

氏名	松井正和 まついまさかず
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第130号
学位授与の日付	昭和41年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>Studies on Coprecipitation Mechanism with Calcium Oxalate</b> (しゅう酸カルシウムによる共沈殿機構の研究)
論文調査委員	(主査) 教授 重松恒信 教授 藤永太一郎 教授 波多野博行

### 論文内容の要旨

共沈殿の現象は希薄溶液からの微量成分の濃縮、分離や放射化学的分離などにしばしば利用され、また、重量分析や地球化学過程において観察される重要な現象であるから、以前より多くの研究が行なわれている。共沈殿に関する研究は、取り扱う系の複雑さのため、従来その応用面に重点がおかれていて、基礎的な問題は、それほど詳細には検討されていない。

申請者は、ジメチルしゅう酸溶液を徐々に加水分解してしゅう酸イオンを生成させるいわゆる均一沈殿法によって、しゅう酸カルシウムの沈殿をつくり、沈殿過程での分布係数を求めると共に、しゅう酸カルシウムに対する希土類元素およびストロンチウムの共沈殿について詳細な研究を行なったものである。

主論文第1部では、各種希土類元素のしゅう酸カルシウムに対する共沈殿挙動を pH、有機酸の濃度など分布係数に影響をあたえると考えられる因子につき検討し、つぎのような結果を得ている。

1) 希土類元素は、しゅう酸カルシウムに対して Doerner-Hoskins の対数分布則に従って、共沈殿する。Ce (III)、Eu (III)、Y (III)、Lu (III) は、沈殿条件によっては、対数分布係数の値は変るが、いずれの場合も対数分布則に従って、共沈する。Sc (III) は希土類元素と少し異なった挙動を示し、pH が高くなると、対数分布則に従わなくなり、また、沈殿速度の影響を受ける。

2) 分布係数に最も大きく影響するのは、マクロ成分およびマイクロ成分と共存するリガンドとの錯生成の強さによると考えられる。しゅう酸カルシウム—希土類元素系の共沈殿では、対数分布係数は、溶液の pH および共存する有機酸濃度により変化するが、沈殿速度および成分濃度の影響は大きくない。このことを pH および有機酸の濃度によって、マクロ成分およびマイクロ成分の錯生成による水和イオン濃度の変化することによって説明している。

3) 希土類元素を同一条件の溶液から共沈殿させるとき、対数分布係数は、Ce (III)、Eu (III)、Y (III)、Lu (III) の順に増す。これは希土類元素のイオン半径の大きさ、塩基性の強さ、または、しゅう酸塩の溶解度と逆関係にあるが、Sc (III) は、対数分布係数が小さく、この関係に従わない。Sc (III) は、Ca (II)

より若干イオン半径が小さく、しゅう酸カルシウム結晶中で、希土類元素よりも不安定であるため、共沈殿により濃縮分離するには、イオン半径が相互に近い値をもつこと、共沈殿体がより難溶性であることが必要であるという経験則を表わしている。

主論文第2部では、マクロ成分、ミクロ成分、共に2価であり、イオン半径の異なるしゅう酸カルシウム—ストロンチウム系の実験を行ない、主論文第1部の結果と比較している。溶液のpH、有機酸、塩、およびストロンチウムイオンの濃度、および沈殿速度の沈殿挙動に対する影響を調べ、常に分布係数は、沈殿が生成するにつれて次第に減少するが、類似した共沈殿曲線を示すことを認めている。この対数分布則および均一分布則のいずれにも従わないと考えられる原因を、従来報告されているように、沈殿の熟成に起因するものとする、共沈殿挙動は、沈殿生成速度の影響を受けるはずであるが、そのような傾向は認められない。申請者は、この系においては、過飽和状態から沈殿が生成する際に、ストロンチウムの吸着がおこると考えるのが妥当であるとして、核発生の際の吸着量を系から除いて系を簡単を試みている。すなわち、カルシウムの沈殿率を0%に外挿したときのストロンチウムの共沈率を核発生時の吸着量として差引いたのである。この結果、ストロンチウムもイットリウムおよび希土類元素系と同様、対数分布則に従って、しゅう酸カルシウムと共沈殿していることができるとしている。

参考論文その1、その2は、しゅう酸カルシウム—スカンジウム系およびしゅう酸カルシウム—イットリウム系について、分布係数に影響を与える因子を検討したもので、いずれも主論文の基礎となる結果を得ている。その3~6は、希土類元素、その他の金属の $\beta$ -ジケトン錯体の溶媒抽出挙動とその抽出分離への応用について研究したものである。

### 論文審査の結果の要旨

共沈殿現象は、沈殿生成の際しばしば遭遇し、重量分析や地球化学の過程でも観察され、希薄溶液からの微量成分の濃縮、放射化学的分離、放射性廃水の処理などに広く利用されている。従来、取り扱う系の複雑さのため、共沈殿に関する研究は、その利用面に重点がおかれていて、基礎的な問題は、それほど詳細には研究されていない。

申請者の研究は、しゅう酸カルシウムに対する希土類元素およびストロンチウムの共沈殿挙動を詳細に検討したものである。すなわち、ジメチルしゅう酸溶液の加水分解を利用して、いわゆる均一沈殿法によって、しゅう酸カルシウムを沈殿させ、系を単純化して、しゅう酸カルシウム—希土類元素系、およびしゅう酸カルシウム—ストロンチウム系の分布係数を求め、分布係数におよぼす種々の因子の影響を調べ、つぎのような結果を得ている。

希土類元素およびストロンチウムは、しゅう酸カルシウムに対して、沈殿表面と溶液との間にのみ平衡が成立するとして求めた Doerner-Hoskins の対数分布則に従って共沈殿する。しゅう酸カルシウム—希土類元素系では、対数分布係数は、溶液のpH、共存有機酸濃度により変化するが、これをマクロ成分およびミクロ成分と共存するリガンドとの錯生成の強さが分布係数に最も大きく影響するとして説明している。また、希土類元素およびイットリウムを同一条件の溶液から共沈殿させるとき、対数分布係数は、これら元素のイオン半径の順と逆関係にあるが、化学的性質のよく似たスカンジウムがこの関係に従わない

ことを認め、その理由をつぎのように説明している。すなわち、カルシウムに比べて、希土類元素およびイットリウムのイオン半径は近似しているが、スカンジウムのイオン半径だけが小さいためであるとしているのである。この結果から、共沈殿法により濃縮分離を行なうには、イオン半径が相互に近い値をもつこと、および共沈殿体が難溶性であることが必要であるという興味ある経験則を示している。

つぎに、しゅう酸カルシウム—ストロンチウム系の共沈殿においては、見掛上、均一分布則にも対数分布則にも従わない共沈殿挙動をみており、その理由として、これは従来報告されている沈殿の熟成に起因すると考えるべきでなく、この系においては、過飽和状態から沈殿が生成する際に、ストロンチウムの吸着がおけると考えるのが妥当であるとしている。これにより、沈殿核発生の際の吸着量を推定して、系から除くことを試み、しゅう酸カルシウム—ストロンチウム系の共沈殿も希土類元素、イットリウムの場合と同様、対数分布則に従っていることを、はじめて見出している。

なお、参考論文その1、その2は、しゅう酸カルシウムに対するスカンジウムおよびイットリウムの共沈殿挙動についての研究で、主論文の基礎をなし、その3からその6は、金属 $\beta$ -ジケトン錯体の溶媒抽出挙動とその応用に関する研究であって、いずれも貴重な知見を得ている。

要するに、申請者松井正和は、しゅう酸カルシウムに対する希土類元素、ストロンチウムなどの共沈殿挙動について詳細な研究を行ない、興味ある実験事実を見出し、その機構について、明快な説明を与えたものであって、分析化学および放射化学の分野の発展に寄与するところが少なくない。また、主論文・参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。