

“抽出法を用いる化学的分析及び分離の研究”

(第 3—4 報)

山 本 作 次 郎

(第 3 報) 塩酸々性溶液より混合抽出剤による FeCl_3 の抽出

緒 言

第 1~2 報¹⁾では HCl -Ether にて FeCl_3 の抽出法を研究したのであるが、茲には混合抽出剤として (1) エーテル・ブチルアルコール (2) エーテル・アミルアルコール (3) エーテル・醋酸ブチル (4) エーテル・醋酸アミル等による抽出状況を報告する。最近イソプロピルエーテル^{2) 3)}、デクロロエチルエーテル⁴⁾等々による抽出研究があるが、混合抽出剤による抽出研究はないようである。

操 作

塩化第二鉄溶液の 10 ml を分液漏斗により、所定の HCl (比重 1.180, 11.49-N) を加え、之に等容の抽出液を加える。共栓する事なく適当に漏斗を水平回転して大略両液を混和発熱せしめる。こうすることにより初めに共栓して振る場合に内容液を吹き出すが如き心配が除かれるのである。2~3 分間強く振る。5 分間静置した後、水液層をビーカーに分取する。之に過酸化水素水の約 1 ml を加え蒸発乾涸した後 (此の時過熱煨焼してはならぬ。もし誤つて煨焼すれば冷後水 5 ml, 塩酸数滴及び過酸化水素水数滴を加えて再び蒸発乾涸する) 塩酸 (11.49-N) を略 0.25 ml と水 10 ml を加え (之で 0.2~0.3-N 溶液) 沃度加里を略 0.5~0.6 瓦を加えて溶解せしめる。(之で略 5% KI 溶液となる)。澱粉糊液を指示薬として、規定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定し⁵⁾、その消費量と塩化第二鉄試液 10 ml に対する $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費量とより塩化第二鉄の残留率を計算し、此の値を 100 より差し引いた値を以て抽出率とした。

実 験

(I) Ether-Buthylalcohol による抽出

HCl の濃度及び抽出液の混合割合によつて抽出率が異なる。室温は $20^\circ\sim 23^\circ\text{C}$ 。Ether は E, Buthylalcohol は Ba で示す。測定結果を表示する。0.1075-N の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液 1 ml \equiv 0.005627g Fe/ml , 試液は 0.01006 g Fe/ml の FeCl_3 溶液 (10ml \equiv 18.20ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

E:Ba	添加 HCl (ml)	溶液の HCl 濃度 (N)	E(ml)	Ba(ml)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	抽出率(%)
3:1	5.5	4.08	11.6	3.9	0.21	93.3
//	6.0	4.31	12.0	4.0	0.27	98.49
//	7.0	4.73	12.8	4.2	—	—
4:1	5.5	4.08	12.4	3.1	—	—
//	6.0	4.31	12.8	3.2	0.17	99.05(最大)
//	7.0	4.73	13.3	3.4	0.18	99.00
5:1	6.0	4.31	13.3	3.7	0.18	99.00

//	6.5	4.53	13.8	2.7	0.26	98.49
//	7.0	4.73	14.2	2.8	0.40	97.76
//	8.0	5.11	15.0	3.0	0.68	96.20
6:1	5.5	4.08	12.9	2.1	0.20	98.88
//	6.0	4.31	13.7	2.3	0.20	98.88
//	7.0	4.73	14.6	2.4	0.24	98.66
//	8.0	5.11	15.4	2.6	0.40	97.76

(II) Ether-Amylalcohol による抽出 (1)

E=Ether, Aa=Amylalcohol 室温 20°~23°C

E:Aa	添加 HCl (ml)	溶液の HCl 濃度 (N)	E(ml)	Aa(ml)	Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	抽出率 (%)
1:1	8.0	5.11	9.0	9.0	0.25	98.60
//	9.0	5.44	9.5	9.5	0.16	99.10
//	10.0	5.75	10.0	10.0	0.18	99.00
2:1	6.5	4.53	11.0	5.5	0.19	98.94
//	7.0	4.73	11.3	5.7	0.11	99.38
//	8.0	5.11	12.0	6.0	0.12	99.33
//	9.0	5.44	12.7	6.3	0.14	99.28
3:1	6.0	4.31	12.0	4.0	0.19	98.94
//	6.5	4.53	12.4	4.1	0.09	99.50
//	7.0	4.73	13.0	4.0	0.10	99.40
//	7.5	4.92	13.1	4.4	0.16	99.10
//	8.0	5.11	13.5	4.5	0.18	99.00
4:1	6.0	4.31	12.8	3.2	0.39	97.90
//	7.0	4.73	13.6	3.4	0.10	99.40
//	8.0	5.11	14.4	3.6	0.21	98.79
//	9.0	5.44	15.2	3.8	0.69	96.15
5:1	6.0	4.31	13.3	2.7	0.34	93.10
//	7.0	4.73	14.2	2.8	0.09	99.50
//	7.5	4.92	14.5	3.0	0.085	99.53(最大)
//	8.0	5.11	15.0	3.0	0.18	99.00
//	9.0	5.49	15.8	3.2	0.52	97.10
6:1	6.0	4.31	13.7	2.3	0.22	98.77
//	7.0	4.73	14.6	2.4	0.16	99.10
//	8.0	5.11	15.4	2.6	0.58	93.70
//	9.0	5.44	16.3	2.7	0.86	95.08

(III) Ether-Amylalcohol による抽出 (2)

温度変化による抽出率を検べた。室温=26°C 恒温槽 16°~45°C に於て E:Aa=5:1) の場合の中で (試液 10ml+HCl 7.5ml+E 14.5 ml+Aa 3.0ml) が最も抽出率がよいから、此の場合について実験した。

抽出温度 (C)	16°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml) (水液層)	0.13	0.10	0.085	0.04	0.03	0.03	—
抽出率 (%)	99.27	99.40	99.53	99.78	99.83	99.83	—

(IV) Ether-Amylalcohol による完全抽出

試液=0.01065gFe/ml FeCl₃ 水溶液の 10ml。混合抽出剤=(E : Aa=5 : 1)。

(1) 室温にて (20°~23°C)

抽出毎に水液層に H₂O₂ 数滴を加えて蒸発・乾涸し, HCl(11.49-N) の 7.5 ml と水 10 ml を加え (E 14.5 ml+Aa3 ml=17.5 ml) の混合抽出剤で抽出を繰り返す。

抽出回数	Na ₂ S ₂ O ₈ (ml)	gFe/ml	抽出率(%)
1	0.09	0.000045	99.45
2	0.02	0.00011	99.89
3	0.01	0.000006	99.94

(2) 40°~45°C に於て抽出操作は (1) と同じ。

抽出回数	Na ₂ S ₂ O ₈ (ml)	gFe/ml	抽出率(%)
1	0.035	0.000019	99.80
2	0.015	0.000008	99.92
3	0.005	0.000003	99.97

(V) Ether-Buthylacetate による抽出

(1) 室温にて (27°~29°C) E=Ether, Bac=Buthylacetate

E:Bac	添加HCl(ml)	溶液の HCl 濃度 (N)	E(ml)	Bac(ml)	Na ₂ S ₂ O ₈ (ml)	抽出率 (%)
2:1	6.0	4.31	10.6	5.4	0.40	97.80
//	6.5	4.52	11.0	5.5	0.43	97.63
//	7.0	4.73	11.3	5.7	0.35	98.08
//	7.5	4.92	14.5	3.0	0.465	97.45
//	8.0	5.11	12.0	6.0	0.47	97.42
3:1	6.0	4.31	12.0	6.0	0.73	95.99
//	7.0	4.73	13.0	4.0	0.31	93.20
//	8.0	5.11	13.5	4.5	0.22	93.79
//	9.0	5.44	14.25	4.75	0.13	99.29
//	10.0	5.75	15.0	5.0	0.10	99.45
//	11.0	6.01	15.8	5.2	0.11	99.35
4:1	7.0	4.73	13.6	3.4	0.56	96.83
//	8.0	5.11	14.4	3.6	0.20	93.90
//	9.0	5.44	15.2	3.8	0.11	99.39
//	10.0	5.75	16.0	4.0	0.08	99.55(最大)
//	11.0	6.01	16.8	4.2	0.10	99.45
//	12.0	6.27	17.6	4.4	0.13	99.29
5:1	6.0	4.31	13.3	2.7	0.93	94.62
//	7.0	4.73	14.2	2.8	0.23	93.47
//	8.0	5.11	15.0	3.0	0.20	93.90
//	9.0	5.44	15.8	3.2	0.15	99.18
//	10.0	5.75	16.7	3.3	0.25	93.62
6:1	8.0	5.11	15.4	2.6	0.32	93.24
//	9.0	5.44	16.3	2.7	0.245	93.65
//	10.0	5.75	17.2	2.85	0.17	93.96
//	11.0	6.01	18.0	3.0	0.115	99.37
//	12.0	6.27	18.8	3.2	0.29	93.41

最大抽出率は E : Bac=4 : 1 で HCl 10 ml の場合 (99.55%)

(2) 抽出率と温度 この場合も温度上昇と共に抽出率の増大を示す。下に一部の比較表を示す。但し (C) は逆の現象を示している。

	a		b		c	
	Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	抽出率(%)	Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	抽出率(%)	Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	抽出率(%)
15°C	0.16	99.12	0.15	99.18	0.27	98.52
27°	0.085	99.48	0.08	99.55	0.10	99.45
33°	0.08	99.55	0.075	99.59(最大)	0.12	99.31
35°	0.09	99.51	0.09	99.51	0.14	99.23

(a) E : Bac=3 : 1, 試液 10 ml + HCl 10 ml + E 15 ml + Bac 5 ml

(b) E : Bac=4 : 1, 試液 10 ml + HCl 10 ml + E 16 ml + Bac 4 ml

(c) E : Bac=4 : 1, 試液 10 ml + HCl 11 ml + E 16.8 ml + Bac 4.2 ml.

(VI) Ether-Buthylacetate による完全抽出 室温 24°C

抽出液 E : Bac=4 : 1, 試液 10 ml + HCl 10 ml + E 16 ml + Bac 4 ml 抽出毎に水液層に H₂O₂ 数滴を加え蒸発乾酒した後, 水 10 ml を加える。然る後に抽出を繰り返す。

	1 回	2 回	3 回
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	0.08	0.005	0.002
抽出率 (%)	99.55	99.97	99.995

(VII) Ether-Amylacetate による抽出

E=Ether. Aac=Amylacetate 室温 19°C 0.0938-N Na₂S₂O₃ の 1 ml≡0.00523873 gFe/ml, 試液は 0.01006gFe/ml の FeCl₃ 水溶液, (10ml≡19.54 ml Na₂S₂O₃)

E:Aac	添加 HCl (ml)	溶液の HCl 濃度 (N)	E(ml)	Aac(ml)	Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	抽出率(%)
2:1	6	4.31	10.6	5.4	2.94	84.91
〃	7	4.73	11.3	5.7	1.16	94.06
〃	8	5.11	12.0	6.0	0.405	97.92
〃	9	5.44	12.6	6.4	0.295	98.49
〃	10	5.75	13.3	6.7	0.41	97.91
3:1	6	4.31	12.0	4.0	1.82	90.64
〃	7	4.73	12.7	4.3	1.50	92.37
〃	8	5.11	13.5	4.5	0.30	98.46
〃	9	5.44	14.25	4.75	0.15	99.24
〃	10	5.75	15.0	5.0	0.85	95.60
4:1	8	5.11	14.4	3.6	0.27	98.62
〃	9	5.44	15.2	3.8	0.235	98.80
〃	10	5.75	16.0	4.0	0.195	99.01
〃	11	6.01	16.8	4.2	0.14	99.29
〃	12	6.27	17.6	4.4	0.12	99.33(最大)
〃	13	6.49	18.4	4.6	0.14	99.29
5:1	8	5.11	15.0	3.0	0.435	97.96
〃	9	5.44	15.8	3.2	0.29	93.49
〃	10	5.75	16.7	3.3	0.135	99.31
〃	11	6.01	17.5	3.5	0.17	99.14

総 括

(1) 0.01 gFe/ml 濃度の塩酸々性 FeCl₃ 溶液より Fe³⁺ の抽出に種々の混合抽出剤を使用比較して、次のものが好結果を与えた。

a) Ether : Amyl alcohol = 5 : 1 で被抽出液は 4.9-NHCl 酸性の場合。

b) Ether : Butyl acetate = 4 : 1 で被抽出液は 5.7-NHCl 酸性の場合。

(2) a) b) の両者共に温度上昇と共に抽出率が增大する。30°~35°C がよい。後者では 3 回繰り返し抽出すれば室温 (27°C) で 99.99% の Fe³⁺ を抽出し得た。

京大の石橋雅義教授に厚く謝意を表する次第である。(日本化学会誌に12月16日受理)

文 献

- 1) 1), 2) 山本作次郎, 日化, **73**, 665, 1952; 島根大学論集, (自然科学) **1**, 14, 1951; 同論集 **2**, 11, 1952。
- 2) R. W. Dadson, G. J. Forney and E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2573, (1935)
- 3) N. H. Nachtrieb and J. G. Conway, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3552 (1948); **71**, 4035 (1949)
- 4) J. Axelrod and E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc., **63**, 33 (1940)
- 5) 山本作次郎, 日化, **73**, 668 (1952); 島根大学論集 (自然科学), **1**, 8, 1951; 同論集 **2**, 8, 1952。

(第 4 報) Mo のエーテルによる抽出

緒 言

モリブデン酸アンモンの HCl 溶液より, Mo がエーテルによつて抽出され¹⁾, 又 6-NHCl 溶液よりエーテルによつて MoO₃ の抽出率が 80~90% に及ぶことが知られているが²⁾, その後有機抽出剤による Mo の抽出研究は殆んど見られないので, 改めて茲に各種濃度の HCl 酸性の溶液より先ずエーテルによる抽出を検討し次第に種々の有機抽出剤による抽出を研究せんとするものである。

実 験

(I) 諸濃度の HCl 溶液よりエーテルによる抽出操作。

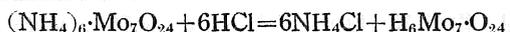
(1) モリブデン酸アンモン溶液の調製

試料とし関東化学の分析用モリブデン酸アンモン (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O を用いた。試液中の Mo 量を決定するに当り, 亜鉛アマルガム法 (中園氏還元器使用), ロダゲン酸カリ法 (比色法) 及び PbMoO₄ として秤量する重量法とを用いてその結果を比較したが, 亜鉛アマルガム法は理論値より稍過小に, ロダゲン酸カリ法は過大な値を得やすく, PbMoO₄ としての重量法に依つた結果は理論値とよく一致するので, 以後 Mo 量の決定には此の重量法を用いることにした。

試料溶液 0.010388 gMo/ml

(2) HCl 酸性試料溶液の調製

試液 10 ml に対して純 HCl (比重 1.180, 11.49-N) を夫々 2~16 ml 加えて各濃度の HCl 酸性溶液を調製した。下表は計算により HCl 濃度を出したものである。尙水溶液にあつては H₆[7MoO₃·3O] なる酸性を呈するものと考えられる。



加えた HCl 量 (ml)	2	4	6	8	9	10	11	12	14	16
HCl(N)	1.91	3.28	4.31	5.10	5.44	5.74	6.02	6.26	6.70	7.07

(3) 抽出用エーテル

関東化学の一级エーテルをそのまま用いた。HCl 酸性とした試液と等容のエーテルを以て抽出する。

(4) 抽出操作

試液 10 ml を分液漏斗にとり、所定量の HCl を加え、之に等容のエーテルを注加し、3 分間強く振る。此の時水液層は黄色を呈し、添加 HCl 量の増大と共に色も濃くなる。エーテル層も黄色となる。之を 5 分間静置し、2 層を別々のビーカーに分取する。(液温は 29°~30°C)。

(a) エーテル液層 (b) 水液層

(5) Mo の定量

i) (a) の処理 (4) で得た (a) を砂皿上にて蒸発乾涸すると青色残渣が得られる。之を少量のアンモニア水に溶解した後わずかに酸性となるまで HCl を加える。此の溶液より醋酸々性にて $PbMoO_4$ として Mo を沈澱せしめ、重量法にて定量する。若しアンモニア水に不溶の暗褐色残渣 ($Mo(OH)_3$?) があれば少量の H_2O_2 を加えると全部溶解する。此の時溶液は赤色を呈するが加熱すれば次第に褪色する。 H_2O_2 を分解せしめた後上記の方法で Mo を定量する。

ii) (b) の処理 i) と同様な方法にて処理し Mo を定量する。或は次の如く操作を簡略してもよい様である。即ち (4) で得た (b) を砂皿上で出来るだけエーテルを駆出し、黄色液が無色となるまで加熱を続ける。次にアンモニア水で HCl を中和したる後醋酸々性で $PbMoO_4$ として定量するのは i) と同様である。(a), (b) の定量結果の和は試料溶液中の Mo 量の理論値と ± 0.0002 g に於て一致する値を示した。

(6) 抽出後の水液層中の HCl 濃度変化

分液した水液層を精密ビューレットに移し、エーテル溶液のまま 0.1-N NaOH 溶液にて測定した。即ちエーテル及び HCl の揮散による誤差を防ぐために、一定量の NaOH 規定液をビーカーに取り、之を精密ビューレットの水液層にて滴定し HCl 濃度を出した。

(Ⅲ) 一回抽出の結果

各 HCl 酸性試液を等量のエーテルで抽出処理を一回行つた場合の抽出率 (分液温度 29°~30°C)

加えた HCl 量 (ml)	2	4	6	8	9	10	11	12	14	16
抽出前の水液層の HCl 濃度 (N)	1.91	3.28	4.31	5.10	5.44	5.74	6.02	6.26	6.70	7.07
抽出後の水液層の体積 (ml)		15.40	18.20	20.70	21.80	23.40	24.90	25.80	28.95	31.23
抽出後の水液層の HCl 濃度 (N)		2.37	2.95	3.75	3.94	4.12	4.39	4.11	4.28	4.50
水液層中の Mo (g)	0.1025	0.0913	0.0716	0.0551	0.0521	0.0512	0.0511	0.0526	0.0576	0.0658
エーテル層に移つた Mo (g)	0.0014	0.0125	0.0323	0.0487	0.0517	0.0527	0.0527	0.0513	0.0463	0.0381
Mo の抽出率 (%)	1.31	12.07	31.08	46.90	49.80	50.74	50.78	49.36	44.51	36.63

上表の如く HCl 11 ml (約 6-N) 加えた場合が最高 50.78% の抽出率を示した。

(III) 温度による抽出率の変化

試液 10 ml に HCl 10 ml (比重 1.180) を加え、エーテル 21 ml を用いて (I) の如く抽出操作を行い、温度 0°~45°C に於ける抽出変化を比較した。

温度 (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
水液層中の Mo ₀ (g)	0.0516	0.0521	0.0439	0.0446	0.0460	0.0506	0.0511	0.0524	0.0653	0.0706
エーテル層に移つた Mo ₀ (g)	0.0523	0.0518	0.0599	0.0593	0.0579	0.0533	0.527	0.0515	0.0386	0.0333
抽出率 (%)	50.31	49.87	57.68	57.05	55.71	51.27	50.78	49.60	37.17	32.04

(IV) 反覆抽出

此の操作は各回抽出後、水液層を殆んど蒸発乾涸した後、之を NH₄OH にて溶解し、之に HCl を加えて全量が 21 ml となり、HCl 濃度は 6.22-N となる様に調製し、後は一回抽出の際と同様に処理して抽出を行つた。

試液は 0.009775 gMo/ml, 分液温度 29°~30°C

抽出回数	1	2	3	4
水液層中の Mo(g)	0.05521	0.04061	0.02842	0.02048
Ether 層に移つた Mo(g)	0.04254	0.05714	0.06933	0.07727
抽出率 (%)	43.52	38.46	70.93	79.05

尙四回目頃から、水液層の蒸発残渣を NH₄OH に溶解し HCl を加えた時に生ずる NH₄Cl の蓄積のために飽和して白沈 (NH₄Cl) を生じ、後の抽出の反覆処理が困難となる。

以上の反覆抽出処理に於て水液層の蒸発残渣を NH₄OH で溶解しないで直ちに HCl で溶解出来る。故に此の方法を用いて反覆抽出を行つた方が HCl 濃度の調節も行い易く便利である。

即ち比重 1.180 HCl の 11 ml を加えて残渣を溶解し之に水 10 ml を加えて全量を 21ml とすれば試料溶液の体積及びその HCl 濃度は今までと同一条件となるが、唯 NH₄Cl が存在しないと云う差異を生ずる。試液中の NH₄Cl が Mo の抽出率に如何なる変化を及ぼすかについて、反覆 2 回抽出の場合の抽出率 (58.46%) と、NH₄OH を使用しない場合の抽出率を比較してみた。即ち NH₄OH を用いない場合 (NH₄Cl 不存) は抽出後

水液層中の Mo(g) 0.03834, 抽出率 60.78%

となつた。即ち NH₄Cl の存在は抽出率を低下せしめる結果となつている。

総 括

(1) 0.010 gMo/ml 程度の Mo 塩の HCl 酸性溶液より ether による抽出率は HCl 6-N の際に最大 (50.78%) であり、温度効果は 10°~20°C で行ふのがよい結果を与える。

(2) 四回反覆抽出により 79% の抽出率を示すに過ぎず、従つて実用とはなり難い。

続いて諸種の有機抽出剤による抽出率の改善及び他元素との分離については後報にゆずる。此の研究は岡田豊君の協力によるものであることを附記しておく。終りに京都大学石橋雅義教授に厚く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) E. Pechard, Compt. Rend., 114, 1353 (1893) · Ann. Chim. Phys. (6), 537 (1893)
- 2) E. H. Swift, J. A. C. S., 46 (II), 2375 (1924)

