

酸素原子を授与元素とせるウラン選択吸着樹脂

北条 舒正・木藤 健一郎・滝沢 孝正

Nobumasa HOJO, Kenichiro KIDO & Norimasa TAKIZAWA : Selective Resins

Containing Oxygen Atoms as Electron Donor for Uranium

(1958年9月20日受理)

緒 言

ウランと選択的に反応して沈澱を生成する化合物の構造を調べると何れもキレートあるいはコンプレックスを形成しておりしかもOが配位元素として重要な役割を有していることが想像出来る。Uの原子量が大いので配位原子間の距離についてチロシン樹脂、 α アミノ安息香酸樹脂に対するHg吸着量の差の如き関係が考えられる。樹脂化の可能な点、イオンの樹脂相での移動が容易である点および前記の配位原子間の距離の点より適当な低分子化合物についてpH滴定曲線等よりキレートの生成を検討しその中2種を選んで樹脂化を試みUに対する吸着性を調べると共に他の金属についても吸着性を測定しUに対する選択性を検討した。

I サルチル酸樹脂

Oを配位原子として有する芳香族ヒドロキシカルボン酸ホルムアルデヒド系樹脂としてレゾルシン酸ホルムアルデヒド樹脂であるWofatit Cが有名である。Oがサルチル酸の如き構造のものがUを選択吸着するのでないかと考えてこれから樹脂の合成を行った。

A) 樹脂の合成と交換容量

ii) サルチル酸の単独縮合：サルチル酸 (m.p 156~157°C) の無色針状結晶を可及的少量の20%NaOH溶液を用いて加熱溶解し、35%ホルマリンをサルチル酸の2倍量加え、十分攪拌混合してから冷却器を附して90~95°Cで加熱縮合したが良好な樹脂はえられなかつた。

i) サルチル酸とフェノールの共縮合：予備実験の結果サルチル酸5gを可及的少量の20%NaOH溶液で溶解後フェノールを3.4g加え加熱溶解する。これに12.5gの35%ホルマリンを加え、十分攪拌後冷却器をつけて90~95°Cで加熱すると約5時間にして橙色のゼリー状に

ゲル化する。これを取り出して細かく砕き小粒となし過剰のホルマリンを除去するため蒸溜水で水洗後エーバスで90~110°Cで約5時間処理して硬化せしめる。この樹脂中には未反応物や低重合物等が含有されているのでこれを除去するため0.1N NaOHに浸漬して溶解せしめる。時々NaOH溶液をとりかえて夾雑物を除去してから0.1N HCl溶液中に浸漬して後0.1N KCl溶液で洗滌し最後に蒸溜水でClが認められなくなる迄洗滌して乾燥する。収量10.5g、橙色透明、少し膨潤性を有する。カチオン交換容量2.84m.eq. Na/g樹脂

B) ウラニウムの吸着能力測定：各種のpHにおけるUの吸着量を調べるために緩衝液を用いてpHを一定に保った。緩衝液としては

pH 1~2 0.2N HCl と 0.2M KCl

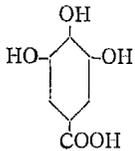
pH 3~7 0.1M クエン酸と第二燐酸ソーダ

を用いた。樹脂の浸漬により溶液のpHが変化する可能性があるのであらかじめ樹脂を各種のpHの緩衝液に浸漬して平衡に達せしめた後傾斜法により除液、風乾後5mlの0.01M $UO_2(NO_3)_2$ 溶液とそれぞれのpHの緩衝液25mlを加え、48時間室温で振盪して吸着平衡に達せしめる。残液中の UO_2^{*} をチオシアンアンモンで発色して比色定量し吸着量を計算し、m.M/g樹脂としてしめすと第1表の通りである。

Table 1 Adsorption of UO_2^{*} by Salicylic Acid-Formaldehyde Resin

pH	UO_2^{*} m.M/g Resin
1	0.03
2	0.06
3	0.08
4	0.05
5	— (ppt)

II 没食子酸樹脂



没食子酸(ガルス酸)のO原子もキレート生成能を有するものと考えられるのでこれより樹脂を合成した。

A) 没食子酸樹脂の合成

- i) 没食子酸の単独縮合: 没食子酸として試薬用のものを用いた。NaOHで溶解しアルカリ触媒でホルマリンを色々の割合に加えて縮合させたが良好な樹脂はえられなかった。
- ii) フェノールとの共縮合: フェノールとの共縮合によつて次の如き生成物がえられた。

	没食子酸	フェノール	ホルマリン	樹脂の性質
(1)	1モル	1モル	4モル	樹脂化せず
(2)	1	3	4	もろい樹脂
(3)	1	2	6	良好な樹脂

没食子酸10gを少量の10%のNaOHに完全に溶解し、これにフェノール13g, ホルマリン60ml(35%溶液)を加え温浴上で90~95°Cに加熱しゲル化後水洗して過剰のホルマリンを除去した後100°Cで6時間加熱乾燥して黒褐色の光沢ある樹脂がえられた。収量33g, 前項のサルチル酸樹脂の精製と全く同様に処理した後カチオン交換容量を測定した結果0.82m. eq/g樹脂であった。

B) 没食子酸樹脂の金属吸着性

- i) ウラニウムの吸着能力測定: 前項のサルチル酸樹脂の場合と全く同様に吸着量を各pHで測定した。比色には島津製光電比色計DF III型を用いた。

結果をTable 2にしめす。

Table 2 Adsorption of UO_2^{*} by Gallic Acid Resin

pH	UO_2^{*} m. M/g Resin
1	0.51
2	1.13
3	1.37
4	1.41
5	1.24
6	1.07
7	—

この様なUの吸着は同じOH基を有する他の樹脂によつてもおこることが予想される。すなわちフェノール樹脂単独でもOH基間の構造が没食子酸と同じ様な部分が

あつて吸着がおこつたり、OH基単独でも結合が可能な場合があるかも知れないのでフェノール・ホルマリン樹脂を別に合成してUの吸着量を測定した。すなわちフェノール15g, ホルマリン60mlをアルカリ触媒を用いて縮合したものを同様に精製して吸着量の測定を行なつた結果をTable 3にしめす。

Table 3 Adsorption of UO_2^{*} by Phenol-Formaldehyde Resin

pH	UO_2^{*} m. M/g Resin
1	0.002
2	0.002
3	0.004
4	0.000
5	0.001

これからOH基が単独に存在し没食子酸の如き基間の関係が一定のものでない場合には殆んどUの吸着が認められないことが判る。

- ii) Ag, Hg, Cuの吸着能力測定: 没食子酸樹脂が他の重金属に対して如何なる吸着性をしめすかを知るために精製風乾した没食子酸樹脂0.5gずつをとりこれにそれぞれ2M KNO_3 10ml, 水10ml, 0.1M $AgNO_3$ (あるいは $Hg(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$) 10mlを加え室温にて72時間時々振盪して平衡に達せしめた後残存金属量を分析によつて求めて吸着量を算出した。Ag, Hgの分析にはロダナンモンの溶液を用いて鉄明パンを指示薬として滴定した。一方CuはKIを加え遊離されたIをチオ硫酸ソーダで澱粉液を指示薬として滴定した。これらの場合もpHによつて吸着量の差が当然存在する筈であるがここでは単に参考とするのでpHの変化による影響は無視した。結果をTable 4にしめす。

Table 4 Adsorption of Ag, Hg, Cu by Gallic Acid Resin

	m. M/g:Resin
Ag	0.26
Hg	0.09
Cu	0.38

これからUに対する吸着量に比して何れも可成り小さくUに対する選択性の良いことがわかつた。

結 論

サルチル酸・フェノール樹脂は2.84m-eq/gのカチ

オン交換容量を有しているがUに対する吸着性は小さく最大値でも pH 3 で 0.08m.M/g 樹脂である。没食子酸はフェノールと良好な樹脂を作り、没食子酸、フェノール、ホルマリンのモル比が 1:2:6 の場合の樹脂は pH 4 において 1.41UO₂⁴⁺m.M/g 樹脂の最大吸着値を有する。OH 基が単独に多数存在するフェノール樹脂の U 吸着能力は無視しうる程度である。没食子酸は Ag, Hg, Cu についても吸着力を有するが U に比して小さく U に対して選択吸着性が良好なことが判つた。

文 献

- 1) 北条舒正・井本正夫・平村秀人：繊維学誌, 11, 820 (1955)
- 2) 北条舒正：工化 59, 631, 962 (1956)

Summary

From reports, it is known that oxygen atom in the compounds which precipitate U ion plays an important role as electron donating atom for U. These experiments have been attempted for the purpose of obtaining a good selective chelate resin for U. The synthesis of Salicylic acid resin has been undertaken and a stable resin was

obtained by the condensation of Salicylic acid, Phenol and Formaldehyde. Its adsorbability of U ion was not so excellent as we expected. The adsorption of U ion by Salicylic acid resin in the various pH Solutions was shown in Table 1. Gallic acid resin was prepared in the same procedure as in the case of Salicylic acid resin. 10g of Gallic acid and 13g of Phenol were dissolved in 10% NaOH solution. The mixture was treated with 60ml of HCOH solution (35%) on water bath and resin so formed was crushed and washed with water, then conditioned for adsorption test. Cation exchange capacity of this resin was 0.82m. eq./g resin. Table 2 shows the adsorption of U by Gallic acid resin. The Gallic acid resin adsorbed U ion much more than the Salicylic acid resin did. Gallic acid resin is expected to adsorb the other metal ion than U ion in solution, therefore the adsorption test of the Gallic acid resin were done with Ag, Hg and Cu. The results were shown in Table 4. The Gallic acid resin has shown a selectivity.