



Title	過塩素酸銀ージオキサン分子間化合物結晶の相転移
Author(s)	崎山, 稔
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28679
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	崎	山	稔
	さき	やま	みのる
学位の種類	理	学	博士
学位記番号	第	449	号
学位授与の日付	昭和38年9月20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	過塩素酸銀—ジオキサン分子間化合物結晶の相転移		
	(主査)	(副査)	
論文審査委員	教授 関 集三	教授 桐山 良一	教授 角戸 正夫

論文内容の要旨

過塩素酸銀はジオキサンと反応して結晶性の分子間化合物 $\text{AgClO}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ を生成する。この結晶中では、常温 (25°C) でジオキサン分子と過塩素酸イオンの両方が、激しい回転状態にあることが知られている。

この結晶の示差熱解析を行なった所、約 14°C と約 17°C に 2 つの新らしい相転移が見出された。本研究の目的はこの 2 つの相転移の機構を、結晶内分子運動との関連において明らかにすることであり、このために熱的諸性質の測定、プロトン磁気共鳴吸収の実験および X 線による結晶構造の解析を行なった。

等温解離曲線 (25°C) から上記の 1:3 の化合物の外 1:1 のものも存在することが認められ、また解離圧の温度変化から解離熱、さらに Ag イオンとジオキサンの O 原子の間の結合エネルギーが求められた。結晶の体積は転移領域で余り変化せず、また変化は連続的である。熱容量の異常は熱容量の温度変化曲線で鋭い 2 つのピークとしてあらわれている。転移熱と転移エントロピーは次のように求められた。

転移 (低温相—中間相) 転移熱 1120 cal/mole

転移エントロピー 3.91 e. u.

転移 (中間相—高温相) 転移熱 560 cal/mole

転移エントロピー 1.93 e. u.

プロトン磁気共鳴吸収線の二次能率の値を、Van Vleck の式を用いた計算値と比較することによって、低温相ではジオキサン分子が基本的に静止しており、中間相では軸性回転の状態になり、高温相では見かけ上 “球状” の回転に移ることが見出された。

低温相では結晶は単斜晶系に属し、ジオキサンも過塩素酸イオンも回転させることなく空間群の要請に従って単位胞の中に配置することができる。中間相では、結晶は正方晶系に属し、ジオキサン分子の配向の乱れを仮定しなければ単位胞中に配置することができない。

以上の事実から、低温相で基本的に静止していた各分子、イオンの熱振動は温度の上昇と共に激しくなり、とくにジオキサンの軸性回転が先ず頻ぱんに行なわれるようになって、中間相への転移が起り、さらに過塩素酸イオンの配向変化の頻度の増大によって高温相へ転移し、その結果としてジオキサンの運動も一層自由になって見かけ上“球状”の回転状態をとるに至るものと考えることができる。

論文の審査結果の要旨

論文名：過塩素酸銀—ジオキサン分子間化合物結晶の相転移。

崎山君の論文は過塩素酸銀とジオキサンの1:3分子間化合物結晶について、同君が新たに見出した14°Cと17°Cにおいて相次いで起る相変化について、その分子運動、分子間力および構造の変化をくわしくしらべ、その相転移の機構を明らかにしたものである。先ず示差熱解析法と等温熱分解圧組成曲線よりこの化合物が正確に1:3のモル比の化合物であるとともに分子間化合物特有のもので各成分化合物によるものでないことを明らかにした。ついで解離圧の温度変化を測定し、それより、この結晶内における銀イオンとジオキサンの酸素原子の間の結合エネルギーを算定した。さらに熱膨脹の温度変化をしらべた結果この相転移が高次型であることをたしかめると共に、比熱測定を行ない、それより転移熱および転移エントロピーを測定、低温側の転移エントロピー-3.91 e. u. に比べ高温側のものは1.93 e. u. に過ぎないことを見出した。さらにプロトン磁気共鳴吸収の温度変化を測定、それより二次能率およびスピニ格子緩和時間の温度変化を温度上昇、下降方向についてしらべた。一方、常温相については結晶構造は可成りくわしくしらべられているが、中間および低温相について新たにX線構造解析を行なった。これらの結果をもとにして、次のような結論がえられた。即ち最低温相ではジオキサン分子、過塩素酸分子は格子点に固定され、ジオキサンの低い分子対称(C_{2h})に相応した单斜晶であるが、温度上昇とともに、ジオキサンの軸性配向変化がさかんになり14°Cの転移で軸性回転が可成り自由に行なわれ、さらにO—O軸の振動が加味されてくる。これに対し高温側転移では転移の主因はむしろ過塩素酸イオンの配向のみだれによることがX線的に推定され、常温相では、ジオキサン分子の球状回転、過塩素酸イオンの配向のみだれを伴った等軸晶となる。

以上崎山君の研究はこの種分子間化合物特有の相転移を多数の物理化学的方法を用いて総合的にくわしく解析したものである。なお、同君は有機珪素化合物の合成と赤外吸収スペクトルの研究について十篇の参考論文を発表しており、これらを合せ考え理学博士の学位論文として十分価値あるものと認めた。