

Title	1価-1価電解質主としてハロゲン化ナトリウム溶液の超音波吸収に関する研究
Author(s)	大桑, 恒通
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33762">https://hdl.handle.net/11094/33762</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	大 桑 恒 通
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 2 0 1 号
学位授与の日付	昭 和 5 8 年 1 0 月 3 1 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	1 価 - 1 価電解質主としてハロゲン化ナトリウム溶液の超音波吸収に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 庄 野 利 之  教 授 田 中 敏 夫   教 授 艸 林 成 和   教 授 角 所 収

### 論 文 内 容 の 要 旨

化学平衡にある気体または液体に圧力，温度，電場などの変化を与え，その変化を追求して緩和時間を求めこれから反応速度定数を求めるいわゆる緩和現象法は高速反応測定の中心的な方法となっているが，超音波による音波の吸収を測定する方法は平衡系に与える変化として周期的に圧力を変える場合に相当する。

本論文は主としてハロゲン化ナトリウムのような 1 価 - 1 価電解質の溶液の超音波吸収を測定することにより溶液中における電解質の性質を速度論的に研究したもので内容は緒言，本文 7 章および結論からなっている。緒言ではこの研究分野の概要を述べ本研究の目的を記述している。

第 1 章では音波の緩和吸収について述べ，吸収の機構をモデルを用いて説明している。第 2 章では 6 ~ 110 MHz 領域の超音波の吸収および音速度の測定に関し，本研究において採用した方法について述べ，比較パルス法（吸収），パルス法と連続波の干渉による方法（音速）について詳細に説明を加えている。第 3 章では音波の吸収を表わすパラメーターとして緩和吸収 A，古典吸収 B，極大吸収  $f_{\max}$ ，および一波長あたりの吸収の極大値  $\mu'_{\max}$  を求める方法について述べている。第 4 章～第 7 章は測定の実例について述べており，まず第 4 章ではエネルギー緩和吸収を示す液体の例として 1, 1, 2 - トリクロロエタン - アセトン溶液について説明している。第 5 章ではアンモニア，メチルアミン類，ギ酸などのアルカリおよび酸の水溶液のような不完全解離平衡が成立している系において緩和吸収を見出し，これが体積緩和によるものであることを確かめている。第 6 章では水より誘電率の低いイソブチルアルコールおよびイソプロピルアルコールを溶媒とし，NaI 溶液の超音波吸収を測定して緩和吸収を見出し，その特性値から NaI の解離平衡にある二つの状態間のエネルギー差，体積差，移動速度，活性化エネルギー

ギーを求め他の方法によって求められている値と比較し検討を加えている。第7章ではNaClのジオキサン-水系における不完全解離に基づく緩和吸収を見出し、NaClのイオン解離による体積変化を求められている。この体積変化よりイオンの水和数を求め別に電気伝導度の測定より求めた水和数の値と比較してジオキサンの濃度変化による水和数の変化について考察を行っている。結論では本研究で得られた知見をまとめている。

## 論文の審査結果の要旨

一般に完全解離する電解質の水溶液では緩和による超音波の吸収は見い出されない。しかし電解質が不完全解離するような系では音波の振動数が高くなると解離または会合の速度は超音波による圧縮、膨張のサイクルに追従できず、超音波の異常吸収が起ることが知られているが測定に成功した例は比較的少ない。本論文はアンモニア、メチルアミン類、ギ酸およびハロゲン化ナトリウムのような1価-1価電解質溶液の超音波吸収を測定することにより溶液中における電解質の性質を速度論的に研究したものでその成果を要約すると次の通りである。

- ① 音波の吸収を表わす4種の特値を求める簡単な手続きを考案している。
- ② アンモニア及びメチルアミン類の水溶液の緩和吸収はエネルギー緩和によるものは少なく、ほとんど体積緩和によるものであることを明らかにし、一方エネルギー緩和による例としてアセトン溶液中の1, 1, 2-トリクロルエタン回転異性体の特値を求めている。
- ③ ギ酸水溶液の高い振動数領域に現われる緩和はギ酸の2量体の関与するものではなく、イオンの会合、解離によるものであることを明らかにしている。
- ④ ハロゲン化ナトリウムの非水溶媒中における超音波吸収はエネルギー緩和と体積緩和の両者によるものであることを明らかにしている。
- ⑤ 塩化ナトリウムの水-ジオキサン溶液における測定値から、解離による体積変化はイオンの水和によるものであることを明らかにし、イオンの水和数を求めることに成功している。

以上のように超音波の吸収を利用して明らかにされた溶液中における電解質の諸性質に関する本論文の重要な知見は溶液化学に関する学術および応用の両面において貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。