

p-ヒドロキシフェニル砒酸樹脂

北条舒正・新海恒久・河合 厚

Nobumasa HOJO, Tsunehisa SHINKAI and Atsushi KAWAI: p-Hydroxyphenylarsonic Acid Resin.

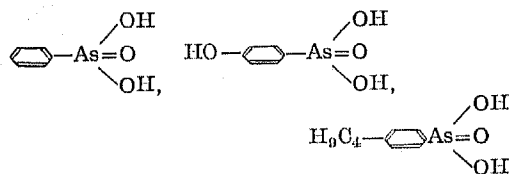
(1955年12月10日受理)

緒 言

選択吸着性樹脂には、金属イオンとキレート結合を示す原子を有しこれがキレート生成に適した構造として樹脂中に含まれている場合と、特異な唯一の基を樹脂中に導入することにより選択性を付与せしめる場合とが考えられる。前者の場合に考えられる元素としてはN, S, O等がある。本報は後者の一例として砒酸基を有する樹脂を合成して吸着性を検討した。

金属分析に使用される特殊試薬である砒酸類はTi, Zr, Th等四価の金属の試薬として用いられる。現在迄に知られている砒酸型樹脂としては芦田氏の行つたりポリビニルアルコール砒酸エステル型のものがあるが、これは実用的には不充分の様であり、吸着性に関しては検討されていない。

ベンゼン核に砒酸基を有する試薬としては³⁾



らが知られて居り、イオン交換樹脂としてはその交換速度の大きい点より考えて構造の粗なることが良く、その点からもベンゼン核が望ましい。

かかる化合物の樹脂化は大きい砒酸基の存在のため可成りの困難が予想され、又ホルマリンを用いての縮合はこれによる砒酸基の還元も⁴⁾考えられる。

予備実験の結果より

- (1) P-ヒドロキシフェニル砒酸 (PHPAと略記) とホルマリンの縮合物: 塩酸触媒の場合は樹脂化せず、アンモニア触媒の時の生成樹脂はアルカリ可溶、苛性ソーダ触媒は良好な樹脂を与える。
- (2) PHPA, 尿素, ホルマリン縮合物: 脆く耐アルカリ性は不良である。
- (3) PHPA, フェノール, ホルマリン縮合物: 苛性ソーダ触媒の場合のみ良好のものを得る。
- (4) フェニール砒酸樹脂

ホルマリンと単独, フェノール, レゾルシンと共縮合に際して触媒を変えて検討したが良好な樹脂が得られなかつた。

その他, ホルマリンを用いる縮合には難点があるのでステロール樹脂に砒酸基を導入することが有効と思われる。本報では前記の条件中よりPHPA単独, これとフェノールの共縮合を苛性ソーダの触媒を用いて行ない生成樹脂についてZrの吸着性を検討した。尚, これと比較のため芦田氏の方法によるポリビニルアルコール砒酸エステル樹脂のZr吸着性についても検討した。

[1] P-ヒドロキシフェニル砒酸ソーダの合成³⁾

フェノールと砒酸の反応により次の如く合成される。
 $C_6H_5OH + H_3AsO_4 \rightarrow P-HO-C_6H_4-AsO_3H_2 + H_2O$
シラップ状の砒酸 (水を加えて80%にしたもの) 240gをビーカー中で150°C迄加熱蒸発し約95%のオルト砒酸を含むシラップ状にする。500cc三つ口フラスコに攪拌器, 温度計, 下向冷却器をつけ, 100gのフェノールに上のシラップを加え油浴中で155~160°Cに熱し混合する。140°Cで沸騰を始め少量のフェノールと水を溜出する。温度が146°Cに達したとき, 溜出物を取り出し内温が141~142°Cに下ると内容が粘稠になり多小ターレット状となる。少し冷却した後1.3lの水の中に注加し液がリトマスで微塩基性になるまで水酸化バリウムを徐々に加え過剰の砒酸を除く。この時に淡紅色となる。Ba(OH)₂・8H₂Oで250~300g必要とする。濾液と洗液を硫酸で処理し液中のBa⁺⁺もSO₄⁻⁻もない様にする。硫酸バリウムを除去后洗滌し, 濾液, 洗液を合わせて約1lに濃縮し, 苛性ソーダで中和しリトマスに対して中性となし, 濾過後溶液を蒸発して溶液の表面が結晶皮膜に被われるに至らしめ, 次に2.5容のアルコールにて処理する。混合物を氷冷しP-ヒドロキシフェニル砒酸ソーダを分離し, アルコールで洗い, 空気浴にて80°Cに乾燥し, 濾液を更に濃縮しアルコールで沈澱せしめると更に第二回目の収量がある。収量約50g。

[2] P-ヒドロキシフェニル砒酸-ホルマリン樹脂の合成

前項で合成したPHPAのソーダ塩，ホルマリンの35%溶液，苛性ソーダは20%溶液とし，第1表のモル比で混合反応せしめ，ゲル化后水洗し，90~95°Cにて5時間熱処理して硬化せしめ，水洗后10%塩酸でH型にし，蒸留水で洗滌，常温乾燥を行う。

第1表

樹脂	PHPA	ホルマリン	苛性ソーダ	交換容量 (mol./g)
M 1	1	2	2.7	—
M 2	1	3	2.7	2.17
M 3	1	4	2.7	2.29
M 4	1	5	2.7	2.30
M 5	1	3	2.5	2.25

これら樹脂の合成には樹脂化可能の範囲において稀薄溶液中で行う方が良い結果が得られる様である。これは他の立体的に大きい基を有する場合と同様で樹脂化に際して各分子が，安定で歪の少い構造をとり得るためには液中の分子の運動がなるべく自由であることが望ましい為ではないかと考えられる。

実際の反応条件の一例としてM 5の場合について述べると，PHPA 10gをとりホルマリン，苛性ソーダを前記のモル比にして水を35ml加え，これを湯浴上で8時間加熱するとピンク色のゲルが生成する。更にそのまゝ5時間加熱を続け，生成物を碎いて1時間水洗し，90~95°Cで10時間熱処理して水洗し，10%の塩酸でH型とし，水洗后常温乾燥を行う。生成樹脂は何れも耐水，耐酸，耐アルカリ性が良好で機械的強度も大きい。Na型の色は暗赤色，H型では淡黄赤色である。第1表の交換容量は次の如くして測定した。即ち，10%塩酸に24時間浸漬（時々塩酸を取替える）した後，蒸留水で硝酸銀の溶液による塩素イオンの存在が認められなくなる迄充分洗滌を行う。これを室温にて乾燥したもの0.5gを取り0.1規定苛性ソーダを加えて交換測定した値を1g樹脂に換算したものである。

〔3〕 Pヒドロキシフェニル硫酸—フェノール—ホルマリン樹脂の合成

フェノールを除いた他の物質は〔2〕と同じものを用い，大体同じ条件で合成した。これらのモル比は第2表の如くである。

実際の反応条件の一例としてC 5の場合にはPHPAのソーダ塩10gに他の物質を第2表の割合に加え水35mlを加え，湯浴上で加熱し，5時間にて深紅色にゲル化する。更に加熱を5時間続け水洗后10時間90~95°Cで熱硬化

第2表

樹脂	PHPA	フェノール	ホルマリン	苛性ソーダ	交換容量 (mmol/g)
C 1	1	1	4	2.7	2.13
C 2	1	2	5	2.7	1.67
C 3	1	3	8	2.7	1.06
C 4	1	2	7	3	0.85
C 5	1	1	4	2.5	2.27

処理を行う。収量約10g。他は〔2〕の場合と同様である。

〔4〕 ポリビニルアルコール硫酸エステル合成¹⁾

硫酸飽和溶液（室温にて水100mlに $H_3AsO_4 \cdot 1/2 H_2O$ 81gを溶解せるもの）160gにポパール16gを加え，湯浴上で1時間加熱すると微黄色のゲル状物となり，これを120°Cで40分間加熱すると褐色のものを得る。これを1規定苛性ソーダに30分浸漬し，80°Cで20分間ホルマリン化する。これを小さく切つて3日間充分に洗滌する。生成樹脂は黒褐色の幾分弾性のある樹脂状物で，水中で膨潤してゴム状になる。交換能力は0.428m. eq/g。

〔5〕 Zrの吸着量測定

前記の方法で合成した樹脂の中よりM 5，C 5及びP 2（ポリビニルアルコール硫酸エステル）を選び，1規定塩酸，0.1規定塩酸及びpH 0.2より1.5迄の緩衝溶液中でZrを吸着させてその量を求めた。

i) 塩酸溶液中での吸着：樹脂0.5gを100mlの三角フラスコに取り予め1規定塩酸（0.1規定塩酸に就いても同様（10mlに24時間浸漬し，此の塩酸を除き新たに1規定塩酸を20ml加え，これに酸化ジルコン（ $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ）0.1モル溶液10ml（Zrとして0.001モル）を添加し，よく振盪し，3日間室温にて時々攪拌吸着させてから比色定量²⁾を行う。即ち，前記の溶液中より2mlを取り100mlに稀め，これより10mlをとりアリザリン発色液（アリザリン0.5gを温メタールに溶解して100mlとしたもの）1mlを添加し100mlにして1日放置発色せしめる。発色液は淡赤紫色である。比色標準液としては100ml中にZr約600 γ 含まれたものを用いるジュボスク比色計を用いた。第3表に樹脂1gに吸着されたZrのミリ・モル量を示す。

第3表

樹脂名	塩酸濃度 (N)	吸着量 (mmol/g樹脂)
M 5	1	0.39
	0.1	0.00
C 5	1	0.15
	0.1	0.00

ii) Walpole 緩衝液⁹⁾ 中での吸着 :

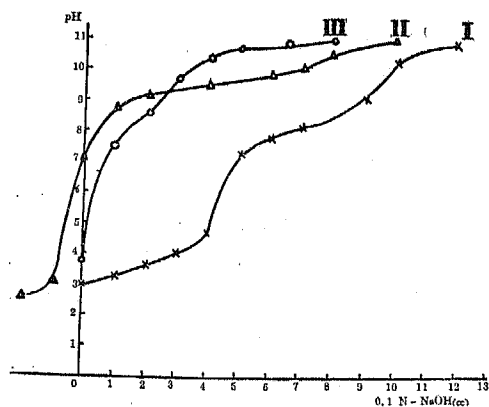
塩酸の代りに塩酸-酢酸ソーダ緩衝液を用いて行つた実験結果を第4表に示す。単位は mMol/g 樹脂。

第4表

樹脂名 pH	M 5	C 5	P 2
0.20	0.38	0.32	0.43
0.68	0.28	0.24	0.33
0.72	0.18	0.11	0.24
0.92	0.13	0.07	0.18
1.05	0.07	0.00	0.04
1.28	0.00	0.00	0.00
1.50	0.00	0.00	0.00

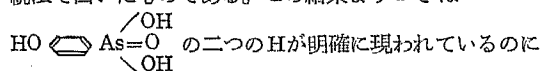
実験結果の考察

Zrの吸着量が予想される値より可成り小さい。この原因として、①縮合反応の際の砒酸基の変化、②構造組織の密なるためによるZrイオンの近接不能、③砒酸基の離脱による等が考えられる。砒酸基が縮合反応中に如何なる変化を受けるかというに、その一例としてPHPAとレゾルシン樹脂に就てpH滴定曲線を書いて見ると第1図の如くなる。この中でIはPHPAの単量体の溶液、



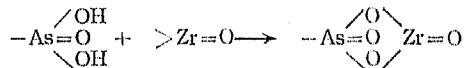
第1図

IIはレゾルシンの水溶液、IIIはこの樹脂について不連続法で画いたものである。この結果よりIでは



対し、IIIにおいては二つのHの中最初の部分が現われていない。第二番目のHのみ現われている。この事より縮合反応中又は其後の熱処理工程にて砒酸基の分解、離脱が行われるのではないかという事が予想される。又、Zr

の砒酸基による吸着が次式の如くなるものとする、何らかの理由でHO基の一つが失なわれるものとするれば、AsによるZrの保持が不安定となり或る場合には不可能となるかも知れない。



構造障害による影響はカチオン交換容量とZr吸着量とを比較するとP2の値がC5, M5に比して大きいことから窺われる。然し、P2の場合には立体障害による以外にその合成工程においてホルマリン等の影響の受方は少ないことも考えねばならない。然し、ホルマリンによる影響は第1表のカチオン交換容量がそのまゝZrの吸着と比例するものとするれば、ホルマリンの量の変化による影響の少ない点からも、それ程大きいものではないかもしれない。

次に、Zrの吸着がpHの差により大きい変化を示す原因として、樹脂中の基がpHによつて変化したりする為と考えられる外に、Zrイオンの水中に於ける形が異なるためによることも考えられる。即ち、2規定過塩素酸溶液中でZrイオンとして存在するが、酸の稀薄の場合にはZr(OH)³⁺、Zr(OH)²⁺の形で存在することが知られている¹⁰⁾。この様にZrイオンの水溶液中での形についても充分注意されねばならない。

総括

- (1) P-ヒドロキシフェニル砒酸はホルマリンと縮合して、耐酸、耐アルカリ性、機械的強度の良好な樹脂を与える。
- (2) P-ヒドロキシフェニル砒酸はフェノール、ホルマリンと共縮合して単独の場合よりも物理的に安定な樹脂を与える。
- (3) これら縮合物はpHの低い部分に於てのみZrを吸着する。

文献

- 1) 芦田：高化，10，117 (1953)
- 2) 黒田：特殊試薬による化学分析 (河出書房)
- 3) 朝比奈：邦訳 Organic Syntheses 合冊第一 (丸善)
- 4) 桜田・川上：高化，6，428 (1949)
- 5) E. B. SANDELL：Colorimetric Determination of Trace of Metals
- 6) 日本化学会編：化学便覧 (丸善)

- 7) 北条・小山：信大織研報，2，121 (1952)
8) B. A. J. LISTER L. A. MACDONALD：J. C. S.， 4315
(1952)

Summary

In order to obtain the resin which is able to adsorb Zr, the authors synthesized ion exchange resins with p-hydroxyphenyl arsonic acid.

Synthetic tests were made under the following conditions;

- (1) Syntheses of p-hydroxyphenylarsonic acid from phenol and arsenic acid.
- (2) p-hydroxyphenylarsonic acid + HCOH + NaOH catalyser.
- (3) p-hydroxyphenylarsonic acid + phenol + HCOH + NaOH catalyser.

- (4) Polyvinyl alcohol + arsenic acid.

Good resins were obtained in (2) and (3). These resins are not soluble in water, acids and alkali. p-hydroxyphenyl arsonic acid-HCOH resin and p-hydroxyphenyl arsonic acid-phenol-HCOH resin are compared with polyvinyl alcohol arsenic acid ester polymer on adsorbability of Zr ion in acid solution.

These resins can adsorb Zr ion in a strong acid solution.

The largest adsorption value is much smaller than we expected. Under a certain condition, the pH titration curve of p-hydroxyphenyl arsonic acid-resorcine resin shows that the quantity of the primary hydrogen decreases as compared with that of the second one during the condensation.