

氏名	中 原 勝 なか はら まさる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 311 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 1 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	IONIC SOLUTIONS UNDER HIGH PRESSURES —Effects of Pressure on the Mobilities and Hydration of Bu_4N^+, Me_4N^+, K^+ and Cl^- Ions— (高圧下のイオン溶液— Bu_4N^+ , Me_4N^+ , K^+ , Cl^- イオンの易動度と水和に対する圧力効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 藤 永 太 一 郎 教 授 水 渡 英 二

論 文 内 容 の 要 旨

イオンの水和に対する圧力効果の吟味は無限に希薄な水溶液における当量電気伝導度の測定によっているが、輸率の値の不正確さのために、単一イオンの伝導度の正確な値をきめることが困難であった。従って電解質溶液の熱力学的性状を単一イオンにわけて求めることは近似的にしか出来なかった。

申請者は水和が零であるとみなせるテトラブチルアンモニウムイオンを標準にとり、その Walden 積が圧力によって、不変であると仮定して、各イオンの伝導度を決定して議論を進めたのである。

まず Bu_4NCl , Me_4NCl につき当量伝導度 λ^0 を測定し、Onsager 式によって、無限希薄の λ^0 を決定する。各圧力につき λ^0 が求められる。 $\lambda^0(Cl^-) = 76.4$ を基にして、 $\lambda^0(Bu_4N^+)$, $\lambda^0(Me_4N^+)$ が求められる。そして Bu_4N^+ の Walden 積が圧力によって変わらないとして、種々な圧力におけるイオン電導度がきまる。

また λ^0 と λ とよりイオンについての輸率を求めて、これが直接測定した値と一致することを確かめている。これは Bu_4N^+ についての仮定の正しいことを証している。

さらに申請者の考えた方法によってイオンの水和水 h を改めて決定し、 $h(K^+)$ のわずかな増加、 $h(Cl^-)$ のわずかな減少の意味づけをしている。しかしこれらの変化はわずかであって、R. A. Horne の主張しているような急激な変化は認められないことを指摘している。

またイオンの伝導度を圧力に対して図を書いたときに現われる極大 $Pm \cdot con.$ と粘度と圧力との関係における極大 $Pm \cdot vis$ とを比較して論じている。 Cl^- , K^+ , Bu_4N^+ の $Pm \cdot con$ は $Pm \cdot vis$ より大であるが、 Me_4N^+ は小さくなる。このこともイオンの有効半径の圧縮による減少という立場で説明している。この点に関しては Walden 積 $W = \lambda^0 \phi^0$ を考えると更に明らかになることを示し、後の参考論文で更に詳しく論議を進めている。

参考論文は 6 編あり、5,000 気圧まで使用出来る電気伝導セルの開発、 $Co(NH_3)_6^{3+}$, SO_4^{2-} , Et_4NCl , Et_4NClO_4 などの伝導度を測定してイオン対、水和数、Walden 積などの問題を検討している。

論文審査の結果の要旨

電解質溶液に関する実験ならびに理論的研究は古い歴史をもっているが、高圧下における研究が現象論をはなれて、Debye-Hückel の理論に基いて定量的な研究段階に入ったのは1950年以後のことである。その頃になって、高圧で極限当量伝導度が決定されるようになったが、まだ電解質を構成するイオンに分割しての論議は殆んど行われていない。申請者は電解質の挙動をそのイオンに分割して論じているのである。そのために申請者は電荷密度が小さくてイオンと水との相互作用の小さいと考えられる Bu_4N^+ (テトラブチルアンモニウムイオン) の Walden 積 ($W = \lambda \cdot \varphi$) が圧力によって変化しないと仮定してこの困難を打開しようとした。そしてこの仮定が妥当であることを輸率のわかっている KCl 水溶液につき吟味し適正であることを証している。そしてイオンについての Walden 積の圧力依存性を検討している。その結果によると、

$$\frac{\partial W(\text{Cl}^-)}{\partial P} > \frac{\partial W(\text{K}^+)}{\partial P} > 0 > \frac{\partial W(\text{Me}_4\text{N})}{\partial P}$$

の順で正より負に変化することを明らかにした。このことを理解するために従来 of 種々な理論に基づいて考察をしているが、いづれによっても完全な理解は困難である。水の構造がイオンや、圧力によって変化することを考慮しても、これらの現象は定性的にしか理解されない。ここで申請者はイオンの Walden 積の圧力係数の符号からイオン近傍の水の密度に関する知識を得る解析方法を考え、(参考論文5)で測定した ClO_4^- , Et_4N^+ イオンや主論文の Me_4N^+ イオンの近傍の水はバルクの水よりも高い密度状態にあることを提示している。これは疎水的水和をしていると考えられているテトラアルキルアンモニウムイオンにおける水和水の密度に関する情報が得られたことは注目に値することである。

参考論文は6編あって、主論文の前駆となった研究4編と補足的な研究1編および申請者が独自の立場でまとめた総説1編とよりなり、いずれも価値ある成果がもられている。

要するに、申請者の主論文ならびに参考論文を併せて考えると、申請者の研究はこの分野の発展に寄与するところ大きく、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。