

# アルコール-重水系の粘度

菊池 誠・及 川 瑛 子

The Viscosities of the Alcohol-Heavy water Mixtures

MAKOTO KIKUCHI and EIKO OIKAWA

## Summary

The viscosities and the densities of the methanol, ethanol and 1-propanol solutions in heavy water were measured at temperatures ranging from 10°C to 60°C, and the relation between the viscosity and the structure of the solution was studied by applying the Macedo-Litovitz equation,

$$\eta = A_0 \exp(E_v^*/RT + \gamma V_0/V_f),$$

where  $\eta$  is the viscosity,  $E_v^*$ , the activation energy of the viscous flow per mole,  $T$  the absolute temperature,  $R$  the gas constant,  $V_0$  the close-packed molar volume,  $V_f$  the free volume per mole,  $A_0$  a constant, and  $\gamma$ , which is usually 1, is a numerical factor needed to correct the overlap of free volume.

It was shown that  $V_0/V_f$  contributes to the viscosity as much as  $E_v^*/RT$ , and that in the change of  $V_0/V_f$  there is a maximum value at some composition, and that this is the main factor which causes the maximum viscosity in the alcohol-heavy water solutions as well as in the alcohol-water solutions.

However, the heavy water molecules are more highly associated by hydrogen bonding than the water molecules at the same temperature, and so the values of  $E_v^*/RT$  and  $V_0/V_f$  of the alcohol-heavy water solutions are larger than those of the alcohol-water solutions.

It was shown, therefore, that at any composition the viscosities of the heavy water solutions were higher than those of the water solutions at the same temperature, and that the maximum viscosities in the heavy water solutions were about 1.2 times as much as those in the water solutions.

## 1 緒 言

液体粘度の理論については、Eyring<sup>1)</sup>が液体の粘性流動過程に絶対反応速度の理論を適用して一応の成果を得た。液体分子が流動するためには、周囲の分子との間に作用する引力に打ち勝つことが必要で、これは Eyring 式において流動の活性化エネルギーとして示されている。

しかし、液体分子が流動するためには、そのほかにその分子の周囲に空孔（自由容積）の存在することが必要で、Eyring およびこの系統の理論式においてはこれに対する考慮がなされていない。

Macedo と Litovitz<sup>2)</sup>はこのことを考慮し、Eyring 理論と Cohen-Turnbull<sup>3)</sup>の自由容積理論を結びつけて次式を提出した。これは液体粘度に対する自由容積の寄与を理論的に一応満足できる形に示したものと見做すことができる。

$$\eta = \left(\frac{RT}{E_v^*}\right)^{1/2} \cdot \frac{(2mkT)^{1/2}}{v^{2/3}} \exp\left(\frac{E_v^*}{RT} + \frac{\gamma v_0}{v_f}\right) \quad (1)$$

$\eta$  は粘度、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $E_v^*$  は液体分子の平衡位置間のポテンシャル障壁の高さ（定容下のモルあたりの流動の活性化エネルギー）、 $m$  は分子の質量、 $k$  ボルツマン定数、 $v$  は分子の容積、 $v_0$  は密に充填したときの分子あたりの容積

（固有容積）、 $v_f$  は分子あたりの平均自由容積で  $v-v_0$  に等しい。 $\gamma$  は自由容積の重なりを補正するための係数でふつう 1 としよ。

$v_0$  と  $v_f$  についてモルあたりのものをそれぞれ  $V_0$ 、 $V_f$  とすれば  $v_0 = V_0/N$ 、 $v_f = V_f/N$  であり（ $N$  はアボガドロ数）、また  $A_0 = (RT/E_v^*)^{1/2} \cdot (2mkT)^{1/2} \cdot v^{-2/3}$  として (1) 式はつぎのようになる。

$$\eta = A_0 \exp(E_v^*/RT + \gamma V_0/V_f) \quad (2)$$

筆者等<sup>4)</sup>は先にアルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール）と水の溶液の粘度を測定し、(2) 式を適用して粘度の温度変化や組成変化に大きな影響をおよぼすエネルギー因子  $E_v^*/RT$  と容積因子  $V_0/V_f$  について解析を試みた。そして  $V_0/V_f$  が  $E_v^*/RT$  とほぼ同じ程度に寄与していること、またアルコール-水系の粘度がある組成で極大を示すことは、 $V_0/V_f$  が極大を有することに帰せられることを明らかにした。

本報においては水を重水に代えて測定を行なった。重水は水と本質的に同じ液体構造を有するから、溶液の粘度についてもほぼ同じことが言える。

ただ、重水は水に比して会合度が高いことから、測定の温度範囲について粘度も水に比して大きく、溶液の粘度も水溶液のときに比し更に大きい極大を示す。

前報と同様の方法により (2) 式を適用して  $E_v^*/RT$  と  $V_0/V_f$  について解析を試みた。

また、これらの要素と溶液内の分子状態との関係について、水溶液の場合と比較しながら考察を試みた。

4) 菊池誠, 及川瑛子, 日化, **88**, 1259 (1967)。

- 1) S. N. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Process", McGraw-Hill Book Co., Ind., New York (1941), p. 477.
- 2) P. B. Macedo, T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **42**, 245 (1965).
- 3) M. H. Cohen, D. T. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).

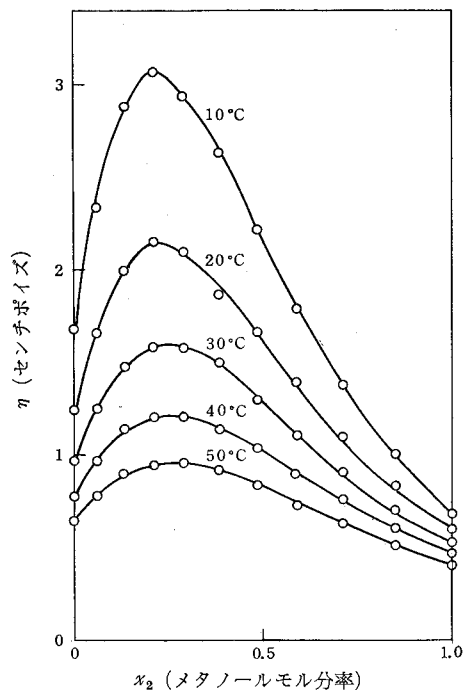


図1 メタノール-重水系の粘度

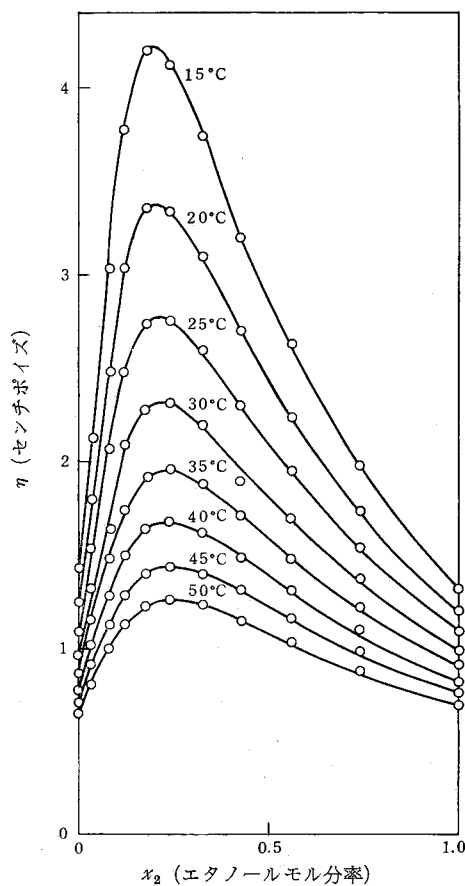


図2 エタノール-重水系の粘度

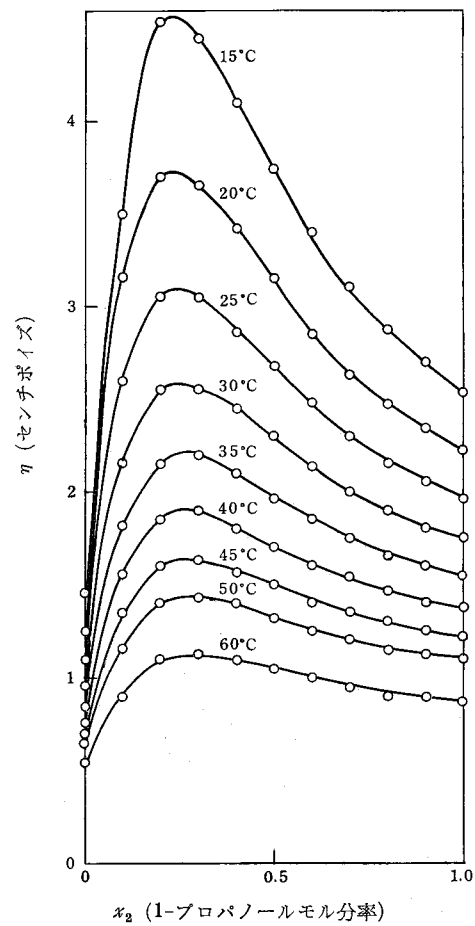


図3 1-プロパノール-重水系の粘度

## 2 実験

### 2.1 試料

重水は昭和電工製 (99.8%) のものを用いた。

アルコールは市販特級品をそのまま用いた。溶液は各系とも約10% (重量) ごとものをつくり、天秤で正確な組成を決定した。アルコール中の不純物の含有量は混合溶液の組成決定には影響を及ぼさない程度である。

### 2.2 測定

メタノール-重水系は10°Cから50°Cまで10°C間隔の温度で、エタノール-重水系は15°Cから50°Cまで5°C間隔で、1-プロパノール-重水系は20°Cから60°Cまで5°C間隔で (ただし55°Cを除く) 測定した。

恒温槽は二重にして $\pm 0.02^\circ\text{C}$ の精度を保つようにした。密度は10mlピクノメーターを用いて測定した。精度は $\pm 5 \times 10^{-4} \text{g/ml}$ である。

粘度はオストワルド型粘度計 (容量10mlで水の25°Cにおける落下時間193.2秒) を用いて測定した。精度は $\pm 1 \times 10^{-3}$ センチポイズである。

## 3 結果と考察

### 3.1 粘度と密度

粘度の測定結果を表1~3と図1~3に示す。

表 1 メタノール-重水系の粘度 (センチポイズ)

| 温度 (°C) \<br>メタノール<br>モル分率 | 9.90  | 19.95  | 30.01  | 40.06  | 49.90  |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 0                          | 1.677 | 1.245  | 0.9753 | 0.7859 | 0.6532 |
| 0.0636                     | 2.345 | 1.660  | 1.251  | 0.9761 | 0.7856 |
| 0.1361                     | 2.882 | 2.007  | 1.484  | 1.137  | 0.8988 |
| 0.2120                     | 3.075 | 2.154  | 1.592  | 1.216  | 0.9554 |
| 0.2948                     | 2.952 | 2.107  | 1.578  | 1.214  | 0.9604 |
| 0.3854                     | 2.630 | 1.927  | 1.469  | 1.147  | 0.9191 |
| 0.4852                     | 2.225 | 1.637  | 1.304  | 1.038  | 0.8428 |
| 0.5939                     | 1.791 | 1.391  | 1.111  | 0.9027 | 0.7439 |
| 0.7145                     | 1.384 | 1.111  | 0.9096 | 0.7557 | 0.6351 |
| 0.8497                     | 1.006 | 0.8323 | 0.7033 | 0.5983 | 0.5145 |
| 1.0000                     | 0.688 | 0.5923 | 0.5128 | 0.4501 | 0.3972 |

表 2 エタノール-重水系の粘度 (センチポイズ)

| 温度 (°C) \<br>エタノール<br>モル分率 | 15.00  | 20.00  | 25.00  | 30.00  | 35.00  | 40.00  | 45.00  | 50.00  |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0                          | 1.432  | 1.247  | 1.0956 | 0.9720 | 0.8710 | 0.7846 | 0.7108 | 0.6488 |
| 0.0367                     | 2.134  | 1.797  | 1.535  | 1.330  | 1.1636 | 1.026  | 0.9112 | 0.8170 |
| 0.0784                     | 3.0414 | 2.485  | 2.0716 | 1.741  | 1.491  | 1.292  | 1.1295 | 0.9961 |
| 0.1227                     | 3.784  | 3.040  | 2.491  | 2.071  | 1.754  | 1.500  | 1.296  | 1.133  |
| 0.1767                     | 4.1886 | 3.361  | 2.748  | 2.281  | 1.921  | 1.639  | 1.411  | 1.227  |
| 0.2427                     | 4.126  | 3.3476 | 2.7615 | 2.313  | 1.9605 | 1.679  | 1.452  | 1.2636 |
| 0.3268                     | 3.745  | 3.099  | 2.599  | 2.198  | 1.882  | 1.624  | 1.4125 | 1.238  |
| 0.4296                     | 3.211  | 2.707  | 2.302  | 1.980  | 1.715  | 1.494  | 1.310  | 1.156  |
| 0.5580                     | 2.6366 | 2.254  | 1.951  | 1.701  | 1.490  | 1.316  | 1.167  | 1.040  |
| 0.7409                     | 1.9786 | 1.742  | 1.5386 | 1.368  | 1.221  | 1.091  | 0.9794 | 0.8812 |
| 1.0000                     | 1.327  | 1.200  | 1.090  | 0.9933 | 0.9082 | 0.8305 | 0.7592 | 0.6966 |

表 3 1-プロパノール-重水系の粘度 (センチポイズ)

| 温度 (°C) \<br>1-プロパ<br>ノールモル分率 | 15.01  | 20.00  | 25.05  | 30.00  | 34.99  | 40.00  | 45.00  | 50.00  | 60.00  |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0                             | 1.4372 | 1.2426 | 1.0951 | 0.9707 | 0.8634 | 0.7809 | 0.7048 | 0.6422 | 0.5460 |
| 0.1026                        | 3.9866 | 3.1837 | 2.6085 | 2.1652 | 1.8277 | 1.5684 | 1.3529 | 1.1689 | 0.9170 |
| 0.2000                        | 4.5784 | 3.6905 | 3.0521 | 2.5587 | 2.1627 | 1.8560 | 1.6047 | 1.3964 | 1.0913 |
| 0.2988                        | 4.4488 | 3.6339 | 3.0429 | 2.5642 | 2.1856 | 1.8823 | 1.6317 | 1.4210 | 1.1124 |
| 0.3992                        | 4.0930 | 3.4067 | 2.8742 | 2.4409 | 2.0955 | 1.8127 | 1.5743 | 1.3792 | 1.0813 |
| 0.4938                        | 3.7522 | 3.1323 | 2.6864 | 2.2938 | 1.9766 | 1.7220 | 1.5023 | 1.3189 | 1.0394 |
| 0.5984                        | 3.3903 | 2.8834 | 2.4737 | 2.1321 | 1.8511 | 1.6193 | 1.4195 | 1.2519 | 0.9922 |
| 0.7012                        | 3.0943 | 2.6534 | 2.2958 | 1.9953 | 1.7390 | 1.5344 | 1.3502 | 1.1943 | 0.9521 |
| 0.7988                        | 2.8664 | 2.4759 | 2.1600 | 1.8878 | 1.6548 | 1.4666 | 1.2966 | 1.1524 | 0.9216 |
| 0.9016                        | 2.6840 | 2.3390 | 2.0535 | 1.8038 | 1.5941 | 1.4176 | 1.2541 | 1.1233 | 0.9030 |
| 1.0000                        | 2.5202 | 2.2170 | 1.9664 | 1.7391 | 1.5453 | 1.3842 | 1.2281 | 1.1089 | 0.8910 |

表 4 メタノール-重水系の密度 (g/ml)

| 温度 (°C) \<br>メタノール<br>モル分率 | 9.90   | 19.95  | 30.01  | 40.06  | 49.90  |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0                          | 1.1060 | 1.1053 | 1.1032 | 1.0999 | 1.0957 |
| 0.0636                     | 1.0770 | 1.0740 | 1.0715 | 1.0675 | 1.0620 |
| 0.1361                     | 1.0485 | 1.0450 | 1.0406 | 1.0356 | 1.0302 |
| 0.2120                     | 1.0210 | 1.0170 | 1.0100 | 1.0050 | 0.9980 |
| 0.2948                     | 0.9939 | 0.9875 | 0.9808 | 0.9736 | 0.9669 |
| 0.3854                     | 0.9635 | 0.9566 | 0.9490 | 0.9412 | 0.9350 |
| 0.4852                     | 0.9323 | 0.9244 | 0.9164 | 0.9080 | 0.9005 |
| 0.5939                     | 0.9000 | 0.8915 | 0.8835 | 0.8745 | 0.8665 |
| 0.7145                     | 0.8668 | 0.8587 | 0.8500 | 0.8412 | 0.8327 |
| 0.8497                     | 0.8345 | 0.8250 | 0.8170 | 0.8070 | 0.7985 |
| 1.0000                     | 0.8009 | 0.7917 | 0.7823 | 0.7729 | 0.7633 |

表 5 エタノール-重水系の密度 (g/ml)

| 温度 (°C) \<br>エタノール<br>モル分率 | 15.00  | 20.00  | 25.00  | 30.00  | 35.00  | 40.00  | 45.00  | 50.00  |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0                          | 1.1058 | 1.1053 | 1.1044 | 1.1030 | 1.1014 | 1.0998 | 1.0977 | 1.0956 |
| 0.0367                     | 1.0809 | 1.0799 | 1.0785 | 1.0770 | 1.0752 | 1.0733 | 1.0710 | 1.0685 |
| 0.0784                     | 1.0595 | 1.0578 | 1.0558 | 1.0533 | 1.0511 | 1.0484 | 1.0455 | 1.0425 |
| 0.1227                     | 1.0396 | 1.0367 | 1.0339 | 1.0307 | 1.0280 | 1.0243 | 1.0209 | 1.0175 |
| 0.1767                     | 1.0147 | 1.0109 | 1.0072 | 1.0036 | 0.9999 | 0.9960 | 0.9921 | 0.9878 |
| 0.2427                     | 0.9847 | 0.9806 | 0.9763 | 0.9723 | 0.9682 | 0.9642 | 0.9596 | 0.9554 |
| 0.3268                     | 0.9504 | 0.9460 | 0.9420 | 0.9377 | 0.9334 | 0.9284 | 0.9246 | 0.9202 |
| 0.4296                     | 0.9150 | 0.9108 | 0.9063 | 0.9021 | 0.8977 | 0.8932 | 0.8887 | 0.8837 |
| 0.5580                     | 0.8791 | 0.8747 | 0.8703 | 0.8660 | 0.8614 | 0.8569 | 0.8522 | 0.8477 |
| 0.7409                     | 0.8388 | 0.8344 | 0.8301 | 0.8256 | 0.8210 | 0.8167 | 0.8120 | 0.8076 |
| 1.0000                     | 0.7941 | 0.7897 | 0.7953 | 0.7813 | 0.7769 | 0.7725 | 0.7680 | 0.7639 |

表 6 1-プロパノール-重水系の密度 (g/ml)

| 温度 (°C) \<br>1-プロパ<br>ノールモル分率 | 15.01  | 20.00  | 25.05  | 30.00  | 34.99  | 40.00  | 45.00  | 50.00  | 60.00  |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0                             | 1.1056 | 1.1052 | 1.1043 | 1.1030 | 1.1009 | 1.0990 | 1.0968 | 1.0945 | 1.0892 |
| 0.1026                        | 1.0340 | 1.0307 | 1.0271 | 1.0242 | 1.0210 | 1.0178 | 1.0148 | 1.0142 | 1.0082 |
| 0.2000                        | 0.9768 | 0.9731 | 0.9692 | 0.9657 | 0.9619 | 0.9582 | 0.9544 | 0.9503 | 0.9424 |
| 0.2988                        | 0.9354 | 0.9313 | 0.9273 | 0.9235 | 0.9193 | 0.9152 | 0.9111 | 0.9069 | 0.8981 |
| 0.3992                        | 0.9038 | 0.8997 | 0.8955 | 0.8915 | 0.8872 | 0.8829 | 0.8785 | 0.8740 | 0.8651 |
| 0.4938                        | 0.8807 | 0.8766 | 0.8723 | 0.8683 | 0.8638 | 0.8595 | 0.8550 | 0.8503 | 0.8412 |
| 0.5984                        | 0.8604 | 0.8562 | 0.8519 | 0.8477 | 0.8434 | 0.8388 | 0.8344 | 0.8298 | 0.8206 |
| 0.7012                        | 0.8439 | 0.8397 | 0.8353 | 0.8312 | 0.8269 | 0.8224 | 0.8178 | 0.8134 | 0.8041 |
| 0.7988                        | 0.8306 | 0.8264 | 0.8222 | 0.8180 | 0.8138 | 0.8095 | 0.8051 | 0.8005 | 0.7915 |
| 0.9016                        | 0.8184 | 0.8143 | 0.8101 | 0.8062 | 0.8019 | 0.7977 | 0.7934 | 0.7891 | 0.7802 |
| 1.0000                        | 0.8077 | 0.8038 | 0.7996 | 0.7958 | 0.7918 | 0.7877 | 0.7836 | 0.7795 | 0.7711 |

アルコール-水系とほとんど同じような組成変化を示しているが、極大点における加成性からの偏差は同温のアルコール-水系の約1.2倍である。また極大点の組成はアルコール-水系よりもややアルコールの少ない方へずれている。

密度の測定値は表4~6に示す。

### 3.2 固有容積と自由容積

(2)式における固有容積  $V_0$  と自由容積  $V_f$  は既報<sup>4)</sup>と同様の方法で求めた。まず最初にアルコールの  $V_f$  は定圧下の熱膨張分に等しいものと見做して、次式から  $V_0$  を求めた。

$$V_f = V_0 \alpha T \quad (3)$$

$\alpha$  は液体の膨張率で  $0^\circ\text{K}$  に達するまで一定であると仮定している。

純アルコール、およびアルコール濃度の高い溶液の  $V_0$  は(3)式に基づいて容易に求めることができる。重水およびアルコール濃度の低い溶液については、 $V$  と  $T$  の直線関係の成立する組成までのものについて求めた  $V_0$  をアルコールのモル分率  $x_2$  に対して盛ると図4に示すようにほぼ直線を生ずるので、この直線を  $x_2=0$  まで外挿して求めた。重水の  $V_0$  は水のそれとよく一致して  $V_0=12.8\text{ml}$  が得られる。

ところで水または重水の容積因子は次式によって求められる。ただし  $\gamma=1$  とする。

$$V_0/V_f = C_0 V_0/V_{f0} + C_b V_0/V_b - V_0 \quad (4)$$

$C_0$  は単分子のモル分率、 $C_b$  はクラスター形成している分子のモル分率である。 $V_0$  は単分子の密に充填したときのモル容積で(2)式におけるものと同じである。 $V_b$  はクラスターを形成している分子のモル容積である。 $V_{f0}$  は単分子が自由に動き得る自由容積(モルあたり)で、次式によって求められる。

$$V_{f0} = V - (C_0 V_0 + C_b V_b) \quad (5)$$

Davis と Bradley<sup>5)</sup>によって水と重水の会合度即ち  $C_b$  の値が計算されてある。この  $C_b$  の温度変化を図5に示す。この  $C_b$  を用いて(4)式により求めた容積因子  $V_0/V_f$  を図6に示す。

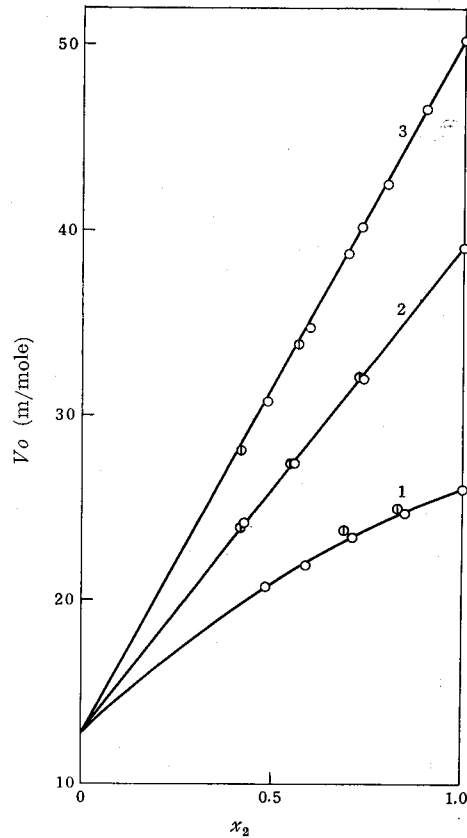
低温においては重水は水より会合度が大きく、従って水のそれより大きなクラスターを形成している。しかし  $50^\circ\text{C}$  を過ぎるとそれが逆転して、重水の会合度は水のそれよりやや小さくなっていく。

粘度に寄与する容積因子にはこの会合度が大きな影響を与えている。従って図6に示すように重水と水の容積因子の温度変化は図5の会合度の変化と非常によく似ている。

低温においては会合度の大きな重水の方が水よりも大きな容積因子を有しているが、温度上昇に伴って水素結合がどんどん切断されて水の会合度より小さくなると、容積因子も水のものより小さくなっていく。

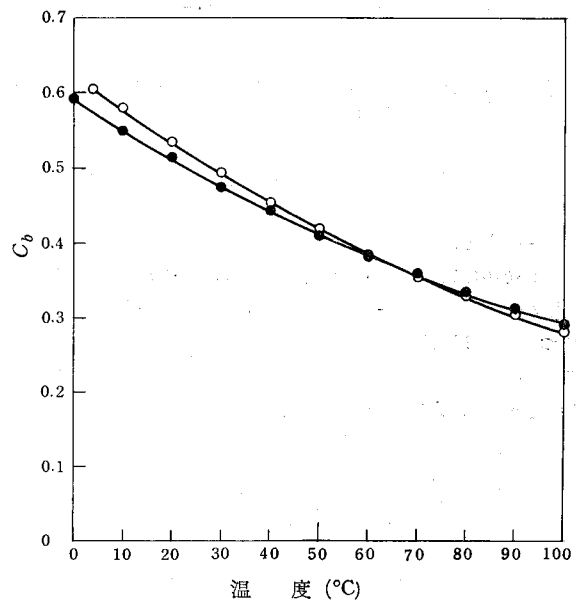
図6にはアルコールの容積因子も示しておく。アルコールは会合によって水のような大きなクラスターを形成することがなく、単分子や環状の小ポリマーとなっている。従って自由容積は比較的大きく、容積因子は水や重水よりも小さくなるのである。

ところでアルコール-重水混合溶液の容積因子は溶液中の分子状態の変化によって変わってくる。アルコール分子は重水の中へ入り込んで大きなクラスターを破壊していくため、溶液中に存在して



1;メタノール-重水系, 2;エタノール-重水系, 3;1-プロパノール-重水系

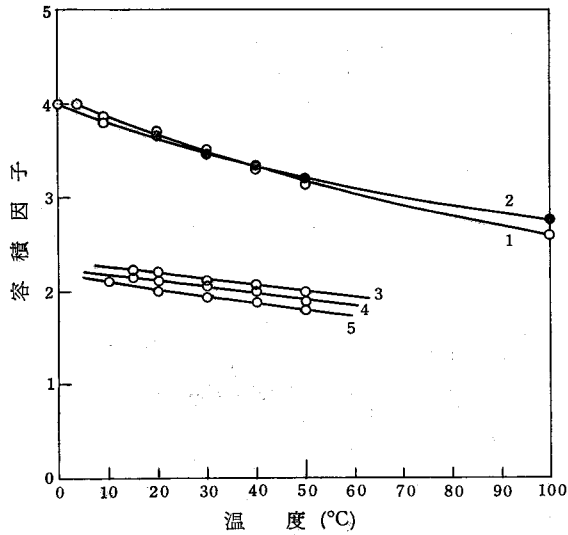
図4 固有容積の組成変化



○;重水 ●;水

図5 水と重水の水素結合

5) C. M. Davis, D. L. Bradley, *J. Chem. Phys.*, **45**(7), 2461 (1967).



1; 重水, 2; 水, 3; エタノール, 4; 1-プロパノール  
5; メタノール

図6 容積因子の温度変化

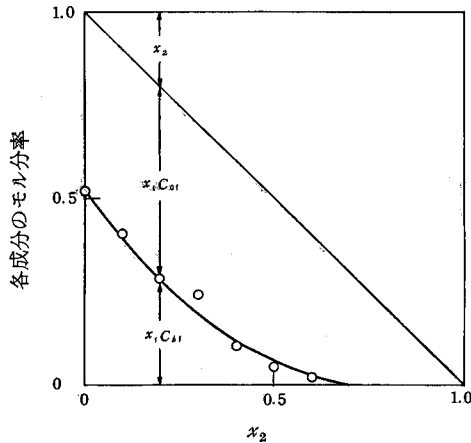


図7 混合溶液中におけるアルコール, 重水の単分子およびクラスタの比率

いる重水のクラスタの割合は急激に減少していくであろう。

著者等<sup>6)</sup>は重水とアルコール(メタノール, エタノール, 1-プロパノール)の混合溶液についてそれらの近赤外スペクトルを観測し, 溶液中に残っている重水のクラスタの割合を見積ってみた。図7にメタノール-重水系のものを示すが, どのアルコール溶液についてもほぼ同じである。

この図に示されている  $x_1C_{01}$ ,  $x_1C_{11}$  は混合溶液中における重水の単分子とクラスタの比率を示している。これらの値を次式に代入すると溶液の容積因子を求めることができる。

$$V_0/V_f = (x_1C_{01}V_{01} + x_2V_{02}) / V_{fm} + x_1C_{11}V_{01} / (V_{b1} - V_{01}) \quad (6)$$

$x_1$ ,  $x_2$  はそれぞれ混合溶液中の水とアルコールのモル分率である。 $V$  や  $C$  についての添字の 1, 2 はそれぞれ重水とアルコールの各成分を示す。

6) 菊池誠, 及川瑛子, 本誌 3, 56 (1967)。

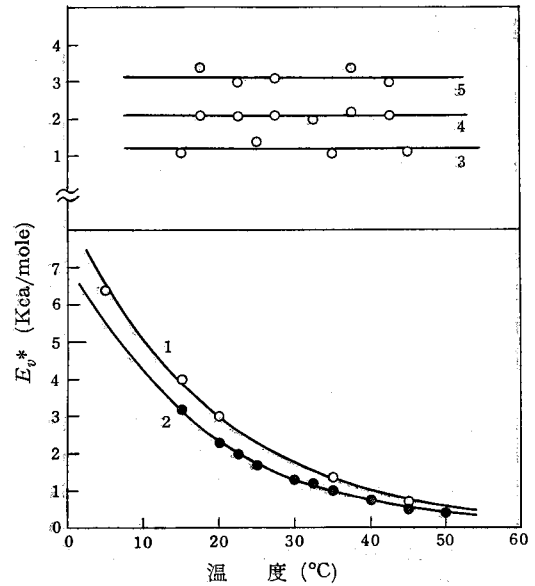
### 3.3 流動の活性化エネルギー

(2) 式に基づいて流動の活性化エネルギー  $E_0^*$  を求めた。アルコールと重水および水の  $E_0^*$  は温度に対して図8のような変化を示す。

アルコールの小環状ポリマーは温度に対して安定であるため, その結合エネルギーにも大きな温度変化はない。従ってアルコールの場合  $E_0^*$  は温度に対して変化を示さず, ほとんど一定になっている。

しかし水や重水の場合, 水素結合により三次元的に会合している大きなクラスタは温度上昇に伴って破壊されていく。そのため  $E_0^*$  も急激に減少していくのである。

重水と水の  $E_0^*$  を比較すると, 低温においては  $C_b$  の大きい重水が水よりも大きな  $E_0^*$  を示している。高温になると水の  $C_b$  より重水の  $C_b$  の方が少し小さくなり,  $E_0^*$  の値は次第に一致してくる。



1; 重水, 2; 水, 3; メタノール, 4; エタノール, 5; 1-プロパノール

図8  $E_0^*$  の温度変化

### 3.4 粘度の組成変化

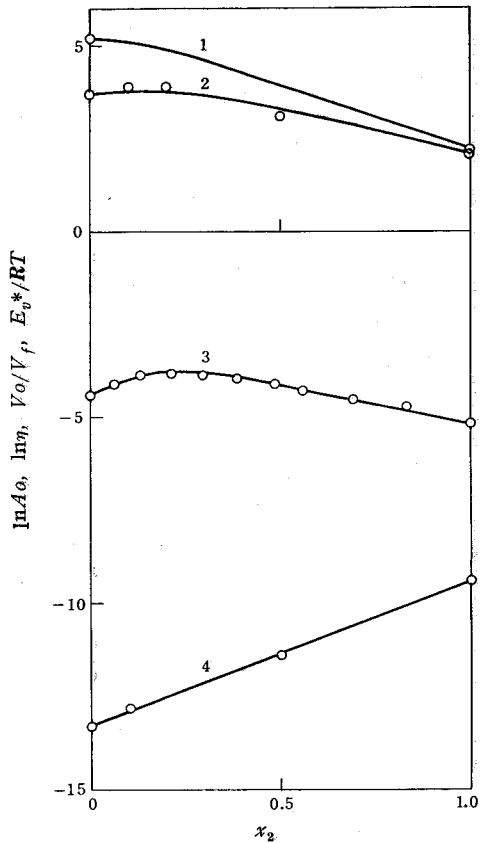
粘度の組成変化に対しては(2)式において示したように容積因子とエネルギー因子の二つが大きく寄与している。

3.2 および 3.3 において求めたこれら二つの因子の組成による変化と粘度の組成による変化をまとめると図9~11のようになる。

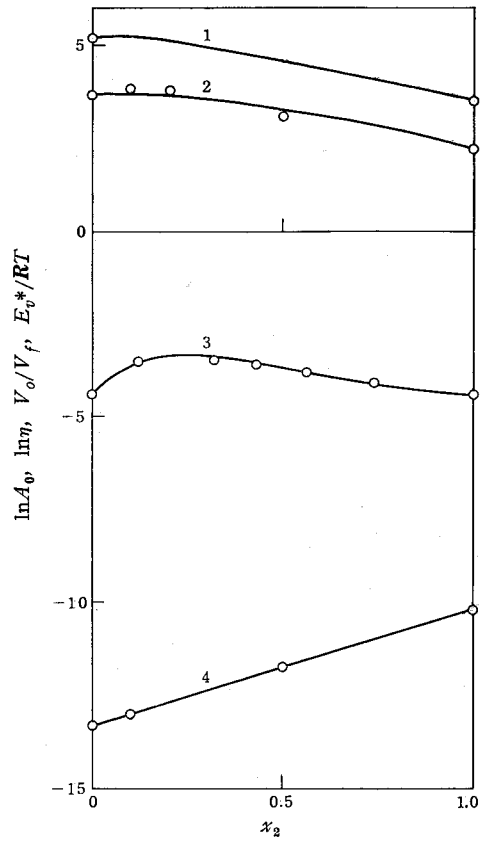
$\ln \eta$  は実測値,  $E_0^*/RT$  と  $V_0/V_f$  はこれまでの考察に基づいて見積った値である。なお  $\ln A_0$  は  $\ln \eta$  と  $E_0^*/RT + V_0/V_f$  の差として求めた。

$V_0/V_f$  と  $E_0^*/RT$  の粘度に寄与している程度はほぼ等しい。 $V_0/V_f$  の組成変化には一つの極大点があり, これが溶液の  $\ln \eta$  に極大を生じさせる主な原因となっている。

ところで重水系と水系を比較してみると, 重水の  $E_0^*$  が水のそれより大きいため  $E_0^*/RT$  の組成変化は急になっている。従って



1;  $E_0^*/RT$ , 2;  $V_0/V_f$ , 3;  $\ln \eta$ , 4;  $\ln A_0$  (20°C)  
 図9  $\ln \eta$  と各因子の組成変化 (メタノール-重水系)



1;  $E_0^*/RT$ , 2;  $V_0/V_f$ , 3;  $\ln \eta$ , 4;  $\ln A_0$  (20°C)  
 図10  $\ln \eta$  と各因子の組成変化 (エタノール-重水系)

$V_0/V_f$  の極大点が一貫していても  $V_0/V_f + E_0^*/RT$  の極大点は重水系の方が少しアルコールの少ない方へ移動していく。このことが重水系の  $\ln \eta$  の、従って  $\eta$  の極大点が水系に比してアルコールの少ない組成の方へ移っている主な原因になっている。

次に混合溶液の  $\eta$  の加成性からの偏差率\*を各系の極大点においてもとめてみた。

どの系の偏差率も非常に大きく 20°C では 100% をこえている。

また各系を比較するとエタノール-重水系、メタノール-重水系、1-プロパノール-重水系の順に小さくなっている。この偏差率の温度変化を図 12~14 に示す。比較のため、アルコール-水系のものも示した。また重水の  $C_b$  は同温における水の  $C_b$  より大きいので両者の  $C_b$  が同じ値になるよう水系の温度をずらしたのも比較のため加えた。その差は約 5°C である。

アルコール-水溶液の分子状態に基づいてこの偏差率の異常性を次のように考察した。

水の中へ少量のアルコールを加えるとアルコール-水分子間相互作用によって水の大きなクラスターは徐々に破壊していくであろう。このクラスターの破壊のために混合による容積の縮少が生ずる。これは水の体積が 0°C から 4°C の間においては温度上昇にともなって逆に縮少するという現象と同じ理由からである。容積縮少の結果  $V_f$  は減少し、 $V_0/V_f$  は増加する。

ところで水の誘電率による緩和時間は  $10^{-11}$  秒であるが、アルコールのそれは  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  秒である。またアルコール-水混合溶液とエタノールの誘電率緩和時間の比は  $11.3/27.5^7)$  である。こ

のことから水のクラスターが破壊されると同時に生成されるアルコール-水異種分子間水素結合エネルギーは同種分子間水素結合エネルギーに比べて大差ないが、やや大きい値を示すものと考えられる。このことは混合熱<sup>9)</sup> や溶液の赤外スペクトル<sup>9)</sup> などの実験結果からも考えられる。従って  $E_0^*$  は混合による加成性を示さず、やや大きい値を示すことになるであろう。20°C における  $E_0^*$  の組成による変化を図 15 に示すが、重水系も水系も組成に対して全く同じような変化を示している。

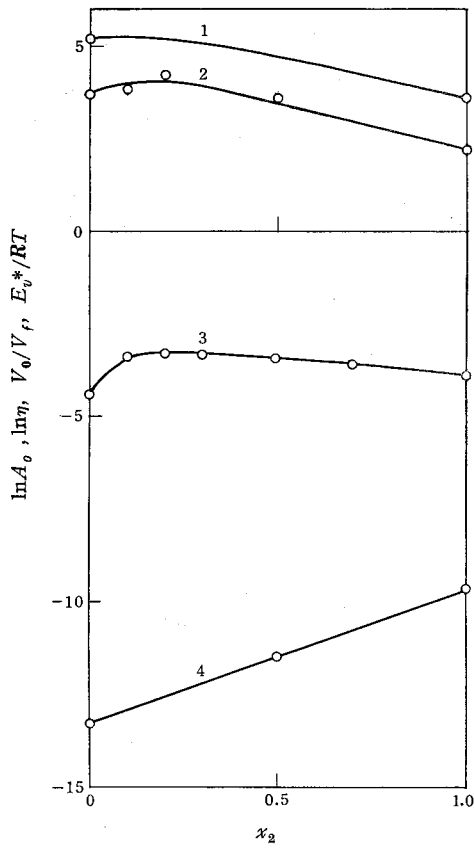
W. Gerrard と E. D. Macklen<sup>10)</sup> および L. P. Kuhn<sup>11)</sup> 等はアルコールの赤外スペクトルの研究からアルコール性水酸基の酸素が有するプロトン受容能力はメタノール、エタノール、1-プロパノール、3-ブタノールの順に増えているという結論を出した。

また W. G. Paterson 等<sup>12)13)</sup> はアルコール性水酸基とプロトン

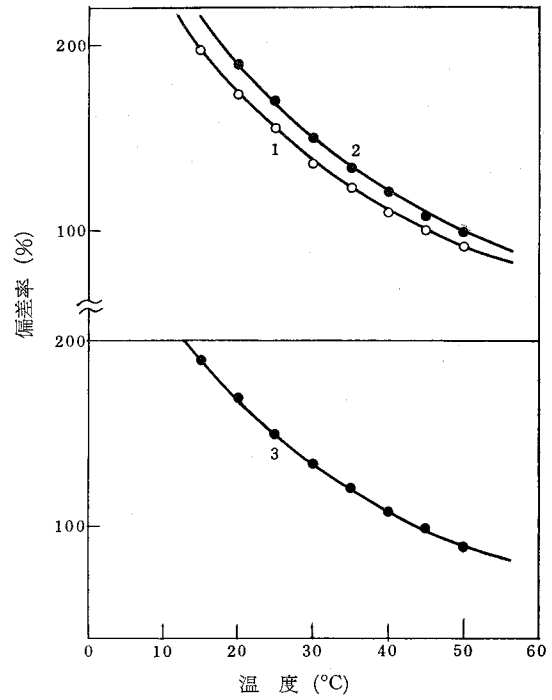
\* 加成則に基づいて求めた値を  $\eta_0$ 、実測値を  $\eta$  とすると、偏差率は次式によって求められる。

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \times 100 \quad (\%)$$

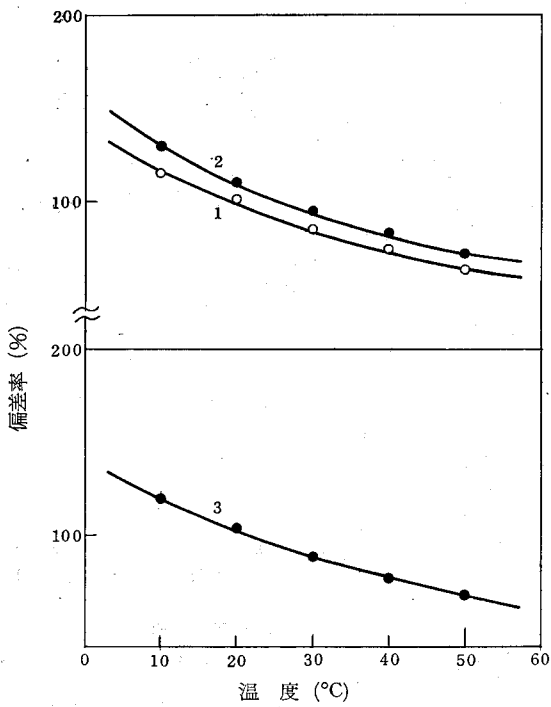
- 7) J. S. Rowlinson, "Liquids and Liquid Mixtures", Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
- 8) 片山・俊, 化工, **26**, 361 (1962).
- 9) 菊池誠, 及川瑛子, 日化, **89**, 129 (1968).
- 10) W. Gerrard, E. D. Macklen, *Chem. Rev.*, **59**, 1105 (1959).
- 11) L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952).
- 12) W. G. Paterson, *Canad. J. Chem.*, **41**, 714, 2472 (1963).
- 13) W. G. Paterson, H. Spedding, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2477 (1963).



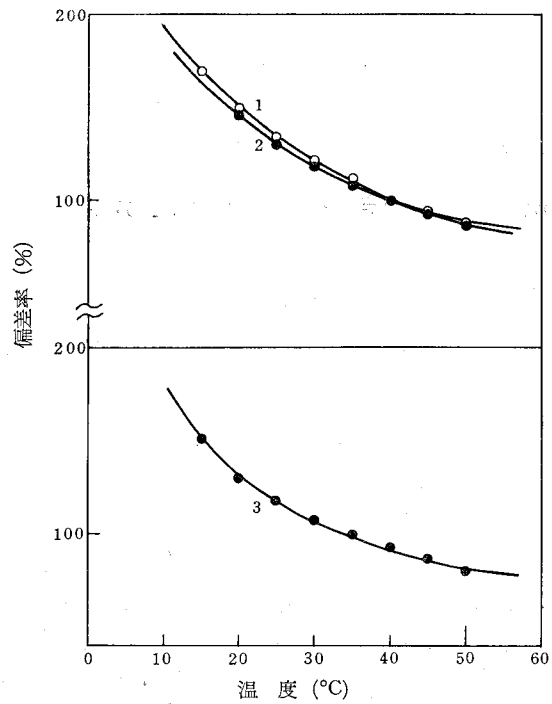
1;  $E_0^*/RT$ , 2;  $V_0/V_f$ , 3;  $\ln \eta$ , 4;  $\ln A_0$  (20°C)  
 図 11  $\ln \eta$  と各因子の組成変化 (1-プロパノール-重水系)



1; エタノール-重水系  
 2; エタノール-水系 (水と重水の  $C_b$  が同じ値になるまで温度をずらしてある)  
 3; エタノール-水系  
 図 13 極大粘度の比較 (エタノール系)

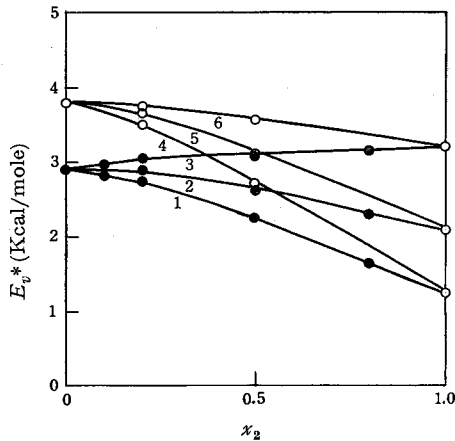


1; メタノール-重水系  
 2; メタノール-水系 (水と重水の  $C_b$  が同じ値になるまで温度をずらしてある)  
 3; メタノール-水系  
 図 12 極大粘度の比較 (メタノール系)



1; 1-プロパノール-重水系  
 2; 1-プロパノール-水系 (水と重水の  $C_b$  が同じ値になるまで温度をずらしてある)  
 3; 1-プロパノール-水系  
 図 14 極大粘度の比較 (1-プロパノール系)





1; メタノール-水系, 2; エタノール-水系, 3; 1-プロパノール-水系, 4; メタノール-重水系, 5; エタノール-重水系, 6; 1-プロパノール-重水系

図 15  $E_v^*$  の組成変化

の接触時間はやはりメタノール<エタノール<1-プロパノール<3-ブタノールの順になっていることを明らかにした。

これは前述のプロトン受容能力の大きさの順とよく一致している。

ところで一方、これとは反対にアルキル基は疎水性を有するため水のクラスターに近づくとき、大きなアルキル基の立体障害について考慮しなければいけない。小さなメチル基はエチル基に比して立体障害の影響は小さいはずである。従ってアルコール水分子間相互作用によって、水のクラスターを破壊する割合はメタノール>エタノール>1-プロパノールの順に減少するのである。

極大点における偏差率がエタノール>メタノール>1-プロパノールの順に小さくなるのは上述の相反する二つの影響が加算された結果生じたものと考えられる。

低温において重水の  $C_b$  は水の  $C_b$  より大きいから重水のクラスターも大きい。

大きいクラスターが存在すると重水の単分子が自由に動きまわる空間、自由容積が小さくなる。また溶液中のアルコール分子はこのクラスター内部の空間に入り込むことができないし、またアルコール水分子間相互作用によって、純アルコール分子が本来持っている  $V_f$  より小さくなる。重水系の容積因子が水系のそれより少し大きいのはこのためである。またクラスター内部の重水分子が周囲の水素結合を全部切断して、流動するには大きなエネルギーを必要とする。従って大きなクラスターが残っていれば、それだけ重水の  $E_v$  は大きくなるわけである。

次に図 12~14 の重水と水の  $C_b$  が同じ値になる点まで水の温度を低い方へずらしたものと重水系の偏差率を比較してみる。

メタノール系、エタノール系においては重水溶液の方が水溶液より小さい値を示している。その差はメタノール系>エタノール系の順に減少しているが、1-プロパノール系になると、ついに逆転して重水溶液の方がわずかに大きい値を示すようになる。

これらのことからアルコール分子によって破壊されるクラスターの割合は重水の方が水よりもやや少ないものと考えることができる。

誘電率の緩和時間は水より重水の方が大きい<sup>14)</sup>。これも水のクラスターが重水のクラスターより分割され易いという一つの実証になるであろう。

14) G. A. Vidulich, D. F. Evans, R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, **71** (3), 656 (1967).