

氏 名	岩 知 道 正 いわ ち どう ただし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 408 号
学位授与の日付	昭 和 47 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	Solvent Extraction of Alkali Metals (アルカリ金属の溶媒抽出)
論文調査委員	(主 査) 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

溶媒抽出は、その技術的容易さと迅速性ことから、物質分離に重要な役割を果たしてきた。分離の対象も共有結合性からイオン性化合物までの広範囲にわたっているが、最近イオン性化合物を対象とするイオン会合系抽出に興味もたれ、特に大きい陽イオンと大きい陰イオンの作るイオン対の抽出挙動の研究から、従来抽出困難とされていたイオン種も抽出可能となる場合が明らかにされつつある。水相中のアルカリ金属イオンも抽出困難なものの一つであったが、申請者はアルカリイオンの溶媒抽出試薬として具備すべき構造要件、および抽出平衡を解析して各種平衡定数と抽出率との関係を検討した。

主論文その 1 で、有機試薬として各種酸性基 $[-OH, -SH, -COOH, -SO_3H, >NH, \equiv CH, \equiv B$ (テトラフェニホウ素イオン)]をもつ芳香族化合物およびそれらのニトロまたはハロゲン置換体を、また無機試薬として多数の酸を選び、カリウムのニトロベンゼンへの抽出率を測定して抽出性の指標とした。その結果、テトラフェニルホウ素、ヘキサニトロジフェニルアミンおよびその類似化合物は非常に高い抽出性を示すが、ニトロおよびハロゲンの多置換フェノール類、カルボン酸およびスルホン酸の抽出性は低い。また無機試薬の抽出性は極めて低く、過マンガン酸、過塩素酸および過ヨウ素酸が僅かに抽出性を示す程度であることを知った。これらの実験結果に基づき、抽出イオン対の解離、会合の点から考察し、イオン対の生成におよぼすイオンの大きさ、その構造、電荷分散、および置換基の誘起効果と抽出性との関係を検討、結論として、かさばった大きい、電荷が分散し易い、しかも隣接位に電子吸引性基をもった化合物が、アルカリイオンの抽出に望ましい試薬であるとしている。

主論文その 2、その 3 では、ピクリン酸、ヘキサニトロジフェニルアミンおよびその類似化合物を用いて、抽出平衡の検討からイオン対の水相および有機相中での解離、会合と抽出性との関連について考察している。申請者の考え方の特徴は、有機相ではイオン対が解離していること、および水相中でのイオン対の生成を認めてその会合定数の値を求める方法を導入したことであって、従来の、イオン対は水相中では完全に解離しており、有機相では非解離種のみであるとする取扱い方を変えたことにある。有機相および

水相中のイオンの会合定数、分配定数など抽出平衡をもとに実験結果を検討、申請者の抽出平衡の取扱いが妥当であることを示すと共に、アルカリ金属の抽出には水相でよく会合し、有機相中ではよく解離するようなイオン対を与える試薬が適していることを明らかにしている。

参考論文13編はアルカリ金属およびアルカリ土類金属に対する有機試薬の分析化学的研究であり、アルカリの溶媒抽出分離、抽出イオン対の会合定数の測定など主論文の先駆的研究の他、試薬の合成、分析への応用などの研究である。

論文審査の結果の要旨

分析化学的、放射化学的分離方法の一つとして、溶媒抽出が広く用いられてきた。溶媒抽出には共有結合性のものからイオン性のものまであり、イオン性物質を抽出対象としたイオン会合系抽出、特に大きい陽イオンと大きい陰イオンのつくるイオン会合体（イオン対）の溶媒抽出挙動に興味深いものがある。申請者は従来その高いイオン性のために抽出困難なものの一つであったアルカリ金属の溶媒抽出に適した抽出試薬の具備すべき構造要件について考察し、また抽出平衡の解析から、各種平衡定数と抽出率との関係について検討した。

すなわち、主論文その1において、各種酸性基をもつ芳香族化合物およびそれらのニトロあるいはハロゲン置換体、および無機酸など極めて多数の化合物を試薬として、カリウムイオンをニトロベンゼン抽出して、抽出性の大きい試薬を求めた。その結果、テトラフェニルホウ素、ヘキサニトロジフェニルアミンおよびその類似化合物は高い抽出率を示すが、ニトロおよびハロゲンの多置換フェノール、カルボン酸およびスルホン酸類は抽出性は低い。また無機酸では過マンガン酸、過ヨウ素酸が僅かに抽出性を示すに過ぎないことを知った。

この結果に基づき、抽出イオン会合体の生成に影響する因子として、(1)イオンの大きさ、(2)陰イオンとしての構造、(3)電荷分布、(4)電子吸引性置換基の誘導効果について検討、考察し、結論としてアルカリの溶媒抽出に望ましい試薬としては、大きい（かさばった）、電荷の分散し易い、しかも隣接位に電子吸引性の基をもった化合物が適したものであることを明らかにしている。

ついで、主論文その2、その3において、申請者は、有機相中ではイオン対が解離していることおよび水相中ではイオン対が生成することを考え、イオン対の会合定数の値を求める方法を導入して、新しい見地から抽出平衡を取扱った。ピクリン酸、ヘキサニトロジフェニルアミンおよびその類似化合物を試薬として抽出平衡を検討、申請者の考えの妥当なことおよびアルカリ金属の溶媒抽出には、水相中ではよく会合し、有機相中ではよく解離するようなイオン対を与える試薬が適したものであることを明らかにしている。

参考論文13編は、いずれもアルカリおよびアルカリ土類金属に対する有機試薬の分析化学的研究であって、多くの興味ある重要な知見を与えている。

要するに申請者岩知道正はアルカリの溶媒抽出、イオン会合系抽出につき多くの興味ある重要な知見を加え、この領域の研究の発展に寄与するところが大きい。また主論文および参考論文を通じて、申請者が分析化学および放射化学に豊富な知識と研究能力を有す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。