

選択吸着性メルカプトベンツチアゾール樹脂

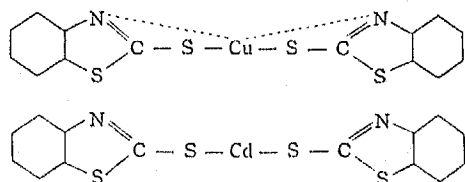
北 条 舒 正*

Nobumasa Hojo : Selective Chelate Resin from Mercaptobenzthiazol

(1957年 9月20日受理)

選択吸着性樹脂としては、N、Oを配位元素としたアミノ酸型のキレート樹脂と、N、Sを配位元素としたチオ尿素型のキレート樹脂について研究を行なつたが、選択性はN、S元素を有するものがすぐれており、また吸着力も大きいので、この二元素を有する他の化合物について同様に実験を行なつた。

Mercaptobenzthiazol (Mercapt) は有機分析試薬として用いられる外工業的にゴムの加硫剤としても広く使用される。これはCu、Cdと次の如く結合するものと考えられる。



1 重金属と沈澱生成試験

或る化合物が重金属とコンプレックス又はキレートを形成するかどうかを簡単に知るには変色あるいは沈澱の生成が役立つものと考えられるが、しかしこれだけでは十分でないのでpH滴定曲線、吸着試験等の結果と比較するためにMercapt、3ヒドロキシフェニールチオ尿素(3HPTU)、3ヒドロキシフェニール尿素(3HPU)、アニリン等の水溶液に各種の重金属の水溶液を添加して沈澱の生成を検討した。

1) Mercapt

沈澱生成 : Cd, Co, Ni, Pb, Hg, Pd, Au, Ag,
不沈澱 : Al, Cr, Sr, Zn, Mo

2) 3HPTU

沈澱生成 : Hg, Ag, Cu, Pd, Au

不沈澱 : Co, Cd, Zn, Ni, Cr, Pb, Fe, Al, Mn

3) 3HPU

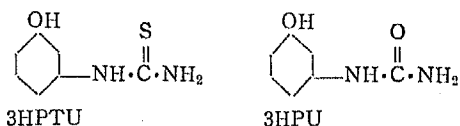
不沈澱 : Ni, Co, Cd, Sr, Zn, Mn, Hg, Pd,
Au, Pb

4) アニリン

沈澱生成 : Pb, Cu, Fe (何れも多少にごる程度)

不沈澱 : Cd, Ni, Cr, Co, Sr, Mn, Hg, Cu,
Zn, Li, Mo

以上の結果よりアニリンは重金属とコンプレックスを形成する能力が小さい。これはpH滴定曲線の結果とも一致する。3HPTUと3HPUはSとOのみが異なるがOもSと同様にローンペアーを有しているのにキレート生成能が全く異なっている点は興味がある。



これは単に電子的関係のみならずその立体的構造がキレートの生成に大きい影響を与えるものと考えられる。すなわちこれらの物質ではキレートは四員環を形成し、その結合角は五員環以上の場合よりも小さく特殊の金属のみしか結合が出来ないだらう。しかしかかる場合においてもSはOよりも大きいので幾分結合に無理が少ないのでないかと思われる。この様な3HPTUと3HPUの重金属吸着性についての差はpH滴定曲線、紫外線吸収スペクトルで調べた際にも認められた。

2 pH滴定曲線によるキレート生成の判定

Mercaptを再結精製(M.P. 177~179°C)しこれを0.005M溶液となし、これを20 ml, 2M KCl 20 ml, 0.05 M金属液(塩酸塩又は硝酸塩) 2 mlを加え、0.02N KOH (KClについて1M)で滴定した。一方上と同じ組成で重金属イオンを含まないMercaptのみの場合について求めた。測定はアルカリの一定量を添加後振盪して平衡

* 信州大学繊維学部 繊維化学教室高分子化学研究室

に達した時の pH をガラス電極 pH メーターで測り、次にその上にアルカリを添加する所謂連続法を採用して行なった。

結果を Fig. 1 に示す。

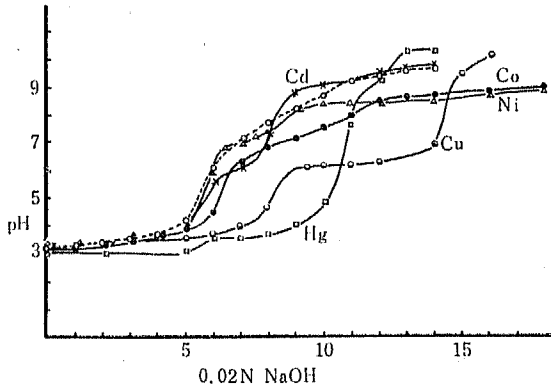


Fig. 1 Mercaptobenzthiazol
—— Mercaptobenzthiazol + Metal

点線は Mercapt 単独、実線はそれぞれの重金属を添加した場合である。これより Cu, Hg がけんちよな pH 降下を示すのに対し他は小さい。これは Cu が S と N でキレートを生ずるのに対し Cd は S のみと結合すると考えられていることと良く一致する。又 pH 降下の大きいものは S, N の 2 原子と結合し、小さいものは 1 原子と結合するのではないかと考えられる。

3 樹脂の合成

予備実験の結果フェノールと安定な樹脂を生成することが判り、更にこれについて検討した結果次の条件で良好な樹脂が得られた。

Mercapt 10.2 g, フェノール 8.2 g を NaOH 水溶液 (8 g を 40 ml に溶解したもの) に加えて溶解しこれに 37% HCOH 20 ml を注加して湯浴上で加熱ゲル化せしめ適当な大きさに砕いて 90°C で加熱硬化を行なう、生成樹脂は 10% HCl には変化せず、10% NaOH には少し膨潤する傾向がある。

カチオン交換能力：精製は HCl, NaOH, 水の洗滌を繰返して行なった。乾燥樹脂 1 g を 0.5 N NaOH 20 ml に 1 hr 浸漬、振盪して測定すると 1.81 m. eq/g 樹脂なる値が得られた。

4 選択吸着試験

Mercapt は Cu, Co, Ni, Cd, Pb, Hg, Th 等と定量的に沈澱を生ずるのであるからこれを樹脂化した場合も当然これら金属を選択的に吸着するであろう。

ここでは各 pH における Co, Hg, Cd の吸着量を測定し更に溶液中の金属イオン濃度によっても吸着量が異なるものと考えられるのでこの点についても検討した。

吸着時の pH を一定に保つために次の様な緩衝液を用いる。

pH 1~2 0.1N HCl と 0.2N KCl

pH 3~7 0.1M クエン酸と 0.2M 第 2 磷酸ソーダ樹脂を浸漬する事によつて溶液の pH が変化する恐れがあるので予め樹脂を各 pH 液で平衡に達せしめる。

Co⁺⁺, Hg⁺⁺ は 0.06 M 溶液にしその全量は Co⁺⁺ は 1.69 m. Mol, Hg は 2.22 m. M とし Cd⁺⁺ は 0.025 M で全量を 1.0 m. M とする。48 hr 後の吸着量を分析により求める。

濃度測定は比色分析によつた。すなわち Co⁺⁺ は Aceton 法, Hg⁺⁺ は Diphenyl carbazon 法, Cd⁺⁺ は Dithizon 法によりデュボスクの比色計で測定した。

低濃度の場合には Co 0.035M (全量で Co 0.846 mM) Hg 0.04 M (全量で 1.11mM) 測定結果 Fig. 2 にあげる。

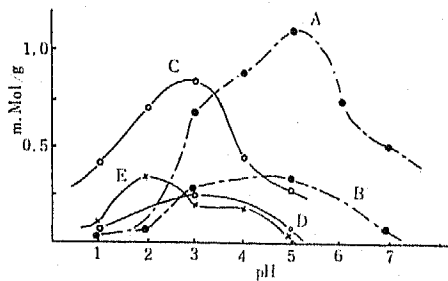


Fig. 2 Absorption of Metal by Mercaptobenzthiazol Resin

- A 0.06 M Hg⁺⁺ solution (Total Hg⁺⁺ 2.22m. Mol)
- B 0.04 M Hg⁺⁺ solution (Total Hg⁺⁺ 1.11m. Mol)
- C 0.06 M Co⁺⁺ solution (Total Co⁺⁺ 1.69m. Mol)
- D 0.035 M Co⁺⁺ solution (Total Co⁺⁺ 0.84m. Mol)
- E 0.025 M Cd⁺⁺ solution (Total Cd⁺⁺ 1.00m. Mol)

最高吸着量を示す pH は何れも異なつていて曲線の型もそれぞれ特有のものを有する。重金属の濃度による吸着量の差は大きい。以上の事よりこれらの金属を選択的に吸着により分離することが出来る。

終りに金属分析には平林秀人氏の協力を得たので感謝の意を表します。

参 考 文 献

- ① 北条・井本・平林：纖維誌，11，816，820 (1955)
- ② 北条・月岡：信大織研報 No.4，100 (1954)
- ③ 北条：工化 59，631，962 (1956)
- ④ 北条：工化 60，1177 (1957)
- ⑤ E. B. SANDELL：Colorimetric Determination of traces of Metals, Interscience Publishers New York.
- ⑥ 古賀正三：pH概説 共立全書
- ⑦ H. P. GREGOR, M. TAIFER, L. CITAREL, E. I. BECKER：Ind. Eng. Chem., 44, 2834 (1952)

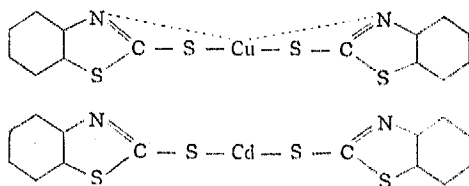
Summary

In order to determine chelate or complex formation, precipitation test can be used in a qualitative sense. This test is simple but not so reliable that the results of pH titration and spectrophotometry are compared with precipitation test.

It does not always follow that all metals precipitating with a compound do form chelate. Thus, for example 3-Hydroxyphenylurea has a similar structure as 3-Hydroxyphenylthiourea but precipitation test, pH titration curve and ultraviolet absorption spectra show that it does not form precipitate nor chelate. Oxygen in urea group has ion pair electron as Sulphur in thiourea. The difference in chelate formation must be due to

the difference between the atom-diameters of Oxygen and Sulphur.

Mercaptobenzthiazol was recrystallized (M. p. 177—179°C) and used for pH titration curve. The metals which cause large pH drop will combine simultaneously with both S and O, while the metals which cause small pH drop will combine with either only S or O.



10 g of Mercaptobenzthiazol and 8.2 g of phenol were dissolved in 40 ml of the solution containing 8 g of NaOH. The mixture was treated with HCOH on water bath and the resin so formed was crushed and heated at 90°C, washed with water and conditioned for adsorption test. A cation exchange capacity of this resin was 1.81 m. eq./g. resin. The adsorption capacity of this resin increased with the concentration of the metal ion. The shape of the curve is different in each case, so that this resin may be used for the separation of these metals.