

エチレンアミノ酢酸キレート樹脂

北条 舒正*・遠藤 正雄*

Nobumasa HOJO, Masao ENDO: Chelate Resin from
Ethylene Amino Acetic Acid

(1960年9月1日受理)

緒 言

低分子化合物中のみならず高分子化合物中でもキレート反応の起ることが知られる様になつてから合成高分子物質だけでなく天然高分子物質においてもキレート反応と考えられるケースが多くなつた。しかしキレート反応の如き特異反応の本質についての研究は低分子物質についても少なくまして高分子物質の場合には余り例がない。北条^(1~3)は先に高分子物質中のキレート生成反応を3ヒドロキシフェニールチオ尿素樹脂について検討し、ある種の仮定を設けるとこの場合の反応を熱力学的に取扱うることを認めた。高分子物質中でのキレート生成反応は低分子物質の場合と同様に取扱うことは出来ない。例えば高分子物質中では反応の進行を直接かつ即時的に知ることは出来ず同一種類の基があつても立体構造上の差異からそのすべてがキレート生成可能と判断することは出来ない。また反応すべきイオン等がゲル構造の内部にあるキレート生成基に到達するには時間がより多くかかる等の点から簡単に取扱えない。しかしある種の仮定を設けることによりこれらの問題を解決出来ることを知つて実験を行なつて来た。したがつて高分子物質中でのキレート生成反応を正しく理解するためには単に一種類の樹脂についてこの方法を適用するだけでは十分ではない。すなわち種類の異なつたものについて調べてこれから高分子物質に共通な要因を知りこれを取除くことにより、真に高分子物質中でのキレート生成の本質をうかがうことが出来るのでないかと考えられる。本報では、N, O, をキレート生成基中に有する樹脂についてチオ尿素基を有するものと全く同じ方法で ΔH 等の測定を行なつた。樹脂は塩基性基を有する Amberlite IR 4B に酢酸基を導入したエチレンアミノ酢酸型樹脂 (EAA樹脂) を使用した。

1) 樹脂の製造

Amberlite IR 4B は第1表の如き性質を有することが知られている。この樹脂中のイミノ基のH原子をカルボキシメチル基で置換する方法としては次の二つのものが考えられる。

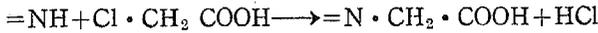
第 1 表

密度lb/ft ³	含水率%	有効径mm	交換容量	最高操作温度	pH範囲	最高膨潤度%
35	62.8	0.4~0.55	10.0m. eq/g	41°C	0~7	25

(i) シアン化水素とホルムアルデヒドでニトリル化合物となしこれを加水分解する方法
 $=NH + HCN + HCHO \rightarrow =N-CH_2-CN \rightarrow =N-CH_2-COOH$

* 信州大学繊維学部繊維化学科高分子化学教室

(ii) モノクロール酢酸との反応



小坂等⁽⁹⁾によると同じ樹脂について(ii)の方法で完全に酢酸化出来ることが知られている。したがって本報の場合もこの(ii)の方法を用いることにした。

樹脂製造条件：Amberlite IR-4B 65g (乾燥樹脂として25g)にNaOH溶液 (NaOH 250gを2.5lの水にとかしたものを)を加え、これにモノクロール酢酸 254gを添加溶解せしめ60~70°Cで7~10時間加熱処理する。水洗後稀 HNO₃でH型の樹脂にした後Cl⁻が検出されず Congo Redで中性になる迄水洗して風乾する。生成樹脂の交換容量は両性樹脂の方法⁽⁹⁾により求めた。

カチオン交換容量 4.81 m.eq/g resin

アニオン交換容量 2.97 m.eq/g resin

酢酸化の程度は処理前のN量から計算で求めた完全酢酸化の場合のNの含有量を理論値とした。一方処理後のNがすべて完全に酢酸化されているとした場合の値を実測値として第2表に示す。

第 2 表

	水分	N %	交換容量 m.eq/g
理論値	62.8	9.0	6.44
実測値	31.8	7.1	5.82

先のカチオン交換容量はこれよりも少ない。その差に相当する部分が未反応および反応出来ないN部分に当る。

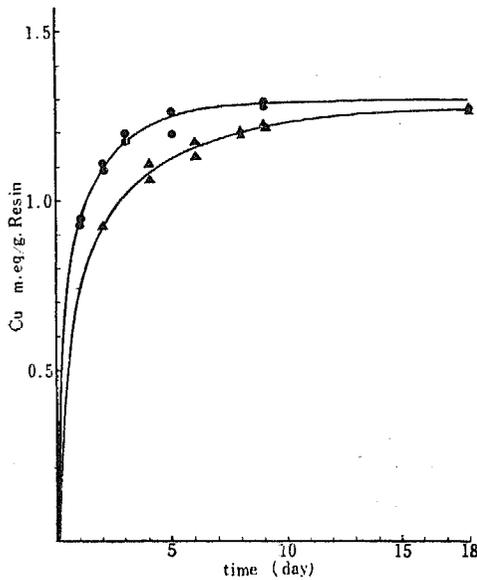


Fig. 1 Absorption of Cu by Ethylene-amino-acetic acid Resin

● 50°C ▲ 30°C

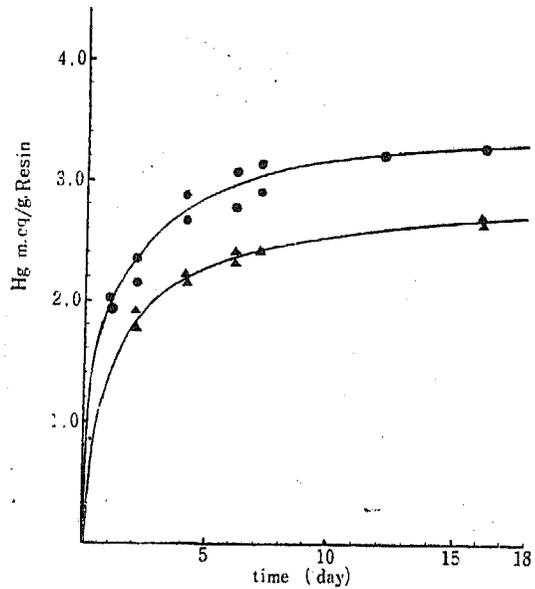


Fig. 2 Absorption of Hg by Ethylene-amino-acetic acid Resin

● 50°C ▲ 30°C

2) 金属イオンの飽和吸着量の測定

低分子化合物の場合と違ってポリマーではキレート生成基の量を決めることは困難である。

すなわちキレート基中の元素の分析値から求めたものがすべて立体構造的にキレート生成に好都合であるとは云えない。先の3ヒドロキシフェニルチオ尿素樹脂の場合は一定条件における最大吸着量をもつてキレート生成基の量と仮定した。したがってこの樹脂の場合も同様に取扱った。

a) 測定方法：樹脂0.5gを精秤し100mlの三角フラスコにとり水10ml, 2 M KNO₃ 20mlを加え更に0.05M Cu(NO₃)₂ (又は0.05M Hg(NO₃)₂) 50mlを加え30°C, 50°Cの恒温槽に入れて時々振盪して一定時間後に5mlずつをとり出して定量して吸着量を求める。Hg⁺⁺は0.02N NH₄CNSを用い鉄明バンを指示薬とした滴定法, Cu⁺⁺の場合はKIを添加し遊離されたI⁺を0.02N Na₂S₂O₃を用いデンプ粉液を指示薬として滴定を行なつて定量した。

b) 測定結果：Fig. 1, 2に示す。これらの場合の飽和吸着値は

$$\text{Cu}^{++} \quad 1.27 \text{ m. eq/g resin}$$

$$\text{Hg}^{++} \quad 3.02 \text{ m. eq/g resin}$$

全キレート生成基 (Ke) に対する飽和吸着値 (CuKe 又は HgKe) は

$$\text{CuKe/Ke} = 1/2$$

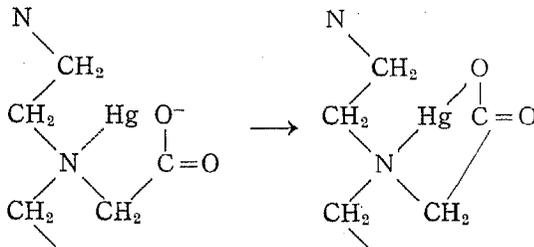
$$\text{HgKe/Ke} = 1/1$$

となつた。

上の吸着実験で吸着された金属イオンが機械的に吸着され洗滌によつて容易に脱離されるものであればそれはキレート生成に関係ないものと考えられる。これを調べるために吸着後20mlの水で洗つた樹脂を灰化してその中の金属を定量した結果96~98%が検出された。従つて吸着された金属は安定なキレートとして存在するものと考えられる。

3) キレート生成反応の安定度定数の決定

熱力学的諸数値を求める場合にその反応の平衡定数を知ることが重要である。ここではこの樹脂におけるキレート生成反応が如何なる反応式によつて正しく表現されるかを調べた。EA樹脂とHg⁺⁺, Cu⁺⁺等とのキレート生成は次の如く考えられる。



(a) 実験方法：前項2)で求めた飽和吸着量が0.05M Cu(NO₃)₂ 溶液x mlに相当するとすれば先ずEAA樹脂0.5gをそれぞれ精秤し100mlの三角フラスコに入れ、これに水(60-x)mlを加え1日放置後2 M KNO₃ 20ml, 0.05M Cu(NO₃)₂ x mlを入れ, 30°, 20°, 10°, 0°Cの恒温槽に入れ時々振盪しながら放置し, 14日後に取り出して残存Cuイオンを定量する。

(b) 計算方法：(a)の測定結果から溶液中にy mlの0.05M Cu⁺⁺が残つていたとすると

$$\frac{[M \text{ Ke}]}{[Ke]} = \frac{x-y}{y}$$

$$[M] = \frac{0.05M \cdot f \cdot y}{80} \text{ (mol/e)}$$

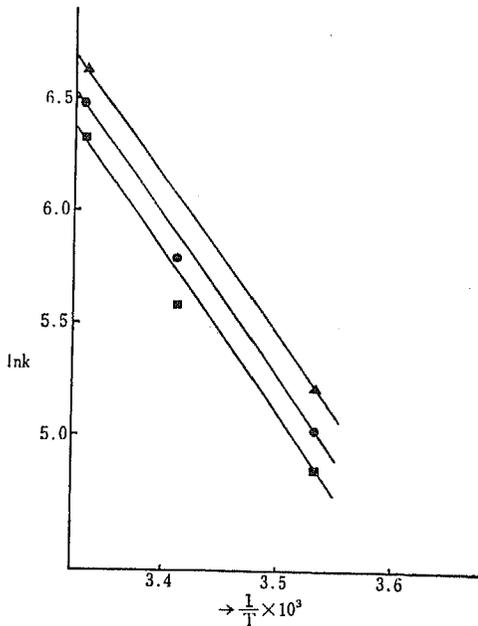


Fig. 3 Cu-Chelate

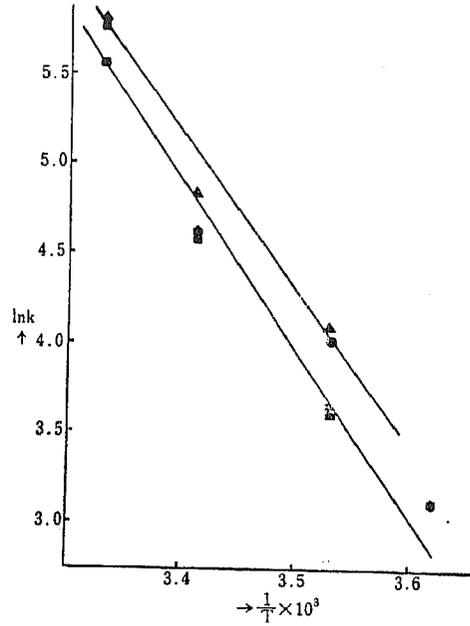


Fig. 4 Hg-Chelate

f は $0.05M$ $Cu(NO_3)_2$ の力価である。したがって安定度定数 K

$$K = \frac{[M][Ke]}{[Ke][M]} = \frac{x-y}{y} \cdot \frac{80}{0.05 \cdot f \cdot y}$$

この K を上記各種の温度のもとで測定する。ここでえられた K の値から $4H$ 等の値が正しく求められるならば $\ln K - 1/T$ のグラフは直線関係にあるものと考えられる。

(c) 計算結果; $\ln K - 1/T$ のグラフを Fig. 3, 4 にしめす。これから完全な直線とは云えないが大體一線上にのる傾向がある。3 ヒドロキシフェニルチオ尿素樹脂の場合の如く明確な直線関係がえられなかつた原因としては色々と考えられる。

(d) 考察: $\ln K - 1/T$ のカーブにおけるゆるやかな折れの原因として平衡定数を決定する式が樹脂中の反応を正確に表現していないことが考えられる。反応式としては次の如き式も考えられる。



これらの式に代入しても矢張り折れの現象は認められる。次に $[H^+]$ が無視出来ないのではないかと考えられる。これを検討するために EAA 樹脂に金属を吸着せしめた後、 HNO_3 で酸性にして離脱状態をしらべた。すなわち $0.5g$ の EAA 樹脂に Hg^{++} を飽和吸着させ後水洗し $2MK$ NO_3 $20ml$ を含み HNO_3 を一定量含有し全量を $80ml$ とした中に加え $30^\circ C$ で 7 日間放置して離脱した Hg^{++} を全吸着量の比でしめした。結果を第 3 表にしめす。

これから液中の $[H^+]$ を考慮する必要のあることが判つた。その他に平衡時間と温度をきき当にすることにより折れが一層ゆるやかになることが認められた。今後はこれらの諸点を考え

第 3 表

HNO ₃ 濃度 (N)	0	0.012	0.025	0.062	0.1
Hg 離脱量(%)	1.05	5.02	8.05	14.4	15.8

て実験をすすめる必要がある。

4) 化学ポテンシャル, エンタルピー, エントロピーの算出

この EAA 樹脂の金属吸着平衡反応については 3 ヒドロキシフェニルチオ尿素樹脂の場合と異なつて多くの問題点があるが単なる比較の意味で化学ポテンシャル等の算出を試みた。

(a) 化学ポテンシャル: 金属イオン (M^{+}) が液相より樹脂相に移行して化学平衡が完結する時には Gibbs Free Energy の変化が起る。ある相 (溶液および樹脂相) の金属 M の化学ポテンシャルは微量の金属がその系に添加された時の金属 1 モル当りの自由エネルギーの変化として定義される。

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, \nu_j}$$

金属イオンが樹脂相へ移行する反応すなわちキレート生成の難易は各々の化学ポテンシャルの差と考えられる。各々の相の化学ポテンシャルは

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$

$$\mu_r = \mu_r^0 + RT \ln a_r$$

a_s , a_r はそれぞれ液相, 樹脂相の活量

μ_s^0 , μ_r^0 はそれぞれ液相, 樹脂相の標準化学ポテンシャルで標準状態は金属の活量が $a_s = a_r = 1$ である。平衡状態では各成分の化学ポテンシャルが等しいので $\mu_r = \mu_s$

$$\therefore -(\mu_r^0 - \mu_s^0) = -\Delta\mu = RT \ln a_r - RT \ln a_s$$

$\Delta\mu$ は金属イオンが樹脂相へひつばられる時の親和力になる。この場合 $a_s = [M]_s$

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln [M]_s$$

樹脂相では金属とキレート生成基が 1 : 1 で反応すると仮定しているので統計力学的考えよりキレート生成基 (S)_r に対するキレート反応の行なわれた基 (MKe)_r の割合を θ とすると

$$\theta_r = \frac{\theta}{1-\theta} \quad \therefore \theta = \frac{[MKe]_r}{[S]_r}$$

$$\therefore \mu_r = \mu_r^0 + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} = \mu_r^0 + RT \ln \frac{[MKe]_r}{[S]_r - [MKe]_r}$$

したがつて $-\Delta\mu = RT \ln \frac{[MKe]_r}{[S]_r - [MKe]_r} \cdot \frac{1}{[M]_s}$

$$[S]_r - [MKe]_r = [Ke]_r$$

$$K = \frac{[MKe]_r}{[Ke]_r [M]_s} \quad -\Delta\mu = RT \ln K$$

(b) エンタルピー

$$\Delta H^0 = \frac{d \frac{\Delta\mu^0}{T}}{d \frac{1}{T}} = R \cdot \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_1}{K_2}$$

(c) エントロピー

$$-\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta\mu^{\circ} - \Delta H^{\circ}}{T}$$

(d) 計算結果：前項3)でえられた結果を a ~ c 式に代入してそれぞれ次の結果がえられた。

第4表 EAA樹脂によるキレート生成

	化学ポテンシャル Cal. deg/mol	エンタルピー cal/mol	エントロピー cal/deg. mol
Cu ^{II} キレート	34.10	13900	59.2
Hg ^{II} キレート	28.10	21350	82.4

これらの値は $\ln K - 1/T$ の曲線の折れの問題や測定回数の少ないことから充分信頼出来る値ではないが大体的見当をつけることは可能と考えられる。

結 論

3 ヒドロキシフェニールチオ尿素樹脂について行なつたのと同じ方法で N・O 系の樹脂のキレート生成の熱力学的検討を行なつた。塩基性樹脂である Amberlite IR-4 B にモノクロール酢酸を作用せしめて COOH 基を導入した。Cu, Hg の吸着平衡をこのエチレンアミノ酢酸樹脂 (EAA 樹脂) について求めた後キレート生成反応の平衡定数 K を調べた。 $\ln K \sim 1/T$ の曲線を描くとほぼ直線的関係になりこれから次の値を算出した。これらの実験には二、三の難点があり大体的見当がつく程度である。

	化学ポテンシャル cal. deg/mol	エンタルピー cal/mol	エントロピー cal/deg. mol
Cu ^{II} キレート	3410	13900	59.2
Hg ^{II} キレート	2810	21350	82.4

文 献

1. 北条 舒正：工化 60, 1177 (1957)
2. ————：工化 61, 778 (1958)
3. ————：工化 62, 1145 (1959)
4. 小坂勇次郎等：東洋ソーダ研究報 2 No. 1
5. 北条舒正・小寺正子：工化 55, 735 (1952)

Summary

In order to analyse the chelate reactions in polymer, many kinds of chemical properties of chelate resins should be considered in thermodynamical point of view. A number of factors offer serious limitations to the methods available for insoluble chelate resins. No systematic attempt to evaluate the relative contribution of each factor to chelate formation of low molecular compounds, to say nothing of high molecular compounds which are insoluble in any solvent. Since the enthalpy of chelate formation is considered a measure of the binding

energy and the entropy of formation includes all stability factors of the controlling the stability of the chelate, measurement of these thermodynamic functions should provide the important information. To know the celate reaction in resin exactly, the methods which have been applied to the thermodynamic functions of 3 hydroxyphenyl-thiourea resin were used in the case of Ethylene-amino-acid resin. Amberlite IR-4B and mono chloracetic acid were used for the preraration of Ethylene-amino-acetic acid resin. Absorption equilibrium of Hg and Cu by Ethylene amino acetic acid resin were determined at 30° and 50°C. (Fig. 1 and Fig. 2) Figures were shown plotting $\ln K$ against $1/T$. Strictly speaking, the points measured at three different temperatures do not stand on the same straight line as in the case of 3 Hydroxyphenylthiourea resin. From these results, Chemical potential, Enthalpy and Entropy were calculated.

	Chemical Potential cal. deg/mol	Enthalpy cal/mol	Entropy cal/deg. mol
Cu-Chelate	3410	13900	59.2
Hg-Chelate	2810	21350	82.4