

# ニッケルおよびコバルト・エチレンジアミン錯イオンの 多孔質ガラスにおける吸着に関する基礎研究

藤吉 一誠

(受理 平成5年5月31日)

## A FUNDAMENTAL STUDY OF ADSORPTION OF NICKEL AND COBALT - ETHYLENEDIAMINE COMPLEX ION ON POROUS GLASS

Issei FUJIYOSHI

An experiment of the adsorption of nickel and cobalt in a solution of ethylenediamine on granular porous glass showed that bis-ethylenediamine complexes of these metals were adsorbed by a ligand substitution and that cobalt was adsorbed more than nickel because the stability constant of a cobalt complex is small.

The experiment of the adsorption of ethylenediamine demonstrated that the molecular ratio of released proton and adsorbed ethylenediamine was 2 : 1, also showing the adsorption of divalent ethylenediamine ion by an ion exchange.

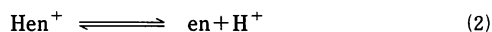
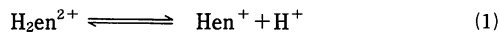
### 1. 緒 言

多孔質ガラスのイオン交換体としての利用においては表面シラノール基を例えばオクタデシル化、エステル化などの処理により疎水性に変えたものが逆相イオン交換カラム用充填剤として用いられている。この場合に吸着作用を持ち、分離性能の低下を招く残余シラノール基のエンドキャッピングが必要となる<sup>4)</sup>。このような複雑な表面加工が必要であるのは多孔質ガラスに多量に含まれる表面シラノール基が弱酸性であって、通常金属イオンとはイオン交換反応をほとんど起こさないからである。しかし、最近の研究において、多孔質ガラスが配位子置換機構により金属のアンミン錯イオンを効率よく吸着することが確認され<sup>5)</sup>、多孔質ガラスそのものを陽イオン交換体とした金属の分離の可能性が示唆された<sup>6)</sup>。これを実証するために行われたニッケルとコバルトの分離実験の結果、吸着バンドを塩化アンモニウムで展開すると多孔質ガラス粒充填カラムの内部でコバルト・アンミン錯イオンが著しく不溶化するが、エチレンジアミン（以下 en と略す）で展開するとコバルトの不溶化を防止できることがわかった<sup>7)</sup>。en 錯イオンの吸着特性を利用してこれら

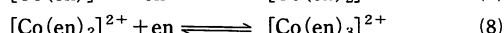
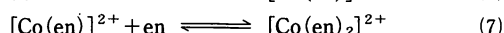
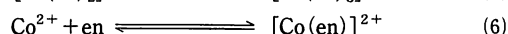
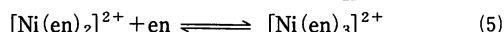
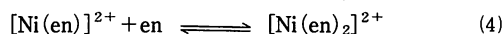
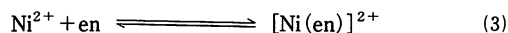
の金属の分離を効果的に行うために、それらの系のイオン類の吸着特性の解明が必要である。ここではニッケル、コバルトおよび en イオンの基礎的な吸着平衡実験を行った。

### 2. 液相におけるイオン類の濃度計算法

水中に存する en の酸解離反応は次式で示される。



en 錯イオンの段階的生成反応は



質量作用則にしたがって Eqs. (1)~(8)の各反応の平衡定数が以下のように表わされる。

$$K_{a1} = [\text{Hen}][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{en}] \quad (9)$$

$$K_{a2} = [\text{en}][\text{H}^+]/[\text{Hen}] \quad (10)$$

$$K_{\text{Ni1}} = [\text{Ni}(\text{en})]/[\text{Ni}][\text{en}] \quad (11)$$

$$K_{\text{Ni2}} = [\text{Ni}(\text{en})_2]/[\text{Ni}(\text{en})][\text{en}] \quad (12)$$

$$K_{Ni3} = [Ni(en)_3] / [Ni(en)_2][en] \quad (13)$$

$$K_{Co1} = [Co(en)] / [Co][en] \quad (14)$$

$$K_{Co2} = [Co(en)_2] / [Co(en)][en] \quad (15)$$

$$K_{Co3} = [Co(en)_3] / [Co(en)_2][en] \quad (16)$$

またニッケル、コバルトおよび en に関する収支式はそれぞれ次式で与えられる。

$$[Ni]_t = [Ni] + [Ni(en)] + [Ni(en)_2] + [Ni(en)_3] \quad (17)$$

$$[Co]_t = [Co] + [Co(en)] + [Co(en)_2] + [Co(en)_3] \quad (18)$$

$$[en]_t = [en] + [Hen] + [H_2en] + [Ni(en)] + 2[Ni(en)_2] + 3[Ni(en)_3] + [Co(en)] + 2[Co(en)_2] + 3[Co(en)_3] \quad (19)$$

ここに  $K_{a1}$  および  $K_{a2}$  は各段階における en の酸解離定数<sup>2)</sup>,  $K_{Ni1} \sim K_{Co3}$  はそれぞれ金属錯イオンの逐次安定度定数<sup>3)</sup>である。これらは全て既知であるので、ニッケル、コバルト、en の全濃度および水素イオンの濃度が与えられると他の全ての濃度項を算出できる。この場合、厳密解を得ることは困難なので、[en] を仮定して Eqs.(9)~(19) の全ての式が成立するように 2 分法による数値解を求めた。この計算を pH の刻み幅 0.1 で行って、Figs. 2 および 4 に示す各種の金属錯イオンの生成曲線および Fig. 6 に示す en の酸解離曲線が得られた。

### 3. 実験方法

#### 3.1 試料の調製

多孔質ガラスは 100~200 mesh に粉砕分級されたもので、窒素吸着実験の結果、BET 表面積  $378 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径 2 nm であった。金属溶液は  $0.017 \text{ mol/l}$  の塩化ニッケルまたは塩化コバルトおよび  $0.1 \text{ mol/l}$  の en よりなり、塩酸により 6~8 の範囲で pH 調節が行なわれた。また、en 溶液は  $0.02 \sim 0.2 \text{ mol/l}$  の濃度範囲で調製され、塩酸により pH 8 に調節された。

#### 3.2 実験手順

50ml の金属溶液に  $0.2 \text{ g}$  の多孔質ガラス粒を分散し 303 K で 30 h 振盪攪拌して吸着平衡とした。その後、液相と固相を濾別した。水で十分に洗浄した固相を希塩酸に浸漬して吸着金属を溶出させ、その濃度を原子吸光法で測定して吸着量を決定した。液相については水素イオン濃度をガラス電極付き pH メーターで測定した。また en の中和等量点に相当する pH 4.2 において塩酸滴定を行ない、吸着にともなう滴定量の減少から放出プロトン<sup>1)</sup>を求めた。さらに en の中和滴定における第 1 および第 2 当量点がそれぞれ pH 8.1 および pH 4.2 である性質を利用して、この領域に相当する塩酸滴定量から en の残存濃度を測定し、その減少

から en の吸着量を求めた。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 ニッケルの吸着

ニッケルの吸着量は Fig. 1 に示すように pH 5.5 以上の領域において pH とともに増大した。この特性は Fig. 2 に示されるニッケル錯イオンの生成曲線の図において、ビス錯イオンの生成曲線と類似しているので、この錯イオンの選択的吸着が考えられる。前回<sup>5)</sup>にアンミン錯イオンの吸着において報告したよう

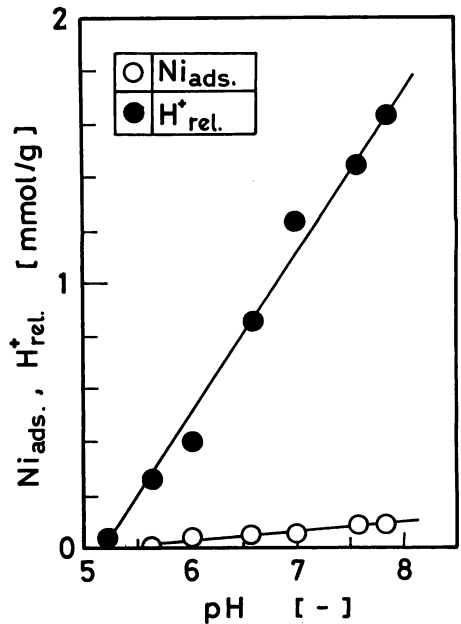


Fig.1 pH dependence of adsorbed nickel and released proton in solution of nickel

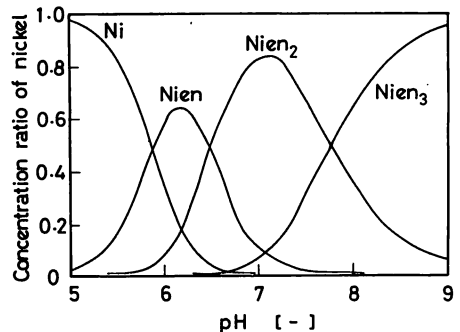
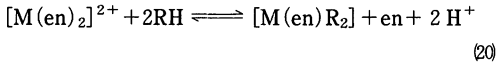


Fig.2 Relation between concentration ratio of nickel ion and pH

に全ての配位子が交換される場合の吸着色は緑色であり、錯イオンを含む溶液の色調とは異なっていた。それに対して、本実験では吸着色が液相とほぼ同じ紫色であったことから、en 配位子が1個残っていることになり、配位子交換は1回だけ行われたと考えられる。その吸着形態はシラノール基の酸素の金属イオンに対する配位子結合であり、2本の配位子結合のために発生するキレート効果による吸着の安定化機構が存在すると考えられる。この吸着反応式はMを金属イオン、Rをシラノール基を含めた多孔質ガラスの骨格とすると次式で与えられる。



4. 2 コバルトの吸着

Fig. 3 に示されるコバルトの吸着は pH5.7 付近から始まっている。その特性は Fig. 4 に示すコバルト錯イオンの生成曲線の中でモノ錯イオンのものに類似している。しかし、コバルトの吸着色が液相とほぼ同一の赤褐色であったことは吸着後にも配位子が残存することを意味するから、配位子置換によるモノ錯体の吸着は考え難い。これについてはコバルト錯イオンにおいては生成安定度定数が小さい<sup>7)</sup>ことからわかるように en 配位子の結合が弱く、吸着に必要な配位子置換

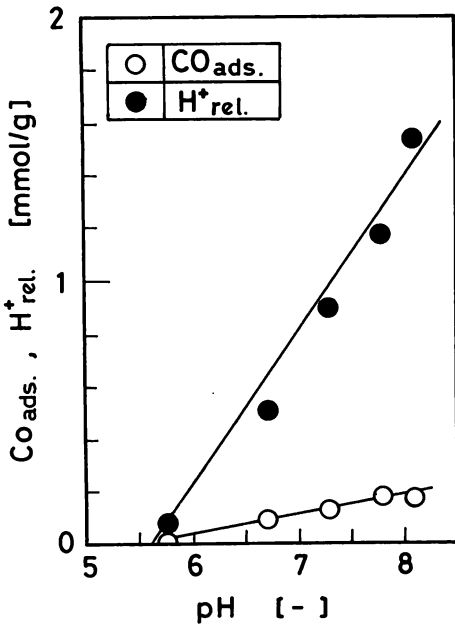


Fig.3 pH dependence of adsorbed cobalt and released proton in solution of cobalt

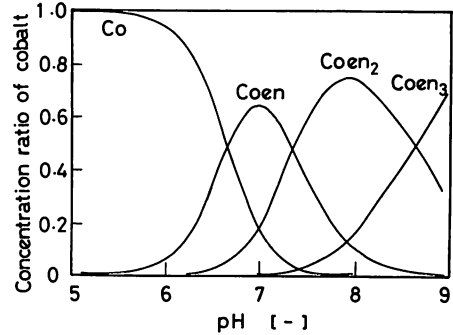


Fig.4 Relation between concentration ratio of cobalt ion and pH

反応が起こり易いため、 $3 \times 10^{-7}$  mol/l 程度の極めて少量のビス錯イオンが生成する pH5.7 付近で吸着が可能であったことが考えられる。そのほかにコバルト(II)en 錯イオンの非常に酸化され易い性質が液相の組成に影響したことも要因の1つと思われる。

4. 3 エチレンジアミンの吸着

金属を含まない en 溶液からの放出プロトンと en 吸着量は Fig. 5 に比較して示すように 2 : 1 のモル比であるから、en の 1 価イオンでなく、2 価イオンが吸着したことがわかる。このことはイオン交換反応は吸着質イオンの電価が多いほど起こり易いとする一般的通則と一致する。en イオンはシラノール基と錯体を形成しないので、吸着は次式に示されるようなイオン交換反応によって行われたことが考えられる。

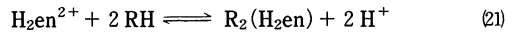


Fig. 6 に示すニッケル溶液における en の酸解離曲線の図において pH 6 ~ 8 の領域で 2 価イオンの生成

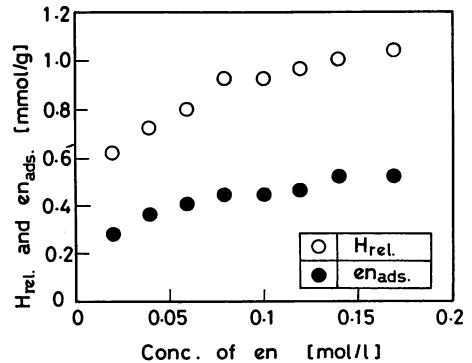


Fig.5 Released proton and adsorbed ethylenediamine in solution of ethylenediamine

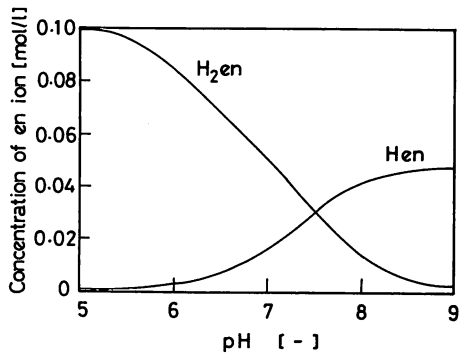


Fig.6 Relation between concentrations of mono and divalent ethylenediamine ions and pH

Figs. 1 および 3 に示す全放出プロトンは pH とともに増大している。この場合、金属の吸着量は少量であって、全放出プロトンへの寄与は小さいのであり、むしろ高 pH 域ではシラノール基は水素イオンを解離し易くなるためイオン交換が活発になることが主な要因と考えられる。

### 結 言

- 1) en 水溶液からニッケルおよびコバルトのビス錯イオンが選択的に吸着した。その吸着機構はシラノール基との配位子置換であり、吸着時に 1 個の en 配位子が置換された。
- 2) en の 2 価イオンがシラノール基とイオン交換反応により吸着した。

### Nomenclature

- K = equilibrium coefficient  
 en = ethylenediamine  
 M = metal ion  
 R = skeleton of porous glass with silanol group

### Literature cited

- 1) Kozawa, A: J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 315 (1961)
- 2) 日本化学会：化学便覧基礎編 (II), 339 (1984), 丸善
- 3) 日本化学会：化学便覧基礎編 (II), 348 (1984), 丸善
- 4) 波多野博行, 花井俊彦：実験高速液体クロマトグラフィ, 39 (1989), 化学同人
- 5) Fujiyoshi, I: Kako Ronbunshu, **14**, 401 (1981)

- 6) 藤吉一誠：化学工学会第24秋季大会講演要旨集, 102 (1992)
- 7) Fujiyoshi, I: Kako Ronbunshu, **19**, 348 (1993)