

氏 名	澤 本 博 道
	さわ もと ひろ みち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 194 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 11 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	The Adsorption of 2,2' - Bipyridine and Its Ferrous Complex on the Dropping Mercury Electrode (2,2'-ビピリジンとその第一鉄錯体の滴下水銀電極への吸着)

論文調査委員 (主 査) 教 授 藤永太郎 教 授 水 渡 英 二 教 授 重 松 恒 信

論 文 内 容 の 要 旨

電極一溶液界面に生じる電気二重層については、従来主として電気毛管法とインピーダンス・ブリッジ法によって研究が行なわれ、簡単な有機化合物の吸着などについては相当な知見が得られている。

申請者は主論文において、金属の有機試薬の一つであるより複雑な化合物2,2'-ビピリジンとそれが作る第一鉄錯体 ($\text{Fe}(\text{bip})_3$ と略記) について、水銀電極への吸着の現象を検討している。この際上記した2方法の他に交流ポーラログラフ法も併用し、より明確な知見を得ている。

すなわち、電気毛管法においては滴下時間を測定し、Tateの関係式にもとづいて電気毛管曲線を求めているが、その結果ビピリジンは低濃度の時はアルコールのように零電荷電位を中にして左右対称の曲線を与えるが、濃度が増大すると吸着層の構造が異なって、かなり負電位に最大吸着量をもつ曲線を与えるようになる事を明らかにしており、これはビピリジン分子が電極に垂直に吸着されるからである事を計算によって示している。また $\text{Fe}(\text{bip})_3$ は低濃度の場合、正電位領域ではあまり吸着せず濃度の増加と共に吸着の電位領域が広がるが、特に負電位領域でより多く吸着する事を示し、これは $\text{Fe}(\text{bip})_3$ が有機カチオンの性質を持っているからであるとしている。なおGibbsの吸着式を用いて零電荷電位と吸着物質濃度の対数の関係を求めると、ビピリジンの場合、 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 濃度を境とした2直線になる事から吸着層の構造がこの濃度を境として変化するものとしている。

インピーダンス・ブリッジ法によって微分容量-電位曲線を検討しているが、ビピリジンの場合、零電荷電位付近の微分容量は不在のものより著しく小さく、ビピリジンが吸着されている事を示している。また $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 以上の濃度では曲線に丘が現われ、特に丘の負側において微分容量が小さいが、この事は丘の両側における吸着構造が異なり、負側の電位領域においてより強く吸着する事を示しているとしている。これに対して $\text{Fe}(\text{bip})_3$ の微分容量-電位曲線は -0.4V 付近に明瞭なピークを示すが、これは典型的な吸脱着過程に対応するピークであることを明らかにしている。然し $\text{Fe}(\text{bip})_3$ には何れにしろビピリジンの場合のような吸着構造の変化は考えられないとしている。

以上の実験結果に基づいて吸着式を検討し、 $\text{Fe}(\text{bip})_3$ については、ほぼ Langmuir の式が適用できる事を示している。然しビピリジンについては電位とともに吸着式の形が変わり、Frumkinの吸着式における attraction constant a を電位によって変化させて、適用することができる事を明らかにし、この事は上述の吸着構造の変化に対応するものであると考えている。

参考論文其1、其2はバナジウムやその類縁元素について共同沈殿の挙動を明らかにすると共に、海水中溶容量との関係を述べている。其3はドデシル硫酸ナトリウムの吸着現象の研究であり、其4、其5、其6は有機試薬である8ヒドロキシ・キノリン及びその誘導体についての分析化学的ならびに電気化学的研究であって、主論文の研究と密接に関連している。

論文審査の結果の要旨

電極と溶液の界面には電気二重層が生成し、この二重層は有機物が吸着すると著しく影響をうける。この現象は従来主として、電気毛管法とインピーダンス・ブリッジ法を用いて研究されてきた。その結果現在までに、アルコールのような簡単な有機物の電極への吸着に関してはかなり明らかになっているが、少し複雑な化合物になると、いろいろの現象のために解釈が困難である場合が多い。

申請者は主論文において分析用有機試薬の一つである2、2'-ビピリジン及びその第一鉄錯体($\text{Fe}(\text{bip})_3$ と略記)に着目し、これらについて上記の2方法の他交流ポーラログラフ法を併用して、水銀電極への吸着現象を研究し、その生成と構造に関して優れた知見を得ている。

すなわち、電気毛管曲線を滴下時間法によって求め、ビピリジンについては低濃度の時の構造はアルコールと同様であるが、濃度の増加と共にその構造が変化し、一分子あたりの吸着面積の計算にもとづいて、それが電極面への平行な吸着ではなくなっている事を明らかにすると共に、Gibbsの吸着式を用いて解析した結果にもとづいて、 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ の濃度を境としてその吸着層の構造に変化が生じる事を明らかにしている。

また、微分容量-電位曲線にあらわれる丘が $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ を境にして生ずる事、その微分容量の減少も電気毛管法による結果とよく一致する事などからビピリジンは低濃度においては全吸着電位領域において電極に平行に吸着しており、 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上になると、正の電位領域ではなお平行であるが、負の電位領域では電極に垂直に吸着する事を明らかにしている。

一方 $\text{Fe}(\text{bip})_3$ は低濃度では正電位領域の吸着は小さく、濃度が大きくなると吸着するようになり、特に負電位領域でより多く吸着するが、これは $\text{Fe}(\text{bip})_3$ が有機カチオンの性質をもっているからであるとしている。

なお以上の各種の観測にもとづいて、ビピリジンの吸着がLangmuirの吸着式に従わず Frumkin の吸着式に従うこと、然し $\text{Fe}(\text{dip})_3$ の吸着は Langmuir の吸着式に従うことを明らかにすると共にその理由を前者の吸着構造の変化によって説明している。

また参考論文のうち其1、其2は共同沈殿に関する研究であるが、其3、其4、其5、其6はいずれも電極界面への有機化合物の吸着に関する電気化学的研究であって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者は各種の電気化学的方法を用いて2, 2'-ビピリジンとその第一鉄錯体の水銀電極界面への吸着について検討し、種々新しい知見を得ると共にその構造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。