

- 化, **19**, 1417 (1970).
 4) 深沢 力, 谷島一夫, 加納茂機, 水池 敦: 分
 化, **20**, 193 (1971).
 5) 深沢 力, 片桐和彦: 分化, **21**, 480 (1972).

☆

Differences of adsorption property among the same kind of strongly basic anion exchange resins for trace elements. Tsutomu FUKASAWA, Takeshi YAMANE*, Shoji KOBAYASHI** and Ryoji KIKUCHI* (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi; **Kizan Technical High School, 781, Shimoiida, Kofu-shi, Yamanashi)

Differences in adsorption property were studied among the same kind of strongly basic anion exchange resins, *i. e.*, Diaion SA 100, Dowex 1 and Amberlite CG 400, using some trace elements. Adsorptivities of chloride and iodide ions, as strongly adsorbed elements, on those resins were examined in strongly

alkaline solutions, and vanadium ion as an weakly adsorbed element in a $H_2SO_4-H_2O_2$ medium. Significant differences were observed among D_v values of those elements obtained by use of the resins of different manufacturers. A considerable difference was also observed between elution curves of vanadium by use of different lots of resin from the same manufacturer. It is shown that sufficient care must be taken in the use of ion exchange resin for analytical separation and/or concentration of elements.

(Received Nov. 14, 1979)

Keywords

Chloride ion

Iodide ion

Ion exchange resin

Vanadium

電気化学的溶媒としてのアセチルアセトンの精製と性質

藤永太一郎[®], 岡崎 敏, 坂本一光, 増田 薫*, 李 興洛**

(1979 年 11 月 20 日受理)

新しい電気化学的溶媒としてのアセチルアセトン (H-AA) の精製法を検討した. 市販特級 H-AA はガスクロマトグラフィーによる分析の結果, (0.03~0.05)v/v% のアセトン, 酢酸及び水を不純物として含み, 電気伝導率 (κ) は $8.7 \times 10^{-7} S\ cm^{-1}$ であった. 水素化カルシウムで処理し減圧蒸留した H-AA では, アセトンと酢酸は検出されず, 水分は 0.01 v/v%, κ は $1 \times 10^{-8} S\ cm^{-1}$ 以下になった. 過塩素酸ナトリウムやテトラブチルアンモニウム (TBAP) は H-AA に 1 M 以上溶解し, H-AA の使用可能な電位範囲は 0.1 M の TBAP 支持電解質中, 滴下水銀電極で (-0.2~-2.25)V, 静止白金電極では (+0.9~-2.35)V 対銀/0.1 M 過塩素酸銀 (H-AA) であった. 又, H-AA の溶媒としての性質をアセトンやアルコールと比較し, イオンの溶媒和などにおける電気化学的溶媒としての特性を明らかにした.

1 緒 言

アセチルアセトン (2,4-ペンタンジオン, H-AA) は多くの金属イオンと安定なキレートを形成するため, 分析化学においてはキレート試薬として, 又抽出溶媒としても広く利用されてきた¹⁾²⁾. しかし, これまで H-AA を電気化学測定溶媒として使用する試みはほとんどなく³⁾⁴⁾, 溶媒としての性質もまだ十分解明されていない. 最近, 当研究室では抽出試薬, 抽出溶媒及び電気化学測

定溶媒として H-AA を用いる, ウラン(VI)と鉄(III)の溶媒抽出ポーログラフ分析法⁵⁾⁶⁾, H-AA 中における種々の金属アセチルアセトナト錯体のポーログラフ還元⁷⁾, 及び 1-1 電解質の解離平衡⁸⁾について報告した. 本報では, 電気化学的溶媒としての H-AA の精製法と性質について報告する.

2 実 験

2.1 装 置

ポーログラフ: PAR 製 174 型

電気伝導度: 横河ヒューレットパカード製万能ブリ

* 京都大学理学部: 京都府京都市左京区北白川追分町

** 慶北大学校文理科大学: 大韓民国慶尚北道大邱市

ッジ BV-Z-13B 型

誘電率: 安藤電気製誘電体損失測定機 TR-1C 型

ガスクロマトグラフ: 島津製 GC-4B 型

分離カラム: Polapak Q {(50~80) メッシュ}, 1 m × 3 mm, ステンレス製

粘度: オストワルド粘度計

2.2 試薬

過塩素酸塩とハロゲン化テトラアルキルアンモニウムは通常の方法によって合成し精製して使用した。その他の試薬はすべて市販特級品を使用した。

2.3 アセチルアセトンの精製

H-AA の抽出試薬及び抽出溶媒としての精製法は既に報告¹⁾⁹⁾¹⁰⁾ されているが、電気化学的溶媒としての精製法はまだ報告されていない。本研究では次の方法を検討した。

(A) 水素化カルシウムを加えて (5 g/l) 脱水, 脱酢酸した後上澄液を蒸留する。

(B) 無水硫酸カルシウムで脱水した後蒸留する。

(C-1) 炭酸水素ナトリウムを加えて (20 g/l), 30 分間加熱還流した後蒸留する。

(C-2) (C-1) で蒸留した H-AA に五酸化リンを加えて (10 g/l) 蒸留する。

以上いずれの場合も、窒素気流中約 25 mmHg 減圧下, 約 50°C で蒸留し, 前後留のそれぞれ 10% を捨てた。

3 結果と考察

3.1 アセチルアセトン中の不純物の分析

市販特級 H-AA 及び先に述べた方法で精製した H-AA に含まれる水, アセトン及び酢酸をガスクロマトグラフィーで分析した結果を, 電気伝導率 (κ) の値とともに, Table 1 に示した。Table 1 より明らかなように, (A) 法又は (C-2) 法により, アセトンと酢酸は検出限界以下, 水分は 0.01%, κ は $1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ の

Table 1 Gas chromatographic analysis of impurities in acetylacetone (H-AA)

Distillation	H ₂ O	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	$\kappa/\text{S cm}^{-1}$
Commercial				
H-AA	0.03~0.04†	0.02~0.04	0.03~0.05	8.7×10^{-7}
(A)	0.01	N. D.	N. D.	$< 1 \times 10^{-8}$
(B)	0.02	$< 0.00_5$	$< 0.00_4$	8.1×10^{-8}
(C-1)	0.04	0.01	0.02	2.2×10^{-7}
(C-2)	0.01	N. D.	N. D.	2.6×10^{-8}

Treated with (A) CaH₂, (B) CaSO₄, (C-1) NaHCO₃ and (C-2) P₂O₅; κ : Electric conductivity; N. D.: Not detected;

† Values in v/v %

H-AA を得ることができた。電気化学的溶媒としての H-AA の精製法としては, 通常 (A) 法で十分であるが, 精密な測定のためには (A) 又は (C-2) 法で精製した H-AA を更に蒸留すればよい。H-AA は保存に対しかなり安定で, 本法で精製した後シリカゲルを乾燥剤として 10 日間デシケーター中に保存した場合, H-AA の分解は認められなかった。

3.2 支持電解質の溶解度と電位範囲

精製した H-AA に減圧加熱乾燥した塩を過剰に加え, 40°C で 1 時間放置した後, 25°C で 2 時間平衡させる。上澄液 5 ml を採り, H-AA を蒸発させて恒量になるまで減圧乾燥した。2 回測定して得られた溶解度の平均値を Table 2 に示した。なお, 塩化ナトリウム及びカリウムは 0.05 g/100 ml 程度しか溶解せず, 過塩素酸カリウム, ルビジウム及びテトラメチルアンモニウムは難溶性であった。又, 過塩素酸リチウム及びテトラブチルアンモニウム (TBAP) は 1 M 以上溶解した。以上の結果より, 過塩素酸リチウム, ナトリウム及び TBAP, 臭化テトラブチルアンモニウムなどが支持電解質として使用できることが分かった。

Table 2 Solubility of salts in acetylacetone at 25°C

Salts	Solubility	
	g/100 ml	M
NaClO ₄	14.2	1.16
Et ₄ NBr	0.56	0.027
Bu ₄ NBr	36.8	1.14
Et ₄ NClO ₄	1.48	0.064
Pr ₄ NClO ₄	2.72	0.095

0.1 M の TBAP を支持電解質とした H-AA 溶液の直流ポーラログラフィーにおける残余電流を Fig. 1 に示した。市販特級 H-AA では, Fig. 1(a) に示したように, -1.0 V 付近に不純物の還元波が現れた。抽出溶媒を目的とした Freiser の方法¹⁾⁹⁾ で蒸留した H-AA の場合には, Fig. 1(b) に示したように残余電流の増加が大きく, 又, κ は $6.9 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ であった。先に述べた (A) 又は (C-2) 法で蒸留した H-AA の結果は Fig. 1(c) であり, ポーラログラフ的にも十分精製されていることが分かった。使用可能な電位範囲は銀-過塩素酸銀参照電極に対して滴水銀電極では (-0.2 ~ -2.25) V, Fig. 1 には示していないが, 静止白金電極では (+0.9 ~ -2.35) V であった。この電位範囲は, N, N'-ジメチルホルムアミドやアセトニトリル (AN) などの

Table 3 Physical properties of acetylacetone and other organic solvents

	Acetylacetone ¹⁾	Acetone ¹²⁾	Ethanol ¹³⁾	2, 2, 2-Trifluoroethanol ¹³⁾
Boiling point (°C at 760 mmHg)	140.5	56.2	78.4	73.75
Refractive index	1.45178 (18.5°C)	1.3590 (20°C) ¹⁴⁾	1.360	1.291
Density (g cm ⁻³)	0.9753	0.7850	0.78511	1.3826
Viscosity (cP†)	0.694†	0.3040	1.084	1.78
Dielectric constant	27.20†	20.70	24.33	26.67
p <i>K</i> _a in water	25.7 (20°C) 8.9 ²⁾	—	15.9	12.37

Values at 25°C unless otherwise stated; † This work; †† 1 cP ≡ 10⁻³ N m⁻² s

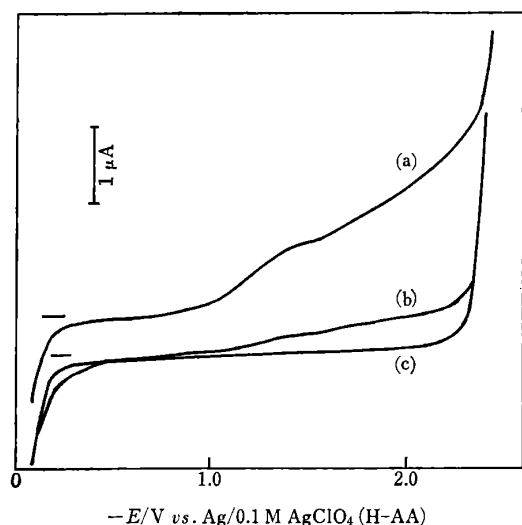


Fig. 1 Current-potential curves in 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate-acetylacetone (H-AA) at the dropping mercury electrode (a) Commercial H-AA; (b) Distilled H-AA by the Freiser method^{11) 9)}; (c) Distilled H-AA in this study

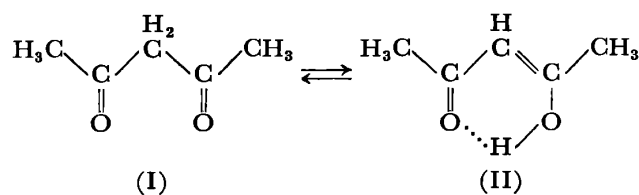
非プロトン性溶媒中に比べて 1 V 以上狭くなっているが¹¹⁾, これは H-AA 自身が還元されやすいためである¹⁰⁾.

3.3 アセチルアセトンの性質

H-AA の物理的性質を, アセトン (AC), エタノール (EtOH), 及び 2, 2, 2-トリフルオロエタノール (TFE) の性質とともに Table 3 に示した. H-AA は無色の, 特有なにおいを持つ溶媒で, 粘度は水, EtOH 及び TFE よりも小さく, 密度は 25°C で 0.975 g cm⁻³ である. H-AA は広い温度範囲 {(-23.2~140.5)°C} で液体であり, その誘電率 (27.20) は AC, EtOH よりも大きく TFE とほぼ等しい値である. H-AA は 25°C で水 100 g に 19 g まで溶解し, 逆に 100 g の H-AA に対して水は 3.9 g 溶解する. 塩基性水溶液中では, H-AA は AC と酢酸に一部分解する. 一方, EtOH, エーテル, クロロホルム, ベンゼンなどの有機溶媒には溶け

やすい. 又, H-AA が 60 以上の金属と安定なキレートを形成し, しかもその多くが有機溶媒に溶けやすく, 又昇華性を示すなどの優れた特徴を持っているため, 分析化学において幅広く利用されてきたのは衆知のことである.

H-AA は β-ジケトンの一つであり, 次に示すようなケト-エノール平衡が成立している. この平衡について,



プロトン磁気共鳴スペクトルの研究より (I) のケト型は約 20 %, (II) のエノール型は約 80 % であり, しかもエノール型は強く分子内水素結合していることが赤外線吸収スペクトルの研究から明らかにされている¹⁵⁾. 又, この平衡と関連して, H-AA の水中における酸解離定数 (p*K*_a=8.9)²⁾ は EtOH (p*K*_a=15.9)¹³⁾ や TFE (p*K*_a=12.37)¹³⁾ よりも大きく, これらのアルコールよりも強い酸性溶媒であることが分かる.

H-AA の溶媒としての物理的性質は以上のようなものであるが, 次に電気化学的溶媒として用いた場合の結果を述べる. ポーラログラフィーにおいては, 既に 3.2 で述べたように H-AA 自身が還元されやすいため, アルカリ及びアルカリ土類金属イオンは還元波を示さないが, マンガン(III), コバルト(III), 鉄(III), 銅(II) 及びウラン(VI) などのアセチルアセトナト錯体は良好な還元波を示した⁷⁾. 又, H-AA を抽出試薬, 抽出溶媒及び電解溶媒として用い, (2×10⁻⁷~1×10⁻⁵) M のウラン(VI) が微分パルスポーラログラフィーにより定量された^{5) 6)}.

H-AA は比較的大きな誘電率を持っており, 酸や電解質は其中である程度解離すると考えられる. 酸の解離については, H-AA 中で過塩素酸 (2水和物) の p*K*_a は約 2 で強酸として振る舞うが, p-トルエンスルホン酸

Table 4 Ion association constants of alkali metal salts in acetylacetone and other solvents at 25°C

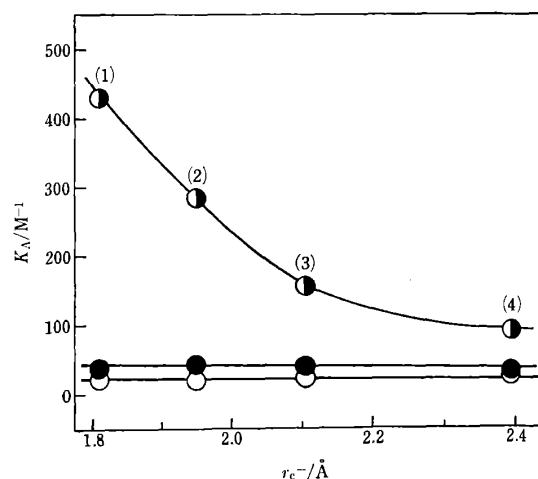
Salt	H-AA	Acetone ¹⁶⁾	AN ¹⁷⁾	Salt	EtOH ¹⁸⁾	TFE ¹³⁾
LiClO ₄	147 (1090)	1680	20	LiCl	24	193
NaClO ₄	108 (262)	641	21	KCl	95	121
KClO ₄	— (242)	307	28	CsCl	158	77

H-AA: Acetylacetone; AN: Acetonitrile; TFE: 2,2,2-Trifluoroethanol; () Values for trifluoromethanesulfonates

やメタンスルホン酸は $pK_a \sim 7$ の弱酸でありホモ共役反応も認められた。これらのスルホン酸の pK_a 値は非プロトン性溶媒である AN 中¹⁹⁾ に比べて小さくなっているが、陽イオン及び陰イオンの溶媒和とも関連して現在更に検討中である。

H-AA 中の電解質の解離平衡を電気伝導度法で検討した結果は次のとおりであった⁹⁾。H-AA 及び各種溶媒中におけるアルカリ金属塩のイオン会合定数 (K_A) を Table 4 に示した。AN や EtOH 中では K_A 値は小さく、しかも陽イオンの結晶半径の増大とともに K_A 値が増加している。従ってこれらの塩基性溶媒中では、小さな陽イオンは強く溶媒和されておりイオン対は溶媒介入型である。一方、H-AA 中では AC や TFE 中と同様に、小さな陽イオンほど K_A 値が大きくなって接触イオン対が支配的であることが示唆され、H-AA の陽イオンに対する溶媒和はそれほど強くないことが分かる。

Fig. 2 に、H-AA, AC²⁰⁾、及び TFE¹³⁾ 中におけるテトラブチルアンモニウム塩の K_A 値と陰イオンの結晶半径 (r_c^-) の関係を示した。陰イオンに特別に溶媒和しない AC 中では、 K_A 値は大きく、しかも r_c^- の増大とともに減少して接触イオン対が中心であるが、H-AA と TFE 中では K_A 値は小さく又 r_c^- に依存していない。従ってこれらの溶媒中では、イオン対は主として溶媒介入型になっていると考えられる。TFE は EtOH よりも水素結合供与性が大きく、陰イオンに強く溶媒和することが知られているが、H-AA も先に触れた溶媒のエノール型構造に基づいて陰イオンに対し水素結合性の溶媒和をしているのであろう。事実、無限希釈における陰イオンのモル伝導度は、陰イオンの溶媒和がない AC 中では、 $Cl^- > Br^- > ClO_4^- \sim I^-$ となり小さな陰イオンほど大きい。H-AA 中では EtOH や TFE 中と同様に、 $Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$ となり、小さな陰イオンほど強く溶媒和され見掛けのイオン半径が大きくなっていることを示している。又、H-AA, AC, メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン中のこれらのテトラブチルアンモニウム塩の K_A 値の対数を溶媒の誘電率の逆数に対してプロットすると、 r_c^- が大きい ClO_4^- や I^- では H-AA は他のケトンを結ぶ直線上にあるが、

Fig. 2 Relation between ion association constants (K_A) of tetrabutylammonium salts and crystallographic radii (r_c^-) of anions● Acetylacetone; ○ 2,2,2-Trifluoroethanol¹³⁾; ◐ Acetone²⁰⁾; (1) Cl^- ; (2) Br^- ; (3) I^- ; (4) ClO_4^-

Br^- , Cl^- へと r_c^- が小さくなるにつれて H-AA は K_A 値が減少する方向にこの直線から離れてきて、やはり小さな陰イオンに対して H-AA が強く溶媒和していることが分かった。

このように、イオンの溶媒和という観点からみると、H-AA は塩基性の余り大きくない溶媒であり、AC や TFE と同様に陽イオンに対する溶媒和はそれほど強いものではなかった。一方、陰イオンに対しては、H-AA は EtOH や TFE のように水素結合性の強い溶媒和を示した。従って、H-AA の陽イオン及び陰イオンに対する溶媒和の仕方は、誘電率がほぼ等しい TFE の場合と類似していることが明らかになった。

以上述べてきたように、H-AA は AC やアルコールをはじめ他の非水溶媒との関連で興味深い溶媒であり、著者らは、ポーラログラフィー、酸-塩基平衡、イオンの溶媒和といった分野でその分析化学的应用も含めて、H-AA の電気化学的溶媒としての特性を更に明らかにしていきたいと考えている。

(1979 年 6 月, 第 40 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) G. H. Morrison, H. Freiser : "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", p. 157, 252 (1957), (Wiley & Sons, New York).
- 2) J. Starý : "The Solvent Extraction of Metal Chelates", p. 51 (1964), (Pergamon, Oxford).
- 3) B. Jezowska-Trzebiatowska, M. Chmielowska : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 106 (1961).
- 4) W. J. Mergens, G. W. Ewing : *Anal. Chim. Acta*, **74**, 347 (1975).
- 5) T. Fujinaga, H. L. Lee : *Talanta*, **24**, 395 (1977).
- 6) H. L. Lee, T. Fujinaga : *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **56**, 350 (1978).
- 7) H. L. Lee, T. Fujinaga : *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **57**, 285 (1979).
- 8) 藤永太一郎, 岡崎 敏, 坂本一光, 増田 薫 : 第40回分析化学討論会講演要旨集, p. 337 (1979).
- 9) J. F. Steinbach, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **25**, 881 (1953), **26**, 375 (1954).
- 10) K. Ikeo : *Bull. Nara Univ. Educ. (Nat.)*, **19**, 63 (1970).
- 11) C. K. Mann : "Electroanalytical Chemistry", Edited by A. J. Bard, Vol. 3, p. 57 (1969), (Dekker, New York).
- 12) A. K. Covington, T. Dickinson : "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", p. 5 (1973), (Plenum, London).
- 13) D. F. Evans, J. A. Nadas, S. M. A. Matesich : *J. Phys. Chem.*, **75**, 1708 (1971).
- 14) 日本化学会編 : "化学便覧", 改訂2版, 基礎編 I, p. 151 (1975), (丸善).
- 15) 黒谷寿雄, 北川豊吉 : *化学*, **16**, 126 (1961).
- 16) H. C. Brookes, M. C. B. Hotz, A. H. Spong : *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2410.
- 17) A. D'Aprano, M. Goffredi, R. Triolo : *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1975**, 1188.
- 18) 日本化学会編 : "イオンと溶媒", p. 172 (1976), (東京大学出版会).
- 19) T. Fujinaga, I. Sakamoto : *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 185 (1977).
- 20) D. F. Evans, J. Thomas, J. A. Nadas, S. M. A. Matesich : *J. Phys. Chem.*, **75**, 1714 (1971).



Purification and properties of acetylacetone as a solvent for electrochemical studies. Taitiro FUJINAGA*, Satoshi OKAZAKI, Ikko SAKAMOTO, Kaoru

MASUDA and Heung Lark LEE** (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kitashirakawa-Oiwakecho, Sakyo-ku, Kyoto; **Department of Chemistry, College of Liberal Arts & Sciences, Kyungpook National University, Taegu, Korea)

The purification method of acetylacetone (H-AA) has been developed for use as a solvent in electrochemical studies. The commercial H-AA, which contains water, acetone and acetic acid in the range of (0.03~0.05)v/v % as determined by gas chromatography, was purified by shaking with calcium hydride, followed by distillation under reduced pressure (at ca. 25 mmHg and ca. 50°C) in the nitrogen gas atmosphere. The electrolytic conductivity, dielectric constant and viscosity of the purified H-AA were 1×10^{-8} S cm⁻¹, 27.20 and 0.694 cP at 25°C, respectively. The water content of the purified H-AA was ca. 0.01 v/v %, but acetone and acetic acid were not detected. Perchlorates of lithium, sodium, and tetrabutylammonium (TBAP), and bromide of tetrabutylammonium are soluble in H-AA to the extent of more than 1 M. The useful potential range in 0.1 M TBAP-H-AA is (-0.2~-2.25)V at the dropping mercury electrode, and (+0.9~-2.35)V at the stationary Pt microelectrode, vs. Ag/0.1 M AgClO₄ (H-AA). From the conductivity measurements, it is found that alkali metal ions are not strongly solvated in H-AA as in the case of acetone and 2,2,2-trifluoroethanol (TFE), and that their salts form contact ion-pairs. On the other hand, small anions such as Cl⁻ and Br⁻ are solvated to a great extent due to the effect of the enol form of H-AA, and, thus, the ion-pairs of tetrabutylammonium halides in H-AA are found to be solvent-separated like those in TFE. Thus, the solvation of H-AA towards cations and anions is very similar to that of TFE which is nearly isodielectric to H-AA and known to solvate anions very effectively through hydrogen bonding.

(Received Nov. 20, 1979)

Keywords

Acetylacetone
Non-aqueous solvent
Physical properties
Purification
Solvation