

農學博士志方益三君および農學博士館 勇君の「ポー

ラログファイの研究」に対する授賞審査要旨

一、志方益三君の業績

ポーラログラフ法は周知の如く微小電極における電解現象を研究する電気化学的方法であつて、プラーグの Heyrovsky 教授の滴下水銀電極を用いる研究によつて基礎づけられたものである。初期に於いては加電圧は手動的に逐次変化せられ、それに対応する電解電流を毎回測定して、電解電流電圧曲線を手記していたが、志方君は Heyrovsky 教授と共同研究の結果、この曲線を写真自記せしめる装置を考案し、これをポーラログラフと名付けた(一九二五)。この装置によつて実験に要する時間と労力とは非常に軽減せられ、爾後ポーラログラフの研究は急速な進展を來したものである。現在もなお、この志方君の考案した Heyrovsky-志方式ポーラログラフはポーラログラフ装置の基本的なものとして広く各国で使用せられている。ポーラログラフ法が連続的迅速分析に広く利用されるようになったのは、正に志方君による装置の自動化に負うものである。

志方君は、先ず滴下水銀電極を用いてニトロベンゼンの電解還元の研究を行つたが、この研究は有機化合物のポーラログラフ法による研究としては世界最初のものであり、ニトロベンゼンの電解還元機構の解明に大きな貢獻をなしたものである。また、志方君はニトロベンゼンの電流電圧曲線に極大波が生ずることを見出したが、これ

はポーラログラフ極大現象の最初の発見である。志方君はこの現象を電極表面への復極剤の吸着によるものと解釈したが、この理論は以後の Heyrovsky 教授一派の所謂極大電流の吸着説の基礎をなしたものである。

志方君は帰国後、京都大学農学部に於いて有機化合物のポーラログラフに就いて広範な研究を行い、ニトロ化合物、カルボニル化合物、樟脳、キニーネ、その他多くの物質が研究せられたが、特に被還元基の電解還元電圧と置換基との関係について重点的に検討せられた。また、応用方面として本法による醗酵生成物(酒類、ビール、醬油等)に含有せられるアルデヒド類、ケトン類及びケトン酸(麩酸その他)の検出並びに定量が試みられた。志方君はまた、無機金属イオンに関する研究も行い、その銅錯塩に関する研究はポーラログラフ法が錯塩研究に優れた方法であることを実証したもので、以来本法による錯塩の研究は広く各国で行われている。

志方君は上述のような研究のかたわらポーラログラフの我国における製作の指導及び本法の紹介にも多くの功績を立てたことは、ポーラログラフの創始者としていうまでもない。

## 二、志方益三、館勇両君による業績

志方・館両君による研究中、最大の業績は被還元性基の電解還元電圧に及ぼす置換基の影響を明らかにしたことである。両君はケトン基、ニトロ基、アゾ化合物等の還元電圧に及ぼす  $\text{CO}_2$  基、 $\text{OH}$  基、 $\text{CH}_3$  基、 $\text{C}_6\text{H}_5$  基、 $\text{NH}_2$  基などの影響を系統的に多数の有機化合物の還元電圧を測定することにより明らかにし、その結論として「有機化合物の被還元性は、これに電氣的に陰性な原子団或は電子を賦与することにより明らかにし、その結論として電氣的陰性律を提唱した(一九三八)。なお両君はその共同研究者等と共に有機化合物の極性に關し広範な考察を

行っているが(一九二八—二九)、これらの研究は有機化合物の電子論に重大な意義をもつものとして高く評価せられた。

両君は以上の研究と共にイソヴァレルアルデヒド、ピリジン、ニコチン酸、キノリン類などのポータログラフ的挙動を明らかにし、多くの新しい現象を解明し、有機ポータログラフの分野に於いては世界の最高峯としての地位を確立した。

また、両君は酸素、鉄塩、ヘモグロビン等(一九二九)、ビリルビン等(一九三二)のポータログラフ的挙動の研究、葉緑素による溶液中の酸素の消長をポータログラフ法により追求する等、本法の生化学的研究への応用面の開拓をした。更に生体中の微量金属のポータログラフ的分析にも大きな貢献をしたが、就中、本法を利用して平井教授(当時京都大学医学部教授)が「所謂仮称脳膜炎」患者の脳脊髄液中に微量の鉛の存在することを立証して医学界に大きな反響を呼んだことは著名な一例である。

なお両君はポータログラフの理論的研究においても大きな成果をあげており、限界電流及び電流電圧曲線の理論式を提出し、限界電流(limiting current)が復極剤の濃度に比例することを理論的に明らかにして定量分析の基礎を確立した。

### 三、館勇君の業績

#### (一) 有機化合物のポータログラフ的研究

館君の研究には常に理論的な方面とこれに基づく応用的な方面との二つがある。幾多の有機化合物の電解還元

圧を測定して、その分子構造との関連性をつきとめた定期的な業績が上述の「電氣的陰性律」であり、更にポーラログラフ法と Clark 等の電位差滴定法との相関関係を解明したのが「 $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  曲線」である。これはポーラログラフ法で得られる半波電位が電位差滴定法で求められる酸化還元電位と全く同じ性質のものであることを明らかにしたもので、有機ポーラログラフの根幹をなすものであり、これによつて生化学方面へのポーラログラフ法の応用が意義付けられる。この問題に關してはニュートラルレッドの他に、二、六—ジクロル・フェノール・インドフェノール及びメチレンブルーをも採り上げ、ポーラログラフ的な問題と共に、前者においてはビタミン C の定量条件を明らかにし、グルタチオンとの酸化還元反応をも解明し、後者においてはセミキノンの形成をも論じた。

応用方面への主なる例をあげれば、フルフラールが典型的なポーラログラフ波を呈することを発見し、これを「木材中のペントザンの定量」に応用しフロログルチッド法と一致した結果を得た。

更に戦後は、ニトロフラン、サッカリン、ストレプトマイシン、チトリニン、イソニコチン酸ヒドラジッド等当時の代表的な有機物を詳細に研究した。それら一連の研究の中から主なるもの二、三をあげれば「BHC の定量」と「ビタミン B 群の研究」がある。

BHC の研究結果は、分子構造的な成果と共にその公認定量法としてポーラログラフ法が採用され、現在行われている。一方、ビタミンに就ては、 $B_1$ 、 $B_2$  およびその類縁化合物に加えて  $\beta$  田基を有するグルタチオン等が系統的に研究された。特に  $\beta$  に就ては、生体内酸化還元反応に關する Nima の説がポーラログラフ法で解

明され、更にアリチアミンについても論ぜられた。

最近は反応速度電流 (kinetic current) が研究せられ、特にイソニコチン酸ヒドラジッドの解離型分子と水素イオンとの結合速度が測定された。また、イソニコチン酸メチルエステルの加水分解速度がポーラログラフ法により測定された。

(二) ポーラログラフの理論的研究

(a) イルコヴァイチ式の修正

ポーラログラフ波の波高が被電解質の濃度に比例する事を表現するイルコヴァイチ式は、ポーラログラフ法の分析化学への応用の基礎である。館君の研究はこのイルコヴァイチ理論の不備を指摘すると共に、その修正式を導き、実験結果を正しく説明したものであつて、ポーラログラフ法の分析化学的応用の基礎を一層強固ならしめたものである。

この問題は戦後各国の研究者により相ついで研究されたのであるが、館君の研究は米国ハーバード大学の Lingane 教授、独逸ボン大学の von Stackelberg 教授等と時を同じくして世界で最初に発表されたものである。(日化欧文誌一九五〇年)、戦後京都学派をして世界のポーラログラフ研究の中心地として位置づけたものである。

(b) 白金廻転電極法の基礎の確立

微小白金廻転電極を用いるポーラログラフ法の研究であり、この研究により、この電解法の分析化学(例え

ば蛋白質の-SH基の滴定)、その他への応用の基礎が確立された。この研究は又、この方面の研究に始めて流体力学的考察を導入したものととして高く評価されて居る。

(c) 電極反応の速度論的考察

電極表面での酸化還元反応速度と、電極表面への反応物質の移動速度との両者を考慮に入れる事により、電流-電圧曲線の挙動、その他を明確に把握したものである。この研究は広く界面反応の速度論的考察の基礎となるものである。

(d) 限界電流の研究

電極で直接放電しない電解質の添加により、被電解物質の電極表面への到達速度が如何に変化するかを解明したもので、実際に用いられる限界拡散電流を正しく得る為の基礎条件を明らかにしたものである。

(e) 交流ポラログラフ法の解明

普通のポラログラフ法に於ける直流加電圧に交流電圧を重ねた場合の電解電流の基本的特性を数学的に明らかにし、その挙動を明瞭に説明した。この研究によりポラログラフ法に一つの新しい分野が開拓され、その発展の基礎が確立された。

(f) なお館君の指導の下に行われたその他の研究の名目のみを挙ぐれば、

(1) 振動曲線の解析

(2) 微分ポラログラフ法の研究

(3) 不連続交番電圧法による電極反応の研究

(4) 矩形波交番電圧による電解の基礎理論

(5) Heyrovsky-Forejt のオキシログラフ・ポラログラフ法の基礎理論

等である。

(三) その他の業績

館君は、以上の独創的諸研究を世界に先駆けて遂行すると共に、多数の著書、綜説を発表してポラログラフイーの原理及び応用の紹介、解説を行い、また多くの研究者を直接間接に指導養成した。

また、わが国のポラログラフ装置の製作、改良を指導し、現今の優秀なポラログラフ装置が広く実用される様になつたのも、その努力に負う所が多い。

四、志方・館両君の業績の国際的評価

ポラログラフ装置の発明を述べた Heyrovsky 志方の論文は、ポラログラフイーに関するすべての著書に引用解説されて居る。Kolthoff および Lingane 共著の "Polarography" (一九五二)、および von Stackelberg の "Polarographische Arbeitsmethoden" (一九五〇) には志方・館両君の諸研究が、有機ポラログラフイーの指導原理を形成するものとして高く評価されて居る。Delaby の近著 "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (一九五四) には、館君の理論的研究として、電極反応速度を考慮に入れた拡散の数学的取扱いおよび白金廻転電極に関する基礎的研究が詳しく紹介されて居る。

Heyrovský 教授の還歴記念祝賀号 “Proceedings of the First International Polarographic Congress in Prague” (一九五〇年)に寄稿された諸外国の論文中、日本からの投稿は実にその<sup>1)</sup>を占めて居る。この事実は志方・館両君が日本のポーラログラフイーを国際的水準に迄指導育成した成果を如実に示すものである。

館君は一九五一年以降西独から出版されて居る専門誌 “Polarographische Berichte” の編集委員である。

また、館君が最近開始した「交流ポーラログラフイー」に関する諸研究は諸外国の注目を引き、特にこの方法の創始者たるシドニー大学の Brewer 教授の依頼により館君は、同大学の学位論文審査委員として国際的協力を努めて居る。

昭和二十八年に、ポーラログラフ委員会が電気化学協会内に設立され、志方君は顧問に、館君は委員長に選ばれ、国内の研究を組織化すると共に機関誌「ポーラログラフイー」を発行して居る。同誌は広く国際的にも交換されて居る。

要するに志方君は最初ヘイロヴスキー教授の下にポーラログラフを創製し、これを用いて主として有機物の電解還元を研究して、茲に幾多の知見を発表し、のち館君と共同して「電気的陰性率」を発表した。館君は志方君が大陸科学院に転出したのちを受けて、ポーラログラフイーの理論および応用方面に幾多の輝しき成果を挙げ、またよく後進を指導し、わが国のポーラログラフイーをして世界に重きを為さしめたのである。