

抽出法を用いる分析化学的研究

(I) 粘土より鉄を含みぬ純アルミニウムを得る研究 (第一報)

山本 作次郎

① 緒 言

Rothe¹⁾はすでに1892年に鉄材の分析に当ってFeの分離法として塩化第二鉄の塩酸酸性溶液より塩酸酸性エーテルを以て、Feを抽出分離する方法を發表している。その後、Langmuir²⁾はニッケル鉄の分析に鉄の除去法として同じくエーテルを用い、Kern³⁾はUとFeの分離、Speller⁴⁾はCu-NiマツトからFe除去に法の方法を用いた。又Noyes⁵⁾等は定量分析に応用し、Swift⁶⁾及び和田⁷⁾氏等は鉄を含みぬGaCl₃溶液からGaの抽出に利用した。此等の研究に於てFeの抽出に必要な条件を要約すれば

- (1) 鉄は塩化第二鉄の塩酸溶液に於て約0.01 g/c.c. Fe前後の濃度のもの。
- (2) 塩化第二鉄は20—22% (比重1.100—1.110, 即ち約6-N) 塩酸酸性にしたもの。
- (3) エーテルは同様の塩酸で数回共振したものをを用いる。

又Caster⁸⁾に依ればアルミニウムはエーテルにて全く抽出されない事が知られている。本研究に於ては鉄がアルミニウムと共存する時、此のエーテルに依る抽出法を用いて完全に鉄を分離除去し得るやを検討し、可能なれば粘土より純アルミニウムの製出に適用せんとするものである。

ために、先づ従来のエーテルに依る抽出法を追跡してみた結果更に厳密又は改良すべき点のある事を知った。

尙Fe⁺⁺⁺の定量に沃度法は不正確な値を与えるものとして用いられないが、之に就いても、予め重量分析と比較研究を行い、別報“Fe⁺⁺⁺定量に対する重量法と沃度法との比較”(第2報)の如く処理する事により、比較的便法であり且つ正確な結果を興へる事を知ったので、以下の実験には此の沃度法を用いて良好な値を得た。

② 實 験

[A] 処 理 一 般

(1) 塩化第二鉄溶液調製

純Fe₂Cl₆・12H₂Oの46.21 gを蒸溜水(以降は水を記す)の適当量に溶解して、密閉器中に一晝夜放置後濾過し、1立に稀釈する。

0.09933-NのNa₂S₂O₃溶液を以て滴定する。

0.1-N Na₂S₂O₃ 1 c.c. ≡ 0.005585 g/c.c. Fe

- (1) Rothe, Stahl u. Eisen, 12, 1052 (1892); 13, 333 (1893)
- (2) Langmuir, J. A. C. S., 22, 102 (1900)
- (3) Kern J. A. C. S., 23, 689 (1901)
- (4) Speller, Chem. News, 83, 124 (1901)
- (5) Noyes, Bray and Speur, J. A. C. S., 30, 515—516, 558—559 (1908)
- (6) Swift, J. A. C. S., 46 (II) (1924)
- (7) Wada and Ato, Sci. Papers Ints. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1, 70 (1922)
- (8) Caster, unpublished experiments carried out in Saifits Laboratory.

$\therefore 0.009933\text{-N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 c.c. $\equiv 0.005476$ g/c.c. Fe (A) 式に代入すれば、式に代入

滴定結果

此の操作及び処理法は“Fe⁺⁺⁺定量に対する重量法と沃度法の比較”(第2報)に依り、試液 10 c.c. を精確に採り 200 c.c. に稀釈する。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費量 = 18.060 c.c.

$\therefore 0.0055475 \times 18.060 = 0.1002$ g/10 c.c. Fe

即ち略 10 mg/c.c. Fe の試液を得。

(2) エーテルとの振盪用塩酸の調製

純塩酸を水で稀釈して次の諸濃度のものを作る。特に比重 1.100 前後を小刻みにした。

HCl の比重: 1.050 1.060 1.070 1.080 1.805 1.090 1.095 1.100 1.105 1.110 1.115 1.120 1.130
規定: 2.93 3.53 4.16 4.77 5.12 5.40 5.73 6.00 6.36 6.66 7.00 7.32 7.47

(3) 塩酸性エーテルの調製

純エーテルを注意して可及的低温で再蒸溜したものを用いる。例えば比重 1.050 の塩酸性エーテルを調製するには、此の塩酸と等容のエーテルを共に分液漏斗に採り烈しく振盪する。此の際発熱のため蒸気圧により共栓を吹き飛ばし内容物を逸散するから、1—2 回共栓を外し圧を下げ、同時に流水で外部を冷却し、振盪を五分間つゞける。約 10 分間静置して 2 層に分れた時エーテル層を分取して貯へておく。同様にして他の濃度の酸性エーテルも使用の都度調製する。

(4) 塩酸酸性エーテルにて塩酸酸性 FeCl₃ 溶液より鉄の抽出操作。

精確に試液 10 c.c. をビーカーに採り、注意して湯煎上に蒸発乾涸する。之に所用濃度の塩酸 50 c.c. を加へて溶解せしめる。此の溶液は 0.002 g/c.c. (Fe) 濃度となる。此の際に微加熱を加へた時は、冷後分液漏斗に注入し、同濃度の塩酸で調製した酸性エーテルの 50 c.c. の一部を以てビーカーを洗滌して漏斗に加へた後、残部を漏斗に注入し、内容物を吹き飛ばさぬ様に注意して、5 分間烈しく振盪する。之を 10 分間静置し、2 層を別々の三角フラスコに分取し、各凝集冷却管に連結し、湯煎上にて Ether を蒸溜し去る。此の Ether は精溜して再使用する。

1. エーテル液層よりエーテルを除去したもの (a)

2. 水液層より Ether を除去したもの (b)

(5) Fe の定量

i) (a) の処理

(4) で得た (a) は寸時 50°~60° に加熱して、Ether を完全に駆逐した後、水を加へて 200 c.c. となし、純 HCl (Fe を含まない) を加へて 0.2—0.3N 酸性となし、約 5% の KI を加へて、1—2 分間攪拌・溶解し、沃素を遊離せしめ、規定 Na₂S₂O₃ を以て褐色溶液が黄色となるまで一気に滴定した後、約 1 c.c. の新しく調製した澱粉糊液を加へて青色となし、1 分間攪拌した後、直ちに滴定を続ける。

ii) (b) の処理

(4) で得た (b) は更に 5 分間煮沸して、完全に Ether を駆逐し、冷後水を加へて約 100 c.c. とする。之に H₂O₂ 水の 100 c.c. を数回に分けて攪拌しつつ注加し、全部を加へ終った後尚 5 分間攪拌する。次に攪拌しつつ徐熱し、遂に軽く 5 分間煮沸して過剰の H₂O₂ を完全に

分解し去る。之を冷却した後 (a) の如くして滴定する。

〔B〕 測定結果

(1) 試液 10 c.c. を蒸発乾涸した後に抽出処理を 1 回行った場合の抽出率

i) 1 回だけ各濃度を塩酸を振った酸性エーテルによる抽出率の比較

塩酸の比重	1.050	1.060	1.070	1.080	1.085	1.090	1.095	1.100	1.105	1.110	1.115	1.120	1.130
エーテル液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : 0.31 \quad 3.90 \quad 9.40 \quad 15.90 \quad 16.66 \quad 17.11 \quad 17.34 \quad 17.45 \quad 17.34 \quad 17.25 \quad 17.10 \quad 15.30 \quad 10.15 \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : 017 \quad 216 \quad 521 \quad 826 \quad 924 \quad 949 \quad 962 \quad 668 \quad 963 \quad 957 \quad 948 \quad 849 \quad 563 \end{array} \right.$												
水液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : 17.70 \quad 14.20 \quad 8.59 \quad 3.10 \quad 1.50 \quad 0.90 \quad 0.70 \quad 0.61 \quad 0.70 \quad 0.79 \quad 0.84 \quad 2.80 \quad 7.90 \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : 982 \quad 782 \quad 477 \quad 172 \quad 083 \quad 050 \quad 039 \quad 033 \quad 039 \quad 044 \quad 047 \quad 155 \quad 438 \end{array} \right.$												
Fe × 10 ⁻⁵ の計	999	998	998	998	1007	999	1001	1001	1002	1001	995	1004	1001
測定誤差	-003	-004	-004	-004	+005	-003	-001	+001	0	-001	-007	+002	-001
抽出率	1.70	21.56	52.00	82.44	92.22	94.71	96.00	96.61	96.00	95.51	94.31	84.73	56.19
残留率	98.00	78.05	47.60	17.18	8.28	4.99	3.89	3.29	3.89	4.39	4.61	15.47	43.71

上表の如く追跡の結果、矢張り比重 1.100-HCl の場合が最高 96.60 % の抽出率を示す。

ii) 比重 1.100-HCl と 2 回又は 3 回振ったエーテルによる抽出率の比較

		2 回振ったエーテル	3 回振ったエーテル
エーテル液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : \end{array} \right.$	17.74 984	15.97 886
水液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : \end{array} \right.$	0.31 017	2.07 114
抽出率 (%)		98.19	88.42
残留率 (%)		1.70	11.54

1 回抽出に於ける最高抽出率は比重 1.100-HCl で反覆 2 回振ったエーテルを用いる場合である事を知る。

(2) 試液 10 c.c. を蒸発乾涸せず、そのまゝ抽出処理を 1 回行った場合の抽出率。

		1 回振ったエーテル	2 回振ったエーテル	3 回振ったエーテル
エーテル液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : \end{array} \right.$	16.93 939	17.18 953	17.43 967
水液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : \end{array} \right.$	1.12 62	0.87 48	0.63 35
抽出率 (%)		93.76	95.10	96.53
残留率 (%)		6.22	4.63	3.49

始め蒸発乾涸しないと塩酸濃度の低下のため抽出率が悪い。

(3) 比重 1.100-HCl で 2 回振ったエーテルで反覆抽出した場合の抽出率の比較

		1 回	2 回	3 回	4 回	5 回
エーテル液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : \end{array} \right.$	(前)	16.09 993	18.05 1001	—	—
水液層	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ c.c.} : \\ \text{Fe} \times 10^{-5} \text{ g/c.c.} : \end{array} \right.$	(出)	0.14 008	0.03 002	—	—
抽出率 (%)		98.19	99.11	99.92	100	100
残留率 (%)		1.61	0.80	0.17	痕跡	0

〔B〕 結 語

(1) 0.002 g/c.c. Fe 程度の 6-N 塩酸 (比重 1.100) 溶液に於て最大抽出率を示す事を更に精密に再確認した。

(2) 抽出用鹽酸酸性エーテルは所定 6-N 塩酸 (比重 1.100) で反覆 2 回振盪されたエーテルが最大抽出率を示す事を知った。

(3) 完全に Fe を抽出し去るには所定酸性エーテル (6-N 塩酸で反覆 2 回振った) で 5 回連続抽出を行う必要がある。従来鉄抽出研究は此の点明確にされていない。

此の研究及び“Fe⁺⁺ 定量に対する重量法と沃度法との比較”(第一報)は文部省奨励金により行ったものである。又今後共に京都大学石橋雅義先生の御指導を頂くについて深く謝意を表す。

(昭和 26 年 2 月 26 日)

目 録

目 録

1. 緒 言 1

2. 試 料 2

3. 試 験 方 法 3

4. 結 果 4

5. 考 察 5

6. 結 語 6

7. 謝 意 7

8. 参 照 文 献 8

9. 附 録 9

10. 参考文献 10

抽出回数	抽出率 (%)				
0	0	0	0	0	0
1	10	15	20	25	30
2	40	50	60	70	80
3	60	70	80	90	95
4	80	90	95	98	99
5	95	98	99	100	100