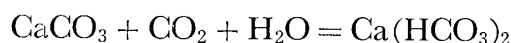


重炭酸カルシウム水溶液の電気抵抗

矢田部 俊一, 岡本 和雄

1. 緒言

CaCO_3 は H_2O に難溶であるが, CO_2 をふくんだものには, 次式にしめすように, 重炭酸カルシウムとなつてとける。



しかしこのような過飽和な $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液は不安定で, しだいに CaCO_3 が水溶液中より沈澱してくる。炭坑排水による, 排水管のスケール妨害は, この現象によるものであるという見地より, 前報¹⁾において, 炭坑排水中にとけている CO_2 の時間変化を, 考察したが, 本報においては, 重炭酸カルシウム水溶液を作り, これより CaCO_3 が沈澱する現象を, この水溶液の電気抵抗の時間変化を測定することにより, 考察することを試みる。

2. 実験方法

i) 電気抵抗の測定

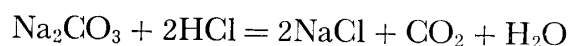
コールラウシュ橋を用いた。

測定容器は, ガラス円筒で, 高さ約 17cm, 内径約 3.5cm, 白金電極は面積 1 cm^2 , 極間距離約 1 cm で白金黒で鍍金したものをを用いた。

また電気抵抗は, 温度により値を異にするから, 測定容器を 15°C の恒温槽中にたもった。

ii) 炭酸水の調整

炭酸ガスの発生には, 次式の反応を用いた。



大気へ開放した蒸留水中へ CO_2 を約 5 時間直接ふきこみ, 1 atm CO_2 の炭酸水をつくった。炭酸水の濃度は, 測定が困難であるから下にしめす値より計算によりもとめた。

CO_2 の H_2O にたいする吸収係数 α

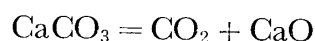
温 度	吸 収 係 数 α	1 l H_2O にとける CO_2 の mol
10°C	1.194	0.0535
15°C	1.019	0.0455
20°C	0.878	0.0392

上記の値より H_2O 1 l 中に約 0.046mol の CO_2 がとけているものとみなした。

任意の濃度の炭酸水をうるためには, 上記のようにしてつくった炭酸水を H_2O で適当に希釈した。

iii) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の調整

CaCO_3 を電気炉中で 900°C 附近にて加熱し, 次式のような反応をおこさせる。



生じた CaO を H₂O にとかし、飽和させ 0.047N の Ca(OH)₂ 水溶液をえた。濃度決定には、0.05N HCl を用いた。

iv) 測定溶液の調整

試料番号 1

上記の炭酸水に、0.047N の Ca(OH)₂ を、50cc 加える。

試料番号 2

上記の炭酸水を、H₂O で 1/2 に希釈したものに 0.047N の Ca(OH)₂ を、25cc 加える。

試料番号 3

上記の炭酸水を、H₂O で 1/4 に希釈したものに 0.047N の Ca(OH)₂ を、15cc 加える。

試料番号 4

上記の炭酸水を、H₂O で 1/8 に希釈したものに 0.047N の Ca(OH)₂ を、7.5cc 加える。

v) 測定時間

試料 1, 2, 3, 4 にしめした処法になるように、炭酸水に Ca(OH)₂ を漸次加えてゆくと、電気抵抗が増加しはじめる。この電気抵抗の増加しはじめた点を、時間の基準にとり、5分、10分、15分、20分、25分 ∞ における電気抵抗を測定した。

3. 実験結果

試料番号 1, 2, 3, 4 の測定溶液で、くりかえし 2 回の測定をおこない、結果を下記にしめす。測定値 $1000 \times \Omega$ 温度 15°C

試料番号 時間(分)	1		2		3		4	
5	0.226	0.224	0.512	0.510	1.328	1.321	1.551	1.532
10	0.232	0.230	0.513	0.512	1.335	1.330	1.693	1.671
15	0.235	0.230	0.515	0.515	1.340	1.337	1.761	1.750
20	0.237	0.235	0.516	0.516	1.343	1.341	1.830	1.811
25	0.238	0.236	0.518	0.517	1.345	1.343	1.900	1.870
∞	0.240	0.238	0.519	0.519	1.347	1.345	2.050	2.001

4. 考察

実験結果によれば Ca(HCO₃)₂ 水溶液の電気抵抗は時間とともに増加するが、この電気抵抗の増加速度の律速段階は、水溶液よりの CaCO₃ の沈澱であると仮定すれば、Ca(HCO₃)₂ 水溶液の電気抵抗の増加速度は、この水溶液よりの CaCO₃ の沈澱速度により決定される。

それゆえ逆に、Ca(HCO₃)₂ 水溶液よりの CaCO₃ の沈澱現象は Ca(HCO₃)₂ 水溶液の電気抵抗の増加の挙動、すなわちその時間変化を考察することにより、明らかにされる。

いま Ca⁺² イオンが CO₃⁻² イオンに衝突すれば、ただちに反応して、CaCO₃ となり沈澱すると仮定し、Ca(HCO₃)₂ 水溶液中に存在する Ca⁺² イオンが $t=0$ から $t=t$ までに、CO₃⁻² イオンと衝突する確率をもとめる。この時次の仮定が成立するものとする。

i) ある小さな時間間隔 Δt にて、ある Ca⁺² イオンが、ある CO₃⁻² イオンと衝突する確率は、たの Ca⁺² イオン、たの CO₃⁻² イオンに無関係である。

ii) ある Ca⁺² イオンが小さな時間間隔 Δt_1 にて、ある CO₃⁻² イオンと衝突する確率と、たの小さな時間間隔 Δt_2 にて、たの Ca⁺² イオンがたの CO₃⁻² イオンと衝突する確率は、たがい無

関係である。

iii) Δt が小さいとき, Ca^{+3} イオンと CO_3^{-2} イオンが衝突する確率は $k\Delta t$ である。

以上3つの仮定 i), ii) および iii) が成立すれば, $t=0$ より $t=t$ 後に, 最初の衝突がおこるまでの確率は, $(1-k\Delta t)^{t/\Delta t} \rightarrow e^{-kt} (\Delta t \rightarrow 0)$ ゆえに, $t=0$ から $t=t$ までに Ca^{+3} イオンと CO_3^{-2} イオンが衝突する確率 $F(t)$ は,

$$\sum_{i=0}^t e^{-kt} k\Delta t \rightarrow \int_0^t k e^{-kt} dt = 1 - e^{-kt}$$

であたえられる。

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液の $t=0$ のときの電気抵抗 R_0 と $t=t$ のときの電気抵抗 R との差 $R-R_0$ すなわち電気抵抗の増加は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液より沈澱した CaCO_3 の量に比例するとみなすことが出来, かつ電気抵抗の増加速度の律速段階は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液よりの CaCO_3 の沈澱であると仮定したから, $R-R_0$ は $F(t)$ に比例する。

$$R - R_0 = N(1 - e^{-kt})$$

$t=\infty$ のとき $R=R_\infty$ とすれば

$$R_\infty - R_0 = N$$

$$\therefore \frac{R - R_0}{R_\infty - R_0} = e^{-kt}$$

いま $L = \log\left(1 - \frac{R_0}{R_\infty}\right)$ とおけば

$$\log\left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right) = L - kt \quad \dots(1)$$

をうる。

実験値より, $\log\left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right)$ を t の関数として展開し, t の何次の項まで有意であるか否かを検定する。すなわち, $\log\left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right)$ が t の関数として, 1次の項のみ有意で, 式(1)が成立するか, 2次の項まで有意で式(1)が成立しないかを, 分散分析により検定する。

そのため, 試料種を1次因子 (A) 時間を2次因子 (t) として, くりかえし2回の2元配置分割法により解析する。そして t の1次傾向即ち k の値が, 試料種によりことなるか否かを検定するために, $t(1次) \times A$ を分りする。実験値より, 直交分解により次の分散分析表をえた。

分散分析表

要因	平方和	自由度	不偏分数	F
試料種 (A)	12.007	3	4.002	27.299**
時間 (t)	$l(1次)$	1	3.0638	20.885**
	$q(2次)$	1	0.1146	0.781
	res(残差)	2	0.0064	0.043
$t(1次) \times A$	0.1670	3	0.0557	0.375
$t \times A$	0.4683	12	0.0390	0.266
誤差 (E)	2.9330	20	0.1467	

上の分散分析表より, t の2次以上の項は非有意であるから, 式(1)が成立することが分る。ま

た t (1次) $\times A$ は非有意であるから電気抵抗の速度恒数 k は、試料に無関係に一定である。しかし電気抵抗の時間変化は、試料種による効果が有意であるから、試料種によりことなり、すなわち電気抵抗の時間による変化は、初期条件がことなり、時間勾配は、試料種に無関係に一定で、図-1 にしめすような直線である。上にしめしたように速度恒数 k は、試料種によらないから、実験値より全体の平均をもとめ $k=0.039$ 1/min をうる。ゆえに電気抵抗 R は次式にしめす、実験式にしたがい、時間とともに減少する。

$$\log\left(1 - \frac{R}{R_\infty}\right) = L - 0.0039t \quad \dots(2)$$

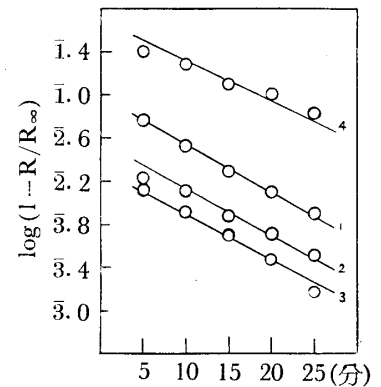


図-1 電気抵抗と時間との関係

電気抵抗が上式にしめされるようにしたがい減少するから、 CaCO_3 の沈澱速度も式(2)にしめた実験式にしたがうと考えられる。なお電気抵抗の時間変化に関して、試料種と時間の交互作用は非有意である。

以上のことより、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液の電気抵抗の時間変化が式(1)にしたがうことが証明される。このことは考察の初めにしめた $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液の電気抵抗の増加速度の律速段階は、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液中の Ca^{+3} イオンと CO_3^{-2} イオンが衝突し CaCO_3 として沈澱する。すなわち沈澱速度であるという仮定および $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液中の Ca^{+3} イオンと CO_3^{-2} イオンの衝突に関して仮定 i), ii) および iii) が成立することをしめしている。

5. 総 括

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液より CaCO_3 が時間とともに沈澱する現象を考察するために、この水溶液の電気抵抗の時間による変化を測定した。そして電気抵抗の増加速度の律速段階は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液中より CaCO_3 が沈澱する段階であると仮定し、さらに $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液中の Ca^{+3} イオンと CO_3^{-2} イオンが衝突し、 CaCO_3 として沈澱するとき、仮定 i), ii) および iii) が成立すると仮定して式(1)をもとめ、一方実験結果に分散分析を適用して、電気抵抗の時間変化が式(1)にしたがうことを証明し、 CaCO_3 の沈澱速度も式(1)にしたがうことを明らかにした。このことは、上にしめた律速段階および衝突に関する仮定の正しいことをしめしている。

引 用 文 献

- 1) 矢田郡, 高 見: 山大工学部学報 12, 39 (1961)