



Title	MgSO ₄ 溶液に於ける超音波速度及び壓縮率について
Author(s)	相馬, 純吉
Citation	工学部研究報告, 8, 1-7
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40430
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_1-7.pdf



MgSO₄ 溶液に於ける超音波速度 及び壓縮率について*

相 馬 純 吉

(October 23, 1952)

On the Ultrasonic Velocity and the Compressibility in the MgSO₄ Solution.

Junkichi SOMA

Abstract

Ultrasonic velocity in MgSO₄ solution is measured in the wide concentration range by the interferometer-method at the frequency in the neighbourhood of the characteristic frequency, at which anomalous absorption of ultrasonic wave appears. From this velocity data, the apparent molar compressibilities of the solution at various concentration are calculated. It is observed that the apparent molar compressibility is proportional to the square root of the concentration. And the relation between the anomalous absorption and the apparent molar compressibility of this solution is discussed.

§ 1. 序 論

電解質溶液では、解離したイオンがその電場及び水和作用によつて、媒質を凝縮せしめているので、壓縮率従つて音速度の測定は、電解質溶液中のイオンの行動について、豊富な示唆を與えるものである。このため古くから多くの人々がいろいろの條件の下で電解質溶液の音速度を測定している。¹⁾

一方、最近 Liebermann,²⁾ その他^{3), 4)} によつて、MgSO₄ 溶液が超音波の異常吸収を示すことが明かになつた。この異常吸収は Debye-Hückel の電解質理論からは全く豫想せられず従つて、この溶液に關しては何か未知の吸収機構の存在することが想像される。

この MgSO₄ 溶液の音速度及び壓縮率は、既に Bachem⁵⁾ が測定を行つているが、彼の測定した濃度範囲は狭く、又使用した超音波の振動數も異常吸収の特性振動數 (緩和時間の逆數)

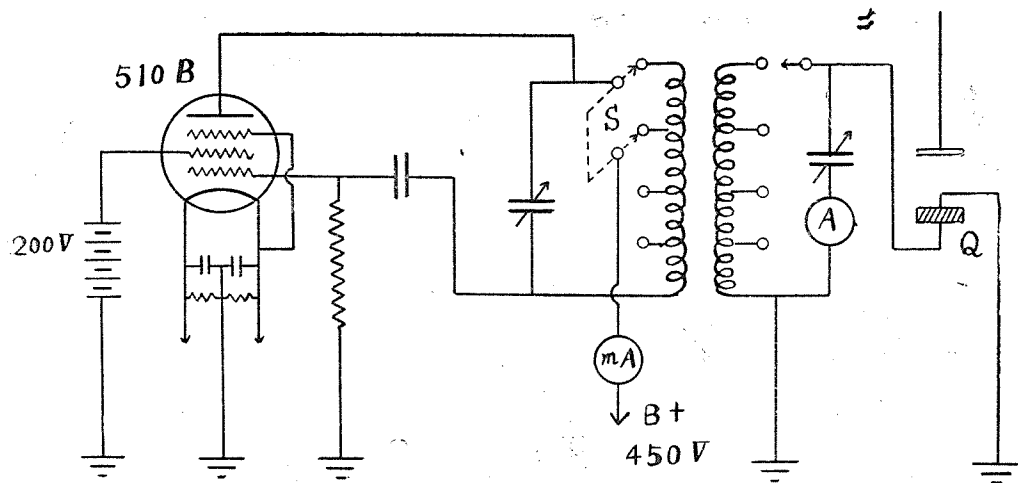
* 昭和26年6月日本物理學會北海道支部會における講演に加筆補正を加えたものである。

とはかなり隔っている。従つて, Bachem とは別に, 異常吸収を示す未知の機構に留意しつつこの機構の手掛を得るため, 特性振動数近くの振動数の超音波を用い, より廣い濃度範囲にわたつて超音波速度を測定し, 壓縮率を計算することが必要と思われる。

そこで著者は, $0 \sim 1.18 \text{ mol/litre}$ の濃度範囲で MgSO_4 溶液の超音波速度を測定し, その實驗結果から異常吸収の原因についていろいろ考察した。

§ 2. 實 驗 装 置

超音波速度は超音波干涉計¹⁾によつて測定した。發振回路は第1圖に示すような Hartley 回路を用いた。圖中 S は發振振動数を変えるための切替スイッチであり, Q は超音波



第1圖 回 路 圖

發生用の X cut の水晶, A は熱電對型高周波電流計であつて, 干涉計の反射板を上下した時に生ずる電流の變化を読むためのものである。發振管は $UX510B$ を用い, 一次コイルと二次コイルはゆるく結合させた。發振振動数は吸収型の精密波長計で測定した。實驗に使用した振動数は 444 KC で, 音速度の測定は, この波長計で監視しつつ行つたが, この波長計の精度内で振動数は不變であつた。又使用した超音波の強度は弱く, キャビテーション, 加熱作用は起らず, 測定の前後で試料の溫度を測つたが, 一定であつた。

干涉計は Hubbard 型を若干改良して用いた。

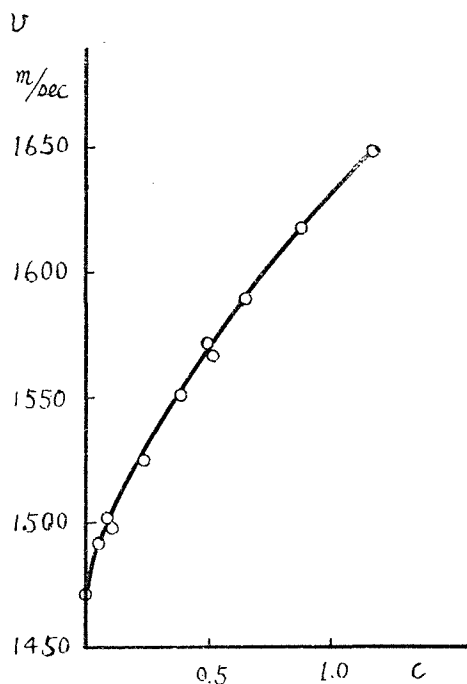
試料の MgSO_4 は市販の化學用最純試薬を用い, 測定は室溫で行つた。

§ 3. 實 驗 結 果

音速度の測定は, 444 KC の超音波を用い, 18.5°C の溫度で, $0 \sim 1.18 \text{ mol/litre}$ の濃度範囲で行い, その結果は第1表及び第2圖で示した。

第 1 表
超音波速度の濃度變化
(444KC, 18.5°C)

濃 度 mol/litre	音 速 度 m/sec.
0.00	1,471
0.05	1,492
0.08	1,506
0.10	1,498
0.23	1,525
0.38	1,551
0.49	1,572
0.51	1,567
0.65	1,590
0.88	1,618
1.18	1,649



第 2 圖 超音波速度の濃度變化

この測定の精度は干渉計の精度と振動数の精度とで、決まるが、干渉計の誤差は0.05%で無視できる。一方振動数は波長計の精度内で一定であつたが、波長計には約0.4%の誤差があるので、この測定による音速度の精度は、約0.4%即ち±6 m/sec. の程度の誤差を含んでいる。

又各濃度で、溶液の比重 ρ を測定すれば、これと音速度の測定値 v から、 $\beta = \frac{1}{\rho v^2}$ を用いて、溶液の断熱壓縮率 β を計算できる。

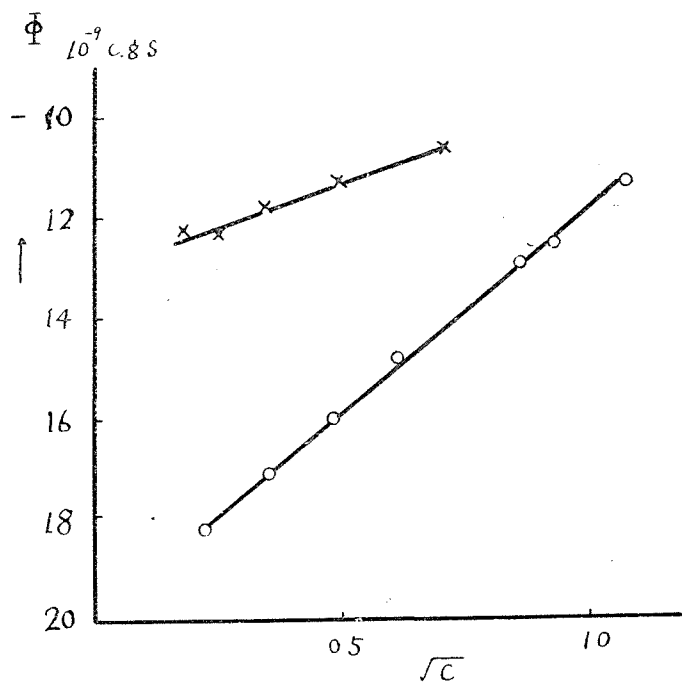
ここで、見掛の分子壓縮率 (apparent molar compressibility) を以下のように定義する。⁵⁾

$$\phi = \frac{\beta V - \beta_1 V_1}{n} \quad (1)$$

ここで、 n は電質溶液中の全溶質のモル数、 β , V はそれぞれ電解質溶液の断熱壓縮率及び體積、 β_1 , V_1 は溶媒の断熱壓縮率及び體積である。

この見掛の分子壓縮率は電解質を1モル溶かしたために生ずる溶液の壓縮率の變化と解釋することができる。

各濃度における、この見掛の分子壓縮率を音速度と密度の測定値から計算し、第2表及び第3圖に掲げた。第3圖の横軸にはモル濃度 C の平方根をとり、Bachem の測定値をも同時に示した。



第2図 見掛の分子壓縮率 \$\Phi\$ と濃度 \$C\$ との関係

第3表
各濃度に於ける見掛の
分子壓縮率 \$\Phi\$

濃度 mol/litre	\$-\Phi\$ \$\times 10^9\$ cgs.
0.05	18.2
0.10	17.1
0.23	16.0
0.38	14.8
0.15	12.9
0.88	12.5
1.18	11.3

第3表 勾配 \$\frac{\partial \Phi}{\partial \sqrt{C}}\$ の値

	實驗値		理論値
	著者	Bachem	
\$\frac{\partial \Phi}{\partial \sqrt{C}} \times 10^9\$	85	35.2	50.3

第3圖からわかるように、この見掛の分子壓縮率は \$\sqrt{\Phi}\$ に比例し、次の實驗式で表わすことができる。

$$\Phi = -20.2 + 85 \times C^{1/2} \quad (2)$$

但し、上式の \$\Phi\$ の単位は \$10^{-9}\$ cgs である。

\$\Phi\$ が \$\sqrt{C}\$ に比例する點では Bachem の得た結果と一致するが、その勾配は同じではない。著者及び Bachem による勾配 \$\frac{\partial \Phi}{\partial \sqrt{C}}\$ の實驗値⁵⁾と Debye の理論から計算した理論値とを第3表に示した。

これによれば、この勾配は order では一致しているが、實驗の精度を考えれば必ずしも

よい一致ではなく、この不一致は意味を有するものと思われる。

§ 4. 考 察

Debye の理論によれば、見掛の分子壓縮率は $\sqrt{C}$ に比例する筈であり、著者及び Bachem の得た實驗結果も ϕ は $\sqrt{C}$ に比例することを示している。しかし、この一致によつてもこの實驗事實が Debye の理論で説明されるとはいわれない。何となれば、Debye の理論は完全解離の假定の上に立つものであり、このためこの理論は極めて稀薄な溶液でのみ意味を持ち、しかも平衡状態に関する理論であるから、超音波のような早い現象には必ずしも適用できない。従つて、Debye 理論の根本假定の成立しない高濃度、高振動の場合に、Debye 理論から豫想される結果と同様な實驗結果が得られたとしても、この實驗結果が、Debye 理論で説明できるとはいえないし、事實定量的には實驗値は Debye 理論の計算値と一致しない。又この MgSO₄ 溶液中では超音波が、Debye 理論からは説明できない異常吸収を示すことからいつても、^{(2),(3),(4)} この超音波速度の測定から得られた見掛の分子壓縮率は Debye 理論に基づいて論ぜらるべきでないことがわかる。

従つて、見掛の分子壓縮率 ϕ が $\sqrt{C}$ に比例するという事實が靜的な状態でも、又著者、Bachem のような高振動による測定の場合でも、成立することから考えれば、この事實は、Debye 理論よりも、もつと廣い範圍に適用できる理論によつて、説明されるべきであつて、電解質溶液の何か本質的な性質に結びついているものと想像される。

MgSO₄ 溶液中の超音波の異常吸収は、緩和現象型の吸収であることが、Liebermann⁽⁵⁾ によつて示され、その特性振動数は約 150 KC であることが知られている。この異常吸収が緩和現象型であることから、當然音速度の分散がこの特性振動数附近で起ることが豫想される。即ち音速度 v_ω の振動数による變化は、Liebermann の理論⁽⁵⁾ から近似的に次式で與えられる。

$$\left(\frac{v_\omega}{v_0}\right)^2 = 1 - \frac{\beta'}{\beta_0} \frac{\omega^2}{\omega^2 + n^2} \quad (3)$$

但し、 v_0 は低振動における音速度、 β_0 は溶液の靜的な壓縮率、 β' は緩和現象に原因する壓縮率である。

しかし、後で述べる β' に関する假定の下で、(3) 式により、分散の程度を評價して見ると、 $\frac{0.1}{10,000}$ の程度で到底檢知することはできないし、實驗的にも、未だ豫備的な段階ではあるが、分散はないと思われる。

分散は現われないでも、壓縮率の濃度變化が、この特性振動数の附近では何等かの特異性を示すことも考えられる。しかし、靜的な Debye 理論、特性振動数附近で行つた著者の測定、及び更に高振動による Bachem の測定、このいずれにおいても、見掛の分子壓縮率 ϕ の濃度に對する依存性は定性的には變わりなく、その勾配にのみ變化があるだけで、特性振動数附近においても著しい特異性は見られなかつた。しかし、定量的に考察すれば、特性振動数附近の

見掛けの分子圧縮率はやはり、この異常吸収に関連していることが知られる。

即ち、この異常吸収は主として圧縮率に原因することが確かめられているので、吸収係数 α は緩和時間を $1/n$ で表わせば、近似的に

$$2\alpha = \frac{\beta'}{\beta_0} \frac{\omega^2 n}{v_0 (\omega^2 + n^2)} \quad (4)$$

で表わされる。⁶⁾

一方、(1)式の ϕ に実験式(2)を代入して整理すれば、次式のように書くことができる。

$$\beta = A + BC + DC^{2/3} \quad (5)$$

ここで、 A, B, D は実験式(2)によつて定まる濃度 C を含まない常数である。

実験式(2)は超音波速度の測定から得られた式であるからこれを用いて現わした(5)式の圧縮率 β は Dynamic な量で、静的な測定から得られた圧縮率とは異なる。この溶液の Dynamic な圧縮率 β は、(5)式から、 C に独立な部分と、 C の一乗に比例する部分、 C の $3/2$ 乗に比例する部分とからなっていることを知る。これをそれぞれ溶媒に原因する部分、平衡状態のイオンによる部分、及びイオン間平衡の亂れによる部分と考えれば、第1項、第2項が溶液の静的な圧縮率に相當し、第3項が緩和現象に由來する圧縮率 β' に相當する。そこで、 β' が(5)式の第3項、即ち濃度 C の $3/2$ 乗に比例する項であると假定すれば、(4)式より吸収の大きさを決定する量 $\frac{\beta'}{\beta_0 v_0}$ が計算できる。この假定の下で、著者が異常吸収の特性振動数附近で測定して得た D の値を用いて、 $\beta' = 85C^{2/3}$ ($C=0.02\text{mol/litre}$) とすれば $\frac{\beta'}{\beta_0 v_0}$ は 3.1×10^{-9} となり、特性振動数から遠い所での Bachem の D の測定値⁵⁾を用いて、 $\beta' = 35.2C^{3/2}$ とすれば、同じ濃度で $\frac{\beta'}{\beta_0 v_0}$ は 1.3×10^{-9} を得る。一方、吸収の実験結果から直接得られた $\frac{\beta'}{\beta_0 v_0}$ は同じ濃度で 3.4×10^{-9} で、著者の値を用いた方が實測値に近い。即ち特性振動数附近で測定した D の値を用いた方が、吸収から直接得た値との一致がよい。このことは、特性振動数に近い振動数で測定した ϕ と、それから離れた振動数で測定した ϕ とは、定性的には似た濃度依存性を示すものの、定量的に考えれば、一致せず、兩者は異つた機構によるものであることを暗示している。即ち著者の用いた超音波の振動数では、異常吸収の原因となる何等かの現象が音速度に影響しているのに對して、Bachem の用いた振動数では、もうこの現象がそう影響していないものと思われる。

又、(4)式と上述の β' に關する假定から、吸収係数 α の濃度依存性が豫知できる筈であるが、(4)式中に含まれている β_0 も又濃度に影響されるので、 α の濃度變化は複雑となり、使用した超音波の振動数、著目した濃度範圍等によつて α の濃度依存性は異つてくる。事實、最近の実験結果によれば、吸収係数の濃度依存性は測定した振動数によつて違ふことが示されている。⁴⁾

以上 $MgSO_4$ 溶液の異常吸収と圧縮率との關係を種々考察して來たが、この異常吸収の原因が圧縮率に原因すると思われるので、特性振動数より近い振動数で圧縮率を測定すること

並びに、その理論的研究、及び分散の有無を實驗に確めることが必要であり、これらを試みつつある。一方、この異常吸収の現象自體も、より精確な研究が望ましく、更に、その分子論的機構も全然未知で、今後の研究にまつところが多い。

§ 5. 結 語

超音波の異常吸収を示す $MgSO_4$ 溶液の超音波速度を、この異常吸収の特性振動數の附近で廣い濃度範圍にわたつて測定し、これより見掛の分子壓縮率が電解質濃度の平方根に比例することを確めた。更に、この見掛の分子壓縮率の濃度依存性と異常吸収との關連について考察し、この異常吸収の原因が特性振動數附近では壓縮率にも影響していることを推論した。

終りにあたり、この研究に際し、終始著者を激勵して下さつた池田教授、裝置について有益な助言を頂いた理學部添谷助教授、並びにこの問題についていろいろと議論して下さいつた應用電氣研究所の小田島助教授の諸氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 能本乙彦, 「超音波」
- 2) L. N. Liebermann. J. Acoust. Soc. Am. 20, 868 (1948)
- 3) Leonard, Combs, and Skidmore. J. Acoust. Soc. Am. 21, 63, (1948)
- 4) Smith, Barrett, and Beyer, J. Acoust. Soc. Am. 23, 71, (1951)
Markham, Beyer, and Lindsay. Rev. Mod. Phys. 23, 402, (1951)
- 5) Ch. Bachem. Zeit. Phys. 101, 541, (1936)
- 6) L. N. Liebermann. Phy. Rev. 76, 1520, (1949)