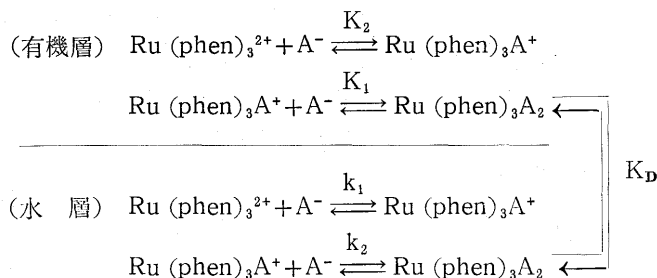


氏 名 高 松 武 次 郎  
たか まつ たけ じ ろう  
 学位の種類 理 学 博 士  
 学位記番号 理 博 第 338 号  
 学位授与の日付 昭 和 49 年 7 月 23 日  
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当  
 研究科・専攻 理 学 研 究 科 化 学 専 攻  
 学位論文題目 **Fundamental Studies on The Extraction of  
 Ion-Pairs, Especially Those of Ru(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>**  
 (イオン対, 特に1,10フェナントロリンルテニウムを抽出種とする,  
 の溶媒抽出の基礎的研究)  
 (主 査)  
 論文調査委員 教 授 藤 永 太 一 郎 教 授 重 松 恒 信 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

水溶液中で生成したイオン対を有機溶媒中に抽出分離定量する方法は、単に分析化学的利用のみでなく、その抽出機構の解明においても近年相当な進歩があった。しかし、抽出機構に関しては1-1電解質型イオン対に限られ、2-1電解質型イオン対についての解析は十分には行なわれていない。

申請者、高松武次郎は主論文・第1部において、大きな陽イオンである、ルテニウムフェナントロリン錯イオン (Ru(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> と略記) を抽出剤として、過塩素酸 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、ヨード I<sup>-</sup>、チオシアン SCN<sup>-</sup>、テトラフルオロ・ホウ酸 BE<sub>4</sub><sup>-</sup>、テトラフェニル・ホウ酸 BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>、などの陰イオンとのイオン対をクロロホルム、メチルイソブチルケトン、ニトロベンゼンなどの有機溶媒に抽出する場合について、その抽出平衡を定量的に解析して、各イオン対の水層、ならびに有機層中での会合定数を決定している。すなわち、下図の平衡を考え、



これにもとづいて各種の条件下における分配比の測定を行い、その抽出曲線の解析によって夫々の平衡定数を算出している。なおその際、BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>を対イオンとして抽出を行なった場合に限って抽出曲線に異常がみられる事から、BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>の高濃度領域では {Ru(phen)<sub>3</sub>(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>(BPh<sub>4</sub>)<sub>m</sub> といった型の陰荷電コロイドが形成される事を明らかにしている。

ついで主論文第2部では塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムなどのアルコール中への溶解度

S を測定し、 $\log S$  と溶媒の誘電率  $\epsilon$ 、溶解度パラメーター  $\delta_2$  との関連を検討しているが、その結果、解離種が優勢になると思われる高誘電率 ( $\epsilon < 20$ ) 溶媒中では良い相関が得られるが、低誘電率では  $\epsilon$  から予測されるより大きな溶解度をもつ事を明らかにしている。これに対し  $\log S$  と  $\delta_2$  は全極性領域にわたって非常に良い関連性が得られ、イオン対に正則溶液論が適用できるであろう事を述べている。

参考論文 5 編のうち、その 1、2 は接触分析によるクロムの定量、その 3 は微量金属の放射化分析、その 4 は琵琶湖の水質分析、その 5 は放射性ロジウム・ルテニウムからの分離に関する研究であって、いずれも微量無機成分の分析化学において新しい知見を得ている。

### 論文審査の結果の要旨

アルカリ金属やハロゲン酸の抽出にみられるように、イオン対を形成させて有機溶媒中に抽出する分離分析法は近年比較的良好に検討せられ、その抽出機構も 1-1 電解質型イオン対についてはよく解析されている。しかし 2-1 電解質型のイオン対については、分析化学的応用の研究はあるが、抽出機構の解析はあまり行なわれていなかった。申請者・高松武次郎は、この後者の場合について基礎的な検討を行なったものである。

まず、主論文、第 1 部においては、ルテニウムフェナントロリン錯イオン  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$  を抽出剤として、これが過塩素酸  $\text{ClO}_4^-$ 、ヨード  $\text{I}^-$ 、チオシアン  $\text{SCN}^-$ 、テトラフルオロ・ホウ酸  $\text{BF}_4^-$ 、テトラフェニル・ホウ酸  $\text{BPh}_4^-$  などの陰イオンと作るイオン対をクロロホルム、メチルイソブチルケトン、ニトロベンゼンなどの有機溶媒中に抽出する場合について、その抽出平衡を定量的に解析して、各イオン対の水層、ならびに有機層中での会合定数を決定したものである。

この解析にあたっては、夫々の抽出系において  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$  と陰イオンの濃度を変数にとり、トレーサー技術と吸光光度法を駆使して分配比を求め、抽出曲線を理論的に取扱って上記の平衡定数を算定している。なお、得られた定数を抽出溶媒の特性並びに対イオンの水和エネルギーなどとの関連において論じ、この 2-1 電解質型イオン対の抽出の機構を、検討したすべての溶媒系と対イオンについてはほぼ明確に解析している。

また主論文・第 2 部では分配係数が基本的には両層への溶解度の比として与えられるという観点から、一連の各種アルコール中への各種ハロゲン化カリウムの溶解度を測定し、測定された溶解度  $S$  と溶媒の誘電率  $\epsilon$  又は溶解度パラメーター  $\delta_2$  との関連性を検討している。その結果  $\log S$  と  $\epsilon$  は高誘電率溶媒中では良い相関が得られるが、低誘電率溶媒中では  $\epsilon$  から予測されるより大きな溶解度を持つ事を明らかにしている。これに対して  $\log S$  と  $\delta_2$  は広い極性領域に亘ってよい関連性が得られる事から、このようなイオン対への正則溶液論の適用の可能性をのべている。

参考論文 5 編のうち、その 4 は琵琶湖の栄養塩の分析による環境化学的研究であるが、他はいずれも微量金属の分析化学的研究であって、夫々優れた知見が得られている。

以上、要するに、申請者・高松武次郎は、ルテニウムフェナントロリン錯イオンを主とする各種のイオン対について、溶媒抽出平衡を詳細に検討して、その機構を明らかにしたものであって、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。