298.2 K におけるハロゲン化アルカリ水溶液の高圧粘性挙動[†]

中 井 武 裕* 澤 村 精 治** 谷 口 吉 弘**

High-Pressure Viscosity of Aqueous Alkali Halide Solutions at 298.2 K

by

Takehiro NAKAI*, Seiji SAWAMURA** and Yoshihiro TANIGUCHI**

Pressure and concentration dependences of viscosity for aqueous KCl and CsI solutions were examined at 298.2 K and compared with those for aqueous NaCl and CsCl solutions. The viscosity minimum, observed for pure water with increasing pressure, became shallow or disappeared by adding alkali halides. The Jones-Dole B coefficients for Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , and I^- increased with increasing pressure and then decreased after having a maximum. These results are discussed in terms of water structure and dielectric friction effect.

Key words : High-pressure, Viscosity, Alkali halide, Jones-Dole equation, B coefficient

1 は じ め に

電解質水溶液の粘性率は海水や地熱水を利用した発電プラントの設計等に必要の基礎データとして化学工学的に重要である。また自然科学の分野では水溶液中のイオンの水和状態に関する情報が得られることから、電導度とともに古くから粘性率の研究がなされてきた。我々は後者の立場から粘性率測定を行ってきた。我々が特に高圧力下での電解質水溶液の粘性挙動に着目したのは純水の高圧粘性挙動との関わりに興味を持ったからである。すなわち純水の粘性が室温以下の温度で 100-200 MPa 付近に極小を持ち、この極小の前後すなわち常圧下と高圧力下で水の挙動（さらには水の構造）が異なるということである (Fig. 1)。このような粘性挙動は他の液体には見られず、水の（液体としての）特異性のひとつであるとされている。高圧力下でのイオンの水和が、この水の特異な粘性挙動とどのように関わっているのかという問題に興味がある。

これまでに報告されている高圧粘性率の研究例は常圧力下でのそれと比べると非常に少ないと言える。我々の研究以外の代表的研究を Table I にまとめた。Kestin⁵⁾⁻⁸⁾らが温度、圧力、濃度の関数として多くの電解質水溶液について系統的な測定を行っているが、圧力範囲が 35 MPa までと低い。これ以上の圧力では NaCl 水溶液や海水について Cohen,²⁾ Horne と Johnson,³⁾ 鈴木と長島の測定が挙げられるが、温度、濃度に関して Kestin らの測定ほど広範囲ではない。前述のように物理化学的興味からは水の粘性率の極小を示す圧力を越える数百 MPa までの圧力下での測定が必要となる。

我々はこれまでに NaCl,⁹⁾ CsCl,¹⁰⁾ NH₄Br,¹¹⁾ R₄NBr (R=Me, Et, n-Pr, n-Bu)¹²⁾⁻¹⁴⁾ 水溶液の粘性率を 375 MPa までの高圧力下で測定している。今回は KCl, CsI 水

液について同様の測定を行った。そこで、これまでの NaCl,⁹⁾ CsCl¹⁰⁾ 水溶液の結果と合わせ、298.2 K での一連のハロゲン化アルカリ水溶液の粘性率の圧力、濃度挙動をまとめて紹介する。さらにイオン-水間相互作用を反映する Jones-Dole の B 係数の圧力挙動について考察した。

2 実 験 方 法

高圧粘度計には細管式、落体式、転落球式、振動円板式、振動弦式等様々なタイプが用いられてきたが、それぞれ一長一短がある。¹⁵⁾ 我々は耐圧が数百 MPa でコンパクトな粘度計ということで結局転落球式を選んだ。転落時間の検知方法としては磁気式と光学式の 2 通りが用いられてきた。前者では磁気に応答する鋼球を用いる必要

Fig. 1. Pressure dependence of the viscosity of water.¹⁾

[†] 原稿受理 平成 7 年 5 月 18 日 Received May 18, 1995

* 立命館大学大学院 〒525-77 草津市野路町, Graduate Student, Dept. of Chem., Ritsumeikan Univ., Noji-cho, Kusatsu, 525-77

** 正 会 員 立命館大学理工学部化学科 〒525-77 草津市野路町, Dept. of Chem., Ritsumeikan Univ., Noji-cho, Kusatsu, 525-77

Table I. A list of high pressure viscosity measurements for aqueous electrolyte solutions.

Compounds	Pressure range/MPa	Temperature range/K	Authors (Year)	Measurements method	Ref.
NaCl	0.1-90	288	Cohen(1892)	Capillary	2)
	0.1-200	298	Home & Johnson(1967)	Rolling-ball	3)
	0.1-40	273-353	Suzuki & Nagashima(1980)	Capillary	4)
	0.1-35	293-423	Kestin <i>et al.</i> (1981)	Oscillating-disk	5)
KCl	0.1-35	298-423	Kestin <i>et al.</i> (1981)	Oscillating-disk	6)
Na ₂ CO ₃	0.1-35	293-363	Correia <i>et al.</i> (1980)	Oscillating-disk	7)
K ₂ CO ₃	0.1-35	293-363	Correia <i>et al.</i> (1980)	Oscillating-disk	7)
Na ₂ SO ₄	0.1-35	293-363	Correia <i>et al.</i> (1981)	Oscillating-disk	8)
K ₂ SO ₄	0.1-35	293-363	Correia <i>et al.</i> (1981)	Oscillating-disk	8)

があり, (i) 球の密度 ρ_b がかなり大きく層流条件が得にくいこと, (ii) 電解質水溶液で腐食されやすいという欠点がある. Schmidt と Wolf が ρ_b の小さいガラス球を用いた光学検知式の高圧粘度計を用いている. しかしながら, (i) 2ヶ所で光学検知を行っているために高压容器のコンパクト化を妨げること, (ii) 高压容器に直接試料が接触し腐食させること, (iii) 試料と圧力媒体を分離するためのもう一つの高压容器 (オイルセパレータ) が必要であるなどの問題点は残されている. そこで我々は以上の問題点を考慮し, 光学検知部が1ヶ所で, ガラス製のオイルセパレーター付内部セルとガラス球からなる粘度計を製作した.

転落球式の粘度計では式 (1) の転落時間 Δt から粘性率を見積る.

$$\eta = K(\rho_b - \rho)\Delta t \quad (1)$$

ここで ρ と ρ_b は試料と球の密度であり, K は装置定数である. 高压力下での ρ_b , K の補正は試料管および球の材質であるパイレックスガラスの圧縮ひずみのデータを用いて行った. 高压力下における試料密度 ρ は圧縮ひずみ k と常圧力下の密度 ρ_0 から次式により求められる.

$$\rho = \rho_0 / (1 - k) \quad (2)$$

ρ_0 はオストワルド型ピクノメーター, k は水銀トラップ式のピエゾメーターにより測定した.

2・1 高压粘度計

Fig. 2 に我々の製作した粘度計の内部セルと高压容器を示した. 装置の詳細については前報に譲る¹⁵⁾. Fig. 3 に高压粘度計システム全体を示す. Fig. 2 の粘度計は ± 0.01 K に制御された恒温水槽中にあり, 測定時にはシーソーの様に球を転がす. 傾斜角はシンチュウのブロック (E) によって一定に設定されている. 圧力は光高压機器製高压ポンプ (C) でケシロンを圧力媒体として送り込み, Heise 社のブルドン管圧力計 (B) (700 MPa フルスケール, 0.5 MPa 目盛り) で読み取った. Δt は Fig. 2 の光検知器のシグナルをトランジェントメモリーに記録し, コンピュータでその波形を解析して見積った.

2・2 水銀トラップ式ピエゾメーター

Fig. 4 に水銀トラップ式ピエゾメーターと高压容器を示した. 図中のガラス製ピエゾメーターは内容量 6.7 cm³ である. 温度はジャケット (H) に恒温水を循環させることで目的温度に対し ± 0.1 K 以内に制御した.

Fig. 5 に高压装置全体のシステムを示す. 圧力は光高

Fig. 2. Inner cell and pressure vessel of rolling-ball type viscometer.

Fig. 3. Block diagram of system for viscosity measurement.

圧機器製高压ポンプ (A) でケシロンを圧力媒体として送り込み, Heise 社のブルドン管圧力計 (B) (400 MPa フルスケール, 0.5 MPa 目盛り) で読み取った. 圧縮ひずみ k は常圧力下での試料の体積 v_0 および高压力下での試料の体積 v_p によって次式のように定義される.

$$k = (v_0 - v_p) / v_0 \quad (3)$$

測定原理は一般によく知られたもので, 定温加圧による試料の体積減少量 ($v_0 - v_p$) をトラップされた水銀によ

Fig. 4. Adams type piezometer and pressure vessel.

Fig. 5. Block diagram of system for compression measurement.

Table II. Compression (k) of aqueous potassium chloride and cesium iodide solutions.

p/MPa	$m/\text{mol kg}^{-1}$				
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
KCl					
50	0.0193	0.0201	0.0172	0.0156	0.0139
100	0.0356	0.0340	0.0322	0.0294	0.0280
150	0.0509	0.0492	0.0447	0.0421	0.0389
200	0.0649	0.0622	0.0575	0.0532	0.0509
250	0.0756	0.0737	0.0678	0.0646	0.0594
300	0.0882	0.0831	0.0778	0.0730	0.0684
350	0.0983	0.0938	0.0867	0.0811	0.0769
CsI					
50	0.0194	0.0184	0.0170	0.0158	—
100	0.0360	0.0344	0.0318	0.0298	—
150	0.0512	0.0492	0.0459	0.0432	—
200	0.0649	0.0627	0.0589	—	—
250	0.0769	0.0745	0.0705	—	—
300	0.0882	0.0854	0.0812	—	—
350	0.0987	0.0956	0.0912	—	—

て決定するという手法である。¹⁷⁾ 測定値を Table II に示した。粘性率の見積りに必要な高压密度データはこの圧縮ひずみのデータを Tait 式にフィットさせて読み取った。

3 高压粘性率

Table III に KCl と CsI 水溶液の高压粘性率を示した。CsI で一部データがないのは溶解度が小さいためである。この Table III の値を Fig. 6 で粘性率の濃度、圧力

Table III. Viscosity ($\eta/\text{mPa s}$) of aqueous potassium chloride and cesium iodide solutions.

p/MPa	$m/\text{mol kg}^{-1}$				
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
KCl					
0.1	0.8887	0.8882	0.8950	0.9117	0.9372
25	0.888	0.891	0.899	0.918	0.946
50	0.889	0.894	0.906	0.925	0.955
75	0.891	0.898	0.913	0.935	0.966
100	0.896	0.902	0.920	0.945	0.978
125	0.901	0.910	0.928	0.955	0.991
150	0.908	0.917	0.938	0.966	1.004
175	0.918	0.926	0.948	0.979	1.017
200	0.929	0.935	0.959	0.993	1.032
225	0.940	0.947	0.972	1.007	1.047
250	0.954	0.959	0.985	1.021	1.063
275	0.968	0.973	1.001	1.037	1.079
300	0.983	0.988	1.016	1.052	1.096
325	0.999	1.004	1.031	1.069	1.112
350	1.014	1.019	1.047	1.085	1.130
375	1.036	1.036	1.064	1.103	1.148
CsI					
0.1	0.8854	0.8120	0.7728	0.7567	—
25	0.842	0.811	0.776	0.764	—
50	0.842	0.814	0.782	0.772	—
75	0.845	0.818	0.790	0.783	—
100	0.850	0.827	0.800	0.795	—
125	0.857	0.836	0.811	0.809	—
150	0.866	0.847	0.822	0.823	—
175	0.877	0.858	0.834	—	—
200	0.889	0.870	0.847	—	—
225	0.902	0.884	0.860	—	—
250	0.916	0.897	0.875	—	—
275	0.932	0.913	0.890	—	—
300	0.948	0.927	0.906	—	—
325	0.964	0.944	0.920	—	—
350	0.980	0.960	0.937	—	—
375	0.997	0.977	0.954	—	—

曲面としてプロットした。NaCl と CsCl の曲面も含めて全体としてながめてみると電解質の種類によってかなりの相違が見られる。粘性率曲面は $\eta-p$ および $\eta-m$ 曲線の格子によって形作られている。Fig. 1 で示したように 298.2 K では水 ($m=0 \text{ mol kg}^{-1}$) の $\eta-p$ 曲線は極小を持っている。それに対し、Fig. 6 で電解質を添加していくと、どの水溶液の場合でも粘性率の極小が消えていくことがわかる。すなわち水の粘性率の極小は昇温によっても消失するが (Fig. 1), また同時に電解質の添加によっても消失するのである。一方、 $\eta-m$ 曲線の勾配は電解質によって正負様々な値をとることがわかる。常圧力下の $\eta-m$ 曲線のこの挙動はそれぞれのイオンの水和形態に関係づけて考えられている。常圧力下での $\eta-m$ 曲線の勾配はイオン半径の増加に従って、NaCl→KCl→CsCl→CsI の順に正から負へと変化することが知られているが、この傾向は高压力下でも変わらないことがわかる。

以上の結果から 298.2 K でのハロゲン化アルカリ水溶液の一般的な高压粘性挙動は次のように要約される。

- (1) 水の $\eta-p$ 曲線の極小はどの電解質の添加によって

Fig. 6. Isothermal viscosity surface of aqueous alkali halide solutions at 298.2 K. 1) Ref. 9, 2) Ref. 10.

もしだいに消失する。

(2) η - m の関係は電解質の種類によって異なる同一水溶液の常圧力下と高圧力下での挙動は定性的には変わらない。

次に粘性率の濃度依存性について、もう少し細かく解析してみる。

4 粘性率の濃度依存性

粘性率の濃度依存性に関する物理化学的解釈は Jones-Dole 式 (式(4)) を用いて行われてきた¹⁸⁾。

$$\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc \quad (4)$$

ここで η と η_0 は溶液と水の粘性率、 c は容量モル濃度である。右辺の係数 A はイオン-イオン間相互作用から生じる効果として理解されている。 A は小さい正の値であり、電導度等の物性値から理論的に見積ることが可能である¹⁹⁾。高濃度側で影響を増すパラメータ B はイオン-溶媒間相互作用に帰せられており、イオンの種類によって正（添加すると粘性率は増加する）や負（減少する）の値をとる。 B 値の符号から前者を構造形成性、後者を構造破壊性に分類することがあるが、 B 値は温

度によっても変化するので、温度依存性による分類の方がより普遍的である。Kaminsky は $\partial B/\partial T < 0$ の Li^+ を構造形成性に、 $\partial B/\partial T > 0$ の K^+ , Cs^+ , Cl^- , I^- を構造破壊性に、 $\partial B/\partial T \approx 0$ の Na^+ をその境界に分類している。また $\partial B/\partial T$ の正の傾きの大きさは構造破壊効果の強さを表し、破壊性の強さは $\text{I}^- > \text{Cs}^+ > \text{K}^+$, Cl^- の順である。

Fig. 7 に CsI 水溶液の粘性率の濃度依存性を示した。Jones-Dole 式は通常濃度が $0.1\text{--}0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ 以下の希薄溶液にはよく成り立つが、さらに高濃度までの粘性挙動をフィットさせる場合には、便宜上式(4)の右辺に濃度の2乗の項 Dc^2 を付け加える (D の物理化学的意味は単純ではない²¹⁾。これを変形すると式(5)となり、切片 B 、傾き D の直線関係が得られる。

$$(\eta/\eta_0 - 1 - A\sqrt{c})/c = B + Dc \quad (5)$$

我々は A を理論的に見積り、各濃度に対する式(5)の左辺の値を計算した。Fig. 8 に式(5)の関係を示した。高圧力下でも直線関係を満足していることから高圧粘性率のデータについても濃度ゼロの切片から B 係数を見

Fig. 7. Concentration dependence of viscosity for aqueous cesium iodide solution at 298.2 K.

Fig. 8. $(\eta/\eta_0 - 1 - A\sqrt{c})/c$ vs. c for aqueous cesium iodide solution at 298.2 K.

積った。

電解質の B 係数は陽イオンと陰イオンとの寄与の和であるので、各イオンの水和構造を知るために B 係数のイオン分割を行う必要がある。イオン分割にはいくつかの方法が提案されているが、ハロゲン化アルカリでは $B(K^+) = B(Cl^-)$ とおく仮定が適切であるとされている。これは KCl の B 係数の絶対値が小さいので、分割による誤差がそれほど生じないという根拠に基づく²²⁾。この方法を高圧力下での B 係数の結果に対しても適用し、イオン分割を行った。

Fig. 9 に各イオンの B 係数の圧力依存性を示した。 B 係数は全て最初増加し、極大を経た後減少している。高圧力側での B 値の減少が (I^- は明確ではないが) どのイオンでも同じ程度であるのに対し、低圧力側の B 値の増加の度合い (B の極大値と常圧力下での B 値との差) はイオンにより異なる。すなわち低圧力側ではイオン半径の増加とともに B 値の増加の度合いが大きくなり、 B 値が極大をとる圧力は高圧力側へ移行するという傾向が見い出される。Fig. 9 の点線は Hubbard

Fig. 9. Pressure dependence of B coefficients for alkali metal and halide ions in water at 298.2 K. : theoretical value for Na^+ , K^+ , Cl^- , Cs^+ , and I^- .

-Onsager の誘電摩擦理論に基づいた B 係数の計算値である (ほとんどイオンの種類によらない)。この計算式¹⁾は伊吹と中原によって導かれ、水の高圧力下での粘性率、誘電率²⁴⁾、誘電緩和時間²⁵⁾を用いて見積ることができる。この式は溶媒を連続誘電媒体と近似して誘導されている。従って水の構造的寄与を無視した場合、点線のように B 値は単調に減少したはずである。この仮定は既報の $NaCl$ の B 係数の圧力依存性の結果、すなわち B 値の極大が温度上昇とともに (熱によって水特有の構造性が失われるために) 消失し、理論曲線の挙動に近づいていくことから支持される⁹⁾。

高圧力側で全てのイオンの B 値が理論曲線と同じ程度で減少しているのは、水の構造的寄与が圧力によって破壊されて、高圧力側の水が連続媒体的な振る舞いをしているためと考えられる。一方、低圧力側の B 値の増加は構造破壊性イオンの水和形態に起因するものと考えられる。つまり、加圧とともに水の構造が破壊されていくことで、破壊性イオンによる構造破壊効果が見えにくくなり、その結果として B 値を増加させるのだと考えられる。この加圧による B 値の増加の度合いは $I^- > Cs^+ > K^+, Cl^- > Na^+$ の順であり、水構造破壊効果の強さの順に一致している。

5 おわりに

電解質水溶液の高圧粘性率の研究は前述のように常圧力下での研究に比べ非常に少なく、かつ化学工学的興味

に基づいたものが多いのが特徴といえる。Kestin らが温度、濃度、圧力 (35 MPa) の関数として数種の電解質水溶液について膨大な粘性率データを蓄積していることは注目に値する。しかしながら高圧水の粘性挙動を意識した物理化学的興味から言えば数百 MPa までの高圧力下のデータが必要であった。本研究ではこの点に留意し、粘性率の圧力、濃度挙動を可能な限り広い範囲で測定を行いその挙動の概要を理解できるよう立体図にして示した。

また粘性率の濃度依存性から Jones-Dole の B 係数を求めた。従来から B 係数の温度依存性が調べられてきたが、その圧力依存性を調べたのは我々の一連の研究が最初である。Na⁺, K⁺, Cs⁺, Cl⁻, I⁻ の B 係数の圧力依存性に極大が見られ、低圧力側で各イオンの挙動の違いが現れた。従来の常圧力下での研究から B 係数はイオンの大きさや表面電荷密度そして溶媒構造などのいくつかの要因によって決まるとされてきたが、圧力効果の解釈においてもこれらの要因を検討していくことが重要であると再認識された。しかしながら現段階ではこれらの要因が相互にいかに関わっているのかという本質的な問題については解釈を与えることができない。特に溶媒構造の影響を詳細に検討するためには、今後他の溶媒系を含めた測定を行う必要がある。

本研究の遂行に関して1994年度立命館大学学術研究助成の援助を受けたことを付記して謝意を表す。

(平成7年4月19日 日本材料学会高圧力部門委員会第7回公開シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) The IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance, International Association for the Properties of Steam (1985).
- 2) R. Cohen, Ann. Phys., **45**, 666 (1892).
- 3) R. A. Horne and D. S. Johnson, J. Phys. Chem., **71**, 1147 (1967).
- 4) 鈴木 博, 長島 昭, 日本機械学会論文集, B-**46**, 1574 (1980).
- 5) J. Kestin, H. E. Khalifa and R. J. Correia, J. Phys. Chem. Ref. Data, **10**, 71 (1981).
- 6) J. Kestin, H. E. Khalifa and R. J. Correia, J. Phys. Chem. Ref. Data, **10**, 57 (1981).
- 7) R. J. Correia, J. Kestin and H. E. Khalifa, J. Chem. Eng. Data, **25**, 201 (1980).
- 8) R. J. Correia and J. Kestin, J. Chem. Eng. Data, **26**, 43 (1981).
- 9) S. Sawamura, Y. Yoshimura, K. Kitamura and Y. Taniguchi, J. Phys. Chem., **96**, 5526 (1992).
- 10) T. Nakai, S. Sawamura and Y. Taniguchi, J. Mol. Liquids (in press).
- 11) Y. Yoshimura, S. Sawamura and Y. Taniguchi, Z. Naturforsch., **50a**, 316 (1995).
- 12) 吉村幸浩, 澤村精治, 松田二郎, 北村 清, 谷口吉弘, 材料, **41**, 318 (1992).
- 13) 吉村幸治, 澤村精治, 谷口吉弘, 材料, **42**, 1109 (1993).
- 14) Y. Yoshimura, S. Sawamura and Y. Taniguchi, Mat. Sci. Res. Int., **1**, 126 (1995).
- 15) S. Sawamura, N. Takeuchi, K. Kitamura and Y. Taniguchi, Rev. Sci. Instrum., **61**, 871 (1990).
- 16) J. R. Schmidt and B. A. Wolf, Macromolecules, **15**, 1191 (1982).
- 17) L. H. Adams, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3769 (1931).
- 18) R. H. Stokes and R. Mills, "Viscosity of Electrolytes and Related Properties", Chap. 3; 4 (1965) Pergamon Press.
- 19) H. Falkenhagen and E. L. Vernon, Philos. Mag., **14**, 537 (1932).
- 20) M. Kaminsky, Discuss. Faraday Soc., **24**, 171 (1957).
- 21) G. Jones and T. Talley, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4124 (1933).
- 22) R. W. Gurney, "Ionic Processes in Solution", p. 168 (1953) McGraw-Hill.
- 23) K. Ibuki and M. Nakahara, J. Chem. Phys., **85**, 7312 (1986).
- 24) B. B. Owen, R. C. Miller, C. E. Milner and H. L. Cogan, J. Phys. Chem., **65**, 2065 (1961).
- 25) R. Pottel, E. Asselborn, R. Eck and V. Tresp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **93**, 676 (1989).