

定電流抽出電解法によるトリスエチレンジアミン亜鉛(Ⅱ) 水酸化物の新合成法

愛 甲 博 美

1. 緒 言

最近、非水溶媒を用いた化学に非常な興味を持たれ、二、三の成書が刊行されている。また非水溶媒を用いた電気化学的研究に関する総説^{1),2)} もみられる。また水溶液と有機溶媒を接触させた電解の例としては、ホルムアミドに塩化マンガンを溶かした陽極液と水に塩化アンモニウムを溶かした陰極液とを、ガラスフィルターを通して接触させた系で電解し、二酸化マンガンを得た研究³⁾、水溶液とニトロベンゼンとを接触させた系からアニリンを製造した例⁴⁾ などがみられる。しかし、有機非水溶媒中での電解の多くは親水性の有機溶媒⁵⁾ を用いたものであり、疎水性有機溶媒を用いた例はあまりみられないようである。

著者らは非水溶媒中での^{6)~11)} 電解、特に金属塩水溶液と疎水性有機溶媒を接触させた系で陽極を水溶液中に、陰極を有機溶媒中に浸して抽出的に電解し、物質を分離または製造する方法について種々検討してきた。これまで鉄、アルカリ土類、マンガン、ニッケル、鉛、ウラン等についての研究を行ってきたが、大体次の特徴があることがわかった。

(1) 比較的高い電圧を必要とするが、アノライトおよびカソライトが混りにくいので隔膜電解的效果が考えられる。

(2) 有機溶媒へ濃い水溶液から非電解質を連続的に供給しうるので非電解質の有機溶媒への低い溶解性をおぎなえる。

本研究はエチレンジアミンを含む亜鉛塩水溶液とイソアミルアルコールを接触させ、抽出的に電解し、トリスエチレンジアミン亜鉛水酸化物を製造した結果についてのものである。析出した化学種がトリスエチレンジアミン亜鉛水酸化物であることは赤外スペクトルによって確認した。これらの結果について報告する。

2. 実 験

2・1 装置

電源は東洋科学産業製Ⅲ BA 8—2型であった。電解セルは Fig. 1 に示した。セルは直径 5.3 cm、長さ 16.0 cm のガラス製で、陰極は直径 3 cm の 18/8 ステンレス板で、陽極は直径 0.1 mm、長さ 5 mm の白金線である。陽極のまわりにはさらに太めのガラス管をおおい、陽極で発生したガスが陰極で発生したガスと混ることなく、直接外に排気されるよう工夫した。さらにセルはプラスチック製袋につつま、20°C に保たれた恒温槽に浸し、温度をできるだけ一定に保つようにした。

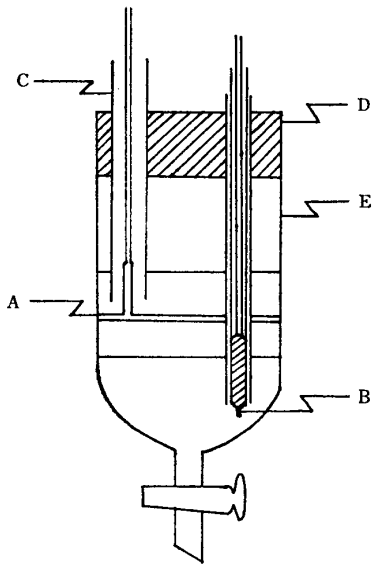


Fig. 1 Cell diagram

A: Stenless cathode, B: Platinum anode,
C: Glass tube, D: Rubber plug, E: Cell

分としそれぞれの量を求めた。

2・2・3 水溶液中の亜鉛の定量

水溶液中の亜鉛は電解後、エリオクロムブラック T を指示薬とし、pH10 でキレート滴定により定量した。また電解による水溶液中の亜鉛の減少量は、電解前後の水溶液中の亜鉛の全量の差から求めた。

3. 結果と考察

3・1 エチレンジアミン濃度の影響

エチレンジアミンの濃度と亜鉛の抽出量との関係を調べた。すなわち塩化亜鉛 $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、エチレンジアミン 1M, 2M, 4M, 8M の各水溶液とイソアミルアルコールを接触させ、3時間、30mA 定電流で電解した。その場合の時間-電圧曲線を Fig. 3 に示した。Fig. 3 から明らかなように最初有機相中に電解質がないため高い電圧がかかるが、60分以内に急激な減少がおり、ほぼ一定値に達する。一定値はエチレンジアミンの濃度と関係し、濃度が高い程高い値をとることを示している。またこの場合の水溶液中の亜鉛の減少量と濃度との関係を Fig. 2 に示した。Fig. 2 から明らかなよう

2・2 実験

2・2・1 電解

電解はセルに 25 ml のエチレンジアミンを含む亜鉛塩水溶液を入れ、陽極を挿入し、次にイソアミルアルコール 25 ml を静かに注ぎ、陰極を挿入し、所定の電圧または電流で電解を行なった。なおこの場合、陰極と液-液界面間との距離が 0.7 cm となるよう特に注意した。

2・2・2 析出物の秤量

陰極析出物は電解後、あらかじめ秤量しておいたガラスフィルターに水溶液と共に流し込み、乾燥させ、秤量した。この析出物を純水に溶かし、可溶性部分と不溶性部

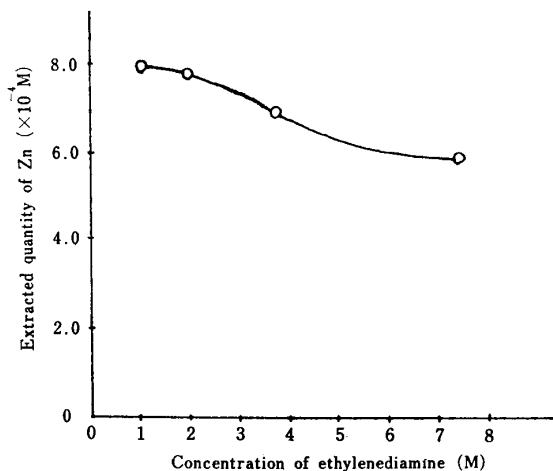


Fig. 2 Relation between concentration of ethylenediamine and extracted quantity.

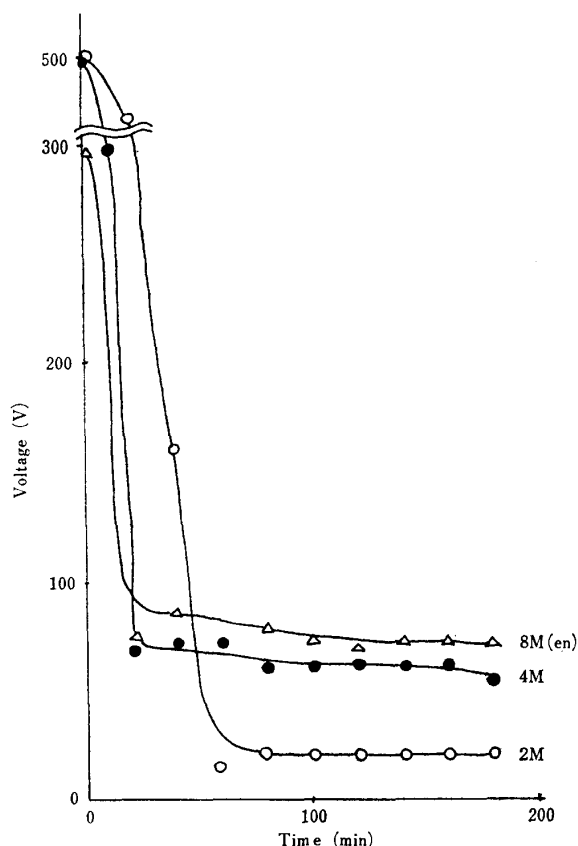


Fig. 3 Relation between time and voltage.
(en) : Ethylenediamine

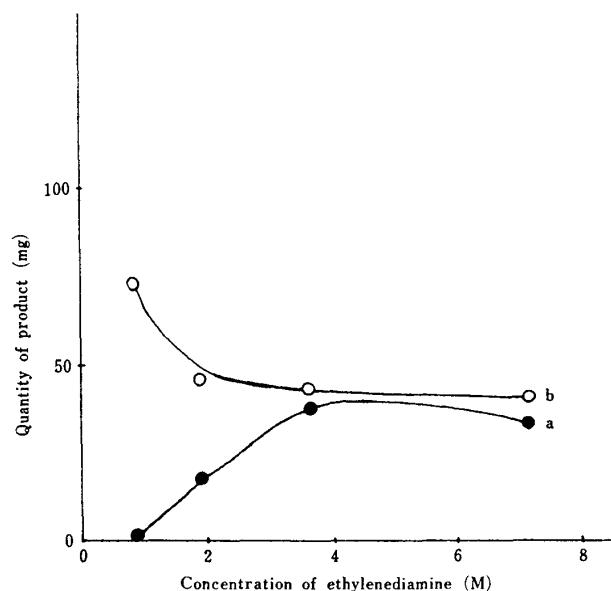


Fig. 4 Relation between concentration of ethylenediamine and quantity of product.
a : Trisethylenediaminezincic complex
b : Residue

にエチレンジアミンの濃度が増加すると亜鉛の減少量は減少する傾向にあることがわかる。これはエチレンジアミンの濃度が高い場合にはエチレンジアミン—錯体のみが電極板をおおい、電流が流れにくくなるのでエチレンジアミン濃度が高い方が高い電圧を必要とする理由と思われる。またエチレンジアミンの濃度と析出量との関係を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4 から明らかなようにエチレンジアミンの濃度が増加するとエチレンジアミン—錯体の析出量は増加する傾向にあるのに対し、不溶性残渣、すなわち金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛の析出量は減少する傾向にあることがわかる。またエチレンジアミン—錯体の析出量はエチレンジアミンの濃度が 4 M 以上になると減少する傾向にあることがわかる。これは陰極電極板に付着したエチレンジアミン—錯体が剝離し、水溶液に再び溶け出すためと思われる。

3・2 時間と析出量との関係

塩化亜鉛の濃度を $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、エチレンジアミンの濃度を 7 M とし、30 mA 定電流で種々時間を変えて抽出電解し、各時間の析出量、減少量を測定し、Table 1 と Fig. 5 にその結果を示した。Table 1 は時間と水溶液中の亜鉛の減少量、その間に流れた電気量を示している。Table 1 から明らかなように時間が経過すると水溶液中の亜鉛は減少し、4 時間の電解で 60% の亜鉛が抽出され、水溶液中から減少していることを示している。また Fig. 5 は時間と析出量との関係を示しているが、時間が経過するにつれ不溶性残渣、すなわち金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛の

Table 1. Relation between extracted quantity and coulomb.

Hour	Extracted quantity (M)	Coulomb
1	3.938×10^{-4}	108
2	5.586×10^{-4}	216
3	5.965×10^{-4}	324
4	7.537×10^{-4}	432

析出量は増加するが、エチレンジアミン—錯体は3時間以後は変化せず、むしろ減少する傾向にある。これはエチレンジアミン—錯体の結晶の剝離、落下が起こり、水溶液中に溶け出すためと思われる。それと同時に、結晶の剝離の生じた空間に不溶性残渣の結晶が急激に析出するためと思われる。

3・3 亜鉛濃度の影響

これまでエチレンジアミンの濃度変化を検討した。ここでは塩化亜鉛の濃度を変化させて電解を行なった。すなわち、エチレンジアミンの濃度を7M、塩化亜鉛の濃度を 5×10^{-1} 、 2.5×10^{-1} 、 5×10^{-2} 、 5×10^{-3} Mとし、30mA定電流で3時間抽出電解した。その結果をTable 2に示した。Table 2から明らかなように塩化亜鉛の濃度が増加すると、亜鉛の減少量、エチレンジアミ

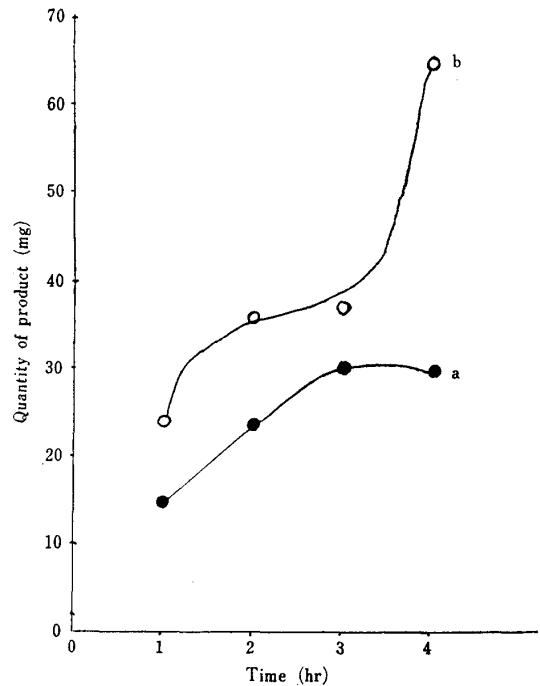


Fig. 5 Relation between time and quantity of product.

a : Trisethylenediaminezincic complex
b : Residue

Table 2. Extractive electrolysis of ZnCl aq. soln.
Ethylenediamime : 7M

(I) : Ethylenediamine-complex (II) : Residue

Conc. of ZnCl (M)	Extracted quantity (M)	Product (I) g	Product (II) g	Coulomb (c)
5×10^{-1}	5.5695×10^{-3}	1.1836	0.0525	324
2.5×10^{-1}	1.8528×10^{-3}	0.0582	0.0698	324
5×10^{-2}	0.5965×10^{-3}	0.0308	0.0370	324
5×10^{-3}	0.4671×10^{-3}	—	0.0075	324

ン—錯体、不溶性残渣の析出量とも増加する傾向にあることがわかる。

3・4 通常電解と抽出電解との比較

通常電解と抽出電解との析出量の差を調べた。通常電解、すなわち有機溶媒を用いず、エチレンジアミンを含む、亜鉛塩水溶液のみを電解したもの、抽出電解(A)、すなわちあらかじめイソア

ミルアルコールとエチレンジアミンを含む亜鉛塩水溶液とをシェイキングしたのを電解したもの、抽出電解(B), すなわちエチレンジアミンを含む亜鉛塩水溶液にイソアミルアルコールを静かに注入し電解したものである。ここで塩化亜鉛の濃度を $5 \times 10^{-2} \text{M}$, エチレンジアミンの濃度を 7M とし, 30mA 定電流で3時間電解した。その結果を Table 3 に示した。Table 3 から明らかな

Table 3. Comparison of electrolysis

	Ordinal electrolysis	Extractive electrolysis (A)	Extractive electrolysis (B)
Coulomb	324	324	324
Extracted quantity	—	9.766×10^{-4}	5.965×10^{-4}
Product (I) g	0.0211	0.0446	0.0308
Product (II) g	0.0263	0.0651	0.0370

ように通常電解に比べ, 抽出電解ではエチレンジアミン—錯体, 不溶性残渣の析出量とも多いことがわかる。このことにより, 通常電解に比して抽出電解の方がより効果的に, 能率よくエチレンジアミン—錯体, 不溶性残渣とも析出されるということがわかる。

3・5 種々の亜鉛塩による影響

種々の亜鉛塩の抽出電解, すなわち硫酸亜鉛, 硝酸亜鉛, 酢酸亜鉛, 塩化亜鉛の濃度を $5 \times 10^{-2} \text{M}$, チオシアン酸亜鉛の濃度を $5 \times 10^{-3} \text{M}$ とし, エチレンジアミンの濃度を 7M , 硫酸亜鉛の場合にのみ 2M を用い, それぞれ有機相にイソアミルアルコールを用いて 30mA 定電流で3時間抽出電解した。その結果を Table 4 に示した。Table 4 から明らかなように塩化亜鉛の場合が最っともよくエチレンジアミン—錯体が析出されることがわかる。なお硫酸亜鉛の場合は不溶性残渣のみが析出し, チオシアン酸亜鉛の場合はエチレンジアミン—錯体, 不溶性残渣とも析出しなかった。これは前者がエチレンジアミンの濃度が低いためと思われる。なお 3M 以上では

Table 4. Extractive electrolysis of zinc salts aq. soln.

(I): Ethylenediamine-complex

(II): Residue

Salt	Extracted quantity (M)	Product (I) g	Product (II) g	Coulomb
*ZnSO ₄	7.55×10^{-4}	—	0.0667	324
Zn(NO ₃) ₂	0.760×10^{-4}	0.0167	0.0008	324
Zn(CH ₃ COO) ₂	1.153×10^{-4}	0.0108	0.0142	324
ZnCl ₂	5.965×10^{-4}	0.0308	0.0370	324
**Zn(SCN) ₂	6.78×10^{-5}	—	—	324

*: Ethylenediamine 2M Other: 7M

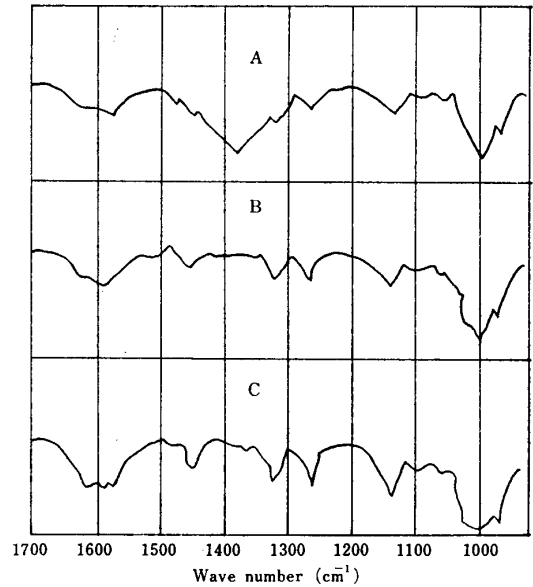
**: [Zn²⁺] 5×10^{-3} Other: 5×10^{-2}

電解前に白沈を生じるためここでは2Mを用いた。後者は亜鉛塩の濃度が低いと思われる。なおチオシアン酸亜鉛は非常に溶けにくいので、ここでは $5 \times 10^{-3}M$ を用いた。

3・6 析出物の同定

3・6・1 赤外吸収スペクトルによる同定

析出物が何であるかを定めるため、その赤外吸収スペクトルを測定し、合成したトリスエチレンジアミン亜鉛(II)塩化物、トリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物の吸収スペクトルと比較した。その結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 から明らかなように抽出電解生成物はそれぞれ、1130, 1270~1320, 1450 cm^{-1} 付近に吸収を示し、合成したトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物のスペクトルとよく一致した。トリスエチレンジアミン亜鉛(II)塩化物には 1380 cm^{-1} 付近に強い吸収があるが、抽出電解生成物と合成したトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物ではその吸収が見られず、また抽出電解生成物と合成したトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物の吸収スペクトルがよく一致していることから、この抽出電解生成物はトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物であると思われる。



A : Trisethylenediaminezinc chloride (synthesis)
 B : Electrolysis product
 C : Trisethylenediaminezinc hydroxide (synthesis)

Fig. 5. IR spectrum of ethylenediamine-complex

4. 総 括

エチレンジアミンを含む亜鉛塩水溶液とイソアミルアルコールを接触させた抽出電解法によってトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物を比較的効率よく合成することができた。また次のことが明らかになった。

(1) 抽出電解では通常電解、すなわちエチレンジアミンを含む亜鉛塩水溶液のみの電解よりも効果的に、また能率よくトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物が析出する。

(2) 抽出電解において、塩化亜鉛の濃度が高い程、またエチレンジアミンの濃度が高い程よくトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物が析出する。

(3) エチレンジアミンを含む亜鉛塩水溶液とイソアミルアルコールとをシェイクングして抽出電解した場合、シェイクングしてない場合に比べ、低電圧で、しかも多量にトリスエチレンジアミン亜鉛(II)水酸化物が得られる。

最後に、実験に協力していただいた久保百合子嬢、銅道敏己氏に深謝します。

(昭和47年10月、日本化学会中国四国九州支部合同常会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 林忠夫, 石田武男, 本誌 30, 552 (1962)
- 2) 佐藤昌憲, 本誌 39, 756, (1971)
- 3) M. A. Qazi, J. Leja, J. Electrochem. Soc. 118, 548 (1971)
- 4) Hooker Chemical Corp. Chemical Abstracts 68, 55995 n, (1968)
- 5) _____, Chem. abs.
- 6) 重富康正, 鳥居友春, 電気化学協会講演要旨集 39, C-21 (1972)
- 7) 重富康正, 竹園義博, 電気化学協会講演要旨集 39, C-23 (1972)
- 8) 重富康正, 藤本一雄, 芥川正明, 電気化学協会講演要旨集 39, C-23, (1972)
- 9) 重富康正, 猿渡裕一郎, 電気化学協会講演要旨集 39, C-27 (1972)
- 10) 重富康正, 松井信昭, 電気化学協会講演要旨集 39, C-29 (1972)
- 11) 重富康正, 松同常夫, 浜田 雅, 電気化学協会講演要旨集 39, C-31 (1972)