



TITLE:

Polarographic and Voltammetric Studies of
Diphenylthiocarbazon and its Chelates with
Mercury and Copper in the Ternary Solvent
Mixture(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yamashita, Kazuo

CITATION:

Yamashita, Kazuo. Polarographic and Voltammetric Studies of Diphenylthiocarbazon and its Chelates with Mercury and Copper in the Ternary Solvent Mixture. 京都大学, 1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212257>

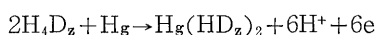
RIGHT:

氏名	山下和男
	やま した かず お
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第120号
学位授与の日付	昭和42年5月23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	Polarographic and Voltammetric Studies of Diphenylthiocarbazone and its Chelates with Mercury and Copper in the Ternary Solvent Mixture (三元溶媒中でのジフェニルチオカルバゾンおよびその水銀(II)キレート、銅(II)キレートのボルタンメトリーおよびポーラログラフ的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 藤永太一郎 教授 波多野博行 教授 重松恒信

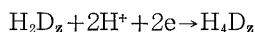
論文内容の要旨

本研究における三元溶媒とは、体積比でクロロホルム：水：メチルセロソルブ＝5：4：11の均質溶液を意味している。申請者は水溶液中で生成させた金属キレートを、常法に従ってクロロホルム抽出したのち、これに直接支持電解質水溶液とメチルセロソルブを上記の比率で加え、全体を均質としたのちこの混合三元溶媒中でポーラログラフ分析を行なう意図をもって本研究を行なったものである。

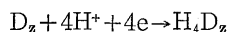
すなわち主論文においては先ずジフェニルチオカルバジド (H_4D_z と略記) をとり上げ、醋酸塩を支持電解質として含む三元溶媒中でのその直流ポーラログラフ的挙動を検討している。その結果、 H_4D_z は次式に従って電解酸化されること、



しかし生成するジフェニルチオカルバゾン水銀キレート ($H_g(HD_z)_2$ と略記) は電極に吸着し、後続反応を阻害するために $-0.32V$ (対SCE) と $-0.18V$ との2段波を生じるものであることを明らかにしている。ついで H_4D_z 溶液を空気酸化すると新しく $-0.32V$ と $-0.41V$ に還元波が現れることから、この第1波は次式の電極反応に従い、

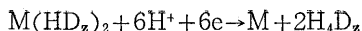


第2波は更に高次の酸化体であるジフェニルチオカルボジアゾン (D_z と略記) の還元に基づく次の反応であるとしている。



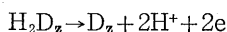
次にジフェニルチオカルバゾン水銀キレート $H_g(HD_z)_2$ と同銅キレート $Cu(HD_z)_2$ のポーラログラフイーについて研究している。その結果、 $H_g(HD_z)_2$ は $-0.32V$ 、 $Cu(HD_z)_2$ は $-0.41V$ に夫々金属への還元波が生じることを観察しているが、それらの波の温度係数、波高と濃度との比例性、波高と水銀圧との関係などを解析して、両波とも次式に従う、拡散電流であることを明らかにしている。

すなわち、



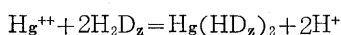
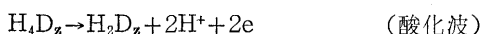
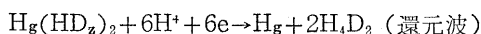
である、然し申請者は更らに定電位における電流時間曲線の解析を行ない、通常の拡散電流であれば電流の大きさが滴下時間の \sqrt{t} に比例するべきところ、この場合 \sqrt{t} に比例して増加しないのみか、その途中で電流減少がみられることを明らかにしており、他方交流ポーラログラフによると直流波に対応する交流波の他により正電位に新たに吸着に基づくテンサメトリー波が現われることも見出している。これらの観測結果から申請者は電極反応が単に上記の機構に基づく還元のみには止まらず、 $M(HD_z)_2$ が一定電位領域において吸着されること、また電極反応生成物である H_4D_z もまた表面活性であって、電解の進行に伴って生成する吸着層が反応の進行を阻害することを明らかにしている。

以上はいずれも滴下水銀電極についての結果であるが、更にグラッシー・カーボン電極を用いて同様の検討を行ない、この場合は水銀の酸化溶出が考えられぬことより次式の陽極酸化がおこることを明らかにしている。



また $H_g(HD_z)_2$ についてグラッシー・カーボン電極における電極反応を検討するためにサイクリック・ボルタンメトリーによって観測を行ない、 $-0.58V$ に一つの還元波、 $+0.1V$ と $+0.43V$ に二つの酸化波が現われることから、その電極反応を次のようなものとした。

すなわち、



以上のように申請者はジフェニルチオカルバゾンおよびその水銀ならびに銅とのキレートについて、滴下水銀電極ならびにグラッシー・カーボン電極における電極反応を解釈するにあたって酸化還元の過程以外に電極表面における酸化体や還元体の吸着過程を併せて考慮しなければならないことを明らかにし、また三元溶媒を用いる上記金属などの溶媒抽出ポーラログラフ分析法にジフェニルチオカルバゾンが十分適用しうることを述べている。

参考論文5編はいずれもジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (NaDDTCと略記) をキレート試薬とするポーラログラフ的研究であって、其1は銅を $Cu(DDTC)_2$ の形のキレートとして有機層に抽出した後水銀イオンと置換させて水層にもどす逆抽出分析法の基礎研究であり、其2および其3は同じく有機層にある $Cu(DDTC)_2$ にメチルセロソルブと支持電解質を加え、均一相として行なう三元溶媒法の研究であって本法によって純食塩中の痕跡量の鉛を定量している。其4は三元溶媒中における $H_g(DDTC)_2$ の吸着を含む電極反応機構の研究であり、其5ではこの現象を利用して $5 \times 10^{-8}M$ 濃度の微量の水銀イオンを定量したものであって、新しい機構のカソーディック・ストリッピング法を提出したものであるといえることができる。

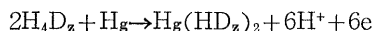
論文審査の結果の要旨

有機溶媒を用いて水溶液中に生成させた金属キレートを抽出分離する方法は、極微量成分の濃縮に極め

て有利な手段として注目されている。然しこれを電気化学的に定量しようとするれば、改めて水溶液のような電導性の溶媒に移すために各種の困難があった。

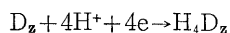
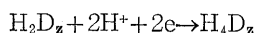
申請者はこの困難を解決するために三元溶媒の使用を考えたものであって、例えば分離を終えた試料のクロロホルム溶液に直接支持電解質水溶液と混和剤であるメチルセロソルブを体積比で5:4:11になるように加え、均質溶液としたのち直ちにポーラログラフ分析に供試するのである。この際、この三元溶媒中における金属キレートおよびキレート試薬の挙動は、電気化学的に極めて興味があるばかりでなく、分析化学的にも重要である。

主論文において申請者はキレート試薬としてジフェニルチオカルバゾン (H_2D_z) をとり上げ、その水銀(II)と銅(II)のキレートについて上記三元溶媒中の挙動を基礎的に検討したものである。 H_2D_z は古くから多くの金属イオンとクロロホルム可溶性のキレートを生成する優れた試薬として知られているが、その電極反応については殆んど研究されていなかったものである。申請者はこれらの電極反応を明らかにする目的をもって先ずその還元体であるジフェニルチオカルバジッド (H_4D_z) を用いて電解酸化のポーラログラフ的研究を行ない、その反応は醋酸酸性三元溶媒中において次式のようなものであることを示した。

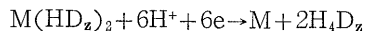


この際生成する $H_g(HD_z)_2$ なるキレートは表面活性であって、後続反応を阻害するために陽極波は二つに分かれることをみている。

次に H_4D_z を空気酸化したのち電解還元のパラログラフ的研究を行ない、次式に示す2段の反応がおこることを明らかにした。

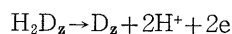


また水銀(II)や銅(II)のキレートのポーラログラフ的研究の結果では、いずれも同じ三元溶媒中において次式に示すような還元が行なわれることを明らかにしている。

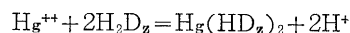
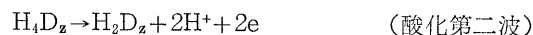
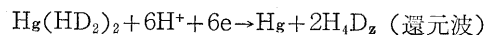


なお又交流ポーラログラフと定電位における電流時間曲線の観測にもとづいて、これら金属キレートは表面活性であってテンサメトリー波を生じること、生成した H_4D_z も電極表面に吸着して電極反応を阻害することを見出した。

申請者はまたグラッシー・カーボン電極における電極反応の比較検討を行ない、 H_2D_z の陽極酸化は次式に従うこと



金属キレート $M(HD_z)_2$ のサイクリックな電解酸化還元は次の反応機構によることも明らかにした。



なお又申請者の参考論文もすべて金属キレートの溶媒抽出ないし三元溶媒ポーラログラフに関する研

究であっていずれも貴重な知見を得ている。

要するに申請者山下和男は金属キレートの溶媒抽出ポーラログラフ分析において、三元溶媒中におけるその挙動を明らかにしたものであって、微量分析ならびに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。