

氏 名 中 山 英 一 郎
なか やま えい いち ろう
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 理 博 第 474 号
 学位授与の日付 昭 和 52 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 **Temperature effects on the solvent extraction of metal chelates**

(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 内 内 容 の 要 旨

金属キレートの溶媒抽出は痕跡分析における重要な方法となっている。従って平衡論や速度論の立場から各種の詳細な研究が行なわれ、その結果数多くの知見が得られているが、抽出平衡に及ぼす温度の影響については理論的にも実験的にも研究例は少なかった。

申請者は、主論文において8キノリノール (HOx と略記) およびその金属キレートの液々分配を、1, 1, 2, 2, テトラクロロエタン (TCE と略記), パラキシレン (PX と略記) および1-オクタノール (OA と略記) といった性格の異った3種の溶媒を用いて、それぞれの広い温度範囲について平衡論的に検討している。

主論文第1部においては HOx とその銅キレート (CuOx₂ と略記) について 種々温度における水相と有機溶媒間における分配係数を求め、両者を比較検討している。まず何れの溶媒においても温度の上昇に伴って試薬の分配係数 Pr とキレートの分配係数 Pc の値が減少すること、また log Pr と log Pc の値を絶対温度の逆数 1/T に対してプロットすると、両曲線は全温度領域においてほぼ平行になることを示し、CuOx₂ の分配平衡に及ぼす温度の影響はリガンドである HOx のそれとほぼ等しいことを、従ってこれらの結果から得られる熱力学的なデータもいずれの溶媒中においても類似していることを明らかにしている。

主論文第2においては溶媒抽出において CuOx₂ と異った挙動をすることが知られている亜鉛キレート (ZnOxp と略記) および、カドミウムキレート (CdOxq と略記) について同様の検討を行なっている。まず TCE を抽出溶媒として ZnOxp の分配を検討し、分配係数に及ぼす HOx の TCE 中濃度、水相中の対アニオン (X と略記) の濃度、亜鉛の全濃度あるいは pH といった種々の溶質濃度の影響を定量的に取扱って、TCE 中に抽出されるキレートの組成が ZnOx₃ H₃/2 X₁/2 であると決定し、このキレートは実際には Zn₂ O_x6 H₃X の形をしており、それが TCE 中において Zn₂ O_x6 H₃⁺ と X⁻ に解離平衡にあるものとしている。また分配比に及ぼす X の効果は ClO₄⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ >

SO_4^{2-} の順であって巨大アニオンほどよく抽出されるという、イオン会合体抽出においてよく知られている事実と一致することを指摘している。なおこれらの抽出系における温度の影響は ClO_4^- 系が最も大きく $\log D$ の値の差が 20°C と 90°C で約 2.5 にもなるが SO_4^{2-} 系では約 0.2 と最小になる。また $\log D$ 対 $\log [\text{HOx}]$ の曲線の解析から ClO_4^- 系や NO_3^- 系では相当高温まで上記組成であるが、 Cl^- 系や SO_4^{2-} 系では高温において ZnOx_2 が形成される事実を明らかにしている。

なお CdOx_q についても ZnOxp の場合と全く同じ組成の化学種が有機相に分配する事を示すとともに高温においても一層安定であって、より抽出されやすいイオン会合体を生成する事を示している。なお ZnOxp の抽出を PX を用いて行うこと相当低い pH 領域においても沈殿が生成し分配平衡が成立しない。これは PX のような低誘電率の不活性溶媒では亜鉛はイオン会合体としてもまた付加錯体としても有機相に分配されず $\text{ZnOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で界面に析出するに止まるものであると述べている。溶媒として OA を用いると ZnOx_2 という組成の付加錯体として抽出され、その分配における温度効果は非常に小さい事を示し、この事はブタノールなどアルコール系の溶媒中における同様であるとしている。

参考論文(1)(2)はピフェニル、ナフタレンなど常温固体の溶媒を高温下で液々抽出に用いた研究であり、(3)はクロムの 3 価および 6 価の水酸化鉄への共沈挙動の研究、(4)は琵琶湖における栄養塩の季節変化を観測した研究である。

論文審査の結果の要旨

金属キレート、たとえば銅の 8 キノリノール・キレートを有機溶媒、たとえばクロロホルムに抽出したのち分光光度法によって定量するような方法は痕跡分析法として広く利用され、その基礎となる分配平衡は詳細に研究されている。

申請者中山英一郎は、ピフェニルやナフタレンといった、常温では固体であるような有機化合物を用い、高温において液化したそれら溶媒中に水溶液中の金属キレートを抽出し、放冷によって再固化した溶媒をとり出して金属の痕跡分析を行なう方法を開発し研究した(参考論文(1)(2))。この方法は多くの実用研究が行なわれているが、そのような高温における分配平衡については理論的にも実験的にもあまり研究されていない。

そこで、申請者は主論文において比較的高沸点であるが常温でも液体であるような溶媒を用い、8 キノリノール及びその金属キレートの 20°C から 90°C に及ぶ範囲における液々分配平衡について基礎的な検討を行なったものである。溶媒としてはクロロホルム類似の 1, 1, 2, 2, テスラクロロエタン、ベンゼン系のパラキシレンおよびアルコール系の 1-オクタノールが選ばれている。

主論文第 1 部では試薬の 8 キノリノールとその銅キレートについて検討しているが、その結果、何れの溶媒においても温度 (T , $^\circ\text{K}$) の上昇に伴って、試薬の分配係数 Pr もキレートの分配係数 Pc も減少すること、またその際 $\log \text{Pr}$ と $\log \text{Pc}$ を $1/T$ に対してプロットすると 60°C 附近までは何れも直線的に変化し、いずれの溶媒においてもこの 2 曲線はほぼ平行であり、銅錯体のように CuOx_2 の組成で抽出されるキレートの分配平衡に対する温度効果は試薬のそれとほぼ等しい事などを明らかにすると

共に、これらの結果からそれぞれの溶媒への抽出過程における熱力学的定数を求めているがそれ等の値にも類似性がある事を明らかにしている。

主論文第2部では同様の検討を亜鉛とカドミウムの8キノリノール・キレートについて行っており、これらの場合には水相中に共存するアニオン種により、また用いる溶媒によって抽出される化学種を異にすることを見出している。すなわちテトラクロロエタン中では、低温において $Zn_2Ox_6 \cdot H_3 X$ で示される錯体が抽出され、有機相中で $Zn_2 O_x_6 H_3^+$ と X^- に解離するとしている。茲で X は各種のアニオンを示すが、分配比およびその温度効果がいづれも $ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ の順である事から、この抽出が明らかにイオン会合体の抽出の特性を示すものとしている。またこの抽出種は高温になるに従い、 $ZnOx_2$ の形成に移行すること、カドミウム錯体も同様の推移をたどるが、より抽出されやすい会合体を生成すること、オクタノール中へも抽出されるがその化学種は $ZnOx_2 \cdot S_2$ (S はオクタノール) であること、またパラキシレン中へは抽出されず界面に析出するが、その組成は $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ であると考えられることなど数多くの新しい事実を見出している。

以上のように申請者中山英一郎は、高温における液々抽出に関連して巧みな実験的手法を用い、分配平衡に関する優れた知見を得たものであって関連した分野に寄与することが少なくないと考えられる。

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。