

【 54 】

氏 名	米 達 雄 よね くぼ たつ お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 222 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 42 年 11 月 24 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	Studies on Coprecipitation of Metal Ions with Aluminum Hydroxide (金属イオンの水酸化アルミニウムに対する共沈殿の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤永太郎 教 授 大杉治郎 教 授 重松恒信

論 文 内 容 の 要 旨

溶液中の微量金属成分の定量に際して、鉄あるいはアルミニウムの水酸化物のような絮状沈殿を用い、目的成分を分離、濃縮する前処理法としての共同沈殿法がしばしば利用される。共同沈殿法による目的元素の捕集は、溶液の pH、沈殿試薬の濃度、共存塩の影響などによって、その効果が著しく変化することが知られている。

申請者は、水酸化アルミニウムを担体とする不均一沈殿法による各種元素の共同沈殿を基礎的に検討し、分析化学的観点から考察している。

主論文第1部では、水酸化アルミニウムに対するニッケル(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)イオンの共沈率と pH の関係を比較考察し、中性およびややアルカリ性で最大値を示し、酸性およびアルカリ性側で急激な共沈率の減少を示すことを明らかにした。同時にアルミニウムのイオン半径と各金属イオンのイオン半径の値が近いほど共同沈殿しやすくなる傾向を見出した。

第2部では、銅(Ⅱ)イオンを対象元素として、共沈率 pH の関係を求めた結果、共沈率の急激な減少域において pH と $\log y/(1-y)$ の間に直線関係、すなわち、 $[\text{H}_3\text{O}^+]^x \cdot y/(1-y) = K$ 式に従うことを明らかにしている。[y: 共沈率, x, K; 実験条件によって定まる係数]。

さらに、第3部においてニッケル(Ⅱ)の共同沈殿を検討し、アンモニア水を用いて水酸化アルミニウムを沈殿させる場合と水酸化ナトリウムを用いる場合の共沈の差が、アンミン錯体の生成に起因するものであることを明らかにした。

第5部で、コバルト(Ⅱ)の共同沈殿作用がニッケル(Ⅱ)の共同沈殿作用と比較的よく類似していることを見出すとともに、塩化アンモニウム濃度の影響がかなり著しいことをコバルトアンミン錯体の生成と関係づけて考察している。

第6部では、亜鉛を取り扱い、前三元素とほぼ同様の結果を得ている。

第4部の鉄イオンの共同沈殿作用はニッケル(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)、銅(Ⅱ)などと異な

り、酸性側からアルカリ性側に溶液の pH を移しても、共沈率の減少が見られないことを明らかにした。これは、鉄の水酸化物が難溶性であり、アンミン錯体を形成しないという理由に帰している。

以上を総括すると、アルミニウム水酸化物による共同沈殿は、中性およびアルカリ性側で共同沈殿作用が最大であり、鉄以外の元素ではその両側において急激に減少し、アンミン錯体を生成するため、共存塩としての塩化アンモニウムの存在が影響することを明らかにし、さらに、イオン種の違いによる共同沈殿作用の差異が、イオン半径の相違によるものであることを明らかにした。

参考論文第1部は、硫化第二水銀沈殿に関する研究で、可及的に純度の高い沈殿を生成するための諸条件を検討している。第2部は福井市上水道源水および近郊河水の成分；カルシウム、マグネシウム、鉄、塩素、硫酸を分析して水質の差異を明らかにし、その理由を推定したものである。第3部は九頭竜川水系の化学的研究であって、その1では九頭竜本流の河水成分と pH の関係を求め、pH がカルシウム、マグネシウムと正の相関関係にあり、塩素および硫酸分と負の相関関係があることを認めている。また異常値を気象条件の影響として着目、考察を加えている。その2では、九頭竜川支流の化学的特性および共通の性質について考察、各支流河川の性状を化学的に分類している。その3では、九頭竜川本流の成分、pH、蒸発残渣を測定し、流程における変動状況を考察、九頭竜川の特質を化学的に明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

溶液中の微量金属成分の定量において、担体による共同沈殿作用を利用し、目的成分を濃縮あるいは分離することは分析化学における前処理法として主要な課題の一つとなっている。

主論文は、アルミニウムの水酸化物を担体として用い、ニッケル(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)、銅(Ⅱ)の亜鉛族および鉄(Ⅲ)の共同沈殿の挙動を考案する目的をもって、共沈率に影響を与える諸種の要因、たとえば、溶液の pH、試薬の種類および濃度の影響を詳細かつ基礎的に検討したものである。

はじめに、亜鉛族および鉄(Ⅲ)イオンのアルミニウム水酸化物に対する共沈率を比較検討し、共同沈殿の難易の差が、目的元素および担体のイオン半径の差によることを見出し、目的の金属のイオン半径がアルミニウムのイオン半径に近ければ近いほど混晶を生成し共同沈殿しやすいことを明らかにした。さらに、各金属イオンの共沈率におよぼす pH の影響を検討した結果、亜鉛族では一般に中性およびややアルカリ性側で最大値を示し、この領域の両側外で急激な減少が起こることが認められた。銅の場合、共沈率の急激な減少域において pH と $\log y/(1-y)$ の間に直線関係、すなわち、 $[\text{H}_3\text{O}^+]^x \cdot y/(1-y) = K$ 式に従うことを明らかにしている。

コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)の3元素では、水酸化ナトリウムを用いて不均一沈殿法による共同沈殿をおこなった結果、アンモニア水を用いた場合より広範囲な pH 領域で共同沈殿することを認め、分析化学的に効果的であることを明らかにした。これは、アンモニア水によってアンミン錯体が生成することによるものと考えた。共存する塩化アンモニウムは、亜鉛族、たとえば、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)、銅(Ⅱ)にいずれも著しい影響を与えることを明らかにしている。

鉄(Ⅲ)イオンの共同沈殿のみ特別で、中性近傍より共沈率が最大となり、アルカリ性領域になっても、その値が減少しないことを明らかにしたが、これは、アンミン錯体を形成せず、水酸物が難溶性であ

るためと推論している。

参考論文は5編あり、第1部は硫化第二水銀沈殿を定量的に生成させるための必要な条件を求めるために、酸濃度をかえ生成した硫化水銀沈殿の純度を基礎的に検討した論文であり、第2部は福井市上水道源水および近郊河水のカルシウム、マグネシウム、鉄、塩素、硫酸を定量し、各々の水質の差異を明らかにし、その理由を検討した論文である。第3部は九頭竜川水系の化学的研究で3編より成り、その1は九頭竜川下流の河水成分および pH の季節変化を求め、カルシウムおよびマグネシウム含有量と pH が正の相関関係にあり、塩素および硫酸とは負の相関関係にあることを見出した。しかも夏季および冬季における含有量の異常値が高温少雨の気候および季節風による多量の降雪と風送塩現象の影響との関連性についても考察されている。その2は、九頭竜川支流の化学的特性および共通の性質を比較検討したものであり、支流特有の性質を述べるとともに、その1と同様 pH 対カルシウムの間に正の相関関係があり、pH 対硫酸量または塩素量の間に負の相関関係が存在することを見出した。その3は本流の流程で pH および蒸発残渣を測定し、その変動状況を考察した。pH は支流の影響を強く受けることを見出すとともに、蒸発残渣が非常に少ないことから良好な水質であることを見出した。以上その1からその3の3編にわたって九頭竜川水系の水質を化学的に解明し得たといえることができる。

要するに、主論文、参考論文ともにそれぞれの分野の分析化学的研究として優れたものであって、その分野の学術の進歩に寄与するところが少なくない。

よって、申請者米窪達雄の論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。