

# 1価—1価電解質水溶液におけるイオンの部分モル容積の決定法

平川 廣 満  
(受理 昭和59年5月31日)

## DETERMINATION OF IONIC PARTIAL MOLAR VOLUME FOR 1-1 ELECTROLYTES

Hiromitsu HIRAKAWA

An electrodynamic vibrator was used to agitate 22 kinds of 1-1 electrolytes at 100 Hz to generate their sedimentation potential. These values were measured with an a. c. potentiometer.

The results show the sedimentation potential varies in proportion to the atomic weight of a cation to the weight of a fixed anion and vice versa.

From this relation, it is shown that the absolute value for an ionic partial molar volume can be determined without any assumption as to the value for given ions or the ratio of values for any pair of ions.

Therefore, the ionic partial molar volume of the fixed simple monovalent ions can be calculated from the convergent value of the sedimentation potential obtained by approaching the atomic weight of the unfixed ion to zero. In this way the ionic partial molar volume for 9 kinds of ions was obtained.

The ionic partial molar volume for 2 kinds of ions was calculated keeping the partial molar volumes of chloride ion as a standard.

### 1. 緒 言

電解質を水に溶かすと電解質は電離して正負のイオンとなる。この場合これらのイオンはその近傍に強い電場を作るのでイオンと水分子間に相互作用が働く。この作用はイオンに近い程強くなりイオン周辺の水の液体構造に大きな影響を及ぼす。イオン周辺にある水分子の状態がどのような構造になるかモデル<sup>1-2)</sup>が示され、研究がなされているが明確な結論は得られていない。しかしイオン間の相互作用を考慮する必要のない無限希釈溶液で電解質の部分モル容積を明らかにできればイオンと水分子間の相互作用を知る一つの手がかりを与えてくれると思われる。無限希釈溶液での電解質の部分モル容積はいくつか報告されているが<sup>3-5)</sup>これらはいずれも一つの仮定に基づきイオンの部分モ

ル容積を求めたもので確定したものではない。また水素イオンの部分モル容積についても正確な値は明らかでない。

ところで電解質水溶液を加速度場におくと溶液中に微小な沈降電圧が発生する<sup>6)</sup>。沈降電圧は水溶液中に電離するイオンの部分モル容積に関係するので、沈降電圧を高い精度で測定できれば測定結果からイオンの部分モル容積を求めることが可能となる。しかし沈降電圧を測定し、測定結果から各イオンの部分モル容積を求めた報告はあまり見当たらない<sup>7)</sup>。これは沈降電圧が微小なためこの電圧検出し、高い精度で測定するにはかなりの困難を伴っていたためである。しかも報告された論文<sup>7)</sup>によると沈降電圧は電解質水溶液の濃度を1Nから0.001Nの無限希釈溶液まで変化させても

濃度による変化はみられず、もちろん沈降電圧の収束も観測されていない。このことは後述するように沈降電圧が正確に測定されていないことを意味している。この沈降電圧の測定値からイオンの部分モル容積を計算する場合、LiClの沈降電圧は発生しないことと、LiClの濃度変化による溶液の体積変化から $\text{Cl}^-$ の部分モル容積が求められている。しかも塩化物イオン $\text{Cl}^-$ の部分モル容積 $\bar{V}_{\text{Cl}^-}$ を基準として沈降電圧の測定値から他のイオンの部分モル容積を求める場合、沈降電圧の収束値ではなく沈降電圧は0.1Nの値を採用している。この場合沈降電圧は0.1Nの測定値を採用するのが妥当かどうか疑問が残る。また上記で述べたLiClの沈降電圧が0になるという根拠はない。後述するように、著者の測定ではかなり大きな沈降電圧が観測された。

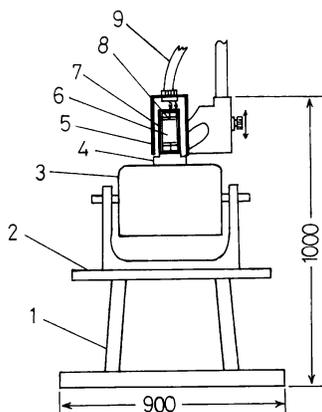
著者は電解質水溶液を動電型加振器（以降加振器という）により振動させ、溶液中に発生する沈降電圧を安定して検出し測定出来る沈降電圧測定装置を製作した。この装置を使用することにより今まで測定が困難であった式量の小さい電解質や測定されていなかった電解質について測定を行い満足すべき結果を得た。これらの測定結果から沈降電圧は濃度の高い状態から無限希釈溶液に近い状態まで変化させるとき、一定値に収束（以降この収束値を沈降電圧という）することおよび沈降電圧は各式量に対して直線上を変化することを明らかにした<sup>8)</sup>。

本研究ではイオンの部分モル容積を求める場合、特定イオンの部分モル容積を一つの仮定から求める従来の方法によらず、沈降電圧が各式量に対して直線上を変化する事実に着目し、この直線と直線の傾きからイオンの部分モル容積が求められることを理論的に明らかにしている。この理論に基づき直線と直線の傾きから9種類のイオンの部分モル容積を求めた。また水素イオン $\text{H}^+$ 、アンモニウムイオン $\text{NH}_4^+$ の部分モル容積は塩化物イオン $\text{Cl}^-$ の部分モル容積の値を基準にして沈降電圧の測定値から求めた。これらの値を今まで報告された値と比較し検討を加え、得られた値が信頼できることが確かめられたので報告する。

## 2. 沈降電圧発生装置の改良

電解質水溶液を振動させたとき溶液中に発生する沈降電圧は式量の小さい電解質では発生沈降電圧がほぼ雑音電圧に等しいか、これより小さな電圧しか発生せ

ず正確な測定が困難であった。これは電解質水溶液を振動させる加振器の加振力が1kg重と小さいことと、検出増幅器の入力端子でS/Nを最良にする条件<sup>8)</sup>に適合するよう測定容器の形状寸法を設計していなかったことに原因があった。それ故、従来使用していた沈降電圧発生装置<sup>8,9)</sup>の加振器の能力を10倍に強力にした加振器を使用して発生装置の改良を試みた。この装置を図1に示す。図1に示すように、加振力10kg



1. 土台 (Lアングル (鉄))
2. 真ちゅう板
3. 加振器
4. アクリル棒
5. 固定シールド (円筒真ちゅう板)
6. 測定容器
7. 可動シールド (円筒真ちゅう板)
8. 白金電極
9. 同軸ケーブル

図1 沈降電圧発生装置

重の能力をもつ加振器3で電解質水溶液を注入した測定容器6を振動させる。このとき溶液中に発生する沈降電圧を白金電極8(間隔20mm)により検出し、この電圧を同軸ケーブル9を通して検出回路に導いている。この場合、測定容器6( $\phi 9\text{ mm} \times 38\text{ mm} \times$  厚み2mm)のシールドを可動シールド7( $\phi 21\text{ mm} \times 80\text{ mm}$  厚み0.2mmの円筒真ちゅう板)と固定シールド5( $\phi 40\text{ mm} \times 110\text{ mm}$  厚み0.4mmの円筒真ちゅう板)に分離して可動部分の軽量化をはかっている。この結果、測定容器の振動振幅を従来の0.56mm(p-p)から1.87mm(p-p)へ向上させることができた。また測定容器についてもS/Nを最良にする条件にできるだけ適合するよう容器を改良した。この装置を使用することにより式量の小さい電解質水溶液を振動させたとき溶解中に発生する沈降電圧を大きくして高い精度( $\pm 0.07\text{ }\mu\text{V}$ )の測定が可能となった。

### 3. 装置の構成

沈降電圧発生装置と検出回路の構成を図2に示す。図2に示すように測定装置は交流電位差計法を採用した。可変周波発振器の出力を駆動増幅器に導き、その出力により沈降電圧発生装置の加振器を駆動し、電解質水溶液を注入した測定容器を振動(100 Hz, 加速度  $26.5 \times 10^3 \text{ cm/sec}^2$ )させ、正弦波の沈降電圧を発生させる。発生した電圧を白金電極により検出して変成器の一次側 a 端子に接続する。別に可変周波発振器の出力を移相器と減衰器により調整し、標準電圧として変成器の一次側 b 端子に加える。変成器の二次側にロックインアンプを接続し、出力をシンクロスコープおよび電子電圧計により監視している。

移相器と減衰器を調整しロックインアンプの出力指示が最小で、シンクロスコープ管面上に 100 Hz の信号が現われないことが確認できれば標準電圧は沈降電圧に等しくなったと考えられるので、このとき減衰器入力電圧計指示値と減衰量から沈降電圧が求められる。

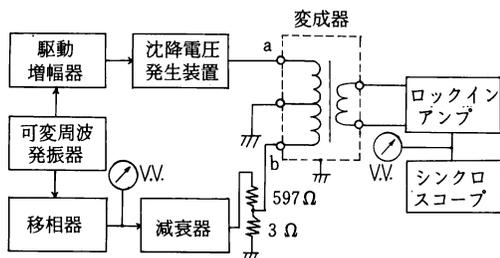


図2 沈降電圧測定構成図

### 4. 実験結果および考察

#### 4.1 22種類の1価-1価電解質水溶液の沈降電圧測定

前節で述べた測定要領に従い室温 25 °C における 22 種類の 1 価 -1 価電解質水溶液について沈降電圧を測定した。このうち 20 種類の電解質水溶液の沈降電圧についてはすでに報告している<sup>8)</sup>。しかし式量の小さい電解質水溶液 NaF, KF, LiCl および NaCl については発生電圧が微小なため正確な測定が行われたとは言えず、予想される直線<sup>8)</sup>から得られる値とはかなりのずれを示していた。式量の大きな電解質水溶液では RbBr, NaI および LiI に直線からのずれがみ

られた。また NH<sub>4</sub>Cl と HCl の沈降電圧は測定されていなかった。このため改良した沈降電圧発生装置を使用し、上記に述べた 7 種類の電解質について再度測定を行い、HCl, NH<sub>4</sub>Cl についても測定を行った。これらの測定結果をすでに報告している結果と合せて表1に示す。

この場合問題になるのは無限希釈溶液での沈降電圧の測定値だから表1には濃度を 0.05N から無限希釈溶液に近い状態まで変化させたときの沈降電圧の値しか示していない。これらの測定で濃度の比較的高いところではイオン間の相互作用により発生電圧は小さくなったと考えられるが、濃度が低くなるに従い沈降電圧は次第に大きくなり一定値に収束することがわかる。表1より各電解質水溶液の沈降電圧の収束値を求め、各式量に対する沈降電圧の関係を示すと図3のようになる。図3より、陰イオンを固定し、陽イオンとの組合せをかえた場合の各式量に対する電解質水溶液の沈降電圧変化は直線 1~4 になる。すなわち、直線 1 は陰イオン F<sup>-</sup> を固定し、陽イオンとの組合せを Li<sup>+</sup> から Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> および Rb<sup>+</sup> へとかえたときの各式量に対する沈降電圧の変化をあらわしている。同様

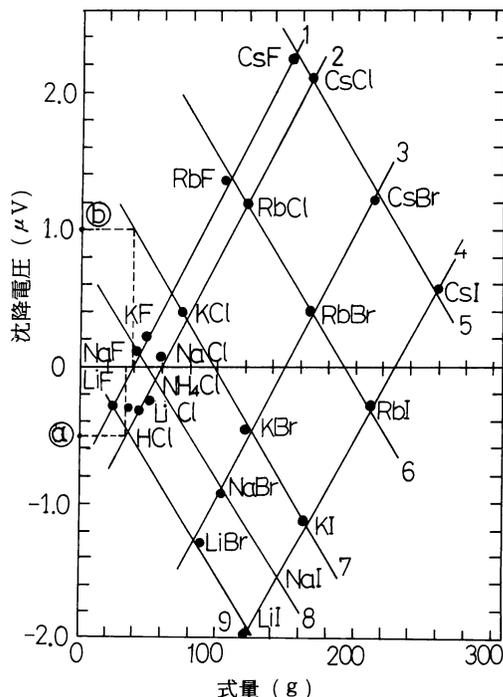


図3 1価-1価電解質水溶液の式量に対する沈降電圧の関係

表 1 100Hz, 25°C での電解質水溶液の濃度による沈降電圧  $V(\mu V)$  変化

電解質	濃 度 (N)							
	$10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$
LiF	-0.30	-0.31	-0.30	-0.29	-0.28	-0.25	-0.23	-0.18
NaF	0.10	0.10	0.12	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
KF	0.21	0.20	0.20	0.19	0.16	0.13	0.10	0.10
RbF	1.35	1.35	1.34	1.35	1.31	1.28	1.24	1.20
CsF	2.22	2.22	2.23	2.22	2.19	2.10	2.05	1.98
HCl	-0.33	-0.33	-0.33	-0.31	-0.30	-0.29	-0.25	0.30
LiCl	-0.35	-0.35	-0.35	-0.34	-0.31	-0.26	-0.23	-0.21
NH <sub>4</sub> Cl	-0.28	-0.28	-0.29	-0.28	-0.25	-0.22	-0.20	-0.15
NaCl	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07
KCl	0.40	0.41	0.39	0.40	0.36	0.32	0.29	0.26
RbCl	1.20	1.20	1.21	1.21	1.21	1.15	1.12	0.95
CsCl	2.10	2.10	2.12	2.10	2.08	2.00	1.95	1.85
LiBr	-1.30	-1.30	-1.29	-1.30	-1.25	-1.18	-1.18	-1.15
NaBr	-0.95	-0.94	-0.95	-0.94	-0.92	-0.89	-0.85	-0.81
KBr	-0.48	-0.46	-0.48	-0.45	-0.41	-0.39	-0.36	-0.32
RbBr	0.40	0.40	0.41	0.39	0.37	0.35	0.33	0.28
CsBr	1.20	1.20	1.20	1.18	1.15	1.08	1.00	0.96
LiI	-2.02	-2.02	-2.00	-2.00	-1.95	-1.93	-1.90	-1.82
NaI	-1.60	-1.60	-1.58	-1.58	-1.57	-1.52	-1.48	-1.43
KI	-1.15	-1.15	-1.15	-1.13	-1.10	-1.06	-1.03	-0.95
RbI	-0.31	-0.31	-0.30	-0.30	-0.28	-0.25	-0.21	-0.19
CsI	0.58	0.58	0.58	0.57	0.55	0.48	0.45	0.39

に、 $\text{Br}^-$  および  $\text{I}^-$  をそれぞれ固定したときの各式量に対する沈降電圧の変化は直線 3 および 4 のようになる。また  $\text{Cl}^-$  を固定し、陽イオンとの組合せを  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  および  $\text{Cs}^+$  へとかえたときの沈降電圧変化は直線 2 のようになる。

つぎに陽イオンを固定し、陰イオンとの組合せをかえた場合の各式量に対する電解質水溶液の沈降電圧変化は直線 5~9 で示される。直線 5 は  $\text{Cs}^+$ 、直線 6 は  $\text{Rb}^+$ 、直線 7 は  $\text{K}^+$ 、直線 8 は  $\text{Na}^+$ 、直線 9 は

$\text{Li}^+$  をそれぞれ固定し、陰イオンとの組合せを  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  および  $\text{I}^-$  へとかえたときの各式量に対する沈降電圧の変化をあらわしている。図 3 に示すように、各々の直線は互に平行で傾きは一定であることがわかる。直線 1~4 の傾きは理論検討の結果ほぼ  $0.52 \text{ ad}/10^3 \text{ F}$  に等しく<sup>8)</sup>、直線 5~9 の傾きはほぼ  $0.48 \text{ ad}/10^3 \text{ F}$  になることを明らかにした<sup>8)</sup>。

#### 4. 2 無限希釈溶液における 11 種類のイオンの部分モル容積

一般に正負 2 種類のイオンから成る 1 価 -1 価電解質水溶液の沈降係数  $E$  は次式で表わされる<sup>8)</sup>。

$$E = \left[ \frac{\Lambda_+(m_+ - \bar{V}_+ \rho)}{\Lambda_+ + \Lambda_-} - \frac{\Lambda_-(m_- - \bar{V}_- \rho)}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \right] \frac{1}{10^3 F} \quad (1)$$

このとき沈降電圧  $V$  は

$$V = Ead \quad (2)$$

となる<sup>9)</sup>。

ただし

$\Lambda_+$  : 陽イオンの当量導電率  
( $\text{cm}^2 \text{ohm}^{-1} \text{g}^{-1} \text{eq}^{-1}$ )

$\Lambda_-$  : 陰イオンの

$m_+$  : 陽イオンの 1 モルの質量 (g)

$m_-$  : 陰イオンの

$\bar{V}_+$  : 陽イオンの部分モル容積 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$\bar{V}_-$  : 陰イオンの部分モル容積 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$\rho$  : 溶液の密度 (g/mol)

$a$  : 加速度 ( $\text{cm}/\text{sec}^2$ )

$d$  : 測定容器の白金電極間距離 (cm)

$F$  : ファラデーの電気化学当量

(96500 coulomb)

(1), (2)式より各イオンの当量導電率  $\Lambda_{\pm}$  と白金電極間距離  $d$  および溶液に加えられる加速度  $a$  の値は明らかだから、沈降電圧  $V$  を正確に測定できればイオンの部分モル容積が求められる。このためには正負イオンのどちらか一方のイオンの部分モル容積があらかじめ求められていることが条件となる。4.1で各式量に対する電解質水溶液の沈降電圧変化は直線になることを述べたが、これらの直線からイオンの部分モル容積が求められることが明らかとなった。図3に示す直線1~4から陰イオンの部分モル容積すなわち直線1より  $\text{F}^-$ 、直線2より  $\text{Cl}^-$ 、直線3より  $\text{Br}^-$  および直線4より  $\text{I}^-$  イオンの部分モル容積をそれぞれ求めることができる。ここでは1例として測定試料の多い直線2から塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  の部分モル容積を求める要領を示す。

陰イオン  $\text{Cl}^-$  を固定したとき、塩化物の各式量に対する電解質水溶液の沈降電圧の変化は図3の直線2になることから沈降電圧  $V$  は次式で示される。

$$V = am_+ + b \quad (3)$$

ただし

$$a = 0.52 ad / 10^3 F^8)$$

$$b = - \frac{\Lambda_-(m_{\text{Cl}^-} - \bar{V}_{\text{Cl}^-} \rho)}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{ad}{10^3 F} \quad (4)$$

(3)式において陽イオンの  $m_+$  を無限に小さくした場合、沈降電圧  $V$  の収束値  $V_0$  は

$$V_0 = \lim_{m_+ \rightarrow 0} V = b \quad (5)$$

となる。

(5)式の  $V_0$  は図3の直線2から  $m_{\text{Cl}^-}$  が約 35.5 g (=  $\text{Cl}^-$  の原子量) に対する沈降電圧 (図3の㊸点) として求められる。求めた  $V_0$  は

$$V_0 = b \doteq -0.46 \mu\text{V} \quad (6)$$

である。

一方、陽イオンを固定し陰イオンとの組合せをかえたとき、各式量に対する沈降電圧変化は図3の直線5~9となり、直線の傾きは

$$\beta = 0.48 ad / 10^3 \cdot F \doteq \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{ad}{10^3 F} \quad (7)$$

であることが明らかだから(4), (6), (7)式より塩化物イオンの部分モル容積を求めると

$$-0.46 \times 10^{-6} = - \frac{(m_{\text{Cl}^-} - \bar{V}_{\text{Cl}^-})}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{ad}{10^3 F}$$

$$0.46 \times 10^{-6} \times 9.65 \times 10^{11} = 0.48(m_{\text{Cl}^-} - \bar{V}_{\text{Cl}^-})ad$$

ここで  $ad = 26.5 \times 10^3 \times 2 = 0.53 \times 10^5$  を代入して

$$0.48 \bar{V}_{\text{Cl}^-} = 9.78$$

故に  $\bar{V}_{\text{Cl}^-} \doteq 20.4$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

となる。

ただし、電解質水溶液の濃度は無限希釈溶液だから(4)式の  $\rho$  は 1 として計算している。

同様に、図3の直線1, 3および4よりそれぞれフッ化物イオン  $\text{F}^-$ 、臭化物イオン  $\text{Br}^-$  およびヨウ化物イオン  $\text{I}^-$  の部分モル容積  $\bar{V}_i$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) を求めると

$$\bar{V}_{\text{F}^-} = 3.5, \bar{V}_{\text{Br}^-} = 27.6, \bar{V}_{\text{I}^-} = 48.4$$

となる。

また図3の直線5~9から陽イオンの部分モル容積すなわち直線5より  $\text{Cs}^+$ 、直線6より  $\text{Rb}^+$ 、直線7より  $\text{K}^+$ 、直線8より  $\text{Na}^+$  および直線9より  $\text{Li}^+$  の部分モル容積がそれぞれ求められる。上記で陰イオンの部分モル容積を求める場合具体的に1つの直線(塩化物直線)を選び、この直線から塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  の部分モル容積が得られることを明らかにした。

陽イオンの部分モル容積を求める場合も同じように、直線 5~9 のうち直線 7 を選びこの直線からカリウムイオン  $K^+$  の部分モル容積が得られることを次に示す。

陽イオン  $K^+$  を固定した場合、各式量に対する電解質溶液の沈降電圧変化は直線になることから沈降電圧  $V$  は  $V = -\beta m_- + c$  (9)

となる。但し  $\beta = 0.48 \text{ ad}/10^3F$ ,

$$c = \frac{\Lambda_+(m_{K^+} - \bar{V}_{K^+}\rho)}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{ad}{10^3F} \quad (10)$$

(9)式において陰イオンの  $m_-$  を無限に小さくした場合沈降電圧の収束値  $V_0$  は、 $V_0 = \lim_{m_- \rightarrow 0} V = C$  (11)

(11)式の  $V_0$  は図 3 の直線 7 から  $m_{K^+}$  が 39 g( $K^+$  の原子量) に対する沈降電圧 (図 3 の⑥点) として求められる。求めた  $V_0$  は、

$$V_0 = c = 1.0 \mu V \quad (12)$$

となる。(10), (12)式から

$$1.0 \times 10^{-6} = \frac{\Lambda_+(m_{K^+} - \bar{V}_{K^+}\rho)}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{ad}{10^3F} \quad (13)$$

ただし、無限希釈溶液だから  $\rho = 1$  として計算する。

(13)式からカリウムイオンの部分モル容積  $\bar{V}_{K^+}$  を求めると

$$9.65 \times 10^5 = 0.52(39 - \bar{V}_{K^+})ad$$

$$0.52\bar{V}_{K^+} = 2.1$$

故に  $\bar{V}_{K^+} = 4.0 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

となる。

同様の方法により、図 3 の直線 5, 6, 8 および 9 より求めた各々の部分モル容積  $\bar{V}_j \text{ (cm}^3/\text{mol)}$  の値はそれぞれ次のようになる。

$$\bar{V}_{Cs^+} = 20.3, \bar{V}_{Rb^+} = 11.2, \bar{V}_{Na^+} = -3.5,$$

$$\bar{V}_{Li^+} = -7.0$$

つぎに(8)式から塩化物イオンの部分モル容積が明らかとなったので、表 1 に示す  $HCl$  と  $NH_4Cl$  の沈降電圧の収束値および(1), (2)式より無限希釈溶液中の水素イオン  $H^+$  とアンモニウムイオン  $NH_4^+$  の部分モル容積を塩化物イオンの部分モル容積  $\bar{V}_{Cl^-} = 20.4$  を基準にして求めた。得られた  $H^+$  と  $NH_4^+$  の部分モル容積  $\bar{V}_j \text{ (cm}^3/\text{mol)}$  は次のようになる。

$$\bar{V}_{H^+} = -3.2, \bar{V}_{NH_4^+} = 20.7$$

以上得られた 11 種類のイオンの部分モル容積を表 2 に示す。

表 2 表 1 および図 3 より得られたイオンの部分モル容積  $\bar{V}_j \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

Ion	$\bar{V}_j$	Ion	$\bar{V}_j$	Ion	$\bar{V}_j$
$F^-$	3.5	$Li$	-7.0	$H^+$	-3.2
$Cl^-$	20.4	$Na^+$	-3.5	$NH_4^+$	20.7
$Br^-$	27.6	$K^+$	4.0	$Cs^+$	20.3
$I^-$	48.8	$Rb^+$	11.2		

表 2 に示す 11 種類のイオンの部分モル容積をすでに報告されている値と比較したものを表 3 に示している。

表 3 より  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  および  $Cl^-$  という比較的原子量の大きいイオンの部分モル容積は著者その他の研究者<sup>3,4,7)</sup>との間に違いはみられない。しかし原子量の小さい  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  の部分モル容積の値にはその大きさにばらつきがみられる。 $NH_4^+$  と  $Na^+$  については著者の部分モル容積は Fajans<sup>3)</sup> らの測定値に近く、 $Li^+$  と  $K^+$  の値は逆に R. Zana<sup>7)</sup> らの測定値にほぼ等しい。これは著者その他の研究者との間に部分モル容積を求める方法のちがいや測定精度に原因があると思われる。R. Zana<sup>7)</sup> らは超音波振動方式により電解質水溶液の沈降電圧を測定し、この結果からイオンの部分モル容積を求めている。この方法は測定精度が  $\pm 0.3 \mu V \text{ cm}^{-1} \text{ sec}$  と低く、小さな原子量をもつ電解質水溶液では発生電圧が小さいため正確な測定が行えなかったことが予想される。その結果小さな原子量をもつイオンの部分モル容積の代きさに違いが生じる原因になったと思われる。しかも R. Zana らによる測定では濃度による沈降電圧の収束がみられないので、電解質水溶液の濃度が 0.1N のとき発生する電圧を沈降電圧として各イオンの部分モル容積が求められている。このことも著者と R. Zana らとの間に部分モル容積の大きさに違いが生ずる結果になっている。また Fajans らは  $NH_4^+$  と  $Cl^-$  のイオンの部分モル容積が等しいと仮定して他のイオンの部分モル容積を求め、Mukerjee は水素イオン  $H^+$  の結晶半径から水素イオンの部分モル容積を経験的に計算し、この値を基準にして他のイオンの部分モル容積を求めている。これらの方法はいずれも一つの仮定に基づきイオンの部分モル容積が得られたもので、これらの仮定が正当かどうか疑問が残る。しかし著者は高い精度で沈降電圧を測定する方法を確立し、測定結果から各式量に対する電解質水溶液の沈降電圧変化が

直線になることを明らかにし、理論検討の結果このことが正しいことをすでに報告している<sup>8)</sup>。これらの直線と直線の傾きから各イオンの部分モル容積を求めたもので、上記に述べたように一つの仮定に基づき得られたものでない。このことが著者と Fajans や Mukerjee との間に違いが生ずる原因になったと考えられる。

つぎに  $F^-$  の部分モル容積では著者と R. Zana らの値は正となり、大きさもほぼ同じであるが Fajans らの値だけが負となっている。専門書等<sup>10,11,12)</sup>ではフッ化物イオンの部分モル容積は負の値を採用しているが検討を要するものと思われる。

また水素イオン  $H^+$  の部分モル容積は Fajans らの値をのぞき大きさに違いはみられない。著者の計算では  $\bar{V}_{H^+} = -3.2$  ( $cm^3/mol$ ) を得た。この値は多くの研究者<sup>12)</sup>により報告されている値の平均値にほぼ等しい。

表3 いろいろな方法により得られたイオンの部分モル容積 ( $cm^3/mol$ ) の比較

イオン	著者	F-J <sup>3)</sup>	Z-E <sup>7)</sup>	M <sup>4)</sup>
$H^+$	-3.2	0.2	-5.4	-4.5
$Li^+$	-7.0	-0.88	-11.2	-5.2
$NH_4^+$	20.7	18.0	10.5	-
$Na^+$	-3.5	-1.7	-7.4	-5.7
$K^+$	4.0	8.4	3.4	4.5
$Rb^+$	11.2	13.7	9.1	9.5
$Cs^+$	20.3	21.1	15.5	16.9
$F^-$	3.5	-1.8	3.3	2.1
$Cl^-$	20.4	18.0	23.7	22.3
$Br^-$	27.6	25.1	30.2	29.2
$I^-$	48.4	36.7	41.4	40.8

## 5. まとめ

22種類の1価-1価電解質水溶液について沈降電圧を測定し、測定結果から各式量に対する沈降電圧変化は固定イオンの種類により9つの直線となる。これらの直線と直線の傾きからイオンの部分モル容積から得らるることを明らかにし、次の結果を得た。

1) 陰イオンを固定した場合、4つの直線からフッ化物イオン  $F^-$ 、塩化物イオン  $Cl^-$ 、臭化物イオン  $Br^-$  およびヨウ化物イオン  $I^-$  の部分モル容積  $\bar{V}_i$  ( $cm^3/mol$ ) が求められそれぞれ

$$\bar{V}_{F^-} = 3.5, \bar{V}_{Cl^-} = 20.4, \bar{V}_{Br^-} = 27.6, \bar{V}_{I^-} = 48.4$$

が得られた。

2) 陽イオンを固定した場合、5つの直線から  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$  および  $Cs^+$  の部分モル容積  $\bar{V}_i$  ( $cm^3/mol$ ) が求められそれぞれ

$$\bar{V}_{Li^+} = -7.0, \bar{V}_{Na^+} = -3.5, \bar{V}_{K^+} = 4.0, \bar{V}_{Rb^+} = 11.2, \bar{V}_{Cs^+} = 20.3$$

が得られた。

3) 塩化物イオンの部分モル容積  $\bar{V}_{Cl^-} = 20.4$  ( $cm^3/mol$ ) を基準にして得られた水素イオン  $H^+$  とアンモニウムイオン  $NH_4^+$  の部分モル容積  $\bar{V}_i$  ( $cm^3/mol$ ) は

$$\bar{V}_{H^+} = -3.2, \bar{V}_{NH_4^+} = 20.7$$

であること。

4) 11種類のイオンの部分モル容積の値を報告されている値と比較した場合、原子量の大きいイオンの部分モル容積はほぼ同じであるが、小さな原子量をもつイオンの部分モル容積にばらつきがみられること。

5) フッ化物イオン  $F^-$  の部分モル容積は負の値になることが定説となっているが、沈降電圧の測定結果から得られた値は

$$\bar{V}_{F^-} = 3.5$$
 ( $cm^3/mol$ )

と正の値をもつことが明らかとなった。このことについては今後検討を要すること。

最後に本研究を進めるに当り有益な助言を頂く本学電子工学科教授武石泰亮先生に感謝の意を表します。

## 文献

- 1) H. S. Frank and W. Y. Wen, Disc. Faraday Soc., 24, 133 (1957).
- 2) J. O. Blockris and P. Salujua, J. Phys. Chem., 76, 2140 (1972).
- 3) K. Fajans and O. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 64, 668 (1942).
- 4) P. Mukerjee, J. Phys. Chem., 65, 740 (1961), 65, 744 (1961).
- 5) J. Bernal and R. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933).

- 6) T. Des Coudress, Ann. Phys., 49 (1893) 284, 55 (1895) 213, 57 (1896) 232.
- 7) R. Zana and E. Yeager, J. Phys. Chem., 71, 521 (1967).
- 8) 平川廣満, 武石泰亮, 応用物理52, 619 (1983).
- 9) 武石泰亮, 平川廣満, 信学論(c) 55, 580 (1972).
- 10) 藤代亮一, 和田悟朗他, “溶液の性質Ⅱ”, p.17, 現代物理化学講座 8, 東京 (1968).
- 11) 鈴木啓三, “水および水溶液”, p.174, 共立全書, 東京 (1980).
- 12) 宮原 豊, “溶液論”, p.24~26, 講談社, 東京 (1976).