

水に溶けやすい液体と水との混合について

各 務 頼 文^{*}・今 村 隆 一^{**}・岡 本 融^{***}

Some Experimental Studies on Dissolving-processes between Water and Water-soluble Liquid

Yoribumi KAGAMI, Takakazu IMAMURA, Tōru OKAMOTO

Dissolving processes at the interfacial layers between water and water-soluble liquid have been studied by the photographic densitometry-method.

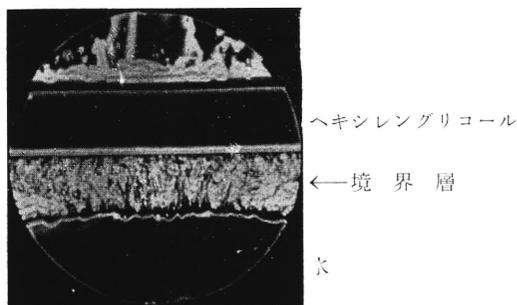
Simple theoretical considerations about the phenomena are also given which showed a good agreement with the experimental data.

1 緒 言

住宅などの窓ガラスが、冬期、寒冷時に結露によってくもるのはまことに不便なことであるが、これが自動車のような交通機関の窓ガラスになると、その不便さはなおさら大である。もつともこの場合、前面のガラスだけについては、例えば温風を絶えず吸きつけるというような方法をとれば一応の防止は出来るが、側面のガラス全部にまでこの方法を適用することは、まずほとんど不可能であろう。

ガラスの表面に水と非常に混合しやすい液体の薄膜を作っておき、その液体の吸湿性を利用すれば、くもりを防止出来るのではないかと考えられるが、今までのところそのくわしい研究はなされていまいようである。この方法を実用に供するには、適当な液体を選び出すのが重要なことであるのはもち論であるが、そのためにはまず、液体と水との混合の機構について、くわしく調べることが必要であると思われる。

筆者のひとりには先に、グリコール系制動液の主成分として重要な役割りを果すヘキシレングリコール (hexylene glycol, 以下本文においては H.G. と略記する。) が、大気中の湿気を吸収する現象について実験して報告したが⁽¹⁾、その際補足実験として、H. G. と水とを接触させた時の境界面における様子も調べた。H.G. は比重0.923(20/20°C)であって、水とは完全に混合する液体であるが、これを水の上に静かに浮かべたときの様子をシュリーレン写真によって調べたところ、境界面において、特に H. G. が水へ溶けこむほうの側において、非常に複雑な現象を呈することが判明した。第1図はそのシュリーレン写真の一例であって、水と H. G. とが接触してから 20 min. 後のものである。図の矢印の部分が上述の境界面にあたる。しかしながら、シュリーレン写真でこういう複雑な現象を定量的に解析しようとするのは、なかなかむづかしいことである。そこでわれわれは水と完全に混合する液体が水と接触したとき、その境界面において、混合



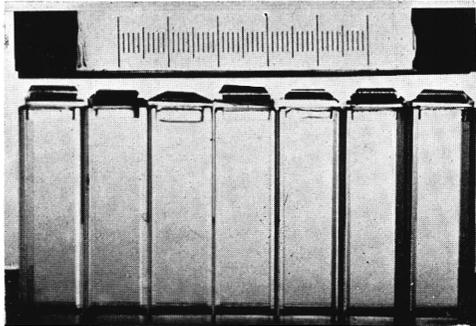
第1図 水とヘキシレングリコールが接触して20min.後のシュリーレン写真

* 教授 ** 教務員 *** 学生 (現在日本陶器K.K.)

が時間と共にどのように進行していくかを、別の方法によって調べることにした。

2 実験の方法

次に、われわれが行なった実験の方法について述べる。被検液体としては失張り H. G. を用いた。分光光度計用のガラス製吸収液槽に水（蒸留水を用いた。以下すべて同じ。）をいれ、その上に H. G. を静かに注入する。そうすると境界面において、水は H. G. の方へ、H. G. は水の方へ拡散してまざりあっていく。ただし、両者共に無色透明であるから、あらかじめ水のほうをエオシン Y



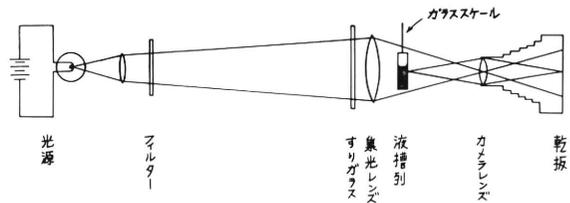
第2図 液槽列：中央の1こは試料液体用，
両側の6こは標準液体用

によって、適当な濃さの赤色に着色しておけば、最初判然として明確であった境界が、時間と共に不明確になっていくのが肉眼でもみとめられる。今、ある時間経過ごとに、その写真撮影を行ない、乾板上での濃度を測定すれば、2液の混合の度合いを定量的に求めることが出来る。

われわれは、第2図のように、同じ液槽を7こならべ、中央の1こには混合の変化を見ようとする試料液体を、その両側の6こには、あらかじめ既知の割合で H. G. と着色水とを混合して作製した標準液体をいれた。写真撮影を、常にこの液槽列について

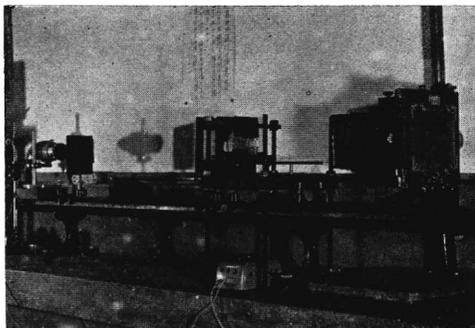
同時に行なうこととしておけば、濃度の測定、ひいては混合の度合いへの換算の際に、露出時間、現像処理、乾板の性質などの不そろいから生ずる誤差の大部分を避けることが出来る。

実験装置は光学台上へ、第3図に示すように配置したが、これは Foucault の方法としてよく知られたやり方である⁽²⁾。光源からの光に対しては、カメラレンズはレンズ作用をしないので、乾板面上は全部一様な明るさに照らされる。なお、第2図上部および第3図中に見られるガラススケール



第3図 実験装置の配置図

は、撮影、現像後の乾板から、実際尺度に換算する際に必要である。また、液槽列に入射する光が赤色と補色の関係になるように、光源の前に青緑色のフィルター（V-G 54）を置いた。第4図に



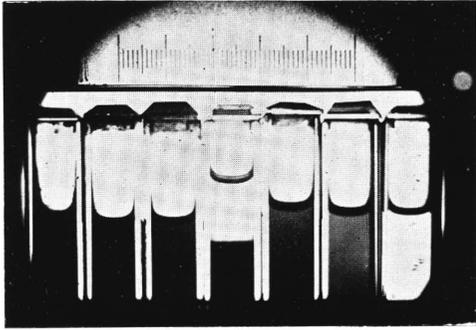
第4図 実験装置の全景

実験装置の全景写真を掲げた。

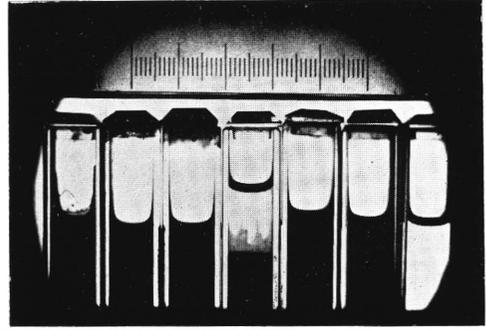
撮影、現像後の写真乾板上で、標準液体の示す濃度すなわち、写真の黒さは直線的な変化をしているほうが都合がよい。そこで、6この標準液体における着色水と H. G. との混合の比率を、第1

	ヘキシレングリコール%	着色水 %
A	0	100
B	24.9 ₆	75.0 ₄
C	49.9 ₉	50.0 ₁
D	74.9 ₉	25.0 ₁
E	98.4 ₄	1.5 ₆
F	100	0

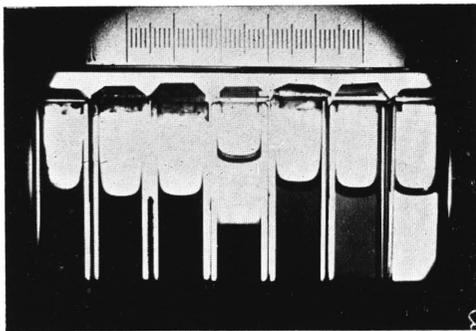
第1表 標準液体における着色水とヘキシレングリコールとの混合比率（重量%であらわす）



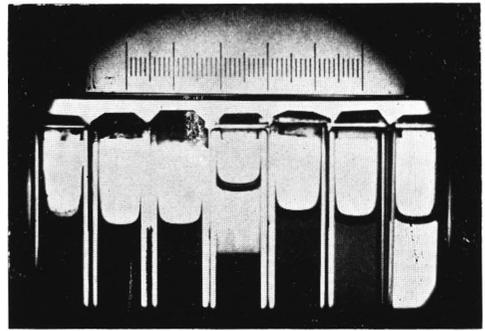
第5図 中央の液槽で、着色水の上へヘキシレングリコールを注入した直後



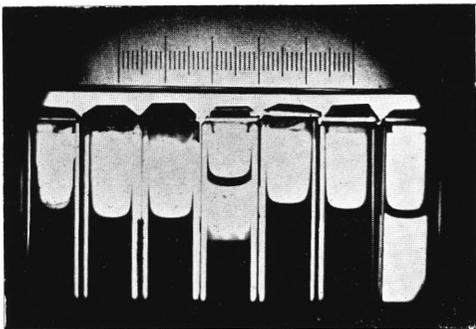
第6図 10min. 経過



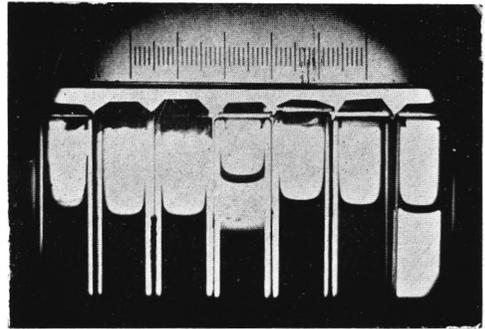
第7図 1 hour 経過



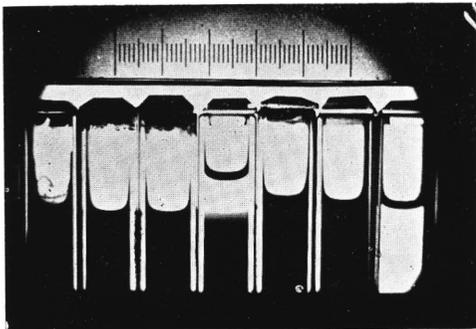
第8図 3 hours 経過



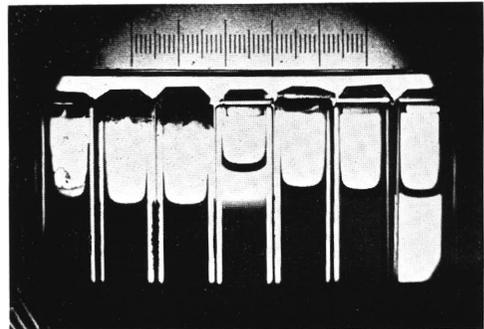
第9図 5 hours 経過



第10図 24hours 経過



第11図 48 hours 経過



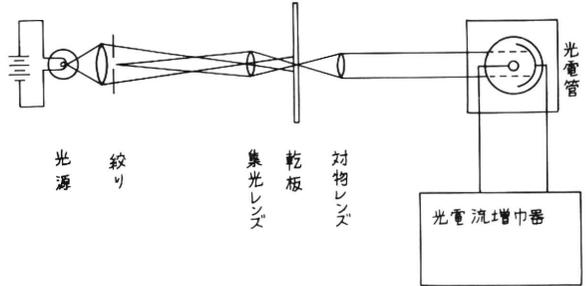
第12図 72 hours 経過

表のように決定した。ただし、この決定にあたっては、写真の濃度と露光量との関係をあらわす Hurter-Driffield 曲線の直線部分にのるような露光量を与えること、Bunsen-Roscoe の相反則が成立すること、試料液体の液層の厚さはすべて同じで、かつ、光の吸収に関する Lambert-Beer の法則が成立すること、などの仮定を前提とした。実際に撮影して測定した結果では、H. G. % と写真の黒さとの関係は、直線から幾分はずれて上方にふくらんだ形となった。

第5図ないし、第12図にかかげる一連の写真は、われわれの得た結果の一例である。

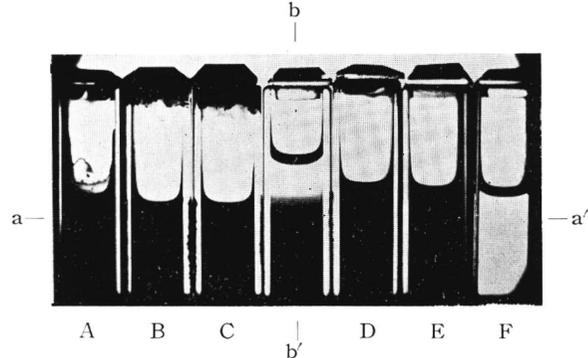
3 結果の整理

写真乾板の濃度は、光電池と検流計とを併用する市販の読取式測微光度計によって測定したが、のちにわれわれはパーニヤ目盛り付きの角型十字動ステージを持った顕微鏡を少し改造して、第13図のように配置し、接眼レンズの代わりに光電管で置き換え、注意深く製作した光電流増幅器を使用する装置で十分に目的を達しうることを認めた。

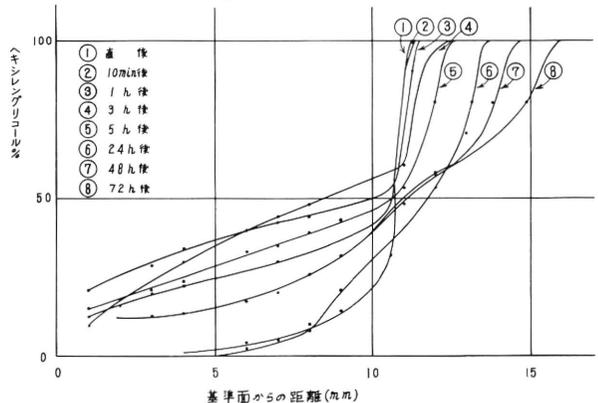


第13図 簡単な濃度測定装置の略図

濃度の測定、およびその結果の整理は次のような手順で行なう。すなわち、第14図に示すように1枚の乾板上で、まずa-a'の線に沿って濃度を測り、濃度-H. G. %の曲線を作っておく。次に、b-b'の線に沿って濃度を測定すれば、上に得た曲線を参考にして、b-b'上いろいろの場所でのH. G. %を求めることが出来る。なおこの場合、b-b'上での位置を示すための基準点が必要であるが、われわれは中央液槽の下端面から15mm上方の面(基準面という)に対応する点を選んだ。こうして結局、ある時刻の試料液体中で基準面から上方へ(実際尺度であらわした)いろいろの距離のところにおけるH. G. %を求めることが出来る。このような操作を第5図から第12図までの8枚の乾板全部について行ない、横軸に基準面からの距離(単位はmm)、縦軸にH. G. %をとって描いた曲線を重ね合わせたものが第15図である。なお、いうまでもないが、実際の濃度測定においては、黒白の関係がここに掲げた写真とは逆になっている。



第14図 乾板上で、a-a', b-b'の線に沿って濃度を測定する。A~Fの記号は、第1表中の同じ記号と対応している。



第15図 第5図~第12図をもとにして作った、基準面からの距離-ヘキソングリコール%曲線が時間と共に変わることを示す

4 考察と結言

次に、われわれの実験に対してごく簡単な理論的考察を行なってみよう。第16図のように無限に長い、断面積が一樣な容器の下部に着色水を、上部に H. G. をうすい隔板をへだてていれておく。隔板の位置を $x=0$ とし、H. G. の側を $x<0$ 、着色水の側を $x>0$ とする。今、急にこの隔板を取り除いたとすれば、水は H.G. のほうへ、H.G. は水のほうへはいりこんでいくが、これを純粋な一次元の拡散現象と考えると、隔板を取り除いた瞬間から時間 t 後の、 x なる場所での H.G. の濃度(%)を C とすれば、 C は x と t だけの関数であって、拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

に従う。ただし、 D は拡散率で、濃度や場所などには無関係な定数としておく。今、最初の時刻の $t=0$ では、

$$C(x,0) = C_0 (= \text{H.G.} 100\%) \quad x < 0$$

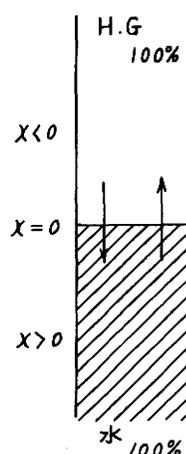
$$= 0 \quad x > 0$$

なる初期条件によって、上の方程式を解けば

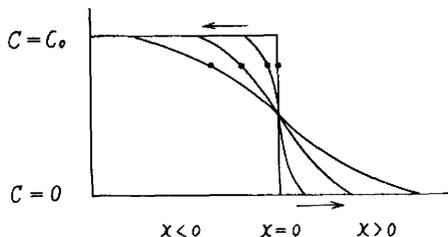
$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \dots\dots\dots(1)$$

なる解が得られる⁽³⁾。ただし、 $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$ である。

第17図は、(1)があらわす曲線⁽⁴⁾を示したものであって、上下で対称的な関係を保ちながら時間と共に変わっていく。われわれが実験によって得た第15図をこれに比較すれば、上半分は割合によく一致している。第15図から、H. G. 80% の部分が時間と共に移動した距離を調べてみると、第2表が得られる。ただし、この場合の距離とは、第1回の測定(直後)のときの H. G. 80% の位置を基



第16図



第17図 $C(x,t)$ の示す曲線、時間と共に矢印のほうへ変わる。・印は H. G. 80% の部分を示す。

経過時間 t (h)	移動距離 x (mm)
1	0.15
3	0.65
5	1.10
24	2.15
48	2.90
72	3.45

第2表 ヘキシレングリコール80%の部分が移動した距離と時間との関係

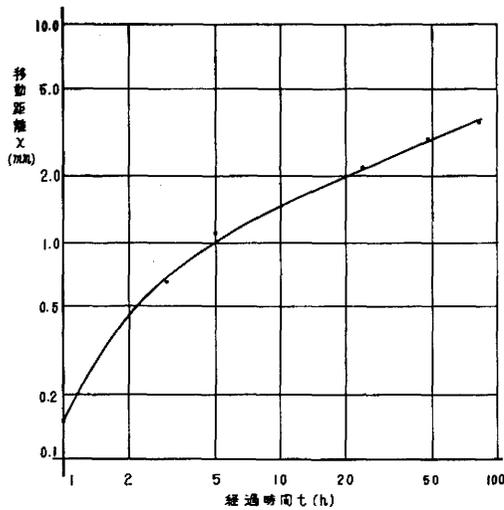
準として測った値である。距離と時間とを、 $\log - \log$ にプロットすると、第18図のように 5 hours 以後は直線の上に乗ることがわかる。

$\operatorname{erf}(z)$ は、 $z \ll 1$ のとき $\cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} z$ であるから、 t が大きいときは、(1)は近似的に

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$$

とおくことが出来る。H. G. 80% の部分を追跡するため、 $C(x,t) = 0.8C_0$ において、上式に代入すると、 $|x| = 0.6\sqrt{\pi Dt}$ となるが、両辺の対数をとれば、 $\log|x| = \text{const} + \frac{1}{2} \log t$ となって、第18図の関係を説明することが出来る。

このように、水と H. G. とが接触したとき、水が H. G. へはいりこむほうの側では取り扱いが割



第18図 ヘキシレングリコール80%の部分が移動した距離と時間との関係を示す曲線

文 献

- (1) 各務頼文 : 福井大学工学部研究報告, 第10巻, 第1・2号, p. 211 (1962)
- (2) 中谷宇吉郎 : 科学 29, 272 (1956)
- (3) W. Jost : Diffusion in Solids, Liquids, Gases
- (4) *ibid.*

合に簡単で、拡散の方程式に従うと考えられるが、H. G. が水へはいりこむほうの側では、第15図の下半分からもわかるとおり、現象はなほだ複雑であって、その究明には今後の研究にまたなければならない。

この実験を行なうにあたって、いろいろと援助をして下さった当応用理学教室の青木正義講師に感謝の意を表す。また、測微光度計の使用については本学電気工学科の藤宗寛治教授より、実験用試料については中央化学工業K.K.の篠田茂樹氏より多大のご便宜を受けた。併記して厚く御礼申しあげる。

なお、実験の費用の一部を文部省の科学研究費に仰いだことを付記する。

(昭和39年9月30日受理)