

氏名	野村俊明 のむらとしあき
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第321号
学位授与の日付	昭和45年5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	Chemical studies on the determination of anions using mercury (II) chelates as mixed ligand complexes (水銀(II)キレートを用いる陰イオンの分析化学的研究)

論文調査委員 (主査) 教授 藤永太一郎 教授 波多野博行 教授 加治有恒

論文内容の要旨

分光光度法によって陰イオンの定量を行なうには、従来有色の金属キレートとのリガンド交換による吸光度の減少を利用する、いわば間接法が多かった。

申請者は2つのイミノ二酢酸基をもつ有機試薬の水銀(II)キレートが、各種の陰イオンとくにシアノ、チオシアン酸、ヨウ素、臭素などの陰イオンと更に結合して混合配位子錯体を形成し、それによって吸光度に変化を生じることを見出し、これを利用してそれら陰イオンの直接分光光度定量法ならびに直接キレート滴定法を確立したものである。

すなわち主論文第1部では、チオシアン酸イオンあるいは臭素イオンとエチレンジアミン四酢酸水銀(II)塩(以下 Hg-EDTA と略記)とで形成されるそれぞれの混合配位子錯体の条件安定度定数を次式にもとづいて求めている。

$$K = \frac{[\text{Hg-EDTA-X}]}{[\text{Hg-EDTA}][\text{X}]} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C}$$

茲に α は混合配位子錯体 Hg-EDTA-X の解離度、C はその全濃度である。

上記両イオンの錯体はそれぞれ波長 $235\text{m}\mu$ 、 $250\text{m}\mu$ に極大吸収を示すので、それらの波長における吸光度を測定すればモル比法によって、上記条件安定度定数が求められる。その結果によればイオン強度 0.10 PH6.1 において $K_{\text{SCN}} = 7.9 \times 10^5$ 、 $K_{\text{Br}} = 3.0 \times 10^5$ であるとしている。

主論文第2部では、Hg-EDTA とヨウ素イオンが作る錯体 Hg-EDTA-I が $260\text{m}\mu$ に光吸収を示すが、より安定なシアノ錯体 Hg-EDTA-CN が吸収を示さない事を利用し、シアノイオンの微量分光光度定量法を確立したものであって、0.05~5.6ppm のシアノイオンを再現性よく定量できることを示している。

主論文第3部では、Hg-EDTA-CN が Hg-EDTA-SCN より安定であるが、光吸収では前者が $240\text{m}\mu$ において無色、後者が有色である事実を利用して両者の混在試料の示差光度滴定法を確立したもので

ある。

主論文第4部では、キレート剤として Hg(II) 以外の金属とあまり安定な錯体を形成しない、シクロヘキシレンジアミン四酢酸の水銀(II) 塩 Hg-CyDTA を用いて、ヨウ素イオンと混合配位子錯体を形成させ、ヨウ素の分光光度定量法を確立したものである。

主論文第5部では同じくキレート剤としてフタレインコンプレキソンを用い、その水銀塩 Hg-PC が 583m μ に極大吸収を有しながら、シアンイオンとさらに結合すると吸収を示さなくなることを利用してシアンイオンの微量分光光度法を確立したものである。本法によれば陰イオンではイオウイオンとヨウ素イオン以外は妨害せず 0.02ppm の微量シアンが定量できると述べている。

主論文第6部では同じくメチルチモールブルーの水銀塩 Hg-MTB がチオシアン酸イオンと混合配位子錯体をつくり、620m μ に極大吸収を示す事実を利用して 0.1ppm までのチオシアン酸イオンの直接分光光度法を確立したものである。

主論文第7部では同じく Hg-MTB とシアンイオンが形成する 615m μ に極大吸収を示す混合配位子錯体を利用して 0.01m μ までの微量シアンイオンの直接分光光度法を確立したものである。

主論文第8部では Hg-MTB とチオシアン酸、臭素および塩素イオンの作る混合配位子錯体の条件安定度定数を分光光度法によって測定したものであって、イオン強度 0.10, PH7.0 において夫々 4.6×10^5 , 7.0×10^5 (PH: 7.4), 8.4×10^3 であるとしている。

主論文第9部では Hg-EDTA-I と Hg-MTB-I の安定度の差を利用して後者の生成を指示剤として使う微量ヨウ素の容量分析法を確立したものである。

主論文第10部では同じく有色の混合配位子錯体を予め指示薬として添加して滴定を行なう容量分析法を開発したものであって、これによって、シアン、チオシアン酸およびヨウ素イオンの定量法を確立したものである。

参考論文は16部からなっているが、その1からその8までは2つのイミノ二酢酸基をもつキレート剤の水銀塩を用いる陰イオンの定量法に関するものであって、主論文と密接に関連する。その9, 10, および11は上記のような混合配位子錯体の生成を利用して微量水銀(II) の定量を検討したものであり、その12, 13, および14はジエチルジチオカルバミン酸塩と陰イオンの交換反応を利用する陰イオンの定量法、その15は金の抽出分光光度法、その16は銅、鉄、鉛などの抽出ポーラログラフ法に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

陰イオンの分光光度定量法は、従来主として金属と有機試薬のつくる有色のキレートを、そのイオンと反応させて前者の吸光度の減少を利用して間接的に定量していた。

申請者 野村俊明は、2つのイミノ二酢酸基をもつ有機試薬の水銀(II) 塩が、さらに陰イオンと付加化合物を形成し、従って吸光度に変化を生じる事実を見出したものであって、これを利用してシアン、チオシアン酸、ヨウ素、臭素などの各種陰イオンの直接分光光度法を確立すると共にそれら混合配位子錯体の物性特に安定度定数を明らかにするなどの成果を挙げている。

すなわち主論文第1部ではエチレンジアミン四酢酸水銀(II) 塩(以下 Hg-EDTA と略記) がチオ

シアン酸あるいは臭素イオンと形成する混合配位子錯体について光吸収特性を明らかにすると共に夫々の条件安定度定数を求め、第2部では Hg—EDTA とヨウ素イオンの作る有色錯体がシアンイオンによって置換されて退色する事実を用いてシアンイオンの微量分析法を確立し、第3部では Hg—EDTA を滴定試薬としてシアンとチオシアン酸イオンの示差光度滴定を行ない得ることを明らかにしている。

また主論文第4部ではシクロヘキシレンジアミン四酢酸水銀塩 (Hg—CyDTA) とヨウ素イオンの反応を利用して後者の直接分光光度定量を、また第5部ではフタレインコンプレキソン水銀塩 (Hg—PC) がシアンイオンと反応して退色する事実を用いて後者の間接分光光度定量を、第6部ではメチルチモールブルー水銀塩 (Hg—MTB) がチオシアン酸イオンと反応して呈色する事を利用してその直接分光光度定量法を、また第7部では同じ Hg—MTB がシアンイオンと反応して呈色する事実によってその直接分光光度定量を行なう方法を確認している。なお第8部では Hg—MTB とチオシアン酸、臭素および塩素イオンとの反応によって生成する混合配位子錯体の条件安定度定数を求めている。

主論文第9部は Hg—EDTA を滴定試薬としてヨウ素イオンを滴定する際に MTB が指示薬として用いられる事、第10部ではさらに Hg—PC のヨウ素錯体を指示薬にすると微量ヨウ素イオンの定量がより迅速適確に行なえる事などを明らかにしている。

参考論文16部のうちその1から8までは2つのイミノ二酢酸基をもつ有機試薬の水銀塩を用いる陰イオンの定量法、その9からその11までは同様の試薬による水銀の定量法、その12からその14までは交換反応を利用する陰イオンの間接定量法、その15は金の微量抽出分析法、その16は銅、鉄、鉛などの抽出ポーラログラフ分析法であって、いずれも微量分析法の分野において優れた成果を挙げている。

要するに、申請者 野村俊明は、水銀(Ⅱ)キレートを用いて各種陰イオンの直接分光光度定量法を開発したものであって、関連した分野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あるものと認める。