

ヘキサン溶媒への金属-脂肪酸カルボン酸錯体の抽出 及び溶解特性

守屋芳夫[®], 菅井幹夫, 大嶋洋三^{*}, 小川信明, 松尾茂樹^{**}

(1994 年 7 月 6 日受理)

金属-カルボン酸錯体抽出系の抽出挙動をもとにして金属イオンを分類し、それから更に金属イオンの結合特性の違いを明らかにするために、4 種の脂肪酸カルボン酸の各ヘキサン溶液による 30 種の金属イオンの抽出を行い、結果を pH 1~9 に対する 3 相（水相、有機相及び析出固相）への金属分配率エリアグラフで表示した。半抽出 pH の順位は金属イオンの静電効果と分極性で説明された。サイズの大きい金属イオンの *n*-脂肪酸錯体は界面に析出し、その 2-エチルヘキサン酸錯体は有機相に完全に溶解した。これは界面凝集を誘起する *n*-脂肪酸錯体間疎水結合を側鎖が弱めるためと考えられ、逆にカルボン酸の種類によらず抽出された高イオンポテンシャルの金属イオンでは抽出種が凝集しにくいオリゴマー構造をとっているものと考えた。

1 緒 言

カルボン酸による金属イオンの溶媒抽出に関しては、従来、湿式製錬法における金属の分離やこの系の抽出平衡の解明等を目的とした多数の研究が見られるが、各々個別の条件下で行われた例が多く、周期表上の多数の金属に対して系統的に研究された例はあまり見当たらない。Pietsch らは *n*-脂肪酸のクロロホルム溶液による 20 種の金属イオンの pH 2~10 における抽出曲線概略図を示した¹⁾。又、かつて著者らの一人は重金属イオンの抽出選択性を検討した²⁾。更に Preston はイオン強度一定下で 4 種のカルボン酸のキシレン溶液による多数の金属イオンの抽出を行い、金属イオン半径、対イオン、カルボン酸構造による配位立体障害などの諸因子との関連で金属イオンの抽出選択性を論じている³⁾。

しかしカルボン酸抽出系の系統的な研究は、この系が弱い結合の錯体 weak complex の生成に基づくため、抽出挙動が金属イオンの結合の性質やカルボン酸構造、溶媒の性質等によって異なり、しばしば固相が析出するなど不明な部分も多い。Weak complex を抽出種とする本抽出系の研究は又、複雑さの反面、ほとんどの抽出系で

潜在する抽出機構のパターンを顕在化させることが予想でき、金属イオンの液-液分離法としての利用以外にも、メカニズムの分類や解析、液-液-固 3 相分離法の発展等に道を開くことが期待できる。

本研究で著者らは、一般的な結合特性の相違を考慮して周期表から 30 種の金属イオンを選び、pH 0~7 又は 9 の範囲で *n*-脂肪酸（ヘキサン酸、オクタン酸及びデカン酸）と分枝脂肪酸（2-エチルヘキサン酸）の各ヘキサン溶液による金属イオンの抽出を行い、結果を 3 相（水相、有機相及び析出固相）への金属分配率を示すエリアグラフによって表示した。なお著者らの知る限り、3 相に分けて表示したのは初めての試みである。これらの脂肪酸の金属イオン選択性や錯体の溶解性の特徴に基づいて抽出金属イオンを分類することにより、カルボン酸抽出系における金属イオンの抽出特性を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

ヘキサン酸 (NHA)、オクタン酸 (NOA) 及び 2-エチルヘキサン酸 (EHA) は 1 級試薬（東京化成製）を窒素ガス中の減圧蒸留法により、又デカン酸 (NDA) は 1 級試薬（和光純薬製）を融解・凝固法によりそれぞれ精製した。有機溶媒はすべて市販特級品（和光純薬製）を用いた。脂肪酸の濃度はすべて 0.3 M (mol dm⁻³) とした。

* 秋田大学鉱山学部: 010 秋田県秋田市手形学園町 1-1

** 秋田大学教育学部: 010 秋田県秋田市手形学園町 1-1

金属イオン中、Be(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zn(II), Ce(IV), Ti(IV) 及び V(IV) は各硫酸塩から、又 Cr(III), Zr(IV) 及び Pd(II) は各塩化物からそれぞれ水溶液を調製した。Cu(II), Ga(III) 及び In(III) は純度 99.99% の金属を、又 Hg(II) は特級酸化水銀(II) を過塩素酸に溶解して調製した。その他の金属イオンはすべて硝酸塩から調製した。なお金属塩類中、硝酸スカンジウム及びオキシ硫酸チタンにはナカライテスク製、他の金属塩類にはいずれも和光純薬製のそれぞれ特級品を使用した。ただし V(IV), Mn(II) 及び Fe(II) の場合、酸化を防ぐため、抽出時に約 50 mg の L-アスコルビン酸ナトリウムを水相に溶解させて実験した。水相中の初期金属イオン濃度はすべて 5×10^{-3} M に統一した。

2.2 操 作

抽出実験は室温 ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) で行った。金属イオン水溶液及び脂肪酸のヘキサン溶液の各 10 cm^3 を 40 cm^3 容の円すい底型遠沈管に採取してガラス製スクリュウ羽により 1500 rpm でかき混ぜ、混合しながら 1 M の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下した。その後、遠沈管を密栓して振り混ぜ速度 300 strokes/min で振り混ぜた。振り混ぜ時間は Cr(III) の場合 5 日、Ti(IV), Zr(IV), Fe(III) 及び Pd(II) で 2 時間、他の金属イオンはすべて 30 分とした。遠心分離機で相分離し、水相を

採取して pH を測定し、金属イオン濃度を定量した。両相の界面に固相が析出した場合は水相分離後に相分離用紙 (Whatman 製) で有機相と固相を分離し、濃度 1 M の鉱酸による有機相の 30~60 min 逆抽出又は強酸による固相の分解溶出を行い、3 相のうち 2 相の金属量を求めた。金属イオンの定量は、Be(II) については 2-メチルオキシシン抽出比色法⁴⁾、Ti(IV) については過酸化水素水による吸光光度法⁴⁾を用い、その他の金属イオンについてはすべて EDTA を用いたキレート滴定法⁵⁾によって行った。

3 結果及び考察

3.1 抽出及び固相析出の pH

n-脂肪酸の NHA, NOA, NDA 及び分枝脂肪酸の EHA の各ヘキサン溶液を用いて、結合特性の相違を考慮して周期表上から選んだ 30 種の金属イオンの各々につき、pH 0~7 又は 9 の範囲で抽出実験を行った。

Table 1 に上記 4 種の各脂肪酸の 0.3 M ヘキサン溶液による各金属イオンの半抽出 pH 値 ($\text{pH}_{1/2}$) を記載した。なお有機相に溶解せずに固相が析出した場合は、金属イオンの 50% が析出する pH 値を括弧内に示した。

実験は金属イオン及び脂肪酸の初期濃度一定の条件下で行っているため、Table 中の抽出錯体や固相が生成する pH の順位は、配位子である脂肪酸に対する金属イ

Table 1 Half extraction values ($\text{pH}_{1/2}$) by 0.3 M aliphatic carboxylic acids without precipitations

Metal ion	Aliphatic carboxylic acid				Metal ion	Aliphatic carboxylic acid			
	NHA	NOA	NDA	EHA		NHA	NOA	NDA	EHA
Be(II) ^s	4.8	4.5	4.4	4.5	Ga(III) ^m	2.9	2.9	2.9	2.9
Mn(II) ^s		6.7			Y(III) ⁿ	(4.2)	(4.1)	(4.0)	4.7
Fe(II) ^s		5.6		5.8	In(III) ^m	3.1	2.9	3.0	2.9
Co(II) ⁿ		6.3	6.1		La(III) ⁿ	4.5	(4.3)	(4.1)	4.8
Ni(II) ⁿ		6.0	6.0	6.1	Ce(III) ⁿ	4.7	(4.2)		4.8
Cu(II) ^m	4.4	4.2	(4.1)	4.0	Gd(III) ⁿ	(4.2)	(3.9)		4.6
Zn(II) ^s		(5.2)	(5.0)	5.8	Yb(III) ⁿ	(4.4)	(4.1)		4.6
Pd(II) ^c	(2.8)	2.9			Tl(III) ⁿ	1.1	0.8	0.8	0.7
Cd(II) ⁿ		(5.4)	(4.9)	5.9	Bi(III) ⁿ	(1.4)	(1.3)	(1.2)	
Hg(II) ^o	(1.8)	(1.6)	(1.3)	2.1	Ti(IV) ^s	(2.0)			(1.8)
Pb(II) ⁿ	4.7	(4.1)	(3.9)	5.0	V(IV) ^s		6.1		5.5
Al(III) ⁿ	3.6	3.5	3.4	3.6	Zr(IV) ^c			1.7	
Sc(III) ⁿ	3.0		(3.0)	(2.7)	Ce(IV) ^s				(3.6)
Cr(III) ^c	4.0	4.0	3.9	4.3	Th(IV) ⁿ	(1.8)			(2.2)
Fe(III) ^s	2.7	2.7	2.7	2.6	U(VI) ⁿ	(4.8)		3.8	4.0

The values in () show half precipitation pH without normal extraction. NHA: hexanoic acid; NOA: octanoic acid; NDA: decanoic acid; EHA: 2-ethylhexanoic acid. The source of metal ion is superscripted as: ^s, sulfate; ^c, chloride; ⁿ, nitrate; ^m, metal (perchloric acid solution); ^o, oxide (diluted perchloric acid solution).

オンの酸性度の順位にほぼ対応すると考えてよい。HSAB (hard and soft acids and bases) 則⁶⁾によれば、酸素を配位原子に持つカルボン酸は硬い塩基の配位子であるから硬い酸との間で主に静電的相互作用を介してイオン結合性の錯体を形成する傾向を持つと考えられる。原子価 z (又は z^2 をイオン半径 r で割ったイオンポテンシャル z^2/r) を静電的効果の指標とすれば、その値が大きい金属イオンほど低 pH から錯形成が始まると予想される。事実 Table 1 の中から硬い酸及び中間に属する酸を選んで z 値だけで抽出や固相生成の $\text{pH}_{1/2}$ 領域を比較すると、Ti(IV), Zr(IV) が pH 1.7~2.0, Cr(III), Fe(III), Al(III), Ga(III), In(III) が pH 2.6~4.3, 又, Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) が pH 5.6~6.7 付近にそれぞれ位置している。これに対して、Table 1 中 Hg(II) や Tl(III) 等はそれぞれ同族の他の金属イオンの場合と比較して異常に低い $\text{pH}_{1/2}$ 値を示しており、単純な静電的相互作用のみで論じることはいできない。これら軟らかい酸が異常に低い pH 領域で錯形成するのは、静電的効果に加えて、それらの分極性によりカルボン酸の配位酸素原子との間で共有結合性を帯びるためと考えられる。Bi(III) や通常は中間に属する酸に分類されている Pb(II) に関しても同様に推察される。従って Table 1 に反映したカルボン酸に対する金属イオンの酸性度順位は、金属イオンの静電的効果と分極性の両者によって考察される必要がある。このことは抽出選択性を考慮する際、特に重要である。

3・2 錯体の溶解/固相析出に基づく金属イオンの分類

金属イオンの各々について 4 種の各脂肪酸による抽出結果を 4 段 1 組とした抽出図を周期表配置で Fig. 1 に総括的に示した。各段のグラフは pH (0~7, 又は 2~9) に対して縦軸に 3 相 (水相, 有機相及び固相) への金属分布百分率をとったエリアグラフで表示した (実験しなかったものは空欄とした)。

有機相に対する金属錯体の溶解性に着目して Fig. 1 の結果を視察すると、金属イオンは次のグループ A 及び B とそれらのサブグループに分けられる (個々の金属イオンの抽出の様相と共に記す)。

A: 脂肪酸の種類によらず抽出される金属イオン

A-1: ほぼ完全な溶解 pH 域が認められた金属イオン {Be(II), Cr(III), Fe(III), Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III)}

抽出された Be(II) は 8 M の硝酸によっても逆抽出が不完全であった。顕著な不活性錯体核である Cr(III)

は振り混ぜ時間 5 日によってほぼ抽出平衡に達したが、EHA の場合には約 5% の Cr(III) が界面に固相析出した。Fe(III) は EHA で pH 3 付近から 5~10% が固相となった。3B 族の Al(III), Ga(III), In(III) 及び Tl(III) は部分的に固相が生じる pH 領域が見られ、Ga(III) の EHA による抽出では広い pH 範囲で約 10% の固相が認められた。In(III) は *n*-脂肪酸により粘性のある液体となって溶解した。

A-2: 固相生成を伴って一部が抽出された金属イオン {Ti(IV), Zr(IV), Pd(II), Ce(IV), U(VI)}

Ti(IV) 及び Zr(IV) は低 pH 側で加水分解によると思われる固相が生じた。Pd(II) は黄褐色を発して有機相に一部溶解した。Ce(IV) は泡まつ状となり、遠心分離後は一部が溶解状態となった。U(VI) は NHA では有機相に溶解せず NOA 及び NDA で溶解する pH 領域が見られ、EHA では最大抽出率は 95% であるが広い抽出 pH 領域を示した。

A-3: 高級脂肪酸だけに溶解した金属イオン {V(IV), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)}

これらの金属イオンは、低級脂肪酸の NHA ではほとんど抽出されなかった。NOA や NDA の場合、Mn(II) 及び Fe(II) は一部固相を伴うが溶解 pH 領域が見られ、他の 3 種 V(IV), Co(II) 及び Ni(II) はよく有機相に溶解した。塩酸による Co(II) の逆抽出には 2 M 以上の塩酸濃度を要した。EHA ではグループ A-3 のいずれの金属イオンも有機相に溶解したが、NOA や NDA の場合と比較して低い抽出率を示した。このグループの金属イオンは特に、脂肪酸の炭素数増加に伴う抽出率増加の順位 (NHA < NOA < NDA) を明りように示し、EHA は NHA と NOA の間に入ることが分かった。

B: 高級 *n*-脂肪酸で固相析出した金属イオン

B-1: EHA でのみ溶解 pH 領域を示した金属イオン {Zn(II), Cd(II), Hg(II), Bi(III), Y(III), Gd(III), Yb(III)}

用いた 3 種いずれの *n*-脂肪酸でも固相析出のみが見られたのに対し、EHA を用いた場合には非常によく抽出溶解する点、極めて対照的であった。ただし Cd(II) の場合、EHA では pH 5.1 付近から抽出されて pH 6.7 で最大抽出率を示したのち減少して固相が生成したが、NOA 及び NDA では逆に固相析出に始まって析出量最大値を経た後に一部が溶解した。Hg(II) は EHA により pH 2 以上の広い pH 領域で抽出されたが、水相が塩酸水溶液の場合、クロロ錯体の生成により pH 7 までの酸性領域で抽出は見られなかった。Bi(III) は EHA に

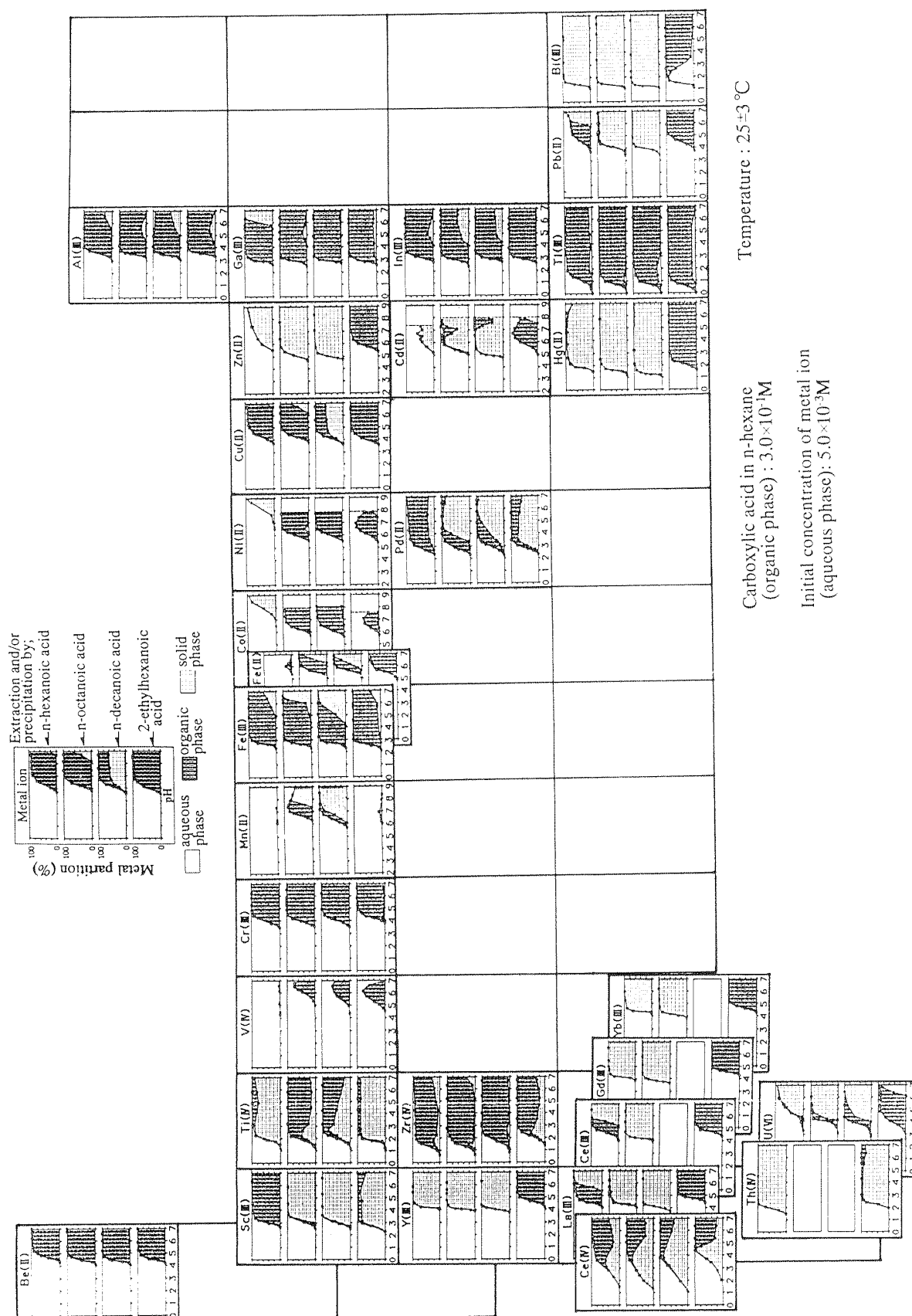


Fig. 1 Area graphs for the metal partitions among aqueous, organic and/or solid phases by aliphatic carboxylic acids in hexane

より, 低 pH 側でゼリー状になり, pH 2 付近から有機相への溶解度が増加して pH 5~7 で実質上完全に抽出された. なお Th(IV) は NHA 及び EHA によって固相が析出したが, バーステン酸やナフテン酸では抽出されている³⁾.

B-2: EHA 及び低級 *n*-脂肪酸で溶解した金属イオン {Cu(II), La(III), Ce(III), Pb(II)}

Cu(II) は EHA 及び NHA (最大抽出率 92%) で抽出された. 室温では NOA によっても抽出されたが, 液温を約 15°C 以下にすると固相が析出した. NDA の場合は室温で常に固相析出を伴いつつ一部が抽出溶解した. La(III) 及び Ce(III) は低級 *n*-脂肪酸の NHA により有機相に溶解する pH 領域が現れた. 同様な傾向は Pb(II) でも見られたが NHA による Pb(II) の最大抽出率は 75% であった.

B-3: 低級 *n*-脂肪酸でのみ完全溶解した金属イオン {Sc(III)}

Sc(III) は実験した脂肪酸中, 低級脂肪酸の NHA によってのみ, 固相を伴わない広い溶解 pH 域が見られた. EHA では広い pH 領域で固相を伴い, 抽出溶解の割合は 10~15% にとどまった. 本実験で用いた 30 種の金属イオンの中で, このような特徴的な溶解/固相析出の傾向を示す金属イオンはほかになかった.

3・3 カルボン酸による金属イオンの抽出特性

グループ B の金属イオンに見られる溶解/固相析出傾向は, 金属イオンサイズと脂肪酸の炭素数及び脂肪酸構造に大きく依存するが, 脂肪酸に対する金属イオンの酸性度順位との相関性は認められなかった. 液-液 2 相分配系の範囲内では, 例えば同一金属の *n*-脂肪酸錯体の分配定数が炭素数増加とともに増加する一般的傾向に関して正則溶液論で説明され⁷⁾, 又カルボン酸の構造が $pH_{1/2}$ の変動や逆転に及ぼす効果は, 金属イオンサイズによる溶媒和の相違と α 位置換基の立体的効果等により論じられている³⁾. しかし, 液-液-固 3 相系における固相析出にはその他の要因が作用する. 高級 *n*-脂肪酸では有機相に全く溶解せず, 分枝脂肪酸に替えれば完全溶解した本研究の結果 (グループ B-1) はドラスティックな変化を伴った現象論的相違をとらえたものと言える. 非極性不活性溶媒の場合に見られるこの固相析出現象は, 錯体分子-溶媒間よりは錯体分子間の相互作用を反映している. すなわち, 液-液界面及びバルク溶媒中における錯体分子間力 (特に直鎖アルキル基間の疎水結合力) を介して凝固するためと考えられる. 低級 *n*-脂肪酸の場合 (グループ B-2) や混合 *n*-脂肪酸の場合⁸⁾に

溶解傾向を示すのは, この疎水結合性が低下するためであり, 又分枝脂肪酸錯体が非極性不活性溶媒にもよく溶解するのは, 直鎖アルキル基間の疎水結合を側鎖が立体的に妨害して錯体分子を有機溶媒中に分散させるためと考えられる.

上述の溶解性の特徴に関する考察は, 逆に, グループ A の金属イオンの多くが脂肪酸構造によらず有機相への溶解傾向を持つ要因について示唆を与える. すなわち, このグループの抽出種が分子間相互作用を弱める分子構造 (オリゴマー) をとっているためと推察される. Ti(IV) や Zr(IV) はカルボン酸の解離が不十分な酸性 pH 域で生じた加水分解化学種に脂肪酸が結合して不溶性錯体が界面に現れた後, pH 上昇につれて有機相に溶解しているものと考えられる. この現象は, z (又は z^2/r) の大きい金属イオンの抽出種が金属ヒドロキソ (又はオキソ) カルボキシラト混合錯体である可能性を示唆している. 更に V(IV) や U(VI) がそれらの高原子価から予想されたよりも高い pH 領域で錯生成抽出が見られるのは, それぞれオキソ酸イオンの形でカルボン酸と反応することによると考えられる. 抽出平衡の解析によりこれまでに提示された不活性溶媒中の主要な抽出種の組成⁹⁾は, カルボン酸を HA で表示すれば, 高 z^2/r の金属イオンでは例えば Bc_4A_6O , Fe_3A_9 又は $Fe_3A_{9-n}(OH)_n \cdot nHA$, $(VO)_2A_4$ や $M_6A_{12}(OH)_6$ ($M=Al, Ga, In$) 等, 多核ヒドロキソ (オキソ) カルボキシラト混合錯体の場合が多く, 又サイズの大きい金属イオンでは $HgA_2(HA)_4$, $MA_2(HA)_4$ ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Pb$), $LnA_3(HA)_3$ (Ln : ランタノイド) 等 HA を含む単核錯体によって占められている. 高 z^2/r の金属イオンの場合, $-O-\overset{C}{\diagup}O-$ 及び $-\overset{H}{O}-$ (あるいは $-O-$) 架橋により多核錯体が形成されると思われる. pK_a 4.6~5.0 の通常の脂肪酸では $pH_{1/2}$ 値が当該金属イオンの加水分解の pH ないし幾分低い pH の近傍にあるという通則¹⁰⁾は, $-COO^-$ と OH^- の弱酸陰イオン配位子としての類似性を示すにすぎない³⁾と言われているが, 抽出種の組成を見れば OH^- 等を含むオリゴマー形成が有機相への溶解性に関連することは明らかであり, このことは弱い結合が主になるカルボン酸抽出法の特性を示している. 従って, これらの点を考えると, 脂肪酸の種類を問わず非極性不活性溶媒の典型であるヘキサンに対してさえ溶解抽出されるような金属イオン (グループ A) が, カルボン酸抽出法における典型的な抽出対象金属イオンとなっていることが理解できる.

最後に, 今回 2 相ではなく 3 相を取り上げて抽出挙動を現象論的に解析したことによって, 金属イオンの分

類が更に詳しく行え、金属イオンの性質を系統的かつ連続的にとらえるとともに、液-液-固 3 相分離の可能性が示唆されたものと考えている。今後は本報告で見られた固相析出の原因の解明とその溶解性を促進させる脂肪酸の種類と構造、脂肪酸-有機溶媒の組み合わせ等を検討する予定である。

文 献

- 1) R. Pietsch, H. Sinic: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 52 (1970).
- 2) 藤盛敬一, 守屋芳夫: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **25**, 21 (1974).
- 3) J. S. Preston: *Hydrometallurgy*, **14**, 171 (1985).
- 4) 本島健次, 田村 則: “無機応用比色分析 1”, 無機応用比色分析編集委員会編, p. 310 (1973) (共立出版); 多田格三: 同上 5, p. 257 (1976) (共立出版).
- 5) 上野景平: “キレート滴定法”, (1989), (南江堂).
- 6) 山田真吉: “錯形成反応”, 日本分析化学会編, p. 85 (1974), (丸善).
- 7) I. Kojima, M. Kato, M. Tanaka: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1333 (1970).
- 8) A. C. Preez, J. S. Preston: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **10**, 207 (1992).
- 9) H. Yamada, M. Tanaka: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **29**, 143 (1985).
- 10) A. W. Fletcher, D. S. Flett, J. C. Wilson: *Inst. Min. Metall. Bull.*, **73**, 765 (1964).



Extraction and solubility characteristics of metal aliphatic carboxylates in a hexane medium. Yoshio MORIYA, Mikio SUGAI, Yozo OHSHIMA*, Nobuaki OGAWA and Shigeki MATSUO** (*Faculty of Mining, **Faculty of Education, Akita University, 1-1, Tegata Gakuencho, Akita-shi, Akita 010)

Extractions of 30 metal ions with aliphatic carboxylic acids into hexane were carried out to understand their extraction behavior. Results were expressed in an area-graph form for metal partitions among the three (aqueous, organic and/or solid) phases in the range pH 1~9. The difference in half-extraction pH ($\text{pH}_{1/2}$) between various metals can be explained by the electrostatic effect (hard acids) and the polarizability. According to the solubility of the metal complexes into organic phase, the thirty metal ions were divided into two groups. The metal ions with high ionic potential (group A) were generally extractable by every carboxylic acid tested. The large size metal ions (group B) precipitated at the liquid/liquid interface by *n*-aliphatic carboxylic acids and were perfectly extracted by 2-ethylhexanoic acid. We propose that this difference in the group B is caused by interface-coagulation through inter-molecular hydrophobic bond formation in the former, while the branched chain in the carboxylic acid weakens the interaction in the latter. For group A, therefore, most of the extracted species would be oligomers so that no coagulation would occur.

(Received July 6, 1994)

Keyword phrases

metal extraction; aliphatic carboxylic acids in hexane; interface-precipitation; grouping of 30 metal ions.