

## イオン交換体に捕集された銅(II)イオンの ESR による研究

Studies on Electron Spin Resonance of Cupric Ion Retained on Ion Exchanger

—III. スルホン酸型陽イオン交換樹脂と銅錯塩との相互作用—

—III. Interaction of Copper Complexes with Sulfonic Acid-Type Cation Exchange Resin—

梅 沢 香 代 子\*・古 賀 悳 司\*・山 辺 武 郎\*

Kayoko UMEZAWA, Junji KOGA and Takeo YAMABE

## 1. は じ め に

陽イオン交換樹脂と銅アコ錯体との相互作用については、すでに報告した<sup>1)</sup>。その結果、樹脂内では銅イオンは均一に分散されて吸着されること、交換基の種類によりその相互作用は異なること、樹脂内での銅イオンの運動は妨げられていることなどがわかった。

一般に水で膨潤している樹脂は、高濃度電解質とみならずことができ、溶解度などの問題から通常の水溶液では観測できない物理化学現象を解明するために、赤外線吸収<sup>2)</sup>あるいは NMR<sup>3)</sup>により水の挙動が研究されている。

本研究では、高濃度電解質溶液中における銅錯塩の挙動をしらべるため、代表的陽イオン交換樹脂である Dowex 50 W に吸着された種々の銅錯体と水-エタノール系に溶解した銅錯体の ESR を比較検討したのでその結果を報告する。

## 2. 実 験

## (1) 試料の調整

樹脂として Dowex 50 W-X8 を用い、バッチ法によりコンディショニングを行ない、最後に Na 形としたものを用いた。銅錯塩は次の八種類のを文献に従って合成し、おのおの一度ずつ再結晶を行なった。

モノジピリジル銅硝酸塩<sup>4)</sup> ビスジピリジル銅硝酸塩<sup>4)</sup> トリスジピリジル銅硝酸塩<sup>4)</sup> モノオルトフェナントロリン銅硝酸塩<sup>5)</sup> ビスオルトフェナントロリン銅硝酸塩<sup>5)</sup> トリスオルトフェナントロリン銅硝酸塩<sup>5)</sup> ビスエチレンジアミン銅硝酸塩<sup>6)</sup> トリスエチレンジアミン銅硝酸塩<sup>6)</sup>

樹脂 10 ml に対し  $10^{-3}$  mole/l 10 ml の銅錯塩水溶液を加え、24時間放置し平衡に達したものをろ過し、よく洗って過剰の硝酸イオンを除いたものを相対湿度 100% のデシケーター中に保存し、ESR スペクトルの測定用サンプルとした。また、 $10^{-1}$  mole/l あるいは飽和溶液 10 ml をやはり 10 ml の樹脂に加え同様の操作をしたものを粉碎後グリセリンに分散して吸収スペクトルを測定した。

## (2) 測定

ESR の測定は日本電子製 ESR JES-ME-3 型により行なった。測定周波数は X-band, 変調は 100 kHz, 変調幅

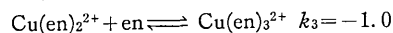
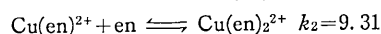
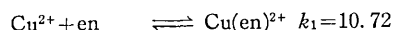
は 5 ガウスである。室温および液体窒素温度で測定した。吸収スペクトルは島津マルチパーパス自記分光光度計 50 L 型により、測定領域は 350 から 750  $m\mu$  である。

## 3. 結果および考察

室温で得られたスペクトルは、前と同様に非対称な線形を与え、やはり銅の並進、回転などの運動が妨げられていることを示した。

液体窒素温度でのスペクトルはすべて無秩序配向した銅イオンのスペクトルを与えた。このことは分子半径が大きくなっても銅錯体は樹脂内で均一分散していることを示している。また錯体によっては extra absorption<sup>7)</sup> を与えるものもあった。各銅錯体に対する  $g$  および  $A$  値と吸収スペクトルの値を表 1 に示した。

エチレンジアミン銅錯体; 表 1 からわかるように Dowex 50 W に吸着されたビスエチレンジアミン銅錯体とトリスエチレンジアミン銅錯体とは、ほぼ同じ  $g$  および  $A$  値を持っており、なおかつ二種類の銅錯体の存在を示唆している。これは次のように考えられる。すなわちエチレンジアミン銅錯体は水溶液中では



という平衡関係を保っており、 $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$  はあまり安定でない。ゆえに Dowex 50 W にトリスエチレンジアミン銅錯体を吸着する際に  $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$  よりも  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$  が多く吸着されることになり、ESR は  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$  も  $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$  も同じスペクトルを与えるものと思われる。吸収スペクトルの値もほぼ等しい値を示している。また二種類の銅錯体は、一つは、銅のアコ錯体、一つはモノエチレンジアミン銅であると思われる。なぜならば、ビスエチレンジアミン銅の水-エタノール溶液の  $g$  および  $A$  値はわれわれの得た値と文献値がほぼ一致しているが、吸着された銅の  $g$ ,  $A$  値はともにビスエチレンジアミン銅よりもイオン性の高い値を示している。

$g_0$  値が 2.281 の方はモノエチレンジアミン銅の文献値とほぼ一致している。 $g_0$  値が 2.403 の方は、水-エチレングリコール系の銅アコ錯体とほぼ一致した値をとっている。このことから Dowex-50 W にトリスエチレン

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

表 1 液体室温温度における各銅錯体の  $g$  および  $A$  値

	錯体/Dowex 50 W				錯体/水エタノール			文 献 値		
	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  }$	可規スケ クトル ( $m\mu$ )	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  }$	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  } \times 10^{-4}$ $cm^{-1}$
Cu(en)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	2.281	2.058	-181.2 <sup>10)</sup>
Cu(en) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.407 2.281	2.081	-135 -191	540	2.206	2.058	-200	2.209	2.047	-202.7 <sup>10)</sup>
Cu(en) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.409 2.279	2.078	-135 -180	550	2.207	2.058	-200	—	—	—
Cu(dip)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.301	2.068	-171	715	2.288	2.082	-181	2.315	2.072	-165.4 <sup>9)</sup>
Cu(dip) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.294 2.241	2.069	-176 -183	710	2.281	2.074	-159	2.227 2.285	2.082	-165.4 <sup>9)</sup>
Cu(dip) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.272	2.075	-161	700	2.263	2.066	-163	2.271	2.073	-160.5 <sup>9)</sup>
Cu(0-phen)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.309	2.073	-161	690	2.323	2.072	-157	—	—	—
Cu(0-phen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.280	2.074	-159	710	2.285	2.073	-160	—	—	—
Cu(0-phen) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.277	2.074	-159	695	2.265	2.070	-164	2.273	2.062	-161 <sup>9)</sup>
Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	—	—	—	—	2.406	2.084	-133	2.400	2.090	-127.8 <sup>10)</sup>

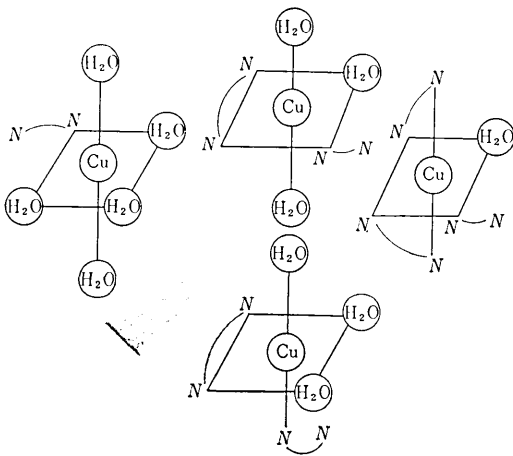


図 1

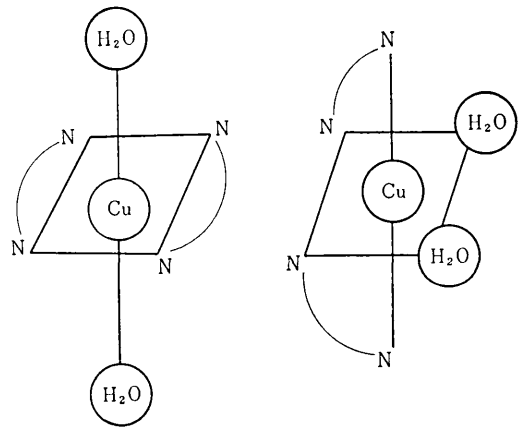
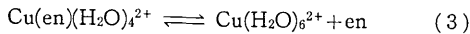
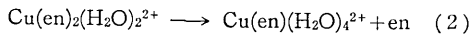
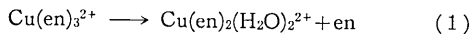


図 2

ジアミンが吸着される際の反応は次のようであると考えられる。



(1) は水溶液中で起こり、(2)、(3) は樹脂内で起こると考えられる。しかも(3)の反応は不完全である。平衡定数が比較的高いのにモノエチレンジアミン銅にまで分解されていることは興味深い。ビスエチレンジアミン銅の場合は(2)、(3)の反応が起こると思われる。

ジピリジル銅錯体；0-フェナントロリン銅錯体；ジピリジル銅錯体、0-フェナントロリン銅錯体は比較的安定で、実測値が文献値と比較的よい一致を示している。しかしながらほとんどの場合、樹脂に吸着された方がややイオン性の高い  $g$ ,  $A$  値を示しているのは、図1のように二座電位子のうち片方がはずれているためかもしれない<sup>11)</sup>が、詳細はよくわからない。

これらの銅錯体のうち  $\text{Cu}(\alpha, \alpha' \text{ dip})_2$  が二種の  $g$  値を

示すのは分解によるものと考えられるよりもむしろ図2に示すようなシストランスの立体異性によるものであろう。

ジピリジル銅錯体の平衡定数は  $k_1 k_2 k_3 = 17.85^{12)}$  で、0-フェナントロリンの場合は  $k_1 = 6.30$ ,  $k_2 = 6.15$ ,  $k_3 = 5.50^{12)}$  である。エチレンジアミンの平衡定数に比べて、小さい値であるのに樹脂内で安定なのは、構造的な要因によるものか、あるいは配位子の電子性によるものか、はっきりしないが興味あることである。

以上をまとめると、Dowex 50 W-X8 の水和している樹脂内ではジピリジル銅錯体、0-フェナントロリン銅錯体は比較的安定であるが、エチレンジアミン銅錯体は不安定で、モノエチレンジアミン銅とアコ錯体に分解していることがわかった。

(1970年11月25日受理)

文 献

- 1) 崎岡香代子, 山辺武郎: 生産研究, 21, 661 (1969)
- 2) G. Zundel "Hydration and Intermolecular Interaction" Academic Press 1970.
- 3) R. W. Creekmore and C. N. Reilley Anal. Chem.,

## 研 究 速 報

- 42, 725 (1970)
- 4) 実験化学講座 11, 鉛塩化学, pp. 83.
- 5) R. G. Inskeep and M. D. Benson, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 776 (1962)
- 6) Hermann Grossmann and Bernhard Schück, Z. anorg. Chem., **50**, 15 (1906)
- 7) H. R. Gersman and J. D. Swalen, J. Chem. Phys., **36**, 3221 (1961)
- 8) M. Noack and G. Gordon, J. Chem. Phys., **48**, 2689 (1968)
- 9) H. C. Allen, G. F. Kokoszka, and R. G. Inskeep, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1023 (1964)
- 10) W. B. Lewis, M. Alei and L. O. Morgan, J. Chem. Phys., **45**, 4003 (1966)
- 11) 長谷川, 山田, 三浦: 第九回 ESR 討論会予講集, 1970. 10, 東京
- 12) 無機化学全書 (鉛塩) 丸善

## 12 月号正誤表

ページ	段	行	種 別	正	誤
47	右	15	本 文	フーリエ係数ベクトル	フーリエ線数ベクトル

## 1 月号正誤表

表紙 3	左	14	筆者紹介	荒木甚一郎 講師	荒木甚一郎 助手
------	---	----	------	----------	----------

## 東京大学生産技術研究所報告刊行予告

第 20 卷 第 5 号

明石 和夫・江上 一郎 著

酸化チタン・炭素混合陽極を用いるマグネシウムと  
四塩化チタンの電解採取法に関する研究 (和文)

STUDY ON ELECTROLYTIC PREPARATION OF MAGNESIUM METAL  
AND TITANIUM TETRA-CHLORIDE BY USING AN ANODE  
OF TITANIUM DIOXIDE AND CARBON MIXTURE

本報告はマグネシウムの新しい電解製錬方式の開発を目的とした一連の実験結果をまとめたものである。この方式のもっとも特長とする点は、陽極に黒鉛電極ではなく酸化チタン（または高チタンスラグ）と炭素質から成る混合電極を用いることにある。電解原料の無水の塩化マグネシウムに、支持塩としておもに塩化ナトリウムを添加して溶融し、本陽極と鉄陰極を用いて電解すると、陰極にマグネシウムが析出すると同時に、陽極では塩素の生成に続く陽極と塩素の反応により四塩化チタンが生成し浴から逸散してくるので冷却し凝縮させて捕集する。この四塩化チタンとマグネシウムを反応させれば金属チタンが得られ、このとき生成する副産物の塩化マグネシウムは再び電解浴に戻せるので、本マグネシウム採取方式は金属チタンの製錬方式と密接に関連している。電解実験は 1500 A 容量まで規模を拡大して行ない、所期の目的をほぼ達成することができた。なお残されたいくつかの技術的問題点の解決には、より大容量の電解実験を必要とすると考えられる。

(1971 年 3 月発行予定)