

氏 名	大 杉 彰 おお すぎ あきら
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 334 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 1 月 23 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	液-液反応系のシュリーレン法による研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 江 口 彌 教 授 高松武一郎 教 授 水 科 篤 郎
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はシュリーレン法により測定される物質移動に基づく濃度分布の解析を中心にして、液液反応系を研究した成果をまとめたもので、3編8章よりなっている。

第1編では物質移動の取扱いについて述べている。まず、第1章では拡散係数の測定法について従来から行なわれている方法の概略を述べ、つづいて光学的測定方法の原理と拡散係数算出の解析方法を詳しく述べている。

第2章は測定精度向上のために行なったシュリーレン装置自体の改良と拡散セルの改良について述べたものである。光学系の改良により非常に鮮明な像を得、また新しく作製したセルによって初期混合の時間補正を数秒程度にまで減少させ得たことによって、精度の高い拡散係数測定を可能している。第3章では理想溶液に近いと考えられる挙動を示す二、三の系の拡散係数の測定についてその解析方法とともに測定結果について詳しく説明し、解析方法自体にも検討すべき多くの問題点を指摘している。そして、理想溶液では濃度区分を種々に変えて測定しても拡散係数の濃度依存性は連続であること、6N $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ のように高い濃度差、密度差の系の拡散においても濃度分布は正規分布に近いことなどを示している。

第4章では非理想的な挙動を示す系の代表としてメタノール-水系の拡散係数を測定した結果を考察している。この系では混合による容積変化の補正を必要とすること、濃度区分を変えた実験では拡散係数の濃度依存性に不連続性が現われることなどを見出している。この不連続性出現の主な原因として拡散過程と配向変化の過程とが重なるためであろうと結論している。

第2編は濃厚溶液反応の素過程について述べている。第5章では濃厚溶液内の液液反応の挙動を統計的に示し代表例として選んだ $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 系の反応素過程を種々の物理化学的方法で検討し、この系の反応は各成分の移動状態、生成物の状態、界面膜の抵抗などの変化の状況から大きく4段階の素過程に分けられることを示している。

第6章ではシュリーレン法を用いて多くの液液反応の形態を調べ、これらを一般の膜や電極付近のシュ

リーレン線と比較して界面付近の物質の集り方や界面を通しての物質移動状態を考察している。

第7章では $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 系反応で生ずる界面膜内の素過程を偏光、複屈折光で調べている。配向物は主に Na_2CO_3 側に生じ、界面に対して $45^\circ\sim 90^\circ$ の幅をもって配向し、それが時間とともに変化する状態を観察している。

第3編第8章は第2編で得られた知見と結びつけて、シュリーレン法で測定された $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 系の解析結果を述べている。多種の成分を含むシュリーレン線の解析は非常に複雑であるが、一つの試みとして多成分の因子を単一成分と同様に扱う換算濃度法と名付けた方法を提案し、各測定時のシュリーレン線を解析して各移動成分の濃度分布図を得ている。この分布図の時間的变化から反応機構の解明を試み、この系では接触後2分位までの拡散律速過程と、その後5分位までの間の界面に化学的抵抗が存在する状態下で膜内で逐次反応が進行する2段階でおり、この第2段の過程で界面膜が安定化して反応の終了まで長時間を要することを結論している。

論文審査の結果の要旨

液液反応系では界面または界面のごく近傍でおこる複雑な現象が全体としての反応の進行を支配することが多く、その工学的取扱いには接触界面付近の状態を解明することが必要である。本論文は著者が光学的測定方法が界面現象の研究に適することに注目して、これを物質移動系のみでなく、液液反応系にも応用して物質移動を中心として考察した結果をまとめたものである。

著者はまず従来から用いられているシュリーレン装置について検討して十分信頼すべき測定にはなお改良すべき多くの点があることを指摘して、測定精度の向上を図っている。そして、従来のものに比較して初期混合に対する時間補正がきわめて小さく、測定精度も格段と高い装置の製作に成功しているが、これは以後の著者の研究成果と密接に関連している。

また、著者は反応系の研究には界面付近の反応状態を支配する物質移動が重要であるとして、まず物質移動そのものを検討している。その結果、物質移動時の濃度分布が従来正規分布に従うとされていた系でも正規分布からはずれるものがあるが、一方では $6\text{N}\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系のような高濃度差、高密度差の系でもほとんど正規分布を示す系も存在することを明らかにした。さらに、メタノール—水系では拡散係数の濃度依存性が大きく、特に濃度区分を変えた実験で濃度依存性に不連続性が現われるという重要な事実を見出している。この現象を著者は拡散過程と会合分子の配向変化の過程とが重なるためであろうと推論している。この事実は拡散やそれと密接に関連する溶液反応の研究に対して重要な問題を提起したものである。

工業的に行なわれる溶液反応は濃厚溶液を用いる場合が多いが、反応機構論の研究は十分ではない。著者は濃厚溶液反応の素過程を種々の物理化学的手段を用いて調べ、稀薄溶液と異なり反応の中間段階が安定化することを見出し、その最も典型的形態は接触面に高粘性の透明界面膜を生成する場合であることを示し、その代表例として $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 系を選んで詳細な測定を行なって、この系の素過程は大きく4段階に分けられることを結論している。

つぎに、代表例として選んだ $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 系の反応過程をシュリーレン法を用いて物質移動を中心

に解析している。シュリーレン法では屈折率変化が測定されるだけで、多成分系のシュリーレン線の解析は困難とされている。著者は多成分混合物を単一成分と同様に扱う換算濃度法と名付けた方法を提案し、物質移動系および反応素過程の物理化学的実験結果を参考にしつつ、各測定時のシュリーレン線を解析して各移動成分の濃度分布図を得ている。著者の提案した方法は幾つかの仮定が成立する理想系に対してのみ適用できるものであるが、始めて多成分系のシュリーレン線の解析を行なうものとして重要である。著者はこの方法で求めた $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$ 系の種々の時間の濃度分布図から、この系の反応機構について論じ、初期の拡散律速段階とそれに続く界面抵抗律速段階に分けられることを結論している。

以上これを要するに、本論文は高い精度をもつシュリーレン装置を製作するとともに、この装置を用いて液液物質移動系および液液反応系の界面近傍の状態を測定して、液液系の反応機構の解明を図ったもので、この分野における新しい知見を与えており学術上、工業上寄与するところ多い。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。