

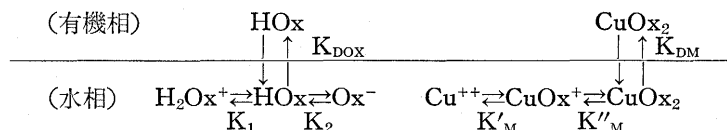
氏 名	佐 竹 正 忠 さ たけ まさ ただ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 429 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 48 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Spectrophotometric Determination of Metals by Solvent Extraction with Naphthalene (ナフタリンによる金属の抽出分光光度分析法の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 重松恒信 教 授 波多野博行

論 文 内 容 の 要 旨

溶媒抽出分光光度法という方法は微量金属の分析法として優れている為に、従来数多く研究されると共に、現在も広い応用分野をもっている。たとえば、各種の金属イオンの微量の水溶液を分析する場合、これに8ヒドロオキシキノリン（オキシソと略記）を加えてそれらの金属キレートを生成させ、それをクロロホルムやベンゼンのような有機溶媒に抽出すると共に生成する着色溶液の吸光度を測定して定量を行なうのである。しかしこのような常法では金属キレートの有機溶媒への分配率が低かったり、両相間の分離がわるかったり、あるいは分離操作がめんどうであったりする事がしばしばあった。

申請者は、オキシソ・キレートの抽出に、適当な融点をもつ有機化合物すなわち、常温では固体であるが、湯浴温度では液体となるような物質、たとえばナフタリン (m. p. 80.1°C)、ピフェニル (70.5°C) などを溶媒として用いることによって上記の欠点を補う優れた分離分析法を開発したものである。すなわち、金属のオキシソ・キレートの水溶液に固体ナフタリンを加えたのち、その融点以上に加温し、振とうしてキレートをナフタリン中に抽出し、そのまま室温まで放冷させ再び得られた固状ナフタリンをとり出して適当な有機溶媒に溶解して吸光光度法によって金属を定量するのである。

申請者は主論文第1部において銅イオンの定量を試みたところ常法のクロロホルム抽出法と同様の精度が得られ、主論文第2部で亜鉛、主論文第3部でマグネシウムの抽出を検討したところ、クロロホルム抽出の場合と異なり、定量的抽出が可能であるという優れた結果が得られている。ついで主論文第4部では、銅オキシソ・キレートの抽出挙動を基礎的に検討しているが、その場合オキシソおよび銅オキシソ錯体の分配平衡を図のように考えると、



オキシソの分配比 D_{ox} は次式であらわされ、

$$D_{ox} = \frac{[HOx]_0}{[H_2Ox^+]_w + [HOx]_w + [Ox^-]_w} = \frac{K_{Dox}}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}}$$

銅オキシソ・キレートの分配比 D_M は次式のようになる。

$$D_M = \frac{[CuOx_2]_0}{[Cu^{++}]_w + [CuOx^+]_w + [CuOx_2]_w}$$

この D_M は十分アルカリ性では K_{DM} に、また、十分酸性では

$$\frac{K_{DM} \cdot K'_M \cdot K''_M \cdot K_2^2 \left\{ \frac{[HOx]_0}{[H^+]} \right\}^2}{K_{Dox}}$$

その中間では

$$\frac{K_{MD} \cdot K_M \cdot K_2 \left\{ \frac{[HOx]_0}{[H^+]} \right\}}{K_{Dox}}$$

となる。従って、これらの関係を用いて、 20°C および 90°C におけるオキシソの酸解離定数 K_1 , K_2 , 銅オキシソ・キレートの逐次生成定数 K'_M , K''_M を求めることができる。申請者は上記の推論にもとづいて上記の定数を求めると共に、その結果によって銅イソの本法による抽出の機構を論じている。

参考論文11編も分析化学的形研究である。殊に、その7から11までは同様、固体溶媒による抽出とその分析化学的応用に関する研究であって主論文の研究と密接な関係にある。

論文審査の結果の要旨

微量金属成分を有機試薬のキレートとしたのち、有機溶媒に抽出して分光光度分析法を適用する研究は数多く行なわれ、その結果は広く実用されている。しかしベンゼンやクロロホルムのような常温において液体である溶媒では、金属キレートの有機溶媒への分配比が低かったり、両相間の界面の分離がわるかったり、あるいは分離操作がめんどうであったりすることがしばしばある。

申請者 佐竹正忠は金属イソの水溶液に8ヒドロオキシキノリン（オキシソと略記）をキレート剤として添加した後、常温では固体であるが湯浴温度では液体となるナフタリンを溶媒として用いる新しい抽出分離分析法を開発し、各種の金属の微量分析に応用すると共に、この抽出平衡を利用して 90°C におけるオキシソおよび銅オキシソキレートの化学的性質を明らかにしている。

すなわち、主論文第1部においては、銅イソの水溶液に、キレート試薬であるオキシソ溶液と、溶媒である固体のナフタリンの一定量を加えて湯浴上で加温、攪拌、放冷したのち、定量的に銅を抽出して固化したナフタリン相をとり出してベンゼンに溶解し、 420nm に生じる銅オキシソの吸収極大波長における吸光度を測定して、微量の銅を定量する方法を確立している。

主論文第2部においては、亜鉛イソについて同様の抽出を行なう為の基礎条件を検討したのち、亜鉛オキシソ・キレートのナフタリン抽出体をエチルアルコールに溶解し、 385nm における極大吸収の吸光度によって微量の亜鉛を定量する方法を確立している。亜鉛オキシソ・キレートはクロロホルム、ベンゼンなどの有機溶媒に抽出されないがナフタリンにはよく抽出され、しかもこのキレートがエチルアルコールに溶解することを見出すなど重要な知見を得ている。

主論文第3部においては、マグネシウム・イオンについて同様の抽出を行なう為の基礎条件を検討し、ナフタリン抽出体をメチルアルコールに溶解して、その溶液の極大吸収波長である 375nm において測定する方法を確立している。マグネシウム・オキシソ・キレートもクロロホルムのような普通の抽出溶媒には溶けない為、本法は有用である。

主論文第4部においては、20°C におけるクロロホルム—水間の、また 90°C におけるナフタリン—水間のそれぞれの場合について試薬であるオキシソと、生成した銅オキシソ・キレートの、分配平衡を精細に検討解析し、20°C におけるオキシソの酸解離定数、キレートの逐次生成定数などを求めて従来の測定値と比較すると共に、同じ方法を用いて巧みに 90°C におけるそれらの値を求めている。すなわち、20°C におけるオキシソの pK_1 , pK_2 はそれぞれ 4.92, 10.04 であって、Nasanen らの値 (4.91, 9.81) とよく一致し、銅オキシソ・キレートについて測定した第一次生成定数 5.4×10^{12} , 第二次生成定数 1.7×10^{12} も Albert の求めた値 1.6×10^{12} , 1.6×10^{11} と比較的よく一致する。なお、90°C におけるオキシソの pK_1 , pK_2 は夫々、3.30, 9.94, 銅オキシソの逐次生成定数は、夫々、 4.5×10^{11} , 1.2×10^9 であって、何れも申請者がこの方法によって初めて測定した値である。なお、分配比の測定にもとづく、これらデータの集積によって、銅イオンの本法による抽出分析法の基礎的な解釈が行なわれたという事ができる。

また、参考論文11編も、いずれも分析化学に関する研究であるが、特にその7~11は、主論文と同様、常温において固体である溶媒を用いる抽出分析法に関する研究であって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者佐竹正忠はナフタリンを溶媒として用い、オキシソなどのキレート剤を試薬として、従来微量抽出の困難であった亜鉛、マグネシウムなどを簡単かつ精確に分離分析する新しい分解法を開発すると共に、銅オキシソの抽出を例にとってその抽出機構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。