

## 膜現象の化学

Studies of Membrane Phenomena

野崎 弘\*・豊島 喜則\*

Hiroshi NOZAKI and Yoshinori TOYOSHIMA

都市用水、工業用水の不足に伴う海水淡水化の有効な手段として半透膜を利用する方法がある。その中で最も有望視されているのが逆浸透圧法であるが、それに適する膜を開発するためには膜を通しての水および種々の溶質の透過機構を知る必要がある。本解説は、おもに荷電膜-電解質系における膜内での輸送現象を説明しようとするものである。

大都市における水不足、地下水に頼る密集工場地帯の用水確保に、海水の淡水化が問題となりつつある。この海水淡水化に膜を利用する方法は有望になりつつある。海水処理だけでなく、工場廃液処理に膜を利用する方法も開発されている。このように膜法による淡水の製造、脱塩などの大規模な工業技術が進められているが、これら技術が今後発展してゆくためには当然その裏付けとなる基礎理論が重要である。本稿は古くからある膜化学の理論を新しい立場から見直したものである。とくに荷電膜-電解質溶液系における輸送現象を明らかにする。

膜の応用例 膜はどのような構造をもち、どんな所に使われているかを理解するために実例を考えてみる。膜の役目は一言にして物質の分離、精製に使われるといい得る。分離、精製のためにはどうしても起動力を必要とする。起動力については後に述べるが、たとえば直流電位差を使うものが電解透析、濃度差を用いるものが拡散透析、圧力差を用いるものが逆浸透圧法となる。

電解透析の例では、精製処理しようとする物質を水溶液とし、これを膜で区分した3室の中央に入れ、その両側の室に電極を用い直流を通じる。これにより膜を通して電解質が両側の室に移動し、処理液から電解質が取除ける仕組みである。この方法は水の精製に用いられる。1921年ころドイツのジーマンス社で水の精製装置を作って市販した。陽極は磁性酸化鉄、陰極は鉄板、隔膜は帆布、またはクロムゼラチンを塗布した帆布を使用した。直流電圧は100~200Vで、通電により、陽イオン  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Na}^{+}$  は陰極室に、陰イオン  $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{SO}_4^{--}$ 、 $\text{CO}_3^{--}$  は陽極室に移動し水は軟化する。10<sup>6</sup>Ω·cm程度の純水を200~400 l/hr uringることができる。おもしろいことに塩類がとれると同時に有機物コロイドや細菌もなくなるという。

製糖工業における含糖廃液から電解透析処理により、KCl や  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を除くことが研究された。この時使用する膜はフェロシアン化銅を沈澱させた羊皮紙または帆布である。この膜は処理室に糖分をそのまま残し、塩類だけを通過させるという<sup>1)</sup>。その他無灰ゼラチンの製造、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  から珪酸水溶液の製法の研究がある<sup>2)</sup>。このと

きは隔膜に羊皮紙を用いている。

塩類が固体に吸着されて、通常の水洗では容易に除去できないものも電解透析により除去し、食料品から悪臭成分の除去などに使用される。いずれの場合も膜に何をを用いるかが重要である。その膜が特定イオンを選択的に透過させる性能をもつ必要があるからである。隔膜として植物質のものではセロファン(透明セルロース)、羊皮紙(硫酸セルロース)、コロジオン(硝酸セルロース)、帆布(木綿)などがある。鉱物質のもので石綿、素焼き、フェロシアン化銅、石英ろ過膜、ガラス繊維ろ過板などがある。後に理論的考察から明らかになるように膜がどの符号に帯電しているかが重要である。経験によると植物性の膜は一般に負荷電で動物性膜は正荷電をもつものが多い。膀胱膜、絹布、キノコ処理鞣皮は陽荷電隔膜である。以上は古くからある膜についてであるが、戦後イオン交換樹脂膜が登場した。1950年頃より米人の手によって実用化された<sup>3)</sup>。イオン交換体はイオン交換を行なう電離基と保持用母体からなっている。母体は高分子フェノール系、スチレン系、メタアクリル系、アミン系樹脂で電離基はカチオン交換では $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ などでアニオン交換基としては第4アンモニウム基、第1、第2、第3アミン基などがある。このようなイオン交換樹脂膜によって膜を作るとその膜はイオン交換する性質と膜の性能とを同時に兼ねそなえたものがえられる。陰性イオン交換膜、陽性イオン交換膜を交互に並べた電解透析法により、かん水の濃縮と脱塩が同時に行なわれるような新しい方法が出て来た。また膜中におけるイオンの移動度の差を利用してイオンの分離、たとえば  $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$  の分離なども考えられた。その他酸洗工場の廃酸や木材糖化液などから拡散透析を使って硫酸の分離回収、また選択透過性を使って電池電極隔膜など諸方面の応用が考えられている。

当研究室としては海水の淡水化や工場廃液の処理精製に逆浸透圧法を用いようとしている。同一溶媒に同種の溶質をとかした濃度の異なる2種の溶液が半透膜を界して接している場合、両相間に浸透圧が発生し、溶媒は低濃度側から高濃度側に移動する。いま濃度の高い液側に浸透圧以上の外圧を加えると溶媒は浸透圧に抗して高濃

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

度側から低濃度側に移動する。この逆浸透圧法は1950年代から Reid<sup>4)</sup>, Loeb<sup>5)</sup> などにより研究され、適当な半透膜として含水性酢酸纖維素膜が開発された。しかし大規模な実用化のためには水透過性のすぐれた膜が要求され現在膜さがしの状態にある。このような膜さがしまたは膜の改良のためにも膜の理論はきわめて重要である。イオン交換樹脂およびその膜の出現によって、膜化学およびその応用技術面に新鮮味と飛躍を与えたように見える。しかし現象それ自体の解釈となると旧態依然たるものがあり、そこに進歩はほとんどない。われわれはこれを新しく見直し、膜理論とその工業技術の進歩に寄与しようとするのが本稿のねらいである。

膜 透 過 の 序 論

膜のない水溶液中での電解質の拡散過程を Fick の第 1 法則  $J = D \cdot (\partial C / \partial x)$  ( $J$  は拡散の流束,  $D$  は拡散係数,  $C$  は濃度,  $x$  は座標) および第 2 法則  $\partial C / \partial t = -D \partial^2 C / \partial x^2$  ( $t$  は時間) によって記述すれば拡散定数は溶質濃度にほとんど依存しないことが知られている。これは拡散物質が空間に固定した物質と相互作用をもたない場合に限られ、もし拡散物質が空間に固定した物質と相互作用を持つときは拡散定数は濃度  $C$  の複雑な関数になると予想される。膜中の物質の輸送は正しく後者の場合である。では膜を構成している物質と透過する物質との相互作用とは何かといえば化学力, 静電気力などが考えられる。本稿では注目する膜は単に静電気的作用だけがあるものとして取扱う。つまりここで対象とする膜現象とは異なる電気化学ポテンシャルを持つ二つの電解質溶液を固定荷電をもった膜で隔てたときに観測される種々の物理化学的現象である。荷電膜によって隔てられた 2 相の電解質溶液が温度差  $\Delta T$ , 圧力差  $\Delta P$ , 電位差  $\Delta \phi$ , 濃度差  $\Delta C_i$  などにより, その電気化学ポテンシャルを異にしたときにはそれぞれに共役な熱流  $J_q$ , 体積移動流  $J_v$ , 電流  $I$ , 拡散流  $J_i$  などの流れを生じるが, この共役な流れのほかに非共役な流れも生じる。共役, 非共役な流れの関係を図 1 に示す。

図 1 で示された種々の膜現象の関係はよく知られた, いわゆる非平衡の熱力学で理解される如く見られる。しかし非平衡の熱力学が実際の現象の機構に立入ることは

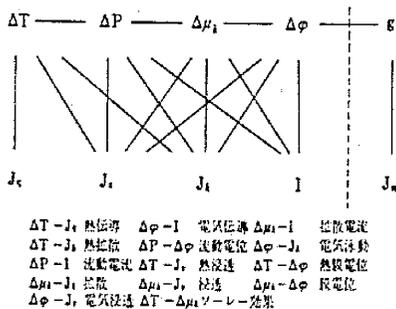


図 1

不可能であるばかりでなく, 現象のすべてに適用しうるかどうかその適用性の限界について検討すべき点がある。従来の膜理論に Teorell<sup>6)</sup> および Meyer-Siever<sup>7)</sup> の膜電位理論 (TMS 理論) がある。これは膜作用の物理化学的機構に立入った考察から導かれたものではあるが, そこに用いられている仮定には多くの疑問点があり, 実験値を定量的に説明することは不可能であった。たとえばこの TMS 理論で用いられている仮定に「膜内におけるイオンの活動度および易動度は理想溶液中のそれと同一である」とあるが, これは前述の膜内現象の基本概念と反し実際と遠く離れるものである。本理論においては膜内イオンの活動度および易動度に対して高分子電解質溶液において実験的に見出されている経験則を用いた。それからすでに若干付言したように膜に相対的な成分  $i$  の流束を非平衡の熱力学に基づく拡散流とそうでない局所重心移動 ( $U_m$ ) による項に分離して取扱ったことに本理論の特長があるといえよう。このような考え方から出発して従来測定または定義されている膜の電気抵抗<sup>8)</sup>, 膜電位<sup>9)</sup>, 電解質の膜透過<sup>10)</sup>, 流動電位<sup>11)</sup>, 体積移動速度 (異常浸透現象)<sup>12)</sup> に対する理論式を荷電膜—電解質溶液系について新たに導出提示する。これらの理論式は実験値とみごとな一致をみるものであり, 荷電膜—電解質溶液系の物質輸送はいかにして行なわれるかを明らかにしたものである。

膜電位, 電解質の膜透過性, 膜の電気抵抗

系と基本式

対象とする系はすべてのイオンおよび水の通過が可能な負の固定荷電を持った膜で 1 種類の 1-1 型電解質水溶液を隔てたものである。温度および静水圧はすべての場所で等しいものとする。座標軸  $x$  は膜の厚みの方向にとりすべての成分の流れはこの方向にのみ起こるとする。膜の両側にある溶液は激しくかくはんされ, その濃度は膜面に密着したきわめてうすい層を除いては一定である。膜の固定荷電密度は, すべての  $x$  において均一であり外液塩濃度には無関係であるとする。非平衡の熱力学に基づく輸送方程式からその非共役項を無視することによってえられる正負イオンの流束  $J_+$  (mol/cm<sup>2</sup>·sec),  $J_-$  に対する Nernst-Planck の方程式から出発しよう。

$$FJ_+ = -u_+c_+ (d\bar{\mu}_+/dx) \tag{1}$$

$$FJ_- = -u_-c_- (d\bar{\mu}_-/dx) \tag{2}$$

ここで  $F$  はファラディ定数,  $u_+$ ,  $u_-$ ,  $c_+$ ,  $c_-$  および  $\bar{\mu}_+$ ,  $\bar{\mu}_-$  はそれぞれ正負イオンの易動度, 濃度および電気化学ポテンシャルである。電流  $I$  と電解質の流束  $J_i$  とを

$$I = F(J_+ - J_-) \tag{3}$$

$$2J_i = (J_+ + J_-) \tag{4}$$

で定義し

$$(d\bar{\mu}_\pm/dx) = \pm F(d\phi/dx) + RT(d \ln a_\pm/dx) \tag{5}$$

とおけば

$$I/F = -(u_{+c_+} + u_{-c_-})(d\phi/dx) - RT \times \{u_{+c_+}(d \ln a_+/dx) + u_{-c_-}(d \ln a_-/dx)\} \quad (6)$$

$$2J_s = -(u_{+c_+} - u_{-c_-})(d\phi/dx) - (RT/F) \times \{u_{+c_+}(d \ln a_+/dx) - u_{-c_-}(d \ln a_-/dx)\} \quad (7)$$

をうる。定常状態では

$$dI/dx = dJ_s/dx = 0 \quad (8)$$

なる条件が満足される。以後定常状態に達した後にのみ議論を限るとすれば (6) 式から膜により隔てられた二相間の電位差  $\Delta\phi$  は

$$(F/RT) \cdot \Delta\phi = \int_1^2 I/(u_{+c_+} + u_{-c_-}) \cdot dx + \int_1^2 \{u_{+c_+}(d \ln a_+/dx) - u_{-c_-}(d \ln a_-/dx)\} / (u_{+c_+} + u_{-c_-}) \cdot dx \quad (9)$$

となる。ここで積分の下限および上限 1, 2 は第 1 相および第 2 相を指す。

膜を通しての電流が流れていない条件の下で二相間に発生する電位差を膜電位  $\Delta\phi_m$  と定義すれば, (9) 式で  $I=0$  とおいて

$$F\Delta\phi_m/RT = \int_1^2 \{u_{+c_+}(d \ln a_+/dx) - u_{-c_-}(d \ln a_-/dx)\} / (u_{+c_+} + u_{-c_-}) \cdot dx \quad (10)$$

をうる。ここで  $a_+$ ,  $a_-$  は正負イオンの活量である。膜外の両相において正負イオンの活量は等しいと仮定すれば簡単な計算により (10) 式は

$$(F/RT) \cdot \Delta\phi_m = \int_{a_2}^{a_1} (u_{+c_+} - u_{-c_-}) / (u_{+c_+} + u_{-c_-}) \cdot d \ln a \quad (11)$$

と書き換えられる。ここで  $a$  は  $a^2 = a_+ \cdot a_-$  で定義される電解質の平均活動度であり  $a_1$ ,  $a_2$  はそれぞれ第 1 相, 第 2 相における  $a$  の値である。

膜抵抗は  $I$  を 0 に近づけたときの  $\{(d\phi - \Delta\phi_m)/(F/RT)\}/I$  と定義すれば

$$r = (1/FA) \int_1^2 (u_{+c_+} + u_{-c_-})^{-1} \cdot dx \quad (12)$$

となる。ここで  $A$  は膜の有効断面積である。

$J_s$  は (7) 式から  $I=0$  の場合には

$$J_s = -(2RT/F) \{u_{+c_+} c_- - u_{-c_-} c_+\} \cdot (d \ln a / dx) \quad (13)$$

となる。

以上で膜電位, 膜抵抗および電解質の膜透過に対する基本式をえたが, これらを膜外における電解質の濃度の関数として知るためには膜内における正負イオンの易動度および活量をイオン濃度の関数として知る必要があ

る。しかしながら, これらの量は非平衡の熱力学によって求めることはできず分子論的な考察が必要である。現在までのところそれらに対する理論的表現式は見出されていない。しかしながら高分子電解質溶液論の分野では高分子電解質—添加塩水溶液系における小さなイオンの活量に対して“additivity rule”をもちいれば溶液の熱力学的性質が定量的に説明されることが実験的に知られている<sup>13)</sup>。この法則は次のようなことをいいあらわしている。今高分子が水溶液中で負の荷電をもつとしよう, すると小さな正イオンには高分子電解質が解離することにより溶液に出てきたイオンと添加塩として加えられたものがある。そこで正イオンの活量はこの両者の和となるのであるが, 高分子イオンは局所に集まっているので, その対イオンをそのままりに強く引き付けているため高分子イオンと対をなしている正イオンはそのすべては自由に動くことが不可能となる。それゆえ高分子イオンと対をなしている正イオンの活量は高分子イオンの固定荷電密度  $X$  から  $\phi X$  に減少していると考えられる ( $0 < \phi < 1$ ), 一方添加塩から解離してきた正イオンの活量は高分子電解質が加えられない場合のそれに等しいと考えられる。小さな負イオンについては添加塩のみから解離するのでその活量は高分子電解質がない場合と同じである。この法則を正負小イオンの活動度係数の形で表現すれば

$$\begin{aligned} \gamma_+ &= \gamma_+^0(c_-) \cdot (c_+ + \phi X) / (c_+ + X) \\ \gamma_- &= \gamma_-^0(c_-) \end{aligned} \quad (14)$$

となる。ここで  $\gamma_+^0(c_-)$  は高分子電解質が加えられない場合の濃度  $c_-$  における正イオンの活動度係数であり,  $\gamma_-^0(c_-)$  は負イオンのそれである。また  $X$  は固定荷電密度,  $\phi X$  は熱力学的に有効な高分子イオンの対イオン濃度である。同じ考え方を易動度について用いると

$$\begin{aligned} u_+ &= u_+^0(c_-) \cdot (c_+ + \phi' X) / (c_+ + X) \\ u_- &= u_-^0(c_-) \end{aligned} \quad (15)$$

をうる<sup>14)</sup>。ここで  $u_+^0(c_-)$ ,  $u_-^0(c_-)$  は高分子電解質を加えない場合の濃度  $c_-$  における正負イオンの易動度である。また  $\phi'$  は (14) 式中の  $\phi$  と同様な意味を持った  $0 < \phi' < 1$  なる定数であるが後に示すように本稿でのべる系では  $\phi = \phi'$  なることが実験的にわかった。

さて小さな正負イオンに対する上述の仮定を膜を高分子イオンであるとみなして膜—電解質系に対して用いてみよう。そうして先ほどの三現象に対する基本式に (14) 式および (15) 式を代入して  $\Delta\phi_m$ ,  $r$ ,  $J_s$  に対する理論式を求めてみよう。

i 膜の電気抵抗 膜の電気抵抗を測定するときは膜の両側の濃度を等しくして測定できるため膜内のすべてのところで  $u_{+c_+} + u_{-c_-}$  が一定であるとみなせるため (12) 式の積分が簡単になり  $u_{+c_+} + u_{-c_-}$  を外液濃度の関数として直接抵抗測定から求めることができる。このため膜

抵抗の測定は種々の輸送現象の基本となるのでまず最初に述べることにする。上にのべたごとく膜の両側の溶液の濃度を等しくしておくに膜内のすべての  $x$  で  $u_+c_+ + u_-c_-$  は等しいとみなしうるから (12) 式は

$$r = (L/FA) / \{u_+^0(c_- + \phi'X) + u_-^0c_-\} \quad (16)$$

ここで  $L$  は膜の厚みであり、また  $u_+$ ,  $u_-$  に対しては仮定の式 (15) 式が用いられている。膜内の小さなイオンの活量に対して (14) 式を用い、膜の二つの表面において膜内と膜外溶液の間に Donnan 平衡が成立しているとすれば<sup>15)</sup>

$$\begin{aligned} (\bar{\mu}_z)_i &= RT \ln(a_{\pm})_i \pm F\phi_i \\ (\bar{\mu}_z)_o &= RT \ln(a_{\pm})_o \pm F\phi_o \end{aligned} \quad (17)$$

から

$$\gamma_+^0(c_-) \cdot \gamma_-^0(c_+ + \phi'X) = \gamma_{\pm}^0(C) C^2 \quad (18)$$

となるので膜内の負イオンの濃度に対して

$$c_- = \{(\phi'^2 X^2 + 4C^2)^{1/2} - \phi'X\} / 2 \quad (19)$$

をうる。ここで  $i, 0$  はそれぞれ膜内、膜外をあらわす。(19) 式を (16) 式に代入すれば  $r$  を外液濃度  $C$  の関数として次のようにあらわせる。

$$r = 2/[FK A^0(C) \{4C^2 + \phi'^2 X^2\}^{1/2} + (2\alpha\beta - 1)\phi'X] \quad (20)$$

ここで

$$A^0(C) = u_+^0(C) + u_-^0(C) \quad (21)$$

$$\alpha = u_+^0(C) / A^0(C) \quad (22)$$

$$\beta = \phi' / \phi \quad (23)$$

$$K = A/L \quad (24)$$

であり  $\alpha$  は電解質に  $K$  は膜に特有な定数であることが期待される。

ここで理論式 (20) 式を実験と比べてみよう。膜としては Sollner<sup>16)</sup> の方法により製成した酸化コロジオン膜を用いる。この膜は負の固定荷電をもつが、酸化時間の多少によりその荷電密度を変えることができる。膜は3種でその荷電密度の差異により M-1, M-2, M-3 と命名してある。また電解質は KCl, LiCl, KIO<sub>3</sub> の三種について測定してある。膜抵抗の測定は図2に示す4極法 Kohlraush Bridge でなされたが、この方法は膜抵抗測定法としてはすぐれた方法だと思うので少しく詳しく説明しよう。

図の中で  $E_1$  と  $E_4$  は白金黒-白金電極でこれによりセルの中に交流を流す。 $E_2, E_3$  は直径 30 $\mu$  の白金線の Feeler Electrode で膜の両面に密着させてある。検出器としては増幅器をつけたシンクロスコープを用いる。操作法は次のとおりである。まず  $x_1$  と  $y_1$  が等電位になるように  $R_1, C_1$  を調節する。次いで検出器を  $x_2, y_2$  に切換えて  $x_2, y_2$  が等電位になるように  $R_2, C_2$  を定める。次いで  $x_3, y_3$  を等電位にする。この段階では  $x_1, y_1$  および  $x_2, y_2$  は等電位からずれているので、もう一度  $x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3$  の順に調節し直し、この

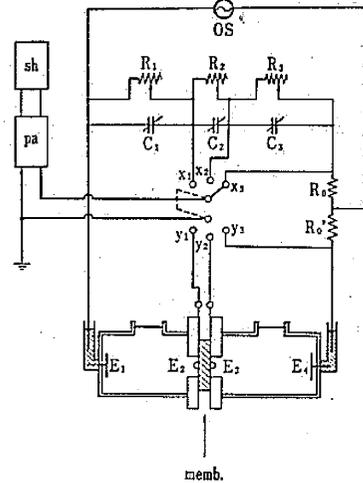


図2 四極法 Kohlraush Bridge. OS, オシレーター; SH, シンクロスコープ; DI, 前置増幅器;  $R_1, R_2$ , 可変抵抗器(ヘリポット);  $R_3, R_4$ , 5 $\Omega$ リアル可変抵抗器;  $C_1, C_2, C_3$ , 可変コンデンサー(0-1 $\mu$ F);  $R_0, R_4$ , 50.00K $\Omega$ 固定抵抗;  $E_1, E_2$ , 白金黒付白金板電極;  $E_3, E_4$ , 直径30 $\mu$ の白金黒付白金線電極

図 2

操作を  $x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3$  が同時に等電位になるまで繰返す。こうしてすべての点が等電位になった時の  $R_2$  の読みが膜抵抗を示している。膜および溶液相には抵抗以外に容量も存在するから  $C_1, C_2, C_3$  が必要となる。このようにして求められた  $R_2$  の値は容量を補償しているにもかかわらず、振動数依存性を示すのでわれわれはグラフ上で振動数をゼロに外押した値をもって膜抵抗とした。この方法は大きな抵抗中にある小さな部分の抵抗の測定にはきわめて有力な方法であると思われる。

それでは理論式と実験値を比較してみよう。そのためにまず理論式中のパラメータを求めてみる。(20) 式を  $1/C$  で展開すれば

$$\begin{aligned} 1/[FA^0(C)rC] &= K + (K/2)(2\alpha\beta - 1)\phi'X(1/C) + 0(1/C^2) \end{aligned} \quad (25)$$

をうる。これによれば  $1/[FA^0(C)rC]$  を  $(1/C)$  に対してプロットすれば濃度の高い領域では直線となり、 $1/C \rightarrow 0$  の極限の切片と初期傾斜から定数  $K$  と  $(2\alpha\beta - 1)\phi'X$  が求められる。図3は M-2 膜で三種の電解質についての (25) 式に基づくグラフであるが理論の要請どおり直線性を示していることがわかる。一方(20)式を変形して

$$= 1 + (\phi'X)^2 / 4C^2 \quad (26)$$

と書き先ほど求めた  $K$  および  $(2\alpha\beta - 1)\phi'X$  を用いてこの左辺を  $1/C^2$  に対してプロットすれば1に収束する直線となりその傾斜から  $\phi'X$  が求まる。図4は (26) 式によるグラフであるがこれも理論的要請を満足していることがわかる。図3および図4から求められた定数は後で示す表1にあるとおりである。この定数を (20) 式に入れて得られる理論曲線と実験値を比較したのが図5であるが両者はよく一致していることがわかるであろう。

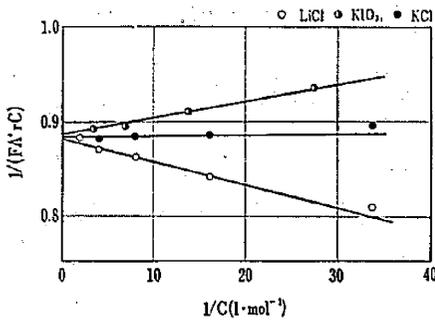


図 3 M-2 膜についての  $1/(FA^2 rC)$  vs  $1/C$  のプロット

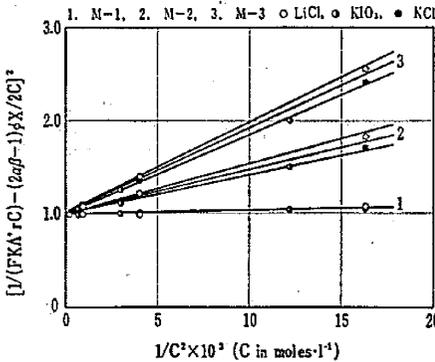


図 4 すべての系についての 26 式にもとづくプロット

- 1.  $K=0.674$   $\alpha=0.311$   $\phi X=1.31 \times 10^{-2}$   $\beta=1.05$
- 2.  $K=0.634$   $\alpha=0.469$   $\phi X=1.20 \times 10^{-2}$   $\beta=1.02$
- 3.  $K=0.687$   $\alpha=0.645$   $\phi X=1.12 \times 10^{-2}$   $\beta=1.01$

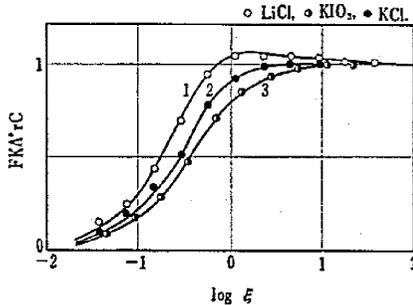


図 5 M-2 膜に対する理論曲線と実験値の比較

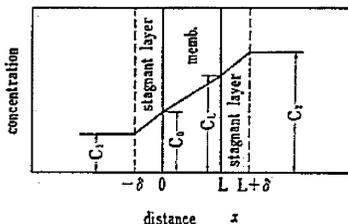


図 6 膜電位および電解質の膜透過において取扱う系

これと同じ仮定を、膜電位、および電解質の膜透過に対する式に用いて  $\Delta\phi_m$ ,  $J_s$  の理論式を導こう。

ii 膜電位と電解質の膜透過 取扱う系は図 6 に示すとおりである。1 相および 2 相の溶液は激しくかくはんされているが、膜近傍のきわめて薄い層はかくはんされずに残っているとみなされる。測定される電位差はこの非かくはん層の外側である。

$J_s$  に対する方程式 (13) 式に (14) 式および (15) 式を代入して

$$C = [C_1 - (C_2 + \phi X)]^{1/2} \quad (27)$$

なる変数を用いれば膜内における  $J_s$  の式として

$$J_s = -(RT/F) \{ u_+^0 u_-^0 / A^0(C) \} [z(C_L, \phi X) - z(C_0, \phi X) - \{ (\beta - 1)\phi X / (\alpha\beta - 1) \} \cdot \ln \{ z(C_L, \phi X) + \phi X \} / \{ z(C_0, \phi X) + \phi X \} + \{ (1 - \alpha)\beta(2\alpha\beta - 1)\phi X / (\alpha\beta - 1) \} \cdot \ln \{ z(C_L, \phi X) + (2\alpha\beta - 1)\phi X \} / \{ z(C_0, \phi X) + (2\alpha\beta - 1)\phi X \}] \quad (28)$$

をうる。ここで

$$z(C, \phi X) = (4C^2 + \phi^2 X^2)^{1/2} \quad (29)$$

であり  $C_0$  および  $C_L$  は第 1 相および第 2 相に接している膜内における  $C$  の値である。非かくはん層中では  $X=0$  であるから (29) 式は

$$J_s = -[2RTu_+^0 u_-^0 / (u_+^0 + u_-^0)] (C_0 - C_1) \dots 1 \text{ 相側} \\ J_s = -[2RTu_+^0 u_-^0 / (u_+^0 + u_-^0)] (C_2 - C_L) \dots 2 \text{ 相側} \quad (30)$$

となる。定常状態ではすべての領域において  $J_s$  は等しいとおけるので (29) 式および (30) 式から未知量  $C_0$ ,  $C_L$  が  $C_1$  および  $C_2$  の関数として求められる。このままでは  $C_0$ ,  $C_L$  は  $C_1$ ,  $C_2$  の複雑な関数であるので、今非かくはん層の厚み  $\delta$  が膜の厚み  $L$  に比べて十分小さいとみなし  $C_0$ ,  $C_L$  を  $\nu = (\delta/2L)$  について展開すれば

$$C_0 = C_1 + \nu f(C_1, C_2) + 0(\nu^2) \\ C_L = C_2 - \nu f(C_1, C_2) + 0'(\nu^2) \quad (31)$$

ここで

$$f(C_1, C_2) = z(C_2, \phi X) - z(C_1, \phi X) - \{ (\beta - 1)\phi X / (\alpha\beta - 1) \} \cdot \ln \{ z(C_2, \phi X) + \phi X \} / \{ z(C_1, \phi X) + \phi X \} + \{ (1 - \alpha)\beta(2\alpha\beta - 1)\phi X / (\alpha\beta - 1) \} \cdot \ln \{ z(C_2, \phi X) + (2\alpha\beta - 1)\phi X \} / \{ z(C_1, \phi X) + (2\alpha\beta - 1)\phi X \}$$

(31) 式を (28) 式に代入すれば  $J_s$  に対する理論式

$$J_s = -(D_0/2L) f(C_1, C_2) \{ 1 - \nu g(C_1, C_2) + 0(\nu^2) \} \quad (32)$$

をうる。ここで

$$D_0 = 2RTu_+^0 u_-^0 / F(u_+^0 + u_-^0) \quad (33) \\ g(C_1, C_2) = 4C_2/z(C_2, \phi X) + 4C_1/z(C_1, \phi X) - \{ 4(\beta - 1)\phi X / (\alpha\beta - 1) \} \cdot [C_2/z(C_2, \phi X) \times \{ z(C_1, \phi X) + \phi X \} - C_1/z(C_1, \phi X) \times \{ z(C_1, \phi X) + \phi X \}] + \{ (1 - \alpha)\beta(2\alpha\beta - 1) \} \cdot \phi X / (\alpha\beta - 1) \cdot [C_2/z(C_2, \phi X) \{ z(C_2, \phi X) + (2\alpha\beta - 1)\phi X \} + C_1/z(C_1, \phi X) \{ z(C_1, \phi X) + (2\alpha\beta - 1)\phi X \}] \quad (34)$$

である。

次に膜電位に対する理論式を求めてみよう。(11)式に(14)式および(15)式を代入して積分を行ない  $C_0$ ,  $C_L$  に対して(31)式を代入すれば  $\Delta\phi_m$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} (F/RT) \cdot \Delta\phi_m = & -(2\alpha-1)\ln\gamma + (1-\alpha)/(\alpha\beta-1) \\ & \times [2(1-\alpha\beta)\ln\gamma + (2\alpha\beta-1)\ln\{z(C_2, \phi X) \\ & + (2\alpha\beta-1)\phi X\} / \{z(C_1, \phi X) + (2\alpha\beta-1)\phi X\} \\ & - \ln\{z(C_2, \phi X) + \phi X\} / \{z(C_1, \phi X) + \phi X\}] \\ & + \{\nu(1-\alpha)/(1-\alpha\beta)\} \cdot h(C_1, C_2) + 0(\nu^2) \quad (36) \end{aligned}$$

ここで  $\gamma = C_2/C_1$

$$\begin{aligned} h(C_1, C_2) = & f(C_1, C_2) [2(1-\alpha\beta)(C_1+C_2)/C_1C_2 \\ & + 4(2\alpha\beta-1) \cdot [C_2/z(C_2, \phi X)\{z(C_2, \phi X) \\ & + (2\alpha\beta-1)\phi X\} + C_1/z(C_1, \phi X)\{z(C_1, \phi X) \\ & + (2\alpha\beta-1)\phi X\}] - 4[C_2/z(C_2, \phi X) \\ & \times \{z(C_2, \phi X) + \phi X\} + C_1/z(C_1, \phi X) \\ & \times \{z(C_1, \phi X) + (2\alpha\beta-1)\phi X\}] \quad (37) \end{aligned}$$

以上により  $J$ , および  $\Delta\phi_m$  に対する理論式をえたのでこれらを実験値と比較してみよう。実験に使った膜は膜抵抗を測ったものと同一の三種であり。電解質は KCl, KIO<sub>3</sub>, LiCl のほかに NaCl を用いた。膜電位は膜の両側の溶液相に入れられた KCl のブリッジからカロメル電極を通して振動容量型電位計で測定したものである。電解質の透過速度は第1相(低濃度側)の溶液の濃度変化をその電気伝導度を測定することにより求めた。なお両測定とも温度および圧力は一定に保って行なった。

理論と実験を比較するために、先ほどと同じように系のパラメータを求める手段として、 $C_1$  が十分大きなところでの(37)式の展開式を求めてみる。負イオンの見掛けの輸率  $t_-$  を

$$(F/RT)\Delta\phi_m = -(1-2t_-) \cdot \ln\gamma \quad (38)$$

で定義し、 $\Delta\phi_m$  に対して(37)式を  $1/C_1$  で展開した式を代入すれば

$$\begin{aligned} 1/t_- = & 1/(1-\alpha) + \{\alpha/(1-\alpha)\} \cdot \{(\gamma-1)/\ln\gamma\} \\ & \cdot (\theta/C_1) + 0(C_1^{-2}) \quad (39) \end{aligned}$$

をうる。ここで

$$\theta = \{1-2\nu(\gamma+\gamma^{-1})\} \cdot (\beta\phi X) + 0(\nu^2) \quad (40)$$

(39)式の左辺は実験から求められるので、それを  $1/C_1$  に対してプロットしたのが図7である。このグラフの切片と初期傾斜とから  $\alpha$  と  $\theta$  を求めることができる。次に(40)式に従って  $\theta$  を  $(\gamma+\gamma^{-1})$  に対してプロットしたのが図8である。 $\gamma \leq 6$  の領域ではグラフが直線性を示していることがわかる。このグラフの切片と初期傾斜から求めた  $\nu$  と  $\phi X$  は  $\alpha$  と共に表1に示めされている。 $\nu$  の値がわかれば、使用した膜の厚みを計ることによって非かくはん層の厚みを知ることができる。たとえばここで使用した膜ではすべての系で約  $30\mu$  となった。この値は光学的方法で求めた非かくはん層の値とはぼ一

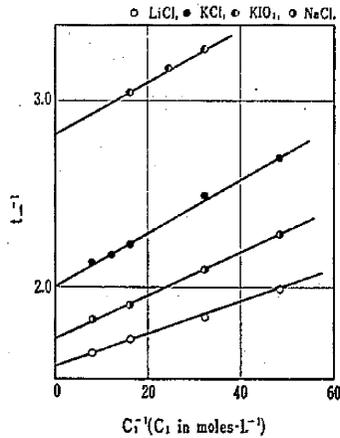
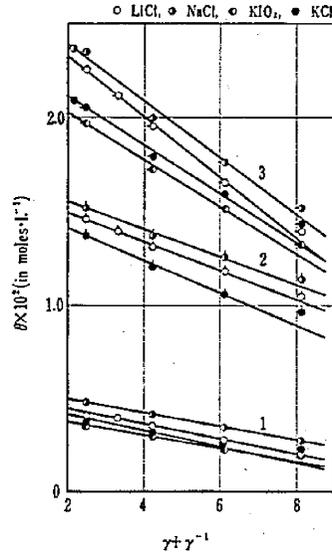


図7 M-3 膜についての  $1/t_-$  vs  $1/C_1$  のプロット ( $\gamma=2$ )



1. M-1, 2. M-2, 3. M-3  
図8  $\theta$  と  $\gamma+\gamma^{-1}$  の直線関係

致している。 $J_s$  に対する展開式もまったく同じようにして求めることができるが簡単のために  $P_m = J_s / (C_2 - C_1)$  なる量を導入し  $C_1$  が大なる極限 ( $\phi X/C_1 = 0$ ) での  $P_m$  を  $P_m^\infty$  と書き  $(P_m)_r = P_m / P_m^\infty$  なる  $(P_m)_r$  の形で理論と実験を比較しよう。説明は省略するが  $(P_m)_r$  を  $1/C_1$  でプロットすれば  $(\alpha\beta - \beta + 1/2)\phi X$  なる量が求められる。このようにして膜電位および電解質の透過速度に対する高濃度領域における展開式と実験値の比較から系に対するすべてのパラメータ、 $\alpha$ ,  $\phi X$ ,  $\phi'X$ ,  $\nu$  を知ることができた。次にこのようにして求めたパラメータを用いて全濃度領域における理論式と実験値を比べてみ

よう。図9および図10はそれぞれ  $\Delta\phi_m$  および  $J_s$  に対する理論式と実験値である。ここに示したのはともに膜 M-2, KCl 系についてであるが、他の系もほとんどこの系と同じである。両図からわかるように理論式は全濃度範囲で実験値を定量的に満たしているといえる。

以上三つの輸送現象に対しては非平衡の熱力学からの輸送方程式と膜内における小さなイオンの活量と易動度に対する“additivity rule”を結びつけば実験値を定量的に説明しうる理論式が得られることがわかった。ここでこれらの方法で求められたパラメータの意味を少し考えてみる。まず正イオンの輸率  $\alpha$  の値を外液における  $\alpha$  の値、 $\alpha_{bulk}$ , と比較すると表1に示されているとおり、すべての系に対してきわめてよく一致している。このことは易動度に対する“additivity rule”がきわめ

表 1 酸化コロジオン膜—1.1 型電解質系における種々のパラメータの値

膜	電解質	K	a $\phi X \times 10^2$ mole/l	a $\phi X' \times 10^2$ mole/l	b $\phi X \times 10^2$ mole/l	b $\phi X' \times 10^2$ mole/l	$\frac{b}{\alpha}$	$\alpha_{bulk}$	$\lambda K_d$	$\lambda K_e$	$\lambda K_p$
M-1	LiCl	0.615	0.44	0.49	0.5	0.53	0.37	0.311	—	—	—
	NaCl	—	—	—	—	0.58	0.42	0.400	—	—	—
	KCl	0.628	0.39	0.41	0.49	0.49	0.50	0.489	—	—	—
	KIO <sub>3</sub>	0.622	0.42	0.42	0.46	0.45	0.64	0.645	—	—	—
M-2	LiCl	0.874	1.31	1.42	1.61	1.63	0.37	0.311	0.052	0	9.8
	NaCl	—	—	—	—	1.68	0.42	0.400	—	—	—
	KCl	0.884	1.20	1.23	1.58	1.58	0.50	0.489	0.063	—	9.2
	KIO <sub>3</sub>	0.887	1.12	1.13	—	—	0.64	0.645	0.048	—	11.3
M-3	LiCl	0.725	1.97	2.24	2.58	2.58	0.37	0.311	0.050	0	9.6
	NaCl	—	—	—	2.65	2.65	0.42	0.400	—	—	—
	KCl	0.734	1.91	2.04	2.34	2.34	0.50	0.489	0.075	0.087	8.4
	KIO <sub>3</sub>	0.728	1.85	1.87	2.27	2.26	0.64	0.645	0.050	0.118	11.1

a: 膜抵抗の測定から求めたもの  
b: 膜電位および電解質の膜透過の測定から求めたもの

てよく成立っていることを示すものである。次に  $\phi X$  と  $\phi'X$  を比較してみると、表 1 に示すとおりすべての系で両者はほとんど等しい。このことは固定荷電に強く引つけられて自由に振舞うことができなくなる正イオンの

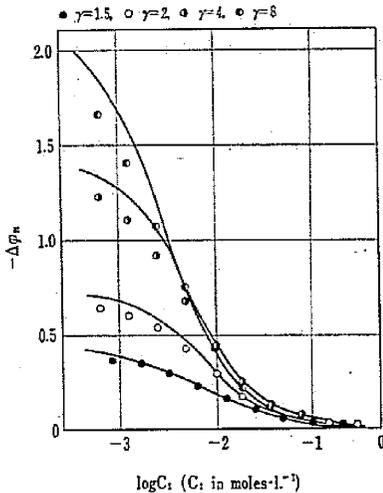


図 9 M-2 膜—KCl 系で種々の  $\gamma$  での  $\Delta\phi_m$  に対する理論と実験値の比較

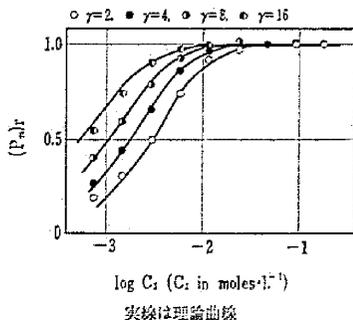


図 10 M-2—KCl 系で種々の  $\gamma$  での  $(P_m)_r$  に対する理論と実験値の比較

割合は活量に対しても易動度に対しても同程度であることを示すものである。

異常浸透と流動電位

これまで、膜を通してイオンの輸送に伴う現象について述べてきたが、次に溶媒の輸送が主役を演じる現象について考えてみる。水の輸送が中心となる現象は今までのようにイオンの輸送方程式のみでは取扱うことができず膜内の任意の点での局所重心の動きを規定する流体力学の方程式を持込まねばならない。この事実に注意を払いながら、膜を通しての体積移

動速度 (異常浸透) と流動電位について考察する。

i 異常浸透 まず異常浸透について述べる。はじめに系を規定しよう。等温、等圧の下で負の固定荷電をもった膜によって濃度のみの異なる電解質溶液を隔てると電解質は高濃度側から低濃度側へ移るが、同時に溶媒の移動も起こりその結果溶液の体積移動が生じる。膜に固定荷電がないか、非電解質溶液である場合には体積移動速度は濃度差 ( $C_2 - C_1$ ) に比例すること知られているが、荷電膜—電解質溶液系では濃度の複雑な関数となるばかりでなく、電解質の種類によってもいろいろ異なった振舞をすることが知られており異常浸透と名付けられている。この現象に対する理論式は二、三提出されているが、そのどれも実験値を定量的に説明することができなかった<sup>17)18)</sup>。ここでは新しい理論を提示し、それを実験値と比較しよう。

膜に相対的な体積移動速度 ( $Jv)_c$  は

$$(Jv)_c = \bar{V}_w(Jw)_c + \bar{V}_+(J+)_c + \bar{V}_-(J-)_c \quad (41)$$

で表わされる。ここで  $\bar{V}_w, \bar{V}_+, \bar{V}_-$  はそれぞれ水、正負イオンの部分モル体積である。また添字  $C$  は膜に相対的であることを示している。膜に相対的な流束  $(Jw)_c, (J+)_c, (J-)_c$  は局所重心に相対的に流束  $(Jw)_m, (J+)_m, (J-)_m$  と局所重心速度  $U_m$  とで

$$(Ji)_c = (Ji)_m + CiU_m \quad (i = w, +, -) \quad (42)$$

と表わされる。(42) 式を (41) 式に代入し、重心に相対的なすべての成分の質量流束の和はゼロであること、すなわち

$$M_w(Jw)_m + M_+(J+)_m + M_-(J-)_m = 0 \quad (43)$$

を考慮に入れると

$$(Jv)_c = (\bar{V}_+ - M_+/M_w \bar{V}_w)(J+)_m + (\bar{V}_- - M_-/M_w \bar{V}_w)(J-)_m + U_m \quad (44)$$

をうる。ここで  $M_w, M_+, M_-$  は水、正負イオンの分子量である。 $(J+)_m, (J-)_m$  に対して (1) 式および (2) 式を代入し、かつ  $I=0$  なる条件を用いれば、(44) 式は

$$(J_v)_c = -(RT/F)\{\bar{V}_s - (M_s/M_w)\bar{V}_w\} \{u_+c_+ + u_-c_- - (u_+c_+ + u_-c_-)\} (d \ln a^2/dx) + U_m[1 - \{\bar{V}_s - (M_s/M_w)\bar{V}_w\} \{u_+c_+ + (u_+c_+ + u_-c_-)\} X - \{\bar{V}_- - (M_-/M_w)\bar{V}_w\} X] \quad (45)$$

と替ける。ここで

$$\bar{V}_s = \bar{V}_+ + \bar{V}_- \quad (46)$$

$$M_s = M_+ + M_- \quad (47)$$

固定荷電密度の小さな系を取扱うことにすると上式右辺第 2 項中の  $X$  を含む項を省略し、 $(J_v)_c$  を外液濃度の関数として表わすために第 1 相から第 2 相まで積分すると

$$(J_v)_c = -(RT/F)\{\bar{V}_s - (M_s/M_w)\bar{V}_w\} \times \int_{0_+}^{L_-} \frac{u_+u_-c_+c_-}{(u_+c_+ + u_-c_-)} \cdot (d \ln a^2/dx) + (1/L) \int_{0_+}^{L_-} U_m dx \quad (48)$$

ここで  $0_+$  および  $L_-$  はそれぞれ第 1 相および第 2 相に接している膜内の点を表わす。  $u_+$ ,  $u_-$  に対して (15) 式,  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  に対して (14) 式を代入し、 $(c_-)_{x=0_+}$ ,  $(c_-)_{x=L_-}$  に対して Donnan 分布

$$(c_-)_{x=0_+} = (1/2)\{\phi^2 X^2 + 4C_2^2\}^{1/2} - \phi X \quad (49)$$

$$(c_-)_{x=L_-} = (1/2)\{\phi^2 X^2 + 4C_2^2\}^{1/2} - \phi X \quad (50)$$

を用いると (48) 式は

$$(J_v)_c = -(D_0/2L)\{\bar{V}_s - (M_s/M_w)\bar{V}_w\} \{z(C_2, \phi X) - z(C_1, \phi X)\} - (2\alpha - 1)\phi X \cdot \ln \{z(C_2, \phi X) / [z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X]\} + (1/L) \int_{0_+}^{L_-} U_m dx \quad (51)$$

となる。(51) 式を計算するにあたって、局所重心速度を  $x$  の関数として知らねばならないが、局所重心の動きに対する運動方程式を膜内において解くことはほとんど不可能であるため、ここでは  $U_m$  に対して適当な仮定の式を立てることとする。膜中の任意の単位体積に加わる外力は圧力のこう配による力と  $-F(c_+ - c_-)d\phi/dx$  で表わされる電位のこう配による力であると考えられる。ここで  $(c_+ - c_-)$  は任意の単位体積中の小さな正イオンのうち膜の固定荷電と対をなしているものであるが、 $\phi$ ,  $\phi'$  を導入したと同じようにここでも有効な量として  $(c_+ - c_-) = \Psi X$  とし、 $\Psi X$  を流体力学的に有効な荷電量とよぶ。これら二つの力が粘性力とつりあい状態に達していると考えれば  $U_m$  に対して

$$U_m = -\omega(d\phi/dx) - \omega F\Psi X(d\phi/dx) \quad (52)$$

をうる。ここで  $\omega$  は溶液の粘度、膜の構造などに関係している定数である。(52) 式を第 1 相から第 2 相まで積分すると

$$\int_{0_+}^{L_-} U_m dx = -\omega\{(P)_{x=L_-} - (P)_{x=0_+}\} - \omega F\Psi X\{(\phi)_{x=L_-} - (\phi)_{x=0_+}\} \quad (53)$$

外の二つの溶液相の圧力は等しいとすれば

$$\{(P)_{x=L_-} - (P)_{x=0_+}\} = (\Delta P)_{x=L} - (\Delta P)_{x=0} \quad (54)$$

ここで  $(\Delta P)_{x=L}$ ,  $(\Delta P)_{x=0}$  は  $x=0$ ,  $x=L$  における膜内外での圧力差である。膜内には固定荷電があるため膜外よりも圧力が低くなっておりその圧力差は浸透圧で表わされる。

$$(\Delta P)_{x=L} = RT\{2(c_-)_{x=L} + \phi X - 2C_2\} \\ (\Delta P)_{x=0} = RT\{2(c_-)_{x=0_+} + \phi X - 2C_1\} \quad (55)$$

$(c_-)_{x=L_-}$ ,  $(c_-)_{x=0_+}$  に対して (50), (49) 式を代入すれば

$$(P)_{x=L_-} - (P)_{x=0_+} = RT\{z(C_2, \phi X) - z(C_1, \phi X) - 2(C_2 - C_1)\} \quad (56)$$

をうる。一方  $(\phi)_{x=L_-} - (\phi)_{x=0_+}$  に対しては、 $I=0$  なる条件から簡単に

$$(\phi)_{x=L_-} - (\phi)_{x=0_+} = -(RT/F)(2\alpha - 1) \times \ln \{z(C_2, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X\} / \{z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X\} \quad (57)$$

をうる。(56) 式, (57) 式を (51) 式に代入すれば  $(J_v)_c$  に対して

$$(J_v)_c = K_d J_d + K_p J_p + K_e J_e \quad (58)$$

をうる。ここで

$$K_d = (D_0/2L)\{\bar{V}_s - (M_s/M_w)\bar{V}_w - \bar{V}_s\}, \\ K_p = \omega RT/L, \quad K_e = \omega RT\Psi X/L \\ J_d = z(C_2, \phi X) - z(C_1, \phi X) - (2\alpha - 1)\phi X \\ \cdot \ln \{z(C_2, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X\} / \{z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X\} \\ J_p = 2(C_2 - C_1) - z(C_2, \phi X) + z(C_1, \phi X) \\ J_e = (2\alpha - 1) \ln \{z(C_2, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X\} / \{z(C_1, \phi X) + (2\alpha - 1)\phi X\} \quad (60)$$

膜が固定荷電を持っていない場合には  $X=0$  とおいて

$$J_d = C_2 - C_1, \quad J_p = 0, \quad J_e = 0 \quad (61)$$

となり

$$(J_v)_c = K_d(C_2 - C_1) \quad (62)$$

これは非荷電膜では  $(J_v)_c$  が濃度差に比例するという普通の浸透速度を与える式になっている。最終結果の (58) 式を少し説明しよう。まず右辺第 1 項は局所重心に相対的な各成分の拡散流によって生じる体積移動の項であり、非荷電膜ではこの項だけがあらわれる。第 2 項は膜の両面における膜内外の浸透圧の違いから生じる膜内の圧力のこう配により溶液が押流されることによる流体力学的な流れである。最後の項は膜内に発生した電位のこう配により動かされる電気浸透の項である。そこで第 1 項に比べ、第 2 項, 第 3 項がどの程度の大きさになっているかを実験値と比べながら検討してみる。例によってまず系のパラメータを求めるために (58) 式を外液濃度の高いところで展開すると

$$(J_v)_c/C_1(\gamma - 1) = 2K_d + (2\alpha - 1)(K_e - K_p\phi X) \times \{\ln \gamma / (\gamma - 1)\} (1/C_1) + \{(K_p - K_d)\phi X$$

$$+2(2\alpha-1)(K_d\phi X-K_e)\phi X(1/4C_1^2) + 0(1/C_1^3) \quad (63)$$

となる。実験は膜抵抗の測定に用いたのと同じ膜および電解質を使用して行なったものである。第1相、第2相は激しくかくはんされ、その温度および静水圧は同一に保たれている。第2相から引出した capillary 中の液の先端の動きを時間の関数として測定し体積移動速度を求めた。まずパラメーターを求めるため (63) 式に従って  $\lambda(J_v)c/C_1(\gamma-1)$  を  $\{\ln\gamma/(\gamma-1)\}C_1^{-1}$  に対してプロットする。図 11 はこのグラフをあらわしている。ここで  $\lambda$  は capillary の断面積で膜の有効断面積を割ったものでこの系では  $\lambda=180$  である。図 11 の切片から  $\lambda K_d$  が求まる。 $\lambda K_d$  が一旦求まれば (63) 式を変形して  $\lambda\{(J_v)c - 2K_d(\gamma-1)C_1\}/\ln\gamma$  を  $\{(\gamma-1)/\ln\gamma\} \cdot (1/C_1)$  に対してプロットすればその切片と初期傾斜から  $\lambda K_e$  と  $\lambda K_p$  を求めることができる。このようにして求めた  $\lambda K_d, \lambda K_e, \lambda K_p$  は表 1 に示されている。 $\lambda K_d, \lambda K_e, \lambda K_p$  がわかれば理論式の各項を計算することができる。例として M-3 膜-KIO<sub>3</sub> 系で  $\gamma=4$  の場合の各項を図 12 に示した。横軸は  $\log(C_1/\phi X)$  である。まず濃度の低いところでは  $\lambda K_p J_p$ 、即ち圧力こう配による流れがほとんどであり次いで電位こう配による電気浸透の項があらわれ濃度が高くなるにつれて一定値となる。最後に第1項の拡散項があ

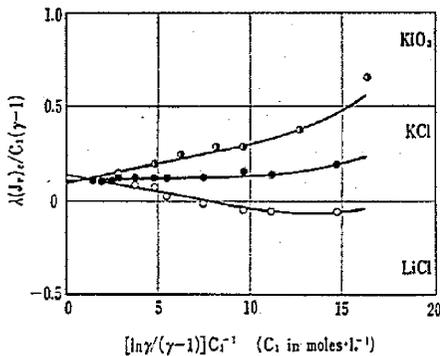


図 11 M-2 膜と3種の電解質に対する  $\lambda(J_v)c/C_1(\gamma-1)$  vs  $[\ln\gamma/(\gamma-1)]C_1^{-1}$  のプロット・ $\lambda=180$ 。

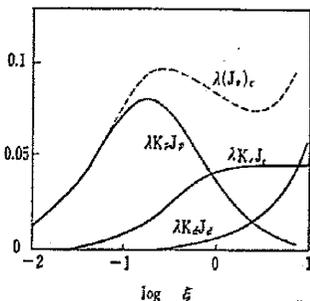


図 12 M-3-KIO<sub>3</sub> 系における  $\lambda K_d J_d, \lambda K_p J_p, \lambda K_e J_e$  の  $\log \xi$  に対するプロット ( $\xi=C_1/\phi X$ ) ( $\gamma=4$ )

らわれ指数関数的に増大してゆき高濃度ではほとんどこの項になってしまう。実際に観測されるのはこの三者の組合せで複雑な形をとる。ところで  $\lambda K_d J_d, \lambda K_p J_p$  は電解質の種類にほとんど無関係であることは理論式からもわかるが、 $\lambda K_e J_e$  は  $J_e$  の中に  $(2\alpha-1)$  なる項を含むため電解質の種類により正負どちらでも取りうる。たと

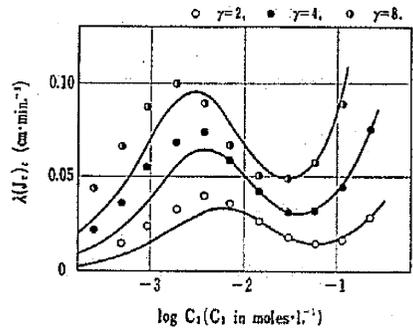


図 13 M-3-KCl 系での  $\lambda(J_v)c$  に対する理論と実験値の比較  
実験は理論曲線

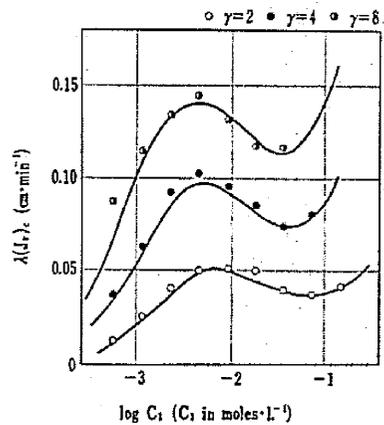


図 14 M-3-KIO<sub>3</sub> 系における  $\lambda(J_v)c$  に対する理論と実験値の比較  
実験は理論曲線

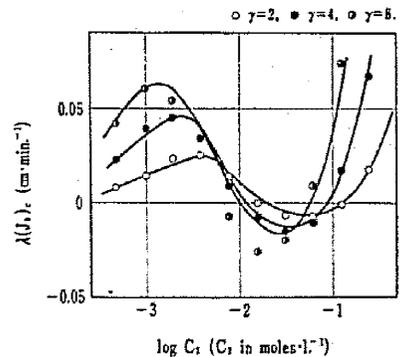


図 15 M-3-LiCl 系における  $\lambda(J_v)c$  に対する理論と実験値の比較  
実験は理論曲線

例えば KCl では  $\alpha \approx 0.5$  なるためこの項は 0 となる。また KIO<sub>3</sub> では  $\alpha = 0.26$  であるから  $(2\alpha - 1) = 0.28$  で、正、LiCl では  $(2\alpha - 1) = -0.26$  でこの電気浸透の項は負になる。図 13, 図 14, 図 15 ではそれぞれ KCl, KIO<sub>3</sub>, LiCl の系についての  $\lambda(Jv)_c$  vs  $\log C_1$  の代表例を示しておこう。グラフから明らかなごとく、全電解質に対してすべての濃度領域で理論と実験の良好一致が見られるであろう。この一致は  $U_m$  に対して用いた荒い近似式 (52) 式のことを考慮すると、あまりにも良すぎる感がある。そこで次に  $U_m$  に対する。この近似式を他の現象に用いて、その妥当性を調べてみよう。そして流体力学的な有効荷電量  $\psi X$  と  $\phi X$  を比較してみる。

ii 流動電位 等温下で同一濃度の電解質溶液を荷電膜で隔て、その両者の間に圧力差をつける。この時に両相の間に生じる起電力を流動電位という。この電位差は圧力差によって起こる膜中の溶液の重心移動により発生する起電力である。ここでは基礎方程式から導びくことは省略して結果だけを述べる。なお、ここで用いられている仮定は膜内小イオンの活量と易動度に対する“additivity rule”と  $U_m$  に対する (52) 式のみである。流動電位を  $\Delta\phi_s$  で表わし圧力差を  $\Delta P$  で表わすと

$$\Delta\phi_s = -\left\{ \frac{2\psi X \omega / F A^0(C)}{\sqrt{4C^2 + \phi^2 X^2}} + (2\alpha - 1)\phi X + (\psi X)^2 \omega / A^0(C) \right\} \cdot \Delta P \quad (64)$$

となる。この理論式を実験値と比較するのであるが、例により系のパラメータを (64) 式の高濃度領域での展開式を用いて求めることができる。詳細は省略してすぐに (64) 式を実験値と比較してみよう。図 16 は理論曲線とそれに対応する実験値である。図から明らかなごとく全濃度範囲で理論と実験の一致を認めることができる。これはとりもなおさず  $U_m$  に対する仮定式の妥当性を示すものであろう。流動電位の測定と圧力差による溶液の体積移動速度の測定から  $\psi X$  を求めることができるが、この値はここで述べたすべての系に対して  $\phi X$  の 0.3 ~ 0.4 倍になっている。この事実はきわめて興味深い

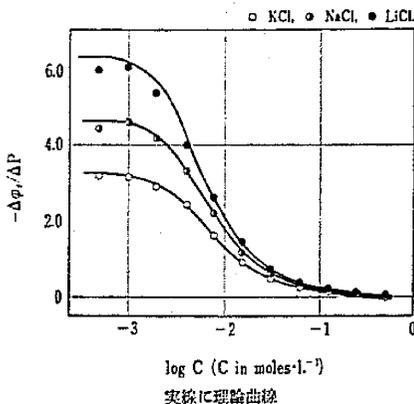


図 16 M-4 と 3 種類の電解質の系における流動電位  $-\Delta\phi_s$  に対する理論と実験値の比較

問題を含んでいると思われ、今後の問題として残っている。

以上は荷電膜—電解質溶液系の輸送現象に対しその機構をかなりくわしく議論したものである。この解析において特に注意したいのは各成分の流束は局所重心に相対的な拡散流と重心の移動に伴う流れに分離され、どちらの項の寄与が大きいかは取扱っている現象および系によること、および溶媒の動きはほとんどの場合が局所重心移動に伴うものであるということである。溶媒の動きをも拡散流として取扱っている文献をよく見るが、このような取扱いは本質を見落とす場合があるので十分の注意を要する。

ここで述べた事からは相互作用が静電的なものに限ってあるが、現実の膜透過の場合は、このほかに幾何学的な立体障害や、化学結合力的な相互作用もあるため、現象はもっと複雑なものとなるであろうが、その取扱いは本質的にはここで述べた手法で十分であると思われる。しかしながら今までのところ輸送現象の解析手段を見いだしたに止り、新しい膜の開発は今後の課題としなければならない。

(1968年3月25日 受理)

## 文 献

- 1) 電気化学便覧 p. 860, 昭和 28 年版。
- 2) 岡俊平, 工化誌 396, 昭和 2 年。
- 3) 山辺武郎, 妹尾学, イオン交換樹脂膜, 技報堂 昭和 39 年。
- 4) C. E. Reid, and E. J., Breton, J. Polymer Sci., 1 133 (1959).
- 5) S. Loeb, and S. Sourirajan., University of California, Los Angeles, Department of Engineering Report No. 60-60, July (1960).
- 6) T. Teorell, Proc. Soc. Exptl. Biol., 33, 282 (1935); Prog. Biophys. Biophys. Chem., 3, 305 (1953).
- 7) K. H. Meyer and J. F. Sievers, Helv. Chim. Acta, 19, 649, 665, 987 (1936).
- 8) Y. Toyoshima, Y. Kobatake and H. Fujita, Trans. Faraday Soc., 65, 2803 (1967).
- 9) Y. Kobatake, Y. Toyoshima, N. Takeguchi and H. Fujita, J. P. C., 68, 3981 (1965).
- 10) Y. Toyoshima, Y. Kobatake and H. Fujita, Trans. Faraday Soc., 63, 2814 (1967).
- 11) Y. Toyoshima and H. Nozaki, J. P. C. to be published.
- 12) Y. Toyoshima, Y. Kobatake and H. Fujita, Trans. Faraday Soc., 63, 2828 (1967).
- 13) Z. Alexandrowicz, J. Polymer Sci., 43, 325 (1960).
- 14) A. Kachalsky, Z. Alexandrowicz and O. Kedem, Chemical Physics of Ionic Solutions (John Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sydney, 1966), p. 296.
- 15) T. Teorell, Proc. Soc. Exptl. Biol., 33, 282, (1935); R. Schlögl and F. Helfferich, Z. Electrochem., 56, 644 (1952).
- 16) K. Sollner and H. P. Gregor, J. P. C., 50, 470, (1946); 51, 299 (1947).
- 17) R. Schlögl, Z. Physik. Chem., N. F., 3 73, (1955).
- 18) Y. Kobatake and H. Fujita, Kolloid-Z., 196, 58, (1964).