

選択吸着性フェニールチオ尿素樹脂

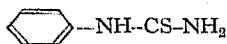
NOBUMASA HOJO and HIROSHI TSUKIOKA : Phenylthiourea Resin

北条 舒正 * ・ 月 岡 弘 *

(1954年9月5日受理)

金属の分析は使用せられる有機試薬は或る特別な金属を選択的に吸着沈澱する。これはその分子中に含まれる特殊の基によるもので樹脂にかかる基又はその集合体を導入することにより選択性イオン交換樹脂を合成することが可能である。実際の製造方法として(1)有機試薬をフォルマリンと縮合せしめる(2)有機試薬をフェノールレゾルシン等と共縮合せしめる。(3)樹脂中にかかる基を導入する。等が考えられる。

著者は Cu, Au, Hg, Pd, Pt, Ag 等に選択性を示すフェニールチオ尿素



をアニリンより合成してHCOH と縮合又はフェノール及びレゾルシンと HCOHで共縮合を行い生成樹脂の性質を調べ、その中レゾルシンと共縮合をした樹脂について選択吸着性を検討した。この際同一イオンでもそのイオン濃度により吸着量が異なるが本報において二価の金属について一定濃度で比較した。

フェニールチオ尿素が吸着性を示す他の金属及びそれと類似な性質を有する金属の混合体についても選択性を検討すべきであるが本報においてはこれを割愛した。

実 験

1. フェニールチオ尿素の合成

H. Salkowski¹, P. de, Clermont²の方法に従つて合成した。再溜したアニリン47gを濃塩酸47m.l.と反応してアニリン塩酸塩を得、これにロダニアンモニウム39gを加えて湯浴上で6時間加熱し更に蒸発乾燥して残渣を3時間100°Cで加熱する。冷却後副生するNH₄Clを冷水で抽出除去する。

AgNO₃ でClが認められなくなつたらメチルアルコールで再結し白色結晶28g.を得た。

m. p. 153°C

2. 樹脂の合成

フェニールチオ尿素単独ではHCOH及び触媒であるHCl, NaOHの量を加減しても樹脂化しない。フェノールレゾルシン等とはNaOH触媒で樹脂化する。予備実験で良い結果を示したレゾルシンとの共縮合樹脂を次の条件で合成した。

フェニールチオ尿素 20g を 0.5N NaOH 270m.l. 及び水 80m.l. に加熱溶解せしめて攪拌装置。逆流冷却器を附けた11の三口コルベンに入れ湯浴上で加熱攪拌しながら35% HCOHを 80m.l. 加えてこれにレゾルシン15gを添加する。ゲル化後寒天状物を磁製皿に取り出し乾燥後100°Cで5時間加熱硬化せしめる。生成樹脂を水洗後0.5N NaOHで数回洗滌しアルカリ可溶部を除去した後水洗し、更に0.5N HClと同様に洗滌して蒸留水でClがなくなる迄洗滌する。

3. 選択吸着試験

フェニールチオ尿素が選択性を示す金属の中よりCu⁺⁺をえらびこれとイオン半径が同程度の二価の金属であるCo⁺⁺, Fe⁺⁺を比較のために取りこの三つのイオン間の選択性を検討した。

Cu⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺の0.05N溶液に樹脂を浸漬振盪(室温, 60時間)し平衡後のイオン濃度を分析により求め乾燥樹脂1g当りの吸着量を算出した。

金属塩は総て塩化物を用い、Co⁺⁺, Fe⁺⁺にはハイドロキノンを加えて酸化を防止した。又交換中液のPHを一定にしておくために緩衝液を添加し、これにはClark,⁽³⁾Lubsの緩衝液を用いた。即ち

* 信州大学繊維学部繊維化学教室高分子化学研究室

PH 1	KCl + HCl
PH 2~6	重フタル酸カリと NaOH
PH 7,8	酸性磷酸カリと NaOH

交換平衡中に樹脂が液のPHを変化させる恐れがあるので予め各金属塩溶液のPHと同じPHの緩衝液に樹脂を24時間浸漬した。金属塩溶液の濃度測定には島津の光電比色計DF III型を用いて比色分析⁽⁴⁾を行った。この際発色試薬には次のものを使用した。

Cu ⁺⁺	Na-diethyldithio carbamate
Fe ⁺⁺	o-Phenanthroline
Co ⁺⁺	Ammonium thiocyanate

測定前 Blank Test を行つて樹脂及び緩衝液が比色分析に妨害作用を有しないことを確かめ pH7~8 以上ではCu⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺共に水酸化物の沈澱を生成するので分析の対象から除外した。

以上の条件で実測した結果をFig 1に示す。

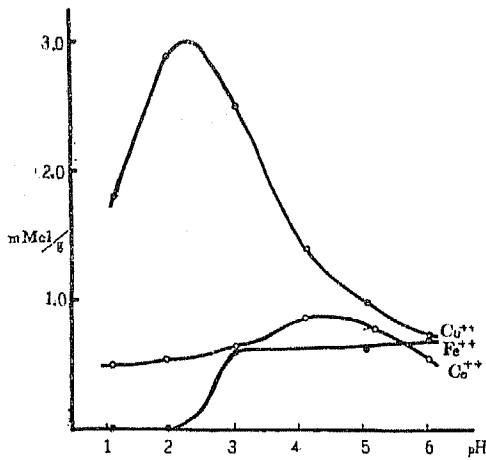


Fig.1

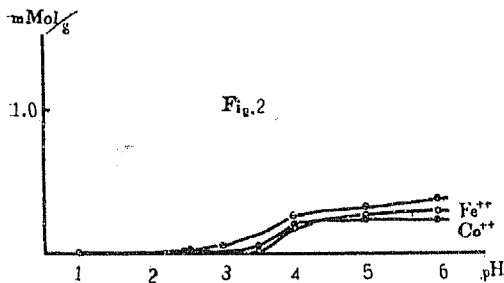


Fig. 2

実験結果の考察

フェニールチオ尿素樹脂によるCo⁺⁺の吸着量はpH 1~6にわたりCo⁺⁺, Fe⁺⁺のそれよりも多くpH2~3に著しい吸着のPeakが存在する。Co⁺⁺はpHの1~6迄に大体同程度の吸着を示し、pH 4附近に小さいPeakを有する。Fe⁺⁺の吸着は低いpHの部分には殆んど起らず、pH 3から急に増加し、丁度NH₂OH基を有する0-アミノフェノール樹脂の二価の金属イオンに対する吸着曲線に全く類似する。(Fig 2 参照)⁽⁵⁾

三イオンの混合液については測定しなかつたが、pH 2附近でCu⁺⁺がFe⁺⁺, Co⁺⁺に対して選択的に吸着される事が想像される。

Cu⁺⁺とFe⁺⁺, Co⁺⁺Fe⁺⁺の混合している場合にpH 2附近でFe⁺⁺を完全に分離出来る。又Cu⁺⁺とCo⁺⁺の混合した場合には吸着、脱着を繰返す事により分離を次第に完全化し得るものを期待出来る。これ等のことは0-アミノフェノール樹脂では三イオンの分離が出来ないと対照すれば容易に理解出来る。又0-アミノフェノール樹脂に於いては三イオン共に類似の曲線を示すのにフェニールチオ尿素樹脂では三イオン共別々のタイプでCu⁺⁺の最高吸着点はpHの低い方に移つている。

総括

フェニールチオ尿素はフェノール、レンゾシンとHCOHで共縮合して選択性イオン交換樹脂を生成し、Cu⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺の中でCu⁺⁺をPH2~3において選択的に附着する。

Fe⁺⁺に対しては0-アミノフェノール樹脂と類似の吸着曲線を示す。

文献

- (1) H. Salkouski Ber, 2/ 2728 (1891)
- (2) P. de Clermont: Bull. Soc. chim[2]25242(1875)
- (3) 古賀正三：PH概説 共立全書
- (4) E. B. Sandell: Colorimetric Determination, of Traces of Metals. Interscience Publishers. New York
- (5) H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel, E. L. Becker: Ind. Eng. Chem. 44 2834(1952)

Summary

Using the method described by H. Salkowski and P. de Clermont, we synthesized phenylthiourea from aniline hydrochloride and Ammonium thiocyanate.

Phenylthiourea does not form good resin with HCOH in any acid or alkali solution. But it can be cocondensed with a cross-linking agent, such as phenol and resorcinol.

Experiments were carried out by shaking different amounts of various solutions of known composition with weighed samples (0.5g) of resin in a flask at the room temperature for 60 hrs.

The amount absorbed is calculated from differences in the initial and final concentrations of the metal ion using Shimazu Photoelectric Colorimeter.

The metals used included Cu^{++} determined by the use of Na-diethyldithio carbamate, Fe^{++} o-phenanthroline; Co^{++} Ammonium thiocyanate.

The shape of the curve is different in each case.

Copper has the maximum at a lower PH value than the other.

The slope of the curve of iron of this resin resembles that of o-aminophenol resin.

Cu^{++} is absorbed from the solution containing Cu^{++} and Fe^{++} at pH 2.0 without any absorption of iron.

Co^{++} can be separated from the solution of Co^{++} and Fe^{++} . The resin absorbs Cu^{++} far better than Co^{++} and Fe^{++} at pH 2.

(Laboratory of High Polymer, Faculty of Textile and Sericulture, Shimshu University)