

D2EHPA による種々の金属イオンの溶媒抽出に およぼす非水溶媒の影響

神谷 昌哉* 芝田 隼次**
佐野 誠** 西村 山治**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 3 (1988), pp. 303-309

Effects of Non-aqueous Solvents on the Extraction of Metal Ions with D2EHPA

Masaya Kamitani*, Junji Shibata**, Makoto Sano**
and Sanji Nishimura**

Extraction of metal ions from the aqueous phase containing non-aqueous solvents such as dimethyl formamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO) and acetonitrile (AN) was investigated by using di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) as an extractant. The organic phase was a binary solution of D2EHPA and n-hexane, or D2EHPA and toluene, while the aqueous phase was a three-component solution of metal salt, non-aqueous solvent and water. Metal ions used for this purpose were Cr(III), Fe(III), Al, Cu, Ni, Co, Mg and Ag.

The extraction of metal ions is strongly affected by the addition of non-aqueous solvent. The effect is dependent on the kinds of non-aqueous solvent, the amounts of non-aqueous solvent and the kinds of metal ion. The extraction behavior in the presence of non-aqueous solvents are classified into the following three groups: (1) extraction of Cu, Ni and Co increases by adding DMSO and DMF less than 50 vol% and then decreases by the addition more than 50 vol%, (2) extraction of Ag, Cr and Fe decreases with an increasing addition of DMSO and DMF, irrespective of its amount and (3) extraction of Mg and Al increases with an increasing addition of DMSO and DMF, regardless of its amount. The addition of AN does not cause a great change in the extraction of metal ions except Al and Ag, but the extraction of Ag is remarkably decreased by the addition of AN. The above extraction behavior may be explained by the complexing ability of non-aqueous solvents, the increase in the distribution amount of the extractant and extract in the aqueous phase, and the interaction between the extractant and non-aqueous solvents in the organic phase due to the dissolution of non-aqueous solvents in the organic phase.

(Received October 26, 1987)

Keywords: solvent extraction, di-2-ethylhexylphosphoric acid, metal ions, non-aqueous solvent, acetonitrile, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, chromium, iron, aluminum, copper, nickel, cobalt, magnesium, silver

I. 緒 言

湿式製錬分野において、溶媒抽出法は Cu, Ni, Co, Ga, In, 希土類元素等の分離回収の確立されたプロセスになりつつある。しかし、化学的性質の類似した金属相互の分離は容易ではなく、その分離のために極めて多くの抽出段数を必要とするプロセスも少なくない。そのために、有機相中に主たる抽出剤以外の第二の抽出剤を加えて、協同効果を利用して金属相互の分離を改善する方法⁽¹⁾⁽²⁾や水溶液中に錯化剤を添加して、金属イオンと錯化剤との間の錯体形成能の違いを利用する方法⁽³⁾、さらに水溶液中にアセトニト

リルやジメチルホルムアミドのような水と自由に混和する非水溶媒を添加して、溶液中での金属イオンの状態を変化させて分離性の向上を計ろうとする研究⁽⁴⁾が試みられている。

一方、近年、浸出法の新しい試みとして、亜硫酸ガスの存在下でアセトニトリルやジメチルスルフォキシドのような電子供与性の高い非水溶媒を用いて、金属酸化物を浸出する方法が Gill らによって報告されている⁽⁵⁾。これらの浸出液からの金属成分の分離回収には、溶媒抽出法やイオン交換樹脂法などの分離技術が適用できると考えられるが、アセトニトリルやジメチルスルフォキシドを含む水溶液からの金属イオンの抽出を調べた研究は極めて少ない。

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

** 関西大学工学部 (Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

そこで、本研究では非水溶媒を含む水溶液からの金属イオンの抽出特性を明らかにすることを試みた。すなわち、抽出剤として di-2-ethylhexylphosphoric acid を用いて、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシドおよびジメチルホルムアミドを種々の割合で含む水溶液からの Cr(III)、Fe(III)、Al、Cu、Ni、Co、Mg および Ag の抽出を行ない、その抽出特性を明らかにするとともに、非水溶媒の種類や金属イオンの種類による抽出特性の違いを説明しようとした。

II. 試薬および実験方法

抽出剤には(株)大八化学工業所から入手した di-2-ethylhexylphosphoric acid(商品名 DP-8R, 純度 97.6%, 以後 D2EHPA と略記する)を用い、精製せずにそのままトルエンまたは n-ヘキサンでそれぞれ 0.5 kmol/m^3 に希釈して使用した。非水溶媒には、和光純薬工業(株)から入手したアセトニトリル、ジメチルスルフォキシドおよびジメチルホルムアミド(以後それぞれ AN, DMSO および DMF と略記する)を用い、30~90 vol% になるように純水で調整した。これらの非水溶媒の物理的および化学的性質のいくつかは Table 1 に示されている。非水溶媒を含む水溶液中には金属塩化物または硝酸塩として金属イオンを添加して、その金属濃度がいずれも 1.0 kg/m^3 になるように調整し使用した。対象とした金属イオンは Fe(III)、Cr(III)、Al、Cu、Ni、Co、Mg および Ag である。

抽出操作は、非水溶媒を含む水溶液相と有機相の各 15 cm^3 を有栓遠心管に採り、298 K 一定の下で振盪し両相を平衡化させて行なった。その後、遠心分離機にて 2 相分離

を行ない、両相の体積変化および両相中の金属濃度を測定した。体積変化は、振盪平衡化させた後の両相を 50 cm^3 メスシリンダーに採り、非水溶媒を含む水溶液と有機相の体積を測定して求めた。非水溶媒の添加量が 50 vol% 以下の場合には、非水溶媒を含む水溶液を純水で適当に希釈して、原子吸光法によりそのまま金属濃度を測定した。非水溶媒を 70~90 vol% 含む場合には、適宜純水で希釈しても、原子吸光分析上非水溶媒の影響が生じるために、有機相に抽出された金属を 3 N HCl または HNO_3 で逆抽出してこれを原子吸光法により測定して有機相中の金属濃度を求めた。いずれの場合も、抽出後の一方の金属濃度を測定して、これに体積変化を考慮して他の液相中の金属濃度を計算した。非水溶媒を含む水溶液中における pH 値の測定は、いまだにその方法が確立していないので、本研究ではガラス電極とダブルジャンクション型銀-塩化銀電極を用いて、通常の緩衝液で pH 校正した pH メータで測定を行なった。測定値は水溶液の場合には pH、非水溶媒を含む水溶液の場合には pX として表わした。

III. 実験結果および考察

溶媒抽出プロセスにおいて、抽出工程や逆抽出工程で起こる有機相および水相の体積変化は、もっとも重要な問題のひとつである。そこで、DMSO、DMF および AN を含む水溶液からの抽出の際にどの程度の体積変化が生じるかを希釈剤の種類ならびに非水溶媒の添加量を変えて調べ、その結果を Table 2 に示した。抽出操作後の体積変化の割合は金属の種類および溶液中の水素イオン濃度には依存せず、非水溶媒の種類とその添加量および希釈剤の種類に

Table 1 Some physical and chemical properties of the non-aqueous solvents used and water.

Solvent	Molecular weight	Density at 298K	Dielectric constant at 298K	Dipole moment (10^{-30} Cm)	Donor number	Acceptor number
Acetonitrile	41.05	0.777	35.95	13.06	14.1	18.9
Dimethyl formamide	73.10	0.944	36.71	12.86	26.6	16.0
Dimethyl sulfoxide	78.14	1.096	46.60	---	29.8	19.3
water	18.01	0.997	78.54	6.47	18.0	54.8

Table 2 Volume change in extraction from the aqueous phase containing various non-aqueous solvents.

Non-aqueous solvent	Diluent	Volume % of non-aqueous solvent in the aqueous phase			
		30%	50%	70%	90%
		Volume ratio ($V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$) after extraction			
Dimethyl sulfoxide	toluene	a	a	1.015	1.067
	n-hexane	a	a	0.975	0.956
Dimethyl formamide	toluene	a	1.102	1.208	b
	n-hexane	a	a	0.985	0.924
Acetonitrile	toluene	1.423	2.242	-----	-----
	n-hexane	a	a	a	0.975

a: no volume change

b: completely miscible

大きく依存する。さらに、希釈剤が芳香族炭化水素のトルエンであるか、脂肪族炭化水素のn-ヘキサンであるかによって、抽出操作後の体積変化は著しい違いを生じる。すなわち、D2EHPAのトルエン希釈液を用いると、その体積変化は大きく、いずれの非水溶媒を添加した場合にも有機相の体積が増加する。D2EHPAのn-ヘキサン希釈液を用いた場合には、その体積変化は小さく、いずれの非水溶媒を添加しても水溶液側の体積が増加する。体積変化の割合は、DMSO、DMF、ANのいずれの非水溶媒を添加した場合についても、その添加量の増加とともに増加していることがわかる。また、これらの体積変化は、非水溶媒を含む水溶液への有機相の溶解または有機相への非水溶媒を含む水溶液の溶解などのような一方的な溶解ではなく、相互溶解により起こるものと考えられる。D2EHPAのトルエン希釈液を用いてANまたはDMFを含む水溶液から金属イオンを抽出する際には、体積変化が著しく大きく、実用性には乏しいと判断される。そこで、以後の実験では体積変化の小さいD2EHPAのn-ヘキサン希釈液を用いることにした。

水溶液中に添加するAN、DMFおよびDMSOの量を0~90 vol%まで変化させて、D2EHPAのn-ヘキサン希釈液による金属イオンの抽出率を調べた。抽出操作前の初期条件、すなわち、抽出率に強く関係する水溶液側のアルカリまたは酸添加量はひとつの金属イオンの抽出について同一に調整している。アルカリを添加するか、酸を添加するかは、D2EHPAによるそれぞれの金属イオンの抽出特性によるものであり、できるだけ10~90%の抽出率を得るように決めている。対象金属イオンには、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} および Al^{3+} の8種類を選び、その結果をFigs.1~8に示した。

Fig.1はDMSO、DMFおよびANの添加量を変えて Cu^{2+} の抽出率の変化を調べたものである。図より、DMSOおよびDMFの添加量の変化に伴う抽出率の変化はいず

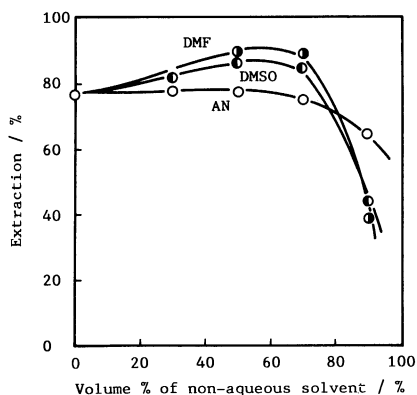


Fig.1 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Cu(cupric chloride) at constant initial NaOH concentration (0.018 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

れも同様の傾向を示し、DMSOおよびDMFの添加量が50 vol%までは、抽出率は増加する傾向にある。しかし、添加量が50 vol%以上になると抽出率の低下が起り、添加量90 vol%で著しい抽出率の低下を示す。ANを添加した場合には、ANの添加量の増加とともに Cu^{2+} の抽出率はわずかに低下する傾向にある。

Figs.2および3にDMSO、DMFおよびANの存在下でのそれぞれ Ni^{2+} および Co^{2+} の抽出結果を示した。非水溶媒の添加に伴う Ni^{2+} および Co^{2+} の抽出率の変化は、いずれもFig.1に示した Cu^{2+} とほぼ同様の傾向を示す。しかし、 Cu^{2+} の抽出の際に見られたDMSOおよびDMF 90 vol%時での急激な抽出率の低下は認められない。

DMSO、DMFおよびANが存在したときの Cr^{3+} の抽出結果がFig.4に示されている。ANの添加に伴う Cr^{3+} の抽出率の変化は、Figs.1~3に示した Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} と同様の傾向を示す。しかし、DMSOやDMFの添加に伴う抽出率の変化は、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} のような2価の遷移金属の抽出率の変化とは異なり、DMSOまたはDMF

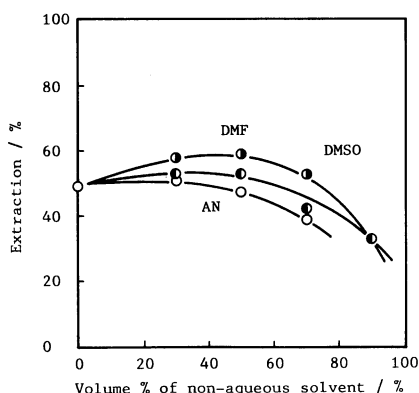


Fig.2 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Ni(nickel chloride) at constant initial NaOH concentration (0.018 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

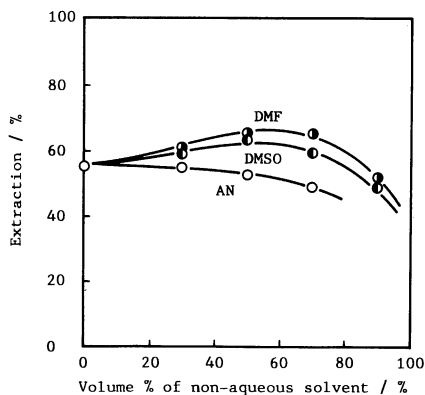


Fig.3 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Co(cobaltous chloride) at constant initial NaOH concentration (0.018 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

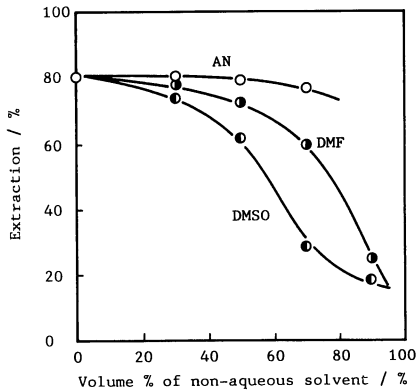


Fig.4 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Cr(chromic chloride) at constant initial NaOH concentration(0.039 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

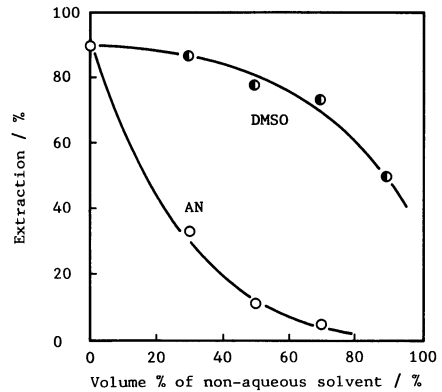


Fig.6 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Ag(silver nitrate) at constant initial NaOH concentration(0.016 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

の添加量の増加とともに著しい抽出率の低下を生じる。

Fig.5に Cr^{3+} と同じ3価の遷移金属である Fe^{3+} の抽出結果を示した。DMSOの添加に対する Fe^{3+} の抽出率の変化は、 Cr^{3+} と同様の傾向を示し、DMSO添加量の増加に伴いその抽出率は急激に低下する。

Fig.6はDMSOおよびAN存在下での Ag^+ の抽出率を示したものである。 Ag^+ の抽出率は、DMSOやANの添加量の増加とともに低下する。特に、ANの添加量の増加に伴う抽出率の低下は特徴的であり、他の金属に比べ著しい抽出率の低下を生じる。

Mg^{2+} および Al^{3+} の同様な抽出の結果はFigs.7および8に表わされている。 Mg^{2+} および Al^{3+} の抽出は、Figs.1~6に示した遷移金属とは異なり、DMSOおよびDMFの添加量の増加に伴い抽出率は増加する。特に、 Al^{3+} の抽出率は著しい増加の傾向を示す。ANの添加に伴う Mg^{2+} の抽出率の変化は、他の金属同様わずかに低下の傾向を示すが、 Al^{3+} の抽出率はANの添加量の増加とも

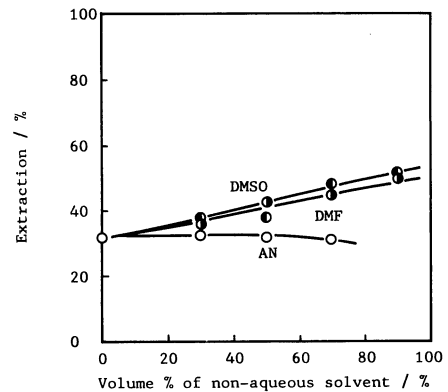


Fig.7 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Mg(magnesium chloride) at constant initial NaOH concentration(0.018 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

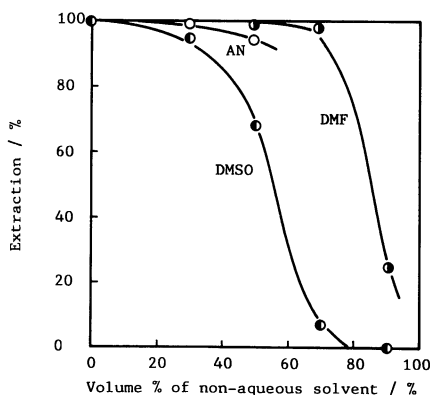


Fig.5 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Fe(ferric chloride) at constant initial HCl concentration(1.0 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

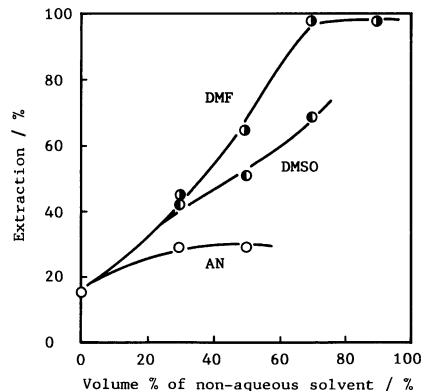


Fig.8 Effect of non-aqueous solvent on the extraction of Al(aluminum chloride) at constant initial HCl concentration (0.38 kmol/m^3) with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

に増加している。これら Figs.1~8 に示した結果は、希釈剤に n-ヘキサンを用いた場合の結果であるが、希釈剤にトルエンを用いた場合にも同様の結果が得られた。

非水溶媒の添加に伴う種々の金属の抽出率の変化は、現象的に次のようにまとめることができる。

(1) Cu^{2+} , Ni^{2+} および Co^{2+} の抽出で見られるように、これらの金属イオンの抽出率は DMSO および DMF の添加量が 50 vol% までは増加し、50 vol% 以上で抽出率が低下する。

(2) Cr^{3+} , Fe^{3+} および Ag^+ の抽出で見られるように、これらの金属イオンの抽出率は、DMSO および DMF の添加量にかかわらず、その添加量の増加とともに著しく低下する。

(3) Mg^{2+} および Al^{3+} の抽出の場合のように、これらの金属イオンの抽出率は、DMSO および DMF の添加量にかかわらず、その添加量の増加に伴って増加する。

(4) AN を添加した場合には、 Al^{3+} の抽出を除いて金属イオンの抽出率は AN の添加量の増加とともに低下する。

抽出特性に与える DMSO, DMF および AN のような非水溶媒の効果には次の事項が考えられる。

(1) 非水溶媒が非水溶媒を含む水溶液中のカチオン種に配位することにより、イオンの活量が低下して⁽⁶⁾、金属イオンの抽出が抑制される。

(2) 非水溶媒が有機相中に溶解して、抽出剤と相互作用を起こし、そのために抽出剤の活量が低下し、金属イオンの抽出が抑制される。

(3) 非水溶媒が有機相中に溶解して、抽出種の形成に係わることにより金属イオンの抽出を増加させる。

(4) 抽出剤および抽出種の非水溶媒を含む水溶液側への分配が増加し、すなわち分配比が低下して金属イオンの抽出が抑制される。

DMSO や DMF の非水溶媒が金属イオンに溶媒和しやすいことは、ドナー数や金属イオンを水溶液相から非水溶媒相に移行するときの自由エネルギーの値によって知ることができる。ドナー数は、Gutmann と Wychara が SbCl_5 と種々の溶媒との間の反応熱を取りまとめて、次式で与えられる値として定義したものである⁽⁷⁾。

$$\text{DN}(\text{ドナー数}) = -\Delta H_{\text{SbCl}_5}$$

ドナー数の大きい溶媒ほど金属イオンに配位する傾向が強いことを意味する。本研究で用いた非水溶媒のドナー数はその他のいくつかの物性ととも、Table 1 に示されている⁽⁸⁾。一方、金属イオンを水溶液相から非水溶媒相へ移行するときの自由エネルギーの値の一例は、Table 3 に示されている⁽⁸⁾。移行自由エネルギーが負の大きい値であるとき、金属イオンは非水溶媒により強く溶媒和されて、その溶媒中で安定に存在することを意味する。

Table 1 によれば、DMSO や DMF は水よりもドナー数が大きく、水とこれらの非水溶媒を含む水溶液中では、

Table 3 Free energies of transfer ($\Delta G_{\text{tr}}^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$) of some ions from water to non-aqueous solvents.

Ion	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMSO}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AN}$
Na^+	-9.6	-13.4	15.1
Ag^+	-20.8	-34.8	-23.2
Cu^{2+}	-18	-49	59
Zn^{2+}	-30	-45	69
Cl^-	48.3	40.8	42.1
CN^-	40	35	35
NO_3^-	----	----	21

非水溶媒の方が溶媒和する傾向が強いことがわかる。AN は水よりもドナー数が小さく、傾向として金属イオンに水よりも強く溶媒和することが少ないと思われる。このような非水溶媒による溶媒和と作用の違いは、Table 3 の自由エネルギーの値にも見ることができる。DMSO や DMF のこのような特徴は、 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ag^+ あるいは Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の抽出が、これらの非水溶媒の添加により著しく低下することと対応しているように考えられる。非水溶媒の添加により多くの金属イオンの活量が低下することは、Muir らによって報告されている⁽⁶⁾。 Ag^+ の抽出は AN の添加により著しく減少するが、これは Ag^+ に AN が強く溶媒和して Ag^+ の活量を低下させるためであると推測される。AN は一般的には溶媒和傾向の小さい溶媒であるが、Table 3 の自由エネルギーの値から判断できるように、 Ag^+ に特異的に強く溶媒和することが知られている。

Mg^{2+} や Al^{3+} については、溶媒間の移行自由エネルギーの値が測定されていないので明確ではないが、いずれの非水溶媒も Mg^{2+} や Al^{3+} に溶媒和する傾向が少ないものと推測される。

現時点では、非水溶媒を添加した時の金属イオンの抽出特性の変化を十分に説明することができないが、先に示した(1)~(4)の要因のいくつかは金属イオンの抽出に係わっているものと考えられる。

Figs.9~12 に、それぞれ通常の水溶液および 90 vol% の DMSO, 90 vol% の DMF, 50 vol% の AN を含む水溶液からの種々の金属イオンの抽出特性を抽出率と pH または pX の関係として示した。Fig.9 より、通常の水溶液からの種々の金属イオンの抽出順序は、低 pH 側から順に $\text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ni}^{2+}$ であることがわかる。しかし、水溶液中に DMSO, DMF および AN のような非水溶媒を添加すると、金属イオンの抽出順序に変化が生じる。

90 vol% の DMSO を含む水溶液からの金属イオンの抽出結果は Fig.10 に示されている。横軸の pX の値が Fig.9 の pH と異なるのは、非水溶媒の添加により水溶液側の誘電率が低下して、水素イオン濃度指数の基準が変化するためである。金属イオンの抽出曲線の相対的な位置は、Fig.9 に示した通常の水溶液からの抽出と比べて著しく変化する。90 vol% の DMSO を含む水溶液からの抽出では、金属イ

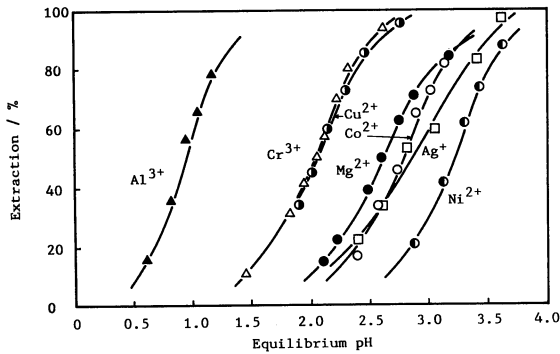


Fig.9 Extraction of Cu, Ni, Co, Mg, Cr, Al and Ag from the aqueous solution with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

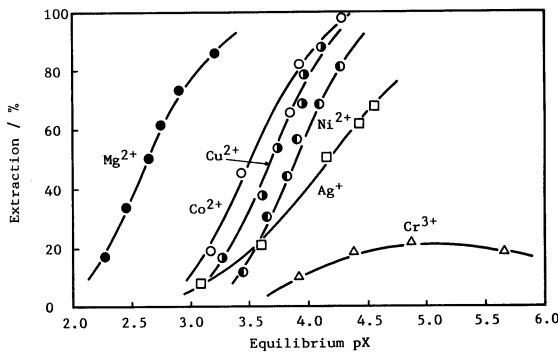


Fig.10 Extraction of Cu, Ni, Co, Mg, Cr and Ag from the solution containing 90 vol% DMSO with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

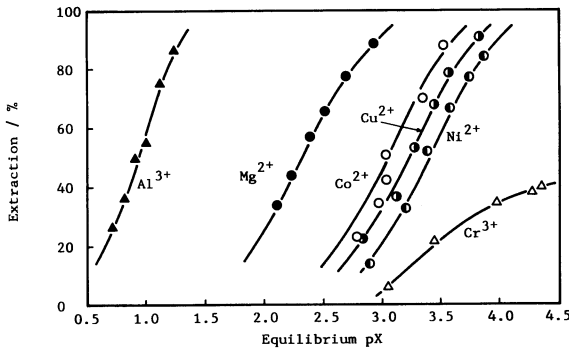


Fig.11 Extraction of Cu, Ni, Co, Mg, Cr and Al from the solution containing 90 vol% DMF with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

オンの抽出順序は低 pX 側より順に $\text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cr}^{3+}$ である。

Fig.11 には、90 vol% の DMF を含む水溶液からの金属イオンの抽出が示されている。Fig.10 と同様に DMF の添加により金属イオンの抽出曲線の相対的な位置は著しく変化して、金属イオンの抽出順序は低 pX 側から $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ の順となる。

同様に AN を 50 vol% 含む水溶液からの金属イオンの抽出は抽出率と pX の関係として Fig.12 に示されている。すでに Figs.1~8 で示したように、AN の添加は Ag^+ の抽出を著しく抑制し、 Al^{3+} の抽出を増加させることを除いて、金属イオンの抽出に著しい影響を与えないので、金属イオンの抽出曲線の相対的な位置は Fig.9 の水溶液からの抽出の順序と同様である。50 vol% の AN を含む水溶液からの金属イオンの抽出順序は低 pX 側から順に $\text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ag}^+$ である。

DMSO や DMF の非水溶媒を含む水溶液からの金属イオンの抽出系は現象的にも理論的にも興味ある抽出系である。浸出段階でこのような非水溶媒が用いられるようになると、必然的に非水溶媒を含む水溶液からの金属イオンの抽出が要求されるようになるであろう。さらに、ここで示した金属イオンと抽出剤だけでなく、抽出分離に極めて多くの抽出段数を必要とする金属イオンについて非水溶媒を添加することによりその分離性を改善することが考えられるであろう。

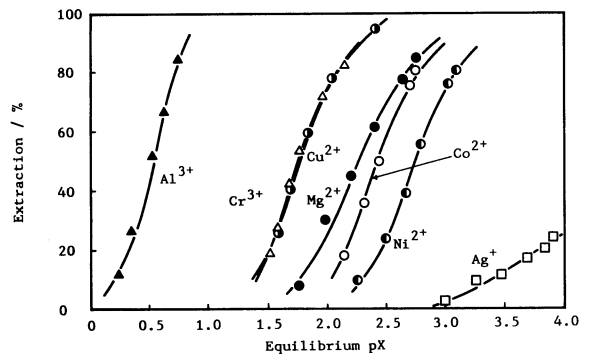


Fig.12 Extraction of Cu, Ni, Co, Mg, Cr, Al and Ag from the solution containing 50 vol% AN with 0.5 kmol/m^3 D2EHPA diluted in n-hexane.

IV. 結 言

本研究では、D2EHPA による種々の金属イオンの抽出におよぼす DMSO, DMF および AN の効果について調べた。非水溶媒の添加に伴う金属イオンの抽出率の変化は、非水溶媒の種類およびその添加量に強く依存し、非水溶媒の影響は金属イオンの種類によっても著しい相違を示すことがわかった。得られた結果を要約すると次のようである。

(1) DMSO または DMF の添加に伴う金属イオンの抽出率の変化は、金属イオンの種類により次の 3 つのグループに区別することができる。

(a) 2 価の遷移金属 Cu^{2+} , Ni^{2+} および Co^{2+} の抽出率は DMSO および DMF の添加量が 50 vol% までは増

加し, 50 vol% 以上で抽出率が低下する.

(b) Ag^+ と 3 価の遷移金属 Cr^{3+} および Fe^{3+} の抽出率は, DMSO および DMF の添加量の増加に伴い低下する.

(c) Mg^{2+} および Al^{3+} の抽出は, DMSO および DMF の添加量の増加とともに増加する.

(2) AN の添加による種々の金属イオンの抽出率は, Ag^+ および Al^{3+} を除いてあまり大きな影響を受けない. Ag^+ は AN の添加により著しい抽出率の抑制を受け, 極めて特徴的である.

(3) 上記(1)および(2)の現象には, 水溶液中の金属イオンに対する非水溶媒の配位性の強さ, 抽出剤および抽出種の水溶液側への分配量の増加や非水溶媒の有機相側への溶

解による抽出剤との相互作用などが関係していると考えられる.

文 献

- (1) J.S.Preston: *Hydrometallurgy*, 9(1982), 115.
- (2) 広田憲孝: 関西大学大学院修士論文, (1986).
- (3) Q. Zheng and H. Fan: *Hydrometallurgy*, 16(1986), 263.
- (4) 芝田隼次, 佐野 誠, 大森浩志, 西村山治: 日本金属学会誌, 51(1987), 749.
- (5) J.B.Gill, D.C.Goodall and B.Jeffreys: *Hydrometallurgy*, 13(1984), 221.
- (6) D.M.Muir: *Ext. Metall.*, 185(1985), 65.
- (7) V.Gutmann: *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer, (1968).
- (8) 大瀧仁志: 溶液化学, 裳華房, 東京, (1985).