

氏 名	土 江 秀 和 ど え ひで かず
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 627 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 24 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	抽出法および電位差法を用いる 非水溶媒中における 亜鉛-塩化物イオン間の化学平衡に関する研究

(主 査)
論文調査委員 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

非水溶媒中の化学平衡の研究に溶媒抽出を利用したものは殆んどない。申請者の論文は、溶媒抽出法により非水溶媒相中の亜鉛-塩化物イオン系の化学平衡を研究して、その生成定数を決定し、また通常用いられる電位差法による方法を合わせて検討したものである。

溶媒抽出法で検討した溶媒はエチレングリコール、プロピレングリコール、10体積パーセント含水エチレングリコール、20モルパーセント含水メタノールであり、電位差法ではメタノール-水、メタノール-ニトロメタン混合溶媒系およびエチレングリコールを用いている。メタノール、グリコール類は誘電率は相当異なるが、水素結合や溶媒の構造的な大きさ、ドナールンバーをもつなど水と類似した溶媒であり、一方ニトロメタンは小さいドナールンバーをもち、亜鉛などのような電荷密度の高いイオンに対する溶媒和力の小さいアプロチック溶媒である。申請者はそれら溶媒中において亜鉛イオンに塩化物イオンが1つ結合した時の安定度定数 K_1 と2つ結合した時の定数 K_2 の決定を試みた。

溶媒抽出法において、抽出剤にはトリオクチルフォスフィンオキシドを、抽出相にはグリコール類に対してはトルエン、含水メタノールに対してはデカリンを用いているが、TOPO による塩化亜鉛の抽出挙動の解析の他に、中性付近で見られる溶媒の関与した亜鉛の抽出および過塩素酸亜鉛、過塩素酸リチウムの抽出についても検討を加えている。 ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} の生成の他に、 ZnClO_4^+ , $\text{ZnCl} \cdot \text{ClO}_4$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ などがグリコール相中で生成するものと考え、それらの生成定数の決定も試み、それぞれの定数から誘電率の小さい溶媒中ほど安定度定数が増す傾向にあることを見出した。また、電位差法では、メタノール-水、メタノール-ニトロメタン混合溶媒系において、亜鉛-塩化物イオンの生成定数は常に $K_1 < K_2$ であった。水溶液で塩化亜鉛錯体が塩化物イオンが2つ結合するまでは八面体、2つ以上結合すると四面体構造に変化するとされているが、この構造変化が K_2 が K_1 より大きくなる異常性と深いつながりをもつものとしている。さらに、メタノールにニトロメタンを添加して行くとき初め K_1 値は殆んど増加しないが、これはニトロメタン添加によるメタノールの構造的な破壊により溶媒和し易いフリーのメタノール分子の増加に関係があるものとしている。ニトロメタンはメタノールと似た誘電率をもつが、ニトロ

メタンの溶媒和力の弱いことから塩化亜鉛の安定度定数がメタノール中より大きいことを説明している。またメタノール-水混合溶媒系およびエチレングリコール系の K_1 , K_2 の対数値は溶媒の誘電率の逆数と直線関係を示すが、ただエチレングリコールの K_2 のみ低い方にずれることを見出している。 K_1 の値に関与する機構に対しては水、メタノール、エチレングリコールは類似した溶媒であるが、 K_2 に関してはエチレングリコールは水、メタノールとは異った関与の仕方をしていることを推論している。

論文審査の結果の要旨

水溶液系における金属種の化学平衡の研究は錯化学的、分析化学的見地から多数行われており、電気化学的方法、異相間分配に基づく方法、分光化学的方法など極めて多数の研究方法が用いられているが、非水溶媒系における化学平衡は、その取扱いの困難さから、主として電気化学的方法による研究が行われている。一方溶媒抽出法の研究も多いが、水溶液とこれに難溶の有機相との分配を取扱ったもので、非水溶媒系における化学種の分配を利用して非水溶媒中の化学平衡の研究は行われていない。非水溶媒系液-液分配は化学種の化学平衡が水溶液系と大きく異なるので、化学分離の面からも重要な問題であり、また非水溶媒系の化学平衡の研究にも、その方法の簡便さ、容易さから重要な手段となるものと考えられる。

申請者の論文は、溶媒抽出法により非水溶媒相中の亜鉛-塩化物イオン系の化学平衡を取扱い、その生成定数を求め、また通常用いられる電位差法による方法を合わせて検討したものである。すなわちエチレングリコール、プロピレングリコールメタノールなどの溶媒を用いて溶媒抽出法で、メタノール-水、メタノール-ニトロメタン混合溶媒およびエチレングリコール溶媒を用いて電位差法で検討し、これら溶媒中で、亜鉛イオンに塩化物イオンが1つ結合した時の安定度定数 K_1 、2つ結合した時の定数 K_2 を決定している。

溶媒抽出法では抽出剤にトリオクチルフオスフィンオキシドを用い、抽出相の溶媒としてはグリコール類に対してはトルエン、含水メタノールに対してはデカリンを用い、塩化亜鉛の抽出挙動の解析の他に中性付近で見られる溶媒の関与した亜鉛の抽出および過塩素酸亜鉛、過塩素酸リチウムの抽出についても検討を加えている。 ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} の他に ZnClO_4^+ , $\text{ZnCl} \cdot \text{ClO}_4$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ などの生成が考えられ、それらの生成定数の値は、10%含水エチレングリコール、エチレングリコール、20%含水メタノール、プロピレングリコールの順に増加し、誘電率の小さい溶媒中ほど安定度定数が増す傾向にあることを示している。一方電位差法による結果では、メタノール-水、メタノール-ニトロメタン混合溶媒系において、亜鉛-塩化物イオンの生成定数は常に K_1 より K_2 が大きくなっていることを知った。水溶液中で塩化亜鉛錯体は塩化物イオンが2つ結合するまでは八面体構造を、2つ以上結合すると四面体構造に変るが、この構造変化が $K_1 < K_2$ という異常性と関係あるものと考えている。またメタノール-ニトロメタン混合溶媒と、メタノール-水混合溶媒やエチレングリコール系の K_1 , K_2 の値と誘電率、溶媒和力との関係を考察して、 K_1 , K_2 の値に関与する機構に溶媒による差のあることを推論している。

以上申請者の論文は、非水溶媒系にはじめて溶媒抽出法を適用、非水溶媒中の化学種の化学平衡を考察したもので、溶媒抽出の化学における一つの発展と考えられる。

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。