

## On the Extraction of Cr with Butylacetate and its Measuring

SAKUJIRO YAMAMOTO

There are a few studies on the extractions of metals from their inorganic salt solutions with immiscible organic solvents ; it is familiar to extract Cr as a perchromate from its acidic solution with diethylether or ethylacetate (M. D. Foster , U. S. Geol. Survey Bull. , 950. 15 (1946) ). We tried with butylacetate , extracting the perchromate from the solutions which are obtained , oxidizing  $\text{CrCl}_3$  solution with  $\text{NaOH}$  and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  or with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in various concentrations of  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  .

The extracting power (%) is calculated mediately , measuring the residual Cr in the aqueous solution after extraction ; in both cases , the 30% and 8% of Cr are extracted respectively . In the quantitative analysis of the residual solution , it is done by the Mohr' s salt- $\text{KMnO}_4$  method , giving that the end points of titration with a normal solution of  $\text{KMnO}_4$  are not so clear owing to the obscuring by the biproductive substances such as  $\text{NaCl}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  , and found that the color change at the end point of titration is quite sharp , when the original  $\text{CrCl}_3$  solutions are treated with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  producing  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  and the residual solutions after extraction are evaporated and calcined , rejecting organic solvent and the most part of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  .

Titration should be done at the temperature not over  $30^\circ\text{C}$  , using acidic  $\text{KMnO}_4$  solution of 0. 12-N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  .

## 酢酸ブチルによるクロームの抽出と その定量について

山 本 作 次 郎

無機金属塩の水溶液から有機溶媒によつて金属を抽出分離する研究は従来余りなされてない。クロームについてもそうである。<sup>(1)</sup>クローム酸のアルカリ金属塩の塩酸々性水溶液を過酸化水素で酸化し、之をエーテルで抽出することは古くから知られているが他の溶媒による抽出研究は見られない。茲には酢酸ブチルによる抽出状況と、その抽出残液中のクローム定量に対する研究を報告する。即ち種々の塩酸濃度に於て抽出原液が  $(NH_4)_2CrO_4$  でも  $Na_2CrO_4$  でも何れの場合も抽出率はよくないが、此の間クロームの迅速定量法として過マンガン酸カリ法を用いたが、滴定の終止点が不明確である場合に会い、それに対し過剰量の共存又は副生塩類が妨害原因であることを知り之を除去することにより好結果を得た。

### 実 験

#### (1) $CrCl_3$ 原液より抽出試液の調製

関東化学の一級  $CrCl_3$  (液)。先づこの原液のクローム濃度を決定するために硫酸第一鉄アンモン—過マンガン酸カリ法を採用した。<sup>(2)</sup>そのため 0.104167-N  $KMnO_4$  及び 0.00530 gFe/ml 硫酸第一鉄アンモン溶液を調製した。

原液中の  $Cr$  (Ⅲ) を酸化剤で  $Cr$  (Ⅵ) とし、過剰の還元剤で再び  $Cr$  (Ⅲ) とし、残留する硫酸第一鉄アンモンを  $KMnO_4$  で滴定して、 $Cr$  の還元に必要な硫酸第一鉄アンモン量を知り、之からクロームを決定すること普通の様である。

ここではアルカリ性に於て酸化を行つた。即ち酸化剤に  $Na_2O_2$ <sup>(3)</sup> を、還元剤に硫酸第一鉄アンモンを用いる。

$CrCl_3$  原液の一定量を取り正確に  $\frac{1}{1000}$  濃度にうすめ、 $NaOH$  及び  $H_2O_2$  を加えて黄色の  $Na_2CrO_4$  とし蒸発乾涸して後、再び蒸溜水でもとの濃度溶液とする。その 10ml に 0.00530 gFe/ml 硫酸第一鉄アンモンの 2.0ml を滴加し、過剰の  $Fe$  (Ⅱ) を 0.10416-N = 0.005817 gFe/ml  $KMnO_4$  で滴定する。そつ結果 0.1741 gCr/ml 濃度の原液であることを知つた。

次に重量分析によつて以上の容量分析結果を確めた。即ち水酸化クロームとして沈澱せしめ煨焼して 0.1752 gCr/ml の結果を得た。

以上両法の中重量分析値を以て原液のクローム濃度とする。

#### (Ⅱ) 塩酸々性 $Na_2CrO_4$ 試液より酢酸ブチルによるクロームの抽出

(試薬) 0.1-N = 0.005584 gFe/ml  $KMnO_4$ , 0.104636-N = 0.00166 gCr/ml 硫酸第一鉄アンモン, 抽出試液 0.0016114 gCr/ml  $CrCl_3$ , 30%  $H_2O_2$ . 抽出温度 21°C.

分液漏斗に抽出試液 5.0ml をとり、塩酸の所定量（下表の如く変へる）を加え、更に所定量の過酸化水素水（全様に変へる）を加え、次に溶液と等容の酢酸ブチル（一級品）を加え、水道水（21 °C）で冷却しつゝ、約 1 分間強く振る。此の時水溶液は濃青色の過クローム酸となつて酢酸ブチルに移行し、一部は水液相に残つて、直ちに分解して綠色の Cr(III) となる。放置後面相を分離する。Cr(III) 水液相は  $H_2O_2$ ,  $HCl$  を含み酸性であるから、 $NaOH$  を加えてアルカリ性とし、再度  $Na_2CrO_4$  となし蒸発乾涸によつて液媒を分解揮散せしめ、10~20ml の水で溶解し、2-N  $H_2SO_4$  酸性硫酸第一鉄アンモン及び  $KMnO_4$  でクロームを定量し、間接的に酢酸ブチルで抽出されたクローム量を算出する。

試液 5.0ml 中のCr量(g)	HCl(ml)	$H_2O_2$ (ml)	酢酸ブチル (ml)	硫酸第一鉄 アンモン(ml)	過マンガ酸 リカ(ml)	抽出 量 (g)	抽出率(%)
0.008057	1.0	0.05	6.0	5.0	0.99	0.007366	8.6
	"	0.10	"	6.0	2.00	0.007481	7.8
	"	0.20	"	5.0	0.92	0.007473	7.2
	"	0.30	"	"	0.97	0.007400	8.2
	"	0.40	"	"	1.14	0.007105	11.8
	"	0.50	"	"	1.28	0.006863	14.8
	"	0.60	"	"	1.29	0.006847	15.0(極大)
	"	0.70	"	"	1.22	0.006968	13.5
	2.0	0.05	6.0	5.0	1.48	0.006518	19.1
	"	0.10	6.1	"	1.45	0.006568	18.5
	"	0.20	7.2	"	1.52	0.006447	20.0
	"	0.30	7.3	"	1.69	0.006152	23.6
	"	0.40	7.4	"	1.67	0.006186	23.2
	"	0.50	7.5	"	1.81	0.005944	26.2
	"	0.60	7.6	"	1.95	0.005701	29.3(極大)
	"	0.70	7.7	"	1.81	0.005944	26.2
	3.0	0.10	8.1	5.0	1.71	0.006055	24.8
	"	0.20	8.2	"	1.63	0.006195	23.1
	"	0.30	8.3	"	1.35	0.006065	24.7
	"	0.40	8.4	"	1.87	0.005779	28.3
"	0.50	8.5	"	1.95	0.005701	29.3(極大)	
"	0.60	8.6	"	1.74	0.006065	25.0	
"	0.70	8.7	"	1.50	0.006484	19.5	

以上の抽出結果は抽出時の  $HCl$  及び  $H_2O_2$  の何如な濃度に於ても抽出率は底いものであることを知る。又以上の各実験に於てクロームの  $KMnO_4$  滴定に於ける終止点は充分明確と

は云へない。

そこで此の終止点を明確にする方法の一つとして次の如く行つた。即ち  $Fe$  は酸化電位の差により  $Cr$  より先づ酸化されるものとして、特に  $Fe$  のみによる着色錯塩を作らしめ、 $KMnO_4$  による酸化滴定の終止点の変色を明確ならしめんとした。その結果は

(i) 抽出操作前の  $Na_2CrO_4$  試液に硫酸第一鉄アンモンを加えた直後に  $\alpha, \alpha'$ -dipyridil (20%) を数滴加えて過剰硫酸第一鉄アンモンの  $Fe(II)$  と赤色錯塩を作らしめ、之を  $KMnO_4$  で滴定すれば終止点は全く明瞭であった。

(ii) 然るに抽出処理後の水液相に於ける終止点は矢張り不明瞭であつた。

以上の事実から抽出処理後の水液相に於ける終止点不明瞭の原因として、一応  $KMnO_4$  滴定時の温度、硫酸濃度及び生成した過量の  $NaCl, Na_2SO_4$  が考えられる。

(III)  $KMnO_4$  滴定時の温度及び硫酸濃度と終止点との関係  
試液：0.00017gCr/ml  $Na_2CrO_4$  を毎回 10ml。

(i) 抽出処理前の  $Cr$  に対する  $KMnO_4$  滴定の場合抽出処理前の  $Na_2CrO_4$  溶液より  $Cr$  の滴定にあつては溶液の硫酸濃度は 0.26-5  $N$  までは室温 (30°C) で終止点が明瞭であるが、室温に於ても 7- $N$  になると不明瞭となり、60°C に加熱すれば何れの硫酸濃度に於ても終止点は不明瞭となる。

(ii) 抽出処理後の残水溶液相中の  $Cr$  の滴定にあつては、0.26-7 $N$  硫酸々性に於ても何れも終止点は不明瞭である。抽出処理時に添加した  $HCl$  を蒸発乾涸により完全除去したものに於ても矢張り不明瞭である。依つて此の終止点妨害は副生する塩類によるものと考え次の如く行つた。

(IV)  $HCl$  酸性  $(NH_4)_2CrO_4$  溶液の  $Cr$  抽出に於ける温度、硫酸濃度及び副生塩類除去と終止点との関係。

(i) 硫酸濃度と終止点

$CrCl_3$  原液の  $\frac{1}{1000}$  濃度にうすめたものの  $H_2O_2, NH_4OH$  処理した溶液の抽出残液を蒸発乾涸して、遊離塩酸及び有機溶剤を分解揮散せしめた後に再び  $NH_4OH, H_2O_2$  処理して得た溶液を室温 (30°C) で  $KMnO_4$  滴定して終止点を検討した。

$H_2SO_4$ 濃度 ( $N$ )	:	0.12	0.26	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
終止点	:	明	明	明	明	やや不安定	不明不安定	$Fe$ と $Cr$ とが連続酸化不明

又加熱すれば前述の場合と同様よくない。即ち約 60°C では 2- $N$  硫酸々性附近から終止点は不明瞭となり、0.26- $N$  でも不明瞭な場合を生ずる。之により一応抽出処理後の水液相については、3- $N$  硫酸々性までは 30°C までに於て明瞭な終止点を得ることを定性的に知つた。

(ii) 試液中  $Cr$  濃度及び塩類除去と終止点

上記と同様に  $CrCl_3$  原液を  $NH_4OH, H_2O_2$  処理して 0.001809 gCr/ml  $(NH_4)_2CrO_4$  溶

液（原液の約  $\frac{1}{100}$ ）を作つた。その抽出残液について上記の如く 0.12-N 硫酸酸性で  $KMnO_4$  滴定を行つた結果は尙終止点が明瞭でない。(i)の如く  $\frac{1}{1000}$  濃度試液については終止点が明瞭であるのに  $\frac{1}{100}$  では否と云ふことは、Cr の濃度が大きいだけに副生した  $NH_4Cl$  及び  $(NH_4)_2SO_4$  の量が大きく、従つてそのため終止点妨害をなすものと考えられる。また更に抽出処理に際し添加する  $NH_4OH$  によつて多量の  $(NH_4)_2SO_4$  を生ずる。

従つて抽出処理後の水液相を蒸発乾涸によつて大部の  $NH_4Cl$  及び  $(NH_4)_2SO_4$  と有機溶媒とを分解揮発せしめ（紫色の無水  $CrCl_3$  を生ずるが過熱しない限り水に溶ける。又雑溶となつても  $H_2O_2$  と  $NH_4OH$  の少量を加え加温すれば容易にとける）、然る後再び  $H_2O_2$ 、 $NH_4OH$  処理加温して過剰の  $H_2O_2$  を分解せしめた後に滴定を行つた所、予期の如く終止点は明瞭となつた。

依つて 0.001809 gCr/ml  $(NH_4)_2CrO_4$  を作り、之が 15.0ml に  $HCl$  6ml,  $H_2O_2$  1.5ml を加え、約20ml の酢酸ブチルで抽出を行い(30°C),その抽出残液を上述の如く処理して Cr 定量を行つた。この時の硫酸濃度は約 0.12-N で終止点は全く明瞭となり、硫酸第一鉄アンモン (= 0.001660gCr/ml) 6.0 ml を添加し、1.74ml の  $KMnO_4$  (=0.005584gFe/ml) 消費量を得た数回同一実験を行つてよく一致した値が得られた。

以上によつて試液に  $Na_2CrO_4$  を用いれば除去不能の  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$  を生ずるが、 $(NH_4)_2CrO_4$  を用いれば  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  の除去容易にして終止点が明瞭となり好結果を得ることが明かになつた。

(V) 諸塩酸濃度に於ける  $(NH_4)_2CrO_4$  により Cr の抽出。

試液：  $CrCl_3$  原液より  $NH_4OH$ ,  $H_2O_2$  処理を行つて得た 0.001809gCr/ml  $(NH_4)_2CrO_4$  溶液を毎回5mlとる。

$H_2O_2$ ： 30% 毎加添加量 0.5ml. (之は  $Na_2CrO_4$  より Cr 抽出の際極大抽出率を与えた量)

$HCl$  酸性： 114.9-NHCl を加えて (1-6) N の節開,

$H_2SO_4$  濃度：  $KMnO_4$  滴定時 0.12-N

試液中 Cr量 (g/ml)	HCl(ml)	HCl 濃度(N)	酢酸ブチル (ml)	硫酸第一鉄ア ンモン (ml)	過マンガン 酸カリ (ml)	抽出後水液相 の Cr量 (g)	抽出率(%)
0.009045	0.5	1	6.0	6.0	1.14	0.0087	0.2
"	1.2	2.1	6.7	6.0	1.20	0.0083	1.4
"	2.0	3.0	7.5	6.0	1.26	0.0087	2.5
"	2.9	4.0	8.4	6.0	1.33	0.0088	3.9
"	4.2	5.0	9.7	6.0	1.54	0.0089	7.9(極大)
"	6.0	6.0	11.5	6.0	1.34	0.0090	4.0

## (結 語)

(1) 0.1741gCr/ml  $CrCl_3$  原液の  $\frac{1}{1000}$  濃度溶液を  $Na_2O_2$ ,  $NaOH$  処理及び  $H_2O_2$ ,  $NH_4OH$  処理して得た  $Na_2CrO_4$  及び  $(NH_4)_2CrO_4$  の諸塩酸濃度に於ける酢酸ブチルの抽出能は各 30% 及び 8% である。

(2) 硫酸第一鉄アンモン及び過マンガン酸カリによりクローム滴定の終止点が不明瞭になり勝ちなのは多量の  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$  又は  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  の共存妨害によるものであつて、従つて抽出原液は  $(NH_4)_2CrO_4$  として使用すべく、副生する塩類は熱分解により除去することにより明確な滴定終止点を得ること明かにした。

(3) 滴定時の温度は  $30^\circ C$  を超えぬがよろしく、過マンガン酸カリ滴定時の硫酸濃度は 0.1 2-N 程度でよい。

(4)  $Cr(III)$  を  $Cr(VI)$  に酸化するのに  $Na_2O_2$ ,  $KClO_4$ ,  $K_2S_2O_8$  の如きは上述の意味で多量の除去不能な妨害塩を生成してよくない。また臭素よりも過酸化水素の方がこの場合酸化速度が大きく取り扱い易い。

以上の研究に当り研究生理学士前田暁男君の熱心な助力を感謝する。

## (文 献)

(1) M. D. Foster, U. S. Geol. Survey Bull., 950, 15 (1946) 弱酸々性で酢酸エチルを以てクロームを抽出する。

(2) 石橋雅義: "定量分析実験法 (普通篇)" (1950) p. 416.

(3) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals." (1950) p. 257.