partial \log \beta_M / \partial \text{pH}]_{[R_2H_2]_{\text{org}}} = 0$ となり、 $\log D$ -pH 直線の勾配の減少は起らないといえる。また、どちらの抽出剤を使用した場合も平衡有機相の硝酸による逆抽出により硫酸イオンが有機相中に存在しないことを確認したので、式(13)および式(14)において平衡抽出種として硫酸イオンを含む種を考慮する必要はないと考えられる。

Fig. 12 は Cu, Ni および Co の抽出平衡に対する硫酸イ

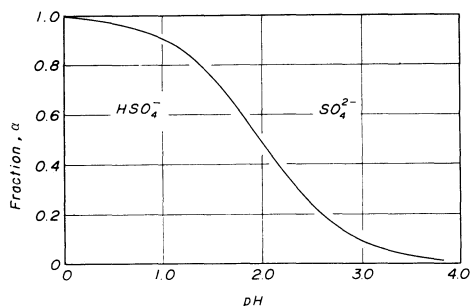


Fig. 11 Distribution diagram of sulphate ions.

オンの影響を pH 一定のもとで縦軸に $\log D$ 、横軸に $\log [SO_4^{2-}]$ をとって表わしたものである。図から明らかなように Cu の抽出平衡に与える硫酸イオンの影響が最も顕著であり、Ni と Co に対する影響はほとんど同程度であることがわかる。Fig. 13 は Cu, Ni および Co の抽出平衡に与える塩素イオンの影響を示したものである。抽出平衡に与える塩素イオンの影響は硫酸イオンの影響よりも小さく、各金属とも塩素イオン濃度の増加に従って同程度の分配比の減少を示している。Fig. 12 および Fig. 13 にみられるように、硫酸イオン濃度および塩素イオン濃度が増加するにつれて各金属の分配比はいずれも連続的に減少しており、このことから硫酸イオンおよび塩素イオンを含む化学種は有機相中に抽出されていないことが推定できる。また、平衡有機相の硝酸による逆抽出液の分析から硫酸イオンおよび塩素イオンを含む化学種が有機相中に存在しないことを認めた。したがって、硫酸イオンおよび塩素イオンはどちらも水溶液中で金属錯体を生成することによってのみ抽出平衡に影響を与えることが明らかになった。前報⁽²⁾に報告した著者らの研究では、塩素イオンの存在する条件のもと

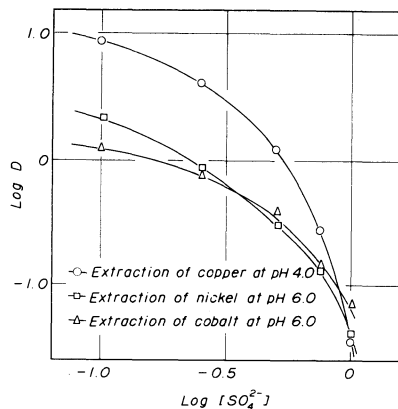


Fig. 12 Effect of sulphate ion with the extraction of copper, nickel and cobalt with Versatic Acid 911. $[RH] = 1.0 \text{ M}$, $C_M = 0.005 \text{ M}$, Ionic strength = 3.0

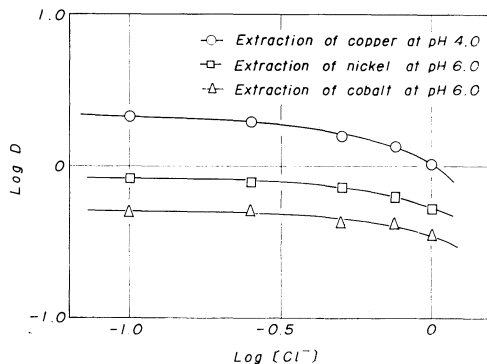


Fig. 13 Effect of chloride ion on the extraction of copper, nickel and cobalt with Versatic Acid 911. $[RH] = 1.0 \text{ M}$, $C_M = 0.005 \text{ M}$, Ionic strength = 1.0

では Cd と Zn の分離性が著しく改善される現象がみられた。Ni と Co もまたその相互分離が困難な金属の組合せの一つであるが、Ni と Co は硫酸イオンおよび塩素イオンの存在により同様な分配比の低下を示し、これらの陰イオンの存在下における両金属の分離性の改善は期待できない。

V. 結 言

Versatic Acid 911 による Cu, Ni および Co の溶媒抽出に対する基礎資料を得るために、これらの金属の抽出平衡について検討を行ない、平衡抽出種の組成ならびに抽出反応に対するみかけの平衡定数を決定した。また、硫酸イオンおよび塩素イオンがこれらの金属の抽出平衡にどのように影響を与えるかを明らかにするために、抽出剤として Versatic Acid 911 および D2 EHPA を用いて抽出実験を行ない両者を比較検討した。その結果、本実験条件の範囲内では Cu の平衡抽出種は 2 量体であり、 $(\text{CuR}_2 \cdot \text{RH})_2$ と表わされ、Ni および Co の平衡抽出種は単量体および 2 量体が共存し、それぞれ $\text{NiR}_2 \cdot 4 \text{RH}$ および $(\text{NiR}_2 \cdot 2 \text{RH})_2$ 、 $\text{CoR}_2 \cdot 4 \text{RH}$ および $(\text{CoR}_2 \cdot 2 \text{RH})_2$ と表わされる。また、硫酸イオンおよび塩素イオンはどちらも有機相中に抽出されず、水溶液中でこれらの陰イオンの金属錯体を生成することによってのみ抽出平衡に影響を与えることが明らかになった。抽出剤として D2 EHPA を用いた場合には、D2 EHPA による Cu の抽出 pH 領域が硫酸イオンと硫酸水素イオンの解離平衡領域と一致するため、硫酸水素イオンの共存による影響も考慮する必要がある。硫酸イオンは塩素

イオンよりも各金属の抽出平衡を大きく移動させ、硫酸イオンおよび塩素イオンの Ni および Co の分配比に与える影響はほぼ同程度であった。

本研究を行なうにあたり、試料を提供していただいたシエル化学株式会社に深く感謝の意を表します。

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) D.S.Flett and M.J.Jaycock: *Ion Exchange and Solvent Extraction*, vol.3, Marcel Dekker, Inc., New York, (1973), 1.
- (5) A.K.De and U.S.Roy: *Sepn.Sci.*, **6**(1971), 25.
- (6) M. Tanaka, N.Nakasuka and H. Yamada: *J. Inorg.Nucl.Chem.*, **32**(1970), 2791.
- (7) N.Nakasuka, N.Nakai and M.Tanaka: *J. Inorg. Nucl.Chem.*, **32**(1970), 3667.
- (8) A.W.Fletcher and D.S.Flett: *J. Appl.Chem.*, **14**(1964), 250.
- (9) I.Kojima, M.Uchida and M.Tanaka: *J. Inorg. Nucl.Chem.*, **32**(1970), 1333.
- (10) W.J.Haffenden and G.J.Lawson: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**(1967), 1135.
- (11) L.G.Sillen: *Acta.Chem.Scand.*, **10**(1956), 186.
- (12) D.S.Flett: *Nature*, **200**(1963), 465.
- (13) I.Kojima, J.Fukuta and M.Tanaka: *J. Inorg. Nucl.Chem.*, **31**(1969), 1815.
- (14) A.Ringbom: 錯形成反応(田中信行訳), 産業図書, (1965), 272.