

氏 名	平 山 悦 子 ひら やま えつ こ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 664 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 11 月 24 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	The Effect of Pressure on the Walden Products of Alkali Iodides in Acetone (アセトン中でのヨウ化アルカリのワルデン積に及ぼす圧力効果)

論文調査委員 (主査) 教授 大杉治郎 教授 波多野博行 教授 広田 襄

論 文 内 容 の 要 旨

イオン-溶媒の相互作用に関する研究は水溶液が主であって、水の特性と関係して興味は深い、複雑で解釈の因子が多様である。

申請者は水よりも構造的の少ないアセトンを溶媒にえらび、物理化学研究室において多年吟味を行ってきた Walden 積、すなわち粘度による影響をはずした電気伝導度について研究を行っている。

対象物質はヨウ化アルカリ、すなわち LiI, NaI, KI, CsI で、これらの極限当量伝導度を高圧下で測定し、アセトンの高圧下の粘度データを用いて、Walden 積を求め、その圧力係数を中心にしてイオン-溶媒相互作用を吟味したのである。

この様なアセトン中での高圧下の研究は、はじめて行われたものである。

温度は30℃、圧力は2070kg/cm² の範囲で測定を行っている。

当量伝導度の測定値は Shedlovsky の外挿法によって極限值を求め、会合定数を決定している。そして当量伝導度と濃度の平方根の関係について実験値はよく計算曲線上に乗っている。

極限当量伝導度と相対当量伝導度との圧力に対する関係によると次の結論が得られている。

- 1) Walden 積は圧力と共に増大する。
- 2) Walden 積の圧力係数は $\text{LiI} < \text{NaI} < \text{KI} < \text{CsI}$ の順に増加する。
- 3) 会合定数はイオンの結晶半径と共に大きくなる。

Walden 積の圧力係数は水と異なり Zwanzig の緩和理論でかなりよく説明出来ることが明らかになった。この結果によると、この積の圧力係数はイオン半径 r の関数として表わすことが出来て、誘電率 ϵ の圧力係数は常に正であるので、 r にかかわらずこれは正となり、 r について極大を有することになる。この理論的考察はよく実験結果と定性的に一致することを示している。また圧力による Walden 積の変化の方向も理論と一致することを明らかにしている。さらに定量的な一致を得るために検討を要する問題点も指摘している。

この様なアセトン中において理論と実験とが水の場合より、かなり良い一致を示したのはアセトンが水より構造的性が少ないためであると考えている。

アセトン中におけるイオン対については電気伝導度法によるものと IR スペクトル法による場合と比較して論じている。さらに最近接距離を、Bjerrum の式によって計算するとイオンの結晶半径の和よりも大きくなる。また電縮効果による体積減少も起っていることよりアセトン中のイオン対は溶媒分子をはさんだ Solvent Separated 型であることを明らかにし、カチオンの半径が大きくなる程、イオン対の保持する溶媒分子は減少するが、圧力が増大すると Solvent Separated のイオン間の溶媒分子が増加することを示している。

参考論文は 3 遍あり、いずれも電気伝導度法による溶液の研究に関するものである。これらは硫酸カルシウムの水溶液、ならびに広く硫酸塩についてイオン対の挙動、Walden Product などを論じた研究と主論文の前駆となった水溶液中におけるヨウ化アルカリの研究である。

論文審査の結果の要旨

電解質は物理化学の発足以来興味ある研究分野であり、圧力効果に関しても実験的研究が行なわれていたが、定量的な解析が行なわれたのは、1950年代の S. D. Hamann らによると考えてよい。それ以後、無限希釈の当量伝導度 Λ° を求め各イオンの寄与が論じられるようになった。伝導度が、Stokes の式よりわかるように溶媒の粘度 η に大きく依存するので、Walden 積 ($\Lambda^\circ \cdot \eta$) すなわち当量伝導度と溶媒粘度との積の変化を吟味することが見出され、これによって溶媒現象が論じられる様になってきた。

申請者の論文は、イオンと溶媒との相互作用を吟味するのに適した系としてアセトン中におけるヨウ化アルカリ類 (LiI, NaI, KI, CsI) を選び、その方法として高圧下における電気伝導度の測定をはじめて系統的に行なっている。得られた Λ は、Shedlovsky の式に基いて外挿して極限当量伝導度 Λ° を求めている。

一方、用いた溶媒のアセトンについては高圧下の物性値が定められているので、Zwanzig の理論に基いてなるべく仮定を少なくして Walden 積の圧力係数を計算した。

この様にして得られた実験と理論とを比較すると、

- a) Walden 積の圧力係数は実験的にも理論的にも正であること
- b) イオン種によるこの圧力係数の大きさの順番が理論の予想と一致すること
- c) この圧力係数は圧力が高い程小さくなることも理論的に支持されること

この様な高圧下の溶液という理論と実験の対応の困難な領域において、系を適正に選んで、圧力効果の吟味を行なったことは、有意義と考えられる。

さらにイオン対について検討し、アセトン溶液中のアルカリイオンとヨードイオンは Solvent Separated のイオン対をなし、イオン半径の増大に伴ってイオン対の保持する溶媒分子数は減少し、圧力が増すとイオン間の溶媒分子数は増加することを明らかにした。

参考論文 3 遍は、主論文の前駆となった研究で、いずれも電解質溶液に関するものである。

申請者の論文によって高圧下の非水溶液という分野で系統的な研究が行なわれ、新しい知見をこの分野に加えたことは大きな意義があるものと考えられる。

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。