塩化カリウム過飽和水溶液の密度および粘度

久保田 徳 昭・若 林 修 二*
清 水 健 司・河 上 忠 男

岩手大学工学部 応用化学科†

溶液の密度および粘度をおのおの約 20°C および 15°C の過冷却度まで測定した。

測定前に、溶液は汙過しそして飽和温度以上に保っておいた。これらの処理により、高過飽和においても、核発生が防止でき測定が可能になった。

溶液の任意の温度と飽和温度の関数として密度を計算する実験式を導いた。

未飽和状態にのみ適用できるとされていた田中の式で計算した粘度と測定された粘度は過飽和領域においても一致した。

これらの結果から、過飽和溶液はその構造において、未飽和溶液と特には変わらないと思われる。

緒 言

過飽和水溶液の物性データは、晶析装置の設計資料としても重要であり、また晶析現象の解明にも役立つものと思われる。

しかし、報告は非常に少なく古くは Taimni^{3,4)} の各種水溶液の粘度、比較的最近では谷本¹¹⁾ の硫酸銅水溶液の密度、粘度、拡散係数、Hidalgo ら²⁾ のアルカリ塩化物水溶液についての蒸気圧、溶質の平均活量係数と活量の研究などが見られる程度である。これらの研究によれば、上記各物性はいずれも未飽和から過飽和に至る領域で急激な変化は示さない。

過飽和水溶液の物性の測定例が少ない理由の一つとして、過飽和溶液が不安定で核発生しやすく取扱いにくいことがあげられよう。著者らは、溶液の前処理に若干の工夫を加えることにより過飽和溶液を比較的安定に取扱えることを見だし、さらに密度測定については測定方法にも工夫を加えて、塩化カリウム水溶液の密度と粘度をかなりの高過飽和まで測定できたので報告する。

1. 実験方法

1・1 試料溶液の作成

所定の温度 t_s の恒温水槽 ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) にセットした三つ口フラスコにイオン交換水と過剰の塩化カリウム (和光純薬工業 (株)、一級) を入れ、1.5 hr** 以上攪拌しその後 1 hr 静置して過剰の結晶を沈殿させ、上澄液を別容器に移す。この溶液の温度を 70°C (飽和温度より高い) に上げ、メンブランフィルター (東洋汙紙 (株)、孔径

0.3 μ) で二度汙過する。汙液を 75°C で保存し試料溶液とし、必要量だけ取り出して以後の測定に供した。

飽和温度以上で保存することおよび少なくともこの程度に汙過すること、この二つの前処理は簡単ではあるが非常に重要である。これにより核発生を抑えることができ、高過飽和までの測定が可能になった。

1・2 密度測定

容量約 10 ml のゲイリュサック型ピクノメーターを使用した。測定前の溶液温度が測定温度より高いこと、蒸発により毛管部先端で核発生しやすいことのため試料のあふれ出しを利用する常法どおりの測定ができない。

そこで以下のような工夫をした。まず塩ビ管の一端を融封したキャップ (この内径は、ピクノメーター頸部外径より 2 mm 細い) を用意する。そして試料溶液をピクノメーターとキャップに満たし、すばやくキャップを毛管部全体にかぶせる (Fig. 1(a))。そして、全体を約 90°C の水槽に約 3 min 沈めた後、測定用恒温水槽 ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) に移し全体を沈める。この際、冷却による溶液の収縮分はキャップの部分からの流入で補われる。測定用恒温水槽に 15 min (この時間で、測定温度に達していることは同容積のディラトメーターで確認した) 以上放置したのち、すばやくキャップをはずし外側を水洗いし付着水をふき取り重量を精秤した。測定温度が室温以下の場合、秤量中に試料のあふれ出しがあるので、重量既知の塩ビ管を毛管部先端に取り付けて精秤した (Fig. 1(b))。この場合秤量中のピクノメーター外側への水分の凝縮を防ぐため、微温湯で温めてから秤量した。

標準となる水はイオン交換水で、その密度は Gildseth ら¹⁾ の値を使用した。

1・3 粘度測定

オストワルド型の粘度計 (30.00°C での水の流下時間

† 〒020 盛岡市上田 4-3-5

* 動力炉・核燃料開発事業団

** 1 hr の攪拌で、すでに十分溶解平衡に達していることが確認してある。

Fig. 1 An improved method of density measurement

Fig. 2 Experimental, calculated and literature values of densities of potassium chloride solutions

は 114.4 sec) を常法どおりを使用した。

試料入り粘度計を測定用恒温水槽 ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) にセットして 15 min 以上経過後、流下時間を 3 回繰り返し測定した。時間が ± 0.1 sec 内で一致することを確認し、粘度算出には 3 回の平均時間を用いた。水の流下時間の測定も同様の操作で行った。

標準の水はイオン交換水で、その密度と粘度は、それぞれ Gildseth ら¹⁾、I. C. T.⁸⁾ の値を使用した。溶液の密度は後述の実験式 Eqs. (1)~(3) から求めた。

2. 結果および考察

2.1 密度

測定値を Table 1, Fig. 2 に示す。各データは 3 回の測定の算術平均で、その誤差は ± 0.0001 g/ml と推定された。

測定値より次の実験式を得た。

Fig. 3 Experimental and calculated viscosities of potassium chloride solutions

$$\rho = -1.48 \times 10^{-8}(t-t_s)^2 + b(t-t_s) + \rho_s \quad (1)$$

$$b = -7.8 \times 10^{-8}t_s^2 + 2.5 \times 10^{-6}t_s - 4.6 \times 10^{-4} \quad (2)$$

$$\rho_s = -5.0900 \times 10^{-6}t_s^2 + 1.00635 \times 10^{-3}t_s + 1.15597 \quad (3)$$

本式の適用範囲は、 $-20^\circ\text{C} < (t-t_s) < 20^\circ\text{C}$, $30^\circ\text{C} < t_s < 60^\circ\text{C}$ である。

本実験式による値と実測値との差の標準偏差は、0.0002 g/ml である。なお Fig. 2 中の実線は本実験式による計算曲線である。

文献値との比較 実験式との比較のために I.C.T.^{4,5)} の値を Fig. 2 に示してある。

飽和温度での密度 ρ_s ⁴⁾ は本実験範囲内では、実験式 Eq. (3) と ± 0.0002 g/ml 内で一致した。28 wt% 溶液の未飽和領域での値⁵⁾ は実験式による値より平均して 0.0006 g/ml 大きかった。しかし、この差は、溶液濃度 (28 wt%) を飽和温度 ($t_s = 34.7^\circ\text{C}$) に変換する際に使った溶解度データ⁴⁾ が不正確なためと思われる。溶解度データの不正確さが、 ρ の計算値に与える影響は大きく、たとえば $t_s = 30^\circ\text{C}$ での溶解度についてみると文献^{4,7)} により 0.18 wt% 程度の差があり、これは濃度が与えられたときの t_s の差としては 1.2°C 、実験式より計算される ρ の差としては 0.00107 g/ml となる。

2.2 粘度

Table 2 に全測定値を、Fig. 3 にその一部を示した。各データの誤差は $\pm 0.5\%$ と推定された。粘度については実験式は作らなかった。

文献値との比較 塩化カリウム未飽和溶液についての田中の実験式¹⁰⁾と比較した。田中によれば相対粘度 η_r は、

$$\eta_r = A_r(s_x) \cdot \exp(-E_r(s_x)/RT) \quad (4)$$

で与えられる。定数 $A_r(s_x)$, $E_r(s_x)$ は溶液濃度 s_x のみの関数で、飽和濃度以下 ($s_x \leq 1$) については数表として与えられている¹⁰⁾。

本来は飽和濃度以下に対して成立する Eq. (4) を、次

Table 1 Experimental densities of potassium chloride solutions

t [°C]	ρ [g/ml]	t [°C]	ρ [g/ml]	t [°C]	ρ [g/ml]	t [°C]	ρ [g/ml]	t [°C]	ρ [g/ml]
$t_s=30.00^\circ\text{C}$		42.93°C		44.98°C		47.35°C		49.40°C	
12.00	1.1893	30.16	1.1960	34.00	1.1963	32.23	1.2000	32.00	1.2019
15.80	1.1876	32.65	1.1949	37.46	1.1946	35.00	1.1985	34.65	1.2007
19.15	1.1866	35.10	1.1937	40.46	1.1932	37.20	1.1974	37.40	1.1995
24.15	1.1843	37.12	1.1926	42.87	1.1919	40.38	1.1957	40.10	1.1981
28.40	1.1823	40.08	1.1911	45.12	1.1907	42.58	1.1948	42.00	1.1972
30.00	1.1816	42.90	1.1898	47.88	1.1894	45.70	1.1933	45.22	1.1956
36.20	1.1786					47.70	1.1919	48.60	1.1935
41.10	1.1762					49.93	1.1908	50.40	1.1930
45.25	1.1743								
52.40	1.1705								
$t_s=50.00^\circ\text{C}$		53.21°C		55.45°C		57.80°C		57.80°C	
34.80	1.2016	30.40	1.2068	35.75	1.2063	32.40	1.2099	41.70	1.2062
37.61	1.2001	33.20	1.2055	40.93	1.2039	36.30	1.2082	44.80	1.2041
40.20	1.1989	35.36	1.2045	45.50	1.2014	40.20	1.2065	47.70	1.2023
43.00	1.1975	36.82	1.2037	48.40	1.1998	40.80	1.2067	51.25	1.2006
45.70	1.1960	38.08	1.2032	51.67	1.1982	43.60	1.2046	54.15	1.1993
48.60	1.1944	40.16	1.2020	57.35	1.1951	57.80	1.1970	57.80	1.1973
51.80	1.1925	43.80	1.2002						
55.00	1.1908	47.10	1.1983						
57.60	1.1896	50.30	1.1967						
		55.50	1.1939						

のように過飽和領域 ($s_x > 1$) にも拡張して使用した。まず田中の数表¹⁰⁾を基にして $A_r(s_x)$, $E_r(s_x)$ の実験式 (s_x の 2 次式) をそれぞれ作成し、次にこの二つの実験式より $A_r(s_x)$, $E_r(s_x)$ を求め、そして Eq. (4) により η_r を過飽和を含めた領域にわたって計算した。

計算結果 (Fig. 3 の実線) は未飽和のみならず過飽和領域においても、本実験の誤差範囲内で実測値と一致した。

2・3 過飽和水溶液の構造

塩化カリウム水溶液の密度、粘度もやはり飽和点付近で急激な変化は示さず、粘度については田中の式¹⁰⁾が過飽和領域にも拡張使用できた。

このことは、過飽和水溶液の構造が未飽和水溶液のそれと特に変わらないことを暗示している。またこのことは、核発生の分野において過飽和水溶液内に存在するとされているクラスター (溶質分子の集まり) が、未飽和水溶液内にもすでに存在していると考える⁸⁾ ことの妥当性を暗示している。

結 言

塩化カリウム水溶液の密度、粘度を未飽和から過飽和領域にかけて測定した。

密度は全測定領域にわたって、実験式 Eqs. (1)~(3) で表現できた。粘度の測定値は、田中の実験式 Eq. (4)¹⁰⁾ による計算値と過飽和領域においても一致した。

測定結果から、過飽和溶液の構造は未飽和のそれと特に変わらないことを推論した。

Table 2 Experimental viscosities of potassium chloride solutions

t [°C]	η [mP]	t [°C]	η [mP]	t [°C]	η [mP]	t [°C]	η [mP]
$t_s=30.00^\circ\text{C}$		35.00°C		40.30°C		45.00°C	
17.65	11.21	25.40	9.813	25.40	9.890	32.70	8.844
17.85	11.17	29.70	9.124	26.60	9.713	34.90	8.555
22.80	10.20	32.15	8.783	28.20	9.451	36.10	8.398
25.85	9.683	37.20	8.115	32.10	8.871	37.55	8.217
27.00	9.491	41.40	7.639	34.10	8.595	39.99	7.935
30.00	9.017	45.80	7.173	36.90	8.237	40.50	7.872
33.80	8.492	50.00	6.807	37.50	8.148	40.90	7.830
33.85	8.500			38.20	8.086	42.80	7.623
36.90	8.099			40.20	7.832	45.00	7.408
37.55	8.011			40.90	7.764	46.10	7.285
41.20	7.589			41.90	7.648	47.00	7.212
43.90	7.307			42.60	7.576	48.80	7.049
47.15	6.997			44.70	7.361	50.90	6.865
47.20	7.000			47.90	7.071	52.80	6.712
50.05	6.743			49.40	6.938		

Nomenclature

$A_r(s_x)$	= constant in Eq. (4)	[—]
b	= constant in Eq. (1)	[g/ml·°C]
$E_r(s_x)$	= constant in Eq. (4)	[cal/mol]
R	= gas constant	[cal/mol·°K]
s	= solution concentration	[wt. %]
s_x	= x/x_s	[—]
T	= solution temperature	[°K]
t	= solution temperature	[°C]
t_s	= saturation temperature	[°C]
x	= solution concentration	[mole fraction]
x_s	= solubility	[mole fraction]
η	= viscosity of solution	[milli Poise]

η_r = relative viscosity of solution [—]
 ρ = density of solution [g/ml]
 ρ_s = density of saturated solution [g/ml]

Literature cited

- 1) Gildseth, W., A. Habenschuss and F. H. Spedding: *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 402 (1972)
- 2) Hidalgo, A. F. and C. Orr, Jr.: *ibid.*, **13**, 49 (1968).
- 3) "International Critical Tables", 5, p. 10, McGraw-Hill, New York (1929)

- 4) *ibid.*, **3**, p. 106 (1928)
- 5) *ibid.*, **3**, p. 87 (1928)
- 6) Nakai, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2143 (1969)
- 7) Nippon Kagaku-kai: "Kagaku Benran Kiso-hen", p. 634, Maruzen, Tokyo (1966)
- 8) Taimni, I. K.: *J. Phys. Chem.*, **32**, 604 (1928)
- 9) Taimni, I. K.: *ibid.*, **33**, 52 (1929)
- 10) Tanaka, M.: *Nippon Kagaku Zasshi*, **82**, 147 (1961)
- 11) Tanimoto, A.: *Kagaku Kōgaku*, **27**, 93 (1963)

(1976 年 8 月 16 日受理; 化学系学協会連合東北地方大会 (郡山, 1975 年 10 月) にて一部発表)

Densities and Viscosities of Supersaturated Solutions of Potassium Chloride

Noriaki Kubota, Shuzi Wakabayasi*, Kenji Shimizu
and Tadao Kawakami

Dept. of Appl. Chem., Iwate Univ., Morioka

Densities and viscosities of the solutions, respectively, were measured up to about 20°C and 15°C of subcooling.

Prior to the measurements, the solutions were filtered and kept higher than the saturation temperature. These treatments prevented the solutions from nucleation, and made the measurements possible, even in highly supersaturated states.

A set of equations are derived to calculate the density as a function of a given temperature and a saturation temperature of the solution.

Measured viscosities agree, even in the supersaturated region, with the values calculated by Tanaka's experimental equation which have been applied only to the undersaturated state.

It seems from these results that the supersaturated solution does not differ markedly from the undersaturated solution in structure.

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Co., Ltd.