リン酸塩による海水カリウムの回収

(昭和40年6月7日受理)

井上 誠一・林 邦一・田村 稔*

1 緒 言

海水中のカリウムを回収することを主目的として、海水にリン酸とカセイソーダを加えて、カリウムをマグネシウムおよびカルシウムとともに、難溶性のリン酸塩化合物として固定する実験を行なった。

2 実験方法

2.1 試料海水の組成と沈殿剤の調製

海水は山口県岩国市付近で採取したものを使用し、その組成はナトリウム 9.4 g/l, カリウム 0.36 g/l, マグネシウム 1.25 g/l およびカルシウム 0.39 g/l であった。また、沈殿剤のリン酸およびカセイソーダは試薬1級品を用いた。

2.2 実験操作法

海水 200 ml をビーカーに採り所定量の 1 mol/l リン酸を加え、2 N カセイソーダを滴下して溶液の pH を調節し、約 2 時間かきまぜを行なって沈殿を熟成させた後、スッチェを用い減圧ろ過し、ろ液または沈殿につき分析を行ない、沈殿生成時の諸条件を検討した。

2.3 分析法

試料中のナトリウムは炎光法、カリウムはテトラフェニルホウ素ナトリウムを用いる重量法、リンはモリブデン酸-マグネシウム法(重量法)、マグネシウムとカルシウムは EDTA によるキレート滴定法により、それぞれ定量を行なった。なお、炎光法には日立 EPU-2A 形分光光度計と H-2 形炎光付属装置を使用した。

3 実験結果

3.1 カリウムの沈殿率に及ぼす pH の影響

海水に、マグネシウムとカルシウムの含有量に対して等モルのリン酸を加え、カセイソーダを用い pH を 8~12.6 の範囲で変化させ、難溶性のリン酸塩の白色沈殿を生成せしめて、各 pH 値におけるカリウムの沈殿率ならびにマグネシウムイオン、カルシウムイオンの残存量を求めた。その実験結果を図1および図2

図1 カリウム沈殿率と pH の関係

に示した。

図1からみると、カリウムの沈殿率は溶液の pH 値によって、大きく影響されることがわかるが、沈殿率の最も良好な pH 領域は 10~11 であって、ほとんど 100% の高収率で海水中のカリウムを固定することができた。しかし、12 より高い pH 領域では、カリウムの沈殿率は急激に減少し、pH 12.6 ではほとんど 0 となった。また、母

図2 マグネシウムイオン (○) とカルシウムイオン (△) の残存量と pH の関係

液中のマグネシウムイオン、カルシウムイオンの残存量は図2からわかるように pH が高くなるに従って低減する傾向がみられた。

3.2 リン酸添加量とカリウム沈殿率ならびにリン酸溶失率との関係

海水へのリン酸添加量を理論量の 75% から 130% までの間で、種々変化させ、各添加量におけるカリウム沈殿率ならびにリン酸溶失率を求めた。この際溶液の pH は 10 に調整した。実験結果を図3に示したが、リン酸を理論量すなわち 100% 添加したときのカリウム沈殿率は 95%, リン酸溶失率は 6.5% であった。

図3 リン酸添加量とカリウム沈殿率(○)・リン酸溶失率(△)の関係

3.3 沈殿物の組成とク溶率

沈殿物の代表的な組成を知るために、以上の実験から知りえた最適条件に従って沈殿を生成せしめ、ろ塊を乾燥重量の約 10 倍量の水を用い 2 回洗浄したのち、40°C で乾燥して恒量となした試料について各成分を定量した。組成は K_2O 4.0%, Na_2O 6.4

* Seiichi INOUE, Kuniichi HAYASHI, Minoru TAMURA
帝人生産技術研究所：岩国市日の出町。

%, P_2O_5 30.5%, MgO 16.7%, CaO 5.0% および H_2O 36.6% であった。

この沈殿物は、その化学組成からみて、リン酸、カリ、苦土等の肥効成分を含有するので、肥料としての適格性を判断するためにク溶率をしらべたが、2% クエン酸溶液には容易にしかも完全に溶解した。また長期間空气中に放置するも潮解性はみられな

った。以上のことから、この沈殿物は遅効性肥料として利用できるものと考えられる。

終りに、本研究の発表を許可された会社当局に感謝の意を表します。

含フッ素ジエン類の合成

(昭和40年6月21日受理)

村松 広重・岩田 陽子・犬飼 鑑*

1 緒言

含フッ素エラストマーは耐溶剤性が良好であるため、従来いろいろな含フッ素ブタジエン類の合成¹⁾が報告されている。著者らの1人は数種のアアルコールを $CFCl=CFCl$, $CF_2=CCl_2$, $CFCI=CCl_2$ などのフルオルクロルエチレンにラジカル付加させて、一般式 $CH_2R'CR'(OH)CFXCH_2H$ (X は F または Cl , R, R' は H または CH_3) の新しい含フッ素アルコール類の合成について報告²⁾した。

本報告ではこれらのアルコール類から脱水、脱塩素反応によって数種の新しい含フッ素ブタジエン類の合成を行なったので、その結果について述べる。

2 実験および結果

2.1 試料

原料のアアルコール類は既報²⁾の方法にしたがい合成した。

2.2 脱水反応

脱水反応は五酸化リンと加熱して行なった。すなわち約 1.5 mol 比の五酸化リン中に原料のアアルコールを滴下し、一定時間 150~200°C に加熱後生成物を留去

* Hiroshige MURAMATSU, Yoko IWATA, Kan INUKAI 名古屋工業技術試験所: 名古屋市北区平手町。

- たとえば, P. Tarrantら, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 944, 2343, 5423 (1954); 77, 2783, 3640 (1955); *J. Org. Chem.* 24, 1888 (1959); 25, 2254 (1960).
- H. Muramatsu, *J. Org. Chem.* 27, 2325 (1962).

※1 島津分取ガスクロマトグラフ GC-10A を使用し、カラムとしては Silicone DC-550 を充てんしたものを用いた。

した。

代表例について述べる。80 g (0.56 mol) の五酸化リンをフラスコに入れ、氷水で冷やしながら 3-フルオル-3, 4, 4-トリクロル-2-ブタノール 74 g (0.37 mol) を約 10~15 分間で滴下した。滴下後、150~200°C で2時間加熱し、ついで生成物を留出させた。留出物を 10% の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、乾燥後蒸留した。3-フルオル-3, 4, 4-トリクロル-1-ブテン, 2.5 g (収率 5.6%), bp 139~141°C。

反応条件、収率などは表1にまとめて示した。

$CHX_2CFXCH(OH)CH_3$, $CHX_2CFXCH(OH)C_2H_5$ などの含フッ素2級アルコールは、ハロゲンの電子吸引効果によって脱水が一層困難となり、より激しい反応条件を用いなければ反応がすすまなかった。生成物のガスクロマトグラムによれば、目的とするアルケン以外にも数種類の副生物の生成が認められ、アルケンの収率は良好でなかった。これら副生物は蒸留によっては完全に分離できなかったため、さらに分取ガスクロマトグラフ※1により分

表1 含フッ素アルケン類の合成条件

原料アルコール (mol)	五酸化リン (mol)	反応時間 (hr)	含フッ素アルケン (mol)	収率 (%)
$CHCl_2CFCICH(OH)CH_3$ 0.37	0.56	2	$CHCl_2CFCICH=CH_2$ 0.014	5.6
$CHCl_2CFCICH(OH)C_2H_5$ 0.33	0.50	2	$CHCl_2CFCICH_2CH=CH_2$ 0.019	5.8
$CHCl_2CFCIC(OH)(CH_3)_2$ 0.29	0.40	2	$CHCl_2CFCIC(CH_3)=CH_2$ 0.058	20
$CHFCICFCICH(OH)CH_3$ 0.35	0.51	1	$CHFCICFCICH=CH_2$ 0.02	5.7
$CHFCICFCICH(OH)C_2H_5$ 0.33	0.50	0.5	$CHFCICFCICH_2CH=CH_2^*$, $CHFCICFCICH=CHCH_3$ } 0.035	11
$CHFCICFCIC(OH)(CH_3)_2$ 0.39	0.52	1	$CHFCICFCIC(CH_3)=CH_2$ 0.11	30

* 1-ペンテン対 2-ペンテンの比は 3:1

表2 含フッ素アルケンの性質

含フッ素アルケン	沸点 (°C)	屈折率 (n_D^{20})	比重 (d_4^{20})	分子屈折		フッ素(%)		塩素(%)		$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})
				計算値	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値	
$CHCl_2CFCICH=CH_2$	140	1.4599	1.410	34.89	34.46	10.7	10.6	60.0	59.8	1645
$CHCl_2CFCICH_2CH=CH_2$	163	1.4617	1.348	39.50	39.03	9.9	10.3	55.5	55.3	1645
$CHCl_2CFCIC(CH_3)=CH_2$	165	1.4733	1.348	39.50	39.89	9.9	9.3	55.5	55.9	1645
$CHFCICFCICH=CH_2$	102	1.4110	1.337	30.10	29.90	23.6	23.6	44.1	44.3	1645
$CHFCICFCICH_2CH=CH_2$	127	1.4190	1.292	34.02	34.21	21.7	21.9	40.5	40.1	1645
$CHFCICFCICH=CHCH_3$	132	1.4261	1.293	34.02	34.70	21.7	21.7	40.5	40.1	1673
$CHFCICFCIC(CH_3)=CH_2$	128	1.4282	1.295	34.72	34.79	21.7	21.1	40.5	40.8	1650