

サブリマトグラフィーによる金属アセチルアセトネートの分離と精製

斎 藤 真 一*

(1978 年 8 月 28 日受理)

物質分離の一手段として、混合物質を真空中で加熱し、発生した昇華蒸気を温度こう配を有する管内に通して、分別的に凝縮させる方法によって、アセチルアセトン (acac) 金属キレート混合物の分離と精製について検討した。

試料の加熱温度、真空度、温度こう配などが、実験中常に一定になるよう調節しながら行った。その結果、昇華蒸気は物質によっていつも定位置に凝縮させることができた。このように単なる分別昇華のみでなく、まず 21 種の金属塩について、正確な真空凝縮点を測定した。次にこれらの測定値の高低に基づいて、2 成分及び 3 成分混合物の分離性を検討した。

分析化学的な応用として、黄銅合金及び銅-ベリリウム合金の成分割合の金属キレートを生成させ、これらの分離を行った。その結果、前者では 4%、後者では 1% 以内の誤差範囲で分離定量することができた。

又、市販の $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ について同様な実験を行い、不純物としての $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ を分離定量 (約 1%) することができた。

1 緒 言

β -ジケトンであるアセチルアセトンが金属に配位して得られるキレートは非常に安定で、昇華性のものが多い。Lederer¹⁾ がこれらの金属キレートがガスクロマトグラフィーによって分離が可能であることを示唆してから多くの研究者によって検討が続けられた。Hill ら²⁾ は $[\text{Be}(\text{acac})_2]$, $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ の分離定量を水素炎イオン化検出器を用いて満足すべき結果を得た。又、山川³⁾ らは高純度金属の製造及び精製の研究のため 20 種の金属キレートをガスクロマトグラフィーによって検討した。更に藤永らによる研究⁴⁾ もある。

Berg⁵⁾⁶⁾ らは温度こう配を利用した分別昇華法によって、各々の試料量を 20 mg 前後使用して 21 種の金属塩について分離を行った。又本邦でも主として放射性核種を用い阪上ら⁷⁾ によって、更に本浄ら⁸⁾ によって、温度こう配を利用した真空昇華によるアセチルアセトンその他 β -ジケトン配位子に持った金属キレートの精製と分離が行われている。

サブリマトグラフィーによる有機化合物の混合物の分離については多くの研究報告があるが、いずれの場合も、まず真空凝縮点¹²⁾ (vacuum condensing point, 以

下 VCP と略記) を測定し、VCP-加熱温度の関係曲線を¹³⁾描き、これによって分離性を検討している。

VCP は真空度と加熱温度によって決まる物理定数的な値であるので、まず本研究では 21 種のアセチルアセトン金属キレートについて、それぞれの VCP を測定した。次にこれらの VCP 値の高低に基づいて 2 成分及び 3 成分混合物につき、分離を可能と思われるものと、不可能と思われるものとを、比較しながら実験を進めた。又分析化学的な応用例として、銅合金成分の分析と、コバルト(II)とコバルト(III)のアセチルアセトンキレートの昇華性の違い¹⁴⁾に着目して $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ の試薬としての精製について行ったが、満足する結果が得られたので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

2.1.1 垂直型昇華装置 既報¹⁵⁾と同じものを用い、主に VCP の測定に使用した。

2.1.2 水平型昇華装置 既報¹⁶⁾と同じもので、2 成分及び 3 成分混合試料の分離に使用した。

2.2 試 薬

同仁薬化学研究所製のものを昇華精製して用いた。その時点で入手できなかった試薬は、アセチルアセトンを

* 上智大学理工学部：東京都千代田区紀尾井町 7

再蒸留したものと、6N アンモニア水又はピペリジンを用いて常法¹⁷⁾により合成した。

3 実験結果

3.1 垂直型昇華装置による単一試料の VCP 測定

試料の量は各々 50 mg とし、既報¹⁰⁾ と同じように、まず昇華管と温度こう配炉の温度が平衡に達するまで約 20 分間そのままに設置した。この間に回転ポンプと拡散ポンプにより真空にし、真空度はピラニー型真空計によって測定し、 3×10^{-3} mmHg になって安定してから試料を加熱した。VCP は真空度と試料の加熱温度の関数なので、特にこの二つは一定な値を保つように注意した。このようにして測定した結果を Table 1 に示した。

Table 1 Vacuum condensing point (VCP) of metal acetylacetonates

Chelate	Heating temp. (°C)	Vacuum (mmHg)	VCP (°C)
[Be(acac) ₂]	90	3×10^{-3}	71
[Ca(acac) ₂]	250	3×10^{-3}	220
[Cd(acac) ₂]	220	3×10^{-3}	162
[Co(acac) ₂]	180	3×10^{-3}	118
[Pd(acac) ₂]	180	3×10^{-3}	145
[Cu(acac) ₂]	180	3×10^{-3}	142
[Mg(acac) ₂]	200	3×10^{-3}	179
[Mn(acac) ₂]	180	3×10^{-3}	152
[Ni(acac) ₂]	180	3×10^{-3}	143
[Zn(acac) ₂]	120	3×10^{-3}	78
[Al(acac) ₃]	180	3×10^{-3}	118
[Cr(acac) ₃]	180	3×10^{-3}	140
[Fe(acac) ₃]	180	3×10^{-3}	140
[Co(acac) ₃]	180	3×10^{-3}	151
[Rh(acac) ₃]	170	3×10^{-3}	143
[In(acac) ₃]	160	3×10^{-3}	127
[Mn(acac) ₃]	150	3×10^{-3}	135
[Ru(acac) ₃]	180	3×10^{-3}	142
[Th(acac) ₄]	165	3×10^{-3}	130
[VO(acac) ₄]	180	3×10^{-3}	142
[Zr(acac) ₄]	170	3×10^{-3}	142

3.2 [Cu(acac)₂] と [Be(acac)₂] の 2 成分混合試料の分離

応用例として銅-ベリリウム合金を予想して、その混合比率に相当する [Cu(acac)₂] の 95.0mg と [Be(acac)₂] の 5.0mg を混合した試料を用いた。水平型昇華装置¹⁵⁾を用い、加熱温度は 160°C 一定で、真空度は常に 3×10^{-3} mmHg に保って行った。分離結果の状態を Fig. 1 に示した。Fig. 1 の凝縮帯 a, b のそれぞれをひょう量した結果を Table 2 に示した。又凝縮帯 a, b を赤外線吸収スペクトル分析及び元素分析で確認した結果、混合前の各試料と全く一致した。なお、[Be(acac)₂] の凝縮位置が単独試料の VCP 値 (Table 1) より低く出た

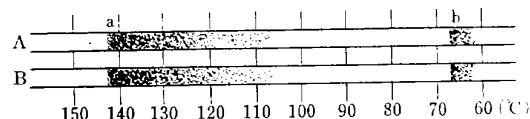


Fig. 1 Sublimatographic separation of [Cu(acac)₂] and [Be(acac)₂]

a : [Cu(acac)₂]; b : [Be(acac)₂]

Table 2 Results of separation of [Cu(acac)₂] and [Be(acac)₂] mixture

Exp. No.	Condensation zone	Weight (mg)
1	a	94.3
	b	4.8
	total	99.1
2	a	94.3
	b	5.0
	total	99.3

のは、試料 (5mg) が少ないため真の VCP に達しなかったものと考える。

3.3 [Cu(acac)₂] と [Zn(acac)₂] の 2 成分混合試料の分離

応用例として黄銅合金を予想してその混合比率に相当する [Cu(acac)₂] の 65.0mg と [Zn(acac)₂] の 35mg とを混合したものを作り、3.2 と同じ方法で、加熱温度のみ 180°C にして行った。

分離結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 の凝縮帯 a, b 及び c をひょう量した結果を Table 3 に示した。凝縮帯 a 及び c は赤外線吸収スペクトル分析により確認した結果、混合前の [Cu(acac)₂]、[Zn(acac)₂] のそれらと

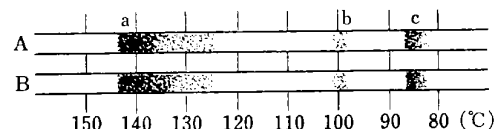


Fig. 2 Sublimatographic separation of [Cu(acac)₂] and [Zn(acac)₂]

a : [Cu(acac)₂]; b : [Cu(acac)₂] + [Zn(acac)₂] (overlap); c : [Zn(acac)₂]

Table 3 Results of separation of [Cu(acac)₂] and [Zn(acac)₂] mixture

Exp. No.	Condensation zone	Weight (mg)
1	a	62.5
	b	1.0
	c	32.8
	total	96.3
2	a	62.7
	b	0.9
	c	32.9
	total	96.5

一致した。凝縮帯 **b** は肉眼で見ても青色と白色の結晶が重なっていることが認められた。この部分の量は全試料の約 1% であった。なお、 $[\text{Zn}(\text{acac})_2]$ の凝縮位置が単独試料の VCP 値 (Table 1) より高く出ているが、加熱温度が 60°C 高かったためと考える。

3.4 3 成分混合試料の分離

3 成分混合試料と単独試料の VCP の比較検討を行うため 3.4.1, 3.4.2 の二つの 3 成分試料について、各成分を各々 15 mg ずつひょう量し、これら三者を混合した試料について、3.3 と同じ方法で分離を行った。

3.4.1 $[\text{Mg}(\text{acac})_2]$, $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ の 3 成分混合試料の分離 分離結果の状態を Fig. 3 の A に示した。凝縮帯 a, b, c を赤外吸収スペクトル分析及び元素分析で確認した結果、混合前の各試料と全く一致した。なお、本実験では分離性が主目的だったので、分離された凝縮帯 a, b, c はひょう量しなかった。なお Table 1 の VCP と比較すると、マグネシウム塩は加熱温度が 20°C 低いので VCP も低く、ベリリウム塩は昇華速度が大きく試料量が少ないため、予想より低温に出た。アルミニウム塩だけが、Table 1 の VCP に近い値であった。

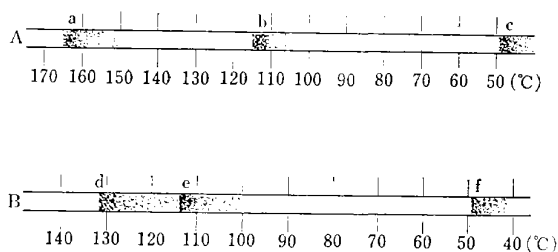


Fig. 3 Sublimatographic separation of ternary mixtures

A—**a**: $[\text{Mg}(\text{acac})_2]$, **b**: $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, **c**: $[\text{Be}(\text{acac})_2]$;
B—**d**: $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, **e**: $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, **d, e**: (overlap),
f: $[\text{Be}(\text{acac})_2]$

3.4.2 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ の 3 成分混合試料の分離 分離結果の状態を Fig. 3 の B に示した。 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ は緑色、 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ は赤かった色、 $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ は白色の結晶であるが、Fig. 3 の B の d の緑色と、e の赤かった色は重なり合って完全に分離させることができなかった。f の白色のみ完全に分離した。赤外分光スペクトル分析による確認は行わなかった。なお Table 1 の VCP と比較すると、ニッケル塩、鉄塩及びベリリウム塩ともに低く出ているが、昇華速度が比較的大きく、試料量が真の VCP を測定するには少

ないためと思われる。

3.5 $[\text{Co}(\text{acac})_2]$, $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ の 2 成分混合試料の分離¹⁴⁾と市販 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 中の不純物

コバルト(II) 及びコバルト(III) の塩を 15 mg ずつ混合した試料について、3.4 と同じ方法で分離を行った。凝縮帯は二つに完全に分離したので、それぞれを赤外吸収スペクトル分析によって確認した結果、高温側はコバルト(III) で、低温側はコバルト(II) の塩であることが分かった。

更に市販品の $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ を 30 mg ひょう量し、3.4 と同じ条件で実験した結果を Fig. 4 の A に示した。Fig. 4 の A の凝縮帯 a, b をそれぞれ赤外吸収スペクトル分析により調べた結果、a は $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ で b は $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ であることが確認された。次に凝縮帯 a のみを集めた試料について、前と同じ条件で実験した結果を Fig. 4 の B に示した。この実験では $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ に相当する b の凝縮帯は現れなかった。すなわち、1 回目の実験で $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ は完全に分離除去されることが分かった。

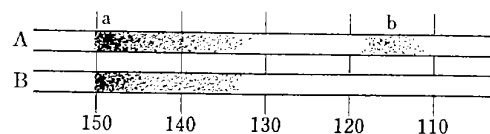


Fig. 4 Sublimatographic purification of commercial $[\text{Co}(\text{acac})_3]$

1: Initial sublimation; 2: Re-sublimation of purified material; a: $[\text{Co}(\text{acac})_3]$; b: $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ (impurity)

4 考 察

4.1 VCP (Table 1) による分離性の判定と混合試料の分離

2 成分及び 3 成分混合試料について、あらかじめ VCP の差によって分離可能と思われるものの組み合わせと、分離不可能と思われるものの組み合わせについて実験した。その結果予想したとおりの結果が得られた。

なお、従来の昇華分離実験^{5) 6) 8)}では数時間要しているが、本法では (10~20) 分間で実験が完了する。これは本研究におけるサブリマトグラフィーでは、分別される温度こう配の部分を一定に保ち、次に試料部を温度こう配の最高温度より ($20\sim30$) $^\circ\text{C}$ 高い温度で加熱し、発生した昇華蒸気を温度こう配部へ送っているためと考える。

4.2 金属分析への応用

アセチルアセトンは多くの金属イオンと同様な条件下で容易にキレートを形成し、試料の調製が極めて簡単である。又、アセチルアセトンは各種金属の抽出や定量にも応用されるので、本研究では直接合金から出発せず、金属キレートを経た合金の割合に混合したものについて行ったが、銅-ベリリウム合金では1% ぐらい、黄銅合金では4% ぐらいの誤差で成分の測定ができたので、合金分析にも実用しうると考える。

4.3 分析試薬の純度向上

[Co(acac)₃] の精製に際し、不純物としての [Co(acac)₂] の分離は他の分析法では非常に困難に思われるが、本法では1回の操作で容易に分離させることができたので、このような試薬の検定に有用と考える。

文 献

- 1) M. Lederer : *Nature*, **176**, 426 (1955).
- 2) R. D. Hill, H. Gesser : *J. Gas Chromatogr.*, **1**, 11 (Oct. 1963).
- 3) K. Yamakawa, K. Tanikawa, K. Arakawa : *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **11**, 1405 (1963).
荒川基一, 谷川啓一 : “有機金属化合物のガスクロマトグラフィー”, p. 73 (1969), (技報堂).
- 4) 藤永太一郎, 桑本 融, 小野祐資 : 分化, **12**, 1199 (1963).
- 5) E. W. Berg, F. R. Hartlage, Jr. : *Anal. Chim. Acta*, **33**, 173 (1965).
- 6) E. W. Berg, F. R. Hartlage, Jr. : *Anal. Chim. Acta*, **34**, 46 (1966).
- 7) M. Sakanoue, R. Amano : “*Proceedings of 4th International Transplutonium Element Symposium*”, W. M. Lindner, Ed., p. 123 (1976), (North-Holland Publishing Company, New York, N. Y.)
H. Kawazu, M. Sakanoue : *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **16**, 373, 381 (1974).
- 8) T. Honjo, H. Imura, S. Shima, T. Kiba : *Anal. Chem.*, **50**, 1545 (1978).
- 9) 吉村 清 : 分化, **11**, 488 (1962).

- 10) 斎藤真一 : 分化, **27**, 321 (1978).
- 11) 斎藤真一 : 分化, **27**, 326 (1978).
- 12) 柴田栄一, 斎藤真一 : 日化, **80**, 606 (1959).
- 13) 吉村 清 : 分化, **11**, 489 (1962).
- 14) R. Amano, M. Sakanoue : *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **19**, 197 (1974).
- 15) 斎藤真一, 田中龍彦, 吉森孝良 : 分化, **22**, 1461 (1973).
- 16) 斎藤真一 : 分化, **27**, 322 (1978).
- 17) W. C. Fernelius, *et al.* : “*Inorg. Synth.*”, Vol. 2, 5, 6, 7 (1946~1963), (McGraw-Hill, New York).

☆

Sublimatographic separation and purification of metal acetylacetonates. Shinichi SAITO (Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7, Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo)

By means of sublimatography were determined the vacuum condensing points of the following twenty one metals {Be(II), Ca(II), Cd(II), Co(II), Pd(II), Cu(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Al(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), Rh(III), In(III), Mn(III), Ru(III), Th(IV), VO(IV), and Zr(IV)} acetylacetonates under 3×10^{-3} mmHg, at all respective temperatures between (90~250)°C for each one. The separation of their mixtures was succeeded by means of sublimatography when the acetylacetonates having relatively large differences in their VCP values were used as the samples: one sample consisting of both [Cu(acac)₂] and [Be(acac)₂]; and the other sample consisting of both [Mg(acac)₂], [Al(acac)₃], and [Be(acac)₂]. Checking of the separation by elemental analysis and IR of all fractions of these separations showed satisfactory results. Applying this technique, contaminated [Co(acac)₂] is separated from a commercial [Co(acac)₃] sample. The results showed that the latter always contains about (1.0~1.5)% of the former.

(Received Aug. 28 1978)

Keywords

Metal acetylacetonate
Purification
Sublimatographic separation
Sublimatography