

氏名	石原 泉 いし はら いずみ
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 546 号
学位授与の日付	昭和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学位規則 第 5 条 第 1 項 該当
研究科・専攻	理学研究科 化学専攻
学位論文題目	The Effect of Pressure on the Complex Formation of Cobalt (II) and Nickel (II) Bromides in Acetone Solution (アセトン溶液中における臭化コバルト(II)と臭化ニッケル(II)の錯体形成に対する圧力効果)
論文調査委員	(主査) 教授 大杉 治郎 教授 波多野 博行 教授 辻川 郁二

論 文 内 容 の 要 旨

化学平衡を高圧力下で研究することによって、ル・シャトリエの法則に従って平衡の移動がおこることが知れる。定量的には平衡定数の対数の圧力による微分係数より平衡系の右辺と左辺との体積差が求められる。この関係を利用することによって高圧力下の研究は系に関する知識を深化することが出来る。さらに分子構造に基づく分子容の知識と結び付くと論議は詳細になる。

申請者は非水溶液のアセトン中における臭化コバルト(II)の平衡について研究している。

この様な〇体の平衡の研究は構造論的研究に比べると少なく、特に高圧下の研究は乏しい現状である。臭化コバルト(II)のアセトン中における平衡は実験条件によって次の三段階がおこることが知られている。



(Sは溶媒分子)

(1)は常圧では左に非常にかたよっているが、圧力がかかると右へ移動する。そして(2)の平衡があらわれる。過剰の LiBr を加えると Br⁻ が増大して(2), (3)が右へ移る。

申請者はこの三段の平衡に関して 5000 kg/cm² まで高圧下で分光学的測定を行ない、波長 550~800 nm の範囲に吸収をもつ四配位錯体のすべての分子吸光係数を適切な方法によって常圧で決定し、さらにその圧力による変化を求めた。これをもとにして各圧力における平衡濃度を測定し平衡定数を算出したのである。この様にして平衡定数の圧力係数が求められるから、したがってそれぞれの平衡に関与する分子種の左から右への変化にともなう体積 ΔV_1 , ΔV_2 , ΔV_3 が決定される。申請者の測定値はそれぞれ -109 ± 10 , -5.2 , $-0.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。

ΔV_1 が大きな負の値であるのは電荷の生成および配位数の増加より考えて妥当であり、 ΔV_2 , ΔV_3 が

小さな負値であることも電荷ならびに配位数の変化がないことから理解されることである。

申請者はさらに体積差を論議するのに、平衡に関与する分子イオン種の部分モル体積を考え、また個々の分子イオン種の体積は静電収縮による部分と固有体積による部分とに分けて取扱った。すなわち前者は Born の式によって、後者は球体積として推算をしたのである。これには個々の分子イオン種の半径 r を見積ることが必要であって、文献値と体積の実験値に基いて個々の値を決定している。これより求められた静電収縮と固有体積との寄与は実測値と比較し、また溶媒あるいはイオン種の異なる平衡系と比べて合理的であることを立証している。

参考論文は 3 篇あって、塩化コバルトに関する研究、臭化コバルトの比較および電気伝導度法による臭化リチウムの解離平衡の研究などで、いずれも主論文の前駆となりあるいは支えとなった研究である。

論文審査の結果の要旨

○体の高圧下の研究は Wick (1923) によって Pressure Chromism が発見されて以来のことと考えてよく、学術的研究は Hamann (1957) によって手がけられた。物理化学研究室においても非水溶液（アルコール類）について圧力下の研究を行なってきたが、申請者はさらに詳しく論ずるために常圧においてよく反応過程の研究されているものを選び、溶媒としてはアセトンを使って○体平衡の各段階に対する圧力効果を吟味したのである。

申請者のとりあげた反応は二価の臭化コバルトのアセトン溶液中における平衡である。これには条件によって移動する三段階の平衡がある。第一段は 2 つの溶媒分子を含む 4 配位の臭化コバルトが 4 個の溶媒分子をとりこみ 6 配位となり、臭素イオンを放す平衡で常圧常温ではこの平衡のみが存在し左に傾いているが、圧力が高くなると右へ移動する。高圧になって第一段が右へ傾くと第二の平衡が起こる。すなわち、2 つの溶媒分子を含む 4 配位の臭化コバルトの溶媒分子の 1 つが臭素イオンとおき代わる平衡である。さらに過剰の臭化リチウムを加えて臭素イオンの濃度を高くすると第三の平衡が起こる。すなわち溶媒分子は臭素イオンとおき代わって 4 個の臭素を含む 2 価のコバルトイオンになるのである。

申請者はこの三つの平衡に対して実験条件を選定し、分光学的測定を行なってすべての 4 配位錯体の分子吸光係数を常圧で決定し、それらの圧力による変化を見積って各圧力における上記の三種の平衡定数を求めたのである。そしてさらに定数の圧力係数を求めた。これより圧力効果を示す三つの平衡に伴なう体積変化 ΔV_1 , ΔV_2 , ΔV_3 を確定した。その値はそれぞれ -109 ± 10 , -5.2 , -0.8 である。 ΔV_1 が負の非常に大きな値であることは中性分子より一個の 2 価イオンと 2 個の 1 価イオンが生成されたことによる静電収縮効果と 4 配位より 6 配位に増大する効果との寄与によるとして理解される。第二の平衡の ΔV_2 は、電荷の変化はなく配位数も変わらないので小さな値になる。第三の平衡の ΔV_3 は配位数の変化はないが、電荷の位置の変化はある。しかしこれも大きな寄与になるとは考えられないので、実験値の小さな値は妥当であると定性的に説明している。

さらに申請者は上記実験結果の理論的理解を求めるために、反応による体積変化 ΔV は関係する分子イオン種の部分モル体積の和とし、それぞれの分子種の体積は固有体積部分 $V_{\text{intrinsic}}$ と静電的部分 $V_{\text{electrostriction}}$ との和によって構成されるとし、前者は半径 r の球体積で見積り、後者は Born の式に

よって求めることを試みている。すなわち V の実験値ならびに関係式より、各分子イオン種について半径 r を適切に決定して、各段階における V_{int} と、 V_{elect} との寄与を検討したのである。

これらの検討によって溶媒がアセトンでなくてアルコールの場合あるいは、コバルトがニッケルに代わった場合などの実験結果と比較して妥当であることを立証し、論議が正当であり意義深いことが認められる。

この様に申請者は錯体化学の未開の分野を開拓し、新しい知見と理解とを得たということが出来る。

参考論文は三篇あり、いずれも主論文の先駆となり、あるいは補助となった研究である。

主論文ならびに参考論文を併せて考えると申請者の研究は、この分野の研究の進展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認められる。