

## 理學博士柴田雄次君ノ金屬錯鹽ノ分光化學的研究ニ對スル

## 授賞審査要旨

近世無機化學ノ異常ナル發展ハ主トシテ金屬錯鹽ノ研究ニヨルハ周知ノ事ニシテ、柴田君ハ此ノ方面ニ分光化學的方法ヲ應用シテ優秀ナル效績ヲ舉ゲラレタリ。茲ニ掲ゲシ題目ハ同君ガ大正四年以來約十年間ニ互リテ發表セラレシ論文十六著書一種ノ内容ヲ綜合シテ名ケタルモノナルガ、此ノ論文著書ハ何等地方的特殊ノ材料ニヨリタルモノニ非ズ、堂々トシテ世ノ學界ニ立チ秩序アル努力ノ結果ナリ。

錯鹽トハ普通ノ原子價ニ屬スル化合物トハ異ナリ所謂配位(Coordination)ヲナセル複雑ナル物質ニシテ、其ノ種類甚多數ナルト同時ニ、各原子間ノ結合ノ狀態ヲ明ニスルコト最困難ナリ。柴田君ハ先ヅ多數ノ有色及無色ノ錯鹽ニツキ可視部ヨリ莖外部ニ互リテ吸收「スペクトル」ヲ觀測シ以テ實驗上ノ基礎ヲ定メタリ。其ノ實驗ニ係ル「コバルト」錯鹽三十七種、「ニッケル」錯鹽十二種、「クロム」錯鹽十九種、銅錯鹽十七種、其他ノモノ二十九種ニシテ合計百十四種ニ上レリ。此等ノ實驗結果ヲ比較綜合シテ得タル結論中主要ナルモノヲ舉グレバ順次下ノ如シ。

錯鹽ガ特種ノ光學的吸收ヲ示スハ、配位關係ニヨリ結合シテ錯「イオン」ト成レル一團ノ機能ニ屬スルモノニシテ、此ノ錯「イオン」ト化合セル反對符號ノ「イオン」如何ニ關スルコトナシ。而シテ錯「イオン」中吸收作用ヲ支配スル部分ハ中心原子ト直接ニ結合セル原子ノ性質ニ歸シ、此ノ原子ガ

如何ナル分子或ハ基トシテ配位ニ入レルカニ由ルモノニ非ズ。例ヘバ「コバルト」ニ結合セル窒素ハ「アムモニヤ」中ノモノタルト「ニトロ」基中ノモノタルトニ關セズ、同様ノ吸收ヲ示ス。

上述ノ如ク中心原子同一ニシテ構造ノ類似セル錯鹽ハ分子量ノ大小ニ關セズ同様ノ吸收ヲ起スモノナルガ、之ヲ中心原子ノ異ナル場合ニツキ比較スレバ、常ニ中心タル金屬原子ノ原子容小ナルモノ程吸收端ハ長波長ニ移リ所謂深色ノ方向ニ進ムコトヲ認ム。又通常ノ原子價電子ノミヲ有スル無色單鹽二種ガ相合シテ同ジク無色ナル錯鹽ヲ生ズル場合ニ於テハ、莖外部ノ吸收端ハ又各單鹽ノモノヨリモ長波長ノ方向ニ移ル。此等ノ事實ヨリ柴田君ハ一般ニ金屬鹽ガ可視部ヲ吸收シテ有色トナルハ、常ニ或種ノ錯化合物ヲ生ズル爲ニシテ、原子容小ナルモノ程發色シ易シトノ廣汎ナル結論ニ達シ、周期系ノ全部ニ互リテ氏ノ說ノ正當ナルコトヲ說述セリ。

化合物中原子或ハ基ノ立體的配列ヲ定ムルハ化學構造論中最重要且困難トスル所ニシテ、錯鹽ニ就テモ此點亦大ニ學者ノ注目スル所ナリ。而シテ柴田君ハ「コバルト」錯鹽ニツキ多大ノ注意ヲ用ヒテ研究シタル結果、其ノ立體的異性體中所謂DトLトノ差アルモノ及ビ「ラセミ」體ハ皆同様ノ吸收ヲ示セドモ、「シス」ト「トランス」ノ關係ニアルモノハ吸收ノ性質ヲ異ニスルコトヲ認メ、又「ニトロ」錯鹽ニテハ「シス」型(例フアラブン鹽)ノモノハ二個ノ吸收帶ヲ示シ、「トランス」型ノモノハ三個ノ吸收帶ヲ示スコトヲ認メ、而モ此事實ヲ基礎トシテ或種ノ錯鹽ノ構造ヲ決定シ得ベキコトヲ提示セリ。例ヘバエルドマン氏鹽  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \text{M}$  ハ四個ノ「ニトロ」基ヲ有シ、各基ノ立體的位置ヲ知ルコト難キガ、柴田君ハ其ノ尿酸置換體ノ吸收ト其ノ「アルカロイド」鹽ノ分別結晶トニヨリ又確實ナル論

法ヲ以テ、「ニトロ」基ノ二個ハ「トランス」、他ノ二個ハ「シス」ナルコトヲ證明セリ。而シテ伯林ノ  
リーゼンフェルド (Risenfeld) 教授ハ同君ノ説ニ反對シ、柴田君ハ其ノ反證ヲ研究中ナリシニ、偶英國  
ノ、トーマス (Thomas) 氏ハ柴田君ノ説ノ正シキヲ證シ、リーゼンフェルド氏ノ論ゼシモノハ別種ノ異  
性體ナルコトヲ明ニセリ。

柴田君ハ又既ニ述ベシ無色錯鹽ノ吸收端ガ成分タル單鹽ノ吸收端ヨリモ長波長ニ移ル關係ヲ應用シ  
テ、稀薄溶液中ニ於テモ錯鹽ノ生成ヲ檢出シ得ヘキ方法ヲ案出セリ。即チ單鹽二種ノ混合物ノ吸收ト其  
ノ混合組成トヲ坐標的ニ考察スレバ、單ニ混合ノミナルトキハ吸收端ハ一ノ成分ヨリ他ノ成分ニ至ル  
迄單傾斜ヲナシテ移ルモ、錯鹽ヲ生ジタルトキハ中間ニ谷部ヲ示ス。而シテ此ノ谷部ノ位置ヲ知レバ  
錯鹽ノ如何ナル組成ノモノナルカヲ推定シ得ベシ。此ノ方法ハ多數ノ場合ニ應用シ得ベキモノニシテ  
柴田君ノ門弟ガ之ニ關スル研究ヲ進メツ、アルト同時ニ、近時佛國ノジョツブ (Job) 氏ハ同君ノ創意  
ニ學ンデ同様ノ方法ヲ研究シツ、アリ。

之ヲ要スルニ柴田君ハ巧ナル創意ト着實ナル推論トニ加フルニ卓越セル實驗的伎倆ヲ以テシ、今時  
無機化學ニ於テ學者ノ最モ注目スル部分ニ於テ重要ナル幾多ノ資料ト應用ノ範圍大ナル新研究法トヲ  
提供セルモノナリ。