

多価フェノール系樹脂によるウランの吸着

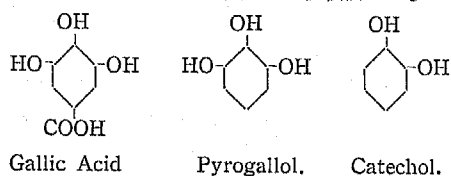
北条 舒正・藤沢 通夫

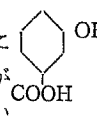
Nobumasa Hōjō, Michio Fujisawa: Absorption of U by polyhydric Phenol Resins

(1959年9月20日受理)

緒 言

ウランに対してO原子を電子授与元素として有している化合物が選択吸着性をしめすことがわかつた。¹⁾すなわち没食子酸フェノール樹脂はかなり良い結果をもっているのに対しサルチル酸樹脂ではその効果が小さい。この様に同じO原子であつても構造によりかなりの差があるのでこの構造による影響をするために次の化合物を樹脂化してウランに対して吸着性樹脂として用いられている Amberlite IRA 400²⁾ と吸着性を比較検討した。



この外に  の如き化合物を加えて比較すべきであつたが、同じ-OH, -COOH をオルトの位置に有しているサルチル酸樹脂がUに対し余り大きい吸着性をしめさずまた没食子酸では-OHと-COOHの間に架橋が生成するものと考えるところの両者の間では重金属をはさむことは余り期待出来ないものと予想して除いて実験を行つた。

没食子酸、ピロガロール、カテコールはウラン化合物による呈色反応をしめす、さらに没食子酸は芳香族オキシカルボン酸で Fe⁺⁺⁺, Ti, Sb, Ce, U, Hg, Ag, Sn 等と反応し、ピロガロールは Al, Au, Ag, Hg, Sb, Pd, Pt 等と反応し、カテコールは Fe⁺⁺⁺, Pb 等と反応することが知られている。

実験の部

I 樹脂の合成

(A) 単独樹脂化

芳香族オキシカルボン酸素では1, 3, 5レゾルシン酸ソーダとホルムアルデヒドとを縮重合せしめたWofa-

tit Cなる製品がえられているのでこの方法をそのまま用い没食子酸、ピロガロール、カテコールの各々をホルムアルデヒドで単独樹脂化を行なつたが得られた樹脂の性質は余り良好でないので以後の実験に供しなかつた。

(B) フェノールとの共縮合による樹脂化¹⁾

1) 没食子酸とフェノールの共縮合

没食子酸10gを10% NaOHに完全に溶解しフェノール13g, ホルマリン(37%)60mlを加え冷却器をつけて90~95°Cで加熱する。2時間程でゲル化するので取出して碎き水洗し空気浴中で90°Cで5~6時間乾燥すると黒褐色の光沢ある樹脂34gがえられた。

2) ピロガロールとフェノールの共縮合

ピロガロール10gを10% NaOHに完全に溶解しフェノール16g, ホルマリン(37%)40gを加え95°Cで4時間加熱ゲル化させる。水洗を2日間行なう。その後100°C前後で5時間熱処理して暗褐色の光沢ある樹脂がえられた。

3) カテコールとフェノールの共縮合

カテコール11g, フェノール18.8g, 37%ホルマリン51.4gの混合液より2)と同じ条件で合成し黒色の光沢ある樹脂がえられた。

ピロガロール、カテコールの各樹脂ともに単量体、フェノール、ホルムアルデヒドのモル比は1:2:6である。³⁾

4) 樹脂の精製

(1), (2), (3)の各樹脂を0.1N NaOHにて3~4時間浸漬してアルカリ可溶性物質を除去し、0.1N HClにて48時間、HClを度々かえながら良く浸漬して完全にH型にする、ついで水洗を行ないCl⁻の認められなくなる迄水洗して室温乾燥をする。収量は没食子酸樹脂32g, ピロガロール樹脂36g, カテコール樹脂43.6gである。1.25~1.75mmの樹脂を以後の実験に用いた。

5) アンバーライト樹脂

市販のCl型のAmberlite IRA-400を5~10%のNaOHを用いてOH型樹脂として使用した。⁴⁾

II 総カチオン交換容量

精製樹脂各1gをとり0.1 N NaOH 20 ml を加えて1時間攪拌してイオン交換を行なった。結果を Table 1 にしめす。

Total Cation	Exchange	Capacity
Gallic Acid Resin	0.15	m. eq/g.
Pyrogallol Resin	0.20	"
Catechol Resin	0.17	"

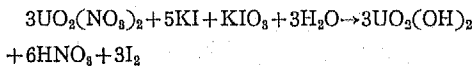
これら原料中の組成から考えると没食子酸樹脂は他の場合に比較して交換容量の相対値が小さい。これは樹脂化の条件にもよるものであり低重合物が多くしかも親水性の COOH 基の存在に関係するものと考えられる。

III ウラニルの吸着

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ なる黄色結晶, m. p 60.2°C である。潮解性を有するので使用に先立ってUの含有量を測定した。これには重量法中最も簡単なアンモニア法、容量法では沃素滴定法を用いた。

[アンモニア法] 硝酸ウラニルの水溶液に硝酸を加えウランを完全に6価の塩とし徐々に加熱し暫時沸騰して溶解した CO_2 を除いた後メチルオレンジを加えて炭酸塩を含まないアンモニア水で中和し更に20分間煮沸し濾過する。レモン黄色無定形の重ウランアンモニウムの沈澱を十分煮沸した $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液で洗滌する。濾過して灰化し強熱して冷却後 U_2O_5 として秤量する。濃度は 0.0397 mol/l であつた。

[沃素滴定法]



蒸溜レトルト中に硫酸ウラニルの水溶液 10ml, 水 20 ml, KI 2g, KIO_3 1g を入れ加熱しながら水蒸気を通じて反応によつて生じた I_2 をKI (10%) 液 20ml の入った冷却器中にうけてとりこれを $0.01 \text{ N Na}_2S_2O_3$ で滴定する。これより 0.0390 mol/l なる結果をえた。

以上の2つの方法でえた結果が一致したのでこの濃度の液を stock solution として用いた。

A) 測定方法

0.5gの各樹脂を100mlの三角フラスコに8本ずつとりこれに pH 1~8迄の緩衝液 (pH 1~7 Clark Lubbs液 pH 7~8 Sørensen 液) を10mlずつ加え24時間時々ふりまぜて平衡に達せしめる。次に液をすてて乾燥させた後新しく同じ各 pH の緩衝液 20ml を加えてから硝酸

ウラニル液を 10ml ずつ添加して時々振とうして平衡に達せしめる。72時間後この溶液より 5ml を試験管にとりロダアンモン水溶液 (50g の結晶ロダアンモンを水にとりかして 100ml としたもの) 1ml を加えて発色させた後直ちに AKA 光電比色計 5号D型でフィルター No. 7 を用いて比色分析を行なった。ウラニルの濃度決定には予め検量曲線を作製した。この場合に pH により色度が異なるため精確なる値がえがたいので pH 1~8 迄の各 pH についてそれぞれ検量曲線を描いて算出した。

B) 測定結果

Fig. 1 に測定結果をしめした。比較のためにアンバーライト IRA 400 も全く同一条件で実験を行なつて図示した。これより何れの樹脂も同じ形の pH~吸着曲線を有し、最大吸着をしめす pH は何れも 3 である。没食子酸樹脂はアンバーライトと全く同程度の能力を有しておることがわかつた。また pH 6以上では何れも沈澱を生成して測定出来なかつた。

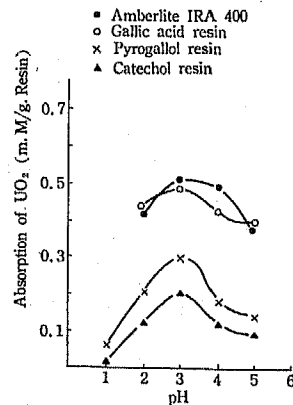


Fig. 1. Absorption of UO_2^{+2} by Resins

C) 他金属イオンの吸着

ウランとの選択吸着性を比較するため Ag, Hg, Cu に対する吸着性を前記4種の樹脂について検討した。簡単のためと同じ緩衝液を用いることが出来ないためから pH の差による影響は考えなかつた。0.5g ずつの樹脂を三角フラスコにとり水 10ml, $2M KNO_3$ 10ml, $0.05M$ の $AgNO_3$ 水溶液(または $Hg(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 液) 20ml 加え密栓して度々ふりまぜて72時間後 5ml とつて

Ag, Hg は鉄明パンを指示薬とシロダンアンモンの水溶液で滴定する。Cu は KI を加え遊離した I を $N a_2 S_2 O_3$ で滴定して吸着量を算出した。吸着量は pH によつて、また金属の種類によつて最大吸着 pH が異なるのが普通であるが以上の如き条件では Table 2 の結果がえられた。

Table 2
Absorption of Metallic Ions by Resins

	Ag ⁺ m. M/g	Hg ⁺⁺ m. M/g	Cu ⁺⁺ m. M/g
Amberlite IRA 400	pp ^t	0.19	pp ^t
Gallic Acid Resin	0.20	0.14	0.08
Pyrogallol Resin	0.16	0.10	0.10
Catechol Resin	0.16	0.13	0.08

D) フェノール樹脂による吸着

本実験において合成した樹脂は何れもフェノールと共縮合しているので当然フェノール単独でもある程度の吸着性を有しているものと想像されるのでこの点について検討するためにフェノール 20g, 37%ホルマリン 20g, アンモニア水 (2%) 2 ml の混合液を加熱縮合して生成した樹脂を I 項の 4) と同様に精製して各金属イオンの吸着量の測定に供した。実験条件は既述の方法と全く同一であり UO_2^{++} は pH 4 で行なつた。結果を Table 3 にしめす。

Table 3
Absorption of Metallic Ions by Phenol Resin

		m. M/g
Ag ⁺	0.00	
Hg ⁺⁺	0.01	
Cu ⁺⁺	0.01	
UO_2^{++}	0.00	

これからフェノール樹脂によるこれら金属イオンの吸着は他の供試樹脂に比して小さく一応フェノール樹脂中の OH 基等による影響は本吸着性の実験結果に関係ないものとして考察することにした。

考 察

没食子酸の UO_2^{++} に対する吸着性の良い原因を調べるため本実験を行なつたわけであるがそれが没食子酸の分子中の OH 基, COOH 基の各々単独によるのか OH 2 コまたは 3 コ必要なのか, さらに OH と COOH のメタ位のものが有効であるかを考えてみると OH 単独は

フェノール樹脂の結果からこの様に大きい吸着性は考えられない。Fig. 1 より没食子酸とピロガロール, カテコールの場合を比較すると単に OH 基のみとは考え難い。しからば OH と COOH の共同作用と考えるとオルトの位置にあるサルチル酸樹脂によるウラニルの吸着は pH 3 で 0.08m. M/g¹⁾ であるので没食子酸の 1/6 でありメタ位は測定してないが架橋が起るものと考えたと一層吸着しにくいのでないかと考えられる。この事を明らかにしてないと断定的に言えないが若し OH 基の多数存在することにもよらず OH と COOH の共同作用も可能性が少ないと考えると残された原因というのは UO_2^{++} が没食子酸に吸着されるのは勿論 OH, COOH 基自身との結合の外に OH 基 3 と COOH 基 1 コの形成せるベンゼン核を中心とせる電子のしゅう合体との親和性が関係するのではないかと考えられる。たとえば金属とベンゼン核の π 電子やオレフィンの π 電子との結合が知られていてこれと類似した点があるのではないかと想像される。

結 論

没食子酸が U 吸着性の良いことがわかつたがその中何の形の酸素原子が有効であるのかは判然とししない。3 コの OH 基と COOH 基が必要であるかその何れが不要かを知るため没食子酸, ピロガロール, カテコールとフェノールより樹脂を合成し U の分離に用いられている Amberlite IRA 400 とその U 吸着性について検討した。何れの場合も pH 3 に吸着の最大値があり没食子酸樹脂は Amberlite と同程度に U を吸着する。Ag, Cu, Hg に対する吸着性は何れも U に対するよりも小さく選択性が認められる。ベンゼン核に OH 1 コの場合をフェノール樹脂について検討した。この場合 U をはじめとして他の 3 金属ともに殆んど吸着しないことを知つた。これから O を授与原子とせる化合物による U の吸着は OH または COOH あるいは OH および COOH によるのみならず OH, COOH 等が重要な役割をえんじているこれらの化合物中の電子状態によるものと考えられる。

文 献

- 1) 北条舒正・木藤健一郎・滝沢孝正：信大織研報 8 133 (1958)
- 2) 島誠：実験化学講座 10, p515 日本化学会編 昭32年
- 3) 北条舒正・井本正夫・平林秀人：織学誌 11 816

(1955)

- 4) 北条舒正・小寺正子：工化 55, 735 (1952)
- 5) 柴田雄次：無機化学全書 XVII-1 p69 丸善
昭28年
- 9) 北条舒正：工化 59 631 (1956)
- 7) " :工化 59 962 (1956)

Summary

Oxygen atom is known to be an electron donor atom for Uranium and various kinds of selective resin for it were prepared from the compounds containing oxygen atom as a donor. Among them, gallic acid resin was found effective for this purpose, but what kind of oxygen atom is effective for it was not certain. Therefore, absorption tests of U were made with gallic acid resin, pyrogallol resin, catechol resin and Amberlite IRA 400 which is known to be useful for the separation of U. Good

resins were prepared in the condensation of these substances with phenol.

The total cation exchange capacity was shown in Table I. Absorption of U by these in the various pH solutions were shown in Fig. I. Maximum absorption of U was seen at pH 3 in all cases, and gallic acid resin absorbed U as much as Amberlite IRA 400 did. Absorption of other metal ions by these resins was shown in Table 2. It is obvious that they absorbed Ag, Hg and Cu much less than U. One hydroxyl group in benzene ring is not effective for the absorption of U, as it is shown in Table 3. From those results, the absorption of U by the compounds containing Oxygen atom as an electron donor may be due to not only OH or COOH, or OH and COOH but also the electron structure of these compounds in which OH and COOH groups play an important role.