

水-エタノール溶媒中での塩化カリウムの拡散定数

熊 坂 繁 太 郎

1. 緒 言

拡散定数と分子量との間に、気体・液体を問わず物質一般に、ある定量的な相関があることは古くから知られており、この拡散定数より、分子量を推定する種々の理論式及び実験式が提出されている¹⁾。例えば、P. Debye-A.M. Bueche²⁾, J. Riseman-J.G. Kirkwood³⁾ 等によって高分子物質における拡散定数と分子量の関係が追究されている。

生体高分子、特に蛋白質の研究における拡散係数の測定は、主に水溶液中で、種々の種類にわたって行われてきた。しかし、著者等の行っているリン脂質類は、水に難溶性のため、主にアルコール類、その他数種の有機溶媒中で研究されることが多い。このような理由から、拡散係数測定においてしばしば標準物質としてもちいられる塩化カリウムによって、水-エタノール系中での拡散状態の測定を試みた。この実験を契機にリン脂質類の水-アルコール系中での拡散状態を測定し、ひいては、これらの存在状態を知る上に重要な手段となるはずである。

さて、塩化カリウムのような強電解質の場合、溶媒中では、正負二種類のイオンに解離し、それぞれ、独立の行動をすることができる。このような場合、外部から特に電圧をかけない場合でもカリウムイオンと塩素イオンの移動速度の相違によって生じるイオンふんい気非対称性による relaxation effect, イオンふんい気が形成されていることにもとづく流体力学的な障害⁴⁾等が生ずるはずである。すなわち二成分系であり、カリウムイオン、塩素イオンそれぞれが相互作用を及ぼしあっているわけである。このような事情を考慮すると単純な Fick の第一法則^{5),6),7),8)}, すなわち、

$$J = -D \text{grad} c \dots \dots \dots (1)$$

なる式に従うとは限らなくなる。この場合 J は流束, D は拡散速度, c は単位体積中の分散質の濃度とする。

しかし他方、電解質の拡散現象は一般に言えることであるが、各種正負イオンの数に対応するだけ自由度をもつわけではない⁸⁾。このような中性塩の溶液においては、結局正負のイオンの相互作用により、同一平衡速度で移動し、これが電解質としての移動速度になる⁹⁾。本実験では、正負の二種のイオンと水-エタノール溶媒の系による電解質の拡散について二、三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

塩化カリウムは市販特級をそのまま使用し、エタノールは市販 1 級を 2 回蒸留し使用した。

2.2 測定装置及び測定方法

シュリーレンダイヤゴナル法による HTB-2A 形日立チセリウス装置に、HTB-2A 形チセリウス装置用拡散セルを用いた。

測定法については、かなり詳細にすでに述べられている^{10),11)} ので省略するが、円筒レンズ法を用いた屈折率勾配の直視装置になっており、乾板にこの像を結んで撮影する¹¹⁾。これによれば、濃度勾配曲線が直接観察されるので便利である。又精度においてもスケール法と同等程度で傾斜スリットの傾斜角等につき充分考慮を払えば、この取差による影響はきわめて少なくなる¹¹⁾。この測定でもっとも重要な装置は拡散セルである。特にセルからの液もれがあると測定が不可能になる。この点でもっとも成功を

おさめているのが、Neurath 形セルであると思われる¹¹⁾。さらに、溶質の自由拡散に重要なことは、液柱内の対流が起ることを防ぐことである¹¹⁾。すなわち、温度が一定で、かつ振動がないことが必要である。このため、恒温槽の温度変化に注意し、 $20.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ の精度まで保った。又恒温槽のリレーによる冷却装置と加熱装置の自動切りかえの際に起るショックを吸収させるため恒温槽の下にゴム板を挿入し防振した。以上を留意した上でその他は常法に従った。

2. 3 測定条件

脱イオン水を2回蒸留した水と前記エタノールを各組成に調整し、その溶液で塩化カリウムの濃度を調整した。測定温度は、 $20.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ であった。

2. 4 その他の使用器材

恒温槽は小松-ヤマトクールニクス, CTR-1A を使用した。現像剤, 定着剤は、富士フィルム コピナールとマイクロファイン及びフジフィックスを使用した。又拡大器, ノギスを使用した。

3. 結果と考察

3. 1 拡散係数の算出

本実験の場合、水-エタノールの組成の異なる4種の溶媒中で、塩化カリウムの拡散状態を観察した。普通拡散実験においては、溶媒と溶質の二成分系における拡散をさしている。拡散はもちろん、三次元的広がり、時間との相関現象であるが、このような実験の場合、簡単のため、x 方向のみを考えて、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\partial \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) / \partial x \dots\dots\dots(2)$$

又、拡散に濃度依存性がないときには、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots(3)$$

と考えてよい。ただし、c は濃度、D は拡散係数とする。この(2),(3)式の算出については、細野等¹²⁾によって詳細に説明されている。又光学

的方法によって実験する場合、拡散の濃度勾配と屈折率勾配との関係をくわしく調べなければならぬが、この理論的説明についても細野等¹²⁾によってよく調べられているので、水-エタノール及び塩化カリウムとの間において、屈折率に加算性があるものとして実験した。

さて細野¹³⁾によれば、拡散曲線の高さ y に関する能率を、

$$m_n = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^n y dx \quad \begin{matrix} (x: \text{溶液, 溶媒の} \\ \text{最初の境界面か} \dots\dots\dots(4) \\ \text{らの距離}) \end{matrix}$$

で定義するこれと Wiener¹⁴⁾ の式より、

$$D = \frac{1}{4t} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma(\frac{n+1}{2})} \frac{m_n}{m_0} \right\}^{\frac{2}{n}} \dots\dots\dots(5)$$

$$m_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} y dx, \quad \Gamma(s) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{s-1} dx, \quad s > 0$$

が得られる。n=1, 2 とした場合の式を求めると

$$D = \frac{\pi}{4t} \left(\frac{m_1}{m_0} \right)^2 \dots\dots\dots(6)$$

$$D_w = \frac{1}{2t} \frac{m_2}{m_0} \dots\dots\dots(7)$$

である。又 Wiener の式で $m_0 = N - n_0$ であることを考慮して $x=0$ とすると、

$$D_A = \frac{1}{4\pi t} (m_0/H_{x=0})^2 \dots\dots\dots(8)$$

を得る。ただし、 m_0 : 拡散曲線の面積、 m_2 : 拡散曲線の2次の能率、 $H_{x=0}$: 最初の界面の位置における拡散曲線の高さ、t : 拡散時間(7)式は、試料が不均一るとき重量平均の拡散定数を与える。又(8)式は、試料が不均一ときには、拡散定数に関し、 $-\frac{1}{2}$ の能率を与える。

得られたフィルムの像、すなわち拡散曲線から拡散係数を算出する方法は、前述により、統計的方法が最も一般性があることが明白になった。従って(7)式および(8)式により算出を試みた。Fig. 1 は、その実例であるが、これは、フィルムの像を約2倍に拡大したものである。この図をノギスで測定した結果が、Table 1 である。このようにして0%から40%までの水-エタノール溶媒中での KCl の拡散係数を算出した。しかし、このようにして算出された D_A および D_w は、若干の誤差を含んでいる。

この誤差の原因は、溶液層、溶媒層の境界面をつくるとき、および境界面を測定に都合のよい個所に移動する際の機械的原因による¹⁵⁾ものと云われている。※

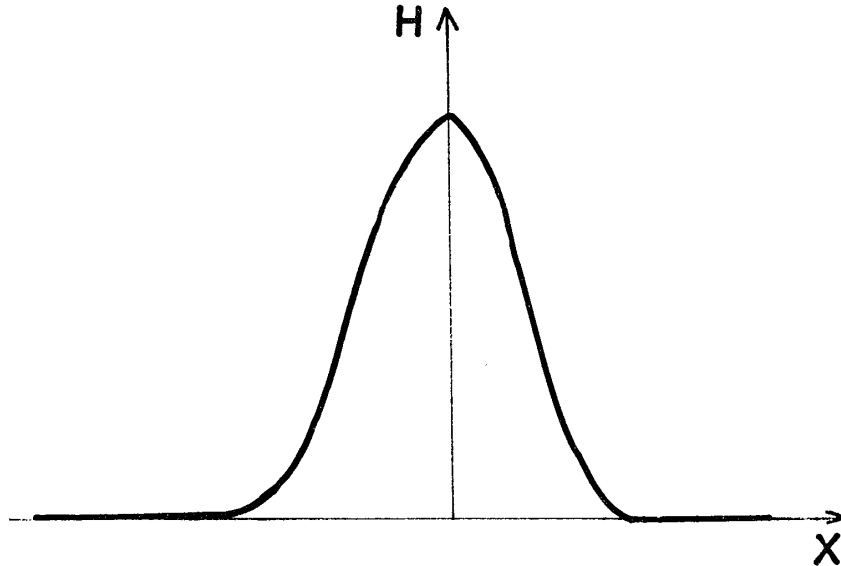


Fig. 1 The magnified diffusion curve gained by the method of Schlieren cylindrical lense
 The initial concentration of KCl solution ; 0.50 M
 The solvent ; the ethanol molar fraction $n = 0.171$
 The temperature ; $20.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$
 The time of diffusion ; 7200 sec.

※曲線の面積および能率の計算

$$N = \sum Hi = 102.900$$

$$m'_1 = \frac{\sum xi Hi}{N} = -1.43$$

$$m'_2 = \frac{\sum xi Hi}{N} = 69.05 \quad \omega = 0.1(\text{cm}) \quad \omega^2 = 0.01$$

$$m_2 = \left\{ m'_2 - (m'_1)^2 \right\} \times \omega^2 = 0.650 = \sigma^2$$

$$m_0 = N \times \omega = 10.290$$

拡散係数の計算

$$t = 7200(\text{sec.}), \quad F = 0.1793$$

$$D_W = \frac{\sigma^2 F}{2t} = 0.782 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec.})$$

$$D_A = \frac{m_0^2 F}{4\pi t H_{x=0}^2} = 0.934 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec.})$$

(7)式および(8)式を t について変形すれば、

$$t = \frac{1}{2D} \frac{m_2}{A} = \frac{\sigma^2}{2D}, \quad t = \frac{1}{4\pi D} \left(\frac{m_0}{H_{\text{max}}} \right)^2$$

となる。この式から、時間 t は、因子 $\left(\frac{m_2}{m_0} \right)$ および $(m_0/H_{x=0})^2$ に直線的相関を示す。したがって実験が理想的に行われれば、 m_2/m_0

$= \sigma^2$, $(m_0/H_{x=0})^2$ をそれぞれ座標系の横軸、 t を縦軸にとった場合、原点を通る直線になるはずである¹⁵⁾。ところが、Fig. 2 のように、本実験においては、それぞれ原点からのずれがある。これは、いわゆる実験誤差が、 σ^2 , $H_{x=0}$ の算出に影響を及ぼしているわけである。従ってそれぞれの直線が原点を通るように、補正してやれば、正しい値を得ることができる。 $t-\sigma^2$ 系の誤差を Δt_w , $t-(m_0/H_{x=0})^2$ 系の誤差を Δt_A とし、これらを最小二乗法によって求め、時間の補正をした。塩化カリウムのような強電解質で低分子量の物質は、拡散速度も大きく、時間の補正值が拡散係数に、かなり影響を及ぼすものと考えられる。Fig. 2 においては、エタノールのモル分率 $n=0$ すなわち 0% の溶媒中で、初濃度 $C_0=1.00$ 規定の塩化カリウムが拡散した場合と、 $n=1.71$ すなわち 40% の水-エタノール溶媒中で、初濃度 1.00 規定の塩化カリウムが拡散していく状態を、 $t-\sigma^2$ 座標系と $t-(m_0/H_{x=0})^2$ 座標系で表わした。したがって、 t 軸の切片が、 Δt すなわち補正

Table 1 Calculation of the diffusion coefficient of KCl solution in water-ethanol solvent system

The initial concentration of KCl solution ; 0.50 M

The solvent ; the ethanol molar fraction n=0.171

The temperature ; 20.0±0.05°C

The diffusion time ; 7200 sec.

X_i	H_i	$X_i H_i$	$X_i^2 H_i$	$-X_i$	H_i	$-X_i H_i$	$X_i^2 H_i$
0	4,660						
1	4,615	4,615	4,615	1	4,640	4,640	4,640
2	4,525	9,050	18,100	2	4,560	9,120	18,240
3	4,385	13,115	39,465	3	4,465	13,395	40,185
4	4,260	17,040	68,160	4	4,345	17,380	69,520
5	4,045	20,225	101,125	5	4,200	21,000	105,000
6	3,710	22,260	133,560	6	4,010	24,060	144,360
7	3,345	23,415	169,905	7	3,810	26,670	186,690
8	2,990	23,920	191,360	8	3,540	28,320	226,560
9	2,540	22,860	205,740	9	3,230	29,070	261,630
10	2,085	20,850	208,500	10	2,850	28,500	285,000
11	1,825	20,075	220,825	11	2,525	27,775	305,525
12	1,480	17,760	213,120	12	2,325	27,900	334,800
13	1,195	15,535	201,955	13	2,015	26,195	340,535
14	0,935	13,090	183,260	14	1,740	24,360	341,040
15	0,670	10,050	150,760	15	1,430	21,450	321,750
16	0,505	8,080	129,280	16	1,170	18,720	299,520
17	0,320	5,440	92,480	17	0,930	15,810	268,770
18	0,170	3,060	55,080	18	0,720	12,960	233,280
19	0,060	1,140	21,660	19	0,600	11,400	216,600
20	00,40	0,800	16,000	20	0,465	9,300	186,000
21	0	0	0	21	0,330	6,930	145,530
				22	0,215	4,730	104,060
				23	0,160	3,680	84,640
				24	0,120	2,880	69,120
				25	0,095	2,375	59,375
				26	0,050	1,300	33,800
Σ	48,360	272,420	2418,940	Σ	54,540	419,920	4686,170

すべき時間になるわけである。Table 2 中の拡散係数 D_w , D_A は、それぞれの測定時間に Δt を補正してやり、(7)式および(8)式によって、求めたものである。又 D_w , D_A それぞれの平均値は、その濃度における時間に無関係な、拡散係数になる。

3. 2 拡散係数の濃度依存性の解析^{15),16)}

このような系による拡散には、当然濃度依存性を予想せねばならないだろう。実験によれ

ば、理想的な拡散曲線、

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{N - n_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \dots\dots\dots(9)$$

からのずれがあらわれている。(9)式は、Wiener の式¹⁷⁾と呼ばれ、拡散曲線に濃度依存性がないとされた場合を考慮して Gauss 分布になっている。従って、濃度依存性を考慮した場合には、(3)式に対し、次式が与えられている。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \dots\dots\dots(10)$$

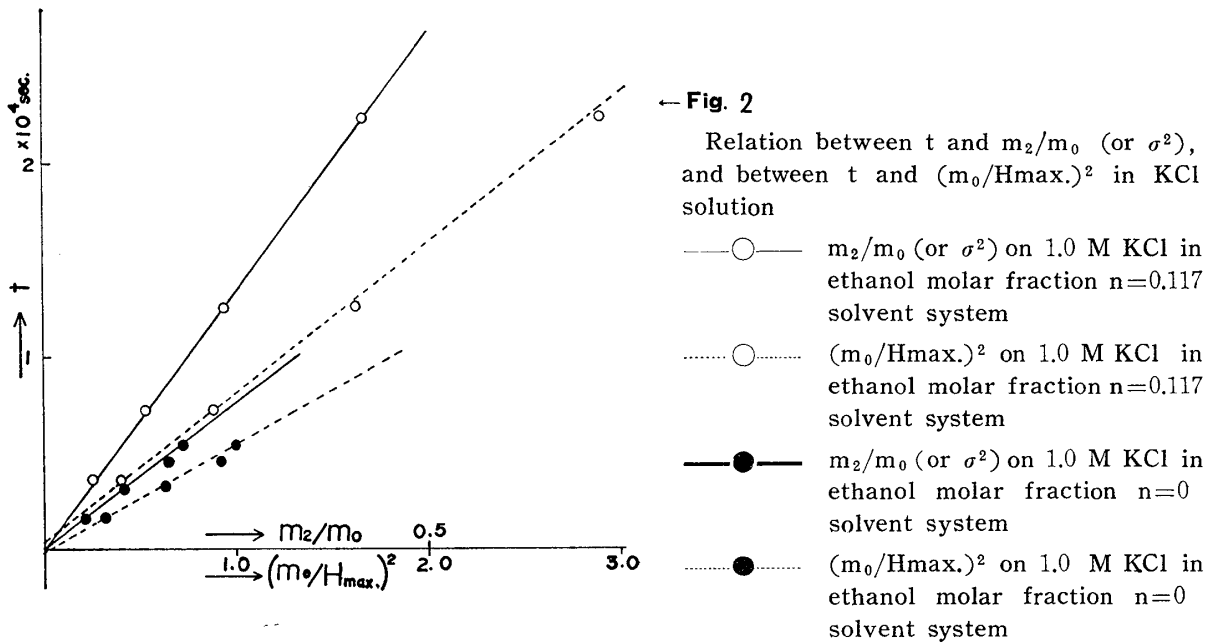


Table 2 Relation between t and σ^2 , and between t and $(m_0/H_{max.})^2$ in KCl solution

The ethanol molar fraction of solvent system ; $n=0.17$ The initial concentration of KCl solution ; $C_0=1.00$ M					The ethanol molar fraction of solvent system ; $n=0$ The initial concentration of KCl solution ; $C_0=1.00$ M				
t sec.	σ^2	$(m_0/H_{max.})^2$	cm^2/sec $D_A \times 10^5$	cm^2/sec $D_A \times 10$	t sec	σ^2	$(m_0/H_{max.})^2$	cm^2/sec $D_W \times 10^5$	cm^2/sec $D_A \times 10^5$
3600	0.0686	0.464	0.937	1.10	1500	0.0544	0.319	1.76	1.62
7200	0.1332	0.892	0.925	1.03	3180	0.1070	0.635	1.66	1.56
12600	0.2374	1.632	0.942	1.05	4500	0.1622	0.933	1.78	1.62
22380	0.4180	2.935	0.934	1.06	5400	0.1836	1.087	1.69	1.58
$\Delta t_W=0, \Delta t_A=-310''$ $D_{AW}=0.998$			0.935	1.06	$\Delta t_W=10'', \Delta t_A=58''$ $D_{AW}=1.66$			1.72	1.60

(10)式は、一般的には、閉じたかたちで、解を求めることは、不可能である。拡散係数の濃度依存性を実験的に、解析する方法は、Gralén¹⁸⁾、Beckmann-Rosenberg¹⁷⁾、細野-桜田¹⁵⁾等によって多数の報告があり、方法論的には、ほとんど完成されているといわれている。これらの方法のうち、本実験には、より精度の高い結果が得られると思われる、細野-桜田¹⁵⁾による方法を使用した。

3. 2. 1 細野-桜田の方法¹⁵⁾

Gralén¹⁸⁾は、測定濃度があまり高くないときに

$$D_C = D_0 (1 + k_D C) \dots \dots \dots (11)$$

となしうることから、Beckmann-Rosenbergの方法による拡散式^{19), 20)}より

$$k_D \frac{D_0}{2} = - \frac{m_0}{4tD_0} \frac{x_0}{H_{max.}} \dots \dots \dots (12)$$

$$D_W = D_0 (1 + k_D \frac{C_0}{2}) \dots \dots \dots (13)$$

を導いた。この方法では、試料の不均一性による影響はないが k_D を求める上で、(12)式からわかるように、 x_0 の測定誤差が影響する。これは、実験誤差、機械誤差が大きな影響を与えることになる。

このように Gralén の式は、拡散曲線の機械的歪みが（特に奇数次の能率計算に）大きい影響を与える¹⁵⁾。したがって $k_D \left(\frac{C_0}{2}\right)$ の推定に大きな誤差を伴う恐れがある。この点を考慮して、いま(5)式で $n=2p$ とすると。

$$m_{2p} = \frac{m_0}{2^p} \prod_{r=1}^p \{2(p-r)+1\} (4Dt)^n \dots\dots(14)$$

であり、これと偶数次の能率の一般式から考慮して、初濃度が、あまり、大きくないときには、

$$C_0 D_X = {}_0D_X \left(1 + k_D \frac{C_0}{2}\right) \dots\dots\dots(15)$$

が成り立つ。 x は、拡散曲線を求める算法を示めす。奇数字の能率に対しても(4)式のようにすれば、又他の算法においても成り立つであろう。(15)式に従って、 $D_{AW} = \frac{1}{2} (D_A + D_W)$ に対し Gralén 桜田-細野の方法により、

$$D_{AW} = {}_0D_{AW} \left(1 + k_D \frac{C_0}{2}\right) \dots\dots\dots(16)$$

から求めた。

各溶媒のモル分率ごとに、初濃度を変えて、二ないし三種類の拡散実験を試みた。それぞれの D_A , D_W は、拡散時間の補正をし、これらの平均値は、時間に無関係な拡散係数になっているので、この値を解析することによって、濃度依存性が解明できることになる。水-エタノール溶媒中では、KCl の濃度が、減少するにつれて、拡散係数も減少している。従って濃度に無関係な拡散定数を得るには、初濃度 $C_0 \rightarrow 0$ に外挿したときの拡散係数が拡散定数 ${}_0D_{AW}$ になる。またこの場合、(15)式(16)式により、濃度依存係数 k_D が算出される。この算出法の妥当性については、すでに、細野等¹⁴⁾によって、検討されている。Fig. 3によれば、KCl が、水溶液中で拡散する場合、濃度依存係数 $k_D < 0$ なる関係にある。しかし、水-エタノール中では $k_D > 0$ になっている。

かくして、真の拡散係数及び拡散定数を得ることが出来る。Fig. 4によれば、明らかに溶媒の組成の相違によって、拡散定数も変化していることがわかる。

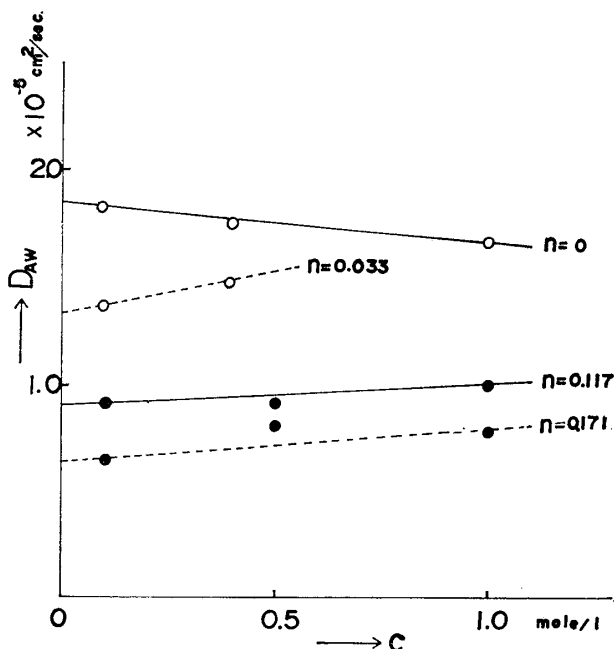


Fig. 3 Relation between diffusion coefficients and initial concentration of KCl solution n ; the ethanol molar fraction of the solvent system

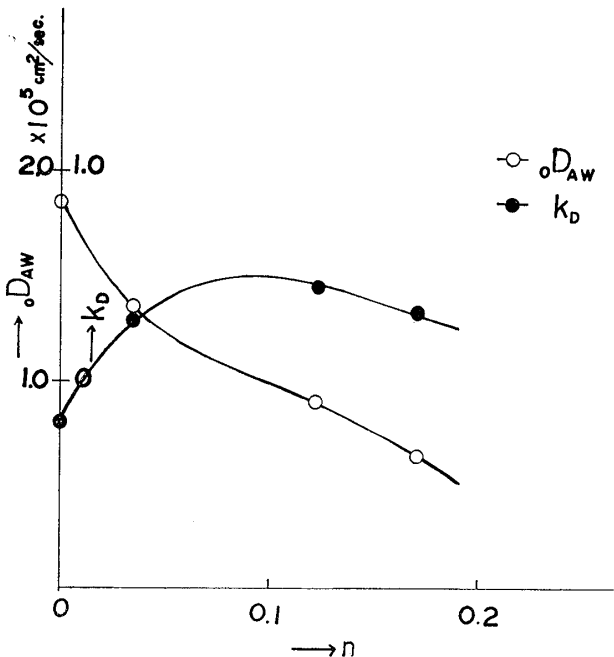


Fig. 4 Relation between the ethanol molar fraction of solvent system, n , and the diffusion constants of KCl solution, ${}_0D_{AW}$, and the coefficients of concentration dependence, k_D

3.3 実験結果

※を、総括すると、次の Table 3 のようになる。

尚、拡散曲線のフィルムは省略する。

このようにして得られた各試料の実験結果※

Table 3 The diffusion experiment of KCl

- (1) The solvent ; the ethanol molar fraction $n=0$
- (2) The solvent ; the ethanol molar fraction $n=0.033$
- (3) The solvent ; the ethanol molar fraction $n=0.117$
- (4) The solvent ; the ethanol molar fraction $n=0.171$

(1) $n=0$ ${}_0D_{AW}=1.85 \times 10^{-5}$ cm²/sec. $k_D=0.219$

C_0 (mole/l)	t (sec.)	$(m_0/H_{x=0})^2$	σ^2	D_A (cm ² /sec.)	D_w (cm ² /sec.)	D_{AW} (cm ² /sec.)
1.00	1500	0.319	0.0544	1.62×10^{-5}	1.76×10^{-5}	$\Delta t_A=68''$, $\Delta t_w=44''$ $D_{AW}=1.66 \times 10^{-5}$
	3180	0.635	0.1070	1.56	1.66	
	4500	0.933	0.1622	1.62	1.78	
	5400	1.087	0.1836	1.58	1.69	
0.40	1800	0.406	0.0651	1.74	1.80	$\Delta t_A=58''$, $\Delta t_w=10''$ $D_{AW}=1.75 \times 10^{-5}$
	2760	0.597	0.0970	1.69	1.75	
	3600	0.802	0.1285	1.74	1.78	
	5400	1.155	0.1934	1.68	1.79	
0.10	360	0.077	0.0128	1.68	1.71	$\Delta t_A=4''$, $\Delta t_w=14''$ $D_{AW}=1.83 \times 10^{-5}$
	660	0.152	0.0281	1.82	2.08	
	900	0.208	0.0331	1.83	1.81	
	1800	0.403	0.0678	1.78	1.87	

(2) $n=0.033$ (or 10%), ${}_0D_{AW}=1.35 \times 10^{-5}$ cm²/sec $k_D=0.296$

C_0 (mole/l)	t (sec.)	$(m_0/H_{x=0})^2$	σ^2	D_A (cm ² /sec.)	D_w (cm ² /sec.)	D_{AW} (cm ² /sec.)
0.40	2340	0.414	0.0646	1.58×10^{-5}	1.43×10^{-5}	$\Delta t_A=-262''$, $\Delta t_w=-83''$ $D_{AW}=1.48 \times 10^{-5}$
	3600	0.612	0.0977	1.46	1.39	
	4740	0.846	0.1379	1.50	1.48	
	6000	1.102	0.1664	1.53	1.41	
0.10	1260	0.216	0.0338	1.34	1.40	$\Delta t_A=23''$, $\Delta t_w=-55''$ $D_{AW}=1.37 \times 10^{-5}$
	1860	0.319	0.0479	1.35	1.33	
	2640	0.474	0.0712	1.42	1.38	
	3360	0.563	0.0903	1.33	1.37	

3.4 拡散定数によって水-エタノール溶媒系での K^+, Cl^- の当量電導度の算出

半径 a の球を一定速度 v に保つのに要する力 K は、Stokes の法則によれば、

$$K=6\pi\eta av \left(1 + \frac{3}{8} \rho \frac{av}{\eta}\right) \dots \dots \dots (17)$$

但し、 η は粘度であり、 ρ は流体の密度である。かっこ内の第2項が、1 に比べて小さいと

き、

$$K=6\pi\eta av \dots \dots \dots (18)$$

になり、溶媒の粘度と溶質の移動度は、反比例する。例えば、NaCl を溶質として水とエタノールの粘度を比べると、エタノールの方が水よりも粘度が大である²¹⁾。したがってこれらの溶液中でのイオンの移動度は、水中の方が大きく、ひいては、当量電導度も水中の方が大

(3) $n=0.117$ (or 30%), ${}_0D_{AW}=0.900 \times 10^{-5}$ cm²/sec. $k_D=0.444$

C_0 (mole/l)	t (sec.)	$(m_0/H_{x=0})^2$	σ^2	D_A (cm ² /sec.)	D_w (cm ² /sec.)	D_{AW} (cm ² /sec)
1.00	3660	0.464	0.0686	1.10×10^{-5}	0.937×10^{-5}	$\Delta t_A=310''$, $\Delta t_w=0''$ $D_{AW}=0.998 \times 10^{-5}$
	7200	0.892	0.1332	1.03	0.925	
	12600	1.632	0.2374	1.05	0.942	
	22380	2.935	0.4180	1.06	0.934	
0.50	1860	0.246	0.0366	0.850	0.816	$\Delta t_A=382''$, $\Delta t_w=434''$ $D_{AW}=0.913 \times 10^{-5}$
	7200	1.021	0.1470	1.060	0.970	
	14280	1.782	0.2584	0.900	0.881	
0.10	1920	0.246	0.0361	0.930	0.856	$\Delta t_A=173''$, $\Delta t_w=190''$ $D_{AW}=0.920 \times 10^{-5}$
	5400	0.715	0.1039	1.020	0.929	
	9000	1.118	0.1628	0.900	0.886	

(4) $n=0.171$ (or 40%), ${}_0D_{AW}=0.640 \times 10^{-5}$ cm²/sec. $k_D=0.344$

C_0 (mole/l)	t (sec.)	$(m_0/H_{x=0})^2$	σ^2	D_A (cm ² /sec.)	D_A (cm ² /sec.)	D_{AW} (cm ² /sec.)
1.00	3600	0.348	0.0548	0.780×10^{-5}	0.696×10^{-5}	$\Delta t_A=-88''$, $\Delta t_w=339''$ $D_{AW}=0.772 \times 10^{-5}$
	7200	0.870	0.1297	0.970	0.860	
	10800	1.152	0.1679	0.800	0.754	
	21600	2.374	0.3392	0.800	0.513	
0.50	3600	0.402	0.0568	0.882	0.754	$\Delta t_A=25''$, $\Delta t_w=167''$ $D_{AW}=0.832 \times 10^{-5}$
	7200	0.845	0.1127	0.930	0.765	
	14400	1.642	0.2212	0.900	0.759	
0.20	2700	0.274	0.0384	0.686	0.623	$\Delta t_A=479''$, $\Delta t_w=382''$ $D_{AW}=0.662 \times 10^{-5}$
	4500	0.441	0.0646	0.705	0.662	
	5400	0.505	0.0707	0.684	0.611	

きいことが期待される^{22),23)}。しかし粘度と極限電導度の積 $\eta\lambda$ の値が一定ではなくなっている²⁰⁾。これは、明らかに、

$$\eta \propto \frac{1}{v} \dots \dots \dots (19)$$

なる関係からはずれている。

一方、このような溶液中で、距離 r をへだてている双極子とイオンとの相互静電エネルギーの大きさは、次のように表わされる。

$$-\frac{e\mu}{r^2} \dots \dots \dots (20)$$

エタノール分子の双極子 (OH 基) と溶質のイオンとの距離、および水分子とイオンとの距離

r は、ほぼ同じである^{22),23)}。したがってイオンと隣接溶媒分子との間の引力は、二つともほぼ同じになることが期待される^{22),23)}。しかし実際には、エタノール中での K^+ , Cl^- の当量電導度は、水のそれよりも小さくなっている²¹⁾。このことは、溶媒分子の大きさも考えねばならないようである^{22),23)}。

このようなことから、水-エタノール溶媒系は、エタノールのモル分率が、大きくなるに従って、 K^+ , Cl^- の当量電導度が小さくなることが予想されよう。又エタノールと水とは、溶媒どうしでの相互作用を起し、分子会合体を形成し、 $n=0.1 \sim 0.4$ までは、 $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$,

$n > 0.4$ では、 $C_2H_5OH \cdot 2H_2O$ なる状態で存在する²⁴⁾従って溶媒は、エタノール・水それぞれが、混合されただけの状態ではなく、相互作用を受けた状態で存在するため、イオンのブラウン運動によって受ける溶媒自身の影響は、かなり複雑な解析を必要とするようである。いま KCl は、水中で完全解離していると同様に、水-エタノール系中でも完全解離しているものとするれば、電解質の移動速度は、次の式によって表わされる。

$$N = -D \frac{dc}{dx} = -\frac{RT}{F^2} \frac{UV}{U+V} \left[\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right] \frac{dc^{(25), (26)}}{dx} \dots\dots\dots (21)$$

但し、R : 気体定数、F : Faraday 定数、U, V : 正負両イオンの当量電導度、 u, v : 正負両イオンの原子価とする。さらに上式を D について変形すれば、次のようになる。

$$D = 8.928 \times 10^{-10} \frac{UV}{U+V} \left[\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right] T \dots\dots (22)$$

この式によれば、それぞれの当量電導度を与えられれば、拡散定数が求まる。逆に拡散定数がわかれば、イオンの当量電導度が推測できる。※

※この場合、水-エタノールの組成の相違があっても、 K^+ 、 Cl^- の当量電導度の値の割合が、水中の場合と同様であるとすれば、Table 4 のように算出される。又その他水-エタノール溶媒系での K^+ 、 Cl^- の活量係数の算出も可能である。しかし、水-エタノール系の組成の種類をさらに多く調べる必要がある。そうした上で水-エタノール溶媒の特性を、さらに詳細に論ずるべきであろう。アルコールのモル分率の高い部分については、今後の課題にしたい。尚、著者等の実験の際、使用している拡散セルの摺動面が微細な塵や力のかかり工合などで損傷を与えやすかった。またセルの両面を覆う光学ガラス面もセルの摺動により傷つきやすい欠点がある。このような意味からも、塵やその他の不純物を出来るだけ除くことが必要である。試料溶液のガラスフィルターによる汙過は、この点からも重要であり、セルの洗浄も、超音波洗浄とか特別な方法が必要であるように思われた。

Table 4 The ionic equivalent conductivities calculated by the diffusion constants at 20°C

The ethanol molar fraction of solvent	K^+	Cl^-
0 (0%)	66.5 *	68.2 **
0.033 (10%)	45.56	46.74
0.117 (30%)	33.97	34.85
0.171 (40%)	24.16	24.79

*) **) Calculated by the value at 25°C⁽²⁷⁾ and the value at 18°C⁽²⁸⁾

4. 結 語

シュリーレン・ダイアゴナル法により、水-エタノール溶媒系の特性を調べるため、塩化カリウムを溶質として、拡散係数の測定を行った。桜田-細野の方法を用いたが、この方法は、高分子物質ばかりでなく低分子電解質である塩化カリウムにも 0.1N~1.0N の範囲で良く適用できた。その結果、塩化カリウムの拡散係数の大きさは、水中とは逆に、水-エタノール系では、濃度に比例しているようであり、濃度依存係数 $k_D > 0$ であった。それぞれの水-エタノール溶媒での塩化カリウムの拡散定数を求めこの値より、 K^+ 、 Cl^- の当量電導度の値も算出した。

* * *

本研究を進めるにあたって、日頃御指導を戴いている本研究室の加藤京太教授に厚く感謝の意を表す。又本研究に使用した電気泳動装置

及び拡散セルは、昭和43年度の文部省の私立大学研究設備費補助金によるものである。

引用文献

- 1) 細野正夫, 桜田一郎, 高化, **8**, 374 (1951)
- 2) P. Debye and A. M. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **16**, 573 (1948)
- 3) J. G. Kirkwood and J. Risemen, *J. Chem. Phys.*, **18**, 565 (1948)
- 4) 細野正夫, 桜田一郎, 高化, **16**, 395 (1959)
- 5) L. Onsanger, *Phys. Rev.*, **37**, 405 (1931)
- 6) *ibid.*, **38**, 2265 (1931)
- 7) L. Onsanger, R. M. Fuoss, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2689 (1932)
- 8) 細野正夫, 桜田一郎, 高化, **9**, 64 (1952)
- 9) 佐藤一雄, “物性定数推定法” 丸善, (昭和40年) p. 320
- 10) 渡辺格, 宇井信生, 中村正好, 東京大学放射線化学研究所報告, **3**, 1 (昭和23)
- 11) 渡辺格, 宇井信生, 中村正好, *ibid.*, **3**, 4 (昭和23)
- 12) 細野正夫, 桜田一郎, 高化, **8**, 361 (1951)
- 13) 細野正夫, “高分子の拡散および電気泳動に関する研究” 京都大学学位論文, p. 14 (1959)
- 14) O. Wiener, *Ann. Phys. N. F.* **49**, 105 (1893)
- 15) 細野正夫, 桜田一郎, 高化, **10**, 76 (1952)
- 16) 細野正夫, “高分子の拡散および電気泳動に関する研究” 京都大学工学部学位論文, p. 18 (1959)
- 17) O. Wiener, *Ann. Phys., N. F.* **49**, 105 (1893)
- 18) N. Gralén, *Inaugural Dissertation*, 63, Upsala (1944)
- 19) C. O. Beckmann, J. L. Rosenberg, *Ann. N. Y. Acad. Sic.*
- 20) L. Boltzmann, *Ann. d. Phys.*, **53**, 955 (1894)
- 21) V. F. Hnizda, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1565 (1949)
- 22) Ronald W. Gurney, “Ionic Processes in Solution”, Dover Publication Inc. (1953)
- 23) 菊地真一 他, “イオン溶液論” 産業図書 (1966) p. 69~71
- 24) 石川鉄也, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **4**, 25 (1929)
- 25) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, “The Theory of Rate Processes”, Mc. Graw-Hill, (1941) p. 555
- 26) R. Haskell, *Phy. Rev.*, **27**, 145 (1908)
- 27) 千谷利三, “一般物理化学” 初版, p. 416
- 28) D. MacInnes, “Principles of Electrochemistry, New York, Reinhold, (1939)

The Diffusion Constants of Potassium Chloride in Water-Ethanol Solvent Systems

Shigetarô KUMASAKA

In order to examine the characteristics of water-ethanol solvent systems, the diffusion coefficients of potassium chloride have been investigated in such systems by the method of Schlieren diagonal cylindrical lense. Measurements were made on solutions ranging in the initial concentration from 0.10 to 1.00 M.

For the calculation of the real values on the diffusion coefficients, the theory of Sakurada-Hosono could be much applied to such cases as well as high polymer solution (table 3). To the contrary of the diffusion coefficients of KCl in water solvent system, it became clear that they depended on the concentration of KCl in water-ethanol solvent systems (fig. 4). Therefore, the coefficients of the concentration dependence of the diffusion constants, k_D , were found to be positive and to be considerably influenced by the solvent systems (fig. 4).

By searching for the diffusion constants, ionic equivalent conductivities of potassium ion and chloride ion were calculated (table 4).