巨大網状陽イオン交換樹脂による非水溶媒中からの酢酸およびその塩素誘導体の吸着

(昭和44年10月15日受理)

鎌 田 薩 男^{*1}

酢酸およびクロル酢酸の有機溶媒中からの巨大網状陽イオン交換樹脂による吸着を検討した。ベンゼン溶媒中での検討結果では、酢酸は樹脂に分子吸着され、その吸着能は樹脂イオン形に関して $H < NH_4 < Li < Na < K$ の順に増加すること、H形の酢酸の飽和吸着量は 2.2 mmol/g で交換容量の約半量であること、またモノおよびトリクロル酢酸では分子吸着とH形以外の樹脂に対しては酸によるイオン交換が同時に行なわれ、水溶液中における酸解離度の小さいものはイオン交換は少なく、多量に分子吸着されること、分子吸着は Langmuir の吸着式で整理されることなどがわかった。H形樹脂の酸吸着におよぼす溶媒の影響は溶媒の極性または水素結合作用などに関係し、ジオキサン中からは各酸はほとんど吸着されなかった。モノおよびトリクロル酢酸混合物はH形樹脂カラムを用いてベンゼン-ジオキサン混合溶離剤により完全に分離することができた。

1 緒 言

従来、陽イオン交換樹脂に対する酢酸またはその塩素誘導体の吸着については若干報告^{1,2,3,4)} されている。これらはおもに水溶液中において取り扱われ極めて少量しか吸着されない。この種の吸着をベンゼンなどの非水溶媒中で検討したものはほとんどないが、これは主として従来の樹脂が非水溶媒中では著しく収縮し、交換体としての機能を十分発揮し得ないことに原因するものである。

そこで本報では非水用樹脂として開発され特有の多孔構造と大きな表面積を保持している巨大網状イオン交換樹脂について標題有機酸の吸着を測定した。ベンゼン溶媒中における各酸の吸着についてはイオン交換および分子吸着平衡を調べ、吸着能と樹脂イオン形、酸の強度との関係を明らかにし、さらに吸着におよぼす溶媒の影響および酢酸塩素誘導体の相互分離についても若干検討した。この結果について報告する。

2 実 験

2.1 樹脂および試薬

巨大網状陽イオン交換樹脂にはアンパリスト 15 の 48~80 メッシュ (一部 100~200 メッシュを使用) のものを用いた。この樹脂はトルエン浸漬状態で市販されているので、ソックスレー抽出器でトルエンをメタノールに抽出除去し、常法に基づいて予備処理を行なったあと、H形、 NH_4 形、Li形、Na形およびK形とした。樹脂の乾燥は 110°C で恒量になるまで十分行なった。有機酸としては酢酸、モノ、ジ、トリクロル酢酸および α -, β -クロルプロピオン酸の特級試薬を用いた。有機溶媒には *n*-ヘキサン、ベンゼン、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) の特級試薬およびクロルベンゼン、ジオキサンの 1 級試薬をそのまま用いた。活性炭には 1 級試薬 (林純薬工業製) を乾燥して使用した。

2.2 吸着量測定と蛍光分析

各イオン形樹脂の有機酸吸着量はバッチ法で測定した。すなわ

ち 100 ml 共栓三角フラスコ中に精秤した乾燥樹脂 0.5 g と所定濃度の酸溶液 25 ml を入れて密栓し、 $25 \pm 1^\circ C$ の定温槽中に時々振りまぜながら 40 時間放置した。これで十分平衡化していることは予備実験で確かめた。平衡達成後、外部溶液の一定量 (2~10 ml) を 50~90 ml のメタノールに希釈して 0.1 N カセイソーダで中和滴定した。吸着量は樹脂浸漬前後の酸の濃度変化から算出した。また樹脂から外部溶液へ溶出する金属イオンの量は溶液の一定量を蒸発後、生成した塩を蒸留水で溶解し EKO フレームホトメータ-N 型 (英弘精機産業 KK 製) を用いて定量した。

2.3 カラムの作製

カラムは内径 8 mm のガラス管に樹脂約 3 g を充填したもので、樹脂柱の長さは約 20 cm である。0.1~1 mmol の各酸を混合したベンゼン溶液をカラム上端に添加し、ベンゼンで展開させて後、ベンゼン-ジオキサンまたは *n*-ヘキサン-ジオキサンの各種混合比の溶液を溶離剤として 0.5~1 ml/min の流速のもとで流下した。流出液の 5 ml を 1 フラクションとし、0.1 N カセイソーダで中和滴定して分析した。

3 結果および考察

3.1 樹脂のイオン形と有機酸吸着能

各種酢酸濃度のベンゼン溶液にH形、 NH_4 形およびアルカリ金属イオン形樹脂を浸漬した時の酢酸吸着量と平衡外液濃度との関係を図1に示す。

図1 各イオン形樹脂の酢酸吸着等温線

溶媒：ベンゼン

○：H形，×： NH_4 形，◇：Li形，△：Na形，□：K形，●：活性炭（吸着量は活性炭 1g 当りの mmol 数）

*1 Satsuo KAMATA 鹿児島大学工学部応用化学科：鹿児島市鴨池町。

- 1) C.W. Davies, G.G. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2624.
- 2) S.L. Bafna, K.P. Govindan, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 310 (1956).
- 3) T. Seki, *J. Biochem.*, 45, 855 (1958).
- 4) И.К. Цйтович, Э.А. Кузьменко, *Ж. прикл. хим.*, 39, 2327 (1966).

用いた樹脂のうちH形以外ではベンゼン溶液中で次式のイオン

交換反応が予測されるのでNa形, K形については酢酸吸着の際樹脂から外部溶液へ溶出する Na^+ , K^+ イオン量を定量した。この結果を表1に示す。

表 1 樹脂から酢酸のベンゼン溶液中へ溶出したイオン量

樹脂イオン形	外溶液酢酸濃度 (mol/l)	溶出イオン量 (mmol/g H形)
Na 形	1.879	0.005
K 形	1.709	0.007

表は酢酸の比較的濃い溶液に対する結果であるが, 交換溶出した Na^+ , K^+ イオン量は非常に少なく, 図1の外液酢酸濃度の範囲では吸着量に与える影響は極めて小さい。また Li 形, NH_4 形に対するイオン交換量は測定しなかったが, 同様に小さいと考える。

したがって, 図1における各イオン形樹脂の酢酸吸着はイオン交換は無視されるほど小さいもので, 一般にH形に換算した樹脂1g 当り 2~4 mmol の多量分子吸着され, これは活性炭の酢酸吸着能よりかなり大きいことを示している。

ベンゼン溶媒中のモノおよびトリクロル酢酸の各イオン形樹脂に対する吸着結果を図2, 3に示す。

モノクロル酢酸の分子吸着は酢酸に比べてK形では若干増加し, H形では減少する。トリクロル酢酸では分子吸着は著しく低下する反面, Na形における溶出 Na^+ 量が酢酸, モノクロル酢酸に比べてかなり増大している。またH形に対する各酸の分子吸着能を比較してみると, 酢酸>モノクロル酢酸>トリクロル酢酸の順に減少している。したがって, この酢酸および塩素誘導体の分子吸着とイオン交換は水溶液中における酸の解離定数^{*2}に關係しており, 強い酸ほどイオン交換する割合が多く, 分子吸着は少ない。図3の結果によればベンゼンなどの無極性溶媒中でもトリクロル

図 2 モノクロル酢酸の分子吸着とイオン交換

溶媒: ベンゼン

○: H形, △: Na形, □: K形

*2 日本化学会編, “化学便覧基礎編Ⅱ”, 丸善 (1966) p. 1053 より酢酸, モノ-, ジ-, トリクロル酢酸の解離定数 (pK_a^{25}) はそれぞれ 4.76, 2.87, 1.26, 0.64 である。

図 3 トリクロル酢酸の分子吸着とイオン交換

溶媒: ベンゼン

記号の説明は図2と同じ

酢酸は容易にイオンの交換反応を行なうことを示している。

図1, 2, 3における分子吸着等温線はいずれも測定した酸濃度の範囲内で飽和する傾向を示す。飽和吸着量は樹脂のイオン形によって異なり $\text{H} < \text{NH}_4 < \text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ 形の順に増加する。アルカリ金属イオン形樹脂の酸吸着能は樹脂内の金属のイオン半径 (または分極率) の大きさの順序⁵⁾と一致し, この樹脂への分子吸着はイオン-双極子間の相互作用に基づくものと考えられる。H形樹脂に対する酸の吸着は (I) のような水素結合によって分子

吸着されるものと思われる。

次に H 形樹脂へのクロルプロピオン酸の吸着結果を図4に示す。

クロルプロピオン酸はH形樹脂へ分子吸着されるが, 吸着量は $\beta > \alpha$ -クロルプロピオン酸の順序でこの場合も水溶液中の酸解離定数^{*3}に影響される。 β -クロルプロピオン酸は酢酸とまた α -クロルプロピオン酸はモノクロル酢酸と同程度の解離定数の酸で

図 4 H形樹脂へのクロルプロピオン酸の吸着

溶媒: ベンゼン

---: α -クロルプロピオン酸, —: β -クロルプロピオン酸

5) 日本化学会編, “化学便覧基礎編Ⅱ”, 丸善 (1966) p. 1264.

*3 L. F. Fieser, M. Fieser, “Textbook of Organic Chemistry”, 丸善 (1955) p. 157 より α -, β -クロルプロピオン酸の pK_a^{25} はそれぞれ 2.8 および 4.1 である。

あるが、いずれも吸着量は酢酸、モノクロル酢酸に比べて小さい。これは分子の大きさによる立体障害のためと思われる。

3.2 吸着等温式

3.1 の酢酸、モノ、トリクロル酢酸の分子吸着に対する平衡外液濃度 (c) と酸吸着量 (x) の関係を c/x と c についてプロットすると図 5, 6 のようになる。

図はどの酸に対しても c/x と c の間にはよい直線関係が成立し、吸着型は次式の Langmuir 型であることがわかる。

$$c/x = 1/ab + c/b$$

ここで a , b は定数であり、 a は飽和吸着量を表わす。

H 形, Na 形樹脂においては a の値を求め結果を表 2 に示す。

表より酢酸は H 形樹脂に対して交換容量の約半量, 飽和吸着さ

図 5 酢酸吸着における c/x と c の関係

c : 平衡外液濃度 (mol/l), x : 吸着量 (mmol/g H 形),
○: H 形, ◇: Li 形, △: Na 形, □: K 形

図 6 モノおよびトリクロル酢酸吸着における c/x と c の関係

A : モノクロル酢酸, B : トリクロル酢酸
○: H 形, △: Na 形

表 2 飽和吸着量 (Langmuir 式の a 値)

酸の種類	H 形		Na 形	
	(mmol/g)	(mmol/meq)	(mmol/g H 形)	(mmol/meq)
酢酸	2.2 ₃	0.49	3.4 ₄	0.74
モノクロル酢酸	1.4 ₈	0.32	3.7 ₄	0.80
トリクロル酢酸	0.2 ₄	0.05 ₄	0.4 ₃	0.01 ₃

れることがわかる。

3.3 H 形樹脂の酸吸着能におよぼす溶媒の影響

酢酸およびクロル酢酸は H 形樹脂に対しては分子状でのみ吸着されるので、この樹脂に対する分子吸着におよぼす溶媒の影響を調べた。この結果を表 3, 4 に示す。

表 3 H 形樹脂の酢酸吸着量と溶媒の関係

溶媒	誘電定数 ^{a)}	平衡外液濃度 (mol/l)	吸着量 (mmol/g)
n-ヘキサン	1.9	{ 1.021 1.905	{ 2.8 ₈ 3.0 ₃
ジオキサン	2.2	1.138	0.0 ₄
ベンゼン	2.3	{ 1.400 1.900	{ 2.1 ₆ 2.1 ₄
クロルベンゼン	5.6	{ 0.378 1.072	{ 1.7 ₆ 2.1 ₇
D M F	36.7	0.522	0
水	80	0.426	0.0 ₂

a) 25℃ における値

表 4 H 形樹脂のクロル酢酸吸着量と溶媒の関係

溶媒	クロル酢酸	平衡外液濃度 (mol/l)	吸着量 (mmol/g)
ベンゼン	{ モノ ジ	{ 0.814 1.142	{ 1.1 ₄ 1.3 ₂
		{ 0.899 2.229	{ 1.0 ₅ 0.9 ₈
	{ トリ モノ	{ 0.848 1.406	{ 0.2 ₅ 0.2 ₄
		{ 1.273 0.663	{ 0.0 ₂ 0
ジオキサン	{ モノ トリ	{ 1.273 0.663	{ 0.0 ₂ 0

表 3 の酢酸吸着では水溶液中からも比較のため測定した。吸着量は極めて少ないものである。有機溶媒中からは一般に吸着量は増大し、特に無極性溶媒に対してはこの傾向が著しい。しかし、溶媒の極性や溶媒と溶質あるいは溶媒と樹脂との相互作用なども吸着に影響する。すなわち表 3 では溶媒の誘電定数に関係し、酢酸の吸着量は n-ヘキサン、ベンゼン中で最も多く、DMF 中ではほとんど吸着されない。一方、ジオキサンはベンゼンと同程度の誘電定数の溶媒であるけれども酢酸は極めて少量しか吸着されない。これはジオキサンと酸 (II) またはジオキサンと樹脂 (III) と

の間で上図のような相互作用があるためであろう。また表 4 の塩素誘導体についても同様に考えられる。

3.4 酢酸塩素誘導体のカラム法による分離

モノ、ジおよびトリクロル酢酸の非水溶媒中から樹脂への吸着は前述したように酸の種類、溶媒などでかなり差があるので、この結果を利用すれば各酸の相互分離が可能である。ここでは分離剤としてジオキサンを選び、混合比を種々変えたベンゼンまたは n-ヘキサンの混合溶液を用いて分離することを若干検討した。

図 7 はモノおよびトリクロル酢酸混合物の分離を H 形樹脂について測定した結果である。

すなわち、0.057 および 0.017 mmol のそれぞれモノおよびトリクロル酢酸を混合したベンゼン溶液 1 ml を 100~200 メッシュの H 形樹脂カラムに添加し、さらにベンゼン-ジオキサン混合溶液を流下させて作成した分離曲線である。図で明らかなよう

図 7 H形樹脂カラムによる分離曲線

1: トリクロル酢酸 (回収率 100.4%), 2: モノクロル酢酸 (回収率 99.8%)
 溶離剤: ベンゼン-ジオキサン混合溶液 (容積比 300:1, 19:1),
 流速: 0.5 ml/min, 1 フラクシオン: 5 ml

に溶離はトリ-およびモノクロル酢酸の順序で、各酸の回収率はそれぞれ 100.4 および 99.8% を示し、分離も極めて良好であった。

図 8 はモノ-およびトリクロル酢酸の分離を Na 形樹脂 (48~80 メッシュ) について測定した分離曲線である。

図 8 Na 形樹脂カラムによる分離曲線

1: トリクロル酢酸 (回収率 58.6%), 2: モノクロル酢酸 (回収率 100.5%)
 溶離剤: ベンゼン-ジオキサン混合溶液 (容積比 19:1), 流速: 0.8 ml/min

図 9 NH₄ 形樹脂カラムによる分離曲線

1: ジクロル酢酸, 2: モノクロル酢酸
 溶離剤: n-ヘキサン-ジオキサン混合溶液 (容積比 6:1), 流速: 1 ml/min

溶離順序は H 形樹脂と同じであるが、モノ-およびトリクロル酢酸の回収率はそれぞれ 100.5 および 58.6% でトリクロル酢酸が著しく低下した。これは 3:1 で述べたようにトリクロル酢酸では酸の H^+ が樹脂中の Na^+ とイオン交換してトリクロル酢酸塩となり溶出したためである。モノクロル酢酸のイオン交換は図 2 でも少量であるが、カラム法ではさらに接触時間も短いため無視されるほど少ないものであろう。

モノ-およびジクロル酢酸混合物の分離はジオキサンを用いる溶離剤では若干困難であるが、次に NH_4 形樹脂カラムについて検討した結果を図 9 に示す。

0.908 および 0.812 mmol のそれぞれモノ-およびジクロル酢酸混合物のベンゼン溶液 1 ml をカラム上端に添加し、n-ヘキサン-ジオキサン混合溶液を流下させた場合の分離曲線である。図が示すように分離はあまり良好でない。さらにモノ-、ジ-およびトリクロル酢酸の 3 混合物については H 形樹脂についてジオキサンを用いる溶離剤で測定したが、ジクロル酢酸がモノ-またはトリクロル酢酸に混合して流出し分離は若干困難であった。しかし溶離剤の選択についてさらに検討するならば分離も可能となるであろう。以上の結果からモノ-およびトリクロル酢酸混合物については H 形樹脂カラムとジオキサンを用いる溶離剤により極めて良好に分離かつ定量が可能であることがわかった。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)

本研究にさいし、実験の一部に協力した桐野恵智子氏に感謝の意を表する。