

氏 名	岸 田 光 正
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 1 年 3 月 2 5 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻名称	東北大学大学院工学研究科 金属材料工学専攻（博士課程）
学 位 論 文 題 目	塩酸水溶液中の遷移族金属錯イオンの配位状態に ついて
指 導 教 官	東北大学教授 井垣 謙三
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 末高 洽 東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 白石 裕

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

塩酸水溶液中の遷移族金属錯反応におよぼす温度の影響を定量的に理解することと、分離精製に対する温度因子の応用の可能性を検討することを研究目的とする。

液体クロマトグラフィーのうち、電気泳動法やイオン交換クロマトグラフィー等による無機イオンの相互分離については錯イオンの配位状態変化を応用することによって分離効果が増大すると言われており、従来室温下で配位子イオン濃度を制御して配位状態を制御する方法が行なわれている。しかしながら、この方法では分離系を配位子イオン濃度の異なる溶液で置換しなければならず分離操作を複雑にしたり曖昧な要素を系内に持込むことになり多量な試料を取扱う際には必ずしも最善の方法ではないものと考えられる。このため配位子イオン濃度は一定に保ち、他の

方法によって配位状態を制御可能であれば上記の欠点を取り除くことが可能な上に従来の方法と組合せることによって、より自由度の高い分離を行ない得る可能性があるものと考えた。

錯イオンの配位状態を制御する方法としては系の濃度を変える方法の他に温度、圧力等を変える方法が考えられる。そこで本研究では無機イオンに関してまだ十分開拓されていない、分離系の温度を変えることによる方法について検討した。

一方、溶液内錯体に関する研究については、多くの場合未だに平衡定数の確定値と目されるもの一つ見出されていないのが現状である。この事実は溶液内錯体研究に関して従来と同様の方法を繰り返していたのでは進歩を期待されないことを思わせるものである。

電気泳動法による溶液内錯体の研究はまだあまり行なわれていないが、錯イオンゾーンの電場下での泳動速度と錯イオンの平均電荷とが密接に関連していることから、温度、溶媒濃度等を変化させて電気泳動挙動を追究することによって錯イオンの挙動を推定できるものと考えられる。

従来の電気泳動法による研究は炉紙を支持体とする室温下のものが主であったが、酸性溶媒中の金属錯イオンの性質を調べるにはシリカゲルを支持体とすることが有効であり、温度の影響を調べるには更にカラム法が有効であるものと考えられる。

そこで本研究では上としてシリカゲルを支持体とするカラム電気泳動法によって塩酸水溶液中の遷移族金属イオンCo(II)、Cu(II)、Fe(III)、Ni(II)等におよぼす温度の影響を定量的に理解することに努めた。

第2章 塩酸水溶液中のCo(II)、Cu(II)、Fe(III)、Ni(II)イオンの泳動ゾーンにおよぼす温度および塩酸濃度の影響

本研究では1～10Nの塩酸水溶液について調べているが、このような比較的高濃度の塩酸水溶液中でシリカゲルを支持体とした時には泳動錯イオンと支持体との相互作用が小さく、錯イオンはガウス型分布を保ちつつ泳動し、ゾーンの中心の移動速度はほとんど濃度拡散の影響を受けず電場に起因する速度となっていることが推定される。事実、ゾーンの中心の移動速度 V_c と電圧 E あるいは電流 I との間の関係を調べると、 $V_c \propto E$ 、 $V_c \propto I$ の関係がほぼ成立しており、このことを裏付けている。また上記の関係は3～82°Cの種々の温度において成立しているため、室温以外の温度についても室温における全く同様の推論が電気泳動挙動の解析から可能なことが理解された。

次に一定電圧下におけるゾーンの中心の移動速度におよぼす温度および塩酸濃度の影響を調べたところ、Co(II)ゾーンは3～82°Cの温度域で塩酸濃度が充分高い時あるいは充分低い時には温度の上昇とともに移動速度は単調な増加を示すのみであるが、中間濃度域たる5.8～8.2Nでは泳動極性が温度の上昇とともにカソード方向からアノード方向へ反転する現象が観察された。

Fig1に3～82°Cまでの種々の温度におけるCo(II)ゾーンの移動速度におよぼす塩酸濃度の影響を示す。同様の泳動極性の反転現象は3～82°Cの温度域でCu(II)では4.0～5.2N, Fe(III)では5.2～7.0Nの塩酸濃度域で観察された。これに対してNi(II)は温度の上昇に伴ってカソード方向への移動速度を増加させるのみで極性の反転現象は観察されない。

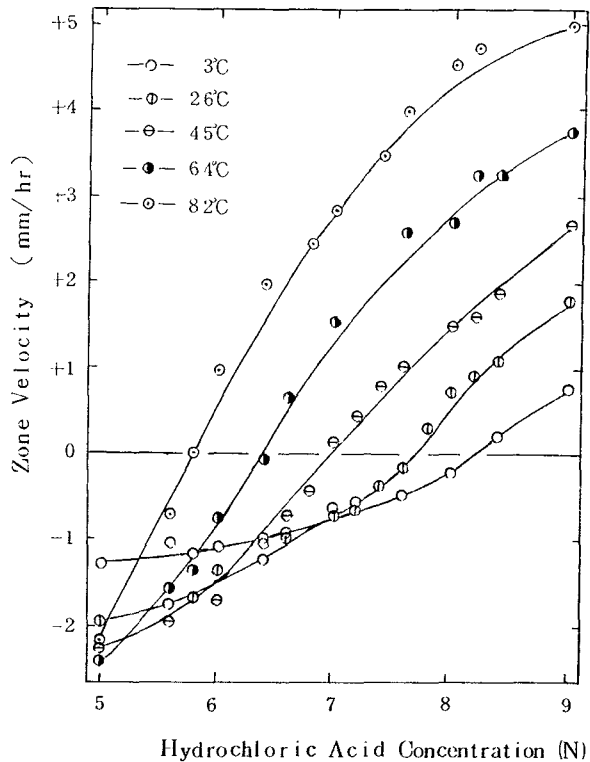


Fig 1 Co(II)ゾーンの移動速度と塩酸濃度との関係

第3章 加熱による泳動ゾーンの反転現象に対する分光学的考察

塩酸水溶液中のCo(II)錯イオンを例に採って調べた。

加熱によって泳動ゾーンの極性が反転する塩酸濃度域内の濃度のCo(II)塩酸水溶液では正電荷の6配位錯イオン($\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$)と0または負電荷の4配位錯イオン($\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, CoCl_4^{2-})が混在しており、極性反転温度以上の加熱によって6配位錯イオン濃度の減少傾向と4配位錯イオン濃度の著しい増加が可視、紫外域の吸収スペクトルから推定された。このことは、この塩酸濃度域において見られるCo(II)泳動ゾーン極性の加熱による反転挙動および引続いて生ずる移動速度のアノード方向への著しい増加傾向を定性的に正しく説明するものとなっている。一方、温度の上昇によって移動速度の絶対値が単調な増加を示すのみの1Nおよび10N塩酸水溶液では各々水和イオン $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ および CoCl_4^{2-} が優勢に存在していることが推定されるが、これらに特有な吸収ピークの温度による影響は小さく、加熱によって配位状態変化が著しくは生じないことが推定され泳動速度の単調な増加傾向と定性的に対応した。

第4章 塩酸水溶液中のCo(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II)錯イオンの平均電荷の塩酸濃度および温度依存性

第2章において3～82°Cの温度域での電気泳動挙動が推定されたので、Stokesの法則が成立するとして1～10N塩酸水溶液中の各金属錯イオンの平均電荷 \bar{Z} を推定したところ、室温においては塩酸濃度の増加とともにCo(II)およびCu(II)錯イオンはおおむね+2価から-2価まで、Fe(III)錯イオンは+1価から-1価まで、Ni(II)錯イオンは+2価から+0.5価まで変化することが推定された。Fig 2に3～82°Cまでの種々の温度におけるCo(II)錯イオンの平均電荷 \bar{Z} と塩酸濃度との関係を示す。温度の影響に

関する一般的傾向としては加熱によってCo(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II)いずれの錯イオンも平均電荷が減少し、水分子に換ってCl⁻イオンが配位する反応が促進されることが推定された。Co(II)錯イオンは1Nおよび10N塩酸水溶液中で温度に関して安定であり、 \bar{Z} の値はおおむね+2および-2に近い値を保持する。中間塩酸濃度域で温度の影響は著しい。Cu(II)錯イオンの \bar{Z} は低濃度(1N)の塩酸水溶液中でも温度の影響を受け一定とはならず加熱による減少が認められるが、高濃度(10N)域で

は比較的安定で-2に近い値を保持する。室温の低濃度(1N)塩酸水溶液中で生ずる最低次錯イオンについては従来+1価説(CuCl⁺)および+2価説(Cu²⁺)があり定説はないが、本実験結果では+2価説を支持するものとなっている。Fe(III)錯イオンの \bar{Z} は高塩酸濃度(10N)域でも温度の影響を受け一定とはならず加熱による減少が認められる。また室温の低濃度(1N)塩酸水溶液中で+2価錯イオン(FeCl²⁺)が優勢に存在するとの説もあるが本実験結果からは+1価錯イオン(FeCl₂⁺)が優勢に存在することが推定された。Ni(II)錯イオンに関しては濃厚塩酸水溶液中で生成され得る最高次錯イオンについては従来+1価説(NiCl⁺)が有力ではあるものの定説はないが、本実験結果からは0価錯イオン(NiCl₂)の出現が推定された。

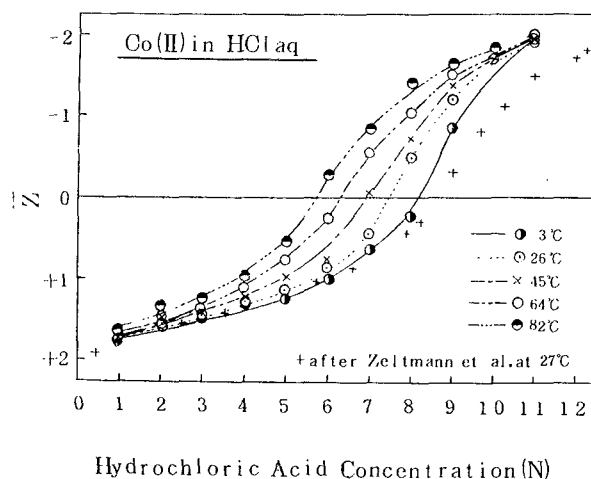


Fig 2 3～82°Cの塩酸水溶液中のCo(II)錯イオンの平均電荷 \bar{Z} と塩酸濃度との関係

第5章 平衡定数，エンタルピー変化，エントロピー変化，自由エネルギー変化等の温度依存性

泳動中の金属錯イオンゾーンの移動速度 V_c と金属錯イオンの平均電荷 \bar{Z} とが Stokes の法則を介して密接に関連していることによって種々の \bar{Z} に対応する塩酸活量が推定可能なこと， V が各錯イオンの重み付の平均として与えられること，および Jokl や Preetz 等の経験則による $V \propto (\sqrt{W})^{-1}$ なる関係（ただし W は錯イオンの分子量。）等からゾーンを構成する金属錯イオンの配位子交換反応定数が電気泳動的に推定可能となる。この際，逐次反応定数間の差が小さい場合には反応が並進して生じ逐次反応定数を個々に直接求めることは困難となる。そこで本研究では逐次反応定数を個々に直接求めることを避け，相隣る反応を合成した反応の平衡定数 $K_1 \times K_2, K_2 \times K_3, K_3 \times K_4$ 等（反応が4段に生じていると仮定している。）を推定することによって精度を高めようとした。これから例えば K_1 の値が妥当に推定されれば， $K_1 \sim K_4$ までの逐次反応定数がかなりの妥当性をもって推定される。

前章で $3 \sim 82^\circ\text{C}$ ， $1 \sim 10\text{N}$ 塩酸水溶液中の Co(II) ， Cu(II) ， Fe(III) ， Ni(II) 錯イオンの \bar{Z} の値が明らかにされているので，上記の着想の下にこれらの錯イオンに関する $3 \sim 82^\circ\text{C}$ の温度における種々の反応の平衡定数を推定した。得られた平衡定数の温度依存性から反応の ΔH ， ΔS ， ΔG 等の温度依存性を推定した。 ΔH の値はことごとく正の値を示しており，系内で生ずる錯形成反応の多くが吸熱反応であり，加熱によって高次クロロ錯イオン形成側に反応が促進されることが理解された。

第6章 焦点クロマトグラフィーへの応用

泳動ゾーンの極性が加熱によって反転する Co(II) ， Cu(II) ， Fe(III) 錯イオンゾーンについて温度勾配下の焦点クロマトグラフィーを試みたところ，外部温度を調節することによって泳動方向および速度を制御可能なこと，加熱によって泳動極性が反転する塩酸濃度を選びカラムのカソード側を反転温度よりも高温度，アノード側を反転温度よりも低温度として泳動を行なうと，Fig 3 に示すように温度勾配部に長時間安定な収束ゾーンが構成され比較的小型の装置で mg オーダーの収束化が期待されること，温度勾配の影響はかなり広範囲に分布したイオンについてもおよぶこと，温度勾配を小さくするためには塩酸濃度を高める必要があり，塩酸濃度を下げるためには温度勾配を大きくする必要のあること，塩酸濃度は低い方が良好な収束化が得られること，高温側（カソード側）の温度の選択が重要なこと，および混合溶液において条件を適切に選べば温度勾配の影響を特定イオンに対してのみ，およぼすことが可能なこと等を示した。本法を有効に応用するには溶液抵抗を含めた支持体抵抗を高め単位距離当りの印加電圧を大とすることが重要である。

以上から、温度因子が従来の錯形成反応を応用して分離効果を高める分離法に対して、有効に
 応用され得ることが予測された。

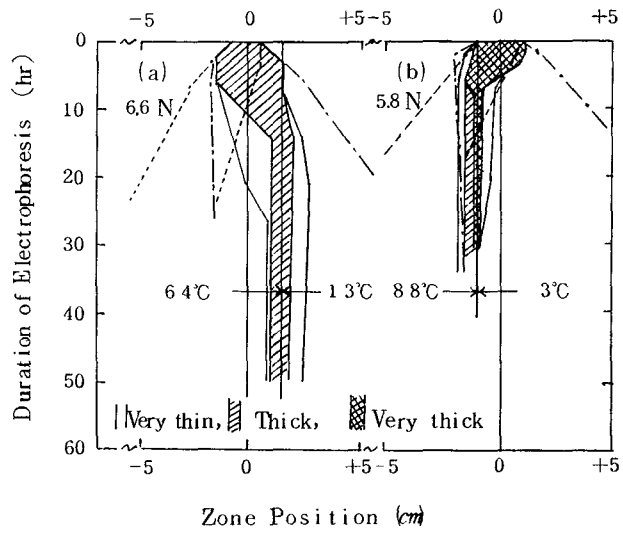


Fig 3 泳動中の Co(II)ゾーンにおよぼす温度勾配の
 影響。点線は一定温度(a)13°C, (b)3°Cで泳動、
 一点鎖線は(a)6.4°C, (b)8.8°Cで泳動。

第 7 章 総 括

第 2 章～第 6 章において得られた本研究結果の総括がなされた。

審査結果の要旨

液体クロマトグラフィーによる無機イオンの相互分離においては、錯配位状態の変化を応用して分離効果を上げている例が多いが、配位子イオン濃度を変えることによって、これを実施しているのが通例である。本論文は、これまであまり注目されていなかった、分離系の温度を変えることによって、錯配位状態を制御する方法について、電気泳動法を用いて詳細に検討し、塩酸水溶液中の遷移族金属錯イオンの挙動の追及を行い、温度勾配の下での焦点クロマトグラフィーの展開までを行ったもので、全編7章よりなっている。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的とを明らかにしている。

第2章では、Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II)クロロ錯イオンについて、静電場の下での泳動ゾーンの移動速度におよぼす塩酸濃度および温度の影響を検討した結果について述べている。温度上昇にともなって、移動方向を反転する塩酸濃度範囲のあることを明らかにしているが、これはその後の展開の基礎となった重要な知見である。

第3章は、Co(II)錯イオンを例にとり、分光測定により、泳動ゾーンの極性反転現象を考察したもので、平均電荷が正の6配位錯イオンと、それが負または零の4配位錯イオンと混在の状況が、温度上昇によって変化し、高温側では4配位錯イオン濃度の増すことを、それぞれに特有な吸収ピークの変化から推論し、泳動ゾーンの極性変化と対応していることを示している。

第4章では、Stokesの法則を用いて、泳動ゾーンの移動速度と媒体の粘度とから、錯イオンの平均電荷の推定を行い得ることを示し、塩酸濃度および温度の変化にともなう平均電荷の様相を明らかにしている。

第5章では、各温度における平均電荷と塩酸濃度との関係が得られれば、ゾーンの移動速度と分子量との間の経験的な関係を用いて、各種錯イオンの逐次形成反応の平衡常数、エンタルピー変化、エントロピー変化、自由エネルギー変化を、電気泳動挙動から推定できることを示し、その結果はクロロ錯配位状態の温度による変化と良く対応している。

第6章は焦点クロマトグラフィーへの応用について述べたもので、泳動ゾーンの極性反転現象を利用し、カラムのカソード側を反転温度により高温側に、アノード側をそれより低温度として泳動を行うと、温度勾配部に安定な収束ゾーンを形成できることを示し、他の金属イオンとの分離に有効に應用できるものであることを明らかにしている。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は、温度による錯配位状態の変化を、電気泳動法を用いて研究し、温度勾配焦点クロマトグラフィーへの応用までの展開を行ったもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。